Neue Verfahren zur Bestimmung der Eluierbarkeit von anorganischen und organischen Stoffen aus Feststoffen

Nicole Bandow und Ute Kalbe

BAM 4.3 Schadstofftransfer und Umwelttechnologien

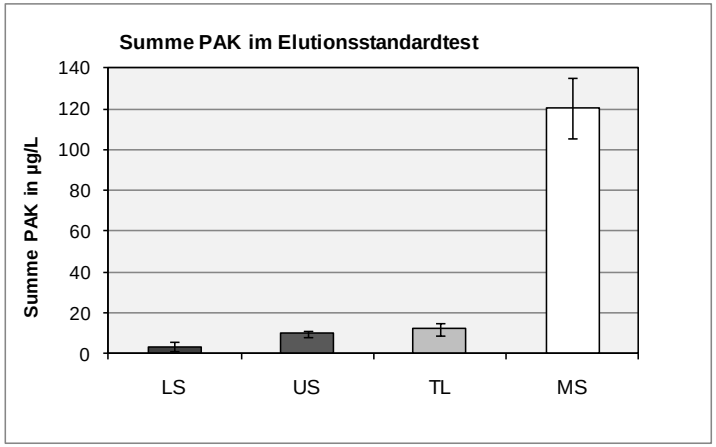
Sächsisch-Thüringische Bodenschutztage Juni 2015

Gliederung

- In welchen Bereichen werden Elutionsverfahren angewendet?
- Welche Randbedingungen müssen beachtet werden?
- Warum wurden Parameter in den Normen so gewählt?
- Was sind typische Fallstricke?

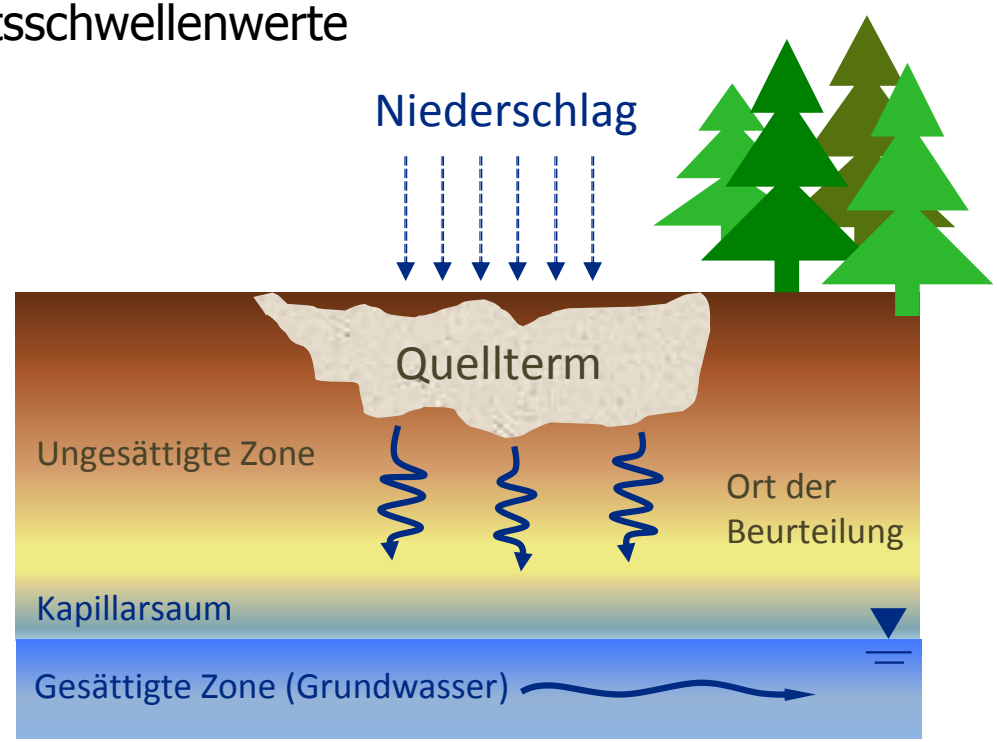
Elutionsverfahren

- **Gesamtgehalt keine Korrelation zu löslichen Anteilen**
  - pH, Redoxpotential, Anteil organischer Kohlenstoff, DOC
- **Bestimmung des Anteils der in die Umwelt freigesetzt werden kann**
- **Ziel Bewertung der Umweltverträglichkeit im Labormaßstab**
- **Kompromiss zwischen realistischen Umweltbedingungen und robustem, praktikablen Test**



