

Universität Augsburg
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät
Lehrstuhl für Resource and Chemical Engineering
Prof. Dr. Daniel Vollprecht



Immobilisierung von Schwermetallen in Gießereireststoffen durch Mischung mit Additiven

BACHELORARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

„Bachelor of Science“

Betreut von: Prof. Dr. Daniel Vollprecht
Prof. Dr. Ing. Jan Paul Lindner

Vorgelegt von: Emilia Duckerschein
2036948
Wirtschaftsingenieurswesen, 8
emiliaduckerschein@gmail.com

Abgabetermin: 16.07.2024

Abstract

In dieser Bachelorarbeit wird die Immobilisierung von Schwermetallen in Gießereistäuben durch die Zugabe verschiedener Additive untersucht. Ziel der Studie war es, die Effektivität der Additive Kaolin, MinPlus und KH_2PO_4 hinsichtlich der Reduzierung der Schwermetallmobilität zu bewerten und die Eignung der behandelten Gießereistäube als Ersatzbaustoff zu überprüfen. Für die Studie wurden Gießereistäube aus der Putzerei einer Gusseisengießerei verwendet, die im Rahmen des Projekts ForCYCLE-Technikum – Recycling von Gießereistaub gesammelt wurden. Schwermetalle wie Pb, Cr und Cu wurden im Feststoff der Gießereistäube in signifikanten Mengen nachgewiesen.

Die Additive Kaolin, MinPlus und KH_2PO_4 wurden den Stäuben zugefügt und anschließend Elutionsversuche nach DIN 19529:2015-12 durchgeführt. Danach wurden die pH-Werte und die Schwermetallkonzentrationen in den Eluaten mittels ICP-OES analysiert.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass bereits die unbehandelten Stäube (Kontrollproben) eine sehr geringe Auslaugbarkeit der meisten Schwermetalle aufwiesen, wobei die Konzentrationen dieser Metalle unterhalb der Nachweisgrenzen lagen. Lediglich Hf, V und W wiesen Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze auf.

Die Behandlung mit Kaolin führte zu keinen signifikanten Veränderungen im Vergleich zur Kontrollprobe. MinPlus zeigte eine Mobilisierung von Cu, während die Zugabe von KH_2PO_4 eine Freisetzung von Mo, Ni und W verursachte. Diese Ergebnisse unterstreichen die Komplexität der Wechselwirkungen zwischen Additiven und Schwermetallen und deuten darauf hin, dass unter bestimmten Bedingungen eine Freisetzung anstelle der erwarteten Immobilisierung auftreten kann.

Die Arbeit zeigt, dass unter den gegebenen Bedingungen keine signifikante Immobilisierung der Schwermetalle durch die Zugabe der Additive verzeichnet werden konnten, dass diese aber aufgrund der bereits im unbehandelten Zustand geringen Auslaugbarkeit auch gar nicht erforderlich ist, um diese als Ersatzbaustoffe einzusetzen.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis.....	VII
Abkürzungsverzeichnis	VIII
1 Einleitung	1
1.1 Zielsetzung der Arbeit.....	2
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Gießereistäube.....	3
2.1.1 Gießereien und deren Abfallströme	3
2.1.2 Charakterisierung von Gießereistäuben einschließlich deren Zusammensetzung und Schwermetallgehalt	5
2.1.3 Schwermetalle – Definition und Bindungsformen.....	8
2.1.4 Einsatzfelder von Gießereistäuben incl. Darstellung der rechtlichen Rahmenbedingungen und Grenzwerte in Deutschland für Schwermetalle	8
2.1.5 Identifizierung der relevanten Schwermetalle.....	10
2.2 Immobilisierung	11
2.2.1 Mobilität von Schwermetallen	11
2.2.2 Prinzipien der Immobilisierung.....	12
2.2.3 Potentielle Additive.....	15
3 Material und Methoden	16
3.1 Material	16
3.1.1 Gießereistäube.....	17
3.1.2 Additive.....	18
3.2 Methoden.....	22
3.2.1 Elutionsverfahren	22
3.2.2 Lagerung, Ansäuerung und Vorbereitung der ICP-OES Analyse.....	27
3.2.3 ICP-OES Analyse.....	28
3.2.4 Auswertung der Ergebnisse.....	30
4 Ergebnisse	33

4.1	Überblick über die untersuchten Additive und ihre erwarteten Wirkungen basierend auf der Literatur.....	33
4.2	pH-Werte.....	34
4.2.1	Kontrollprobe	35
4.2.2	Kaolin.....	35
4.2.3	MinPlus	36
4.2.4	KH_2PO_4	36
4.3	Kontrollprobe	36
4.4	Kaolin.....	37
4.4.1	Schwermetalle	37
4.4.2	Weitere Elemente	39
4.5	MinPlus	40
4.5.1	Schwermetalle	41
4.5.2	Weitere Elemente	43
4.6	KH_2PO_4	45
4.6.1	Schwermetalle	45
4.6.2	Weitere Elemente	49
4.7	Vergleichende Analyse	51
4.8	Zusammenfassung der Ergebnisse	52
5	Diskussion	54
5.1	Überblick.....	54
5.2	Analyse und Interpretation der Ergebnisse	54
5.2.1	Kontrollprobe	54
5.2.2	Kaolin.....	63
5.2.3	MinPlus	63
5.2.4	KH_2PO_4	64
5.2.5	Vergleich der Additive	66
5.3	Theoretische und praktische Implikationen	67
5.3.1	Beitrag der Ergebnisse zur bestehenden Theorie	67

5.3.2	Auswirkungen auf praktische Anwendungen und das Umweltmanagement	67
5.4	Limitationen der Studie	68
5.4.1	Diskussion potentieller Schwächen und Einschränkungen der Forschungsmethodik	68
5.5	Zukünftige Forschungsrichtungen	70
6	Zusammenfassung und Ausblick	71
	Literaturverzeichnis	73
	Anhang A: Ergebnisse der Messreihen der Kontrollprobe und der mit MinPlus behandelten Proben	84
	Anhang B: Ergebnisse der Messreihen der mit Kaolin und KH_2PO_4 behandelten Proben	86
	Anhang C: Ergebnisse der Mittelwertberechnung	88
	Anhang D: Ergebnisse der Standardabweichungsberechnung	90
	Anhang E: Ergebnisse des t-Tests	92

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gießverfahren.....	4
Abbildung 2: Abfallentstehung in Gießereien.....	4
Abbildung 3: Immobilisierungsmechanismen von Schwermetallen.....	13
Abbildung 4: Gießereistaub	17
Abbildung 5: Schematische Darstellung des methodischen Ablaufs	22
Abbildung 6: Überkopfschüttler mit Probenflaschen.....	24
Abbildung 7: Proben nach Sedimentationszeit (Von links: MinPlus, KH_2PO_4 , Kontrollprobe, Kaolin).....	25
Abbildung 8: Aufbau Vakuumfiltration mit Membranfilter	26
Abbildung 9: Filterpapiere mit Probenrückständen (Von links: Kontrollprobe, KH_2PO_4 , Kaolin, MinPlus).....	26
Abbildung 10: pH-Wert Messung bei der Ansäuerung.....	27
Abbildung 11: Aufbau eines ICP-OES Geräts	29
Abbildung 12: Pourbaix Diagramm des Fe- H_2O Systems	57
Abbildung 13: Pourbaix Diagramm des Ni- H_2O Systems	60
Abbildung 14: Pourbaix Diagramm des NiO- H_2O Systems	60
Abbildung 15: Pourbaix Diagramm des Mo- H_2O Systems.....	62
Abbildung 16: Titrationskurve von Phosphorsäure.....	65

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Elemente in Gießereistäuben.....	5
Tabelle 2: Verbindungen in Gießereistäuben.....	6
Tabelle 3: Schwermetallgehalte in Gießereistäuben (Feststoff).....	7
Tabelle 4: Schwermetallgehalte in Gießereistäuben (Eluat)	7
Tabelle 5: Grenzwerte für die Feststoffkonzentrationen von Schwermetallen in Baustoffen	10
Tabelle 6: Grenzwerte für die Eluatkonzentrationen von Schwermetallen in Baustoffen	10
Tabelle 7: Vergleich von Grenzwerten mit Schwermetallgehalten im Feststoff der verwendeten Stäube	18
Tabelle 8: Nachweisgrenzen der ICP-OES Messung von Schwermetallen (Angabe in mg/l)	33
Tabelle 9: pH-Werte vor Schüttelversuchen	34
Tabelle 10: pH-Werte nach Schüttelversuchen.....	35
Tabelle 11: Ergebnisse der Schwermetallkonzentrationen in der Kontrollprobe (Angabe in mg/l).....	37
Tabelle 12: Ergebnisse Schwermetallkonzentrationen der mit Kaolin angereicherten Proben (Angabe in mg/l).....	38
Tabelle 13: Ergebnisse Schwermetallkonzentrationen der mit MinPlus angereicherten Proben (Angabe in mg/l).....	41
Tabelle 14: Ergebnisse Schwermetallkonzentrationen der mit KH_2PO_4 angereicherten Proben (Angabe in mg/l).....	46
Tabelle 15: Gegenüberstellung Grenzwerte und Ergebnisse der Kontrollprobe.....	55
Tabelle 16: Vergleich der Eluatkonzentrationen aus der Literatur mit den Messwerten ..	56

Abkürzungsverzeichnis

BBodSchV	Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung
CEC	Kationenaustauschkapazität
EBV	Ersatzbaustoffverordnung
GKOS	Kupolofenschlacke
GRS	Gießereirestsande
ICP-OES	Induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektroskopie
LOD	Limit of Detection (Nachweisgrenze)
MVV TB	Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen
SWS	Stahlwerksschlacke
σ	Standardabweichung

1 Einleitung

Die Belastung der Umwelt durch Schwermetalle stellt eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts dar. Die Freisetzung von Schwermetallen durch industrielle Prozesse, wie beispielsweise in der Gießereiindustrie, stellt ein erhebliches Problem dar. Schwermetalle wie Pb, Cd, Zn und Cu gelangen in beträchtlichen Mengen in die Umwelt und stellen aufgrund ihrer Toxizität, Persistenz und Bioakkumulation eine erhebliche Gefahr für Ökosysteme und die menschliche Gesundheit dar. (Freire et al. 2021, S. 34630-34631)

In der Gießereiindustrie entstehen Stäube, die einer Absaugung unterzogen und in In der Gießereiindustrie entstehen Stäube, die einer Absaugung unterzogen und in sogenannten Big Bags gesammelt werden müssen. Die Entsorgung dieser Stäube erweist sich als anspruchsvoll, da bislang keine etablierten Recyclingmethoden zur Verfügung stehen. In der Regel werden diese Stäube auf Deponien abgelagert oder im Bergversatz verwertet, was zwar aufgrund der Behandlung der Sickerwässer bzw. der hydrogeologischen Anforderungen an Versatzbergwerke ökologische Probleme vermeidet, aber auch hohe Kosten für die Gießereien verursacht. Die Entsorgung ist mit strengen gesetzlichen Auflagen verbunden, zusätzlich dazu nimmt die Zahl der verfügbaren Deponien ab und die Entsorgungskosten in Deutschland steigen stark. (Stahleisen 2020, o.A.; Strakos 2022, S. 12-17)

Als vielversprechende Methode zur Lösung des Entsorgungsproblems kann die Nutzung von Gießereistäuben als Ersatzbaustoffe angesehen werden. Durch die Immobilisierung von Schwermetallen mittels Additiven kann eine erhebliche Reduktion der Umwelt- und Gesundheitsgefährdung erzielt werden. In der Literatur wird bisher vor allem über die Verwendung von Gießereirestsanden als Ersatzbaustoff berichtet. Es wird jedoch angenommen, dass auch Gießereistäube für diese Verwendung geeignet sein könnten. Der Einsatz im Straßenbau erscheint besonders vielversprechend, da Gießereirestsande durch die Zugabe von Zement als Bindemittel sehr kompakt werden und bei Frost-Tau-Wechselversuchen bessere Ergebnisse hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit erzielen als reiner Quarzsand. Untersuchungen belegen, dass die Druck-, Zug- und Biegefestigkeit mit steigendem Anteil an Recyclingmaterial zunimmt. Zudem konnte bei der Herstellung von Fertigbeton mit Gießereirückständen keine Beeinträchtigung der mechanischen sowie mikrostrukturellen Bedingungen festgestellt werden. (Chiffard et al. 2017, o.A.)

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Materials sind im Hinblick auf die Verwendung als Baustoff positiv zu bewerten. Allerdings stellt die Belastung mit Schadstoffen eine Herausforderung dar. Diese Belastung kann je nach Anfallstelle und Art

der Gießerei sehr unterschiedlich sein. Vor einer Verwendung von Gießereistäuben im Straßenbau muss zunächst eruiert werden, ob die enthaltenen Stoffe durch Niederschlagswasser mobilisiert werden und somit möglicherweise in die Umwelt gelangen können. (Chiffard et al. 2017, o.A.)

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die Effizienz verschiedener Additive bei der Immobilisierung von Schwermetallen in Gießereistäuben zu untersuchen und deren Potential zur Nutzung als alternative Baustoffe zu evaluieren. Im Rahmen dieser Untersuchung wird eruiert, ob durch die Zugabe geeigneter Additive eine hinreichende Immobilisierung der Schwermetalle zu erzielen ist, so dass die resultierenden Materialien den gesetzlichen Vorgaben entsprechen und sicher verwendet werden können. Die Reduzierung und Beseitigung der Schwermetallbelastung in Gießereistäuben erfordert innovative Lösungen, wobei die Immobilisierung durch chemische Additive vielversprechend ist.

1.1 Zielsetzung der Arbeit

Im Kontext der steigenden Belastung von Böden mit Schwermetallen sowie der Vorgaben des Kreislaufwirtschaftsgesetzes wird nach einer effizienten Lösung zum Recycling von Gießereistäuben gesucht. Eine vielversprechende Möglichkeit besteht in der Nutzung dieser Stäube als alternativer Baustoff. Allerdings stellt der hohe Schwermetallgehalt der Stäube ein erhebliches Hindernis dar.

Das Recycling von Gießereistäuben birgt das Potential, Deponieraum und Primärressourcen zu schonen und somit die Umweltbelastung zu reduzieren. Das Kreislaufwirtschaftsgesetz zielt darauf ab, die Ressourcenschonung und die Abfallvermeidung zu fördern sowie nicht vermeidbare Abfälle zu recyceln. Zu diesem Zweck werden die Schließung von Stoffkreisläufen und die nachhaltige Nutzung von Abfällen unterstützt.

Die durchgeführte Arbeit hat zum Ziel, die Forschungsfrage zu klären, ob sich die aus unbehandelten Gießereistäuben freisetzbaren Schwermetalle durch Zugabe geeigneter Additive in einem solchen Rahmen immobilisieren lassen, dass ein Einsatz als alternativer Baustoff nach den gesetzlich geltenden Vorgaben möglich ist.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Gießereistäube

Gießereien spielen eine zentrale Rolle in der Metallverarbeitung und erzeugen dabei verschiedene Abfallströme. Im nächsten Abschnitt werden daher die Prozesse und Abfallströme in Gießereien genauer betrachtet, um die Entstehung und Zusammensetzung der Gießereistäube besser nachvollziehen zu können.

2.1.1 Gießereien und deren Abfallströme

Für die erste Formgebung von Metallstücken werden in der Industrie häufig Gießprozesse gewählt, da mithilfe derer auch konstruktiv komplizierte Bauteile wirtschaftlich geschaffen werden können. (Westkämper und Warnecke 2010, S. 78)

Das Gießverfahren wird gemäß der DIN 8580 als eine Methode des Urformens klassifiziert, die den Übergang von Materialien aus dem flüssigen, breiigen oder pastösen Zustand in eine feste Form ermöglicht. Dieser Prozess beginnt mit dem Schmelzen des Metalls, um es in eine vordefinierte Gestalt zu überführen. Für diese Umwandlung ist die Herstellung einer Gussform erforderlich, in welche die flüssige Metallschmelze eingefüllt wird. Diese Gussformen entstehen basierend auf spezifischen Modellen und lassen sich in zwei Hauptkategorien untergliedern: Dauerformen und verlorene Formen bzw. Modelle. Dauerformen, die typischerweise aus Metall gefertigt werden, zeichnen sich durch ihre Wiederverwendbarkeit aus. Verlorene Formen hingegen werden nach ihrem einmaligen Einsatz bei der Entformung des Gussteils zerstört. Diese Differenzierung reflektiert die Diversität der in der Gießtechnik implementierten Verfahren und Materialien und erlaubt eine anpassbare Vorgehensweise bei der Fertigung von Metallkomponenten für spezifische Eigenschaften und Formen. (Klocke 2018b, S. 6; Putz 2019, S. 17-18)

Die Auswahl der Materialien für Formen und Modelle im Gießprozess bietet vielfältige Gestaltungsmöglichkeiten, die sich nach dem Zielprodukt richten. In der Eisengießerei dominieren Sandformen, stabilisiert durch Bindemittel wie Harz oder Bentonit, die in Dauermodellen aus Metall hergestellt werden. Dieses Verfahren ist bekannt unter dem Begriff Sandguss. Diese Methode ermöglicht eine flexible Anpassung an unterschiedliche Gussteilgeometrien und -größen. Die Entscheidung für spezifische Materialien beeinflusst maßgeblich die Qualität, die Merkmale und die Effizienz der Endprodukte, wodurch die Materialauswahl zu einem entscheidenden Faktor im Gießverfahren avanciert. Einen Überblick über die Möglichkeiten gibt die folgende Darstellung. (Klocke 2018a, S. 19; Putz 2019, S. 17)

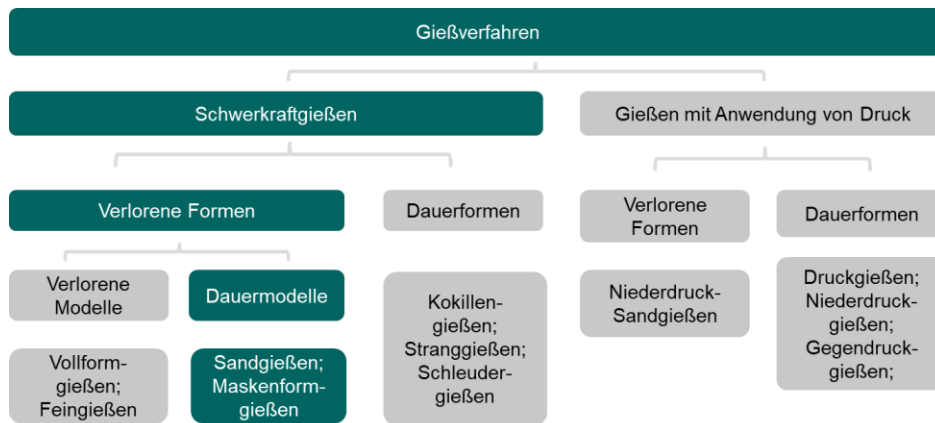


Abbildung 1: Gießverfahren

Quelle: Eigene Darstellung in Anlehnung an VDG 2010, S. 1.

Der Gussprozess wird in Abbildung 2 dargestellt und beginnt mit der Materialbeschaffung und Lagerung. Im Anschluss erfolgt die Aufschmelzung des Eisens im jeweiligen Aggregat. In Gusseisengießereien werden hierfür üblicherweise Kupol- oder Induktionsöfen verwendet. Dabei entstehen die Ofenschlacke und der Ofenausbruch. Die Schmelze wird dann warmgehalten, bevor der eigentliche Gießvorgang eingeleitet wird. Dabei wird die Schmelze in die vorgefertigte Form gegossen oder gepresst. Nach dem Erkalten wird das Gusstück aus der Form entnommen, wobei Altsand (oder auch Restsand) entsteht, der nach Aufbereitung im Modell- und Formenbau wiederverwendet wird. (Bhardwaj und Kumar 2017, S. 662) In der Putzerei wird das Gussteil durch Schleifen, Spanen oder mit Hilfe von Strahlanlagen von Rückständen, wie beispielsweise Sand, befreit. (Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung 2023, S. 10)

Der Staubanfall wird durch die dunkelgrüne Linie in Abbildung 2 dargestellt. Er entsteht beim Schmelzen, Gießen, Entformen, Putzen, bei der Wärmebehandlung, bei der Bearbeitung und bei der Sandaufbereitung. In diesem Schaubild werden außerdem optionale Stoffflüsse in Form von gestrichelten Linien dargestellt.

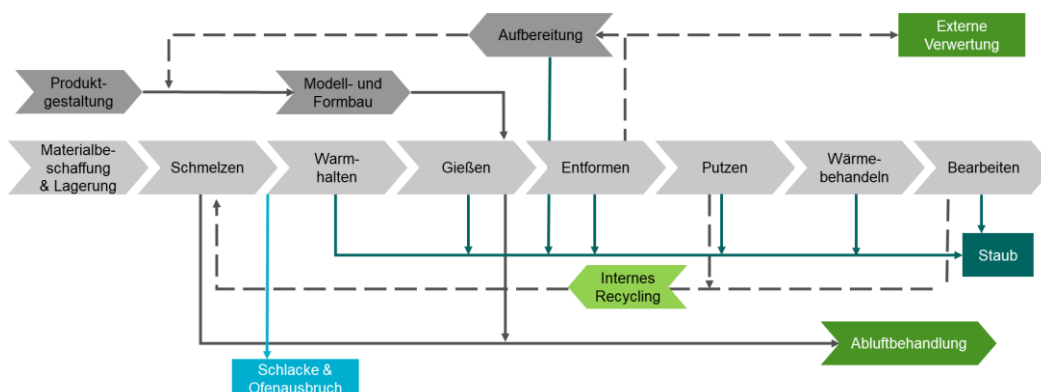


Abbildung 2: Abfallentstehung in Gießereien

Quelle: Eigene Darstellung in Anlehnung an VDI o. J.

2.1.2 Charakterisierung von Gießereistäuben einschließlich deren Zusammensetzung und Schwermetallgehalt

Gießereistäube werden in der Regel über Filteranlagen mit trockenen Filtern abgeschieden und in Bigbags gesammelt. Bei Stäuben mit hohen Gehalten an Al oder Mg erfolgt die Abscheidung mittels nassabscheidender Entstaubungsanlagen, da bei diesen Stäuben eine erhöhte Explosionsgefahr besteht, wobei die anschließende Lagerung in Silos erfolgt. Nach der Sammlung muss eine Klassifizierung gemäß der Abfallverzeichnisverordnung erfolgen. (Strakos 2022, S. 15-17)

Gießereistäube weisen eine signifikante Variation in ihrer chemischen Zusammensetzung auf. Die Anfallstelle im Gussprozess übt einen maßgeblichen Einfluss auf die Zusammensetzung des Staubs aus. So lässt sich beispielsweise feststellen, dass der Anteil an Fe im Staub, der beim Schmelzen anfällt, höher ist als der Anteil an Fe im Staub, der beim Entformen anfällt. Die gewünschten Eigenschaften des Gussstücks beeinflussen ebenfalls die Zusammensetzung, da zur Erzielung dieser Eigenschaften verschiedene Metalle beigemischt werden. Schließlich ist auch der Anteil an Bindemitteln in der Zusammensetzung zu berücksichtigen.

Unter den Eisengießereien ist eine Differenzierung zwischen Stahl- und Gusseisengießereien vorzunehmen. In den Tabellen 1 und 2 wird die Bezeichnung „Eisen“ für Gusseisengießereien verwendet, um eine Vereinfachung zu erreichen.

Auf Elementebene ist in der Tabelle 1 ein Überblick über die Hauptzusammensetzung dargestellt, ermittelt aus den mittleren Konzentrationen aus Nowacki und Lis 2018, S.227; Bożym 2020, S.433 und Bożym und Kłojzy-Karczmarczyk 2023, S.117 .

Aus diesen Daten geht hervor, dass Fe die Hauptkomponente in den Stäuben der Putzereien und der Schmelzaggregate ist, während in der Formerei Si den größten Anteil ausmacht. Daneben bildet O erhebliche Fraktionen, auch organische Anteile können in größeren Mengen vorhanden sein. Formereistäube enthalten auch Ca in nennenswerten Mengen.

Tabelle 1: Elemente in Gießereistäuben

Anfallstelle	Gießerei	Einheit	C	O	Al	Si	Ca	Fe
Putzerei	Stahl/Eisen	wt%	2,373	17,00	2,302	15,81	0,374	50,04
Formerei	Stahl/Eisen	wt%	14,37	20,33	7,430	28,83	17,57	7,830
Ofen	Eisen	wt%	3,745	5,035	1,050	2,500	0,285	86,89
Sandaufbereitung	Stahl/Eisen	wt%	11,40	-	-	-	-	6,95

Quelle: Eigene Darstellung, basierend auf Daten von Nowacki und Lis 2018, S.227; Bożym 2020, S.433 und Bożym und Kłojzy-Karczmarczyk 2023, S.117 .

Auf Phasenebene bestehen Gießereistäube i.A. vor allem aus SiO_2 , Eisenoxiden wie Fe_2O_3 und Fe_3O_4 , sowie C in Form von Graphit. Allerdings ist auch hier eine erhebliche Schwankungsbreite der Gehalte zu beobachten, die maßgeblich von der Stelle im Prozess abhängt, an der der Staub gesammelt wird. In Tabelle 2 werden die Phasenzusammensetzungen von Gießereistäuben, aufgeschlüsselt nach dem Entstehungsort in der Gießerei und der Art des Eisengusses (Stahl oder Eisen), dargestellt. Die aufgeführten Werte sind Mittelwerte, die aus unterschiedlichen Quellen stammen. (Choi et al. 2012, S. 590; Dańko et al. 2016, S. 4; Gengel et al. 2010, S.22; Kim et al. 2022, S. 6; Zanetti und Fiore 2003, S.237)

Tabelle 2: Verbindungen in Gießereistäuben

Anfallstelle	Gießerei	Einheit	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Fe	FeO	C
Formerei	Eisen	wt%	53,01	4,010	2,563	5,030	3,020	21,25
Formerei	Stahl	wt%	58,68	10,96	4,133	-	-	12,86
Putzerei	Eisen	wt%	5,120	1,120	93,20	-	-	-
Kupolofen	Eisen	wt%	49,91	-	1,900	16,20	7,190	8,980
Sandauf- bereitung	Eisen	wt%	84,50	-	-	4,160	-	11,29

Quelle: Eigene Darstellung, basierend auf Daten von Choi et al. 2012, S. 590; Dańko et al. 2016, S. 4; Gengel et al. 2010, S.22; Kim et al. 2022, S. 6; Zanetti und Fiore 2003, S.237

In der Formerei für Gusseisen sind die Hauptbestandteile SiO_2 mit 53,01 %, Fe mit 5,030 % und C mit 21,25 %. In der Formerei für Stahl sind die Hauptbestandteile SiO_2 mit 58,68%, Al_2O_3 mit 10,96 % und C mit 12,86 %. Die Putzerei für Gusseisen weist mit 93,20 % einen hohen Gehalt an Fe_2O_3 und mit 5,120 % einen geringen Anteil an SiO_2 auf. Im Kupolofen für Gusseisen sind die Hauptbestandteile SiO_2 mit 49,91 %, FeO mit 7,190 % und C mit 8,980 %. Bei der Sandaufbereitung von Gusseisen dominiert SiO_2 mit 84,50 %, wobei auch ein nennenswerter Anteil an C mit 11,29 % vorhanden ist. Dies verdeutlicht wie stark die Zusammensetzung der Stäube in Abhängigkeit von der jeweiligen Anfallstelle und dem verarbeiteten Material variieren kann. Dabei ist zu berücksichtigen, dass selbst bei einer identischen Anfallstelle teilweise signifikante Unterschiede in der Komposition auftreten. Die Übersicht kann daher lediglich als grober Anhaltspunkt dienen und keine eindeutigen Aussagen zur weiteren chemischen Beschaffenheit von Gießereistäuben treffen.

In der Literatur finden sich zudem Angaben zu Schwermetallgehalten in Gießereistäuben. Tabelle 3 liefert Informationen zu den durchschnittlich dokumentierten Gehalten im Feststoff sowie zu der maximal gemessenen Konzentration (Max.). Die Stäube stammen aus Eisengießereien, wobei aus den Quellen (Bożym 2020, S.433 und Bożym und Kłojzy-

Karczmarczyk 2023, S.117-120) nicht hervorgeht, ob es sich um die Gusseisen- oder Stahlproduktion handelte. Die Angabe erfolgt in mg/kg Trockenmasse.

Tabelle 3: Schwermetallgehalte in Gießereistäuben (Feststoff)

Anfallstelle	Einheit	As	Cd	Cr	Cu	Hg
Putzerei	mg/kg	7,675	2,017	992,2	836,0	0,055
Sandaufbereitung	mg/kg	1,280	7,967	332,2	393,5	0,080
Ofen	mg/kg	-	-	-	-	-
Max.	mg/kg	13,84	25,00	3.059	1.744	0,123

Anfallstelle	Einheit	Mo	Ni	Pb	Tl	Zn
Putzerei	mg/kg	91,00	682,0	81,33	-	4192
Sandaufbereitung	mg/kg	56,00	57,33	49,75	-	546,3
Ofen	mg/kg	-	-	1.100	-	7.300
Max.	mg/kg	125,0	1599	1.100	-	13.740

Quelle: Eigene Darstellung, basierend auf Daten von Bożym 2020, S.433 und Bożym und Kłojzy-Karczmarczyk 2023, S.117-120.

Die Analyse der Stäube aus der Putzerei zeigt eine höhere Schwermetallbelastung als die der Stäube aus der Sandaufbereitung. Diese Differenz ist auf den geringeren Anteil an Quarzsand und größeren Abrieb von den Gussteilen zurückzuführen. Die Konzentrationen der Elemente Cr, Cu, Ni und Zn liegen im Bereich von über 100 mg/kg. Diese Elemente sowie Pb und Mo sind typische Legierungselemente für Gusseisen. (IMP-Ingenieurgesellschaft o. J., o.A.)

Auch im Eluat wurden verschiedene Schwermetalle in den Arbeiten von Bożym 2020, S.433; aus Nowacki und Lis 2018, S.227 nachgewiesen, die in Tabelle 4 dargestellt werden. Als Trend der Konzentrationen lässt sich festhalten: As < Cd < Ni < Cr < Mo < Zn < Cu < Pb.