Abschätzung Schadstofftransfer für den Pfad Boden-Grundwasser

- Direkt: in-situ Untersuchungen am Ort der Gefahrenbeurteilung
- Indirekt: Laboruntersuchungen (Quellstärkebestimmung) + Modellberechnungen
- Konzentrationsbasierte Beurteilung
- Geringfügigkeitsschwellenwerte



Überblick Anwendung Eluattests

Abschätzung Gefährdung Grundwasser

Anwendungsbereiche Elutionsverfahren

- **Boden**
  - **Quellterm**
    Sickerwasserprognose
- **Bauprodukte**
  - **Zertifizierung**
    Zulassung
- **Abfall**
  - Verwertung
  - Deponierung
  - **Klassifizierung**

Relevante gesetzliche Bestimmungen in Deutschland/Europa

BBodSchG

DIN 19527/29 (Schüttel)
DIN 19528 (Säule)

ISO TS 21268-1,2 (Schüttel)
ISO TS 21268-3 (Säule)

Europäische Bauprodukte-richtlinie

CEN TC 351 WG1
Entwürfe für harmonisierte Verfahren:
CEN TS 16637-1 (Richtlinie)
CEN TS 16637-2 (Trogtest)
CEN TS 16637-3 (Säule)

Ersatzbaustoffverordnung
(Entwurf)

DIN 19528 (Säule)

Europäische Deponieverordnung

CEN TC 292 WG2/6
EN 12457-2 (Batch)
prEN 14405 (Säule)

DIN 19528 (Säule)

Überblick Anwendung Eluattests

Abschätzung Gefährdung Grundwasser

Anwendungsbereiche Elutionsverfahren

- **Boden**
  - **Quellterm**
    Sickerwasserprognose
- **Bauprodukte**
  - **Zertifizierung**
    Zulassung
- **Abfall**
  - Verwertung
  - Deponierung
  - **Klassifizierung**

Relevante gesetzliche Bestimmungen in Deutschland/Europa

BBodSchG

DIN 19527/29 (Schüttel)
DIN 19528 (Säule)

ISO TS 21268-1,2 (Schüttel)
ISO TS 21268-3 (Säule)

Europäische Bauprodukte-richtlinie

CEN TC 351 WG1
Entwürfe für harmonisierte Verfahren:
CEN TS 16637-1 (Richtlinie)
CEN TS 16637-2 (Trogtest)
CEN TS 16637-3 (Säule)

Ersatzbaustoffverordnung
(Entwurf)

DIN 19528 (Säule)

Europäische Deponieverordnung

CEN TC 292 WG2/6
EN 12457-2 (Batch)
prEN 14405 (Säule)

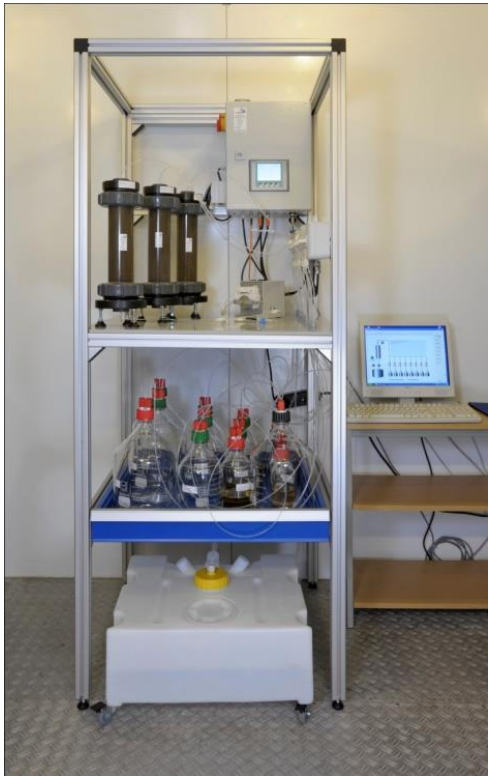
DIN 19528 (Säule)

Übersicht Eluattests

Schütteltest

W/F auf 2 festgelegt

DIN 19527 and DIN 19529



Säulenperkolationstest

Gesättigte Bedingungen

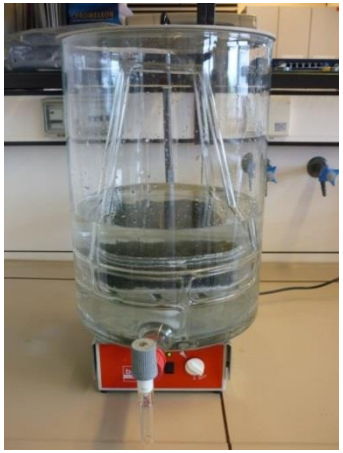
Zeitabhängiges Verhalten (Sammeln mehrerer Fraktionen bei einem bestimmten W/F Verhältnis)

DIN 19528

Trogtests

Monolithische Materialien und grobe granulare Materialien,

W/F oder W/A Verhältnis



Lysimeter Tests

Größerer Maßstab

Ungesättige Bedingungen,

Näher an Feldbedingungen,

Nicht genormt

Schütteltest

- **DIN 19527 (Organik) und DIN 19529 (Anorganik)**
- **Überkopfschüttler 5-10 RPM für 24 h**
- **W/F 2 l/kg**
- **Unterschied im Flüssig/Festtrennschritt**
  - Organik: 15 min absetzen, dekantieren, Zentrifuge 30 min 20000 g und Filtration 0,7 µm Glasfaserfilter

    Ziel: Trübung < 20 FNU
  - Anorganik: 15 min absetzen lassen, dekantieren, Zentrifuge 30 min 2000 g und Filtration 0,45 µm Membranfilter
- **Beide Normen werden Zusammengelegt => nur eine Elution nötig wenn Anorganik und Organik bestimmt werden**

Fest/Flüssigtrennschritt

- **Filterkuchen hat Eigenfiltrationsleistung**
  - Vorgabe Verhältnis Wasservolumen zu Filteroberfläche muss eingehalten werden
- **Zentrifugation beeinflusst Trübung**
  - Zentrifugationszeit muss eingehalten werden
  - Zu kurze Zeiten können durch anschließende Druckfiltration nicht ausgeglichen werden => Trübung zu hoch
  - An Partikel gebundene Schadstoffe werden miterfasst
- **Filtermaterialien/Zentrifugationsgefäße**
  - Sorption der Analyten muss vermieden werden

Probenmenge

- **Probenmengen vom Größtkorn abhängig**

Größtkorn [mm]	Probenmasse [g]
< 2	100 ± 5
2 bis 10	250 ± 12,5
> 10 bis 22,4	1000 ± 50
>22,4 bis 32	2500 ± 125

- **Beispiel: > 22,4 mm Größtkorn 2,5 kg Probe + 5 l H_2O**
- **Deponieverordnung W/F 1:10 l/kg : 2,5 kg Probe + 25 l H_2O**