Tabelle 4: Schwermetallgehalte in Gießereistäuben (Eluat)

Anfallstelle	Einheit	As	Cd	Cr	Cu	Hg
Putzerei	mg/l	0,004	0,009	0,020	0,110	-
Sandaufbereitung	mg/l	0,008	0,008	0,055	0,405	-
Ofen	mg/l	0,001	0,001	0,003	0,006	-
Max.	mg/l	0,024	0,053	0,090	0,740	-
Anfallstelle	Einheit	Mo	Ni	Pb	Tl	Zn
Putzerei	mg/l	0,053	0,019	0,105	-	0,081
Sandaufbereitung	mg/l	0,070	0,030	0,495	-	0,070
Ofen	mg/l	0,036	0,013	0,010	-	0,069
Max.	mg/l	0,149	0,060	0,680	-	0,135

Quelle: Eigene Darstellung, basierend auf Daten von Bożym 2020, S.433; aus Nowacki und Lis 2018, S.227.

Diese Schwermetalle sind aufgrund ihrer Toxizität, Beständigkeit, der schnellen Akkumulation und der Unfähigkeit des biologischen Abbaus ein immer größer werdendes Problem für den Mensch und die Umwelt. (Nagajyoti et al. 2010, S. 200-202) Aus diesem Grund werden sie in dieser Arbeit näher betrachtet. Allerdings herrscht in der Literatur Unklarheit bzgl. des Begriffs „Schwermetall“, weshalb dieser im Folgenden definiert wird.

2.1.3 Schwermetalle – Definition und Bindungsformen

In der Literatur gibt es keine einheitliche Definition von Schwermetallen, allerdings werden sie am häufigsten als Metalle mit einem hohen spezifischen Gewicht von 5,0 und mehr definiert. (Ali und Khan 2018, S.3-6). Nach Hawkes 1997, S. 1 sind sie ein Block aller Metalle der Gruppen 3 bis 16, welche in den Perioden 5 und höher auftreten. Allerdings werden auch Metalloide, wie As, oft als Schwermetall aufgeführt. Nach Reineke und Schlömann 2020 umfassen sie deshalb eine Gruppe willkürlicher Metalle, welche aufgrund ihrer Toxizität oder einer Dichte von $> 5 \text{ g/cm}^3$ mit dem Begriff verbunden werden. In dieser Arbeit werden alle Metalle mit einer Dichte $> 5 \text{ g/cm}^3$ als Schwermetalle betrachtet, diese sind Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Hf, Hg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Sb, Sn, Ta, Tl, V, W und Zn. (Deutsch 1916, S. 1-2)

Diese Schwermetalle werden zunehmend durch anthropogene Quellen in die Umwelt eingebracht. Die Immobilisierung gilt als vielversprechendes Mittel dies zu verhindern oder zu verringern, da sie die Mobilität sowie die Bioverfügbarkeit herabsetzt. (Schlögl et al. 2023, S. 2313)

In Gießereistäuben kommen Schwermetalle im Feststoff vor allem in oxidischer Bindung vor, beispielsweise als PbO. Allerdings besteht noch Forschungsbedarf, da nur wenige Informationen zu den konkreten Bindungsformen weiterer Schwermetalle vorliegen. (Kim et al. 2022, S. 6)

2.1.4 Einsatzfelder von Gießereistäuben incl. Darstellung der rechtlichen Rahmenbedingungen und Grenzwerte in Deutschland für Schwermetalle

2.1.4.1 Einsatzfelder

Unter bestimmten Bedingungen können die Stäube durch Einsatz als Bergversatz verwertet werden. Alternativ können sie auf Deponien abgelagert werden. Die Entsorgung ist für die Gießereien mit hohen Kosten verbunden und steht zudem im Widerspruch zu den Prinzipien der Kreislaufwirtschaft. (Strakos 2022, S. 12-17)

Der Leitfaden für gefährliche Abfälle in Gießereien der Umweltberatung Wilfried Denz, bietet eine Übersicht über mögliche Verwertungen von Gießereiabfällen, darunter auch Stäube der Abfallschlüsselnummern 100909* und 100910. Diese Klassen beschreiben

eisenhaltige Stäube aus der Sand-Regenerierung. Sie umfassen zudem Stäube aus der Nachbearbeitung, beispielsweise aus der Eisengussputzerei oder der Entstaubung. (Denz 2009, S. 13-16)

Für das Recycling von Stäuben aus der Putzerei existieren keine expliziten Empfehlungen. Stäube aus der Sand-Regenerierung hingegen werden unter anderem für die Baustoffherstellung von Zement und Ziegeln empfohlen. Unter bestimmten Bedingungen können Putzereisande im Erd- und Straßenbau sowie bei der Herstellung von Bergbaumörtel Anwendung finden. (Denz 2009, S. 13-16)

Eine solche Verwendung wäre ebenfalls für Putzereistäube denkbar, wobei dazu weitere Forschungsarbeiten erforderlich wären und die Einsatzfähigkeit vermutlich mit zunehmendem SiO₂-Gehalt steigt. Die Eignung dieser Gießereireststoffe als Ersatzbaustoffe ist unter anderem von ihren Schwermetallgehalten abhängig, wobei gesetzliche Grenzwerte zu berücksichtigen sind.

2.1.4.2 Grenzwerte

Die zulässigen Höchstwerte für den Gehalt an Schwermetallen in Recycling-Baustoffen für den Einsatz in „technischen Bauwerken“, d.h. im Straßen- und Wegebau, sind in der Ersatzbaustoffverordnung (EBV) festgelegt. Die Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen (MVV TB) definiert hingegen spezifische Grenzwerte für die Verwendung industrieller Abfälle im Beton. Eine dritte Verordnung ist die Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV), in der die spezifischen Anforderungen für das Einbringen von Baustoffen in die durchwurzelbare Bodenschicht geregelt sind. (Bundesministerium für Justiz 2021b, S. 3; Deutsches Institut für Bautechnik 2023, S. 7; Bundesministerium für Justiz 2021a, S. 3).

Da für verschiedene Anwendungen verschiedene Verordnungen gelten, werden in dieser Arbeit alle eventuellen Grenzwerte betrachtet. Die relevanten Grenzwerte werden in den Tabellen 5 und 6 präsentiert. Die Abkürzungen SWS, GRS und GKOS stehen für Stahlwerksschlacke, Gießereirestsande und Kupolofenschlacke.

Tabelle 5: Grenzwerte für die Feststoffkonzentrationen von Schwermetallen in Baustoffen

Element	Einheit	Feststoffkonzentration			BBodSchV
		EBV	MVV TB		
			SWS	GRS	
As	mg/kg	40	150	150	20
Pb	mg/kg	140	700	700	140
Cr	mg/kg	120	600	600	120
Cd	mg/kg	2	10	10	1
Cu	mg/kg	80	400	400	80
Hg	mg/kg	0,6	-	-	0,6
Ni	mg/kg	100	500	500	100
Tl	mg/kg	2	7	7	1
Zn	mg/kg	300	1500	1500	300

Quelle: Eigene Darstellung, basierend auf Daten von Bundesministerium für Justiz 2021b, S. 113-114; Deutsches Institut für Bautechnik 2023, S. 256-257 und Bundesministerium für Justiz 2021a, S. 23.

Tabelle 6: Grenzwerte für die Eluatkonzentrationen von Schwermetallen in Baustoffen

Element	Einheit	Eluatkonzentration				BBodSchV
		EBV		MVV TB		
		GKOS	GRS	SWS	GRS	
As	mg/l	-	0,065	-	0,060	0,013
Pb	mg/l	0,090	0,090	-	0,200	0,043
Cr	mg/l	0,150	0,110	0,100	0,150	0,019
Cd	mg/l	-	-	-	0,010	0,004
Cu	mg/l	-	0,110	-	0,300	0,041
Hg	mg/l	-	-	-	-	0,0001
Ni	mg/l	0,030	0,030	-	0,150	0,031
Tl	mg/l	-	-	-	-	0,0003
Zn	mg/l	-	0,160	-	0,600	0,210
Mo	mg/l	-	0,055	-	-	-
V	mg/l	0,055	0,200	0,250	-	-

Quelle: Eigene Darstellung, basierend auf Daten von Bundesministerium für Justiz 2021b, S. 116; Deutsches Institut für Bautechnik 2023, S. 256-257 und Bundesministerium für Justiz 2021a, S. 23.

Es ist zu beachten, dass für die Herstellung von Eluaten nach EBV und BBodSchV ein Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis von 2:1 und nach MVV-TB ein Verhältnis von 10:1 verwendet werden muss.

Bei einer Überschreitung der Grenzwerte sind Maßnahmen erforderlich, um die Schwermetalle beispielsweise durch Additivzugabe zu immobilisieren und somit eine Verwendung als alternativer Baustoff zu ermöglichen. Im nächsten Abschnitt wird dargelegt, welche Schwermetalle aus diesem Grund im Fokus der Untersuchungen stehen.

2.1.5 Identifizierung der relevanten Schwermetalle

Aus den Tabellen 3 und 4 geht hervor, dass die Grenzwerte der EBV, MVV TB und BBodSchV für Feststoffe bei den in der Putzerei anfallenden Stäuben nur für As und Hg

eingehalten wurden. Die übrigen Schwermetalle wiesen eine zu hohe Konzentration vor, um die Stäube ohne weitere Behandlung als alternative Baustoffe zu verwenden.

Die Auswertung der Eluat-Konzentrationen ergab, dass lediglich die in der Literatur dokumentierten Eluat-Konzentrationen von Cu, Mo, Ni und Pb die Grenzwerte teilweise überschritten.

Bei Betrachtung der maximal gemessenen Konzentrationen zeigt sich im Eluat jedoch ein ähnliches Bild wie im Feststoff: Alle von der BBodSchV gegebenen Grenzen wurden überschritten, wobei lediglich As, Cr und Ni einige Grenzwerte einhalten konnten. Für Tl und Hg liegen keine Informationen vor. (Bożym 2020, S.433; aus Nowacki und Lis 2018, S.227)

In der vorliegenden Arbeit wird ein besonderer Fokus auf alle Schwermetalle gelegt, für welche in der EBV, MVV TB und BBodSchV vorgegebene Grenzwerte existieren. Die Betrachtung aller aufgeführten Schwermetalle ist erforderlich, da zumindest die Maximalwerte der in der Literatur untersuchten Schwermetallkonzentrationen die Grenzwerte überschreiten können und somit eine Immobilisierung beispielsweise durch Additivzugabe notwendig ist, um die Stäube als Ersatzbaustoffe tauglich zu machen. Die untersuchten Schwermetalle umfassen As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Tl, Pb, V und Zn.

2.2 Immobilisierung

Die Immobilisierung von Schwermetallen ist ein zentraler Aspekt der Umwelttechnik, der darauf abzielt, die Verfügbarkeit und Beweglichkeit dieser potentiell schädlichen Substanzen in der Umwelt zu reduzieren. Bevor jedoch die spezifischen Methoden und Mechanismen der Immobilisierung erörtert werden, ist es wichtig, ein grundlegendes Verständnis der Mobilität von Schwermetallen zu entwickeln. Die Mobilität dieser Metalle bestimmt maßgeblich, wie sie sich in Boden, Wasser und Luft verteilen und wie effektiv sie durch verschiedene Immobilisierungsverfahren zurückgehalten werden können. Im folgenden Abschnitt wird daher zunächst die Mobilität von Schwermetallen betrachtet, um die nachfolgenden Strategien zur Immobilisierung in einen Kontext zu setzen.

2.2.1 Mobilität von Schwermetallen

Die Mobilität von Schwermetallen ist von verschiedenen Faktoren abhängig, darunter der pH-Wert und die spezifische Oberfläche des Adsorbens. Die spezifische Oberfläche des Adsorbens sowie der pH-Wert beeinflussen die Kationenaustauschkapazität (CEC), welche Auskunft über die austauschbaren Kationen gibt. In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, dass eine größere CEC eine höhere Adsorption von Schwermetallen ermöglicht. (Zehl 2005, S. 10)

Der pH-Wert nimmt einen entscheidenden Einfluss auf das Lösungsverhalten von Schwermetallen, wobei diese in vier Gruppen unterteilt werden können. Tl^+ bleibt über den gesamten pH-Bereich löslich, während Cr^{3+} im alkalischen Bereich als Hydroxid ausfallen kann, jedoch im sauren Bereich löslich ist. Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} zeigen ein amphoterer Lösungsverhalten. Dies bedeutet, dass sie im sauren löslich sind, im neutralen pH-Bereich ausfallen und sich ab einem pH-Wert von 10 wieder als komplexierte Anionen lösen. Im Gegensatz dazu liegen CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} und VO_4^{3-} über den gesamten pH-Bereich in Lösung vor. (Lin 2019a, S. 5-6)

Zur Quantifizierung der Mobilität von anorganischen und organischen Substanzen, eignen sich Elutionsversuche. Mit Hilfe derer kann die Auslaugbarkeit, also die Freisetzung von Schadstoffen, festgestellt werden. Unterschieden wird zwischen statischen und dynamischen Verfahren, wobei die Probe im Falle des statischen Verfahrens mit einer bestimmten Menge Flüssigkeit für eine definierte Zeit eluiert wird, im Falle des dynamischen Verfahrens wird die Flüssigkeit (dis-)kontinuierlich erneuert. Zu den statischen Verfahren (Batchverfahren) zählt der Schüttelversuch, zu den dynamischen der Säulenelutionsversuch. (Delay 2010, S. 30-37; Bayerisches Landesamt für Umwelt o. J.b) Aufgrund der höheren Komplexität und des größeren Aufwands wird in dieser Arbeit das Batchverfahren angewandt, welches nach DIN 19529:2015-12 durchgeführt wurde.

Durch die Zugabe von Additiven, welche als Sorbentien dienen und Einfluss auf den pH-Wert nehmen, kann eine Immobilisierung erreicht werden. Die verschiedenen Immobilisierungsmechanismen werden im Folgenden erläutert.

2.2.2 Prinzipien der Immobilisierung

Zur Neutralisierung von Schwermetallen existieren im Wesentlichen zwei Ansätze: die Entfernung der Schwermetalle aus belasteten Materialien und die Reduktion ihrer Schädlichkeit durch Immobilisierung. (Friesl-Hanl und Horak 2011, S. 6) Die Immobilisierung erfolgt durch die Prozesse Adsorption und Fällung, welche die Schwermetalle aus Lösungen entfernen und somit deren Aufnahme durch Menschen und Pflanzen sowie den Übertritt ins Grundwasser verhindern. (Bolan et al. 2014, S. 146; Zhang et al. 2019a, o. A.) Die Abbildung 3 veranschaulicht die entsprechenden Mechanismen.

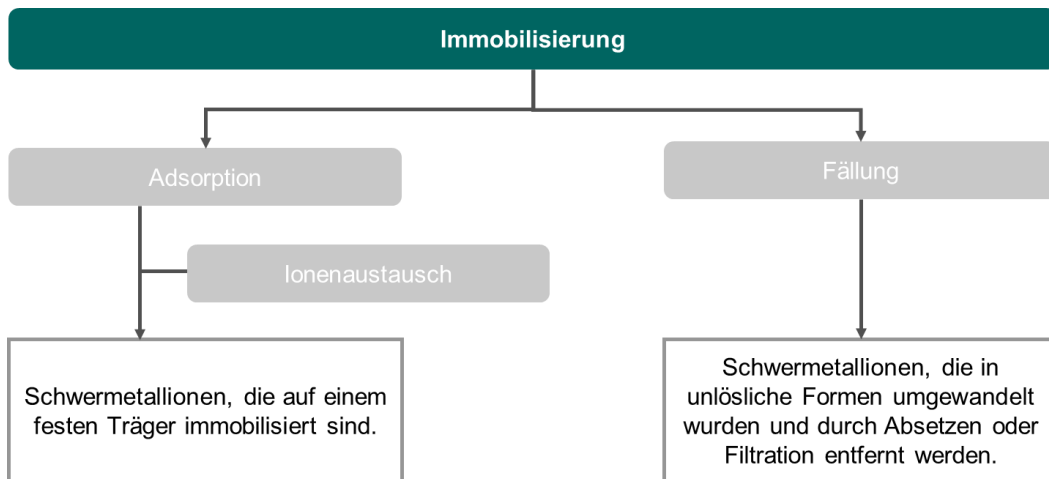


Abbildung 3: Immobilisierungsmechanismen von Schwermetallen

Quelle: Eigene Darstellung in Anlehnung an Dahman 2017, S. 126

2.2.2.1 Adsorption

Adsorption ist ein Prozess, bei dem ein Material, das Adsorbat (z.B. Metallionen), auf der Oberfläche eines anderen Materials, dem Adsorbens, eine Schicht bildet. Unter bestimmten Bedingungen kann die Adsorption reversibel sein, wenn das Adsorbat vom Adsorbens durch Desorption entfernt wird. Der Adsorptionsprozess umfasst im Wesentlichen drei Schritte: den Transport des Schadstoffs zur Adsorbensoberfläche aus der wässrigen Lösung, die Adsorption auf der Feststoffoberfläche und den Transport innerhalb des Adsorbens. (Raji et al. 2023, S. 777)

Die Adsorption kann in physikalische Adsorption (Physisorption) und chemische Adsorption (Chemisorption) unterteilt werden. (Alaqarbeh 2021, S. 44):

1. *Physikalische Adsorption (Physisorption)*: Hierbei haften die Adsorbate aufgrund von Van-der-Waals-Kräften an der Oberfläche des Adsorbens. Diese Bindung ist schwach und spezifitätsunabhängig. Dies bedeutet, dass keine Veränderung in der chemischen Struktur der Substanzen stattfindet. Physisorption ist in der Regel ein reversibler Prozess.
2. *Chemische Adsorption (Chemisorption)*: Bei der Chemisorption entstehen starke chemische Bindungen (ionisch oder kovalent) zwischen dem Adsorbat und dem Adsorbens durch chemische Reaktionen. Diese Bindungen sind spezifischer und die Adsorption ist irreversibel.

Der Ionenaustausch wird in der Literatur häufig als zusätzlicher Mechanismus aufgeführt, zählt allerdings eigentlich zur physikalischen Adsorption. (TAUW Umwelt GmbH 1994, S. 23)

2.2.2.2 Fällung

Die Fällung stellt eine gängige Technologie zur Entfernung gelöster (ionischer) Metalle aus Lösungen dar. Die ionischen Metalle werden durch eine chemische Reaktion zwischen den löslichen Metallverbindungen und dem Fällungsreagenz in eine unlösliche Form umgewandelt. Die entstandenen Partikel werden durch Absetzen und/oder Filtration aus der Lösung entfernt. Der Prozess basiert auf einer Übersättigung der Lösung bezüglich des ausfallenden Stoffs. Der Grad der Übersättigung stellt dabei die treibende Kraft für den Fällungsprozess dar und ist stets erforderlich, um eine Fällung zu bewirken. (Lewis 2017, S. 105-107)

Mechanismen der chemischen Fällung (Lewis 2017, S. 105-107):

1. *Keimbildung (Nukleation)*: Dies ist die anfängliche Bildung der festen Phase aus der Lösung. Keimbildung tritt auf, wenn die Cluster und Aggregate von Molekülen oder Ionen in einer übersättigten Lösung eine kritische Größe erreichen, bei der die Einheiten wachsen, anstatt sich wieder aufzulösen. Die primäre homogene Keimbildung ist die spontane Entstehung einer festen Phase aus der Lösung, während die primäre heterogene Keimbildung durch das Vorhandensein von Fremdpartikeln induziert wird. Sekundäre Keimbildung wird durch das Vorhandensein bestehender Kristalle induziert und kann verschiedene Formen annehmen, einschließlich Kontaktkeimbildung, Scherkeimbildung, Bruchkeimbildung, Abriebkeimbildung und Nadelkeimbildung.
2. *Wachstum*: Wachstum ist der Prozess, bei dem Kristalle durch die Ablagerung von kristallinem Material auf einer bestehenden Kristalloberfläche vergrößert werden. Die Wachstumsrate ist ebenfalls eine Funktion der Übersättigung, wobei das Wachstum bei niedrigeren Übersättigungsgraden erfolgt als die Keimbildung. Die Art des Wachstums wird ebenfalls durch die Übersättigungsgrade beeinflusst, wobei raues Wachstum bei hohen Übersättigungsgraden, Geburt und Ausbreitung bei mittleren Übersättigungsgraden und spiralförmiges oder glattes Wachstum bei niedrigen Übersättigungsgraden begünstigt werden.
3. *Agglomeration*: Agglomeration ist der Prozess, bei dem zwei oder mehr Partikel in Kontakt gebracht werden und für eine ausreichend lange Zeit zusammenbleiben, so dass eine kristalline Brücke zwischen den Partikeln wachsen kann. Dabei wird ein stabiler Partikel oder ein Agglomerat gebildet. Die Agglomerationsrate ist eine Funktion der Übersättigung und auch der Anzahl der vorhandenen Partikel. Daher ist die Kollisionsrate und damit die Agglomerationsrate hoch, wenn in einem Prozess eine hohe Keimbildung auftritt, die zur Bildung einer großen Anzahl von Partikeln führt.

Die Effektivität des chemischen Fällungsprozesses ist von einer Vielzahl von Faktoren abhängig, darunter die Art und Konzentration der ionischen Metalle in der Lösung, das verwendete Fällungsmittel, die Reaktionsbedingungen, insbesondere der pH-Wert der Lösung, sowie die Anwesenheit anderer Bestandteile, die die Fällungsreaktion hemmen können. Die Hydroxidfällung stellt den am weitesten verbreiteten chemischen Fällungsprozess dar. Für jedes gelöste Metall lässt sich ein bestimmter pH-Wert angeben, bei dem die optimale Hydroxidfällung auftritt. Metallhydroxide sind amphotere Substanzen, das heißt, sie sind bei niedrigen wie auch hohen pH-Werten zunehmend löslich. Infolgedessen kann der optimale pH-Wert für die Fällung eines Metalls dazu führen, dass ein anderes Metall sich wieder auflöst. (Dahman 2017, S. 126)

2.2.3 Potentielle Additive

In der Literatur finden sich zahlreiche Berichte über verschiedene Additive, die zur Immobilisierung von Schwermetallen eingesetzt werden. Diese lassen sich in fünf Gruppen unterteilen: Phosphathaltige Additive, organische Additive, Metalloxide, Bindemittel wie Kalkungsmaterialien oder Zement und Tonminerale. (Bolan et al. 2014, S. 147;151) Die am häufigsten verwendeten Phosphatverbindungen sind KH_2PO_4 , KH_2PO_2 , Knochenmehl, sowie PO_4^{3-} und induzieren vor allem Fällungsreaktionen mit Cd, Pb, Cu, As und Zn. Kalkungsmaterialien wie Kalkstein oder reines CaCO_3 erwiesen sich als erfolgreich bei der Immobilisierung von Cd, Cr, Pb, Ni, Cu, As und Zn durch pH-Wert-Erhöhung, Adsorption und Fällung. Durch die Verwendung von Mn- und Fe-Oxiden konnte eine erfolgreiche Immobilisierung von As, Cd, Pb und Cu durch Adsorption erzielt werden. Auch durch den Zusatz von organischen Substanzen wie Gülle oder Pflanzenkohle konnte die Löslichkeit von Cd, Pb, Ni, Zn und Cu durch Adsorption und Fällungsreaktionen reduziert werden. (Bolan et al. 2014, S. 147;151 Cui et al. 2023, S. 4131-4139) Der Einsatz von Zement ermöglicht die Bildung schwerlöslicher Hydroxid- oder Ca-Verbindungen mit Schwermetallen wie Cr, Cd, Pb und Zn. Diese Verbindungen können entweder ausgefällt oder in die Zementmatrix eingekapselt werden. (TAUW Umwelt GmbH 1994, S. 23) Tonminerale wie Montmorillonit oder Kaolinit haben sich für die Adsorption von Cr, Cd, Zn und Pb als geeignet herausgestellt. (Cui et al. 2023, S. 4131-4139)

3 Material und Methoden

Die vorliegende Bachelorarbeit zeichnet sich durch einen praxisorientierten, experimentellen Charakter aus. Die experimentellen Arbeiten wurden im recyclingtechnischen Labor des Instituts für Materials Resource Management der Universität Augsburg durchgeführt. Der Forschungsprozess dieser Arbeit begann mit einer umfassenden Literaturrecherche, bei der hauptsächlich die Bibliothekssuchmaschine der Universität Augsburg „OPAC-Katalog“ und zusätzlich „Google Scholar“ verwendet wurden. Bei der Literatursuche wurden verschiedene Schlagwörter, hauptsächlich in englischer, aber auch in deutscher Sprache, in unterschiedlichen Kombinationen verwendet. Beispiele hierfür sind: heavy metal immobilization, foundry dust, additives, solubility, adsorption, remediation, leaching behaviour, Pourbaix Diagramm, Schwermetallimmobilisierung, Gießereistäube, Additive, Löslichkeit, Adsorption und Fällung.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit basiert auf der Probenahme gemäß den Richtlinien der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA PN 98) und der Norm DIN 19529:2015-12. Für die Durchführung der Elutionsversuche wurden drei Versuchsreihen angelegt. Die Analyse der Eluate erfolgte mittels induktiv gekoppelter Plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-OES). In der abschließenden Auswertung wurden die Analyseergebnisse verwendet, um mögliche Mechanismen der Schwermetallimmobilisierung zu identifizieren und schließlich die Eignung von Gießereistäuben als alternativen Baustoff zu evaluieren.

3.1 Material

Um die Effizienz der Schwermetallimmobilisierung in Gießereistäuben zu untersuchen, ist eine detaillierte Betrachtung der verwendeten Materialien unerlässlich. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird auf die spezifischen Eigenschaften und Zusammensetzungen der Gießereistäube eingegangen. Diese Stäube stellen die Hauptkomponente der untersuchten Proben dar und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften beeinflussen maßgeblich das Verhalten der Schwermetalle.

Anschließend wird im Abschnitt 3.1.2 die Rolle der Additive beleuchtet. Diese Substanzen werden den Gießereistäuben hinzugefügt, um die Immobilisierung der Schwermetalle zu verbessern. Jedes Additiv hat spezifische Eigenschaften, die es besonders geeignet machen, bestimmte Schwermetalle zu binden oder deren Mobilität zu reduzieren. Durch die genaue Analyse und Beschreibung der Additive wird die Grundlage für das Verständnis ihrer Wirkung und Effektivität in den Experimenten gelegt.

3.1.1 Gießereistäube

Die verwendeten Gießereistäube hatten eine schwarze, leicht glänzende, feinpulvrige Gestalt.



Abbildung 4: Gießereistäub

Quelle: Eigene Darstellung

Die Probenentnahme erfolgte repräsentativ aus einem Big Bag mit einem Volumen von 1 m³. In einer vorhergehenden Untersuchung im Rahmen des Projekts ForCYCLE-Technikum – Recycling von Gießereistäub wurden die Proben zudem nach einem Totalaufschluss mittels ICP-OES analysiert. Hierbei konnte ein Gehalt von Si mit 193,3 g/kg sowie von Fe mit 30,18 g/kg nachgewiesen werden. Die Aufschlussprozedur führte jedoch zu Schwierigkeiten, sodass die Resultate lediglich eine begrenzte Aussagekraft aufweisen. Eine weitere Analyse mittels EDX ergab einen Gesamteisengehalt von 25,0 wt %. Dieses Ergebnis wird angesichts der in der Literatur geschilderten Eisengehalte in Gießereistäuben als plausibler erachtet. Des Weiteren wies die EDX-Analyse einen Kohlenstoffgehalt von ca. 24 % auf.

Die ermittelten Schwermetallgehalte der ICP-OES Analyse des Feststoffs sind in der Tabelle 7 aufgeführt und wurden mit den Grenzwerten verglichen. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die ermittelten Konzentrationen aufgrund der genannten Probleme lediglich als Richtwerte zu betrachten sind.

Tabelle 7: Vergleich von Grenzwerten mit Schwermetallgehalten im Feststoff der verwendeten Stäube

Parameter	Einheit	Grenzwerte				Messwerte
		BBodSchV	EBV	MVV TB		Staub
				SWS	GRS	
As	mg/kg	40	40	150	150	-
Pb	mg/kg	140	140	700	700	41726
Cr	mg/kg	120	120	600	600	377
Cd	mg/kg	2	2	10	10	-
Cu	mg/kg	80	80	400	400	1057
Hg	mg/kg	0,6	0,6	-	-	-
Ni	mg/kg	100	100	500	500	60,8
Tl	mg/kg	2	2	7	7	-
Zn	mg/kg	300	300	1500	1500	23893

Quelle: Eigene Darstellung, basierend auf Daten von Bundesministerium für Justiz 2021b, S. 113-114; Deutsches Institut für Bautechnik 2023, S. 256-257, Bundesministerium für Justiz 2021a, S. 23 und dem Projekt ForCYCLE-Technikum – Recycling von Gießereistaub

Die Ergebnisse der ICP-Analyse zeigen, dass die Konzentrationen der Elemente Pb, Cr und Cu die festgelegten Grenzwerte für Feststoffe gemäß der EBV, der BBodSchV sowie der MVV TB signifikant überschreiten. Lediglich für das Element Ni wurden alle Grenzwerte eingehalten, während bei Zn die Grenzwerte der MVV TB eingehalten wurden, wobei die anderen Vorgaben überschritten wurden. Für die übrigen in der Regulierung aufgeführten Schwermetalle lagen keine Messwerte vor.

Es sei darauf verwiesen, dass die Probe einen bemerkenswert hohen Pb-Gehalt aufwies, der als unüblich zu bezeichnen ist und die Probe eher zu einem Ausreißer macht.

3.1.1.1 Potentielle Bindungsformen auf Phasenebene

In Bezug auf die spezifische Phasenzusammensetzung lassen sich folgende Aussagen treffen:

Es kann angenommen werden, dass Mg im Feststoff als MgO, Pb sowohl elementar als auch in der oxidierten Form als PbO₂, Zn hauptsächlich in Form von ZnFe₂O₄ und Fe als Fe₂O₃, Fe₃O₄ und FeS vorlag. C war wahrscheinlich in elementarer Form, in Form von Graphit, in der Probe enthalten und Si gebunden in SiO₂. Unter Berücksichtigung eines geschätzten Si-Gehalts von etwa 20 % lässt sich ableiten, dass SiO₂ vermutlich etwa 40 % der Phasen im Gießereistaub ausmachte. Über weitere mögliche Phasenverbindungen im Feststoff lagen keine Kenntnisse vor.

3.1.2 Additive

Nach der Analyse von potentiell geeigneten Additiven basierend auf der Literatur, wurde eine Auswahl getroffen, welche im Folgenden genauer beschrieben wird.

3.1.2.1 Auswahl der Additive

Im Rahmen der Auswahl wurden die folgenden Gruppen von Additiven berücksichtigt: phosphathaltige Additive, organische Additive, Metalloxide, Bindemittel wie Kalkungsmaterialien oder Zement sowie Tonminerale. Die Auswahl der Materialien erfolgte maßgeblich unter Berücksichtigung ihrer Verfügbarkeit sowie ihrer Praktikabilität im Labor. Aufgrund des ausgeprägten Geruchs sowie der erschwerten Beschaffbarkeit wurden organische Materialien von der weiteren Untersuchung ausgeschlossen. Zement wurde nicht in die engere Wahl gezogen, da er in den Schüttelflaschen verfestigen würde. Eine zusätzliche Zugabe von Eisenoxiden zu den Gießereistäuben wäre nicht sinnvoll, da diese bereits in den Gießereistäuben vorhanden waren. Nach dem Ausschluss der genannten Gruppen wurde eine Auswahl an Additiven getroffen, die eine möglichst große Vielfalt abbildeten. Zu den ausgewählten Additiven zählen phosphathaltige Additive, Kalkungsmaterialien sowie Tonminerale. Aufgrund der häufigen Verwendung von kaliumhaltigen Phosphaten, insbesondere von KH_2PO_4 , sowie ihrer guten Beschaffbarkeit wurde diese Substanz ausgewählt. Kaolin, welches der Klasse der Tonminerale angehört, war bereits in hinreichender Menge im Labor verfügbar und eignete sich gut als Additiv. Kalkungsmaterialien setzen sich in erster Linie aus CaCO_3 zusammen, da das ebenfalls bereits vorhandene Additiv MinPlus diesen Bestandteil in signifikanten Mengen aufweist und darüber hinaus über CaO verfügt, welches zu der pH-Werterhöhung beitragen kann, wurde es aufgrund dieser Eigenschaften als geeignetes Additiv identifiziert.

Aufgrund der potentiellen Auslaugung der Schwermetalle As und Cr bei einer Konzentration der Additive von über 5 wt % in den Proben wurde beschlossen, alle Additive in eben diesem Verhältnis zuzumischen, um eine Vergleichbarkeit der Additive gewährleisten zu können. (Friesl et al. 2004, S. 54)

3.1.2.2 Eigenschaften und Zusammensetzung der Additive

Kaolin

Kaolin ist ein Gestein, das überwiegend aus dem Tonmineral Kaolinit besteht und sich durch seine weiße Farbe sowie eine weitgehend homogene und sehr geringe Korngröße ($< 0,002$ mm) auszeichnet. Auf elementarer Ebene bestand das hier verwendete Kaolin der Firma Sigma Aldrich vor allem aus O mit einem Anteil von 70,09 At-%, Al mit 13,87 At-% und Si mit 14,84 At-%. Des Weiteren waren kleinere Mengen S (0,32 At-%), K (0,61 At-%), Ti (0,11 At-%) und Fe (0,17 At-%) enthalten. Diese Zusammensetzung ging aus einer separat durchgeführten Analyse des Lehrstuhls für Resource and Chemical Engineering der Universität Augsburg hervor.

Das natürlich vorkommende Mineral Kaolinit, ein Aluminiumsilikat mit der chemischen Formel $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, stellt den Hauptbestandteil von Kaolin dar. Charakteristisch ist die 1:1-Schicht von SiO_2 und Al_2O_3 , welche durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden ist und dem Mineral eine hohe Stabilität verleiht. Zhang et al. 2019a, o.A. weisen darauf hin, dass Kaolin eine gute CEC sowie eine geeignete spezifische Oberfläche aufweist. Die genannten Eigenschaften wirken sich positiv auf die Adsorption von Metallionen aus. (Miranda-Trevino und Coles 2003, S. 133-134; Chantawong et al. 2003, S. 112; Elsner 2017, S. 10-11)

Untersuchungen haben ergeben, dass Kaolin in der Lage ist, Schwermetalle wie Pb, Zn und Cd effektiv zu adsorbieren. Die Bindung der Metalle erfolgt an die Kanten und Oberflächen des Kaolins, wobei die Verfügbarkeit von Hydroxylgruppen auf diesen Oberflächen eine unterstützende Rolle spielt. (Miranda-Trevino und Coles 2003, S. 135-137)

Laut Lin 2019b, S. 10 und Miranda-Trevino und Coles 2003, S. 133-134 ist die CEC von Kaolinit mit 0,01 mol/kg bis 0,1 mol/kg eher gering, kann allerdings durch die Anwesenheit anderer Minerale wie Illit mit einer CEC bis 0,35 mol/kg und Montmorillonit mit einer CEC von 0,70 – 1,20 erhöht werden. Der Anteil dieser Substanzen ist abhängig von der Art des Kaolins sowie dessen Herkunft, wobei diese Faktoren im vorliegenden Fall nicht bekannt waren. (Elsner 2017, S. 15-50)

MinPlus

MinPlus ist ein industrielles Additiv, das von der Firma MinPlus stammt. Es handelt sich um ein Produkt, das sowohl Ca-haltige Phasen als auch Tonminerale enthält und aus dem Papierrecycling stammt. Das Additiv präsentiert sich in Form eines hellgrauen Pulvers, dessen Partikel zu 80 % eine Größe von weniger als 5 μm aufweisen. Die verbleibenden 20 % weisen eine maximale Partikelgröße von 30 μm auf. Die Struktur ist offenporig und ähnelt der von reinem Calciumoxid. (Pentz 2023, S. 87-89)

Die Analyse der Zusammensetzung des Additivs MinPlus vor der Behandlung ergab eine spezifische Verteilung der Elemente in Atomprozent. O war mit einem Anteil von 63,01 At.-% das dominierende Element der Zusammensetzung. Anschließend folgte Ca mit einem signifikanten Anteil von 25,89 At.-%, vornehmlich in Form von CaO und CaCO_3 . Si, ein Hauptbestandteil vieler Minerale, war mit 4,55 At.-% vorrangig als SiO_2 vertreten. Al kam auf 3,25 At.-%, und lag am wahrscheinlichsten als Calcium-Chabasit vor. (Pentz 2023, S. 87-89)

Calcit, die häufigste Modifikation von CaCO_3 ist ein weit verbreitetes und kostengünstiges Mineral und wird als effektives Additiv für die Immobilisierung von Schwermetallen wie Zn, Cr, Pb, Cd, Cu und Fe in Betracht gezogen. Studien haben gezeigt, dass CaCO_3 als

Adsorptionsmittel die Konzentration dieser Metalle in wässrigen Lösungen signifikant reduzieren kann. Beispielsweise konnte die Anfangskonzentration von Pb^{2+} in Lösung durch die Behandlung mit CaCO_3 um 99 % reduziert werden. Ähnlich hohe Entfernungsleistungen wurden auch für andere Schwermetalle beobachtet. (Ahmad et al. 2012, S.49)

Ein weiterer Vorteil von CaCO_3 liegt in seiner Fähigkeit, durch die Reaktion mit Schwermetallionen schwer lösliche Carbonate und Hydroxide zu bilden, was zu einer effektiven Immobilisierung der Metalle im Gießereistaub führen könnte. (Wierzbka et al. 2022, S.1)

In der Gesamtheit stellt MinPlus daher ein vielseitig einsetzbares Additiv dar, dessen Zusammensetzung für die Immobilisierung von Schwermetallen geeignet macht.

KH_2PO_4

Im Rahmen der durchgeführten Experimente wurde KH_2PO_4 der Marke Carl Roth verwendet, welches sich durch eine weißliche, transparente und glänzende, feinkristalline Gestalt auszeichnet. Der pH-Wert (5 % in H_2O) liegt bei 4,2 bis 4,5 und somit im sauren Milieu. Es wurde reines KH_2PO_4 verwendet, welches lediglich Spurenelemente in einer Konzentration von weniger als 0,001 % enthalten kann. (Carl Roth o. J.)

Die Immobilisierung von Schwermetallen in kontaminierten Böden durch Phosphate stellt einen etablierten Ansatz dar, der auf der Fähigkeit der Phosphate basiert, Schwermetalle wie Pb in weniger lösliche und damit weniger bioverfügbare Formen umzuwandeln. Ein Beispiel für die Immobilisierung von Schwermetallen in Böden stellt die Bildung von Pyromorphit dar, einem Pb-Phosphatmineral, welches zu einer signifikanten Reduzierung der Mobilität und Bioverfügbarkeit von Pb in Böden beiträgt. (Desogus et al. 2013, S. 48; Bolan et al. 2014, S. 150; Chen et al. 2003, S. 94; Melamed et al. 2003, S. 118) Auch für die Schwermetalle Cd, Zn, Cu, As und vereinzelt Ni konnten signifikante Erfolge bei deren Immobilisierung verzeichnet werden. (Bolan et al. 1999, S. 452; Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen 2008, S. 3-4; Cui et al. 2017, S. 1)

KH_2PO_4 eignet sich als Phosphatquelle, da es ein wasserlösliches Phosphat ist, das schnell reagiert, was für die Effizienz der Metall-Phosphat Bildung entscheidend ist. Die Löslichkeit ist von entscheidender Bedeutung, um eine rasche und effektive Reaktion mit Pb zu gewährleisten, die zur Bildung stabiler Verbindungen führt. (Desogus et al. 2013, S. 48; Zwonitzer et al. 2003, S. 194)

Die Anwendung von KH_2PO_4 kann zu einer Verringerung des pH-Wertes führen, der mit zunehmender Additivmenge progressiv saurer wird. Die Absenkung des pH-Wertes kann

die Mobilisierung von schwach sorbierten Schwermetallen fördern, die durch das Phosphat unmittelbar gebunden werden. (Zwonitzer et al. 2003, S. 197; Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen 2008, S. 4) Des Weiteren konnte für As eine mobilisierende Wirkung zu beobachtet werden, welche bei der Auswahl des Anwendungsbereichs zu berücksichtigen ist. (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen 2008, S. 4)

3.2 Methoden

Im Folgenden wird der methodische Ablauf der Arbeit geschildert, wobei die einzelnen Schritte in Abbildung 5 schematisch dargestellt sind. Der Prozess begann mit einer umfassenden Literaturrecherche, gefolgt von der Beschaffung der notwendigen Materialien und der Vorbereitung der Proben. Nach der Durchführung der Versuche wurden die gewonnenen Eluate analysiert.

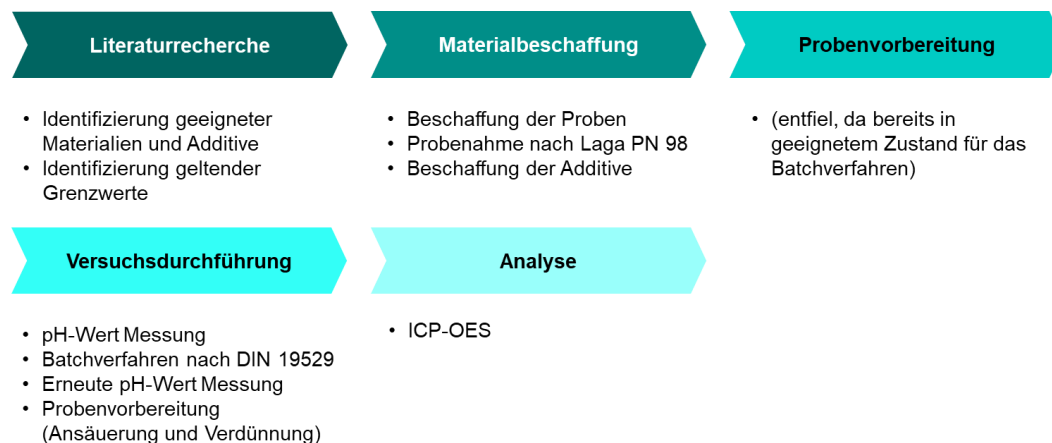


Abbildung 5: Schematische Darstellung des methodischen Ablaufs

Quelle: Eigene Darstellung

3.2.1 Elutionsverfahren

Elutionsverfahren dienen der Untersuchung der Mobilität von Schadstoffen in Bodenproben sowie der Schätzung potentieller Konzentrationen im Sickerwasser. Die zugrundeliegende Annahme besagt, dass sich nach einer ausreichend langen Kontaktzeit ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration im Wasser und der im Feststoff einstellt. Die Stoffübertragung wird im Fall von Schwermetallen beispielsweise durch das pH- und Redoxmilieu beeinflusst. (Bayerisches Landesamt für Umwelt o. J.a)

3.2.1.1 Batch Verfahren und Säulenverfahren mit Begründung der Auswahl

Das Batchverfahren ist ein statisches Verfahren, bei dem eine nach DIN 19529:2015-12 definierte Menge an Reinstwasser mit der Probe gemischt und über 24 Stunden in einer

Rotationsapparatur durchmischt wird. Die Mischungsverhältnisse sowie die Durchmischungszeit sind standardisiert, was eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleistet. Im Anschluss an die Durchmischung erfolgt eine Trennung der flüssigen von der festen Phase, welche einer Analyse unterzogen wird. Das Verfahren ist für seine Einfachheit und gute Kontrollierbarkeit bekannt und wird aufgrund seiner Effizienz und des geringen technischen Aufwands oft in akademischen Studien eingesetzt. (Bayerisches Landesamt für Umwelt o. J.a)

Im Gegensatz dazu stellt das Säulenverfahren ein dynamisches Verfahren dar, bei dem das Bodenmaterial in eine Säule gefüllt und kontinuierlich von Elutionsflüssigkeit durchströmt wird. Die Säule wird schrittweise unter simultaner Flutung gepackt, wodurch die Realbedingungen des Sickerwasserdurchflusses nachgeahmt werden. Die Schadstoffkonzentrationen werden über einen längeren Zeitraum hinweg in regelmäßigen Abständen aus den Eluatensammeln gesammelt und analysiert. Dabei zeigt sich, dass die Konzentrationen zu Beginn am höchsten sind und sich im Laufe der Zeit einem Gleichgewichtszustand annähern. (Bayerisches Landesamt für Umwelt o. J.a)

Im Rahmen der durchgeführten Arbeit wurde das Batchverfahren gemäß DIN 19529:2015-12 ausgewählt. Ausschlaggebend hierfür waren insbesondere die einfache Handhabung sowie die gute Reproduzierbarkeit. Im Vergleich zum Säulenverfahren weist das Batch-Verfahren eine geringere technische Komplexität auf und erfordert keine speziellen Geräte wie Peristaltikpumpen oder aufwändige Säulenaufbauten. Des Weiteren lassen sich die experimentellen Bedingungen leicht standardisieren, was zu konsistenten und vergleichbaren Ergebnissen führt. Das Verfahren erlaubt eine erste Einschätzung der Schadstofffreisetzung und eignet sich daher in besonderem Maße für eine erste Einschätzung dieser Thematik. Unter Berücksichtigung der genannten Faktoren stellt das Batch-Verfahren eine praktikable und effiziente Methode zur Untersuchung der Schadstofffreisetzung aus Bodenproben im Rahmen einer Bachelorarbeit dar.

3.2.1.2 Versuchsdurchführung nach DIN 19529:2015-12

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurden die drei verschiedenen Additive Kaolin, MinPlus und KH_2PO_4 analysiert, um deren Einfluss auf die Mobilität von Schwermetallen in Gießereistäuben zu bewerten. Die Versuche wurden dafür entsprechend der Norm DIN ISO 19529:15-12 verwendet, um systematische Fehler zu minimieren und die Zuverlässigkeit der Messungen zu erhöhen, wurde jede Mischung in dreifacher Ausführung vorbereitet. Parallel dazu wurden Kontrollproben erstellt, um die Effekte der jeweiligen Additive isoliert erfassen zu können.

Die Stäube mussten keiner weiteren Aufbereitung unterzogen werden, da sie bereits die geforderte Korngröße von weniger als 2 mm aufwiesen und zudem hinreichend trocken waren.

Die weitere Vorbereitung der Proben erfolgte durch exaktes Abwiegen von 100 g Gießereistaub, welcher in einer 1-Liter-Polyethylen-(PE)-Flasche mit 5 g des jeweiligen Additivs vermengt wurde. Zusätzlich wurde eine Kontrollprobe des Gießereistaubes ohne Zugabe eines Additivs untersucht. Die Mischung wurde unter Verwendung eines Glasstabes sorgfältig umgerührt, um eine homogene Verteilung der Zusätze im Staub zu gewährleisten. Nach Erreichen einer homogenen Konsistenz wurde demineralisiertes Wasser im Verhältnis von 1:2 (Feststoff zu Flüssigkeit) zugegeben. Im Anschluss wurde der pH-Wert mit einer vier Punkt kalibrierten pH-Sonde gemessen, um die Einflüsse der Additive auf den pH-Wert der Eluate beurteilen zu können. Im Anschluss wurden die Flaschen luftdicht verschlossen und in einem Überkopfschüttler platziert, wo sie für einen Zeitraum von 24 Stunden bei einer konstanten Geschwindigkeit von 6 Umdrehungen pro Minute geschüttelt wurden.



Abbildung 6: Überkopfschüttler mit Probenflaschen

Quelle: Eigene Darstellung

Nach 24 Stunden im Überkopfschüttler wurden die Probenflaschen vorsichtig entnommen. Es konnte eine homogene, leicht viskose und schwarze Flüssigkeit beobachtet werden, die

anschließend für 15 Minuten beiseitegestellt wurde, um den suspendierten Feststoff sedimentieren zu lassen. Trotz der Ruhephase konnte keine klare Phasengrenze zwischen der festen und der flüssigen Phase festgestellt werden. Aus diesem Grund wurde ein zweistufiges Filtrationsverfahren unter Anwendung eines Vakuums angewandt, um die Reinheit des Eluats sicherzustellen.



Abbildung 7: Proben nach Sedimentationszeit (Von links: MinPlus, KH₂PO₄, Kontrollprobe, Kaolin)

Quelle: Eigene Darstellung

Anzumerken sind die beobachtbaren Unterschiede der Sedimentation. Während sich bei der Probe mit MinPlus eine relativ gut sichtbare Grenze einstellte und sich die Feststoffe relativ kompakt abgelagert hatten, war bei der mit KH₂PO₄ angereicherten Probe zwar noch eine Grenze erkennbar, allerdings lag diese deutlich weiter oben als bei der mit MinPlus behandelten Probe. Bei der Kontrollprobe war eine Abgrenzung noch zu erahnen, während sie bei Kaolin gar nicht zu sehen war.

In der ersten Filtrationsstufe wurde ein Papierfilter mit einem Rückhaltevermögen von 8 – 12 µm eingesetzt, der die gröberen Partikel effektiv abtrennte. In der zweiten Stufe wurde ein Membranfilter mit einer Porengröße von 0,45 µm verwendet. Das resultierende Filtrat wurde schließlich in 60-ml-PE-Flaschen abgefüllt.



Abbildung 8: Aufbau Vakuumfiltration mit Membranfilter

Quelle: Eigene Darstellung



Abbildung 9: Filterpapiere mit Probenrückständen (Von links: Kontrollprobe, KH_2PO_4 , Kaolin, MinPlus)

Quelle: Eigene Darstellung

Hinsichtlich der Rückstände auf den Membranfiltern konnte folgender Trend beobachtet werden: Bei der Untersuchung der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe wurde ein schwarzer Rückstand beobachtet, während die mit den anderen Additiven behandelten Proben und die Kontrollprobe eher einen leicht grauen Farbton aufwiesen.

Im Anschluss an die Filtration wurde eine erneute Messung des pH-Wertes des Filtrats durchgeführt, um etwaige Veränderungen zu dokumentieren. Anschließend wurden die Eluate bei einer kontrollierten Temperatur von $4\text{ }^\circ\text{C}$ im Laborkühlschrank gelagert, um ihre Stabilität zu gewährleisten und eine optimale Vorbereitung für die nachfolgende Analyse sicherzustellen.

3.2.2 Lagerung, Ansäuerung und Vorbereitung der ICP-OES Analyse

Um die Integrität der Proben bis zur Analysedurchführung zu gewährleisten und ein potenzielles Ausfallen von Schwermetallen oder deren Absorption durch die Flaschenwand zu verhindern, wurde besonderer Wert auf die zeitnahe Ansäuerung der Proben gelegt. Diese Ansäuerung, bei der der pH-Wert auf unter 2 gesenkt wurde, erfolgte innerhalb von sieben Tagen nach der Versuchsdurchführung und wurde mittels einer 60-prozentigen Salpetersäure (HNO₃) durchgeführt. Die Proben wurden in einem Messkolben mit einem Volumen von 50 ml präzise abgemessen, um eine exakte Dosierung der Säure zu gewährleisten. Vor dem Abfüllen wurde jede Flasche gründlich geschüttelt, um sicherzustellen, dass sich am Boden abgesetzte Schwermetalle gleichmäßig in der Lösung verteilen und effektiv mit der Säure in Kontakt kamen. Zur groben Abschätzung der benötigten Säuremenge, mit dem Ziel einer Konzentration zwischen 2 % und 5 %, wurde folgende Formel angewendet:

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \quad (\text{I})$$

Daraus ergab sich für V_2 :

$$V_2 = \frac{c_1 V_1}{c_2} = \frac{2\% \times 50 \text{ ml}}{60\%} = 1,66 \text{ ml}. \quad (\text{II})$$

Für den initialen Ansatz wurde die Probe mit dem höchsten pH-Wert herangezogen und zunächst mit 1 ml der Säure mit Hilfe einer 5-ml-Pipette mit Peleusball versetzt. Nach der Zugabe wurde der pH-Wert mit einem pH-Streifen überprüft und lag bereits deutlich unter dem angestrebten Wert von $\text{pH} < 2$. Basierend auf dieser Erkenntnis wurden die übrigen Proben analog mit jeweils 1 ml der Säure behandelt, um eine einheitliche Vergleichsbasis für alle Proben zu schaffen.



Abbildung 10: pH-Wert Messung bei der Ansäuerung

Quelle: Eigene Darstellung

3.2.2.1 Vorbereitung der ICP-OES Analyse

Zur Bestimmung der Konzentrationen der Elemente in den Eluaten, für die keine Daten vorlagen, wurden sowohl verdünnte als auch unverdünnte Proben analysiert. Diese Vorgehensweise garantierte, dass der gesamte Arbeitsbereich des Analysegeräts abgedeckt wurde. Für die Vorbereitung der Verdünnungen wurde folgendes Protokoll angewandt:

Zunächst wurde ein 50-ml-Messkolben verwendet, der zunächst mit destilliertem Wasser und anschließend mit Reinstwasser jeweils frisch vorgespült wurde, um Kontaminationen zu vermeiden. In der Folge wurden 10 ml Reinstwasser in den Kolben gegeben. Im Anschluss wurde mit einer Eppendorf-Pipette sorgfältig 1 ml einer 60 %igen Salpetersäure hinzugefügt. Die resultierende Mischung im Kolben wurde durch Schwenken homogenisiert.

Im Anschluss wurden 5 ml des jeweiligen Eluats mit einer Eppendorf-Pipette entnommen und ebenfalls in den Messkolben überführt. Der Kolben wurde bis zur Eichmarke mit Reinstwasser aufgefüllt und die Lösung in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Der pH-Wert der verdünnten Lösung wurde mittels eines pH-Teststreifens überprüft und bestätigt, dass dieser unter dem geforderten Wert von 2 lag.

Die verdünnten Proben wurden zusammen mit den unverdünnten Proben zur Stabilitätssicherung im Laborkühlschrank bei 4 °C gelagert. Die Messungen wurden nach einem Tag durchgeführt. Es wurde darauf geachtet, dass die Lagerungszeit fünf Tage nicht überschritt, um die Integrität der Proben zu gewährleisten.

3.2.3 ICP-OES Analyse

Die ICP-OES ist eine analytische Technik, die sich durch ihre Fähigkeit zur simultanen Mehrfachelementanalyse auszeichnet. Das Verfahren beruht auf der optischen Emissionsspektroskopie, die unter Nutzung eines induktiv gekoppelten Plasmas als Anregungsquelle arbeitet. Die ICP-OES ermöglicht die präzise und schnelle Bestimmung von bis zu 60 verschiedenen Elementen, einschließlich aller Metalle und einiger Nichtmetalle, über einen weiten Konzentrationsbereich von Milligramm pro Liter bis hin zu Mikrogramm pro Liter. Ihr primäres Anwendungsgebiet liegt in der Umweltanalytik, um die Elementzusammensetzung von Wasser, Böden, Abfällen, Düngemittel und Pflanzen zu ermitteln. (Gey 2021, S. 262-265)

Im Zentrum des ICP-OES-Geräts steht das Argonplasma, das eine Temperatur von rund 10.000 Kelvin erreichen kann. Diese hohe Temperatur ist ausreichend, um die Probe zu atomisieren und die Atome sowie Ionen in angeregte Zustände zu versetzen. Das Prinzip der ICP-OES beruht darauf, dass die angeregten Atome oder Ionen bei der Rückkehr in den Grundzustand Licht einer für das jeweilige Element charakteristischen Wellenlänge

emittieren. Diese Lichtemissionen werden von einem Spektrometer erfasst und analysiert. (Gey 2021, S. 262-265)

Die flüssige Probe wird zunächst durch eine peristaltische Pumpe angesaugt und zum Zerstäuber geleitet, wo sie mit einem Argonstrom in ein fein verteiltes Aerosol umgewandelt wird. Ein Teil dieses Aerosols wird durch die Sprühkammer in das Plasma eingeleitet. Im Plasma erfolgt die vollständige Atomisierung der Probe; Atome und Ionen werden durch die hohe Energie angeregt. Die emittierten Lichtwellen gelangen durch das Spektrometer, das die unterschiedlichen Wellenlängen des Lichts aufnimmt und separiert. (Gey 2021, S. 262-265)

Das Spektrometer der ICP-OES besteht aus einem hochauflösenden optischen System, das Licht in seine spektralen Komponenten zerlegt. Diese werden dann von einem Detektionssystem aufgenommen, welches die Lichtintensität jeder Wellenlänge misst. (Gey 2021, S. 262-265)

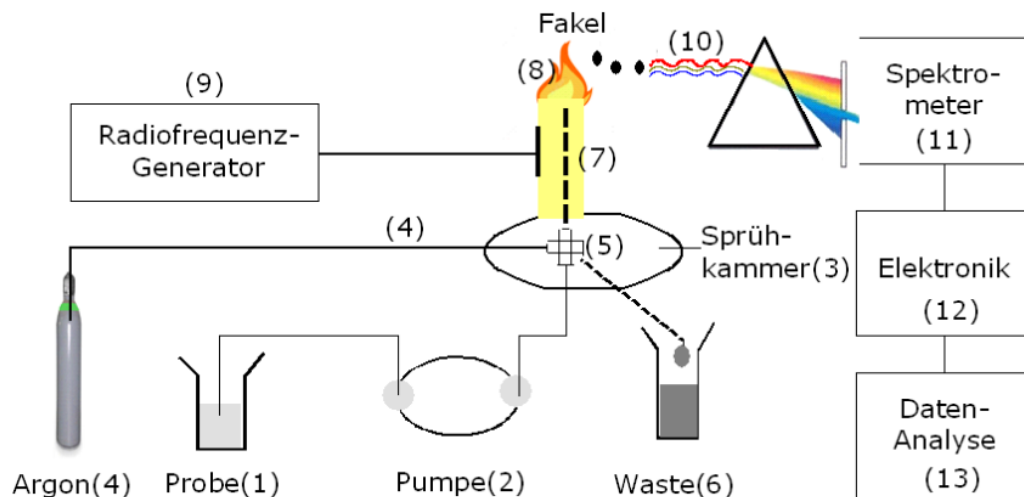


Abbildung 11: Aufbau eines ICP-OES Geräts

Quelle: Gey 2021, S. 263

Die Intensität dieser Signale steht in direkter Beziehung zur Konzentration der jeweiligen Elemente in der Probe. Mithilfe einer Software werden die gemessenen Intensitäten der Emissionen zur Berechnung der Elementkonzentrationen verwendet. Diese Daten können dann mit denen von bekannten Standards verglichen werden, um die genauen Konzentrationen in der Probe zu quantifizieren. (Gey 2021, S. 262-265)

Durch den Einsatz von ICP-OES lassen sich sowohl die atomaren als auch die ionischen Emissionsspektren erfassen, was die Analyse einer Vielzahl von Elementen in einem breiten Konzentrationsbereich ermöglicht. (Gey 2021, S. 262-265)

In der vorliegenden Studie wurden Gießereistäube hinsichtlich ihres Gehalts an Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Hf, Hg, K, Li, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Re, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Ti, Tl, V, W, Zn, und Zr untersucht.

Die Analyse umfasste sowohl unverdünnte als auch verdünnte Probenlösungen, um einen umfassenden Überblick über die vorhandenen Konzentrationen und die Wirksamkeit der Immobilisierungsmethoden zu erhalten. Die Ergebnisse tragen dazu bei, geeignete Verfahren zur Behandlung und Aufbereitung von Gießereistäuben zu entwickeln und mögliche Umweltrisiken zu minimieren.

3.2.4 Auswertung der Ergebnisse

Im Rahmen der Auswertung der experimentellen Ergebnisse dieser Bachelorarbeit wurden zunächst die Mittelwerte für jede der drei Durchläufe berechnet, sowohl für die Proben, die mit dem jeweiligen Additiv behandelt wurden, als auch für die Kontrollproben ohne Additivzusatz. Dabei wurde von normalverteilten Messwerten ausgegangen. Falls Messwerte unter der Nachweisgrenze (LOD) lagen, so wurde LOD-Wert für die Berechnung des Mittelwerts mit 2 dividiert und eingesetzt, um so die zentrale Tendenz der Messdaten zu ermitteln. Diese Vorgangsweise wird in dem Paper von Croghan und Egeghy 2003, S. 1-4 vorgeschlagen, um angemessen mit Werten unterhalb der Nachweisgrenze umzugehen. Die Nachweisgrenze stellt den kleinsten Wert dar, den unsere analytischen Methoden zuverlässig differenzieren können. Werte unterhalb dieses Schwellenwerts sind mit Unsicherheiten behaftet, da sie nicht präzise quantifizierbar sind.

Um die Zuverlässigkeit und Präzision der experimentellen Ergebnisse zu beurteilen, wurden anschließend die Standardabweichungen für die Messwerte jedes Elements berechnet. Diese statistische Größe gibt Aufschluss darüber, ob signifikante Unterschiede zwischen den Messreihen bestehen und ob die Ergebnisse aufgrund von Messungenauigkeiten beeinträchtigt sein könnten.