Probenmenge

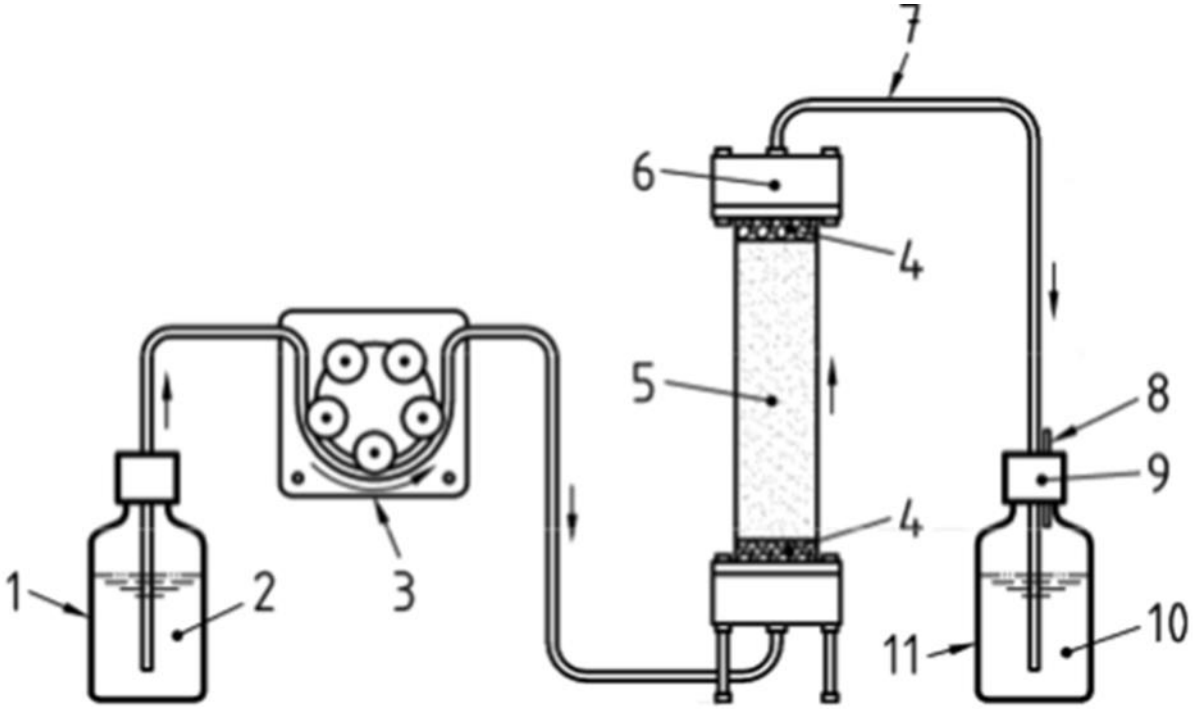
- **Probenmengen vom Größtkorn abhängig**

Größtkorn [mm]	Probenmasse [g]
< 2	100 ± 5
2 bis 10	250 ± 12,5
> 10 bis 22,4	1000 ± 50
>22,4 bis 32	2500 ± 125

- **Beispiel: > 22,4 mm Größtkorn 2,5 kg Probe + 5 L H_2O**
- **Deponieverordnung W/F 1:10 l/kg : 2,5 kg Probe + 25 L H_2O**

Schütteltest nicht immer schneller und weniger arbeitsintensiv als Säulenperkolationstests

Säulentest



Festlegung nach DIN 19528

Anwendungsbereich	gemeinsame Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen, Größtkorn bis 32 mm (bei >32 mm Zerkleinerung möglich)
Übereinstimmungsuntersuchung	eine Eluatfraktion bis W/F 2 l/kg
Grundlegende Charakterisierung	vier Eluatfraktionen mit W/F 0,30 ± 0,05 / 1,0 ± 0,2 / 2,0 ± 0,4 / 4,0 ± 0,8 l/kg
Säulendimensionen	ID = 5 - 10 cm (mind. 2x Durchmesser Größtkorn) Füllhöhe = mind. 4 x ID
Aufsättigungszeit	2 h
Kontaktzeit	5 h
Flussrate	Berechnung aus der Kontaktzeit und der beim Packen der Säule erzielten Trockendichte
Elutionsmittel	deionisiertes Wasser
Probenvorbereitung für die Analytik	Organik: bei FNU > 100 muss zentrifugiert werden Anorganik: Eluate für Kationen und Anionen grundsätzlich Filtration über ein 0,45 µm-Membranfilter

- **Säulendimensionen:**
  - ID = 5 - 10 cm (mind. 2x Größtkorndurchmesser)
  - Füllhöhe = mind. 4 x ID

Größtkorn [mm]	$ID_{Säule}$ min [cm]	Füllhöhe min
32	6,4	25,6
24	5	20
16	5	20
8	5	20
4	5	20
2	5	20