Auch hier bestand die Herausforderung mit den gemessenen Parametern, welche unter der Nachweisgrenze lagen, angemessen umzugehen. Um eine konsistente und wissenschaftlich fundierte Auswertung der Messwerte zu gewährleisten und die maximale Streuung in den Ergebnissen zu berücksichtigen, wurde bei der Berechnung der Standardabweichung folgende Vorgehensweise angewandt:

1. *Ein Wert unterhalb der Messgrenze:* Wenn ein Wert unter der Messgrenze lag, wurde dieser Wert gleich Null gesetzt, damit die Standardabweichung möglichst weit gefasst ist.

2. *Zwei Werte unterhalb der Messgrenze:* Wenn zwei der drei Messwerte unterhalb der Messgrenze lagen, wurde die Standardabweichung aus dem gemessenen Wert und Null berechnet.
3. *Alle Werte unterhalb der Messgrenze:* Wenn alle drei Messwerte unter der Messgrenze lagen, wurde die Standardabweichung aus dem LOD-Wert und Null berechnet.

Diese Annahmen ermöglichten es, eine obere Grenze für die Variabilität der Messungen anzugeben, ohne die tatsächliche Präzision der verwendeten Messgeräte zu überschätzen.

Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um die Zuverlässigkeit der Datenanalyse unter Bedingungen zu maximieren, die ansonsten zu einer Unterschätzung der Messunsicherheiten führen könnten. Diese Methodik reflektiert eine konservative Herangehensweise an die Dateninterpretation, die darauf abzielt, die wissenschaftliche Genauigkeit zu wahren, ohne unbegründet präzise Messwerte vorzutäuschen.

Um die statistische Relevanz der Daten gewährleisten zu können, wurde ein t-Test durchgeführt, mithilfe dessen zwei Mittelwerte miteinander verglichen werden und über die Signifikanz der Ergebnisse entschieden werden kann. Gewählt wurde ein Signifikanzniveau von 0,05 mit der Nullhypothese

H₀: Der Mittelwert von Stoff A ist gleich dem Mittelwert von Stoff B.

Diese Hypothese impliziert, dass das zugegebene Additiv keinen signifikanten Effekt auf die Messergebnisse hat.

Der t-Wert wurde anhand der folgenden Formel berechnet:

$$t = \frac{\bar{X}_A - \bar{X}_B}{\sqrt{\frac{\sigma_A^2}{n_A} + \frac{\sigma_B^2}{n_B}}} \quad (\text{III})$$

wobei

A : Kontrollprobe des Gießereistaubes

B : Gießereistaubprobe angereichert mit dem jeweiligen Additiv

\bar{X} : Mittelwert

σ : Standardabweichung

n : Anzahl der durchgeführten Messungen

Die Ermittlung der Freiheitsgrade erfolgte über die Formel:

$$FG = n_A + n_B - 2 \quad (\text{IV})$$

Daraus ergaben sich bei jeweils drei Messungen 4 Freiheitsgrade. Die berechneten t-Werte wurden dann mit einem kritischen t-Wert verglichen, der aus der t-Verteilung unter Berücksichtigung der Freiheitsgrade und des gewählten Signifikanzniveaus von 0,05 für 95 % Konfidenz abgeleitet wurde und bei 2,776 lag. Wenn der absolute Wert des berechneten t-Wertes größer als der kritische t-Wert war, wurde die Nullhypothese verworfen, was bedeutete, dass ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den Mittelwerten von Stoff A und Stoff B bestand.

Durch die systematische Auswertung dieser statistischen Maße konnte eine fundierte Beurteilung der Datenqualität sowie der Wirksamkeit der eingesetzten Additive in Bezug auf die Immobilisierung von Schwermetallen in Gießereistäuben vorgenommen werden.

4 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse gemäß den im Methodikteil (Kapitel 3.2.4) getroffenen Annahmen aufbereitet. Aufgrund einer Vielzahl von Ergebnissen, die unterhalb der Nachweisgrenze lagen, erscheint es angebracht, diese LOD-Werte zunächst in Tabelle 8 einzuführen.

Tabelle 8: Nachweisgrenzen der ICP-OES Messung von Schwermetallen (Angabe in mg/l)

Element	Ag	As	Bi	Cd	Co
LOD	0,271	0,429	0,067	0,008	0,019
Element	Cr	Cu	Fe	Ge	Hf
LOD	0,024	0,049	0,023	0,177	0,035
Element	Hg	Mn	Mo	Nb	Ni
LOD	0,970	0,010	0,080	0,188	0,104
Element	Pb	Re	Sb	Sn	Ta
LOD	0,077	0,022	0,178	7,055	0,040
Element	Tl	V	W	Zn	
LOD	0,401	0,042	0,177	0,034	

Quelle: Eigene Darstellung

4.1 Überblick über die untersuchten Additive und ihre erwarteten Wirkungen basierend auf der Literatur

Aufgrund der Ergebnisse der Feststoffanalysen, welche Konzentrationen von 376 mg/l (Cr) bis 41726,158 mg/l (Pb) ergaben, wurde insbesondere für die Schwermetalle Pb, Cr, Cu, Fe, Sb und Zn erhöhte Konzentrationen im Eluat erwartet

Unter Anwendung von Kaolin wurde vor allem die Adsorption von Schwermetallen wie Pb, Zn und Cd an der Oberfläche von Kaolin, unterstützt durch die hier vorhandenen Hydroxylgruppen, erwartet. Dabei wurde eine höhere Adsorptionskapazität bei erhöhten pH-Werten festgestellt. (Miranda-Trevino und Coles 2003, S. 135-137; Zhang et al. 2019b, o.A.)

Durch die Behandlung mit MinPlus wurde eine deutliche Erhöhung des pH-Werts, sowie die Immobilisierung von As, Cd, Tl und Zn erwartet. Zudem wäre eine Ausfällung von schwermetallhaltigen Verbindungen möglich. Zudem wurde mit einer Einbindung der Schwermetalle in die Bindemittelmatrix von CaCO₃ durch Adsorption gerechnet. (Lin 2019a, S. 11-12) Auch für Cu wurde mit einer Immobilisierung gerechnet, da CaCO₃ eine hohe Affinität für Cu aufweist. Diese Reaktion ist stark pH-abhängig, da bei höheren pH-Werten die Konkurrenz von H⁺ mit Metallionen für Liganden (z. B. OH⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, und

S²⁻) abnimmt und somit eine leichtere Reaktion von Metallionen und Liganden ermöglicht. (Zhang et al. 2019b, o.A.)

Die zu erwartende Wirkung des Additivs KH₂PO₄ bestand in einer Senkung des pH-Wertes im Gegensatz zur Kontrollprobe, wodurch zunächst eine Freisetzung der Schwermetalle erfolgen sollte. In der Folge sollten diese eine schwerlösliche Verbindung mit P-Phasen bilden und so immobilisiert werden. Der Effekt wurde insbesondere für die Elemente Pb, Cd, Zn, Cu, As und Ni erwartet. (Desogus et al. 2013, S. 48; Bolan et al. 2014, S. 150; Chen et al. 2003, S. 94; Melamed et al. 2003, S. 118; Bolan et al. 1999, S. 452; Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen 2008, S. 3-4; Cui et al. 2017, S. 1)

4.2 pH-Werte

Während der Durchführung der Schüttelversuche wurden die pH-Werte der Gießereistäube sowohl vor als auch nach dem Versuch gemessen, um mögliche Veränderungen aufgrund der experimentellen Behandlung zu dokumentieren. Am ersten Tag der Messungen traten jedoch Probleme mit der pH-Sonde auf, die zu unplausiblen Ergebnissen führten. Diese unerwarteten Messwerte ließen sich durch eine Fehlfunktion der Sonde erklären, was die Zuverlässigkeit der an diesem Tag erfassten Daten beeinträchtigte.

Um die Integrität der experimentellen Ergebnisse sicherzustellen, wurde die fehlerhafte pH-Sonde unverzüglich ausgetauscht. Nach dem Austausch der Sonde wurden die pH-Messungen an den folgenden Tagen fortgesetzt. Die Ergebnisse dieser Messungen waren konsistent und plausibel, was auf die korrekte Funktion der neuen Sonde hinweist. Die Daten der nachfolgenden Tage wurden daher für die weitere Analyse herangezogen, während die Ergebnisse des ersten Tages aufgrund der identifizierten technischen Probleme ausgeschlossen wurden.

Tabelle 9: pH-Werte vor Schüttelversuchen

pH-Werte vorher	Kontrollprobe	Kaolin	MinPlus	KH₂PO₄
Durchgang 2	8,100	8,100	12,50	5,900
Durchgang 3	6,570	6,410	12,86	5,570
Mittelwert	7,335	7,255	12,68	5,735
σ	0,765	0,845	0,180	0,165

Quelle: Eigene Darstellung

Tabelle 10: pH-Werte nach Schüttelversuchen

pH-Werte <small>nachher</small>	Kontrollprobe	Kaolin	MinPlus	KH₂PO₄
Durchgang 1	7,080	6,690	12,31	10,66
Durchgang 2	7,860	7,190	12,35	10,76
Durchgang 3	9,470	7,420	13,04	11,25
Mittelwert	8,137	7,100	12,57	10,89
σ	0,995	0,305	0,335	0,258

Quelle: Eigene Darstellung

Während der Durchführung unserer experimentellen Serie wurde eine signifikante Anomalie im pH-Wert der dritten Messung der Kontrollprobe nach der Durchführung der Schüttelversuche festgestellt. Dieser pH-Wert lag um zwei Einheiten höher als der Durchschnitt der ersten beiden Messungen, welcher bei 7,335 lag. Solch ein markanter Anstieg des pH-Wertes war angesichts der stabilen Eluatkonzentrationen über die drei Durchgänge hinweg nicht zu erwarten. Normalerweise würde ein derartiger Anstieg im pH-Wert signifikante Veränderungen in der Mobilität der analysierten Elemente bewirken, was sich in den Konzentrationen widerspiegeln sollte. Da solche Unterschiede jedoch nicht beobachtet wurden, lässt dies einen direkten Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und den Eluatkonzentrationen in diesem Fall unwahrscheinlich erscheinen. Zusätzliche Überprüfungen der Funktionsfähigkeit der verwendeten pH-Sonde durch parallele Messungen an anderen Proben, die zeitgleich und mit demselben Gerät durchgeführt wurden, ergaben plausible Ergebnisse. Diese Beobachtungen schließen eine technische Fehlfunktion der pH-Sonde als Ursache für die abweichenden pH-Werte aus. Vor diesem Hintergrund ist zu schlussfolgern, dass die unerwartet hohe pH-Messung in der dritten Probe sehr wahrscheinlich auf einen Messfehler zurückzuführen ist.

4.2.1 Kontrollprobe

Die Untersuchung des pH-Wertes der Kontrollprobe nach den Schüttelversuchen und nach Ausschluss der unplausiblen dritten Messung zeigte einen leichten Anstieg um 1,202 auf 8,137, womit sich die Probe im leicht alkalischen Bereich befand.

4.2.2 Kaolin

Die pH-Wert-Messungen vor den Versuchen der mit Kaolin angereicherten Proben wiesen eine signifikante Differenz von 1,690 auf. Auch hier wird eine Messungenauigkeit als Grund vermutet. Der Mittelwert des pH-Wertes vor den Versuchen betrug 7,225 mit einer Standardabweichung von 0,845, während er nach den Versuchen bei 7,100 mit einer Standardabweichung von 0,305 lag. In der Gegenüberstellung mit der Kontrollprobe lässt sich eine leichte Absenkung feststellen.

4.2.3 MinPlus

Die Messungen der mit MinPlus behandelten Proben ergaben vor den Versuchen einen Mittelwert von 12,68 und nach den Versuchen einen Mittelwert von 12,57. Angesichts der geringen Standardabweichungen von 0,180 und 0,335 sind diese Werte als konstant zu betrachten. Die erwartete Erhöhung im Gegensatz zur Kontrollprobe konnte verzeichnet werden.

4.2.4 KH₂PO₄

Im Gegensatz dazu zeigte der pH-Wert der mit KH₂PO₄ behandelten Proben vor den Versuchen einen Wert von 5,735 mit einer Standardabweichung von 0,165 und nach den Versuchen einen signifikanten Anstieg auf 10,89 mit einer Standardabweichung von 0,258. Dieser Anstieg um 5,155 ist bemerkenswert und deutet auf eine deutliche Veränderung des pH-Wertes als Folge der Elution hin. Die zu erwartende Absenkung des pH-Wertes gegenüber der Kontrollprobe konnte nicht bestätigt werden. Stattdessen wurde eine Erhöhung festgestellt.

4.3 Kontrollprobe

Die meisten Schwermetallkonzentrationen der Kontrollprobe lagen unterhalb der Nachweisgrenze. Zu diesen Schwermetallen zählten Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Hg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Sb, Sn, Ta, Tl und Zn.

Die Tabelle 11 präsentiert die Mittelwerte und Standardabweichungen (σ) der Schwermetallkonzentrationen der Kontrollprobe, wobei alle Ergebnisse, bei denen mindestens ein Wert unterhalb der Nachweisgrenze lag, fett markiert sind. Einzig die Schwermetalle Hf, V und W wiesen Konzentrationen auf, die zumindest teilweise oberhalb der Nachweisgrenze lagen. bei Hf lag ein Wert unter dem LOD von 0,035 mg/l, die anderen beiden mit 0,048 mg/l und 0,041 mg/l, was darauf hinweist, dass die Konzentration unter 0,041 mg/l lag. Der Mittelwert von V lag bei 0,111 mg/l und der von W bei 0,315 mg/l. Die exakten Messreihen sind dem Anhang A zu entnehmen.

Im Rahmen der weiteren Berechnungen wurden die LOD-Werte, wie im Methodikteil beschrieben, durch LOD/2 ersetzt. Ebenso wurden die Standardabweichungen in Übereinstimmung mit der im Methodikteil beschriebenen Vorgehensweise für die Messreihen berechnet.

Tabelle 11: Ergebnisse der Schwermetallkonzentrationen in der Kontrollprobe (Angabe in mg/l)

Element	Ag	As	Bi	Cd	Co
Mittelwert	0,135	0,215	0,048	0,005	0,010
σ	0,135	0,215	0,038	0,005	0,010

Element	Cr	Cu	Fe	Ge	Hf
Mittelwert	0,010	0,025	0,012	0,089	0,035
σ	0,010	0,025	0,012	0,089	0,013

Element	Hg	Mn	Mo	Nb	Ni
Mittelwert	0,485	0,005	0,040	0,095	0,052
σ	0,485	0,005	0,040	0,094	0,052

Element	Pb	Re	Sb	Sn	Ta
Mittelwert	0,038	0,011	0,089	3,530	0,020
σ	0,038	0,011	0,089	3,528	0,020

Element	Tl	V	W	Zn
Mittelwert	0,200	0,111	0,315	0,017
σ	0,200	0,002	0,036	0,017

Quelle: Eigene Darstellung

Diese Resultate sind insbesondere im Hinblick auf die Elemente Pb, Cd und Cu bemerkenswert, da von diesen bekannt war, dass sie im Feststoff in sehr hoher Konzentration vorlagen. Dass sie im Eluat nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen wurden, ist ein unerwartetes Ergebnis, das im Diskussionsteil dieser Arbeit näher erörtert wird.

4.4 Kaolin

In Anlehnung an die Ergebnisse der Literatur war für die Elemente Pb, Zn und Cd eine Immobilisierung bei Anwendung des Additivs Kaolin zu erwarten. Da diese jedoch bereits in der Kontrollprobe unter der Nachweisgrenze lagen, konnte dies nicht verzeichnet werden. Die zu erwartende pH-Erhöhung konnte nicht festgestellt werden.

Eine Überprüfung der statistischen Relevanz mittels des t-Tests ergab, dass für Kaolin keine signifikant abweichenden Werte im Vergleich zur Kontrollprobe nachweisbar waren.

4.4.1 Schwermetalle

Die Ergebnisse der Schwermetallmessungen sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Die Werte, die unterhalb der Nachweisgrenze lagen, sind zur besseren Übersicht fett hervorgehoben.

Tabelle 12: Ergebnisse Schwermetallkonzentrationen der mit Kaolin angereicherten Proben (Angabe in mg/l)

	Element	Ag	As	Bi	Cd	Co
Mittelwert	Kontrollprobe	0,135	0,215	0,048	0,005	0,010
	Kaolin	0,135	0,215	0,033	0,005	0,010
σ	Kontrollprobe	0,135	0,215	0,038	0,005	0,010
	Kaolin	0,135	0,215	0,035	0,005	0,010
t-Test		0,000	0,000	0,478	0,000	0,000

	Element	Cr	Cu	Fe	Ge	Hf
Mittelwert	Kontrollprobe	0,010	0,025	0,012	0,089	0,035
	Kaolin	0,010	0,025	0,106	0,089	0,017
σ	Kontrollprobe	0,010	0,025	0,012	0,089	0,017
	Kaolin	0,010	0,025	0,123	0,089	0,017
t-Test		0,000	0,000	1,327	0,000	1,263

	Element	Hg	Mn	Mo	Nb	Ni
Mittelwert	Kontrollprobe	0,485	0,005	0,040	0,095	0,052
	Kaolin	0,485	0,005	0,040	0,095	0,052
σ	Kontrollprobe	0,485	0,005	0,040	0,094	0,052
	Kaolin	0,485	0,005	0,040	0,094	0,052
t-Test		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

	Element	Pb	Re	Sb	Sn	Ta
Mittelwert	Kontrollprobe	0,038	0,011	0,089	3,530	0,020
	Kaolin	0,038	0,011	0,089	3,530	0,020
σ	Kontrollprobe	0,038	0,011	0,089	3,528	0,020
	Kaolin	0,038	0,011	0,089	3,528	0,020
t-Test		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

	Element	Tl	V	W	Zn
Mittelwert	Kontrollprobe	0,200	0,111	0,315	0,017
	Kaolin	0,200	0,110	0,326	0,017
σ	Kontrollprobe	0,200	0,002	0,036	0,017
	Kaolin	0,200	0,005	0,017	0,017
t-Test		0,000	0,378	0,465	0,000

Quelle: Eigene Darstellung

Der Schwellenwert aus der t-Verteilungstabelle für ein Signifikanzniveau von 0,05 und vier Freiheitsgrade beträgt 2,776. Da alle beobachteten t-Werte, wie in der Tabelle ersichtlich, unter diesem Grenzwert lagen, kann die Hypothese „Die Mittelwerte der Kontrollprobe und der mit Kaolin angereicherten Probe sind gleich“ nicht verworfen werden. Daher zeigte keiner der Schwermetallwerte einen signifikanten Unterschied im Vergleich zur Kontrollprobe.

Bei den Schwermetallen Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ge, Hg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Sb, Sn, Ta, Tl und Zn lagen sowohl die Messwerte der Kontrollprobe als auch der Probe, welche mit Kaolin angereichert war, unter der Nachweisgrenze.

Für Hf wurde eine leichte Reduktion der Konzentration gemessen. Bei der Kontrollprobe lag der Mittelwert bei 0,035 mg/l mit einem Messwert unter der Nachweisgrenze, während bei der mit Kaolin angereicherten Probe alle Werte < LOD waren, wodurch sich ein Mittelwert von 0,017 mg/l ergab. Mit Standardabweichungen von 0,013 und 0,017 mg/l lag der t-Wert bei 1,263 und somit außerhalb des Signifikanzbereichs.

Für Fe lag der Mittelwert der Kontrollprobe bei 0,012 mg/l, wobei hier alle Werte < LOD waren, die angenommene Standardabweichung betrug ebenfalls 0,012 mg/l. In der mit Kaolin angereicherten Probe lagen zwei Werte über der Nachweisgrenze, es ergab sich ein Mittelwert von 0,106 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,123 mg/l. Der t-Wert lag bei 1,327 womit dieser Unterschied nicht in den Konfidenzbereich von 95 % fiel.

Bei V und W lagen minimale Unterschiede von 0,001 mg/l bei V und 0,011 mg/l bei W auf, welche jedoch aufgrund der t-Werte von 0,378 bei V und 0,465 bei W als nicht signifikant einzustufen waren.

Die Werte von Bi lagen in der mit Kaolin angereicherten Probe alle unter der Nachweisgrenze von 0,067 mg/l, womit sich ein Mittelwert von 0,033 mg/l ergab. In der Kontrollprobe konnte ein Wert von 0,082 mg/l nachgewiesen werden, die weiteren zwei Ergebnisse lagen unter der Nachweisgrenze. So ergab sich ein Wert von 0,048 mg/l in der Kontrollprobe und 0,033 mg/l in der mit Kaolin behandelten Probe. Mit Standardabweichungen von 0,038 mg/l und 0,033 mg/l ergab sich ein t-Wert von 0,488 mg/l, wodurch eine signifikante Abweichung nicht nachgewiesen werden konnte.

4.4.2 Weitere Elemente

Die Konzentrationen der Elemente Al, Be, Na, S, Se und Ti lagen sowohl mit als auch ohne Additiv unter der Nachweisgrenze.

Im Vergleich zur Kontrollprobe zeigten sich für die Elemente B, K und P höhere Konzentrationen. Bei B lag die Konzentration der Kontrollprobe bei 0,424 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,021 mg/l, während die mit Kaolin angereicherte Probe eine Konzentration von 0,428 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,001 mg/l aufwies. Der t-Wert lag hier bei 0,346, was auf keinen signifikanten Unterschied hindeutete.

Bei K betrug die Konzentration der Kontrollprobe 7,227 mg/l mit einer Standardabweichung von 6,657 mg/l, während die mit Kaolin angereicherte Probe eine mittlere Konzentration von 6,666 mg/l mit einer Standardabweichung von 5,670 mg/l zeigte. Der t-Wert betrug 0,111.

Auch bei P konnte keine signifikante Abweichung festgestellt werden, da die Standardabweichungen bei 1,521 mg/l (Kontrollprobe) und 2,029 mg/l (mit Kaolin

angereichert) lagen und die gemessenen Werte bei 2,710 mg/l und 3,375 mg/l, was zu einem t-Wert von 0,454 führte.

Eine Abnahme der Konzentration wurde bei den Elementen Li, Mg, Si, Sr und Zr festgestellt. Bei Zr lagen in Proben mit Additiv alle Messwerte unter der Nachweisgrenze, wodurch ein Mittelwert von 0,135 mg/l ermittelt wurde, während ohne Additiv ein Mittelwert von 0,195 mg/l erreicht wurde, wobei zwei Werte < LOD waren. Die Nachweisgrenze für Zr lag bei 0,275 mg/l. Mit einem t-Wert von 0,501 konnte auch hier kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

Bei Li betragen die mittleren Konzentrationen 9,582 mg/l in der Kontrollprobe und 5,109 mg/l in der mit Kaolin angereicherten Probe, wobei die Standardabweichungen bei 4,163 mg/l und 1,817 mg/l lagen. Der t-Wert lag bei 1,706.

Der t-Wert für Mg betrug 0,986, wobei die mittleren Konzentrationen 4,286 mg/l in der Kontrollprobe und 3,934 mg/l in der mit Kaolin behandelten Probe betragen. Die Standardabweichungen lagen bei 0,442 mg/l (Kontrollprobe) und 0,432 mg/l.

Bei Si lag der t-Wert bei 2,078, was unter dem Schwellenwert von 2,776 liegt, mit mittleren Konzentrationen von 2,312 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,647 mg/l in der Kontrollprobe und 1,455 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,304 mg/l in der mit Kaolin angereicherten Probe.

Bei Sr ergaben sich mittlere Konzentrationen von 0,050 mg/l in der Kontrollprobe und 0,036 mg/l in der mit Kaolin angereicherten Probe, mit einem t-Wert von 0,658. Die Standardabweichungen lagen bei 0,034 mg/l und 0,014 mg/l. Hier lagen jeweils zwei Werte unter der Nachweisgrenze.

Insgesamt konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen der Kontrollprobe und der mit Kaolin angereicherten Probe festgestellt werden, obwohl die pH-Werte leicht abwichen: 8,137 in der Kontrollprobe und 7,100 in der Probe mit Kaolin.

4.5 MinPlus

Unter Anwendung von MinPlus wurde eine Immobilisierung der Elemente Zn, Cr, Pb, Cd, Cu, und Fe erwartet. Da diese jedoch alle bereits in der Kontrollprobe unter der Nachweisgrenze lagen, konnte diese Minderung der Konzentrationen nicht festgestellt werden.

4.5.1 Schwermetalle

Die Ergebnisse der Schwermetallkonzentrationen sind nachfolgend in Tabelle 13 aufgeführt. Fett gedruckte Werte zeigen an, dass mindestens ein Wert in der entsprechenden Messreihe unter der Nachweisgrenze lag.

Tabelle 13: Ergebnisse Schwermetallkonzentrationen der mit MinPlus angereicherten Proben (Angabe in mg/l)

	Element	Ag	As	Bi	Cd	Co
Mittelwert	Kontrollprobe	0,135	0,215	0,048	0,005	0,010
	MinPlus	0,135	0,215	0,049	0,005	0,010
σ	Kontrollprobe	0,135	0,215	0,038	0,005	0,010
	MinPlus	0,135	0,215	0,039	0,005	0,010
t-Test		0	0	0,061	0	0

	Element	Cr	Cu	Fe	Ge	Hf
Mittelwert	Kontrollprobe	0,010	0,025	0,012	0,089	0,035
	MinPlus	0,010	0,094	0,012	0,089	0,031
σ	Kontrollprobe	0,012	0,025	0,012	0,089	0,013
	MinPlus	0,012	0,016	0,012	0,089	0,018
t-Test		0,000	4,160	0,000	0,000	0,355

	Element	Hg	Mn	Mo	Nb	Ni
Mittelwert	Kontrollprobe	0,485	0,005	0,040	0,095	0,052
	MinPlus	0,485	0,005	0,040	0,094	0,052
σ	Kontrollprobe	0,485	0,005	0,040	0,094	0,052
	MinPlus	0,485	0,005	0,040	0,094	0,052
t-Test		0,000	0,000	0,000	0,015	0,000

	Element	Pb	Re	Sb	Sn	Ta
Mittelwert	Kontrollprobe	0,038	0,011	0,089	3,530	0,020
	MinPlus	0,038	0,023	0,089	3,528	0,020
σ	Kontrollprobe	0,038	0,011	0,089	3,528	0,020
	MinPlus	0,038	0,014	0,089	3,528	0,020
t-Test		0,000	1,196	0,000	0,001	0,000

	Element	Tl	V	W	Zn
Mittelwert	Kontrollprobe	0,200	0,111	0,315	0,017
	MinPlus	0,200	0,116	0,338	0,017
σ	Kontrollprobe	0,200	0,002	0,036	0,017
	MinPlus	0,200	0,004	0,018	0,017
t-Test		0,000	1,910	0,995	0,000

Quelle: Eigene Darstellung

Die statistisch relevanten Unterschiede zwischen der mit MinPlus behandelten Probe und der Kontrollprobe beschränkten sich auf Cu, dessen Konzentration erhöht war. Dies war überraschend, da die erwartete Wirkung von MinPlus eine Reduktion der Cu-Konzentration impliziert hätte.

Die Konzentrationen der Schwermetalle Ag, As, Cd, Co, Cr, Fe, Ge, Hg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Sn, Ta, Tl und Zn lagen in beiden Messreihen unter der Nachweisgrenze.

Für Bi, Re, V und W konnten leichte Freisetzungen gemessen werden, welche aufgrund ihrer Standardabweichungen und der daraus resultierenden t-Werte nicht statistisch relevant waren. Für Cu konnte dagegen eine statistisch relevante Freisetzung beobachtet werden.

Bei Bi lag die in der Kontrollprobe gemessene Konzentration bei 0,048 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,038 mg/l. In der mit MinPlus angereicherten Probe lag der Mittelwert bei 0,049 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,039 mg/l, wobei jeweils zwei Werte < LOD waren. Der daraus resultierende t-Wert lag bei 0,061 und lag somit unter dem Schwellenwert von 2,776, weshalb von einer Signifikanz nicht ausgegangen werden konnte.

Bei Re lag der Mittelwert der Kontrollprobe bei 0,011 mg/l, wobei alle Messwerte unter der Nachweisgrenze lagen, jener der mit MinPlus angereicherten Probe bei 0,023 mg/l mit einem Wert unter der Nachweisgrenze. Die Standardabweichungen lagen bei 0,011 bzw. 0,014 mg/l, wodurch sich ein t-Wert von 1,196 ergab. Auch dieser befand sich unter dem Schwellenwert für 95 %ige Konfidenz.

Im Fall von V lagen die Mittelwerte bei 0,111 mg/l in der Kontrollprobe und 0,116 mg/l in der mit MinPlus angereicherten Probe mit Standardabweichungen von 0,002 mg/l und 0,004 mg/l. Der t-Wert lag bei 1,910 und somit ebenfalls nicht im Konfidenzbereich.

Auch W lag mit einem t-Wert von 0,994, resultierend aus Mittelwerten von 0,315 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,036 mg/l in der Kontrollprobe und 0,338 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,018 mg/l, nicht im statistisch signifikanten Bereich.

Bei Cu lagen alle Konzentrationen der Kontrollprobe unter der Nachweisgrenze von 0,049 mg/l woraus sich ein Mittelwert von 0,025 mg/l und eine Standardabweichung von 0,024 mg/l ergab. In der mit MinPlus angereicherten Probe lag der Mittelwert bei 0,094 mg/l und die Standardabweichung von 0,016 mg/l, wobei alle Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze lagen. Der t-Wert lag bei 4,160 und damit über dem Schwellenwert von 2,776. Hier war also eine statistisch relevante Freisetzung um 285 % zu beobachten. Dies ist insbesondere auffällig, da für Kupfer eine Immobilisierung durch MinPlus erwartet wurde.

Eine leichte Immobilisierung war bei Hf mit Mittelwerten von 0,035 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,013 mg/l in der Kontrollprobe, wobei ein Wert unter der Nachweisgrenze lag und 0,031 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,018 mg/l in der angereicherten Probe mit einem Wert < LOD. Der t-Wert lag mit 0,355 unter dem

Schwellenwert des Signifikanzbereichs, weshalb hier nicht von Signifikanz ausgegangen werden konnte.

4.5.2 Weitere Elemente

Es waren relevante Erhöhungen der Konzentrationen von Al, Ba, Ca, S, Sr und Zr zu verzeichnen.