Kontaktzeit

- **Festlegung Kontaktzeit auf 5 h; keine konstante Fließgeschwindigkeit**

$$q = \frac{V \cdot n}{t_c \cdot 60}$$

t_c = Kontaktzeit [h]
V = Füllvolumen der Probe in der Säule [ml]
n = Porosität [-]
q = Flussrate [ml/min]

$$n = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_0}$$

n = Porosität [–]
ρ_d = Trocken(roh)dichte [g/cm³]
ρ_0 = Korndichte (Reindichte) [g/cm³]

- **Festlegung Kontaktzeit auf 5 h**

$$q = \frac{V \cdot n}{t_c \cdot 60}$$

t_c = Kontaktzeit [h]
V = Füllvolumen der Probe in der Säule [ml]
n = Porosität [-]
q = Flussrate [ml/min]

$$n = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_0}$$

n = Porosität [–]
ρ_d = Trocken(roh)dichte [g/cm³]
ρ_0 = Korndichte (Reindichte) [g/cm³]

Ist eine konstante Fließgeschwindigkeit nicht praktikabler?

Kontaktzeit

Parameter	Labor A	Labor B
Säulen ID [mm]	8	6
Füllhöhe Probe [cm]	32	24
Korndichte [g/cm³]	2,57	2,57
M_T [g]	2000	850
Füllvolumen [cm³]	1609	679
Trockenrohdichte [g/cm³]	1,24	1,25
Porosität n [-]	0,52	0,51
1 Porenvolumen [ml]	831	348
Fließgeschwindigkeit [ml/min]	2,5	2,5
Kontaktzeit [h]	5,5	2,3

Kontaktzeit

Parameter	Labor A	Labor B
Säulen ID [mm]	8	6
Füllhöhe Probe [cm]	32	24
Korndichte [g/cm³]	2,57	2,57
M_T [g]	2000	850
Füllvolumen [cm³]	1609	679
Trockenrohdichte [g/cm³]	1,24	1,25
Porosität n [-]	0,52	0,51
1 Porenvolumen [ml]	**831**	**348**
Fließgeschwindigkeit [ml/min]	2,5	2,5
Kontaktzeit [h]	**5,5**	**2,3**

Kontaktzeit beeinflusst Ergebnis !

Berechnung der Probenahmezeitpunkte

- **Optimierung des Versuchsablaufes im Rahmen der zulässigen Toleranzen**

  Probenahmezeitpunkte innerhalb der üblichen Arbeitszeiten

  - Flussrate Versuch ± 10 % erlaubt
  - Toleranzen der W/F- Verhältnisse

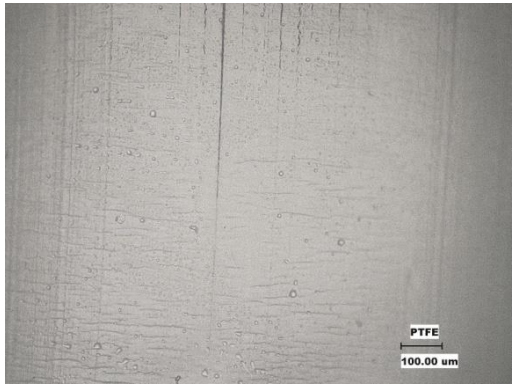
    0,3 ± 0,05 l/kg

    1,0 ± 0,2 l/kg

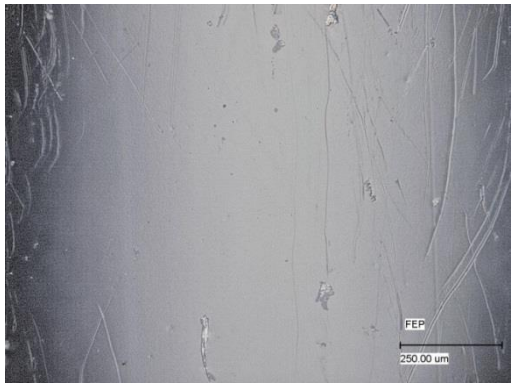
    2,0 ± 0,4 l/kg

    4,0 ± 0,8 l/kg
  - Variation des Startzeitpunktes
- **Ermittlung der Eluatvolumina => Dokumentation der tatsächlichen Flussrate und exakten W/F-Verhältnisse möglich**

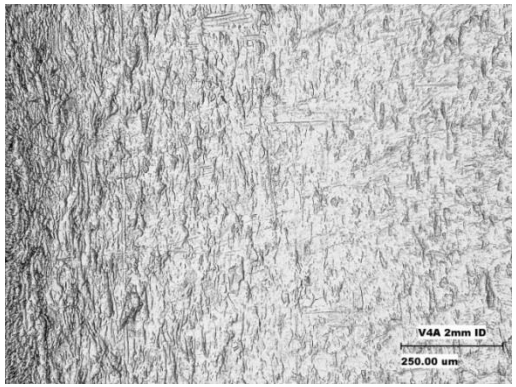
Mikroskopische Aufnahmen Oberfläche Schläuche (250 x)



PTFE
(Polytetrafluorethylen)

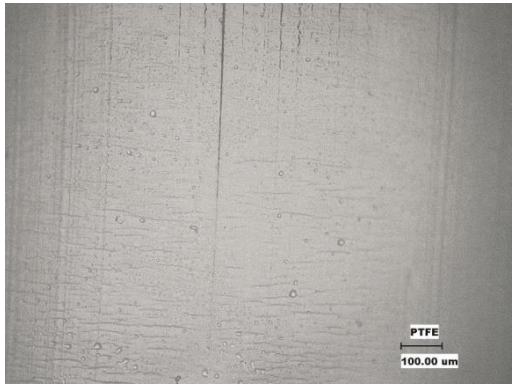


FEP (Copolymer
Hexafluoropropylene
und Tetrafluoroethylene)

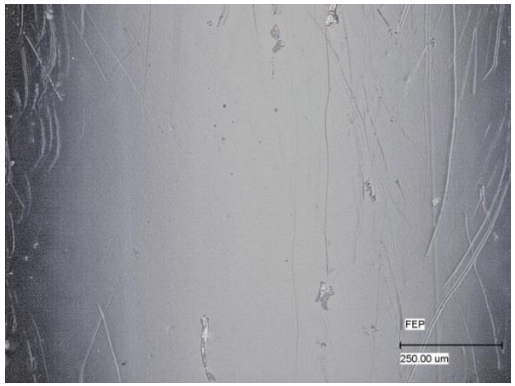


Edelstahl

Mikroskopische Aufnahmen Oberfläche Schläuche (250 x)



PTFE
(Polytetrafluorethylen)

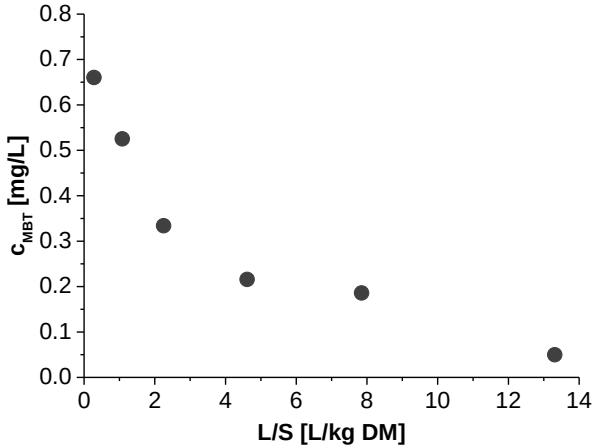


FEP (Copolymer
Hexafluoropropylene
und Tetrafluoroethylene)

Glatte Oberflächen – weniger Sorption!

Vor den Tests verwendete Materialien auf Blindwertfreiheit und Sorption testen!