Bei Al lagen die Konzentrationen der Kontrollprobe aller Durchgänge unter der Messgrenze von 0,073 mg/l wodurch sich ein Mittelwert von 0,037 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,037 mg/l ergab. Bei den Proben mit MinPlus lag der Mittelwert bei 0,730 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,075 mg/l. Daraus ergab sich ein t-Wert von 14,36, was innerhalb des Signifikanzbereichs lag. Es war ein prozentualer Anstieg um 1986 % zu verzeichnen.

Bei Ba lag der Mittelwert der Konzentrationen der Kontrollprobe bei 0,037 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,008 mg/l. Bei der mit MinPlus angereicherten Probe ergab sich ein deutlich erhöhter Mittelwert von 1,551 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,088 mg/l. Der ermittelte t-Wert von 29,82 liegt deutlich im Signifikanzbereich, was auf einen statistisch signifikanten Unterschied hinweist. Es wurde eine prozentuale Erhöhung der Ba-konzentration um 4072 % verzeichnet.

Bei Ca wurden signifikante Unterschiede zwischen der Kontrollprobe und der mit MinPlus behandelten Probe festgestellt. Der Mittelwert für die Kontrollprobe lag bei 1,743 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,242 mg/l. Im Vergleich dazu zeigte die mit MinPlus angereicherte Probe einen deutlich erhöhten Mittelwert von 209,6 mg/l bei einer Standardabweichung von 16,65 mg/l. Der berechnete t-Wert von 21,63 lag weit über dem kritischen Schwellenwert, was auf einen statistisch signifikanten Unterschied von 11929 % zwischen den beiden Proben hinwies.

Bei der Untersuchung des Elements S zeigten sich deutliche Unterschiede in den Konzentrationen zwischen der Kontrollprobe und der Probe, die mit dem Additiv MinPlus behandelt wurde. Der Mittelwert der Schwefelkonzentration in der Kontrollprobe betrug 3,490 mg/l mit einer Standardabweichung von 3,489 mg/l. Im Vergleich dazu wies die mit MinPlus angereicherte Probe einen erheblich höheren Mittelwert von 26,43 mg/l auf, bei einer Standardabweichung von 4,810 mg/l. Der errechnete t-Wert von 6,687 wies auf einen statistisch signifikanten Unterschied zwischen den beiden Gruppen hin.

In der Analyse von Sr zeigte sich eine markante Veränderung zwischen den Proben. Die Kontrollprobe wies einen Mittelwert von 0,050 mg/l auf, mit einer geringen Standardabweichung von 0,034 mg/l. Die mit MinPlus behandelte Probe hingegen erzielte einen Mittelwert von 4,365 mg/l, bei einer deutlich höheren Standardabweichung von

0,425 mg/l. Der signifikante t-Wert von 17,55 weist darauf hin, dass dieser Unterschied statistisch hoch signifikant ist. Die enorme Steigerung der Sr-Konzentration in der mit MinPlus angereicherten Probe im Vergleich zur Kontrollprobe stellte eine prozentuale Zunahme von 8643 % dar.

Bei der Untersuchung des Elements Zr wurden signifikante Unterschiede zwischen der Kontrollprobe und der mit dem Additiv MinPlus angereicherten Probe festgestellt. Die Konzentration von Zr in der Kontrollprobe lag bei 0,195 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,155 mg/l. Im Gegensatz dazu zeigte die mit MinPlus angereicherte Probe einen stark erhöhten Mittelwert von 10,88 mg/l, begleitet von einer Standardabweichung von 1,423 mg/l. Der errechnete t-Wert von 12,85 signalisiert einen statistisch signifikanten Unterschied zwischen den beiden Proben. Die Zunahme der Zr-Konzentration in der mit MinPlus behandelten Probe im Vergleich zur Kontrollprobe um 5448 % illustrierte eine markante Erhöhung der Zr-Verfügbarkeit.

Bei K, Li und P gab es Erhöhungen, die nicht statistisch signifikant waren. Während bei Kalium eine Steigerung der Mittelwerte von 7,227 mg/l auf 29,42 mg/l zu verzeichnen war, lagen die Standardabweichungen bei 6,657 mg/l und 20,70 mg/l, woraus sich ein t-Wert von 1,768 ergab. Trotz des hohen Anstiegs war dieses Ergebnis also nicht relevant, da die Messwerte der mit MinPlus angereicherten Proben zwischen 58,70 mg/l und 14,26 mg/l lag.

Bei Li lagen die Mittelwerte bei 9,582 mg/l der Kontrollproben und 14,83 mg/l bei den mit Additiven angereicherten Proben. Die Standardabweichungen lagen bei 4,163 mg/l und 3,481 mg/l mit einem t-Wert von 1,674.

Im Fall von P war ein Anstieg von 2,710 mg/l auf 8,995 mg/l in der mit MinPlus angereicherten Probe zu verzeichnen mit Standardabweichungen von 1,521 mg/l und 8,651 mg/l. Die große Standardabweichung der mit MinPlus angereicherten Proben resultierte aus den Schwankungen zwischen 1,924 mg/l und 21,18 mg/l. Der zugehörige t-Wert lag bei 1,239 und damit nicht im Signifikanzbereich.

Für B und Mg war eine statistisch relevante Minderung der Konzentrationen zu verzeichnen, während die Minderung bei Si nicht relevant war.

Bei der Untersuchung des Elements B zeigte sich eine deutliche Reduktion der Konzentrationen beim Vergleich der Kontrollprobe mit der mit MinPlus behandelten Probe. Der Mittelwert für B in der Kontrollprobe lag bei 0,424 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,021 mg/l. Für die mit MinPlus angereicherte Probe fiel der Mittelwert auf 0,011 mg/l, wobei alle Werte unter der Nachweisgrenze lagen. Die zugehörige Standardabweichung betrug 0,011 mg/l. Der ermittelte t-Wert von 30,14

unterstreicht einen statistisch hochsignifikanten Unterschied zwischen den Proben. Dies reflektierte eine beträchtliche Minderung der B-Konzentration um 97 % in der mit MinPlus behandelten Probe im Vergleich zur Kontrollprobe.

In der Analyse von Mg wurden signifikante Unterschiede zwischen der Kontrollprobe und der Probe festgestellt, die mit dem Additiv MinPlus behandelt wurde. Der Mittelwert für Mg in der Kontrollprobe betrug 4,286 mg/l, mit einer Standardabweichung von 0,441 mg/l. Im starken Kontrast dazu zeigte die mit MinPlus behandelte Probe einen erheblich reduzierten Mittelwert von nur 0,221 mg/l, bei einer sehr geringen Standardabweichung von 0,014 mg/l. Der berechnete t-Wert von 15,93 bestätigte einen statistisch signifikanten Unterschied zwischen den beiden Proben. Diese Ergebnisse verdeutlichten eine Reduktion der Mg-Konzentration um 95 % in der mit MinPlus angereicherten Probe im Vergleich zur Kontrollprobe.

4.6 KH_2PO_4

Durch die Anwendung von KH_2PO_4 wurde eine Immobilisierung der Schwermetalle Elemente Pb, Cd, Zn, Cu, As und Ni erwartet. Auch hier konnte diese auf Grund der zu geringen Nachweisgrenzen nicht nachgewiesen werden. Entgegen den Erwartungen wurde Ni jedoch freigesetzt.

4.6.1 Schwermetalle

Die Ergebnisse der Schwermetallkonzentrationen sind in Tabelle 14 dargestellt. Fett gedruckte Werte bedeuten, dass mindestens ein Wert der jeweiligen Messreihe unter der Nachweisgrenze lag.

Tabelle 14: Ergebnisse Schwermetallkonzentrationen der mit KH₂PO₄ angereicherten Proben (Angabe in mg/l)

	Element	Ag	As	Bi	Cd	Co
Mittelwert	Kontrollprobe	0,135	0,215	0,048	0,005	0,010
	KH ₂ PO ₄	0,135	0,215	0,047	0,005	0,010
σ	Kontrollprobe	0,135	0,215	0,038	0,005	0,010
	KH ₂ PO ₄	0,135	0,215	0,038	0,005	0,010
t-Test		0,000	0,000	0,005	0,000	0,000

	Element	Cr	Cu	Fe	Ge	Hf
Mittelwert	Kontrollprobe	0,010	0,025	0,012	0,089	0,035
	KH ₂ PO ₄	0,010	0,025	0,087	0,089	0,017
σ	Kontrollprobe	0,010	0,025	0,012	0,089	0,013
	KH ₂ PO ₄	0,010	0,025	0,091	0,089	0,017
t-Test		0,000	0,023	1,440	0,000	1,430

	Element	Hg	Mn	Mo	Nb	Ni
Mittelwert	Kontrollprobe	0,485	0,005	0,040	0,095	0,052
	KH ₂ PO ₄	0,485	0,005	0,467	0,095	0,331
σ	Kontrollprobe	0,485	0,005	0,040	0,094	0,052
	KH ₂ PO ₄	0,485	0,005	0,046	0,094	0,044
t-Test		0,000	0,000	12,165	0,000	7,147

	Element	Pb	Re	Sb	Sn	Ta
Mittelwert	Kontrollprobe	0,038	0,011	0,089	3,530	0,020
	KH ₂ PO ₄	0,038	0,011	0,312	3,530	0,020
σ	Kontrollprobe	0,038	0,011	0,089	3,528	0,020
	KH ₂ PO ₄	0,038	0,011	0,200	3,528	0,020
t-Test		0,000	0,000	1,766	0,000	0,000

	Element	Tl	V	W	Zn
Mittelwert	Kontrollprobe	0,200	0,111	0,315	0,017
	KH ₂ PO ₄	0,200	0,110	0,985	0,017
σ	Kontrollprobe	0,200	0,002	0,036	0,017
	KH ₂ PO ₄	0,200	0,006	0,051	0,017
t-Test		0,000	0,269	18,76	0,000

Quelle: Eigene Darstellung

Bei den Schwermetallen Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ge, Hg, Mn, Nb, Pb, Re, Sn, Ta und Tl lagen die Ergebnisse aller Konzentrationen sowohl mit als ohne Behandlung mit dem Additiv KH₂PO₄ unter den jeweiligen Nachweisgrenzen.

Bei Bi, Fe und Sb wurden erhöhte Konzentrationen gemessen, welche aufgrund ihres t-Werts jedoch nicht relevant waren.

Bei der Untersuchung des Elements Bi wurden die Konzentrationen in der Kontrollprobe und der mit KH₂PO₄ angereicherten Probe verglichen. Der Mittelwert für Bi in der Kontrollprobe betrug 0,048 mg/l, mit einer angenommenen Standardabweichung von 0,038 mg/l. Ähnlich dazu lag der Mittelwert in der mit KH₂PO₄ angereicherten Probe bei 0,047

mg/l, ebenfalls mit einer angenommenen Standardabweichung von 0,038 mg/l. Bei beiden Messreihen lagen je zwei Werte unter der Nachweisgrenze. Der berechnete t-Wert von 0,005 zeigt, dass der Unterschied zwischen den beiden Proben nicht statistisch signifikant war.

In der Untersuchung von Fe lagen bei der Kontrollprobe alle Werte unter der Nachweisgrenze, wodurch sich ein Mittelwert von 0,012 mg/l ergab, mit einer Standardabweichung von 0,012 mg/l. In der mit KH_2PO_4 behandelten Probe wurde ein höherer Mittelwert von 0,087 mg/l erreicht, wobei ein Wert unter der Nachweisgrenze lag. Die Standardabweichung in der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe war mit 0,091 mg/l höher. Der berechnete t-Wert von 1,440 zeigt, dass der Unterschied in den Eisenkonzentrationen zwischen der Kontrollprobe und der mit KH_2PO_4 behandelten Probe statistisch nicht signifikant war.

Bei der Analyse des Elements Sb wurden unterschiedliche Konzentrationen in der Kontrollprobe und in der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe beobachtet. In der Kontrollprobe lagen alle Werte unter der Nachweisgrenze, was zu einem angenommenen Mittelwert von 0,089 mg/l führte, mit einer gleich hohen Standardabweichung von 0,089 mg/l. In der Probe, die mit KH_2PO_4 angereichert wurde, ergab sich ein höherer Mittelwert von 0,312 mg/l, wobei auch hier ein Wert unter der Nachweisgrenze lag. Die Standardabweichung in dieser Probe betrug 0,200 mg/l. Der ermittelte t-Wert von 1,766 wies darauf hin, dass der Unterschied in den Sb-Konzentrationen zwischen der Kontrollprobe und der mit KH_2PO_4 behandelten Probe statistisch nicht signifikant war.

Für Mo, Ni und W wurden höhere Konzentrationen als in der Kontrollprobe gemessen, welche im Signifikanzbereich lagen.

Bei der Untersuchung des Elements Mo wurden signifikante Unterschiede zwischen der Kontrollprobe und der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe festgestellt. In der Kontrollprobe lagen alle Werte unter der Nachweisgrenze, was zu einem angenommenen Mittelwert von 0,040 mg/l führte, mit einer Standardabweichung von ebenfalls 0,040 mg/l. Demgegenüber zeigte die mit KH_2PO_4 angereicherte Probe deutlich höhere Konzentrationen mit einem Mittelwert von 0,467 mg/l und einer Standardabweichung von 0,046 mg/l. Der errechnete t-Wert von 12,17 ist statistisch signifikant und bestätigt einen bedeutenden Unterschied in den Mo-Konzentrationen zwischen der Kontrollprobe und der mit KH_2PO_4 behandelten Probe. Dies deutet darauf hin, dass KH_2PO_4 die Verfügbarkeit von Mo in den Proben signifikant um 1073 % erhöht hat.

In der Untersuchung des Elements Ni zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen der Kontrollprobe und der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe. Für die Kontrollprobe, bei der alle Messwerte unter der Nachweisgrenze lagen, wurde ein Mittelwert von 0,052 mg/l

angenommen, mit einer Standardabweichung von 0,052 mg/l. Im Gegensatz dazu wies die mit KH_2PO_4 angereicherte Probe einen wesentlich höheren Mittelwert von 0,331 mg/l auf, bei einer geringfügig niedrigeren Standardabweichung von 0,044 mg/l. Der ermittelte t-Wert von 18,76 ist statistisch signifikant und zeigte einen deutlichen Unterschied von 540 % zwischen den beiden Gruppen auf.

Bei der Analyse des Elements W ergaben sich markante Unterschiede in den gemessenen Konzentrationen zwischen der Kontrollprobe und der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe. Die Kontrollprobe zeigte einen Mittelwert von 0,315 mg/l und eine Standardabweichung von 0,036 mg/l. Im Vergleich dazu wies die mit KH_2PO_4 angereicherte Probe einen deutlich erhöhten Mittelwert von 0,985 mg/l auf, mit einer Standardabweichung von 0,051 mg/l. Der t-Wert von 7,147 zeigt eine statistisch signifikante Differenz zwischen den beiden Proben an. Dies belegt die Wirkung von KH_2PO_4 auf die Erhöhung der W-Konzentration, was durch eine prozentuale Zunahme von 213 % weiter hervorgehoben wurde.

Für die Elemente Hf und V wurden Minderungen ermittelt, die jedoch statistisch nicht relevant waren.

Bei der Untersuchung von Hf wurden die Konzentrationen in einer Kontrollprobe und einer mit KH_2PO_4 behandelten Probe analysiert. In der Kontrollprobe war nur ein Wert unter der Nachweisgrenze, was zu einem Mittelwert von 0,035 mg/l führte, mit einer Standardabweichung von 0,013 mg/l. Für die mit KH_2PO_4 angereicherte Probe lagen alle Werte unter der Nachweisgrenze, was einen niedrigeren angenommenen Mittelwert von 0,017 mg/l zur Folge hatte, mit einer leicht höheren Standardabweichung von 0,017 mg/l. Der errechnete t-Wert von 1,430 zeigt, dass der Unterschied in den Hf-Konzentrationen zwischen der Kontrollprobe und der KH_2PO_4 behandelten Probe statistisch nicht signifikant ist. Dies deutete darauf hin, dass die Behandlung mit KH_2PO_4 unter den gegebenen Bedingungen keinen statistisch nachweisbaren Einfluss auf die Konzentration von Hf in den Proben hatte.

Bei der Untersuchung von V wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen der Kontrollprobe und der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe festgestellt. Die Konzentrationen beider Proben lagen in allen drei Durchgängen über der Nachweisgrenze. Die Kontrollprobe zeigte einen Mittelwert von 0,111 mg/l bei einer sehr geringen Standardabweichung von 0,002 mg/l. Die mit KH_2PO_4 behandelte Probe wies einen ähnlich niedrigen Mittelwert von 0,110 mg/l auf, jedoch mit einer etwas höheren Standardabweichung von 0,006 mg/l. Der berechnete t-Wert von 0,269 ist statistisch nicht signifikant, was darauf hinwies, dass zwischen den V-Konzentrationen der beiden Proben kein relevanter Unterschied bestand.

4.6.2 Weitere Elemente

Relevante Konzentrationserhöhungen wurden für die Elemente G, K, P, S und Si ermittelt.

In der Untersuchung des Elements B ergaben sich deutliche Unterschiede zwischen den Borkonzentrationen der Kontrollprobe und der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe. Die Konzentrationen in der Kontrollprobe beliefen sich auf einen Mittelwert von 0,424 mg/l mit einer niedrigen Standardabweichung von 0,021 mg/l. Im Vergleich dazu zeigte die mit KH_2PO_4 angereicherte Probe einen deutlich erhöhten Mittelwert von 2,057 mg/l, wobei die Standardabweichung bei 0,091 mg/l lag. Der ermittelte t-Wert von 30,3 weist auf einen statistisch signifikanten Unterschied zwischen den beiden Proben hin. Diese signifikante Erhöhung der Borkonzentration um 386 % in der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe verdeutlichte die starke Wirkung des Zusatzes auf die Mobilisierung von B.

Bei der Untersuchung des Elements K zeigten sich auffällig starke Unterschiede zwischen den Konzentrationen der Kontrollprobe und der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe. In der Kontrollprobe wurde ein Mittelwert von 7,227 mg/l festgestellt, mit einer Standardabweichung von 6,657 mg/l. Die mit KH_2PO_4 behandelte Probe wies einen außerordentlich hohen Mittelwert von 5521 mg/l auf, bei einer Standardabweichung von 191,7 mg/l. Der berechnete t-Wert von 30,3 ist statistisch signifikant und zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den beiden Proben an. Dies wurde noch durch die enorme prozentuale Erhöhung der Kaliumkonzentration um 76296 % in der KH_2PO_4 behandelten Probe unterstrichen.

Bei der Untersuchung des Elements P ergaben sich markante Unterschiede zwischen der Kontrollprobe und der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe. Die Kontrollprobe zeigte einen Mittelwert von 2,710 mg/l mit einer Standardabweichung von 1,521 mg/l. Demgegenüber verzeichnete die mit KH_2PO_4 angereicherte Probe einen signifikant höheren Mittelwert von 2059 mg/l, bei einer Standardabweichung von 63,09 mg/l. Der berechnete t-Wert von 56,44 ist statistisch hochsignifikant und unterstrich einen erheblichen Unterschied zwischen den beiden Proben mit einer prozentualen Steigerung der P-Konzentration um 75880 %.

Bei der Untersuchung des Elements S wurden signifikante Unterschiede zwischen den Konzentrationen in der Kontrollprobe und der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe festgestellt. In der Kontrollprobe, bei der alle Werte unter der Nachweisgrenze lagen, wurde ein angenommener Mittelwert von 3,490 mg/l festgelegt, mit einer Standardabweichung von 3,489 mg/l. Im Kontrast dazu zeigte die mit KH_2PO_4 behandelte Probe einen dramatisch höheren Mittelwert von 230,4 mg/l und eine Standardabweichung von 11,70 mg/l. Der errechnete t-Wert von 32,19 zeigt einen statistisch hochsignifikanten Unterschied und bestätigte die starke Wirkung von KH_2PO_4 auf die Erhöhung der Schwefelkonzentration um 6501 % in den untersuchten Proben.

In der Analyse des Elements Si wurden deutliche Unterschiede zwischen der Kontrollprobe und der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe beobachtet. Der Mittelwert in der Kontrollprobe lag bei 2,312 mg/l, mit einer Standardabweichung von 0,647 mg/l. Im Vergleich dazu verzeichnete die mit KH_2PO_4 behandelte Probe einen erheblich höheren Mittelwert von 10,93 mg/l, bei einer geringeren Standardabweichung von 0,368 mg/l. Der berechnete t-Wert von 20,07 ist statistisch signifikant und bestätigt einen substantiellen Unterschied in den Siliziumkonzentrationen zwischen den beiden Gruppen. Dieses Ergebnis demonstrierte eine signifikante Steigerung der Si-Konzentration um 373 % in der KH_2PO_4 behandelten Probe im Vergleich zur Kontrollprobe.

Relevante Minderungen der Konzentrationen wurden für die Elemente Ba, Ca und Mg ermittelt.

Bei der Untersuchung von Ba ergaben sich signifikante Unterschiede zwischen der Kontrollprobe und der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe, wobei die Werte der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe alle unter der Nachweisgrenze lagen. In der Kontrollprobe wurde ein Mittelwert von 0,037 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,008 mg/l gemessen. Im Gegensatz dazu zeigte die mit KH_2PO_4 behandelte Probe einen stark reduzierten Mittelwert von 0,005 mg/l und eine Standardabweichung von 0,005 mg/l. Der errechnete t-Wert von 5,963 war statistisch signifikant und bestätigt einen bedeutenden Unterschied in den Ba-Konzentrationen zwischen den beiden Proben. Diese Ergebnisse veranschaulichten eine deutliche Reduktion der Bariumkonzentration um 87 % in der mit KH_2PO_4 behandelten Probe im Vergleich zur Kontrollprobe.

In der Analyse des Elements Ca zeigten sich auffällige Unterschiede zwischen den Konzentrationen in der Kontrollprobe und der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe. Der Mittelwert für Ca in der Kontrollprobe betrug 1,743 mg/l mit einer Standardabweichung von 0,242 mg/l. Bei der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe lag der Mittelwert trotz eines unter der Nachweisgrenze liegenden Werts bei 0,346 mg/l, mit einer fast identischen Standardabweichung von 0,240 mg/l. Der errechnete t-Wert von 7,100 zeigte einen statistisch signifikanten Unterschied und verdeutlichte die deutliche Reduktion der Ca-Konzentration um 80 % in der mit KH_2PO_4 behandelten Probe im Vergleich zur Kontrollprobe.

Bei der Untersuchung von Mg ergaben sich deutliche Unterschiede in den Konzentrationen zwischen der Kontrollprobe und der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe. In der Kontrollprobe lag der Mittelwert bei 4,286 mg/l, unterstützt von einer Standardabweichung von 0,442 mg/l. Im Kontrast dazu zeigte die mit KH_2PO_4 angereicherte Probe einen deutlich reduzierten Mittelwert von 0,589 mg/l, wobei die Standardabweichung bei 0,064 mg/l lag. Der berechnete t-Wert von 14,35 war statistisch signifikant und unterstrich den

bedeutenden Unterschied zwischen den beiden Proben. Diese Daten reflektieren eine erhebliche Reduktion der Mg-Konzentration um 86 % in der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe im Vergleich zur Kontrollprobe.

Die Konzentration von Li lag in der Kontrollprobe bei 9,582 mg/l, während sie in der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe bei 9,026 mg/l lag. Mit Standardabweichungen von 4,163 mg/l der Kontrollprobe und 3,912 mg/l mit KH_2PO_4 und einem t-Wert von 0,169 war diese Konzentrationsminderung jedoch nicht statistisch relevant.

Auch für Sr wurde mit einem t-Wert von 0,984 eine nicht relevante Minderung der Konzentration ermittelt. In der Kontrollprobe lagen bei Sr zwei Werte unter der Nachweisgrenze, wodurch sich ein Mittelwert von 0,050 mg/l und eine Standardabweichung von 0,034 mg/l ergab. In der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe lagen dagegen alle Werte unter der Nachweisgrenze, sodass ein Mittelwert von 0,026 mg/l mit einer Standardabweichung von ebenfalls 0,026 mg/l errechnet wurde.

Mit einem t-Wert von 0,481 handelte es sich auch bei der Konzentrationsänderung von Zr um eine nicht relevante Minderung. Dieser t-Wert ermittelte sich aus dem Mittelwert von 0,195 mg/l der Kontrollprobe, wobei zwei Werte unter der Nachweisgrenze lagen und der Standardabweichung von 0,155 mg/l, sowie dem Mittelwert von 0,137 mg/l mit einer Standardabweichung von ebenfalls 0,137 mg/l der mit KH_2PO_4 angereicherten Probe, bei der alle Werte unter der Nachweisgrenze lagen.

4.7 Vergleichende Analyse

Im Rahmen der Untersuchung wurden drei Additive – Kaolin, MinPlus und KH_2PO_4 – hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf pH-Werte und die Mobilität von Schwermetallen und weiteren Elementen analysiert.

Für die mit Kaolin angereicherten Proben zeigten die Ergebnisse keine signifikanten Veränderungen im Vergleich zur Kontrollprobe. Die pH-Werte wurden durch Kaolin leicht abgesenkt auf 7,100.

Anders verhielt es sich bei den mit dem Additiv MinPlus angereicherten Proben, die eine erhebliche Mobilisierung von Cu aufzeigten, wobei die Konzentration um 285 % auf 0,094 mg/l stieg. Zusätzlich wurden bedeutende Konzentrationserhöhungen für Al, Ba, Ca, S, Sr und Zr festgestellt, während B und Mg signifikante Konzentrationsabnahmen erlebten. Es wurde ein deutlicher Anstieg des pH-Werts auf 12,57 im Vergleich zur Kontrollprobe, bei der der pH-Wert 8,137 betrug, festgestellt.

Die Behandlung mit KH_2PO_4 führte zu signifikanten Veränderungen der Konzentrationen von Schwermetallen wie Mo, Ni und W. Die Konzentrationen von Mo stiegen um 1073 %

auf 0,467 mg/l, die von Ni um 540 % auf 0,331 mg/l und die von W um 213 % auf 0,985 mg/l. Des Weiteren wurden für die Elemente B, K, P, S und Si relevante Erhöhungen beobachtet, während Ba, Ca und Mg signifikante Minderungen erfuhren. Der signifikante Anstieg des pH-Wertes von 5,74 vor den Versuchen auf 10,89 danach ist besonders hervorzuheben. Er unterstreicht die starke Wirkung von KH_2PO_4 auf die Säure-Base-Balance im Kontext der experimentellen Bedingungen. Interessant ist auch der initial niedrige pH-Wert im Vergleich zu der Kontrollprobe und der starke Anstieg nach der Versuchsdurchführung.

4.8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Da viele Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze lagen, sind die Ergebnisse relativ begrenzt ausgefallen. Eine statistisch signifikante Immobilisierung durch Additive konnte nicht beobachtet werden.

Lediglich für Hf konnten minimale Minderungen der Konzentrationen verzeichnet werden, die gemäß den getroffenen Annahmen statistisch jedoch nicht relevant waren. Während bei den Kontrollproben und in den mit MinPlus angereicherten Proben nur ein Wert $< \text{LOD}$ war, waren es mit Kaolin und KH_2PO_4 alle. Dies könnte auf eine mögliche Immobilisierung hinweisen, es könnte sich jedoch auch um Messschwankungen handeln, da die Konzentration von 0,048 mg/l eines Wertes der Kontrollprobe das Maximum der gemessenen Konzentrationen, bei einer Nachweisgrenze von 0,035 mg/l, darstellte.

Mobilisierungen waren für einige Schwermetalle erkenntlich. Cu wurde durch die Behandlung mit MinPlus freigesetzt. Während in der Kontrollprobe alle gemessenen Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,049 mg/l lagen, stiegen sie durch die Behandlung mit MinPlus auf 0,095 mg/l, wobei alle Werte über der Nachweisgrenze lagen.

Durch die Zugabe von KH_2PO_4 wurden Mo, Ni und W mobilisiert. In den Kontrollproben lagen alle Mo-Konzentrationen unter der Nachweisgrenze von 0,080 mg/l. In den mit KH_2PO_4 angereicherten Proben überschritten jedoch alle Werte diese Grenze und ergaben einen Mittelwert von 0,467 mg/l.

Auch Ni wurde durch KH_2PO_4 mobilisiert und bildete einen Mittelwert von 0,331 mg/l, während alle Werte der Kontrollproben unterhalb der Nachweisgrenze von 0,104 mg/l lagen.

Im Fall von W lagen alle Werte in der Kontrollproben oberhalb der Nachweisgrenze, mit einem Mittelwert von 0,315 mg/l. In der mit KH_2PO_4 angereicherten Proben stieg der Mittelwert auf 0,985 mg/l.

Diese Ergebnisse zeigen auf, dass Additive unter bestimmten Bedingungen die Freisetzung von Schwermetallen induzieren können, was in zukünftigen Anwendungen berücksichtigt werden muss.

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die zentralen Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst, kritisch analysiert und diskutiert. Im Folgenden wird erörtert, welche Mechanismen stattgefunden haben könnten und in welchen Bindungsformen die Schwermetalle vorlagen. Im Anschluss erfolgt eine Interpretation der gewonnenen Daten im Kontext bestehender Forschung sowie die Erörterung der sich daraus ergebenden Implikationen.

5.1 Überblick

Die zentrale Erkenntnis der Versuche war, dass bereits in der Kontrollprobe alle Schwermetalle, mit Ausnahme von Hf, V und W, unter der Nachweisgrenze lagen. Dies lässt auf eine starke Immobilisierung dieser Schwermetalle in der Kontrollprobe schließen, insbesondere im Vergleich zu den teilweise hohen Konzentrationen der Metalle Pb, Cr, Cu, Ni und Zn im Feststoff. Dies bedeutet jedoch, dass bezüglich der Immobilisierung durch Additive keine aussagekräftigen Ergebnisse erzielt werden konnten.

Im Folgenden werden mögliche Mechanismen für die Immobilisierung der Schwermetallkonzentration im Eluat der Kontrollprobe gegenüber den Feststoffkonzentrationen sowie die beobachteten statistisch relevanten Freisetzungen von Cu in der mit MinPlus angereicherten Probe sowie von Ni und Mo in der Probe mit KH_2PO_4 erörtert.

Schwermetalle, für die weder im Feststoff noch im Eluat Konzentrationen nachgewiesen wurden, werden an dieser Stelle nicht weiter diskutiert. Ebenso werden Schwermetalle, für die weder EBV-, MVV-TB- noch BBodSchV-Grenzwerte definiert sind, nicht behandelt.

5.2 Analyse und Interpretation der Ergebnisse

Im Folgenden werden die zentralen Ergebnisse für die Kontrollprobe und jedes Additiv detailliert diskutiert und anschließend verglichen.

5.2.1 Kontrollprobe

Es konnte festgestellt werden, dass nahezu alle untersuchten Schwermetalle bereits in der Kontrollprobe des Gießereistaubes nach der Elution unter der Nachweisgrenze lagen. Dies gilt ebenfalls für die Schwermetalle, für die in der EBV, der MVV TB und der BBodSchV Grenzwerte definiert sind, also As, Pb, Cr, Cd, Cu, Hg, Ni, Tl, Zn und Mo. Das einzige Element, für das Messwerte vorlagen, war V. Die Gegenüberstellung der Grenzwerte mit den Werten der Kontrollprobe nach der Elution in Tabelle 15 zeigt, dass die meisten Schwermetallkonzentrationen bereits in der Kontrollprobe hinreichend immobilisiert, d.h.

unter den Grenzwerten lagen. Konzentrationen, die unterhalb der Nachweisgrenze lagen, sind als < LOD-Wert angegeben.

Die Grenzwerte für Eluatkonzentrationen der EBV und der MVV TB wurden bei den Elementen Pb, Cr, Cd, Cu, Hg, Tl, Zn und V für GKOS und GRS eingehalten, da die Nachweisgrenzen bereits unter den gesetzlichen Grenzwerten lagen bzw. im Fall von V die gemessene Konzentration darunter lag. Die Grenzwerte der BBodSchV wurden lediglich für Zn sicher unterschritten, während dies für die übrigen Elemente nicht mit hinreichender Sicherheit angenommen werden kann. Auch die Konzentrationen von As, Mo und Ni lagen unter den jeweiligen Nachweisgrenzen. Die Nachweisgrenze für As betrug 0,429 mg/l, die Grenzwerte der EBV für GRS liegen bei 0,065 mg/l, die der MVV TB bei 0,060 mg/l und die der BBodSchV bei 0,013 mg/l. Somit kann eine Überschreitung nicht ausgeschlossen werden. Für Mo ist lediglich in der MVV TB für GRS ein Grenzwert von 0,055 mg/l definiert, wobei die Nachweisgrenze bei 0,0796 mg/l liegt. Somit kann eine Einhaltung dieses Grenzwertes nicht mit Sicherheit angenommen werden. Die Grenzwerte für Ni liegen bei 0,030 mg/l für GKOS und GRS der EBV, bei 0,150 mg/l der MVV TB für GRS und bei 0,031 mg/l in der BBodSchV. Mit einer Nachweisgrenze von 0,104 mg/l kann lediglich von einer Unterschreitung des Grenzwerts der MVV TB ausgegangen werden.

Tabelle 15: Gegenüberstellung Grenzwerte und Ergebnisse der Kontrollprobe

Element	Einheit	Grenzwerte				BBodSchV	Ergebnisse Kontrollprobe
		EBV		MVV			
		GKOS	GRS	SWS	GRS		
As	mg/l	-	0,065	-	0,060	0,013	< 0,429
Pb	mg/l	0,090	0,090	-	0,200	0,043	< 0,077
Cr	mg/l	0,150	0,110	0,100	0,150	0,019	< 0,024
Cd	mg/l	-	-	-	0,010	0,004	< 0,008
Cu	mg/l	-	0,110	-	0,300	0,041	< 0,049
Hg	mg/l	-	-	-	-	0,000	< 0,970
Ni	mg/l	0,030	0,030	-	0,150	0,031	< 0,104
Tl	mg/l	-	-	-	-	0,000	< 0,401
Zn	mg/l	-	0,160	-	0,600	0,210	< 0,034
Mo	mg/l	-	0,055	-	-	-	< 0,080
V	mg/l	0,055	0,200	0,250	-	-	0,111

Quelle: Eigene Darstellung

Der Grund für diese geringen Eluatkonzentrationen der Schwermetalle könnten die im Gießereistaub enthaltenen Eisenverbindungen in Form von Fe_3O_4 bzw. Fe_2O_3 und FeS sein. Diese Eisenoxide können zur Bildung von Schwermetall-Eisenoxidkomplexen oder, durch Reduzierung des Löslichkeitsproduktes, zur Fällung von Schwermetallen führen. (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen 2008, S. 4-5)

Unter Berücksichtigung der vorliegenden Bedingungen, insbesondere des Vorhandenseins von FeS und organischen Substanzen, die beide als Reduktionsmittel wirken, lässt sich annehmen, dass die Eluate eine eher reduzierende Umgebung aufwiesen.

Die in der Literatur angegebenen Schwermetallkonzentrationen im Eluat von Gießereistäuben aus der Putzerei stimmen wie in Tabelle mit den Messungen überein, da sie größtenteils sehr nahe am LOD-Wert oder darunter liegen. Eine Ausnahme bilden die Konzentrationen von Cu und Zn.

Tabelle 16: Vergleich der Eluatkonzentrationen aus der Literatur mit den Messwerten

Element	Einheit	Putzereistäube (Literatur)	Kontrollprobe
As	mg/l	0,004	< 0,429
Cd	mg/l	0,009	< 0,008
Cr	mg/l	0,020	< 0,024
Cu	mg/l	0,110	< 0,049
Hg	mg/l	-	< 0,970
Mo	mg/l	0,052	< 0,080
Ni	mg/l	0,019	< 0,104
Pb	mg/l	0,105	< 0,077
Tl	mg/l	-	< 0,401
Zn	mg/l	0,081	< 0,034
V	mg/l	-	0,111

Quelle: Eigene Darstellung, basierend auf Daten von Bundesministerium für Justiz 2021b, S. 116; Deutsches Institut für Bautechnik 2023, S. 256-257 und Bundesministerium für Justiz 2021a, S. 23.

5.2.1.1 Eisenoxide in Wasser

In wässrigen Lösungen variiert das Verhalten von Eisenoxiden erheblich mit dem pH-Wert und dem Redoxpotential. Unter reduzierenden Bedingungen sind verschiedene Eisenoxide und Hydroxide stabil, abhängig von den spezifischen pH-Bedingungen.

Bei moderaten pH-Werten von etwa pH 5 bis 7 und unter leicht reduzierenden Bedingungen dominiert typischerweise die Anwesenheit von Fe^{2+} . Fe^{2+} kann sich mit OH^- verbinden, um $Fe(OH)_2$ zu bilden. Diese Verbindung ist in einem neutralen bis leicht alkalischen Milieu stabil. In diesem pH-Bereich kann auch Fe_2O_3 unter leicht reduzierenden Bedingungen stabil sein, solange das Redoxpotential nicht zu stark sinkt.

Wenn der pH-Wert weiter auf 7 bis 10 ansteigt, wird die Bildung von gemischten Eisen(II/III)-oxiden wie Fe_3O_4 begünstigt. Fe_3O_4 ist eine stabile Phase in leicht reduzierenden Umgebungen und neutralen bis leicht alkalischen pH-Werten. In diesem pH-Bereich kann Fe_2O_3 ebenfalls stabil bleiben, solange die Reduktionsbedingungen nicht zu stark sind.

Bei noch höheren pH-Werten (pH 10 bis 14) und unter stärker reduzierenden Bedingungen verschiebt sich das Gleichgewicht weiter zugunsten von Eisen(II)-Verbindungen. Fe_3O_4 sowie $\text{Fe}(\text{OH})_2$ können stabil bleiben.

Während stark oxidierende Bedingungen die Bildung von Eisen(III)-oxiden wie Fe_2O_3 und FeOOH fördern, bleiben diese Verbindungen unter stark reduzierenden Bedingungen instabil. Sie tendieren dazu, zu Fe^{2+} oder $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zurückzukehren, was durch das Pourbaix-Diagramm in Abbildung 12 veranschaulicht wird. (Ning et al. 2015, S. 949-953)

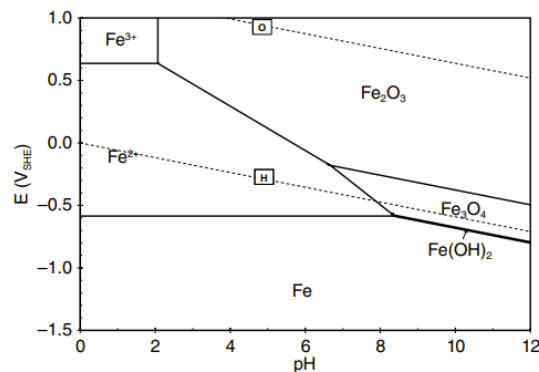


Abbildung 12: Pourbaix Diagramm des Fe-H₂O Systems

Quelle: Ning et al. 2015, S. 949

In einem H₂S-H₂O-Fe-System manifestiert sich bei einem pH-Wert-Spektrum zwischen 6 und 12 eine signifikante Präsenz von FeS, wobei auch Fe_3O_4 in einem geringeren Umfang stabil bleibt und Fe_2O_3 unter leicht reduzierenden Bedingungen beständig bleibt. (Moretti und Neuville 2021, S. 5)

Eisenoxide weisen ein amphoterer Verhalten auf. Dies bedeutet, dass sie im sauren Bereich eine positive Oberflächenladung aufweisen, die etwa ab einem pH-Wert von 6,5 mit zunehmendem pH-Wert stärker negativ wird. (Bondarenko et al. 2021, S. 1-10)

5.2.1.2 Immobilisierungsmechanismen von Cr

Die Analyse des Feststoffs der Gießereistäube ergab einen Gehalt von 377 mg/kg an Cr. Dennoch konnte in sämtlichen Eluaten eine Cr-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze festgestellt werden. Mögliche Gründe hierfür werden im Folgenden erörtert.

Die Immobilisierung von Cr erfolgt durch verschiedene Mechanismen, die in hohem Maße von pH-Wert und Redoxpotential abhängig sind. In der Regel liegt Cr in seiner dreiwertigen (Cr(III)) sowie seiner sechswertigen Form (Cr(VI)) vor. Dabei ist Cr(VI) deutlich toxischer als Cr(III).

In sauren wässrigen Lösungen weisen die Verbindungen von Cr(III) eine hohe Beständigkeit gegen Oxidation und Reduktion auf. Daher reagieren Cr(VI)-Verbindungen zu Cr(III). In neutralen oder leicht alkalischen Lösungen kann Cr(III) als unlösliches $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ausfallen, was die niedrige Cr-Konzentration im Eluat erklären könnte. (Jeřábková et al. 2018, S. 301-302)

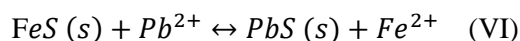
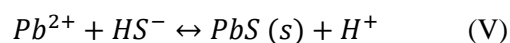
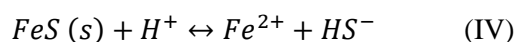
Grundsätzlich könnte Cr(VI) an die Oberfläche von Eisenoxiden adsorbieren und so immobilisiert werden. Wenn die Ionen vor der Adsorption in Form von HCrO_4^- vorlagen, können sie an die positiv geladenen Oberflächen gebunden werden. Allerdings wurde die Affinität von Cr(VI) und Fe_2O_3 nur für pH-Werte $< 6,3$ verzeichnet. Da der pH-Wert in dieser Arbeit bei 7,34 bis 8,14 lag, ist dieser Mechanismus unwahrscheinlich. (Nizamuddin et al. 2019, S. 454)

5.2.1.3 Immobilisierungsmechanismen von Pb

Pb wurde im Feststoff in hoher Konzentration sowohl elementar als auch als PbO_2 nachgewiesen, während im Eluat alle Werte unter der Nachweisgrenze lagen. Mögliche Gründe dafür werden im Folgenden erläutert.

FeS kann als Reduktionsmittel und Adsorptionsmittel für Pb dienen. In reduzierenden Umgebungen wird Pb hauptsächlich als unlösliches PbS ausgefällt, was eine der Hauptreaktionen für die Immobilisierung von Pb darstellt. FeS kann durch die folgenden Mechanismen zur Immobilisierung von Pb beitragen:

Chemische Fällung: (Zhao et al. 2019, S. 115)



Pb kann auch an die Oberfläche von FeS-Partikeln adsorbiert werden, was zur Bildung von stabilen Oberflächenkomplexen führt. Diese Mechanismen wurden in der Literatur durch FTIR- und XRD-Analysen bestätigt, die zeigten, dass sowohl chemische Fällung als auch Oberflächenkomplexierung eine Rolle bei der Pb-Bindung spielen. (Zhao et al. 2019, S. 115)

Auch Eisenoxide, wie Fe_2O_3 und Fe_3O_4 , sind wirksame Materialien zur Immobilisierung von Pb. Bei pH-Werten von 6 bis 12, wie es bei den durchgeführten Versuchen der Fall war, dominieren Pb^{2+} , PbOH^+ und $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$ als freie Pb-Phasen, während in stark alkalischen Milieus (ca. ab pH 12) Pb als $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ oder $\text{Pb}(\text{OH})_2$ vorliegt. Dies deutet darauf hin, dass die Adsorption von Pb an Eisenoxide bei pH-Werten über 6,5 steigt, da die

Oberflächenladungen der Eisenoxide ab diesem Wert negativ werden, was die Adsorption von positiv geladenen Pb-Phasen ermöglicht. (Yoshida et al. 2003, S. 673)

Auch weitere Untersuchungen zeigen, dass Pb eine starke Adsorption an Eisenoxide aufweist, die in der Regel höher als bei anderen Schwermetallen wie Cd, Cu, Ni und Zn ist. (Singh et al. 2021, o.A.)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Immobilisierung von Pb in Gießereistäuben durch die Anwesenheit von FeS und Eisenoxiden effektiv erfolgen kann. Beide Materialien bieten durch verschiedene Mechanismen wie chemische Fällung, und Adsorption eine hohe Effizienz in der Pb-Bindung.

5.2.1.4 Immobilisierungsmechanismen von Cu

Cu wurde im Feststoff mit einer Konzentration von 1057 mg/kg nachgewiesen, im Eluat der Kontrollprobe lag die Konzentration unter der Nachweisgrenze.

In wässrigen Medien liegt Cu hauptsächlich als Cu und Cu^{2+} vor, bei den vorherrschenden Bedingungen kann es auch als Cu_2O ausfallen. (Oh et al. 2006, S. 617) Der wichtigste Mechanismus der Immobilisierung von Cu ist dessen Adsorption. Dabei zeigt sich folgende Reihenfolge der Adsorptionskapazität für Cu: Manganoxide > organische Substanzen > Eisenoxide > Tonminerale. Aufgrund des hohen Anteils an Eisenoxiden in Gießereistäuben wird angenommen, dass diese für die Immobilisierung von freien Cu^{2+} -Ionen verantwortlich sind. (Singh et al. 2021, o.A.; Lin 2019a, S. 27-29)

Cu weist ein Minimum der Konzentration im pH-Wert-Bereich 6 bis 8 auf. Im sauren sowie im alkalischen pH-Bereich verstärkt sich diese. Der pH-Wert des Mediums ist auch ein entscheidender Faktor für die Adsorptionskapazität von Eisenoxiden gegenüber Cu^{2+} . Bei niedrigeren pH-Werten sind die Oberflächen von Eisenoxiden stärker positiv geladen, was die Adsorption von Cu^{2+} -Ionen hemmt. Mit steigendem pH-Wert nimmt die negative Oberflächenladung zu, wodurch die Zahl der verfügbaren Bindungsstellen für Cu^{2+} erhöht wird. (Singh et al. 2021, o.A.)

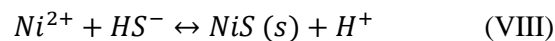
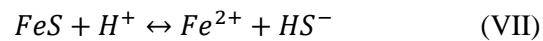
Auch mit FeS kann Cu gut reagieren und so immobilisiert werden. Im Cu-Fe-S System wird von einer Vielzahl von Reaktionsprodukten wie Cu_5FeS_4 oder CuFeS_2 abhängig von den prozentualen Anteilen von Fe, S und Cu berichtet. Die theoretisch mögliche Bildung von CuS und Cu_2S ist unter den gegebenen Bedingungen allerdings eher unwahrscheinlich, da diese Reaktionsprodukte bevorzugt bei sehr geringen Fe-Gehalten entstehen. (Akberdin et al. 2024, S. 363-365)

Insgesamt können freie Cu^{2+} -Ionen gut an die Eisenoxide adsorbieren und der Ausfall in Form von Cu_2O oder Cu_5FeS_4 und CuFeS_2 trägt positiv zur Immobilisierung bei.

Aus dem Pourbaix-Diagramm des NiO-H₂O Systems in Abbildung 14 geht hervor, dass Ni bis zu einem pH-Wert von 9,8 unter (leicht) reduzierenden Bedingungen vor allem als Ni²⁺ vorliegt. Während Ni in üblichen Pourbaix Diagrammen im pH-Bereich von 9 bis ca. 12 als Ni(OH)₂ ausfällt oder als elementares Ni besteht, liegt es laut dem angepassten Diagramm im pH-Bereich von 9,8 bis 10 als NiOH⁺ und ab 10 als HNiO₂⁻ vor.

Die Studie von Barman et al. 2013, S. 240-245 legt nahe, dass die Anwesenheit von Eisenoxiden der wichtigste Einflussfaktor für die Adsorption von Ni ist. Ni²⁺, das bis zu einem pH-Wert von 9,8 vorwiegend vorliegt, kann gut an die negativ geladenen Oberflächen adsorbieren. (Mellis et al. 2004, S. 194)

Auch durch die Reaktion mit FeS wäre eine Immobilisierung möglich, da S einen der wichtigsten Elektronenpaardonatoren für die Komplexbildung mit Ni darstellt. So kann sich NiS nach der folgenden Reaktion bilden und ausfallen. (Wilkin und Beak 2017, S. 20-22; Lin 2019a, S. 30-31)



Insgesamt kann Ni unter den gegebenen Bedingungen gut an Eisenoxide adsorbieren oder durch Reaktion mit FeS NiS bilden.

5.2.1.6 Immobilisierungsmechanismen von Zn

Zn lag im Feststoff vor allem als ZnFe₂O₄ vor, konnte im Eluat jedoch in keiner der Proben nachgewiesen werden.

Die Löslichkeit von ZnFe₂O₄ in wässriger Lösung zeigt einen Anstieg bis zu einem pH-Wert von 10 und eine anschließende Abnahme der Löslichkeit bei höheren pH-Werten. (Zhang et al. 2018, S. 1117)

Im Allgemeinen zeigt Zn ein stark amphoterer Löslichkeitsverhalten. Im sauren Milieu liegt es vor allem als Zn²⁺ vor, während in alkalischer Lösung, ab dem pH-Wert 8, die Bildung von Zn(OH)₂ oder ZnO möglich ist. Im stark alkalischen Milieu löst es sich hingegen als Zn(OH)₃⁻ oder Zn(OH)₄²⁻. (Guo und He 2023, S. 4)

Die übrigen, im neutralen bis leicht alkalischen Milieu weiterhin in geringerem Umfang vorliegenden Zn²⁺-Kationen könnten an die negativ geladenen Eisenoxidoberflächen adsorbieren. Wobei das Adsorptionsvermögen ab einem pH-Wert von 6 jedoch aufgrund des zunehmenden Ausfalls von ZnO und Zn(OH)₂ eingeschränkt ist. (Sattari et al. 2016, S. 6; Bekényiová et al. 2015, S. 63)

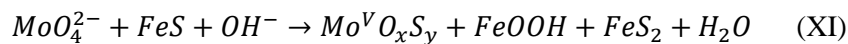
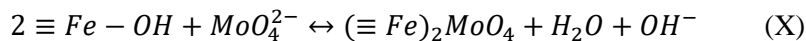
Auch ZnS könnte sich unter reduzierenden Bedingungen durch Reaktion mit FeS bilden, jedoch in geringerer Ausprägung als beispielsweise CuS, was auf die unterschiedlichen Gleichgewichtslöslichkeitskonstanten zurückzuführen ist. (Nduna und Lewis 2014, S. 23)

Insgesamt ist also vermutlich vor allem die Fällung als ZnO oder Zn(OH)₂ der Hauptgrund für die geringen Zn-Konzentrationen der Kontrollprobe.

5.2.1.7 Immobilisierungsmechanismen von Mo

Anders als die meisten anderen Schwermetalle ist Mo in saurer Lösung weniger mobil. In alkalischer Lösung liegt es zumeist als MoO₄²⁻ vor, eine Bindung dieser Phase an Eisenoxide ist unter den Umgebungsbedingungen des Eluats der Kontrollprobe eher unwahrscheinlich.

Eine Adsorption von Mo³⁺-Kationen an Eisenoxide kann bei einem pH-Wert von 8 dennoch stattfinden, wobei die Adsorptionskapazität im sauren Bereich allerdings deutlich höher ist, als im alkalischen Bereich. (Goldberg et al. 2007, S. 246) Unter reduzierenden und basischen Bedingungen kann MoO₄²⁻ mit FeS reagieren und Mo^VO_xS_y oder Fe₂MoO₄ bilden und so ausfallen, allerdings wird unter diesen Bedingungen weniger Mo adsorbiert, als in saurem Milieu. Die möglichen Reaktionsmechanismen sind die folgenden (Lian et al. 2021, S. 8-9):



Bei einem pH-Bereich von ca. 4 bis 10 und unter leicht reduzierenden Bedingungen kann Mo außerdem als MoO₂ ausfallen, wodurch die Eluatkonzentration reduziert wird. (Alloway 2013, S. 528-531) Das Pourbaix Diagramm in Abbildung 15 veranschaulicht die Mo-Phasen in Abhängigkeit des pH-Werts und des Redoxpotentials.

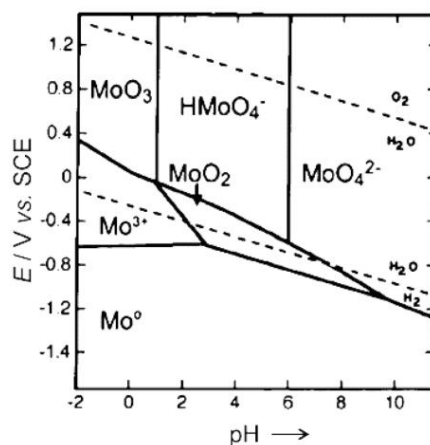


Abbildung 15: Pourbaix Diagramm des Mo-H₂O Systems

Quelle: Fayazi et al. 2024, o.A.

Insgesamt scheint der Ausfall in Form von MoO_2 also der wahrscheinlichste Grund für die geringe Mo-Konzentration im Eluat der Kontrollprobe zu sein, wobei die Reaktion mit FeS positiv zur Immobilisierung beitragen könnte.

5.2.1.8 Immobilisierungsmechanismen von V

Die V Konzentration wurde im Feststoff nicht untersucht, allerdings lagen alle Messwerte über der Nachweisgrenze, weshalb von einem Vorhandensein in den Stäuben ausgegangen werden kann. Die Konzentration lag relativ konstant bei 0,112 mg/l, mögliche Bindungen werden im Folgenden erläutert.

Der pH-Wert des Systems hat einen erheblichen Einfluss auf die chemischen Reaktionen und die Mobilität von V. Ein pH-Wert im alkalischen Bereich begünstigt die Reduktion und Ausfällung von V. Bei pH-Werten ab 5 und in reduzierendem Milieu tendiert V dazu, als schwerlösliche Verbindung in Form von V_2O_3 zu präzipitieren. Auch die Anwesenheit von HV_2O_5^- und VO in geringeren Mengen ist möglich. (Antaño-López et al. 2021, S. 504) Aufgrund der vorliegenden Phasen ist eine Adsorption an Eisenoxide als unwahrscheinlich zu betrachten.

5.2.2 Kaolin

Eine Diskussion über das Additiv Kaolin findet nicht statt, da für die Elemente Pb, Zn und Cd zwar eine Immobilisierung durch Kaolin erwartet wurde, diese jedoch bereits in der Kontrollprobe unter der Nachweisgrenze lagen. Folglich konnten keine Veränderungen festgestellt werden. Auch sonst wurden keine signifikanten Veränderungen durch den Einsatz von Kaolin beobachtet, sodass eine weitergehende Diskussion als obsolet erachtet werden kann.

5.2.3 MinPlus

Die Zugabe von CaCO_3 und CaO erhöht den pH-Wert aufgrund der Auflösung von CaO in Wasser, wobei Ca(OH)_2 gebildet wird, das OH^- in die Lösung freisetzt. Infolge dieses Prozesses steigt der pH-Wert rasch über 12, was auch durch die durchgeführten pH-Messungen bestätigt wird, welche einen pH-Wert von 12,57 ergaben. Die Immobilisierung der Elemente Zn, Cr, Pb, Cd und Cu wurde erwartet, konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, da alle Werte bereits in der Kontrollprobe unter der Nachweisgrenze lagen. (Jo et al. 2023, S. 1-4) Stattdessen wurde eine unerwartete Freisetzung von Cu beobachtet und auch für Mo wurde eine Erhöhung der Eluatkonzentration im Vergleich zur Kontrollprobe verzeichnet, die angesichts der Informationen aus der Literatur plausibel erscheint.

5.2.3.1 Freisetzung von Cu

Cu lag in der Kontrollprobe unter der Nachweisgrenze von 0,049 mg/l. Die Konzentration erhöhte sich durch die Behandlung mit MinPlus auf 0,095 mg/l, befand sich damit jedoch noch unter dem Grenzwert von 0,110 mg/l der EBV, jedoch knapp über der zulässigen Konzentration der BBodSchV von 0,041 mg/l. Bei hohen pH-Werten können sich Metallhydroxide wie $\text{Cu}(\text{OH})_2$ absetzen. Unter sehr alkalischen Bedingungen neigt Cu jedoch dazu, lösliche Hydroxokomplexe wie $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ oder $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ zu bilden, die in Lösung verbleiben. (Cuppert et al. 2006, S. 690; (Alloway 2013, S. 374-375) Alloway 2013, S. 374-375)

In Gegenwart von Eisenoxiden neigt Cu bei niedrigeren pH-Werten von etwa 8 bis 9 dazu, an diese Oxide zu adsorbieren. Bei höheren pH-Werten können die negativ geladenen Hydroxokomplexe des Cu jedoch nicht wirksam an die Eisenoxide adsorbiert werden. (Singh et al. 2021, o.A.) In Anwesenheit von CaCO_3 und pH-Werten über 5 können Eisenoxide zudem selbst Ausfällungen wie $\text{Fe}(\text{CO})_3$ bilden, was die Adsorptionsstellen an Eisenoxiden und Carbonaten weiter beeinträchtigen und die gesamte Adsorptionskapazität für Cu verringern kann. (Jo et al. 2023, S. 2)

Cu_5FeS_4 und Cu_2O bleiben über einen weiten pH-Bereich stabil, was darauf hindeuten könnte, dass der dominierende Mechanismus der Cu-Immobilisierung in der Kontrollprobe die Adsorption von Cu^{2+} war. (Gautier et al. 1998, S. 828)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der hohe pH-Wert, der sich aus der Zugabe von CaCO_3 und CaO in Minplus ergibt, zur Bildung von löslichen Cu-Hydroxokomplexen führt, die die Ausfällung von Cu_2O verhindern und somit mehr Cu in die Lösung freisetzen. Das Vorhandensein von Eisenoxiden und FeS trägt nicht wesentlich zur Cu-Adsorption bei, was wiederum zu einer erhöhten Mobilität des Cu's in der Lösung beiträgt.

5.2.4 KH_2PO_4

Durch den Einsatz von KH_2PO_4 als Additiv wurde eine Immobilisierung der Schwermetalle Pb, Ni, Zn und Cu erwartet, die jedoch nicht beobachtet werden konnte, da alle Elemente bereits in der Kontrollprobe unter der Nachweisgrenze lagen. Entgegen den Erwartungen wurde jedoch Ni freigesetzt und auch für Mo und W wurden Konzentrationserhöhungen in den angereicherten Eluaten gegenüber der Kontrollprobe festgestellt. Auf W wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen, da es für dieses Element keine Grenzwerte in der EBV, MVV TB oder BBodSchV gibt.

Bei der Probe, die mit KH_2PO_4 angereichert wurde, war auffällig, dass der pH-Wert vor den Schüttelversuchen bei 5,735 lag und danach auf 10,89 anstieg. Die Herabsetzung des pH-Werts im Gegensatz zur Kontrollprobe wurde erwartet, der Anstieg auf einen pH-Wert

über 10 dagegen nicht. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann der Titrationskurve von Phosphorsäure, dargestellt in Abbildung 16, entnommen werden.

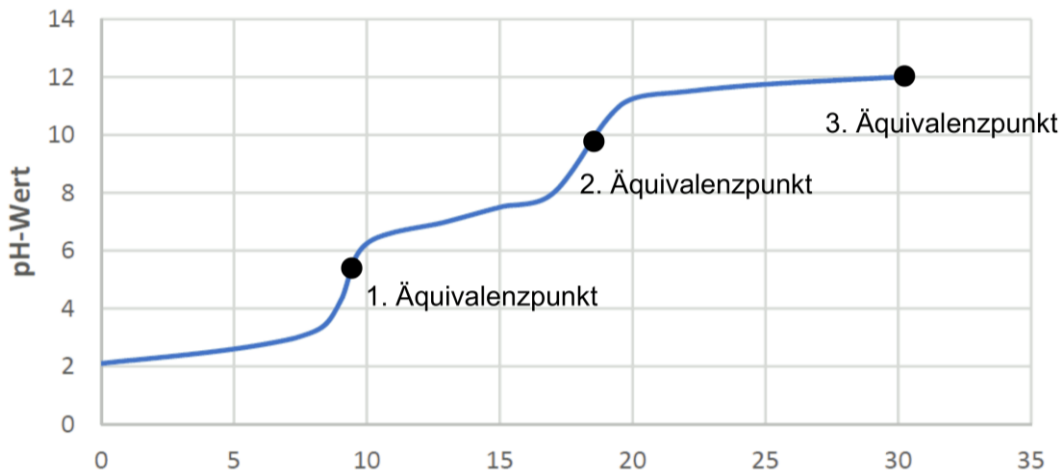


Abbildung 16: Titrationskurve von Phosphorsäure

Quelle: Kaffo 2022, o.A.

Der anfängliche pH-Wert der Probe lag bei 5,735, was darauf hindeutet, dass sich die Lösung im Bereich der zweiten Pufferregion von KH_2PO_4 befand. In diesem pH-Bereich ist eine Mischung aus H_2PO_4^- und H_3PO_4 vorhanden. Nach den Schüttelversuchen stieg der pH-Wert der Lösung erheblich auf 10,89 an.

Phosphorsäure (H_3PO_4) kann mehrstufig Protonen abgeben. H_2PO_4^- kann entweder als Säure fungieren und zu HPO_4^{2-} werden, wodurch der pH-Wert sinkt, oder aber durch Protonierung zur Phosphorsäure werden, wobei der pH-Wert steigt. In der Erläuterung eines ähnlichen Diagramms wird dargestellt, dass H_3PO_4 bis zu dem pH-Wert 2 dominiert, H_2PO_4^- im pH-Bereich zwischen 2 und 7, HPO_4^{2-} zwischen pH 7 und 12 und PO_4^{3-} oberhalb von pH 12.

Das zunächst saure Eluat schlug durch den verstärkten Kontakt mit KH_2PO_4 durch das Schütteln ins basische um, da KH_2PO_4 im sauren Milieu als Base reagiert und H^+ -Ionen aufnimmt (Panov 2013, S. 184-186)

5.2.4.1 Freisetzung von Ni

In der Kontrollprobe lag Ni unter der Nachweisgrenze von 0,104 mg/l, durch die Behandlung mit KH_2PO_4 erhöhte sich die Konzentration auf 0,331 mg/l. Damit wäre die Ni-Konzentration um 0,001 mg/l zu hoch, um die Stäube als Ersatzbaustoff gemäß der EBV einzusetzen. Auch die Grenzwerte der BBodSchV würden überschritten werden.

Wenn Ni in den Gießereistäuben in Form von NiO vorlag, was angesichts der Literatur, in der nur über oxidisch gebundene Schwermetalle in Gießereirestoffen berichtet wird, wahrscheinlich ist, ist das Lösungsverhalten von Ni anders als das von elementarem oder

anderweitig gebundenem Ni. (Martins et al. 2021, S. 23; Nikolajewitsch Nikolajtschuk 2015, o.A.)

Aus der Abbildung 12 geht hervor, dass Ni, wenn es als NiO vorlag, bei dem pH-Wert von 10,890 hauptsächlich als HNiO_2^- vorliegen würde. Dies könnte dazu führen, dass es nicht, wie erwartet, an die Eisenoxide adsorbieren konnte. (Nikolajewitsch Nikolajtschuk 2015, o.A.)

S liegt bei einem pH-Wert von ca. 10 bei einem Redoxpotential von unter -0,3 als HS^- vor, wodurch sich zwar immer noch NiS bilden könnte, allerdings scheint dieser Mechanismus angesichts der Freisetzung eine untergeordnete Rolle gespielt zu haben.

5.2.4.2 Freisetzung von Mo

Durch die Behandlung mit KH_2PO_4 wurde die Mo-Konzentration von unter 0,080 mg/l in der Kontrollprobe auf 0,467 mg/l erhöht. Diese Konzentration überschreitet Grenzwert der EBV für GRS, womit die angereicherten Stäube nicht als Ersatzbaustoff eingesetzt werden dürften.

In der Kontrollprobe fiel es vermutlich als MoS_2 oder MoO_2 aus. Mit steigendem pH-Wert liegt Mo allerdings überwiegend als MoO_4^{2-} vor und fällt ab pH 10 nicht mehr aus und auch eine Adsorption an Eisenoxide findet in diesem pH-Bereich nicht mehr statt. (Goldberg et al. 2007, S. 246)

P kann Mo durch Komplexbildung zu Phosphomolybdat mobilisieren, da es sich hierbei um einen löslichen Komplex handelt. Die Anwesenheit von SO_4^{2-} kann diese Freisetzung verhindern, allerdings ist unklar, ob diese S-Phase im Eluat vorhanden war, da das Redoxpotential nicht gemessen wurde. (Alloway 2013, S. 530) HS^- dominiert bis zu einem Redoxpotential von -0,3. Aufgrund der bereits erläuterten Bedingungen ist davon auszugehen, dass diese Phase in höheren Konzentrationen als SO_4^{2-} vorlag. (Moretti und Neuville 2021, S. 5)

5.2.5 Vergleich der Additive

Die Freisetzung der Elemente Mo und Ni durch die Behandlung mit KH_2PO_4 resultierte in Konzentrationen, die die Grenzwerte der EBV überschritten. Die Zugabe von MinPlus führte im Vergleich zu der Kontrollprobe zu einer Erhöhung der Cu-Konzentration, die jedoch innerhalb der zulässigen Grenzen lag.

Während bei der mit MinPlus behandelten Probe Cu freigesetzt wurde, war dies bei der mit KH_2PO_4 behandelten Probe nicht der Fall, obwohl auch hier der pH-Wert erhöht wurde, wenn auch nicht so stark wie bei der Behandlung durch MinPlus. Zurückzuführen ist dies

auf die bei einem pH-Wert von 10,890 dominierende und ausfallende Cu-Phase Cu(OH)₂. (Oh et al. 2006, S. 617)

Im Gegensatz zu der mit KH₂PO₄ angereicherten Probe wurden Ni und Mo durch die Behandlung mit MinPlus nicht freigesetzt, da sich in stark alkalischem Milieu, wie es bei der Probe mit MinPlus vorherrschte, Ni(OH)₂ aus HNiO₂⁻ bildet. Ni(OH)₂ ist schlechter löslich als HNiO₂⁻ und kann ausfallen. Wird HNiO₂⁻ einem stark basischen Milieu ausgesetzt, kann es zu Ni(OH)₂ reduziert werden. Dieser Prozess ist Teil des reversiblen Redoxverhaltens von Ni-Hydroxiden in alkalischen Lösungen, wobei Ni(OH)₂ je nach pH-Wert und elektrochemischen Bedingungen weiter zu HNiO₂⁻ oxidieren kann und umgekehrt. (Shao et al. 2019, S. 2056)

Auch bei Mo wurde nach Zugabe von KH₂PO₄, jedoch nicht nach Behandlung mit MinPlus, eine höhere Konzentration im Eluat im Vergleich zur Kontrollprobe gemessen. Während Mo von Phosphat durch Bildung löslicher Komplexe freigesetzt werden kann und nur wenige Adsorptionsstellen vorhanden sind, kann Mo mit dem gelösten Ca²⁺ aus MinPlus CaMoO₄ bilden und ausfallen. (Midgley et al. 2020, o.A.)

5.3 Theoretische und praktische Implikationen

Die Untersuchung der theoretischen und praktischen Implikationen der Ergebnisse ist von entscheidender Bedeutung, um ihre Relevanz und ihren Einfluss auf das bestehende Wissen und die zukünftige Praxis zu verstehen. Im nächsten Abschnitt wird daher der Beitrag der gewonnenen Erkenntnisse zur bestehenden Theorie detailliert analysiert.

5.3.1 Beitrag der Ergebnisse zur bestehenden Theorie

Da es in der Literatur wenige Berichte zu der Auslaugung von Schwermetallen, insbesondere aus Gießereistäuben aus Gusseisengießereien, gibt, stellen die durchgeführten Versuche trotz fehlender Ergebnisse zur Immobilisierung von Schwermetallen durch die Additive Kaolin, MinPlus und KH₂PO₄, einen wertvollen Beitrag zur Erforschung der Umweltrisiken von Gießereistäuben durch das Auslaugen von Schwermetallen dar.

5.3.2 Auswirkungen auf praktische Anwendungen und das Umweltmanagement

Die eingesetzten Gießereistäube aus der Putzerei haben aufgrund ihrer Zusammensetzung, insbesondere durch die Eisenoxide und FeS, bereits eine immobilisierende Wirkung auf Schwermetalle. Während viele Grenzwerte der EBV, mit Ausnahme von As, Ni und Mo, für die die Nachweisgrenze zu hoch war, um eine Aussage treffen zu können, eingehalten wurden, kann für die MVV TB lediglich eine Überschreitung des Grenzwertes für As nicht

ausgeschlossen werden. Die Grenzwerte der BBodSchV lagen mit Ausnahme von Zn alle unterhalb der Nachweisgrenze, sodass hier keine Aussage getroffen werden kann.

Aus den Untersuchungen geht somit hervor, dass die eingesetzten Gießereistäube aus der Putzerei mit einem SiO₂-Gehalt von ca. 40 % und einem C-Gehalt von ca. 24 % und verschiedenen Eisenphasen hinsichtlich der Einhaltung der Schwermetallgrenzwerte für den Einsatz als Ersatzbaustoff geeignet sein könnten, wobei genauere Untersuchungen für As, Ni und Mo durchgeführt werden müssten, um sicherzustellen, dass auch diese maximal in den zulässigen Mengen ausgewaschen werden.

5.4 Limitationen der Studie

Die folgenden Abschnitte beleuchten die verschiedenen Schwächen und Einschränkungen, die bei der Durchführung und Methodik dieser Studie auftreten können. Hierbei wird auf spezifische Aspekte eingegangen, die die Validität und Zuverlässigkeit der Ergebnisse beeinflussen könnten.

5.4.1 Diskussion potentieller Schwächen und Einschränkungen der Forschungsmethodik

Die angewandte Methodik ermöglicht zwar ein systematisches Vorgehen ohne Willkür, weist jedoch einige Schwachstellen auf. Für die Auswertung der Ergebnisse wurden einige Annahmen getroffen, die im Rahmen einer Bachelorarbeit angemessen sind, aber einige Defizite aufweisen.

Zunächst bietet die Anwendung des Batchverfahrens nach DIN 19529:2015-12 eine hohe Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Die standardisierten Mischungsverhältnisse und Mischzeiten tragen dazu bei, systematische Fehler zu minimieren. Darüber hinaus ist das Batchverfahren technisch weniger anspruchsvoll und erfordert keine komplexen Apparaturen, was es ideal für akademische Studien und erste Abschätzungen macht. Durch die standardisierten Bedingungen werden die Einflussfaktoren auf ein Minimum reduziert, was die Interpretation der Ergebnisse erleichtert. Die dreifache Durchführung jeder Mischung und die Einbeziehung von Kontrollproben erhöhen die Zuverlässigkeit und die statistische Aussagekraft der Ergebnisse.

Jedoch gibt es auch Schwächen in der Methodik. Das Batchverfahren simuliert nicht die realistischen Umweltbedingungen, da es sich um ein statisches Verfahren handelt. Ein dynamisches Verfahren wie das Säulenverfahren könnte realistischere Ergebnisse liefern, da es die Bedingungen des Sickerwasserflusses besser nachbildet. Ein weiteres Problem ist die mögliche Inhomogenität der Proben. Die manuelle Durchmischung mit einem Glasstab

könnte zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Additive führen. Hier könnten mechanische Mischaggregate eine gleichmäßigere Verteilung gewährleisten. Außerdem wäre es vorteilhaft, mehr als drei Wiederholungsversuche durchzuführen, um Ausreißer sicherer zu erkennen.

Das zweistufige Vakuumfiltrationsverfahren gewährleistet die Reinheit des Eluats. Bei unzureichender Sedimentation kann es jedoch zu Verstopfungen kommen, was die Genauigkeit der Analyse beeinträchtigen kann. Die Sedimentation des Gießereistaubes erfolgte innerhalb der 15-minütigen Standzeit nicht vollständig, so dass die Filter teilweise verstopften und die Filtration wiederholt werden musste. Eine längere Sedimentationszeit könnte dies verhindern. Ein weiterer Schwachpunkt ist der Umgang mit Messwerten unterhalb der Nachweisgrenze. Die Methode, diese fehlenden Werte für die Berechnung der Standardabweichung auf Null zu setzen oder halbierte LOD-Werte zu verwenden, kann die tatsächliche Variabilität und Unsicherheit nicht vollständig abbilden und kann zu einer Unterschätzung der Messunsicherheiten führen. Auch die Annahme von Mittelwerten für Messwerte $< \text{LOD}$ als $\text{LOD}/2$ ist nicht optimal. Eine Studie zeigt, dass $\text{LOD}/\sqrt{2}$ die tatsächlichen Werte besser widerspiegelt. (Croghan und Egeghy 2003, S. 1-4)

Außerdem wird dabei angenommen, dass Werte unterhalb der Nachweisgrenze durch den Mittelwert und die Standardabweichung nur den LOD-Bereich abdecken, was die Möglichkeit außer Acht lässt, dass ein tatsächlicher Mittelwert nahe am LOD-Wert und mit Standardabweichung über den LOD-Bereich hinaus gehen kann. Die tendenziell große Standardabweichung bei Werten $< \text{LOD}$ führt zu einem eher konservativen Ansatz, bei dem kleinere Konzentrationsanstiege gegenüber der Kontrollprobe nicht berücksichtigt werden.

Die statistische Auswertung der Ergebnisse erfolgt unter der Annahme einer Normalverteilung der Messwerte und unter Verwendung des t-Tests. Diese Annahmen können problematisch sein, da sie voraussetzen, dass die Daten normalverteilt sind und gleiche Varianzen aufweisen. In der Praxis können die Messwerte jedoch Ausreißer enthalten oder nicht normalverteilt sein, was die Gültigkeit des t-Tests beeinträchtigen kann. Nichtparametrische Tests wie der Mann-Whitney-U-Test können hier eine robustere Alternative darstellen.

Durch die Implementierung dieser Verbesserungen könnten die Ergebnisse der Studie präziser und aussagekräftiger werden, was letztlich zu einer besseren Beurteilung der Umweltrisiken und der Wirksamkeit von Behandlungsverfahren führen würde.

5.5 Zukünftige Forschungsrichtungen

Die Verwendung von Gießereistäuben als Ersatzbaustoff gemäß der EBV scheint auf Basis der durchgeführten Versuche eine vielversprechende Option für die Verwertung dieser Gießereireststoffe zu sein. Allerdings sollten zusätzlich die bereits im Kapitel 5.4 vorgeschlagenen dynamischen Elutionsversuche durchgeführt werden, die die Umweltbedingungen realistischer widerspiegeln. Sollte eine Verwendung der Gießereistäube im Straßenbau in Erwägung gezogen werden, wäre die Verwendung eines besser kalibrierten ICP-OES-Geräts, die Durchführung der Versuche unter saubereren Bedingungen, idealerweise im Reinraum, sowie die Durchführung weiterer Untersuchungen erforderlich, da anhand der durchgeführten Analyse keine Aussage zur Einhaltung der Grenzwerte der BBodSchV getroffen werden kann.

Des Weiteren wäre eine Anwendung von Gießereistäuben als Additiv für die Immobilisierung von Schwermetallen in anderen Substanzen von Interesse. Rha und Jo 2021, S.1 schlagen vor diese aufgrund ihrer spezifischen Beschaffenheit, insbesondere des hohen Anteils an Eisenoxiden für die Immobilisierung von As und Cr zu verwenden. Die Ergebnisse dieser Arbeit legen nahe, dass eine Immobilisierung anderer Schwermetalle durch die Zugabe von Gießereistäuben als Additiv ebenfalls erfolgreich sein könnte. Um diese Hypothese zu bestätigen, sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich.

Parallel zu den in dieser Arbeit dargestellten Schwermetallimmobilisierungsversuchen in Gießereistäuben wurden zudem weitere Immobilisierungsversuche von Schwermetallen in MVA-Rostasche durchgeführt. Eine detaillierte Ausführung dieser Versuche findet sich in der Arbeit von Lena Putz. (Putz 2024) Weitere Untersuchungen mit Gießereistäuben als Additiv für MVA-Rostasche wären von Interesse, wobei ein sensibleres ICP-OES-Gerät vorteilhaft wäre, um die Effekte nachweisen zu können, denn aufgrund der hohen Nachweisgrenzen konnten auch bei diesen Versuchen lediglich wenige Schwermetallkonzentrationsreduktionen nachgewiesen werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Immobilisierung von Schwermetallen in Gießereistäuben unter Verwendung verschiedener Additive untersucht. Die durchgeführten Versuche hatten zum Ziel, die Effektivität der Additive Kaolin, MinPlus und KH_2PO_4 hinsichtlich der Reduzierung der Schwermetallmobilität zu evaluieren und die Eignung der behandelten Gießereistäube als Ersatzbaustoff zu bewerten.

Die Ergebnisse der Kontrollproben wiesen eine hohe natürliche Immobilisierung der meisten Schwermetalle in den Gießereistäuben auf, da die Schwermetallkonzentrationen bereits hier unterhalb den Nachweisgrenzen lagen. Lediglich die Metalle Hf, V und W wiesen Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze auf. Die Tatsache, dass die meisten Nachweisgrenzen unter den Grenzwerten der EBV und MVV TB lagen, lässt darauf schließen, dass die untersuchten Gießereistäube als Ersatzbaustoff geeignet sein könnten. Für die Elemente As, Ni und Mo konnte keine abschließende Beurteilung vorgenommen werden, da die Nachweisgrenze über den Grenzwerten lag. Auch für einen potentiellen Einsatz im Straßenbau nach den Grenzwerten der BBodSchV müssten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um die Eignung zu prüfen, da die Nachweisgrenzen des verwendeten ICP-OES-Analysegeräts zu hoch waren.

Des Weiteren konnte keine signifikante Immobilisierung der Schwermetalle durch die Additive nachgewiesen werden, da die Nachweisgrenzen des verwendeten ICP-OES-Analysegeräts zu hoch waren und somit keine signifikante Immobilisierung nachweisbar war. Die Analyse der mit Additiven angereicherten Proben ergab, dass Kaolin keine signifikante Veränderung im Vergleich zur Kontrollprobe bewirkte. Die Behandlung mit MinPlus resultierte in einer Mobilisierung von Cu, während die Zugabe von KH_2PO_4 zu einer Freisetzung von Mo, Ni und W führte. Diese Mobilisierungen verdeutlichen die Komplexität der Wechselwirkungen zwischen Additiven und Schwermetallen und weisen darauf hin, dass unter bestimmten Bedingungen eine Freisetzung von Schwermetallen induziert werden kann, anstatt die erwartete Immobilisierung zu bewirken. Die Behandlung mit den Additiven MinPlus und KH_2PO_4 erwies sich hinsichtlich der Eignung als Ersatzbaustoff als nachteilig, da sie zu einer Freisetzung von Schwermetallen in einem solchen Maße führte, dass die Grenzwerte der EBV teilweise überschritten wurden.

Die Ergebnisse tragen zur bestehenden Theorie bei, indem sie aufzeigen, dass nicht alle Additive zur Immobilisierung geeignet sind und dass ihre Anwendung sorgfältig evaluiert werden muss. Eine gezielte Auswahl und Kombination von Additiven, in Kombination mit weiterentwickelten Behandlungsmethoden, könnte jedoch dazu beitragen, die Schwermetallkonzentrationen weiter zu senken und somit die Verwendung von Gießereistäuben als Ersatzbaustoff zu ermöglichen. Die vorliegende Arbeit bildet somit die

Grundlage für zukünftige Forschungsarbeiten, die sich auf die Optimierung der Additivkombinationen und die Entwicklung neuer Behandlungstechnologien konzentrieren sollten, um die Umweltverträglichkeit und Sicherheit dieser Materialien zu gewährleisten. Auch der Einsatz von Gießereistäuben als Additiv ist ein Ansatz, der weiter untersucht werden sollte.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Immobilisierung von Schwermetallen in Gießereistäuben durch Additive nicht erfolgreich war und dass weitere Untersuchungen erforderlich sind, um effektivere Lösungen zu entwickeln. Die behandelten Gießereistäube weisen Potential als Ersatzbaustoffe auf, jedoch müssen noch erhebliche Fortschritte gemacht werden, um ihre Umweltverträglichkeit und Sicherheit vollständig zu bestätigen.

Literaturverzeichnis

Ahmad, Khalil; Bhiatti, Ijaz A.; Muneer, Majid; Iqbal, Munawar; Iqbal, Zafar (2012): Removal of heavy metals (Zn, Cr, Pb, Cd, Cu and Fe) in aqueous media by calcium carbonate as an adsorbent: International Scientific Organization. Online verfügbar unter <https://www.iscientific.org/wp-content/uploads/2018/02/8-IJCBS-12-02-09.pdf>.

Akberdin, A. A.; Kim, A. S.; Orlov, A. S.; Sultangaziyev, R. B. (2024): MATHEMATICAL MODEL OF THE PHASE COMPOSITION DIAGRAM OF THE Fe – S - Cu SYSTEM. Online verfügbar unter <https://hrcak.srce.hr/file/456139>, zuletzt geprüft am 28.06.2024.

Alaqarbeh, Marwa (2021): Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. 43-51 Pages / RHAZES: Green and Applied Chemistry, Vol. 13 (2021). DOI: 10.48419/IMIST.PRSM/rhazes-v13.28283.

Ali, Hazrat; Khan, Ezzat (2018): What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’ – proposal of a comprehensive definition. In: *Toxicological & Environmental Chemistry* 100 (1), S. 6–19. DOI: 10.1080/02772248.2017.1413652.

Alloway, Brian J. (2013): Heavy Metals in Soils. Dordrecht: Springer Netherlands (22).

Antaño-López, René; Hernández-Pérez, Fidel; Espejel-Ayala, Fabricio (2021): THERMODYNAMIC AND ELECTROCHEMICAL STUDY OF VANADIUM SOLUTIONS: TOWARDS VANADIUM RECOVERY FROM A SPENT CATALYST. In: *RICA*. DOI: 10.20937/RICA.53820.

Barman, M.; Datta, S. P.; Rattan, R. K.; Meena, M. C. (2013): Sorption and desorption of nickel in soils in relation to its availability to plants. Hg. v. Division of Soil Science and Agricultural Chemistry, Indian Agricultural Research Institute (IARI), New. New Delhi, India. Online verfügbar unter https://www.academia.edu/21200599/Sorption_and_desorption_of_nickel_in_soils_in_relation_to_its_avail_ability_to_plants, zuletzt aktualisiert am 28.06.2024, zuletzt geprüft am 18.06.2024.

Bayerisches Landesamt für Umwelt (o. J.a): Elutionsverfahren. Online verfügbar unter https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/stoffwirkung_verhalten/elutionsverfahren/index.htm, zuletzt aktualisiert am 20.04.2024, zuletzt geprüft am 20.04.2024.

Bayerisches Landesamt für Umwelt (o. J.b): Elutionsverfahren. Online verfügbar unter https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/stoffwirkung_verhalten/elutionsverfahren/index.htm, zuletzt aktualisiert am 16.11.2023, zuletzt geprüft am 16.11.2023.

- Bekényiová, Alexandra; Štyriaková, Iveta; Danková, Zuzana (2015): SORPTION OF COPPER AND ZINC BY GOETHITE AND HEMATITE. In: *AFST* 1 (12), S. 59–66. DOI: 10.7251/afts.2015.0712.059B.
- Bhardwaj, Bavita; Kumar, Pardeep (2017): Waste foundry sand in concrete: A review. In: *Construction and Building Materials* 156, S. 661–674. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.010.
- Bolan, N. S.; Khan, M. A. R.; Tillman, R. W.; Naidu, R.; Syers, J. K. (1999): The effects of anion sorption on sorption and leaching of cadmium. In: *Soil Res.* 37 (3). DOI: 10.1071/S97046.
- Bolan, Nanthi; Kunhikrishnan, Anitha; Thangarajan, Ramya; Kumpiene, Jurate; Park, Jinhee; Makino, Tomoyuki et al. (2014): Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils--to mobilize or to immobilize? In: *Journal of hazardous materials* 266, S. 141–166. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.018.
- Bondarenko, Lyubov; Illés, Erzsébet; Tombácz, Etelka; Dzhardimalieva, Gulzhian; Golubeva, Nina; Tushavina, Olga et al. (2021): Fabrication, Microstructure and Colloidal Stability of Humic Acids Loaded Fe₃O₄/APTES Nanosorbents for Environmental Applications. In: *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 11 (6). DOI: 10.3390/nano11061418.
- Bożym, Marta (2020): Assessment of phytotoxicity of leachates from landfilled waste and dust from foundry. In: *Ecotoxicology (London, England)* 29 (4), S. 429–443. DOI: 10.1007/s10646-020-02197-1.
- Bożym, Marta; Kłojzy-Karczmarczyk, Beata (2023): The content of heavy metals in foundry dusts as one of the criteria for assessing their economic reuse. In: *Gospodarka Surowcami Mineralnymi - Mineral Resources Management*. DOI: 10.24425/gsm.2020.133937.
- Bundesministerium für Justiz (2021a): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. BBodSchV, vom 09.07.2021. Online verfügbar unter https://www.gesetze-im-internet.de/bbodschv_2023/BBodSchV.pdf, zuletzt geprüft am 20.06.2024.
- Bundesministerium für Justiz (2021b): Ersatzbaustoffverordnung - Verordnung über Anforderungen an den Einbau von mineralischen Ersatzbaustoffen in technische Bauwerke. EBV, vom 09.07.2021. Online verfügbar unter <https://www.gesetze-im-internet.de/ersatzbaustoffv/>, zuletzt geprüft am 20.06.2024.

- Carl Roth (o. J.): Kaliumdihydrogenphosphat. Online verfügbar unter <https://www.carlroth.com/de/de/kaliumsalze-k/kaliumdihydrogenphosphat/p/3904.2>, zuletzt aktualisiert am 25.04.2024.
- Chantawong, V.; Harvey, N. W.; Bashkin, V. N. (2003): Comparison of Heavy Metal Adsorptions by Thai Kaolin and Ballclay. In: *Water, Air, and Soil Pollution* 148 (1/4), S. 111–125. DOI: 10.1023/A:1025401927023.
- Chen, Ming; Ma, Lena Q.; Singh, Satya P.; Cao, Rocky X.; Melamed, Ricardo (2003): Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb using P amendments. In: *Advances in Environmental Research* 8 (1), S. 93–102. DOI: 10.1016/S1093-0191(02)00145-4.
- Chiffard, Peter; Vorndran, Michaela; Reiss, Martin (2017): Gießereisand verwerten. Online verfügbar unter <https://www.ingenieur.de/fachmedien/vdi-energie-umwelt/umwelt/abfall-und-kreislauf/giessereisand-verwerten/>, zuletzt aktualisiert am 04.07.2024, zuletzt geprüft am 04.07.2024.
- Choi, Nag-Choul; Kim, Song-Bae; Kim, Soon-Oh; Lee, Jae-Won; Park, Jun-Boum (2012): Removal of arsenate and arsenite from aqueous solution by waste cast iron. In: *Journal of environmental sciences (China)* 24 (4), S. 589–595. DOI: 10.1016/S1001-0742(11)60786-9.
- Ciesielczyk, Filip; Bartzak, Przemysław; Wieszczycka, Karolina; Siwińska-Stefańska, Katarzyna; Nowacka, Magdalena; Jesionowski, Teofil (2013): Adsorption of Ni(II) from model solutions using co-precipitated inorganic oxides. In: *Adsorption* 19 (2-4), S. 423–434. DOI: 10.1007/s10450-012-9464-5.
- Croghan, W.; Egeghy, Peter P. (2003): Methods of Dealing with Values Below the Limit of Detection using SAS Carry. Online verfügbar unter <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:12446551>, zuletzt aktualisiert am 30.06.2024, zuletzt geprüft am 30.06.2024.
- Cui, Hongbiao; Zhang, Shiwen; Li, Ruyan; Yi, Qitao; Zheng, Xuebo; Hu, Youbiao; Zhou, Jing (2017): Leaching of Cu, Cd, Pb, and phosphorus and their availability in the phosphate-amended contaminated soils under simulated acid rain. In: *Environmental science and pollution research international* 24 (26), S. 21128–21137. DOI: 10.1007/s11356-017-9696-8.
- Cui, Wenwen; Li, Xiaoqiang; Duan, Wei; Xie, Mingxing; Dong, Xiaoqiang (2023): Heavy metal stabilization remediation in polluted soils with stabilizing materials: a review. In: *Environmental geochemistry and health* 45 (7), S. 4127–4163. DOI: 10.1007/s10653-023-01522-x.

- Cuppett, Jonathan D.; Duncan, Susan E.; Dietrich, Andrea M. (2006): Evaluation of copper speciation and water quality factors that affect aqueous copper tasting response. In: *Chemical senses* 31 (7), S. 689–697. DOI: 10.1093/chemse/bjl010.
- Dahman, Yaser (2017): Nanopolymers**By Yaser Dahman, Kevin Deonanan, Timothy Dontosos, and Andrew Iammatteo. In: *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers*: Elsevier, S. 121–144.
- Dańko, Rafał; Jezierski, Jan; Holtzer, Mariusz (2016): Physical and chemical characteristics of after-reclamation dust from used sand moulds. In: *Arab J Geosci* 9 (2). DOI: 10.1007/s12517-015-2162-3.
- Delay, Markus (2010): Dynamische versus statische Elutionsversuche – Ein Beitrag zur Beurteilung der Wiederverwertbarkeit von Abfallmaterialien. Hg. v. Fritz H. Frimmel. KIT. Karlsruhe. Online verfügbar unter <https://d-nb.info/1004435479/34>, zuletzt aktualisiert am 13.11.2023, zuletzt geprüft am 13.11.2023.
- Denz, Wilfried (2009): Leitfaden Gefährliche Abfälle in Gießereien. Online verfügbar unter <https://se493847007fdaab3.jimcontent.com/download/version/1233767604/module/1369016250/name/PIUS%20Metall%20-%20Leitfaden%20Gef%C3%A4hrliche%20Abf%C3%A4lle%20in%20Gie%C3%9Fereien%202009-02.pdf>, zuletzt aktualisiert am 20.06.2024, zuletzt geprüft am 20.06.2024.
- Desogus, P.; Manca, P. P.; Orrù, G.; Zucca, A. (2013): Stabilization–solidification treatment of mine tailings using Portland cement, potassium dihydrogen phosphate and ferric chloride hexahydrate. In: *Minerals Engineering* 45, S. 47–54. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.01.003.
- Deutsch, Walther (1916): *Metallphysik*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.
- Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (2023): Quarzhaltiger Staub in der Gießerei-Industrie. Branchenlösungen gemäß TRGS 559. Hg. v. Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung. Berlin (p209095). Online verfügbar unter <https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/4658>, zuletzt aktualisiert am 04.07.2024, zuletzt geprüft am 04.07.2024.
- Deutsches Institut für Bautechnik (2023): *Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen*. MVV TB, vom 2023/1. Online verfügbar unter <https://www.dibt.de/de/aktuelles/meldungen/nachricht-detail/meldung/mvv-tb-20231-veroeffentlicht>, zuletzt geprüft am 20.06.2024.

DIN 19529:2015-12, Elution von Feststoffen_- Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg, zuletzt geprüft am 16.11.2023.

Elsner, Harald (Hg.) (2017): Kaolin in Deutschland. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Hannover: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) (Industrieminerale in Deutschland). Online verfügbar unter https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Downloads/studie_kaolin_2017.pdf?__blob=publicationFile&v=7.

Fayazi, Mohammad Reza; Outokesh, Mohammad; Asadollahzadeh, Mehdi; Torab-Mostaedi, Meisam; Torkaman, Rezvan (2024): Targeted elimination of molybdenum ions from a leaching solution with the ability of radiated grafting GMA-PAN nanofibers. In: *Scientific reports* 14 (1), S. 252. DOI: 10.1038/s41598-023-50608-0.

Freire, Bruna Moreira; Gonzaga, Roberta Granja; Pedron, Tatiana; Monteiro, Lucilena Rebelo; Lange, Camila Neves; Pedreira Filho, Walter Dos Reis; Batista, Bruno Lemos (2021): Occupational exposure to potentially toxic elements in the foundry industry: an integrated environmental and biological monitoring. In: *Environmental science and pollution research international* 28 (26), S. 34630–34641. DOI: 10.1007/s11356-021-13099-y.

Friesl, Wolfgang; Horak, Othmar; Wenzel, Walter W. (2004): Immobilization of heavy metals in soils by the application of bauxite residues: pot experiments under field conditions. In: *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 167 (1), S. 54–59. DOI: 10.1002/jpln.200320941.

Friesl-Hanl, Wolfgang; Horak, Othmar (2011): Immobilisierung von Schwermetallen in kontaminierten Böden. AIT Austrian Institute of Technology, Department für Wald- und Bodenwissenschaften. Online verfügbar unter https://www.umweltfoerderung.at/fileadmin/user_upload/umweltfoerderung/betriebe/Wasser_Betriebe/Studien_Altlasten/Technische_Arbeitshilfe_Immobilisierung.pdf, zuletzt aktualisiert am 13.11.2023, zuletzt geprüft am 13.11.2023.

Gautier, J. L.; Ortiz, J.; Heller-Ling, N.; Poillerat, G.; Chartier, P. (1998): Oxygen reduction on bornite (Cu₅FeS₄) in alkaline medium. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (8), S. 827–834. DOI: 10.1023/A:1003480225077.

Gengel, Peter; Pribulova, Alena; Futas, Peter (2010): Possibilities of foundry dust utilization in foundry process. Online verfügbar unter https://www.researchgate.net/publication/265307206_Possibilities_of_foundry_dust_utilization_in_foundry_process/stats, zuletzt geprüft am 11.06.2024.

- Gey, Manfred H. (2021): *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Goldberg, Sabine; Johnston, Cliff T.; Suarez, Donald L.; Lesch, Scott M. (2007): Chapter 9 Mechanism of Molybdenum Adsorption on Soils and Soil Minerals Evaluated Using Vibrational Spectroscopy and Surface Complexation Modeling. In: *Adsorption of Metals by Geomedia II: Variables, Mechanisms, and Model Applications*, Bd. 7: Elsevier (Developments in Earth and Environmental Sciences), S. 235–266.
- Guo, Xiaoxia; He, Guanjie (2023): Opportunities and challenges of zinc anodes in rechargeable aqueous batteries. In: *J. Mater. Chem. A* 11 (23), S. 11987–12001. DOI: 10.1039/D3TA01904G.
- Hawkes, Stephen J. (1997): What Is a "Heavy Metal"? In: *J. Chem. Educ.* 74 (11), S. 1374. DOI: 10.1021/ed074p1374.
- IMP-Ingenieurgesellschaft (o. J.): Einfluss von Legierungselementen in Gusseisen. Online verfügbar unter <https://www.imp-deutschland.de/gussbedarf/legierungselemente.htm>, zuletzt aktualisiert am 20.06.2024, zuletzt geprüft am 20.06.2024.
- Jeřábková, J.; Tejnecký, V.; Borůvka, L.; Drábek, O. (2018): Chromium in Anthropogenically Polluted and Naturally Enriched Soils: A Review. In: *Scientia Agriculturae Bohemica* 49 (4), S. 297–312. DOI: 10.2478/sab-2018-0037.
- Jo, Young-Hwan; Jeong, Won-Gune; Park, Jin; Baek, Kitae (2023): Partially calcined CaCO₃ for remediating multi-heavy metals-contaminated groundwater. In: *Chemical Engineering Journal* 471, S. 144652. DOI: 10.1016/j.cej.2023.144652.
- Kaffo, Naomie (2022): *Anorganische Chemie: Protolyse von Phosphorsäure*. Hg. v. Abitur Wissen. Online verfügbar unter <https://abitur-wissen.org/index.php/anorganische-chemie/787-anorganische-chemie-protolyse-von-phosphorsaeure>, zuletzt aktualisiert am 29.06.2024, zuletzt geprüft am 29.06.2024.
- Kim, Hyunsoo; Purev, Oyunbileg; Myung, Eunji; Choi, Nagchoul; Cho, Kanghee (2022): Removal of Methyl Red from Aqueous Solution Using Polyethyleneimine Crosslinked Alginate Beads with Waste Foundry Dust as a Magnetic Material. In: *International journal of environmental research and public health* 19 (15). DOI: 10.3390/ijerph19159030.
- Klocke, Fritz (Hg.) (2018a): *Fertigungsverfahren 5*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (VDI-Buch), zuletzt geprüft am 03.11.2023.

- Klocke, Fritz (2018b): Gießen. In: Fritz Klocke (Hg.): *Fertigungsverfahren 5*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (VDI-Buch), S. 5–38.
- Lewis, Alison (2017): Precipitation of Heavy Metals. In: Eldon R. Rene, Erkan Sahinkaya, Alison Lewis und Piet N.L. Lens (Hg.): *Sustainable Heavy Metal Remediation*, Bd. 8. Cham: Springer International Publishing (Environmental Chemistry for a Sustainable World), S. 101–120.
- Lian, Jianjun; Wang, Heli; He, Hongping; Huang, Weilin; Yang, Mei; Zhong, Yin; Peng, Ping'an (2021): The reaction of amorphous iron sulfide with Mo(VI) under different pH conditions. In: *Chemosphere* 266, S. 128946. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128946.
- Lin, Xiaochen (2019a): Langfristige Schwermetalleinbindung in Böden und Ersatzbaustoffen durch Behandlung mit Bindemitteln. Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen. Online verfügbar unter <http://publications.rwth-aachen.de/record/772628/files/772628.pdf>, zuletzt geprüft am 20.06.2024.
- Lin, Xiaochen (2019b): Long-term heavy metal immobilization in soils and substitute building materials by treatment with binders. RWTH Aachen University.
- Martins, Maria Auxiliadora de Barros; Da Silva, Lucas Ramon Roque; Ranieri, Maria Gabriela A.; Barros, Regina Mambeli; Dos Santos, Valquíria Claret; Gonçalves, Paulo César et al. (2021): Physical and Chemical Properties of Waste Foundry Exhaust Sand for Use in Self-Compacting Concrete. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 14 (19). DOI: 10.3390/ma14195629.
- Melamed, Ricardo; Cao, Xinde; Chen, Ming; Ma, Lena Q. (2003): Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. In: *The Science of the total environment* 305 (1-3), S. 117–127. DOI: 10.1016/s0048-9697(02)00469-2.
- Mellis, Estêvão Vicari; Da Cruz, Mara Cristina Pessôa; Casagrande, José Carlos (2004): Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. In: *Sci. agric. (Piracicaba, Braz.)* 61 (2), S. 190–195. DOI: 10.1590/S0103-90162004000200011.
- Midgley, Scott D.; Taylor, James O.; Fleitmann, Dominik; Grau-Crespo, Ricardo (2020): Molybdenum and sulfur incorporation as oxyanion substitutional impurities in calcium carbonate minerals: A computational investigation. In: *Chemical geology* 553, S. 119796. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2020.119796.
- Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (2008): Maßnahmen zur Gefahrenabwehr bei großflächigen schädlichen Bodenveränderungen (SBV) insbesondere unter gärtnerischer Nutzung.

Forschungsvorhaben im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (MUNLV). Unter Mitarbeit von Bernd Marschner, Ingo Müller, Rita Haag, Rosel Stolz und Ingrid Stempelmann.

Online verfügbar unter

https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/boden/bodenschutz/Abschlussbericht_MUNLV_07_09_2010.pdf, zuletzt aktualisiert am 25.04.2024, zuletzt geprüft am 25.04.2024.

Miranda-Trevino, Jorge C.; Coles, Cynthia A. (2003): Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. In: *Applied Clay Science* 23 (1-4), S. 133–139. DOI: 10.1016/S0169-1317(03)00095-4.

Moretti, Roberto; Neuville, Daniel R. (2021): Redox Equilibria. In: Roberto Moretti und Daniel R. Neuville (Hg.): *Magma Redox Geochemistry: Wiley (Geophysical Monograph Series)*, S. 1–17.

Nagajyoti, P. C.; Lee, K. D.; Sreekanth, T. V. M. (2010): Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. In: *Environ Chem Lett* 8 (3), S. 199–216. DOI: 10.1007/s10311-010-0297-8.

Nduna, Moses Kumbirai; Lewis, Alison (2014): Removal of metal ions from industrial effluents and acid mine drainage by metal sulphide precipitation. Report to the Water Research Commission. Gezina [South Africa]: Water Research Commission (WRC report, no. 2108/1/14).

Nikolajewitsch Nikolajtschuk, Pawel (2015): The potential - pH diagram for Ni - H₂O system.

Ning, Jing; Zheng, Yougui; Brown, Bruce; Young, David; Nešić, Srdjan (2015): A Thermodynamic Model for the Prediction of Mild Steel Corrosion Products in an Aqueous Hydrogen Sulfide Environment. In: *CORROSION* 71 (8), S. 945–960. DOI: 10.5006/1566.

Nizamuddin, Sabzoi; Siddiqui, M.T.H; Mubarak, N. M.; Baloch, Humair Ahmed; Abdullah, E. C.; Mazari, Shaukat A. et al. (2019): Iron Oxide Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals and Dyes From Wastewater. In: *Nanoscale Materials in Water Purification: Elsevier*, S. 447–472.

Nowacki, Krzysztof; Lis, T. (2018): Qualitative characteristics of foundry dusts. In: *Anali Zavoda za Povijesne Znanosti Hrvatske Akademije Znanosti i Umjetnosti u Dubrovniku* 57, S. 226–230.

- Oh, Youn-Jin; Park, Gyung-Soon; Chung, Chan-Hwa (2006): Planarization of Copper Layer for Damascene Interconnection by Electrochemical Polishing in Alkali-Based Solution. In: *J. Electrochem. Soc.* 153 (7), G617. DOI: 10.1149/1.2200288.
- Panov, Alexander (2013): Practical mitochondriology. Pitfalls and problems in studies of mitochondria. [Place of publication not identified]: [CreateSpace Independent Publishing Platform].
- Pentz, Sebastian (2023): Hochtemperatur-Chlorkorrosion in Müllverbrennungsanlagen – Einfluss von Additiven auf die Kinetik der Sulfatierungsreaktion. Unter Mitarbeit von Ferdinand Haider. Augsburg: Universität Augsburg.
- Putz, Lena (2024): Immobilisierung von Schwermetallen in MVA-Rostasche durch Mischung mit Additiven. Bachelorarbeit. Universität Augsburg, Augsburg.
- Putz, Matthias (2019): Energieeffizienzpotenzial in der Planung am Beispiel der Gießerei-Industrie. Studie im Auftrag des Sächsischen Staatsministeriums für Umwelt und Landwirtschaft. Unter Mitarbeit von Michael Cherkaskyy, Esche, Annegret, Fanghänel, Christin und Andreas Schlegel. Fraunhofer-Institut für Werkzeugmaschinen und Umformtechnik IWU. Online verfügbar unter https://www.luft.sachsen.de/download/luft/4_1_Giessereien.pdf, zuletzt aktualisiert am 06.11.2023, zuletzt geprüft am 06.11.2023.
- Raji, Zarifeh; Karim, Ahasanul; Karam, Antoine; Khalloufi, Seddik (2023): Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review. In: *Waste* 1 (3), S. 775–805. DOI: 10.3390/waste1030046.
- Reineke, Walter; Schlömann, Michael (2020): Schwermetalle und andere toxische anorganische Ionen. In: Walter Reineke und Michael Schlömann (Hg.): *Umweltmikrobiologie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 345–363.
- Rha, Sunwon; Jo, Ho Young (2021): Waste foundry dust (WFD) as a reactive material for removing As(III) and Cr(VI) from aqueous solutions. In: *Journal of hazardous materials* 412, S. 125290. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125290.
- Sattari, Anahita; Kavousi, Maryam; Mehdi Salarirad, Mohammad; Jalayeri, Haniyeh (2016): Equilibrium, isotherm, and kinetic studies of zinc (II) adsorption onto natural hematite. In: *Desalination and Water Treatment* 57 (39), S. 18516–18528. DOI: 10.1080/19443994.2015.1102086.
- Schlögl, S.; Diendorfer, P.; Baldermann, A.; Vollprecht, D. (2023): Use of industrial residues for heavy metals immobilization in contaminated site remediation: a brief

review. In: *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 20 (2), S. 2313–2326. DOI: 10.1007/s13762-022-04184-x.

Shao, Danmin; Li, Pengwei; Wang, Deqiang; Zhao, Chongjun; Zhao, Chunhua (2019): High OER performance Ni(OH)₂ with hierarchical structure. In: *J Solid State Electrochem* 23 (7), S. 2051–2060. DOI: 10.1007/s10008-019-04299-1.

Singh, Anita; Chaudhary, Sudesh; Dehiya, Brijnandan S. (2021): Fast removal of heavy metals from water and soil samples using magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. In: *Environmental science and pollution research international* 28 (4), S. 3942–3952. DOI: 10.1007/s11356-020-10737-9.

Stahleisen (2020): Forschungsprojekt will Metallstaub aus Gießereien Recyclen. Online verfügbar unter <https://www.stahleisen.de/2020/11/18/ecomet-urban-metals-will-metallstaub-aus-giessereien-recyclen/>, zuletzt aktualisiert am 03.07.2024, zuletzt geprüft am 03.07.2024.

Strakos, Christian (2022): Charakterisierung, Entwicklung und Analyse von Aufbereitungs- und Verwertungsmethoden für Gießereistäube sowie Modellierung zur Quantifizierung ökologischer Nachhaltigkeit. Unter Mitarbeit von Richard Wehrich. Augsburg: Universität Augsburg.

TAUW Umwelt GmbH (1994): Immobilisierung von Schadstoffen in Altlasten. 1. Aufl. Mannheim. Online verfügbar unter <https://pudi.lubw.de/detailseite/-/publication/62380>, zuletzt geprüft am 20.06.2024.

VDG (2010): Verfahren und Werkstoffe. Online verfügbar unter http://www.vdg.de/fileadmin/content/03_documents/Verfahren_und_Werkstoffe_k.pdf, zuletzt aktualisiert am 20.06.2024, zuletzt geprüft am 20.06.2024.

VDI (o. J.): Gießereitechnik. Online verfügbar unter <https://www.ressource-deutschland.de/werkzeuge/loesungsentwicklung/prozessketten/giessereitechnik/>, zuletzt aktualisiert am 20.06.2024, zuletzt geprüft am 20.06.2024.

Westkämper, Engelbert; Warnecke, Hans-Jürgen (2010): Einführung in die Fertigungstechnik. 8., aktualisierte und erw. Aufl. Wiesbaden: Vieweg + Teubner (Fertigung), zuletzt geprüft am 03.11.2023.

Wierzba, Sławomir; Makuchowska-Fryc, Joanna; Kłos, Andrzej; Ziembik, Zbigniew; Ochędzan-Siodłak, Wioletta (2022): Role of calcium carbonate in the process of heavy metal biosorption from solutions: synergy of metal removal mechanisms. In: *Scientific reports* 12 (1), S. 17668. DOI: 10.1038/s41598-022-22603-4.

- Wilkin, Richard T.; Beak, Douglas G. (2017): Uptake of nickel by synthetic mackinawite. In: *Chemical geology* 462, S. 15–29. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.04.023.
- Yoshida, Takahiro; Yamaguchi, Tetsuji; IIDA, Yoshihisa; Nakayama, Shinichi (2003): XPS Study of Pb(II) Adsorption on γ -Al₂O₃ Surface at High pH Conditions. In: *Journal of Nuclear Science and Technology* 40 (9), S. 672–678. DOI: 10.1080/18811248.2003.9715405.
- Zanetti, Maria Chiara; Fiore, Silvia (2003): Foundry waste recycling in moulding operations and in the ceramic industry. In: *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA* 21 (3), S. 235–242. DOI: 10.1177/0734242x0302100307.
- Zehl, Katharina (2005): Schwermetalle in Sedimenten und Böden unter besonderer Berücksichtigung der Mobilität und deren Beeinflussung durch Sauerstoff. Dissertation. Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena. Online verfügbar unter https://www.db-thueringen.de/servlets/MCRFileNodeServlet/dbt_derivate_00005050/Zehl.pdf, zuletzt geprüft am 20.06.2024.
- Zhang, Shenghan; Shi, Rongxue; Tan, Yu (2018): Comparison of the Solubility of ZnFe₂O₄, Fe₃O₄ and Fe₂O₃ in High Temperature Water. In: *J Solution Chem* 47 (6), S. 1112–1126. DOI: 10.1007/s10953-018-0779-z.
- Zhang, Wensi; Wang, Xiao; Liu, Baolin (2019a): An Ex-Situ Immobilization Experiment with Zn, Pb, and Cu in Dredged Marine Sediments from Bohai Bay, China. In: *JMSE* 7 (11), S. 394. DOI: 10.3390/jmse7110394.
- Zhang, Wensi; Wang, Xiao; Liu, Baolin (2019b): The ex-situ immobilization experiment of heavy metals in dredged marine sediments from Bohai Bay, China.
- Zhao, Yang; Tian, Shuting; Gong, Yanyan; Zhao, Dongye (2019): Efficient Removal of Lead from Water Using Stabilized Iron Sulfide Nanoparticles: Effectiveness and Effects of Stabilizer. In: *Water, Air, and Soil Pollution* 230 (6). DOI: 10.1007/s11270-019-4157-2.
- Zwonitzer, John C.; Pierzynski, Gary M.; Hettiarachchi, Ganga M. (2003): Effect of phosphorous additions on lead, cadmium, and zinc bioavailabilities in a metal-contaminated soil. In: *Water, Air, and Soil Pollution* 143 (1/4), S. 193–209. DOI: 10.1023/A:1022810310181.

Anhang A: Ergebnisse der Messreihen der Kontrollprobe und der mit MinPlus behandelten Proben

Element	LOD	Kontrollprobe (3)	Kontrollprobe (1)	Kontrollprobe (2)	MinPlus (3)	MinPlus (1)	MinPlus (2)
Ag 328.068	0,271	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Al 237.312	0,073	< LOD	< LOD	< LOD	0,684	0,670	0,836
As 193.696	0,429	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
B 249.772	0,022	0,439	0,438	0,394	< LOD	< LOD	< LOD
Ba 455.403	0,010	0,046	0,039	0,027	1,493	1,486	1,675
Be 234.861	0,010	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Bi 223.061	0,067	0,076	< LOD	< LOD	< LOD	0,082	< LOD
Ca 315.887	0,146	1,725	1,456	2,047	195,6	233,0	200,3
Cd 226.502	0,008	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Co 236.379	0,019	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Cr 276.653	0,024	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Cu 324.754	0,049	< LOD	< LOD	< LOD	0,081	0,086	0,116
Fe 259.940	0,023	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Ge 209.426	0,177	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Hf 264.141	0,035	0,048	< LOD	0,041	0,036	< LOD	0,040
Hg 184.887	0,970	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
K 766.491	1,685	16,64	2,682	2,360	15,31	58,70	14,26
Li 413.262	0,168	6,029	15,42	7,292	18,13	10,01	16,33
Mg 285.213	0,035	4,620	4,576	3,662	0,207	0,215	0,240
Mn 257.610	0,010	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Mo 204.598	0,080	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Na 330.298	0,764	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Nb 313.078	0,188	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Ni 221.648	0,104	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
P 213.618	0,194	4,551	0,827	2,753	1,924	21,18	3,884

Pb 220.353	0,077	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Re 227.525	0,022	< LOD	< LOD	< LOD	0,029	< LOD	0,029
S 181.972	6,979	< LOD	< LOD	< LOD	29,288	19,657	30,349
Sb 206.834	0,178	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Se 196.026	0,859	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Si 251.432	0,148	3,215	1,733	1,990	2,733	2,347	2,279
Sn 189.927	7,055	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Sr 407.771	0,051	0,099	< LOD	< LOD	3,968	4,955	4,173
Ta 263.558	0,040	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Ti 336.122	0,180	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Tl 276.789	0,401	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
V 311.837	0,042	0,110	0,109	0,115	0,114	0,113	0,122
W 220.449	0,177	0,334	0,346	0,265	0,360	0,315	0,339
Zn 202.548	0,034	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Zr 349.619	0,275	< LOD	< LOD	0,310	11,64	11,98	8,809

Anhang B: Ergebnisse der Messreihen der mit Kaolin und KH_2PO_4 behandelten Proben

Element	LOD	Kaolin (1)	Kaolin (3)	Kaolin (2)	KH_2PO_4 (1)	KH_2PO_4 (3)	KH_2PO_4 (2)
Ag 328.068	0,271	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Al 237.312	0,073	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
As 193.696	0,429	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
B 249.772	0,022	0,431	0,419	0,434	2,185	2,002	1,983
Ba 455.403	0,010	0,036	0,049	0,038	< LOD	< LOD	< LOD
Be 234.861	0,010	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Bi 223.061	0,067	< LOD	< LOD	< LOD	0,076	< LOD	< LOD
Ca 315.887	0,146	1,396	1,835	1,949	< LOD	0,387	0,577
Cd 226.502	0,008	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Co 236.379	0,019	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Cr 276.653	0,024	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Cu 324.754	0,049	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Fe 259.940	0,023	0,275	< LOD	0,032	0,209	0,041	< LOD
Ge 209.426	0,177	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Hf 264.141	0,035	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Hg 184.887	0,970	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
K 766.491	1,685	5,377	13,78	< LOD	5779	5320	5464
Li 413.262	0,168	7,332	5,114	2,881	5,180	7,504	14,39
Mg 285.213	0,035	3,362	4,407	4,033	0,515	0,582	0,670
Mn 257.610	0,010	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Mo 204.598	0,080	< LOD	< LOD	< LOD	0,509	0,403	0,489
Na 330.298	0,764	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Nb 313.078	0,188	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Ni 221.648	0,104	< LOD	< LOD	< LOD	0,389	0,321	0,284
P 213.618	0,194	1,013	5,967	3,145	2141	1988	2047
Pb 220.353	0,077	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Re 227.525	0,022	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
S 181.972	6,979	< LOD	< LOD	< LOD	241,9	234,9	214,3
Sb 206.834	0,178	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,421	0,428
Se 196.026	0,859	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Si 251.432	0,148	1,637	1,026	1,701	11,05	10,44	11,32
Sn 189.927	7,055	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Sr 407.771	0,051	0,056	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Ta 263.558	0,040	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Ti 336.122	0,180	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Tl 276.789	0,401	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
V 311.837	0,042	0,112	0,115	0,103	0,118	0,108	0,105
W 220.449	0,177	0,312	0,316	0,349	1,048	0,924	0,983
Zn 202.548	0,034	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Zr 349.619	0,275	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Anhang C: Ergebnisse der Mittelwertberechnung

Element	Kontrollprobe	Kaolin	MinPlus	KH ₂ PO ₄
Ag 328.068	0,135	0,135	0,135	0,135
Al 237.312	0,037	0,037	0,730	0,037
As 193.696	0,215	0,215	0,215	0,215
B 249.772	0,424	0,428	0,010	2,057
Ba 455.403	0,037	0,041	1,551	0,005
Be 234.861	0,005	0,005	0,005	0,005
Bi 223.061	0,048	0,033	0,049	0,047
Ca 315.887	1,743	1,727	209,6	0,346
Cd 226.502	0,004	0,004	0,004	0,004
Co 236.379	0,010	0,010	0,010	0,010
Cr 276.653	0,012	0,012	0,012	0,012
Cu 324.754	0,025	0,025	0,094	0,025
Fe 259.940	0,012	0,106	0,012	0,087
Ge 209.426	0,089	0,089	0,089	0,089
Hf 264.141	0,035	0,017	0,031	0,017
Hg 184.887	0,485	0,485	0,485	0,485
K 766.491	7,227	6,666	29,422	5521
Li 413.262	9,582	5,109	14,826	9,026
Mg 285.213	4,286	3,934	0,221	0,589
Mn 257.610	0,005	0,005	0,005	0,005
Mo 204.598	0,040	0,040	0,040	0,467
Na 330.298	0,382	0,382	0,382	0,382
Nb 313.078	0,095	0,095	0,095	0,095
Ni 221.648	0,052	0,052	0,052	0,331
P 213.618	2,710	3,375	8,995	2059
Pb 220.353	0,038	0,038	0,038	0,038
Re 227.525	0,011	0,011	0,023	0,011

S 181.972	3,489	3,489	26,43	230,4
Sb 206.834	0,089	0,089	0,089	0,312
Se 196.026	0,429	0,429	0,429	0,429
Si 251.432	2,312	1,455	2,453	10,93
Sn 189.927	3,528	3,528	3,528	3,528
Sr 407.771	0,050	0,036	4,365	0,026
Ta 263.558	0,020	0,020	0,020	0,020
Ti 336.122	0,090	0,090	0,090	0,090
Tl 276.789	0,200	0,200	0,200	0,200
V 311.837	0,111	0,110	0,116	0,110
W 220.449	0,315	0,326	0,338	0,985
Zn 202.548	0,017	0,017	0,017	0,017
Zr 349.619	0,195	0,137	10,81	0,137

Anhang D: Ergebnisse der Standardabweichungsberechnung

Element	Kontrollprobe	Kaolin	MinPlus	KH ₂ PO ₄
Ag 328.068	0,135	0,135	0,135	0,135
Al 237.312	0,037	0,037	0,075	0,037
As 193.696	0,215	0,215	0,215	0,215
B 249.772	0,021	0,006	0,011	0,091
Ba 455.403	0,008	0,006	0,088	0,005
Be 234.861	0,005	0,005	0,005	0,005
Bi 223.061	0,038	0,035	0,410	0,038
Ca 315.887	0,242	0,238	16,65	0,240
Cd 226.502	0,004	0,004	0,004	0,004
Co 236.379	0,010	0,010	0,010	0,010
Cr 276.653	0,012	0,012	0,012	0,012
Cu 324.754	0,025	0,025	0,016	0,025
Fe 259.940	0,012	0,123	0,012	0,091
Ge 209.426	0,089	0,089	0,089	0,089
Hf 264.141	0,013	0,017	0,018	0,017
Hg 184.887	0,485	0,485	0,485	0,485
K 766.491	6,657	5,670	20,70	191,7
Li 413.262	4,163	1,817	3,481	3,912
Mg 285.213	0,442	0,432	0,014	0,064
Mn 257.610	0,005	0,005	0,005	0,005
Mo 204.598	0,040	0,040	0,040	0,046
Na 330.298	0,382	0,382	0,382	0,382
Nb 313.078	0,094	0,094	0,094	0,094
Ni 221.648	0,052	0,052	0,052	0,044
P 213.618	1,521	2,029	8,651	63,09
Pb 220.353	0,038	0,038	0,038	0,038
Re 227.525	0,011	0,011	0,014	0,011

S 181.972	3,489	3,489	4,810	11,70
Sb 206.834	0,089	0,089	0,089	0,200
Se 196.026	0,429	0,429	0,429	0,429
Si 251.432	0,647	0,304	0,200	0,368
Sn 189.927	3,528	3,528	3,528	3,528
Sr 407.771	0,034	0,014	0,425	0,026
Ta 263.558	0,020	0,020	0,020	0,020
Ti 336.122	0,090	0,090	0,090	0,090
Tl 276.789	0,200	0,200	0,200	0,200
V 311.837	0,002	0,005	0,004	0,006
W 220.449	0,036	0,017	0,018	0,051
Zn 202.548	0,017	0,017	0,017	0,017
Zr 349.619	0,155	0,137	1,423	0,137

Anhang E: Ergebnisse des t-Tests

Element	Kaolin	MinPlus	KH ₂ PO ₄
Ag 328.068	0,000	0,000	0,000
Al 237.312	0,000	14,33	0,000
As 193.696	0,000	0,000	0,000
B 249.772	0,346	30,22	30,26
Ba 455.403	0,687	29,82	5,963
Be 234.861	0,000	0,000	0,000
Bi 223.061	0,477	0,008	0,005
Ca 315.887	0,082	21,63	7,100
Cd 226.502	0,000	0,000	0,000
Co 236.379	0,000	0,000	0,000
Cr 276.653	0,000	0,000	0,000
Cu 324.754	0,000	4,160	0,000
Fe 259.940	1,327	0,000	1,440
Ge 209.426	0,000	0,000	0,000
Hf 264.141	1,430	0,355	1,430
Hg 184.887	0,000	0,000	0,000
K 766.491	0,111	1,768	49,79
Li 413.262	1,706	1,674	0,169
Mg 285.213	0,986	15,93	14,35
Mn 257.610	0,000	0,000	0,000
Mo 204.598	0,000	0,000	12,17
Na 330.298	0,000	0,000	0,000
Nb 313.078	0,000	0,000	0,000

Ni			
221.648	0,000	0,000	7,147
P			
213.618	0,454	1,239	56,45
Pb			
220.353	0,000	0,000	0,000
Re			
227.525	0,000	1,196	0,000
S			
181.972	0,000	6,687	32,19
Sb			
206.834	0,000	0,000	1,766
Se			
196.026	0,000	0,000	0,000
Si			
251.432	2,079	0,360	20,07
Sn			
189.927	0,000	0,000	0,000
Sr			
407.771	0,658	17,52	0,984
Ta			
263.558	0,000	0,000	0,000
Ti			
336.122	0,000	0,000	0,000
Tl			
276.789	0,000	0,000	0,000
V			
311.837	0,378	1,910	0,269
W			
220.449	0,465	0,995	18,76
Zn			
202.548	0,000	0,000	0,000
Zr			
349.619	0,481	12,85	0,481

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen angefertigt habe, und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen hat. Alle Ausführungen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß übernommen wurden, sind als solche gekennzeichnet.

Duckerschein, Emilia

Augsburg, 12.07.2024