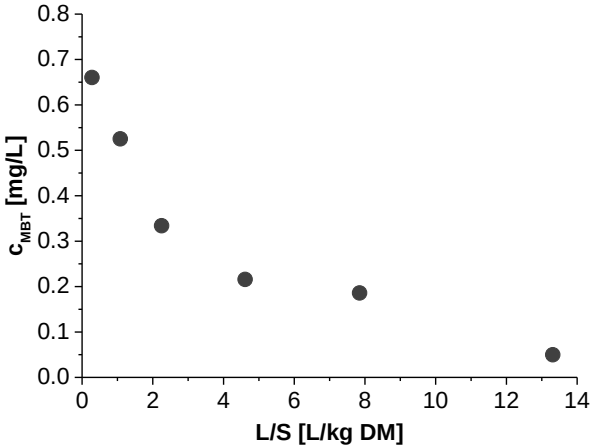
Kumulierte Freisetzung



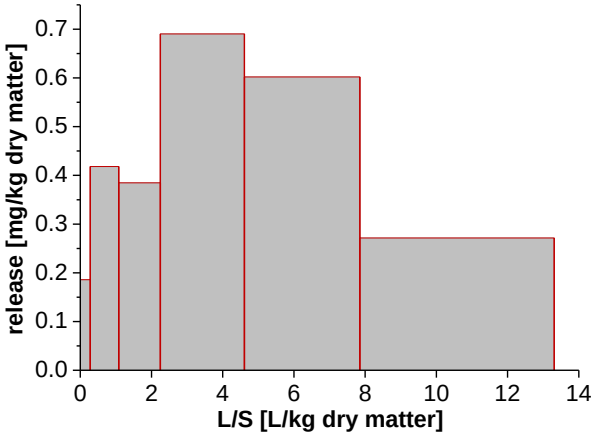
Konzentration in Fraktion

Kumulierte Freisetzung

$$A_i = \frac{V_i C_i}{M_T}$$



Konzentration in Fraktion

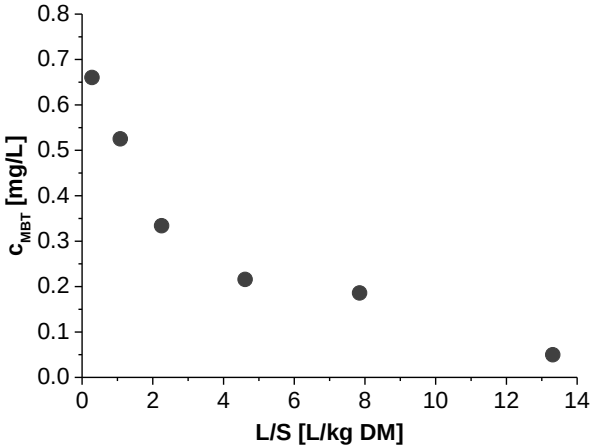


Freisetzung in Fraktion

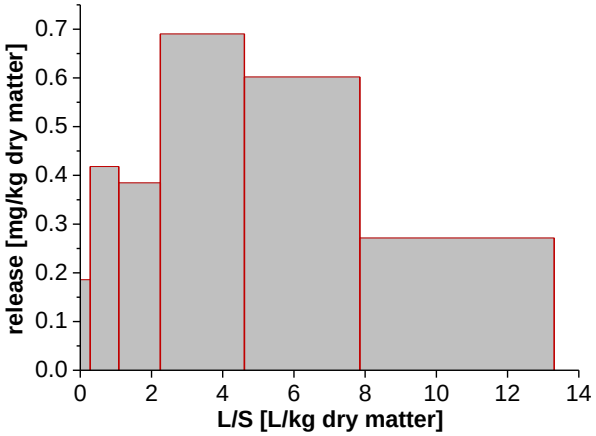
Kumulierte Freisetzung

$$A_i = \frac{V_i C_i}{M_T}$$

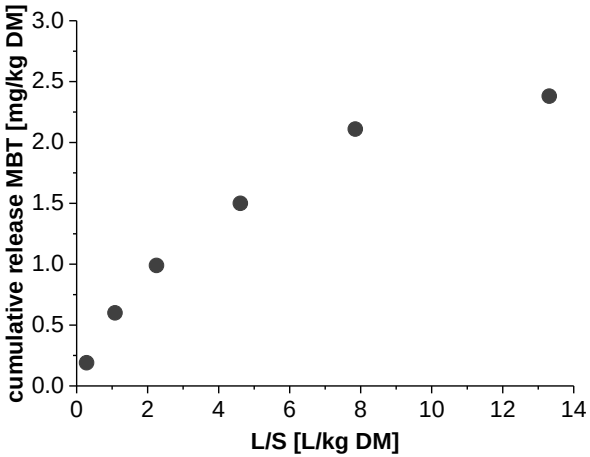
$$A_n = \sum_i^n A_i$$



Konzentration in Fraktion



Freisetzung in Fraktion



Kumulierte Freisetzung

Anwendungsbereiche

- **Grundlegende Charakterisierung**
  - Säulenperkolationstest
- **Übereinstimmungstest**
  - Säulenperkolationstest oder Schütteltest möglich

- **Beide Verfahren können für den Übereinstimmungstest verwendet werden**
- **Validierung: Ergebnisse sind meist vergleichbar**
  - Standardabweichung der analytischen Methode
  - Wahl Konfidenzniveau
- **DIN 19528 validiert für Anorganik, PAK (Phenole, MKW und PCB)**
- **DIN 19527/19528 Anorganik, PAK, Phenole, MKW und PCB**

Interpretation Ergebnisse

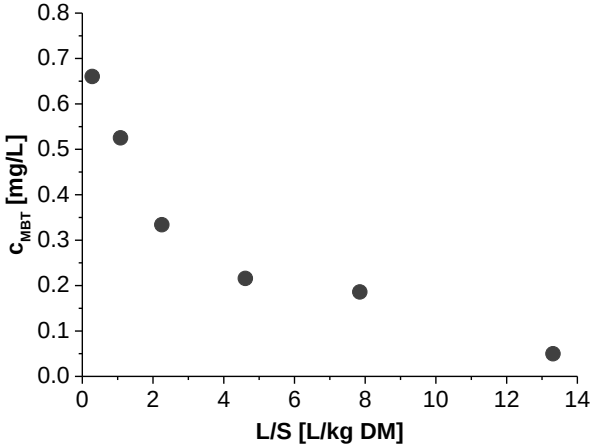
- **Deponieverordnung W/F 10**
  - Gemessene Konzentrationen mit Grenzwerten vergleichen
- **Ersatzbaustoffverordnung**
  - Säulentest vorgesehen
- **Bundesbodenschutzverordnung**
  - Säulentest und Schütteltest (W/F 2) vorgesehen

Grenzwerte/Auswertungen noch nicht festgelegt, da Verordnungen noch nicht verabschiedet

Bewertung

GC → ÜT → GC → ÜT → GC → ÜT → GC

- **Zeitliche Abstände müssen in Verordnungen festgelegt werden**
- **Übereinstimmungstest Vergleich mit Grenzwert**
- **Grundlegende Charakterisierung**



- Generelle Einstufung
- Forschung
- Abklingverhalten
- Fracht

Zusammenfassung

- **DIN 19528:**
  - Festlegung der Kontaktzeit auf 5 h
  - Übereinstimmungsuntersuchung bei W/F 2 l/kg
  - Grundlegende Charakterisierung bis W/F 4 l/kg
- **Vorteil**
  - Immer vergleichbare Ergebnisse und gleiche Versuchsdauer trotz variabler Säulendimensionen (anzupassen an Größtkorn)
  - praktikable Versuchsdauer auch für Routineanalytik
  - Untersuchung von Materialien im Zustand der Verwertung
  - Materialmenge immer repräsentativ
- **Nachteile**
  - Mehraufwand bei der Planung der Versuchsdurchführung durch variable Flussraten

Zusammenfassung

- **Schütteltest (DIN 19527 und DIN 19529)**
  - Schütteleluate bei W/F 2
  - Flüssigtrennschritt entscheidend
  - Zusammenfassung der beiden Normen in einer um Arbeitsaufwand zu verringern
  - Dokument kann zur Kommentierung eingesehen werden

  http://www.entwuerfe.din.de

- **Bewertung muss noch in den Verordnungen festgelegt werden**

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit