Universität für Bodenkultur Wien
Department für Wasser-Atmosphäre-Umwelt

Institut für Abfallwirtschaft
Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. nat. techn. Marion Huber-Humer
Muthgasse 107, A1190 Wien

Ashery Revival – Extraktion von Kalisalzen aus Holz- und Strohasche

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades Diplom-Ingenieur

im Rahmen des Studiums: Umwelt- und Bioressourcenmanagement

Eingereicht von: Michael PERNER, BSc
Matrikelnummer: 0740539
Email: perner_m@gmx.at

Betreuerin: Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. nat. techn. Marion Huber-Humer
Mitbetreuer: Mag. Peter Mostbauer
Institut für Abfallwirtschaft
Department für Wasser-Atmosphäre-Umwelt

Wien, September 2015

Danksagung

Zunächst möchte ich mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Diplomarbeit unterstützt und motiviert haben, vor allem möchte ich mich aber bei meinen Freunden und meiner Familie bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Peter Mostbauer, der mir durch seine fachliche Expertise und sein kritisches Hinterfragen wertvolle Hinweise gegeben hat. Außerdem möchte ich Francesca Cirina für ihre tatkräftige Mithilfe danken. Mein Dank gilt auch Frau Professor Marion Huber-Humer die meine Arbeit betreut hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei Thomas Ebner und Reinhold Ottner für ihre Mithilfe im Labor.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung 1
Kurzfassung 4
Abstract 5
1. Einleitung 6
1.1 Problemstellung und Motivation 6
1.2 Forschungsfragen und Arbeitshypothesen 7
2. Chemische Grunddaten zu Kalium und den wichtigsten Verbindungen 9
2.1 Löslichkeit von Kalium- und anderen Salzen 9
2.2 Kaliumchlorid (KCl) 10
2.3 Kaliumkarbonat (K_2CO_3) 10
2.4 Kaliumsulfat (K_2SO_4) 11
2.5 Alterung beziehungsweise Karbonatisierung von Aschen 11
3. Historisches Ashery-Verfahren 12
3.1 Aschebrennen 13
3.1.1 Mengen an enthaltenen Kaliumverbindungen in den Pflanzen nach älteren Datenquellen 15
3.1.2 Historische Qualitätsprüfung der Asche 17
3.2 Extraktion der löslichen Teile aus der Asche 19
3.3 Eindampfen der Lauge 27
3.4 Kalzinierung der rohen Pottasche 33
3.5 Qualitäten der historischen Pottaschesorten 36
3.6 Verwendungszweck der Pottasche vor ca. 1900 37
4. Moderne Extraktionsverfahren 38
4.1 Physikalische, chemische und technische Grundlagen für das Extrahieren 38
4.1.1 Gleichgewicht 38
4.1.2 Löslichkeit 39
4.1.3 Diffusion 39
4.1.4 Filtermedium 40
4.2 Anforderungen an das auszulaugende Material 41
4.3 Typen von Fest-Flüssig-Extraktionen 41
4.3.1 Einstufige Chargenextraktion 41
4.3.2 Mehrstufige Extraktion im Gegenstrom 42
4.3.3 Kontinuierliche Extraktion im Gegenstrom 49
5. Verdampfung und Kristallisation 51

5.1 Verdampfung....51
5.2 Kristallisation....52
5.2.1 Kühlungskristallisation....53
5.2.2 Vakuumskristallisation....53
5.2.3 Verdampfungskristallisation....54
6. Experimenteller Teil....55
6.1 Beschreibung der Ascheproben....55
6.1.1 Ermittlung des Kaliumgehaltes der Aschen KTS, KUS, N und LS....59
6.2 Bandextraktor....60
6.3 Taktbandfilter....64
6.4 Mixer-Settler-Anlage....64
6.5 Versuchsbedingungen....66
6.6 Verwendete Asche/Lösungsmittel-Verhältnisse....66
6.7 Ergebnisse: Extrahierbare K-Mengen, Kationenzusammensetzung....69
6.8 Ermittlung des Karbonatgehaltes mittels Titration....74
6.9 Schwermetallgehalte....77
7. Diskussion der Schwermetallbelastung in den extrahierten Salzen....81
8. Diskussion der Kaliumgehalte der extrahierten Salze....83
9. Schlussfolgerung und weiterer Forschungsbedarf....84
Begriffserklärungen und alte Maßeinheiten....86
Literaturverzeichnis....86
Abbildungsverzeichnis....90
Tabellenverzeichnis....92
Grafikverzeichnis....93
Anhang....0
Konzentrationsverteilungen in den einzelnen Stufen während der Extraktion....0
Siebeprotokoll....13
Wassergehalt....14
Titration....18
Berechnung der Menge des Extrahierten Kaliums....37

Kurzfassung

In Österreich fielen im Jahr 2012 laut dem Statusbericht 2013 des Bundesabfallwirtschaftsplans 2011 ca. 120.000 t Holz- und Strohaschen an. Aufgrund der vermehrten Nutzung von Biomassen ist von einem steigenden Trend auszugehen. Von der entstandenen Menge wurde ca. die Hälfte deponiert, wodurch alle enthaltenen Nährstoffe wie zum Beispiel Kalisalze verloren gehen.

Ab Mitte des 18. bis Ende des 19. Jahrhunderts wurden im sogenannten Ashery-Verfahren Kaliumkarbonat, aber auch andere Verbindungen aus Holzaschen extrahiert. Als Lösungsmittel kam Wasser zum Einsatz, da Kalisalze gut wasserlöslich sind. Extraktionsweisen und Eindampfung wurden zunächst noch archaisch durchgeführt, später jedoch in Fabriken optimiert.

Durch die Wiederbelebung und Modernisierung dieser Verfahrensweisen könnten die leicht löslichen Kalisalze aus den Aschen, die deponiert werden sollen, extrahiert und zu Düngezwecken verwendet werden. Ziel dieser Arbeit ist es, herauszufinden, inwieweit sich Holz- und Strohaschen aus modernen Biomassefeuerungsanlagen zur Extraktion dieser Nährsalze eignen. Dazu wurde, aufbauend auf historischen Extraktionsweisen und modernen Extraktionsverfahren, eine dem aktuellen Stand der Technik angepasste, mehrstufige Extraktionsmethode gefunden und diese anschließend unter Laborbedingungen nachgestellt. Der Kaliumgehalt der gewonnen Extrakte wurden anschließend mittels Ionenchromatografie ermittelt. Des Weiteren wurde eine Schwermetalluntersuchung durchgeführt und im Hinblick auf Vorgaben der Österreichischen Düngemittelverordnung 2004 und der Österreichischen Deponieverordnung 2008 beurteilt.

Grundsätzlich konnten nährstoffreiche Salze mit einem hohen Gehalt an Kalium extrahiert werden, allerdings fiel die Ausbeute an Salzen aus den untersuchten Holzaschen relativ gering aus. Die geprüfte Strohasche lieferte die größere Ausbeute und damit das grundsätzliche Potential für eine wirtschaftliche Extraktion. Die Schwermetallbelastung aller extrahierten Salze war sehr gering, wodurch sie zur Düngemittelherstellung eingesetzt werden können. Auch die Aschen, die den Extraktionsprozess verlassen, halten die Schwermetallgrenzwerte für eine Baurestmassendeponie laut der Österreichischen Deponieverordnung 2008 ein, allerdings weisen sie teilweise eine zu hohe Leitfähigkeit auf, wodurch diese zu höheren Kosten in Massenabfalldeponien deponiert werden müssen.

Abstract

According to the status report 2013 of Federal Waste Plan 2011 120.000 t of wood and straw ashes were produced in Austria in 2012. Due to the increased use of biomass, it can be assumed that the trend will be rising. Approximately half of the resulting amount of the ash was deposited, whereby all the nutrients, for example all the potassium salts are lost.

From the mid-18th to the end of the 19th century potassium carbonate, but also other potassium compounds were extracted from wood ashes by the so-called Ashery-Process. The solvent that was used for the extraction was water, because the potassium salts are easily soluble in water. In the beginning the extraction and evaporation methods were performed archaic. Later they were optimized in factories.

Through the revival and modernization of these methods, the easily soluble potassium salts from the ashes, that would get deposited, could be extracted and used as fertilizer. The aims of this thesis are modernization of the extraction technique, to investigate the amount of salts that can be extracted from wood and straw ash of modern combustion plants and an assessment if the extracted salts can be used as a fertilizer later. Therefore attempts have been made, based on historical and modern extraction techniques, to find an ideal multistage extraction method and to reproduce this under laboratory conditions. The resulting extracts were examined for their content of potassium by ion chromatography. Furthermore, heavy metal analysis was made, and the results assessed by comparison with the Austrian Fertilizer Ordinance 2004 and the Austrian Landfill Ordinance 2008.

Principally nutritious salts could be extracted, but the yield of salts for the investigated wood ashes was relatively low. The analyzed straw ashes indicated greater yields, and thus a higher potential for economic extraction. The heavy metal contamination of all of the extracted salt was very low so they can be used for fertilizer production. The discharged ash (ash after potassium extraction) fulfills the heavy metal concentration levels required for a construction and demolition waste landfill according to the Austrian Landfill Ordinance 2008; however the extracts indicate a high conductivity, so must be disposed of in the more expensive landfill category for non-hazardous landfills (so-called “mass waste landfill”) in Austria.

1. Einleitung

1.1 Problemstellung und Motivation

Aufgrund der Energiewende wird Biomasse immer mehr zur Energieerzeugung herangezogen. Nach der Verbrennung der Biomasse bleibt allerdings Asche übrig, in der hohe Mengen an wertvollen Pflanzennährstoffen wie Kalium, Kalzium und Magnesium enthalten sind. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Nährstoffe laut der „Richtlinie für den sachgerechten Einsatz von Pflanzenaschen zur Verwertung auf Land- und Forstwirtschaftlich Genutzten Flächen 2011“ die in Holzaschen enthalten sind, angegeben.

Tabelle 1: In Aschen aus Biomassefeuerungsanlagen enthaltene chemische Elemente (n. v.: nicht verfügbar) (KATZENSTEINER et. al., 2011)

Nährstoff [% TM]	Aschen von				
	Rinden	Hackgut	Sägespänen	Stroh	Ganzpflanzen
P_2O_5	1,7 (± 0,7)	3,6 (± 1,1)	2,5 (± 0,6)	2,7 (± 0,7)	12 (± 2)
K_2O	5,1 (± 0,9)	6,7 (± 0,9)	7,1 (± 1,4)	11,5 (± 4)	18,4 (± 4,1)
CaO	42,2 (± 8,2)	44,7 (± 7,8)	35,5 (± 6,2)	7,4 (± 0,5)	5,9 (± 1,1)
MgO	6,5 (± 2,6)	4,8 (± 1,2)	5,7 (± 1)	3,8 (± 0,7)	4,5 (± 0,2)

Entsprechend dem Statusbericht 2013 des Österreichischen Bundesabfallwirtschaftsplans 2011 sind in Österreich im Jahr 2012 120.200 t an Holz und Strohaschen angefallen, von denen 64.000 t deponiert wurden (BMLFUW, 2013). Die enthaltenen Nährstoffe gehen im Zuge dieser Deponierung für den Stoffkreislauf weitgehen verloren und können nur mehr mit großem Arbeitsaufwand zurückgewonnen werden. Im Zuge einer Kreislaufwirtschaft sollten diese Nährstoffe allerdings als Dünger wieder auf Felder zurückgebracht werden. Gemäß der „Richtlinie für den sachgerechten Einsatz von Pflanzenaschen zur Verwertung auf Land- und Forstwirtschaftlich genutzten Flächen 2011“ ist es in Österreich grundsätzlich möglich, Aschen aus der Verbrennung von Biomasse auf landwirtschaftlichen Flächen auszubringen (KATZENSTEINER et. al., 2011), allerdings ist die Akzeptanz für die Aschedüngung sehr gering, da die Ausbringung oft mit Schwierigkeiten, wie etwa Staubentwicklung, verbunden sein kann. Außerdem ist es möglich, dass durch den höheren Schwermetallgehalt, welcher in den Aschen auftreten kann, Bodenuntersuchungen erforderlich werden - laut der Richtlinie darf nicht jede Asche auf jeder Fläche ausgebracht werden.

Aber auch die Pflanzenasche selbst hat neben ihrem hohen Nährstoffgehalt eine Reihe von negativen Effekten. Durch das Ausbringen der Asche kann der pH-Wert des Bodens rasch auf einen Wert über 12 ansteigen, wodurch die Bodenflora und -fauna geschädigt werden können. Ferner kann durch diese rasche pH-Anhebung die Mineralisierung verstärkt werden, wodurch es zu Überschussnitrifikationen kommen kann. Durch die große Menge an Basen-Kationen kann es des Weiteren auch zu einer Verlagerung von Aluminium oder Schwermetallen kommen. (SCHÄFFER, 2002)

Durch diese negativen Effekte begründet, erscheint das Trennen der Nährsalze von den restlichen Teilen der Asche, damit aus ihnen ein handelsüblicher und annähernd pH-neutraler Dünger erzeugt werden kann, von Vorteil. Die Extraktion von Salzen aus Pflanzenaschen ist einer der ältesten chemischen Industriezweige. Der Prozess des „Auslaugens von Holzasche“ um Salze zu gewinnen wurde bereits von den Griechen und den Römern angewendet. Sie konnten allerdings noch nicht zwischen Natrium und Kalium unterscheiden, deshalb wurde das gewonnene Salz „Nitrum“ benannt. Mit dem Beginn der Industriellen Revolution Mitte des 18. Jahrhunderts wurden die Salze anfangs noch archaisch aus Holzaschen extrahiert, bis Ende des 19. Jahrhunderts schließlich ganze Fabriken, sogenannte „Pottaschesiedereien“ entstanden. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf dem leicht löslichen Kaliumkarbonat, welches für die Glasherstellung, die Seifenproduktion oder aber auch für die Schießpulverfabrikation benötigt wurde.

Eine Problemstellung am Beginn der vorliegenden Diplomarbeit war, dass durch die Wiederbelebung dieser Verfahrensweisen, des sogenannten „Ashery-Verfahrens“, wertvolle Kalisalze extrahiert werden können. In weiterer Folge könnten diese Salze in einen handelsüblichen NPK-Dünger umgewandelt werden, welcher anschließend problemlos auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht werden kann. Derzeit werden Kalidünger hauptsächlich aus Salzen, die bergbaulich gewonnen werden, erzeugt. Die größten Lagerstätten liegen in den USA, Kanada, aber auch in Russland (HOLLEMANN und WIBERG, 2007). Darum ist es für Europa von besonderem Interesse die eigenen Reserven zu mobilisieren.

1.2 Forschungsfragen und Aufbau der Arbeit

1. Welche Mengen an Kalisalzen können aus Aschen moderner Biomassefeuerungsanlagen (sowohl Holz- als auch Strohaschen) extrahiert werden?
    a. Werden störende Begleitelemente (z.B. Schwermetalle) mit extrahiert?

2. Durch welche Methoden konnten in der Vergangenheit mit dem historischen Ashery-Verfahren die größten Mengen an Kalisalzen extrahiert werden?

3. Welche modernen Extraktionsverfahren gibt es, die anhand der historischen Literatur zur Extraktion von Kalisalzen adaptiert werden könnten?

4. Welche Verfahren zur Extraktion von Kalisalzen können unter Laborbedingungen nachgestellt werden?
    a. Wie hoch ist das ideale Asche/Lösungsmittel-Verhältnis bei dem die größtmögliche Menge an Kalisalzen extrahiert werden kann?
    b. Liefern künstlich gealterte Aschen (dabei handelt es sich um karbonatisierte Aschen) eine andere Salzausbeute oder Qualität als nicht karbonatisierte Aschen?
    c. Inwiefern unterscheidet sich die Bleiauslaugbarkeit von karbonatisierten Aschen zu nicht karbonatisierten Aschen.

   d. Können die extrahierten Kalisalze die Qualitätsstandards für die Erzeugung von Düngemitteln einhalten?

5. Welche Verwendungszwecke gibt es für Asche, die den Extraktionsprozess durchlaufen hat?
   a. Eignet sie sich zur Deponierung (wenn ja, in welchen Deponieklassen)?
   b. Ist sie als Zuschlagstoff für die Kompostdüngung geeignet?
   c. Kann sie als Recyclingbaustoff verwendet werden?

Aufgrund der oben genannten Forschungsfragen wird vom historischen Ashery-Verfahren (Historisches Ashery-Verfahren 3), auf das im ersten Teil der Arbeit detailliert eingegangen wird, zu modernen Extraktionsverfahren (Kapitel 4) übergeleitet. Ausgewählte Verfahren werden durch Versuche unter Laborbedingungen getestet (Kapitel 6) und deren Ergebnisse bezüglich der extrahierten Kalisalzmengen analysiert und bewertet (Kapitel 6 und 8). Des Weiteren werden die extrahierten Kalisalze aber auch die Aschen, die den Extraktionsprozess durchlaufen haben auf den Gehalt an Schwermetallen untersucht (Kap. 8.9 und 9). Erläuterungen zu chemischen Grunddaten (Kapitel 2), historischen Maßeinheiten und Begriffen, sowie physikalischen und chemischen Grundlagen der Extraktion (Kapitel 4.1) werden zur besseren Verständlichkeit ebenfalls dargelegt.

2. Chemische Grunddaten zu Kalium und den wichtigsten Verbindungen

Kalium gehört in die chemische Gruppe der Alkalimetalle und ist damit sehr reaktiv. In der Natur kommen nur einwertige Kaliumverbindungen vor. Die erste Kaliumverbindung, die entdeckt und beschrieben wurde, war Kaliumkarbonat. Es wurde von Antonio Campanella im Jahr 1742 erstmals beschrieben. Er fand dabei heraus, dass es den primären Bestandteil, der aus Holzasche gewonnenen Pottasche und Perlasche, sowie des Weinsteins, darstellte (MARSEKEN et al., 2010). Obwohl bereits Kaliumverbindungen bekannt waren, gelang es Humphry Davy erst 60 Jahre später, im Jahr 1807, als Erstem elementares Kalium durch Elektrolyse zu isolieren bzw. zu beschreiben.

Auf der Erde gibt es eine Vielzahl von Mineralien in denen Kalium gebunden ist, diese machen circa 2,5 % der Masse der Erdkruste aus (EDEN, 2006). In Pflanzen stellt Kalium ein essentielles Element dar, da sie es für die Regulierung des osmotischen Druckes und des Wasserhaushaltes benötigen. Außerdem werden durch Kalium verschiedene Enzyme aktiviert. Die Pflanzen nehmen es als Kation (K^+) aus der Bodenlösung auf. Durch eine ausreichende Kaliumversorgung wird die Frost- und Dürreresistenz der Pflanzen erhöht. Ein Mangel an Kalium führt zu Welkerscheinungen, die am Rand der Blätter der Pflanzen in Form von Chlorosen und Nekrosen sichtbar werden (SCHACHTSCHABEL und SCHEFFER, 2010). Aus diesem Grund ist Düngung mit Kalium besonders bei Pflanzen wie Rüben, Gras, Kartoffeln, Klee und Tabak wichtig. Die Weltjahresproduktion von Kalidüngern (bezogen auf K_2O) beläuft sich auf Zig-Megatonnen (10^6 t). (HOLLEMANN und WIBERG, 2007)

Anhand der nachstehenden Aufzählung werden die wichtigsten Kaliumverbindungen, wie sie in den untersuchten Aschen aufgetreten sind, aufgezeigt. Außerdem werden die wichtigsten chemischen Eigenschaften und die wichtigsten Verwendungsmöglichkeiten, neben der Verwendung als Dünger, kurz beschrieben.

2.1 Löslichkeit von Kalium- und anderen Salzen

Die temperaturbedingte Löslichkeit von Salzen ist für die Extraktion, aber auch für die spätere Kristallisation der gelösten Salze von entscheidender Bedeutung. An der Löslichkeitskurve kann man ablesen, bei welchem Temperaturbereich sich ein Gleichgewicht zwischen dem im Lösungsmittel (in diesem Fall Wasser) gelösten Stoff und dem nicht mehr gelösten Stoff, der ausgefallen ist, ergibt. In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** sind beispielhaft einige Löslichkeitskurven zu unterschiedlichen Salzen angegeben. Kaliumnitrat (KNO_3) liegt beispielsweise bei 20°C zu 24,1g/100g Lösung als wasserfreies Salz vor. Würde man nun weniger als 24,1g KNO_3 bei 20°C mit 75,9g Wasser mischen und auflösen, würde eine ungesättigte Lösung entstehen. Erhöht man die Menge an KNO_3, beziehungsweise verringert man die Menge an Wasser,

fällt KNO_3 als Salz aus. Es entsteht ein Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem entstehenden Bodenkörper

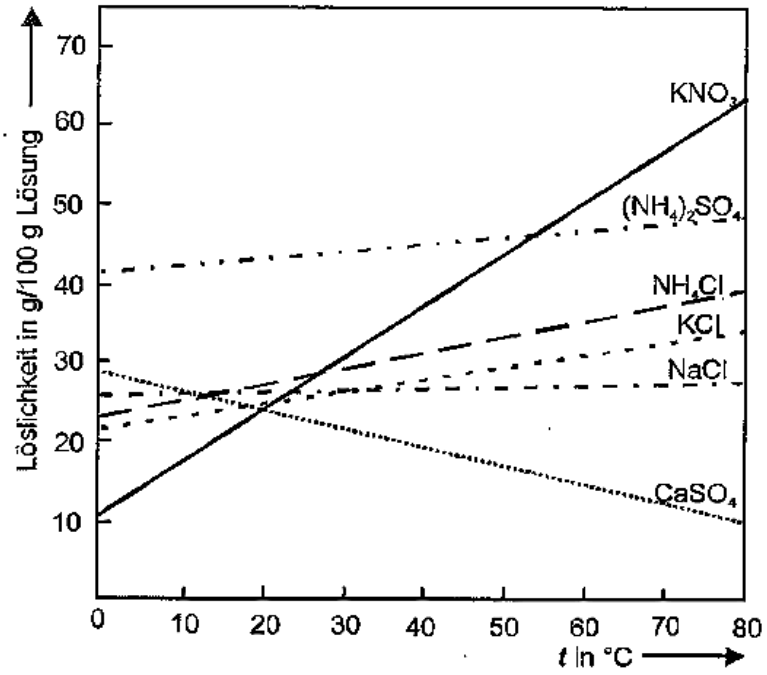


Abbildung 1: Löslichkeitskurven verschiedener Salze, welche in Wasser bei Normaldruck gelöst sind (FLEISCHHAUER, 2010).

2.2 Kaliumchlorid (KCl)

Kaliumchlorid wird heutzutage größtenteils aus Salzlagerstätten wie zum Beispiel in Staßfurt bei Hannover, New Mexico (USA) oder in Saskatchewan (Kanada) abgebaut. Dort erfolgt der Abbau durch Aussolung oder Schachtabbau. Es kristallisiert in würfeliger Form aus wässriger Lösung und schmilzt bei 772°C. Derzeit gibt es keine bekannten Hydratverbindungen von Kaliumchlorid. Die Wasserlöslichkeit beträgt 36g/100g Wasser bei 20°C (AYLWARD und FINDLAY, 1999). Es wird in der Metallindustrie, Email-Industrie und in der Seifenproduktion benötigt. Außerdem dient es als Ausgangsmaterial vieler Kaliumverbindungen, wie zum Beispiel auch zur Produktion von reinem K_2CO_3 oder K_2SO_4. Die wichtigste Nutzung ist allerdings die Herstellung von kalihaltigen Düngemitteln. (HOLLEMANN und WIBERG, 2007)

In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** ist die Löslichkeit von KCl in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben. Dabei ist ersichtlich, dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur nur leicht ansteigt.

2.3 Kaliumkarbonat (K_2CO_3)

Kaliumkarbonat stellt eine hygroskopische weiße Masse dar, welche bei 901°C schmilzt. Die Wasserlöslichkeit ist mit 112g/100g Wasser bei 20°C sehr hoch (AYL-

WARD und FINDLAY, 1999). Es wird zur Herstellung von Schmierseifen, zur Herstellung von Gläsern, welche einen hohen Anspruch erfüllen müssen (zum Beispiel für Linsen und Lampen), Textilien, Porzellan und Pigmenten benötigt. Bei seiner modernen Herstellung wird in eine elektrolytisch aus KCl-Lösung gewonnene, z.B. 50 %ige Kalilauge, Kohlendioxid eingeleitet, wodurch das Kalium karbonatisiert. (HOLLEMANN und WIBERG, 2007).

2.4 Kaliumsulfat (K_2SO_4)

Es kristallisiert in Form von rhombischen Prismen aus wässriger Lösung und schmilzt bei 1069°C. Mit einer Löslichkeit von 12g/100g Wasser bei 20°C ist es nur mäßig löslich (AYLWARD und FINDLAY, 1999). Kaliumsulfat wird hauptsächlich als Dünger verwendet. (HOLLEMANN und WIBERG, 2007)

2.5 Alterung beziehungsweise Karbonatisierung von Aschen

Bei der Karbonatisierung von Aschen wird durch einen Reaktionsmechanismus CO_2 in zwei Stufen fixiert. In der ersten Stufe, der sogenannten „Hydratisierung“, reagieren die Oxide, die während des Verbrennungsvorganges entstanden sind, mit Wasser. Dabei werden aus CaO oder K_2O die jeweiligen Hydroxidformen $Ca(OH)_2$ und KOH gebildet. Kaliumhydroxid löst sich gänzlich in Wasser, Kalziumhydroxid ist schlechter löslich und liegt teilweise noch in feiner, fester Form vor. In der zweiten Stufe, der „Karbonatisierung“, wird gasförmiges CO_2, welches in die flüssige Phase übergeht, mit Wasser zu Kohlensäure umgesetzt, die anschließend mit KOH und $Ca(OH)_2$ reagiert. Dadurch entstehen Kaliumkarbonat und Kalziumkarbonat. Weil aber Schwefel mitverbrannt wird, ist in Aschen auch Sulfat zu finden, das in feuchten Aschen mit Kalzium zu Gips ($CaSO_4*2H_2O$) und andere, teilweise alkalische Kalzium-Sulfat-Verbindungen umgewandelt werden kann. Durch Umfällungsreaktionen können in weiterer Folge aus Gips und Kaliumkarbonat, Kalziumkarbonat und Kaliumsulfat entstehen. Nachstehend sind die wichtigsten Reaktionsgleichungen aufgelistet (MOSTBAUER, 2015):

Hydratisierung:
$K_2O + H_2O = 2KOH$
$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$

Karbonatisierung:
$CO_2\ (aq) + H_2O <-> H_2CO_3$
$2\ KOH + H_2CO_3 = K_2CO_3 + 2\ H_2O$
$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 = CaCO_3 + 2\ H_2O$

Umfällung:
$K_2CO_3 + CaSO_4*2H_2O = CaCO_3 + K_2SO_4 + 2\ H_2O$

3. Historisches Ashery-Verfahren

Ab Mitte des 18. Jahrhunderts bis Ende des 19. Jahrhunderts wurde das Ashery-Verfahren zu gewerblichen Zwecken betrieben, um aus Holzasche mittels Wasser speziell Kaliumkarbonat herauszulösen. Anfangs wurden noch eher archaische Methoden verwendet, bis zum Schluss hin das ganze weitestgehend optimiert wurde und Fabriken entstanden. Im nachfolgenden Kapitel werden die Herangehensweisen verglichen, welche unterschiedliche Autoren in ihren Arbeiten über das Ashery-Verfahren beschreiben. Neben dem Kaliumkarbonat waren auch noch andere chemische Verbindungen, wie Kalziumkarbonat, Kaliumsulfat oder Magnesiumhydrogenphosphat in der Asche, beziehungsweise in der später gewonnenen Pottasche enthalten, allerdings lag der Hauptzweck des Verfahrens in der Extraktion des leicht löslichen Kaliumkarbonats, da man dieses für die Glasherstellung, die Seifenproduktion und die Schießpulverproduktion benötigte (BOTTLER und PICK, 1921). Anfang des 20. Jahrhunderts wurde das Verfahren aber schlussendlich vom mineralischen Bergbau – Abbau von Kalisalzen – abgelöst, da dieses wirtschaftlicher war.

Im Zuge der Literaturrecherche wurde in Fachbibliotheken, wie der Bibliothek der Universität Wien, der Bibliothek der technischen Universität Wien, der Österreichischen Nationalbibliothek oder aber auch in Google-Books, die relevante Literatur gesucht. Eingesetzte Suchbegriffe waren: Ashery, Pottasche, Kaliumkarbonat, Potassium, Holzasche, Extraktion u. v. m. Der Großteil der gefundenen historischen Literatur stammte aus der Zeit von 1755 bis 1921. Durch wissenschaftlich-technische Fachliteratur, welche teilweise den historischen Kontext, beziehungsweise handwerkliche Arbeitsweisen dieser Zeit behandeln, entstand ebenfalls ein Einblick in die Extraktionsverfahren aus heutiger Sicht.

Als Hauptquelle dieses Kapitels wurde die Arbeit „Die Pottaschen-Fabrikation für Waldbesitzer und Forstmänner“ aus dem Jahr 1856 von Adolf Hohenstein herangezogen. Hohenstein war Forstingenieur, Mitglied der „Kaiserlichen Freien Ökonomischen Gesellschaft zu Sankt Petersburg“ und Betreiber einer Pottaschefabrik. Seine Schilderungen und Ausführungen über seine Fabrik und die Produktion von Kaliumkarbonat sind klar und verständlich, sowie mit zahlreichen, detaillierten Skizzierungen und Abbildungen versehen. Um HOHENSTEIN (1856) zu verifizieren und Ergänzungen vorzunehmen wurden noch andere Quellen benutzt.

Das historische Ashery-Verfahren umfasste - im Groben - vier Hauptschritte (HOHENSTEIN, 1856), die im Folgenden näher beschrieben werden:

1. Aschebrennen
2. Auslaugen der Asche
3. Eindampfen der Lauge
4. Kalzinierung der rohen Pottasche

3.1 Aschebrennen

Für die Erzeugung der Pottasche wurde zunächst in den anliegenden Schmieden, Fabrikationsstätten und Haushalten Holzasche gesammelt, welche für die Produktion der Pottasche nötig war. Da aber nicht immer genügend Asche gesammelt werden konnte, beziehungsweise anfiel, wurde eigens Asche erzeugt und ein eigener Berufsstand, der Aschebrenner, entstand. WEINBERGER (2001) stellt in ihrem Werk eine Rechnung auf, aus der ersichtlich wird, wie viel Holz für die Produktion von einem Kilogramm Pottasche benötigt wird. Aus einem „Klafter“ an Holz, welcher ungefähr 1500 bis 3000kg hatte (Abhängig von der Art und der Dichte des Holzes) konnten ca. 9 bis 18kg Holzasche erzeugt werden, woraus in Folge 1,5 bis 3kg reine Pottasche gewonnen wurden.

HOHENSTEIN (1856) beschreibt das Aschebrennen folgendermaßen: Nicht verwertbares Holz wurde in Gruben, welche am besten mit Ziegeln ausgemauert waren, gesammelt und langsam verbrannt. Oberhalb der Grube sollte ein Dach aus Reisig oder Ähnlichem, als Schutz vor Regen angebracht sein. Je langsamer der Vorgang des Brennens durchgeführt wurde, umso mehr Pottasche war schlussendlich in der Asche enthalten, da weniger durch den aufsteigenden Luftzug mitgerissen wurde. Der Vorgang konnte durch eine Steigerung des Wassergehaltes des zu verbrennenden Materials verlangsamt werden (zum Beispiel durch die Zugabe von nassen Zweigen oder Blättern).

Bei STOETZER (1903) wurden ebenfalls vorzugsweise modrige, „gipfeldürre“, „kernschälige“ oder kranke Stämme zum Veraschen benutzt. Wobei auch von ihm darauf hingewiesen wurde, dass in manchen Gegenden auch gesundes Holz verwendet wurde, wenn dieses Holz keiner besseren Verwertung zugeführt werden konnte. Außerdem beschreibt er ein Verfahren, bei dem hohle, „modrige“ Buchenstämme benutzt wurden. Hierbei wurde der noch stehende Stamm am Boden angeschlagen und in der Öffnung wurde ein Feuer gemacht. So brannten der „Moder“ und die innere Holzpartie allmählich aus, wobei sich die Asche am Fuße, innerhalb des Stammes, ansammelte. Auf diese Weise entstand eine sehr „klare“ Asche und der Vorgang war gegen Wind und Regen geschützt.

In den griechisch orientalischen Religionsforsten der Bukowina (Anmerkung: Gebiet zwischen dem heutigen Rumänien und der Ukraine) wurde hingegen nur gefälltes Holz verascht. Dazu wurde bei einem liegenden Stamm an mehreren Stellen eine 12 bis 15 cm tiefe und 30 cm breite Kerbe geschlagen, in der ein Feuer entzündet wurde. Dadurch brannte der Stamm nicht vollständig aus. Splint, Rinde, Äste und manchmal größere gesunde Holzpartien blieben zurück, wurden zu einem Stoß aufgeschichtet und ebenfalls verbrannt. Die entstandene Asche wurde gesammelt und in mit Brettern ausgelegten Erdgruben bis zur Abholung aufbewahrt. (STOETZER, 1903)

In STAHL (1773) wird erwähnt, dass zur Herstellung der Asche alle natürlichen und brennbaren Materialien, wie zum Beispiel Holz mit Wurzeln, Äste und Laub, aber auch

alle anderen Arten von Pflanzen, wie zum Beispiel „Fahrenkraut“ oder Wacholder benutzt wurden. Bei der eigentlichen Erzeugung der Asche wurde das Material entweder auf Steinplatten oder auf feuchten Böden zu Haufen zusammen geschlichtet und oben in der Mitte angezündet. Anschließend wurden einige nasse Holzstücke darauf gelegt, damit das Feuer von oben nach unten brannte und sich die Asche am Boden sammeln konnte. Eine weitere Methode zur Erzeugung der Asche war - nach STAHL (1773) - das Brennen in provisorischen Öfen, weil dadurch die Asche nicht vom Wind verweht werden konnte. Dazu wurde aus direkt im Wald gesammelten Steinen ein Ofen aufgestapelt, der an einer Seite offen war. In der Mitte wurde anschließend das Feuer entfacht. In solch einem Ofen konnten neben klein geschlagenem Holz auch die oben erwähnten Abfallprodukte des Baumes/Waldes wie zum Beispiel Reisig, Wurzeln, Laub, aber auch Moos verbrannt werden. Die Öfen waren durchschnittlich 3 Ellen lang, 2 Ellen breit und 2,5 Ellen hoch. Wenn größere Steinplatten zur Verfügung standen, konnte der Ofen mit einem Dach versehen werden, wodurch der Vorgang vor Regen geschützt war, und das Brennen auch bei länger andauernden Schlechtwetterperioden nicht unterbrochen werden musste.

Nach DÄZEL (1788) wurde nur dort Asche gebrannt, wo ein Überfluss an Holz bestand. Es wurde nur Holz mit schlechter Qualität für die Kohleerzeugung oder als Brennholz genutzt. Es konnte laut DÄZEL alles Holz verwendet werden, doch die beste Ausbeute an Pottasche lieferten Rotbuche, Weißbuche, Eiche, Erle, Birke, Weide, Ahorn und Holunder. Nadelhölzer lieferten beispielsweise eher schlechte Asche-Qualitäten. In dieser Quelle wird auch erwähnt, dass das Aschebrennen in einem geschlossenen Ofen von Vorteil war, weil dadurch verhindert werden konnte, dass Regenwasser die Asche schon im Wald auslaugte und die Salze in den Boden abgeschwemmt wurden. Außerdem wurde durch das Brennen in einem Ofen die Asche reiner. Er beschreibt, dass an Beugen oder Hügeln, Gruben angelegt und anschließend mit Backsteinen ausgemauert wurden. Oberhalb der Gruben wurde ein großzügiges Dach gebaut, dadurch konnte der Regen und andere Feuchtigkeit abgehalten werden.

Neben der extra erzeugten Asche wurde auch Herdasche in umliegenden Haushalten gesammelt und in den Herstellungsprozess der Pottasche integriert. Da der Nutzen der Asche aus dem Hausbrand bekannt war, wurden alle Haushalte, bei denen gesammelt wurde, dazu angehalten bestimmte Vorgehensweisen mit der entstandenen Asche einzuhalten: Die Asche sollte mehrmals täglich, oder zumindest immer am Morgen, bevor der Ofen im Haus von neuem eingeheizt wurde, von der Herdstelle genommen werden, da die Qualität der Asche verringert wurde, wenn sie mehrmals erhitzte. Bevor die Asche trocken gelagert wurde, musste sie noch gesiebt werden. Die gesammelte Asche wurde später entgeltlich an sogenannte „Aschesammler“ übergeben. (WEINBERGER, 2001)

3.1.1 Mengen an enthaltenen Kaliumverbindungen in den Pflanzen nach älteren Datenquellen

Man bemerkte bald, dass auch andere Pflanzen, welche mehr Kalium enthielten, zum Veraschen herangezogen werden konnten. Dazu zählte vor allem Stroh von unterschiedlichen Getreidearten. Darum wurde vorgeschlagen extra Pflanzen anzubauen, welche viel Pottasche lieferten. Allerdings hätte dieser Anbau an einem Standort nur kurzfristig funktioniert, da der Boden bald, ohne äußere Zufuhr von Kalium, „ausgelaugt" worden wäre. Wenn allerdings ein Wald angepflanzt wurde, war dies nicht der Fall, da die Bäume langsamer wuchsen, so dass nur wenig Kalium entzogen wurde, da durch die Verwitterung ausreichend nachgeliefert werden konnte. Anhand nachstehender Aufzählung soll gezeigt werden, in welchem Ausmaß bestimmte Pflanzen dem Boden Kalium entziehen. Die Angaben beziehen sich immer auf 1 Hektar und 1 Jahr (BOTTLER und PICK, 1921):

Kiefernwald:	3,3 kg
Buchenwald:	6,4 kg
Weizen:	53 kg
Roggen:	40 kg
Brennnesseln:	300kg

Wie oben beschrieben, entziehen Pflanzen während ihres Wachstums dem Boden in unterschiedlichem Ausmaß Kalium und andere Nährstoffe. Die einzelnen Autoren haben unterschiedliche Angaben zur Quantität an Kalium, die in den Pflanzen, beziehungsweise in der Asche der Pflanzen enthalten ist, gemacht. In den nachstehenden Tabelle 2 und Tabelle 4 sind die wichtigsten Pflanzen nach Hohenstein (1856) und BOTTLER und PICK (1921) angegeben. HOHENSTEIN bezieht sich dabei auf die Daten von HERMANN (1835), denn er geht vermehrt auf die aus den Pflanzen gewonnene Asche ein, aus der in Folge die kalzinierte Pottasche erzeugt wird. Bei den Punkten die mit „n. v." gekennzeichnet sind, liegen keine Daten vor, da die rohe Pottasche in diesem Fall nicht kalziniert wurde.

Tabelle 2: Ascheausbeuten verschiedener Pflanzen und die daraus gewonnen Mengen an Pottasche (n. v.: nicht verfügbar) (HOHENSTEIN, 1856).

Pflanzenart	Prozentualer Anteil des Pflanzenmaterials:				
	Asche	Rohe Pottasche	Kalzinierte Pottasche	Kalium	Natron
Ahorn	2,79	0,46	n. v.	0,115	0,005
Buche	1,65	0,17	0,14	0,091	0,009
Eiche	2,35	0,22	0,198	0,066	0,014
Erle	2,53	0,392	0,357	1,084	0,225
Fichte	2,8	0,47	n. v.	0,440	0,196
Mais	8,8	1,705	n. v.	0,189	0,004
Pappel	1,2	0,7	n. v.	0,846	0,443

Um die Daten HERMANNs zu verifizieren, wurden anschließend aktuelle Daten zu den Aschemengen gesucht. Die von KOPPEJAN u. VAN LOO (2008) angegebenen Daten in Tabelle 3 zu anfallenden Mengen an Asche aus Biomassefeuerungsanlagen sind genauer als die Angaben von HOHENSTEIN, da hier verschiedene Teile der Pflanzen mit einbezogen werden. Dennoch sind sie den Angaben von HOHENSTEIN ähnlich, bei dem durchschnittlich 3% Asche anfallen.

Tabelle 3: Prozentual anfallende Mengen an Asche moderner Biomassefeuerungsanlagen (KOPPEJANU.VAN LOO, 2008).

Verwendete Biomasse	**Aschemenge in % der Biomasse**
Rinde	5,0 – 8,0
Hackschnitzel mit Rinde	1,0 – 2,5
Hackschnitzel ohne Rinde	0,8 – 1,4
Sägespäne	0,5 – 1,1
Altholz/Holz aus Abfällen	3,0 – 12,0
Stroh und andere Getreiderückstände	4,0 – 12,0
Miscanthus	2,0 – 8,0

BOTTLER und PICK (1921) geben zu den Aschen von gewissen Holzarten in Tabelle 4 zusätzlich die Mengen an, die an Kaliumverbindungen und anderen Verbindungen, in den Aschen enthalten sind. Da keine Maßeinheiten angegeben sind, wird angenommen, dass es sich bei den angegebenen Daten um Prozent in der bereits raffinierten Pottasche handelt.

Tabelle 4: In den Aschen enthaltene Mengen an chemischen Verbindungen, mit den damals verwendeten Bezeichnungen, Angaben in % der Pottasche (BOTTLER und PICK, 1921).

Chemische Verbindungen	Holzarten				
	Buchenholz	Buchenrinde	Tannenholz	Tannenrinde	Tannennadeln
Kohlesaures Kalium	11,72	} 3,02	} 11,30	} 2,95	} 20,09
Kohlesaures Natron	12,37				
Schwefelsaures Kalium	3,49		7,42		
Kohlesaurer Kalk	49,54	64,76	50,94	64,98	15,41
Magnesium	7,74	16,90	5,60	0,93	3,89
Phosphorsaurer Kalk	3,32	2,71	4,43	5,03	} 38,36
Phosphorsaures Magnesium	2,92	0,66	2,90	4,43	
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,76	0,46	1,04	2,90	
Phosphorsaure Tonerde	1,51	0,84	1,75	1,04	
Kieselsäure	2,46	9,04	13,37	17,28	12,36

KATZENSTEINER et. al. (2011) geben in der Einleitung, genaue Daten zu den noch in der Holzasche enthaltenen Nährstoffen an. Sie unterscheiden dabei ebenfalls zwischen unterschiedlichen Holzteilen, allerdings nicht zwischen unterschiedlichen Baumarten. Auffallend ist, dass die Asche laut den historischen Quellen teilweise mehr Kalium enthält als nach den aktuellen Daten. Das ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass im historischen Teil das karbonatisierte Kalium, beziehungsweise verschiedene Kaliumverbindungen bestimmt wurden, und somit größere Mengen gemessen werden konnten.

3.1.2 Historische Qualitätsprüfung der Asche

Obwohl der Arbeitslohn von Ascheerzeugern mit ca. 30 Kronen (Anmerkung: Österreichische Kronen) am Tag zwar ausreichend war, bestand dennoch die Gefahr, dass das Gewicht mit Kohle, Kehricht, Steinen oder Sand oder aber mit bereits ausgelaugter Asche, welche extra noch einmal getrocknet wurde, verfälscht wurde, um einen höheren Gewinn beim Verkauf der Asche zu erzielen. Darum war es notwendig eine Qualitätsprüfung vorzunehmen, bevor die Asche in das Aschenlager kam. (HOHENSTEIN, 1856)

Als kleines Hilfsmittel zum Erkennen der Qualität diente das Reiben der Asche zwischen den Fingern. Krümelige und sandige Strukturen ließen sich so leicht identifizieren. Ein etwas aufwändigeres Mittel zur Prüfung war das sogenannte „Schlemmen“.

Bei diesem Verfahren wurde eine kleine Menge der Asche mit Wasser vermischt. Sobald sich die Asche gesetzt hatte, goss man das Wasser vorsichtig ab und verdünnte den Bodensatz erneut mit frischem Wasser. Diesen Vorgang wiederholte man solange, bis sich keine löslichen Teile mehr abschwemmen ließen. Aus dem entstandenen Bodensatz erkannte man, ob die Asche mit Sand gestreckt worden war. Um zu ermitteln, ob die Asche bereits einmal ausgelaugt worden war, löste man ebenfalls einen kleinen Teil der Asche in Wasser auf. Sobald die löslichen Teile der Asche herausgelöst waren, konnte mittels eines Aräometers erkannt werden, wie hoch der Salzgehalt der Asche war. Geübte Mitarbeiter konnten auch anhand des alkalischen Geschmacks der Lauge die Qualität der Asche bestimmen. (HOHENSTEIN, 1856)

HOHENSTEIN (1856) verweist auch darauf, dass es in der Chemie entsprechende Mittel gab um den Kaligehalt genauer zu bestimmen. Allerdings waren diese Verfahren damals oft zu zeitraubend und teuer. BOTTLER und PICK (1921) gehen bei der Beschreibung der Qualitätsprüfung mehr ins Detail. Für die Probe wurden aus mehreren Stellen der zu beprobenden Asche (sowohl außerhalb als auch innerhalb) Asche entnommen. Diese wurde dann gemischt und aus verschiedenen Stellen dieser Teilmenge noch einmal ein kleines Muster genommen. Für eine erste Abschätzung wurde ebenfalls der Salzgehalt mittels Aräometer gemessen. Dazu wurden 400g heißes Wasser mit 100g Asche vermischt. Die gewonnene Lösung wurde filtriert und mittels eines Aräometers gemessen. Die Lösung einer Buchenasche sollte mindesten 5,5° Beaumé ergeben (Anmerkung: entspricht einer relativen Dichte von 1,0396 kg/l). Für eine genauere Prüfung wurden 20g der Asche mit kochendem Wasser so lange ausgelaugt, bis die Lauge rotes Lackmuspapier nicht mehr blau färbte. Anschließend wurde die Lauge in eine Porzellanschale (die Schale musste davor gewogen werden) gegeben, und so lange erhitzt, bis die gesamte Wassermenge verdampft war. Danach wurde die Schale erneut gewogen und der Abdampfrückstand alkalimetrisch gemessen.

Zur Qualitätsüberprüfung der Asche, oder aber auch zur späteren Überprüfung des Salzgehaltes der Lauge, war eine Salzspindel oder ein Aräometer notwendig. Heute werden Aräometer noch hauptsächlich in der Aquaristik, für die schnelle Untersuchung von Milch oder auch in der KFZ-Technik zur Messung der Menge an Frostschutzmittel im Kühlerwasser von Verbrennungsmotoren oder zur Messung der Dichte der Säure von Autobatterien verwendet (DUDEN, 2014). HOHENSTEIN (1856) gibt eine kurze Beschreibung der zur damaligen Zeit verwendeten Gerätschaften an. Jedes Aräometer beruhte auf dem Prinzip, dass eine Flüssigkeit, in welcher Salze in Lösung sind, schwerer ist als reines Wasser, dadurch erhalten Körper einen höheren Auftrieb. Das von HOHENSTEIN verwendeten Aräometer war eine Glasröhre, an dessen Ende sich ein Gewicht aus Schrot befand (Punkt *a*). Darüber befand sich eine Glaskugel, welche als Schwimmkörper diente (Punkt *b*). Auf einer darüber liegenden Skala konnte der zu messende Gehalt an Kalisalzen abgelesen werden. Am unteren Ende wurde der höchste Wert an Salzen angegeben (Punkt *x*), der mit diesem Aräometer gemessen werden konnte und am oberen Ende der Skala war der Wert null angegeben (Punkt *c*). Bei reinem Wasser ohne gelöste Salze sank es bis zum Wert null ein. Je mehr

Salze gelöst waren, umso höher wurde das Instrument in die Höhe gedrückt. In Abbildung 2 ist ein Aräometer, wie es zu Zeiten Hohensteins verwendet wurde, abgebildet. Jedes Aräometer musste speziell auf die Kalisalze kalibriert werden.

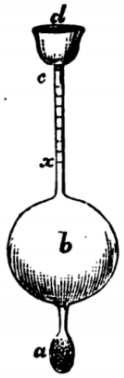


Abbildung 2: Skizze eines Aräometers, aus der Zeit von HOHENSTEIN (1856).

3.2 Extraktion der löslichen Teile aus der Asche

Der Hauptzweck der Extraktion (alter Begriff: Auslaugen) ist das Trennen der löslichen Teile der Asche von den unlöslichen Teilen. Zu den löslichen Teilen gehören hauptsächlich Salze (HOHENSTEIN, 1856). In den meisten historischen Schriften über das Auslaugen von Holzasche wird ein statisches Verfahren beschrieben, in welchem das Wasser die Salze aus der Asche herauslöste und aufgrund der Schwerkraft langsam durch einen Filter läuft, unter welchem die Lauge bzw. Salzlösung anschließend aufgefangen wird.

HOHENSTEIN (1856) versuchte den Betrieb seiner Pottaschesiedereien weitestgehend zu optimieren. Dazu überlegte er sich ein Verfahren um die Asche ohne allzu großen Arbeits- und Kostenaufwand auszulaugen. Nach der noch am Wagen des Zulieferers durchgeführten Qualitätsüberprüfung der Asche, wurde diese gesiebt und in einem Vorratslager gespeichert. Von dort wurde sie mit Schubkarren, die genau die Menge eines Laugungsgefäßes oder Äschers aufnehmen konnten, auf eine Plattform oberhalb der Äscher gebracht. Diese wurden anschließend durch eine verschließbare Öffnung mittels eines Trichters befüllt.

Bei den Äschern handelte es sich um mit drei eisernen Reifen gebundene Fässer aus Fichten- oder Kiefernholz. Die Extraktion der Salze verlief hier nach dem statischen Prinzip. Am mittlernen Reifen waren eiserne Stäbe befestigt, welche mittels Muttern in die Wand eingelassen waren, dadurch war es möglich die Fässer zu schwenken. Die Höhe der Äscher betrug 3 Fuß, der obere Durchmesser betrug ca. 3 – 5 Fuß und der untere 2,3 – 4,5 Fuß (Hinweis: Die Länge der historischen Maßeinheiten wird in dem Kapitel „Begriffserklärungen und historische Maßeinheiten“ beschrieben). Am Boden des Äschers wurde ein Hahn aus Birnenholz eingedreht, durch den später die Lauge abgelassen werden konnte. Weiters wurde auf dem Boden ein durchlöcherter Boden, welcher auf 4 Zoll hohen Sockeln stand, angebracht. Auf diesen durchlöcherten Boden wurde anschließend eine 1 Zoll dicke geflochtene Matte aus Stroh gelegt. Die Matte

und der durchlöcherte Boden dienten als Filter, durch den die Lauge sickerte. In Abbildung 3 kann man einen Äscher sowohl von außen als auch im Durchschnitt erkennen. Bei Punkt *e* ist der durchlöcherte Boden, mit dem darüberlegenden Filter aus Stroh ersichtlich. Der Punkt *K* zeigt den Hahn, um die Lauge abzulassen. (HOHENSTEIN, 1856)

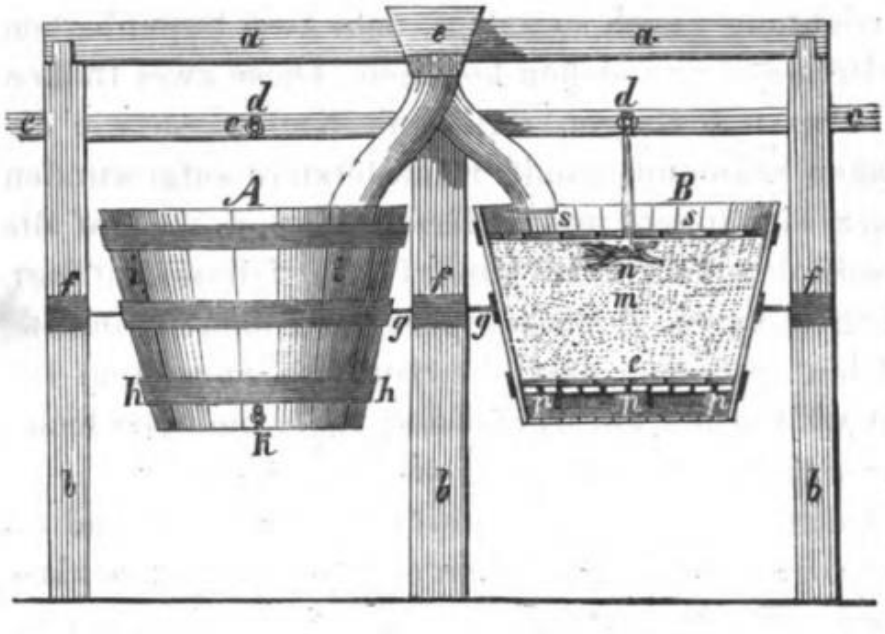


Abbildung 3: Seitenansicht und Durchschnitt eines Äschers (HOHENSTEIN, 1856).

Sobald die Äscher mit der Asche gefüllt waren, wurden Wasserhähne oberhalb der Äscher geöffnet, damit langsam schwache Lauge vom Vortag zulaufen konnte. Das Verhältnis zwischen Asche und Wasser betrug dabei laut STOETZER (1903) 120 bis 130kg zu 150 bis 200l. Die Lauge kam aus einem Wasserreservoir oberhalb der Äscher im ersten Stock. Es wurde mittels einer Pumpe entweder mit Lauge oder mit Wasser, von einem naheliegenden Brunnen befüllt. Welche Flüssigkeit sich in dem Reservoir befand war vom jeweiligen Arbeitsschritt abhängig. Das Reservoir war ein aus Eichenholz gefertigtes Fass, mit einem durch die Mitte geleiteten Kupferrohr. Durch dieses wurde heißes Wasser aus einem Dampfkessel geleitet, damit die Flüssigkeit im Reservoir vorgewärmt werden konnte. In Abbildung 4 ist ein derartiges Reservoir ersichtlich. Bei Punkt e kann man das kupferne Rohr erkennen, welches zum anwärmen des Wasser diente; bei Punkt d ist die Ablassröhre zu den Äschern ersichtlich. (HOHENSTEIN, 1856)

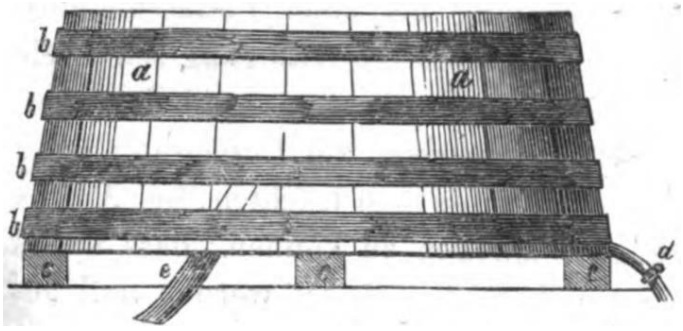


Abbildung 4: Seitenansicht eines Wasserreservoir (HOHENSTEIN, 1856).

Arbeiter kneteten die feuchter werdende Asche durch, damit sie ganz mit der Flüssigkeit benetzt wurde. Sobald die Asche zu klumpen anfing wurde sie soweit festgestampft, dass noch ca. 6 bis 8 Zoll zum oberen Rand frei blieben. Danach wurde ein Strohbund auf die Asche gelegt, damit sich die Flüssigkeit, welche anschließend eingefüllt wurde, keine Grube ausschwemmen konnte, und sich somit gleichmäßig verteilte. Sobald die Asche nichts mehr aufnehmen konnte und die Flüssigkeit ca. 2 Zoll unter dem oberen Rand stehen blieb, wurde die zulaufende Lauge abgestellt und die Äscher mit einem Deckel aus Stroh zur thermischen Isolation bedeckt. Anschließend wurden die Äscher 4 Stunden stehen gelassen, damit die Lauge die Salze heraus lösen konnte. Unterhalb der Äscher waren Rinnen aus Holz angebracht, über welche die Lauge in die sogenannten „Laugen-Reservoirs“ geleitet wurde.

Die erste abgelassene Lauge, genannt „Mutterlauge“, beinhaltete die meisten gelösten Salze, besonders wenn mit warmer Lauge ausgelaugt wurde. Während die Lauge langsam ablief, wurde das Wasserreservoir oberhalb der Äscher mit Wasser aus dem Brunnen befüllt und erhitzt. Anschließend wurden die Hähne der Äscher wieder geschlossen und die Asche wurde diesmal mit heißem Wasser aufgegossen. Nach 2 Stunden wurde die nun entstandene Lauge ebenfalls abgelassen und in ein Reservoir geleitet, von welchem sie erneut in die Äscher gepumpt wurde. Durch das Ablassen und erneute aufgießen, konnten zusätzliche Salze aus der Asche gelöst werden, die Lauge wurde sozusagen aufkonzentriert. Nach weiteren 2 Stunden wurde diese nun entstandene dritte Lauge abgelassen und ebenfalls in das Laugen-Reservoir geleitet. Die Äscher wurden anschließend mit kaltem Wasser aus dem Reservoir befüllt und über Nacht stehen gelassen. Kaltes Wasser wurde benutzt, weil die Asche bereits zum größten Teil ausgelaugt war, und die restlichen Salze auch durch das kalte Wasser und die lange Stehzeit entzogen werden konnten, aber keine Energie für das erwärmen des Wasser mehr aufgewendet werden musste. Am nächsten Tag wurde diese neu entstandene vierte Lauge in das Wasserreservoir oberhalb der Äscher gepumpt, um dort als schwache Lauge, für den ersten Durchgang bereitzustehen. (HOHENSTEIN, 1856)

Die Beschreibung des Auslaugvorgangs nach DÄZEL (1788) ist vom Prinzip her dieselbe, nur ist sie nicht so „fortschrittlich“ wie die von HOHENSTEIN. Man benötigte ebenfalls hölzerne Kübel mit einem doppelten Boden, wobei der obere Boden durch-

löchert sein musste. Die beiden Böden waren ca. eine Hand hoch voneinander entfernt. Im unteren Boden wurde ebenfalls ein Hahn eingelassen. Die Asche wurde außerhalb der Kübel mit Wasser befeuchtet. Immer so viel, dass man damit 3 Kübel befüllen konnte. Anschließend wurde Stroh über dem durchlöcherten Boden der Kübel ausgebreitet und die feuchte Asche darüber festgestampft. Danach goss man langsam kochendes Wasser oder heiße Lauge darüber. Sobald die Lauge durch die Asche gelaufen war und der Raum zwischen den beiden Böden voll war, wurde die Lauge in einen darunter liegenden Kübel abgelassen. War die gesamte Lauge ausgelaufen, wurde der Hahn wieder geschlossen und die Asche wurde von neuem mit schwacher Lauge aufgegossen. Dieser Prozess wurde so lange wiederholt, bis die abfließende Lauge nur mehr schwach nach Salz schmeckte. Die darunter aufgestellten Kübel wurden nach Salzgehalt getrennt. Jene mit einer starken Lauge wurden direkt eingekocht, die mit schwächeren Laugen wurden, angewärmt und zum Aufgießen der Asche verwendet. Um den ganzen Vorgang zeitlich zu optimieren, wurden, während in den ersten drei Kübeln die Lauge auslief, weitere drei Kübel mit Asche gefüllt und auch hier wurde der oben beschriebene Vorgang gestartet. Nach dem Auslaugvorgang wurden die Kübel von der Asche befreit und gereinigt, damit sie erneut verwendet werden konnten. DÄZEL macht in seiner Ausführung allerdings keine Angaben über die Dauer des Vorganges, die Größe der Kübel, oder das Verwendete Asche/Wasserverhältnis.

Auch HOHENSTEIN (1856) erwähnt, dass in manchen kleineren Pottaschesiedereien die Asche, vor dem eigentlichen Auslaugevorgang, in sogenannten „Aschenkästen“ oder „Netzkästen“ angefeuchtet wurde. Die wasserdichten Behälter waren 6 Fuß breit und 2 Fuß hoch und wurden aus starken Brettern gefertigt. Die Asche wurde in dem Behälter ausgebreitet und so lange mit einer Gießkanne angefeuchtet, bis sie sich beim Durchmischen zu klumpen begannen. Danach wurde sie in dem Behälter zusammengehäuft und für ca. 5 bis 12 Stunden stehen gelassen. Die Vorteile dieses vorzeitigen Anfeuchten der Asche waren einerseits, dass während dem Ruhen bereits Salze aus der Asche herausgelöst werden konnten, die beim späteren eigentlichen Auslaugen leichter von der Flüssigkeit aufgenommen wurden, andererseits ließ sich diese feuchte Asche besser in die Äscher einstampfen. Dadurch lief anschließend die Flüssigkeit langsamer durch die Asche und die Lauge wurde stärker konzentriert. HOHENSTEIN merkt aber auch an, dass dieser Prozess sehr zeitaufwändig und dadurch zu kostenintensiv, für eine große Pottaschesiederei mit z.B. 80 Äschern, war.

In Frankreich wurde ein Verfahren angewendet, bei welchem keine Fässer oder Äscher mit doppeltem Boden verwendet wurden. Dieses Verfahren entspricht im weitesten Sinne dem heutigen dynamischen Prinzip der Extraktion. Die Asche wurde in hölzerne dichte Bottiche geben und unter Umrühren mit Wasser behandelt. Nachdem man das ganze einige Zeit stehen gelassen hatte, und die Asche sich setzen konnte, wurde die klare oben stehende Flüssigkeit mit bestimmten Vorrichtungen abgeschöpft. Die erste abgeschöpfte Lauge hatte 20° bis 25°Beaumé (Anmerkung: Entspricht einer relativen Dichte von 1.1609 bis 1,210 kg/dm³) und wurde anschließend eingedampft. Die Laugen die anschließend aus der Asche gewonnen wurden, waren schwächer, allerdings wurden noch Laugen bis ca. 10° Beaumé eingedampft. Laugen die noch

schwächer waren wurden nur mehr zum Auflösen benutzt und dadurch aufkonzentriert. (BOTTLER und PICK, 1921)

HOHENSTEIN (1856) beschreibt ebenfalls ein Verfahren, welches in Frankreich angewandt wurde. Im Prinzip ist es dasselbe, wie das französische Verfahren, das von BOTTLER und PICK beschrieben wurde, nur ist es in der Ausführung technisch weiterentwickelter. Es wurde die Asche ebenfalls in genügend Wasser aufgelöst. Die hier verwendeten Äscher hatten ebenfalls keinen doppelten Boden, allerdings befand sich in der Mitte des Bodens ein etwa 1 Zoll großes Loch, in welches ein senkrechtes eisernes Rohr gesteckt wurde. Das Rohr bestand aus 4 bis 5 einzelnen Teilen, welche zusammengesteckt die Höhe des Äschers hatten. Die angefeuchtete Asche wurde nun locker in Äscher gegeben, bis diese zu ca. 2 Drittel voll waren. Nun wurde das Lösungsmittel in die Äscher gefüllt und so lange umgerührt, bis eine breiartige, zähe Flüssigkeit entstand. Danach wurde mit dem Durchmischen aufgehört, damit sich die festen Bestandteile setzen konnten. Durch die große Menge an Flüssigkeit entstand ein Überschuss, durch welchen mehr Salze aufgenommen werden konnten, dieser Effekt wurde durch das starke Umrühren noch verstärkt. Sobald sich die nun obenstehende Flüssigkeit abgeklärt hatte, wurde das oberste Rohrstück. herausgezogen und die darüber befindliche Lauge lief durch die Röhre, aus dem Äscher, in ein darunter liegendes Auffanggefäß. Danach wurde das Rohr wieder eingesetzt, und die Asche wurde von neuem mit Flüssigkeit aufgegossen. Mit welchem Zeitaufwand bei diesem Verfahren zu rechnen war, oder warum er dieses Verfahren in seinen Fabriken nicht anwendete, gibt HOHENSTEIN nicht an.

BOTTLER und PICK (1921) beschreiben, neben dem oben angeführten französischen Auslaugverfahren, das gängigere Verfahren, bei dem die Äscher mit einem doppelten durchlöcherten Boden ausgestattet waren. Die Äscher waren ebenfalls aus hartem Holz und wurden in größeren Betrieben zusätzlich noch mit Teer und Werg (Faserstücke welche bei der Verarbeitung von Flachs oder Hanf anfielen (DUDEN, 2014)) dicht gemacht. Es wurde Stroh auf den zweiten durchlöcherten Boden gegeben. Auf das Stroh kam dann ein grobes Tuch, um die Lauge dadurch zusätzlich zu filtern. Die vorher angefeuchtete Asche wurde bis zu ca. dreiviertel der Höhe der Äscher festgestampft. Danach wurde die Asche entweder mit kaltem oder mit heißem Wasser aufgegossen. Die Vorteile von kaltem Wasser waren, dass die Lauge „reiner“ wurde, weil das „schwefelsaure Kalium“ (Anmerkung: Kaliumsulfat) durch die niedrigere Temperatur schwerer löslich ist, und deshalb hauptsächlich „kohlesaures Kalium“ (Anmerkung: Kaliumkarbonat) in Lösung geht. Mit heißem Wasser konnte eine größere Menge an Salzen extrahiert werden. Allerdings war es in diesem Fall von Vorteil, zuerst mit kaltem Wasser auszulaugen, damit sich der größte Teil an „kohlesaurem Kalium“ bereits in der „Mutterlauge“ befand, und danach erst mit dem heißen Wasser die restlichen Salze zu gewinnen. Laugte man zuerst mit dem heißen Wasser aus, fand eine Rückzersetzung des „phosphorsauren Kaliums“ (Anmerkung Kaliumphosphat) mit dem „kohlesauren Kalium“ statt. Um den Auslaugvorgang effizienter zu gestalten, wurden mehrere Fässer zu einer Batterie oder Kaskade verbunden. Hierbei wurde die Lauge, welche aus dem ersten Fass gewonnen wurde in das zweite Fass gegeben. Das erste

Fass wurde wieder mit frischem Wasser oder schwacher Lauge aufgegossen. Sobald der Auslaugvorgang im zweiten Fass beendet war, wurde die hier entstandene Lauge in das dritte Fass gegeben und die Asche mit der langsam schwächer werdenden Lauge aus dem ersten Fass aufgegossen. Auf diese Art und Weise wurden 3 bis 5 Fässer miteinander kombiniert und die Lauge so langsam aufkonzentriert. Sobald die Lauge des ersten Fasses nur mehr sehr schwach alkalisch war, wurde der Vorgang beendet. (BOTTLER und PICK,(1921)

Um das Prinzip zu veranschaulichen, wurde 1918 in der Missouri University of Science and Technology ein Versuch gestartet, in welchem der Auslaugvorgang durch übereinander angeordneten Auslauggefäße, nachgestellt wurde. In Abbildung 5 ist die Versuchsanordnung ersichtlich. Die Kaskade wurde von zwei 10 Foot hohen, stehenden Pfosten getragen. Die Pfosten waren 20 Inch voneinander entfernt und wurden am Boden und an der Decke befestigt. Vom Boden beginnend wurde, ab der Höhe von 30 Inch alle 16 Inch, eine Halterung für die Kübel angebracht, von der die Kübel auch mittels eines Krans wieder herunter gehoben werden konnten. Die Laugegefäße waren normale hölzerne „Schmalztiegel“ mit einem Fassungsvermögen von 60 Lb (27kg) die an den Griffen verstärkt wurden. In den Böden der Bottiche, wurden ca. 12 Löcher gebohrt. Auf diese Art wurden fünf Behälter auf den Pfosten angebracht. An oberster Stelle wurde ein weiter Behälter mit nur einem Loch im Boden, welcher als Wasserreservoir diente, befestigt. Am unteren Ende wurde ein weiterer Behälter angeordnet, dieser hatte aber keinen durchlöcherten Boden, da er als Auffanggefäß diente. Es wurden zwei weitere identische Kaskaden erstellt, mit dem Unterschied, dass bei der mittleren Kaskade die Behälter jeweils um 4 Inch höher angeordnet waren, um das Arbeiten beim Aschewechseln nicht zu behindern. (NICHOLS und TURNER , 1918)

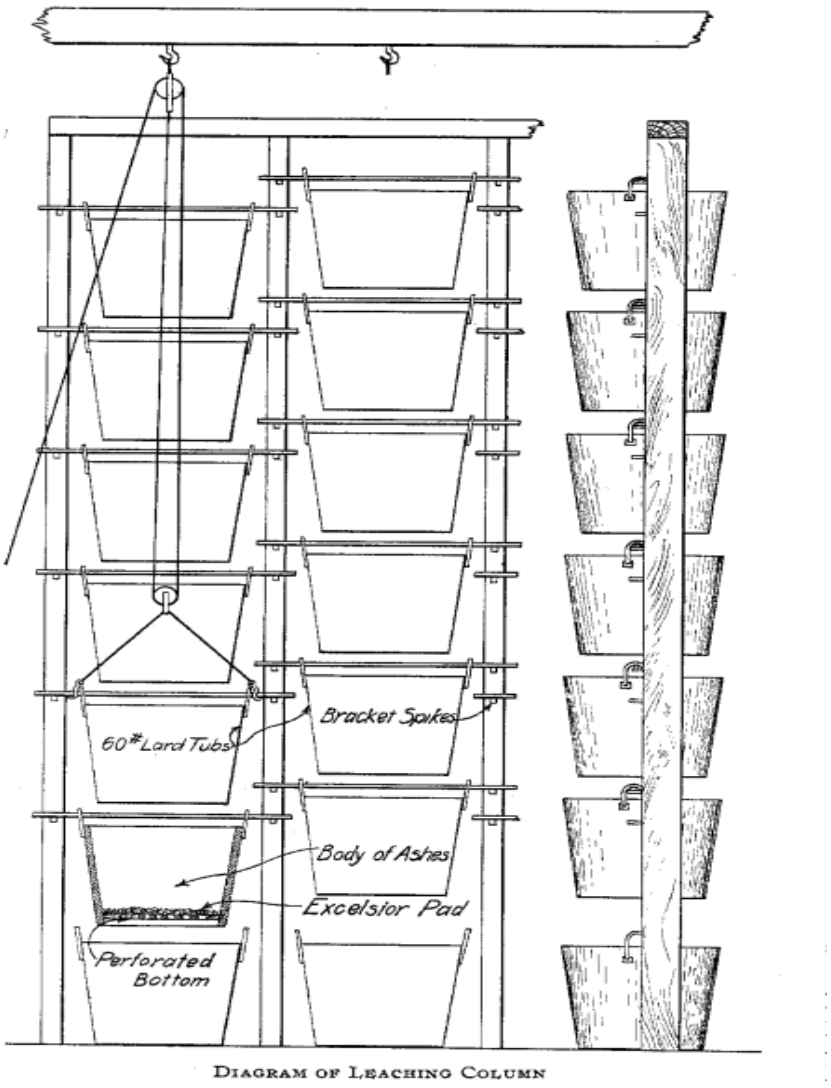


Abbildung 5: Ansicht von vorne und von der Seiten der Auslaugkaskade (NICHOLS und TURNER , 1918).

Auf die durchlöcherten Böden der Auslaugbehälter, wurden drei Inch dicke Matten aus Holzwolle gelegt, welche später durch den Druck der Asche auf 1 Inch zusammengedrückt wurden und somit ein noch besserer Filter waren. Darüber wurden Frotteetücher gelegt. Danach wurden die Fässer bis zum Rand mit Asche gefüllt und mit einem Kran auf die Befestigungen in den Pfosten gehoben. Sobald alle fünf Auslauggefäße an der vorgesehenen Stelle waren, wurde das Wasserreservoir gefüllt, und das Wasser begann langsam von oben nach unten, durch die gesamte Kaskade, zu fließen, bis die komplette Asche angefeuchtet und mit Wasser gesättigt war. Anschließend wurde das Reservoir mit einer Menge, die der Hälfte des Gewichts der Asche eines Kübels entsprach, mit Wasser gefüllt, das wieder langsam durch die gesamte Kaskade lief. Diesmal tropfte dieselbe Menge an Lauge in das Auffanggefäß, die oben in das Reservoir gegeben wurde, da die Asche bereits mit Wasser gesättigt war. Sobald der oberste mit Asche gefüllte Behälter aufhörte zu tropfen, wurde er herunter gehoben und die Asche darin erneuert. Jeder der verbleibenden Behälter wurde nun eine Stufe

höher gehoben und der Behälter mit der frischen Asche an der untersten Stufe angebracht. Anschließend wurde das Reservoir mit dem eineinhalbfachen Gewichtsäquivalent der frischen Asche mit Wasser gefüllt und das Wasser konnte wieder durch die gesamte Kaskade laufen. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis keine Asche mehr zum Auslaugen vorhanden war. (NICHOLS und TURNER, 1918)

Ein anderes Verfahren, welches nicht nach dem statischen Prinzip funktionierte, war die hydraulische Presse, die Anfang des 19 Jahrhunderts weitest gehend optimiert wurde, wodurch sie auch zum Auslaugen der Asche herangezogen werden konnte. Der große Vorteil der Wasserpresse sollte der geringe Zeitaufwand zum Auslaugen, sowie eine bessere Qualität und Quantität der Lauge, sein. (MÜLLER, 1830)

Die Presse, wie sie auch in der Siederei von MÜLLER betrieben wurde, war eine Brahma Presse. Josef Brahma hatte darauf 1796 ein Patent erhalten. Zur damaligen Zeit wurde sie für das Zusammenpressen von Heu, als Presse in der Papierfabrikation oder in Tuchfabrikationen verwendet. Die Brahma Presse bestanden aus zwei Teilen, einer Pumpe, die von zwei Arbeitern bedient werden konnte und einer Presse, die aus einem Kolben innerhalb eines Zylinders bestand, der durch den in der Pumpe erzeugten Druck, hinunter gedrückt wurde. Als hydraulisches Mittel, das den Druck weiter gab, wurde Wasser verwendet. (LEUCHS, 1824)

Der Zylinder, in welchem der Kolben lief der die Asche auspresste, hatte ein Innenmaß von 4 Schuh in der Höhe und 4 Schuh in der Breite, der befüllt werden konnte. Die gesiebte Asche wurde, bevor sie in die Presse kam, in einem Netzkasten angefeuchtet und einige Stunden stehen gelassen. Am Boden der Presse, der durchlöchert war damit die Lauge ablaufen konnte, wurde eine 2 bis 3 Zoll dicke Schicht aus zusammengewundenem Stroh, die als Filter diente, ausgelegt. Danach wurde die feuchte Asche in den Zylinder eingeschaufelt und eingestampft, bis dieser gänzlich voll war. Anschließend wurde langsam so viel Wasser eingefüllt, bis es knapp oberhalb der Asche stand. Der Kolben konnte danach herunter gelassen werden, und das Asche-Wassergemisch wurde unter Druck gesetzt (ca. 111 Zentner), wodurch sich eine Verbesserung der Löslichkeit der Salze einstellen sollte. So blieb die Presse einige Stunden stehen. Daraufhin wurde der Hahn, der sich unterhalb des durchlöcherten Bodens befand, nur zu einem Drittel geöffnet, da sonst aufgrund des hohen Druckes, Ascheteile mit heraus gedrückt werden konnten. Die starke Lauge, welche zwischen 10° und 20°Beaumé hatte, konnte nun in ein darunter befindliches Gefäß ablaufen. Im Anschluss wurde die Presse wieder mit Wasser oder schwacher Lauge gefüllt und der Vorgang wiederholt. Hatte die folgende Lauge weniger als 2 Grad, kam sie nicht in den Behälter für die starke Lauge sondern in einen eigenen, von dem aus die Presse bei einem späteren Durchgang wieder befüllt wurde. Die Asche wurde höchstens einmal wieder mit schwacher Lauge aufgegossen. Trotz des Filters aus Stroh, wurden feinere Aschepartikel in die Lauge mitgerissen und die Lauge musste anschließend noch einmal in einem Gefäß geklärt werden, bevor sie zum einsieden verwendet werden konnte. (MÜLLER, 1830)

Von VÖLKER (1836) und LEUCHS (1834) wurde allerdings angemerkt, dass die Pressen keinen Vorteil in der Qualität oder der Quantität brachten, wodurch sie in der weiteren Literatur zur Produktion von Pottasche nicht mehr auftauchten und deshalb nicht weiter behandelt werden.

Der Rückstand nach dem Auslaugen wurde „Ascherich“ genannt. HOHENSTEIN (1856) als auch MÜLLER (1830) erwähnen, dass die ausgelaugte Asche als Dünger ausgebracht wurde. Vorzugsweise auf Flächen, die später für die Ansaht neuer Bäume dienten. Allerdings konnte sie auch zum Rekultivieren von trockenen, moosigen, landwirtschaftlich genutzten Flächen verwendet werden. Reine Asche ist auf Grund der hohen Alkalinität schlecht für die Vegetation, daher eignete sich eine bereits ausgelaugte besser. Einen weiteren Vorteil brachten unverbrannte kohlige Holzteile, die ähnliche Eigenschaften wie Humus aufweisen und dadurch die Wasserhaltekapazität und die Austauschkapazität steigern. So konnten moosige Vegetationen leichter von Gräsern und Leguminosen verdrängt werden.

3.3 Eindampfen der Lauge

Durch das Verdampfen der Lauge erfolgte die Trennung der festen von den flüssigen Bestandteilen. Der krustenartige salzige Rückstand, mit einer braunen bis schwarzen Farbe, wurde rohe Pottasche genannt, da er noch viele vegetative und kohlenstoffhaltige Anteile aufwies. Erst nach dem Brennen beziehungsweise Kalzinieren erhielt man die „reine“ Pottasche. (DÄZEL, 1788)

In großen Pottaschefabriken wurden für das Einkochen der Lauge eigene feuerfeste Gebäude errichtet, die mit einem Kellergeschoß und hohen Schornsteinen ausgestattet waren. In kleineren Betrieben mit nur ein bis zwei eisernen Kesseln, oder in Betrieben, in denen gar nicht erst kalziniert, sondern nur die rohe Pottasche verkauft wurde, verwendete man oft nur „Waschhäuser“ mit einem Schornstein zum Eindampfen. (MÜLLER, 1830)

STAHL (1773) benötigte zum Eindampfen der Lauge zwei große Töpfe aus Gusseisen und einen kupfernen Kessel, die eingemauert waren. Die Töpfe hatten jeweils einen oberen Durchmesser von 3 Fuß und 8 Zoll und waren 3 Fuß tief. Der Boden sollte rundlich geformt sein. Zu Beginn des Siedeprozesses wurde einer der eisernen Töpfe und der kupferne Kessel mit Lauge befüllt und beide befeuert, sodass das Wasser der Lauge verdampfen konnte. Der Kupferkessel diente nur als Vorwärmer, weshalb die Hitze in diesem nicht so groß war, wie in den eisernen Kesseln. Die verdampfte Flüssigkeit des eisernen Topfes wurde durch heiße Lauge vom Kupferkessel ersetzt, damit der Kessel immer gleich gefüllt war. Der Kupferkessel wurde danach wieder mit kalter Lauge gefüllt. Der Vorgang wurde so lange fortgesetzt, bis die Lauge im eisernen Topf anfing dick zu werden, wobei die Lauge die Form eines dunkelbraunen Schaumes annahm. Danach wurde keine weitere Lauge mehr zugegeben und die Hitze unter dem eisernen Kessel wurde erhöht. Dieser Vorgang konnte bis zu 24 Stunden dauern. Während die Lauge im ersten Topf anfing hart zu werden, wurde der zweite eiserne

Kessel befüllt und der Vorgang wurde hier auf die gleiche Weise betrieben. Nachdem das gesamte Wasser im ersten verdampft war, wurde das Feuer ausgemacht, der Topf erkaltete und die rohe Pottasche, welche als fünf bis sechs Zoll dicke Schicht am Kesselboden angepackt war, wurde mit einem eisernen Meisel herausgeschlagen. Die gesamte herausgeschlagen Pottasche hatte ungefähr ein Gewicht von 2 bis 2 1/2 Zentner (entspricht ca.51kg).

Die Schilderungen STAHLs sind wesentlich genauer und fortschrittlicher als jene von DÄZEL (1788). Außerdem lassen sie darauf schließen, dass die von DÄZEL beschriebene Siederei eher klein war. Nachdem beim Auslaugen genügend starke Lauge hergestellt worden war, wurde diese eingekocht (Anmerkung: Es wurde keine Menge angegeben, deshalb wird angenommen, dass die Menge vom jeweiligen Fassungsvermögen, der Einrichtungen zum Einkochen der Lauge abhängig ist.). Die Lauge wurde in eine eiserne 1,5 Fuß breite, 2,5 Fuß lange und 3,5 Fuß tiefe Pfanne geleert. Danach wurde unterhalb der Pfanne Feuer gemacht und die Lauge zum Kochen gebracht. Während dieses Vorgangs wurde stätig etwas Lauge über einen oberhalb befindlichen Kübel zugegossen. Dieser war deshalb oberhalb angebracht, damit er sich aufgrund der abstrahlenden Wärme etwas erwärmen konnte. Sobald sich die Lauge zu verdicken anfing wurde das Feuer unter dem Kessel verstärkt, bis das gesamte Wasser verdampft war und sich die rohe Pottasche, als schwarze Kruste, an die Pfannenwände anlegte. Nachdem der Kessel erkaltet war, konnte sie herausgenommen werden. Von Vorteil war es, wenn man eine zweite Pfanne hatte. Während in der erste Pfanne das Restwasser verdampfte und die Pfanne daraufhin erkaltete, konnte man in einer zweiten schon wieder Lauge zum Kochen bringen, sodass der Eindampfungsprozess nie unterbrochen werden musste. DÄZEL gibt in seiner Schilderung keine genauen Beschreibungen über die detaillierte Beschaffenheit der Öfen, Kessel und anderen benötigten Gegenstände an. MÜLLER (1830) hingegen führt in seinen Erklärungen mehr Einzelheiten zur Beschaffenheit und Ausstaffierung eines Siedehauses an.

MÜLLER (1830) konzentriert sich bei seinen Ausführungen auf kleinere Betriebe. Dort wurden Kessel aus starkem Gusseisen, welche ein bis zwei Eimer Flüssigkeit fassen konnten (Anmerkung: es wurde keine genaue Angabe über die Größe der Kessel gemacht), verwendet. Sie mussten 3 bis 4 starke Füße haben, die auf einem robusten Gemäuer standen, da die rohe Pottasche oft, aufgrund des Anbackens beim Einkochen, anschließend herausgeschlagen werden musste und so eine hohe Gewalteinwirkung entstand. Die Anordnung des Kesselplatzes und des darüber liegenden Schornsteins war im Waschhaus so zu wählen, dass das Befüllen und Entleeren der Kessel gut zugänglich war. Unter den Kesseln sollte ein 2 bis 3 Schuh dickes Fundament sein, das sowohl den Druck des Kessels beim Ausschlagen, als auch das Gewicht des Schornsteins aushalten konnte. Für eine gute Sogwirkung im Schornstein, musste gesorgt werden, da sonst das Arbeiten aufgrund der Rauchentwicklung erschwert wurde. Dadurch verhinderte man aber auch, dass durch aufsteigenden Ruß oder mitgerissene Asche die Lauge zusätzlich verunreinigt wurde. Bei MÜLLER (1830) wurde wie bei DÄZEL (1788) oberhalb des Kessels ein Kübel mit Lauge, an dem unten ein Hahn montiert wurde, angebracht. Unterhalb des Hahns führte eine Rinne zum

Kessel. Dieser wurde zu zweidrittel mit Lauge gefüllt und der Einkochprozess wurde gestartet. Sobald sich die Lauge etwas zu verdicken begann, wurde der Hahn leicht geöffnet, sodass stätig das verdunstete Wasser durch frische Lauge ersetzt wurde. Es war darauf zu achten, dass die Rinne nicht zu steil in den Kessel mündete, da sonst die Lauge zu schnell in den Kessel einlief und so Tropfen aus dem Kessel spritzen, wodurch Pottasche verloren ging. Durch die Erfahrung konnten die Arbeiter abschätzen, wie viel Lauge zuzugeben war, damit am Ende ein sogenannter „Pottaschekuchen“ von 4 Zoll Dicke am Boden des Kessels entstand.

Beim Einkochen, war besonders darauf zu achten, dass anfangs, wenn die Lauge noch nicht konzentriert war, das Einkochen mit großer Hitze betrieben wurde. Vermehrtes Kochen war in diesem Stadium noch kein Problem. Sobald sich die Lauge allerdings zu verdicken begann (in diesem Zustand war Lauge eine braune schaumartige Flüssigkeit), musste die Hitze etwas gedrosselt werden, da sonst durch das Spritzen des Wassers, Salzteile aus dem Kessel hinausgeschleudert werden konnten. Sobald keine Flüssigkeit mehr im Kessel war wurde das Feuer unterhalb des Kessels gelöscht, damit der Kessel und die darin enthaltene rohe Pottasche erkalten konnten. Danach konnten die Krusten Stück für Stück mittels eines stumpfen Stemmeisens herausgeschlagen werden. Wenn Teile der Pottasche noch feucht waren, musste der Kessel noch einmal erhitzt werden, damit das gesamte restliche Wasser verdampfte. (MÜLLER, 1830)

Wenn die rohe Pottasche weiter kalziniert wurde, musste sie an einem trockenen und warmen Ort, in einem Fass, gelagert werden, da sie sonst aufgrund der hygroskopischen Wirkung, Wasser aus der Luft anzogen und so zu zerlaufen begonnen hätte. Wurde allerdings die rohe Pottasche direkt verkauft, so musste sie in einem wasserdichten Fass verpackt werden. (MÜLLER, 1830)

STEPHENS (1755) macht in seiner Anleitung über die Produktion von Pottasche Angaben zur Dauer und Hitze, welche für das Eindampfen der Lauge und anschließende Schmelzen des Salzes gebraucht wurden. Weil das Salz anschließend geschmolzen wurde, blieb der Schritt der Kalzinierung aus. Der Ofen, der in Abbildung 6 ersichtlich ist, wurde soweit geheizt, dass die Türen an der Seite glühten. Um ihn vom kalten Zustand in diesen Temperaturbereich zu bringen, dauerte für gewöhnlich mehr als acht Stunden. Danach wurde der Hahn (Punkt *B*), von einem sich darüber befindenden Fass (Punkt *A*) mit Lauge geöffnet, sodass Lauge in den Ofen laufen konnte. Es wurde keine Pfanne benutzt, sondern der Verdampfungsprozess im Ofen durchgeführt. Das Einlassen hatte langsam zu erfolgen, damit sich der Ofen durch die zulaufende Lauge nicht zu sehr abkühlte und immer noch rot glühte. Durch das langsame Einlaufen, verdampfte das Wasser sofort, und die Salze begannen zu schmelzen. Sobald sich am Ende des Ofens, in der Nähe des Kamins, Haufen bildeten musste der Hahn zurück gedreht werden und der Ofen neu beheizt werden. Dieser Vorgang wurde fortgesetzt bis der Ofen so weit gefüllt war, dass er nicht mehr ordentlich zog, das dauerte normalerweise eine Stunde. Danach ließ man den Ofen auskühlen und die rote Pottasche

konnte in Stücken herausgeschlagen werden. Die Stücke ließ man gänzlich auskühlen und packte sie in dichte Fässer für den Verkauf.

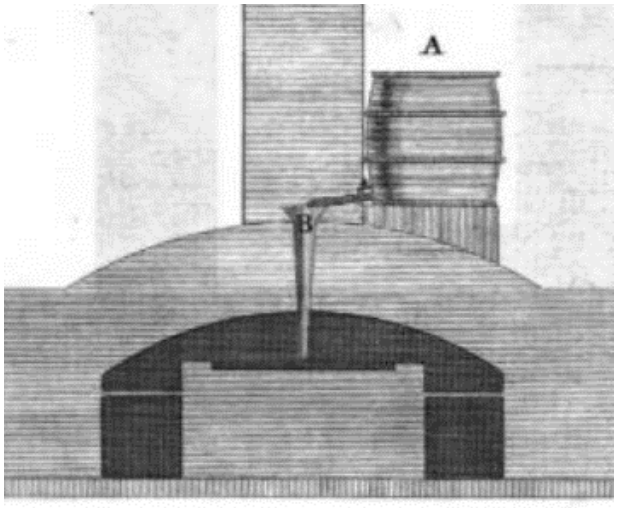


Abbildung 6: Seitenansicht eines Siedeofens (STEPHENS, 1755).

Im Betrieb von HOHENSTEIN (1856), in welchem die Lauge von 80 Äschern eingekocht wurde, wurde eine 15 Schuh lange, 13 Schuh breite, 1 Schuh und 10 Zoll tiefe Siedepfanne benutzt. Diese war aus starkem Eisenblech zusammengenietet und verlötet. Der große Vorteil einer Pfanne aus Eisenblech gegenüber einem starren Kessel aus Gusseisen war eine bessere Wärmeleitfähigkeit und der dadurch verringerte Bedarf an Feuerungsmaterial. Unter der Pfanne war ein Ofen aus Ziegeln mit einem eisernen Rost angebracht. In Abbildung 7 und 8 ist die Vorrichtung ersichtlich, mit welcher in den Fabriken von HOHENSTEIN gearbeitet wurde. Der Ofen wurde durch eine Eiserne Türe mit einem Schieber geöffnet, durch den der Luftzug geregelt werden konnte. Dadurch konnte das Feuer größer oder kleiner oder gelöscht werden, wodurch sich die Hitze in der Pfanne regulieren ließ. Oberhalb der Siedepfanne befand sich eine sogenannte „Laugenpfanne“ (*o* und *f in Abbildung 7*). In diesen wurde Lauge durch die vom Rost (*g in Abbildung 8*) abziehende Hitze und den Rauch vorgewärmt. Über eine Röhre (*e in Abbildung 7*), die mittels eines Messinghahns geöffnet wurde, konnte die heiße Lauge in die Siedepfanne fließen. Der Vorteil dieser Anordnung war, dass man erstens nur ein Feuer brauchte um die Siedepfanne und die Laugenpfanne oder Vorwärmepfanne zu beheizen und zweitens die kochende Lauge ohne großen Aufwand in die Siedepfanne überführen konnte.

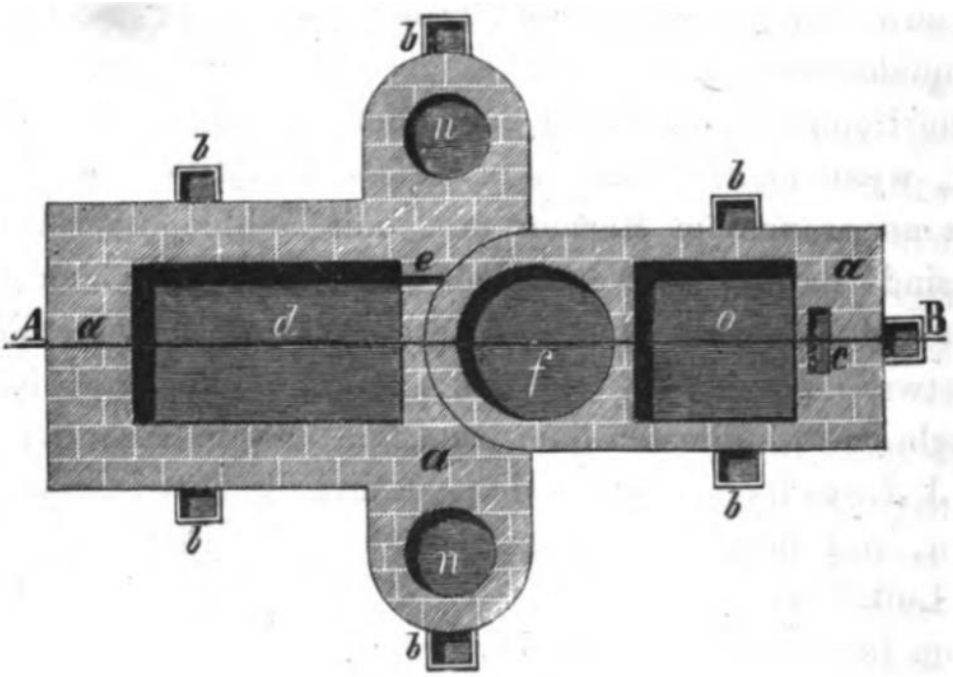


Abbildung 7: Grundriss des Ofens zum Einsieden der Lauge. (HOHENSTEIN, 1856).

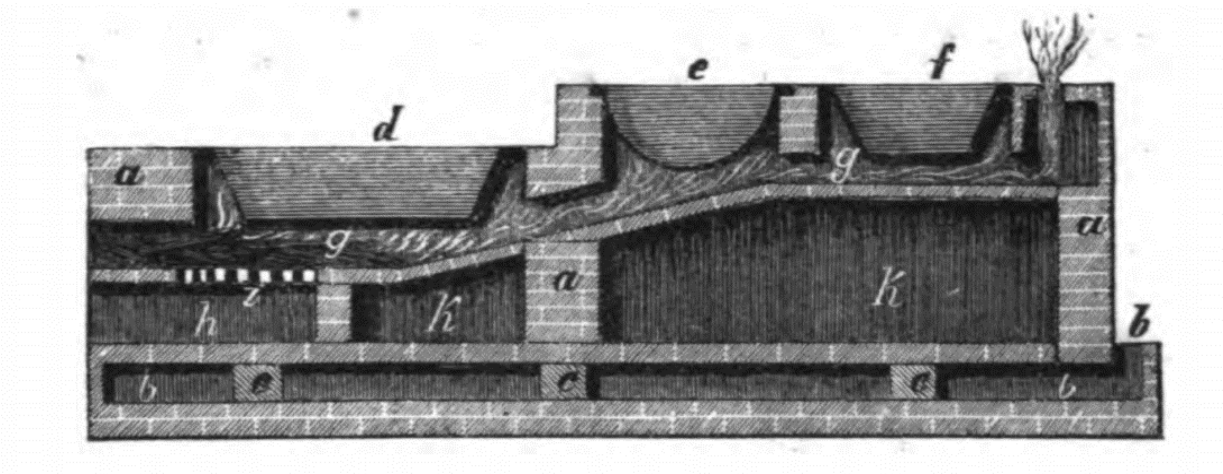


Abbildung 8: Längendurchschnitt nach der Linie A B von Abbildung 6 (HOHENSTEIN, 1856).

Ein weiterer Grund warum HOHENSTEIN (1856) Pfannen aus Blech gusseisernen Kesseln vorzog, war die höhere Widerstandsfähigkeit. Die Böden der Kessel, die häufig von schlechter Qualität waren, neigten dazu Risse zu bekommen, sobald das gesamte Wasser beim Einkochen verdampft war und sich eine Schicht Pottasche am Boden festsetzte. Ausschlaggebend dafür war die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Pottasche. Sie wirkte für das innenliegende Eisen wie eine Isolierschicht, welches dadurch langsamer abkühlte als das außenliegende. Wodurch die Rissbildung entstand. Aber auch wenn kalte Lauge in den noch heißen Kessel eingefüllt wurde, zersprangen diese sehr leicht. Kessel aus Kupfer hatten zwar eine bessere Wärmleitfähigkeit und benötigten dadurch beim Einsieden weniger Brennmaterial, allerdings

wurde das Kupfer zu sehr von der Lauge angegriffen, wodurch sie beim späteren Herausschlagen der Pottasche noch leichter beschädigt wurden. LEUCHS (1834) merkte ebenfalls an, dass durch das Eindampfen in kupfernen Kesseln die Lauge Kupfer aus den Kesseln löste, welches sich anschließend in der rohen Pottasche befand, wodurch sie an Qualität verlor.

HOHENSTEIN (1856) wendete beim Einsieden ein Verfahren an, bei dem die Pottasche nicht ausgeschlagen wurde. Bei seiner Vorgehensweise wurde die Pottasche „ausgerührt". Das so entstandene Pulver enthielt zwar noch mehr Wasser als das der ausgeschlagenen, allerdings erlitt die Pfanne vom darauffolgenden Ausschlagen keinen Schaden, wodurch die Haltbarkeit verdreifacht wurde. Außerdem wurde bei diesem Verfahren nur ca. dreiviertel der Zeit benötigt, die man gebraucht hätte, wenn man die Pottasche auf herkömmliche Weise, mittels hartkochen und ausschlagen, produziert hätte. Aufgrund des höheren Wassergehalts, von ca. 12%, hatte diese Pottasche allerdings einen geringeren Wert. Weil HOHENSTEIN ohnedies die rohe Pottasche kalzinierte, und damit das gesamte Restwasser verdampfte, hatte dieser Einwand keinen großen Stellenwert.

Bei diesem Verfahren wurde die Lauge zuerst aus dem Laugenreservoir in die Laugenpfanne gepumpt, von der sie direkt in die Siedepfanne abgelassen wurde, bis diese voll war. Anschließend wurde der Hahn der Ablassröhre geschlossen und die Laugenpfanne wurde abermals vollgepumpt. Danach konnte unter der Siedepfanne Feuer gemacht werden. Sobald die Lauge anfing dicklich zu werden, wurde mittels einer eisernen Schaufel begonnen kräftig zu rühren, wodurch das Anbacken verhindert wurde und zugleich das Verdunsten begünstigt wurde. Hierbei war auch die große Weite der Pfanne von Vorteil, denn die zu verdunstende Oberfläche wurde abermals vergrößert. Während des Siedens goss man immer wieder kochende Lauge aus der Laugenpfanne nach, damit das verdunstete Wasser ersetzt wurde. Während des Umrührens konnte immer wieder mittels einer sogenannten „Schaumkohle" (Anmerkung: spezielle Schaufel) niederfallendes Salz aufgefangen werden und der Pfanne entnommen werden. In der Siedepfanne wurde nun so lange gerührt, bis ein „griesartiger" Brei entstanden war, welcher danach durch eine Röhre abgelassen werden konnte und in einen Trocknungsofen kam. Darin trocknete die rohe Pottasche bis zu dem oben angeführten Wassergehalt von 12% aus. Anschließend wurde sie zerschlagen und so für das Kalzinieren vorbereitet. In Abbildung 7 sind bei den Punkten *n* Kessel ersichtlich. Diese konnten gegebenenfalls auch zum Eindampfen des „griesartigen" Breis, der in der Siedepfanne erzeugt wurde, verwendet werden. Allerdings musste hier die rohe Pottasche ebenfalls wieder ausgeschlagen werden. (HOHENSTEIN, 1856)

Nach BOTTLER und PICK (1921) erhielt man eine bessere Qualität der rohen Pottasche, wenn man Lauge nicht auf einmal zur Gänze eindampfte. Die Lauge sollte im konzentrierten Zustand abkühlen, wobei das Kaliumchlorid und das Kaliumsulfat auskristallisierten. Danach wurde die Hitze wieder gesteigert und das restliche Wasser wurde verdampft. Dieser Vorgang bewirkte allerdings, dass das Endprodukt weniger Gewicht hatte.

HOHENSTEIN (1856) weißt wie MÜLLER (1830) darauf hin, dass beim Einkochen der Lauge darauf zu achten war, dass das Feuer unter der Lauge, nicht zu stark sein durfte, weil sonst durch das Kochen des Wassers, Wassertropfen, welche Pottaschepartikel enthielten, aus der Pfanne spritzten. Außerdem wurden durch die aufsteigenden Dämpfe ebenfalls kleine Partikel mechanisch mitgerissen. Die Lauge sollte immer nur so heiß sein, dass sie nur etwas köchelte. Erst wenn sie wie ein brauner Schaum aussah, konnte sie wieder stärker erhitzt werden, wodurch sie immer dicker wurde. In diesem Zustand musste besonders kräftig gerührt werden.

LEUCHS (1843) erwähnt einige Anhaltspunkte, die bei der Herstellung der Verdampfungsgefäße zu beachten sind, damit das Einkochen effizient und energiesparen ablief:

- Die Gefäße sollten aus Metallen gefertigt sein, welche die Wärme gut leiten. Dazu zählten vor allem Kessel aus Kupfer (Anmerkung: HOHENSTEIN [1856] erwähnte die schlechte Haltbarkeit von Kupferkesseln).
- Die Kessel und Pfannen sollten flach, mit einer großen oberen Weite sein, dadurch wurde die Oberfläche vergrößert. Außerdem zog die Hitze, des darunterliegenden Feuers, nicht so leicht am Kessel vorbei.
- Die Böden der Kessel und der Siedepfannen sollten mit kleinen Rillen versehen sein So erhielt der Pfannenboden eine größere Oberfläche, wodurch mehr „Angriffsfläche“ für die Hitze entstand.
- Durch das Leiten von Rohren durch den Kessel, welche den Rauch und die Abwärme des Feuers beförderten, konnte die „Angriffsfläche“ der Hitze nochmals erhöht werden. Die Rohre mussten in Schlangenlinien durch das gesamte Verdunstungsgefäß führen.

Ein weiterer Vorschlag von LEUCHS (1843), war das Verdunsten durch Sonnenenergie. Dazu mussten Trocknungsgefäße aus Marmor mit Ruß schwarz gestrichen werden, damit sie mehr Wärme von der Sonne aufnehmen konnten. Gegenüberliegenden Gebäude oder Wände sollten weiß gestrichen oder mit Spiegeln versehen werden, damit noch mehr Sonnenlicht auf die Gefäße gebündelt werden konnte (LEUCHS, 1843). Auf diese Weise wurde die Lauge etwas eingedickt. Danach konnte der Bodensatz abgezogen werden und in einer Pfanne das restliche Wasser verdampft werden, wodurch ein Großteil an Brennmaterial eingespart werden konnte. (LEUCHS, 1834)

3.4 Kalzinierung der rohen Pottasche

Bevor die reine Pottasche verkauft werden konnte, musste die rohe Pottasche, auch Fluss genannt, noch gebrannt werden, damit einerseits das restliche Wasser, dessen Anteil noch zwischen 12 und 20% betragen konnte, verdampfte und andererseits die organischen Anteile, die durch den Filter beim Auslaugeprozess nicht zurückgehalten werden konnten, verbrannten. In der Blütezeit der Pottascheproduktion aus Holz-

aschen wurde die rohe Pottasche in eigenen Flammöfen kalziniert. Vor der Optimierung der Produktion wurde sie noch in Töpfen oder Pötten gebrannt, woher auch der Name Pott-Asche stammte. (BOTTLER und PICK, 1921)

Durch das Brennen wurde die Pottasche eine poröse, grüne, rote oder bläuliche Masse. Die unterschiedlichen Farben entstammten unterschiedlicher chemischen Verbindungen. Die rote Farbe kam durch Eisenoxyde zustande, die Grün- oder Blaufärbung von Kaliumpermanganat. Um die organischen Teile, welche beim Filtern nicht herausgelöst werden konnten und die rohe Pottasche braun färbten, herauszulösen, gab es zwei Möglichkeiten: Beim sogenannten „Nassen Verfahren“ wurde die rohe Pottasche erneut in reinem Wasser aufgelöst, gefiltert und anschließend noch einmal eingekocht. Dieser Vorgang musste einige Male durchgeführt werden, damit man die reine Pottasche erhielt. Dadurch war die Prozedur zu zeitaufwändig und vor allem zu kostenintensiv. Die zweite Möglichkeit war das „Trockene Verfahren“, es entsprach dem herkömmlichen Brennen und war somit auch das gängigere Verfahren. (HOHENSTEIN, 1856)

Das „Trockene Verfahren“, (Kalzinierung) wurde laut HOHENSTEIN (1856) in Kesseln, Pfannen oder, wie auch in seiner Pottaschesiederei, in einem eigenen Kalzinierofen durchgeführt. Vor dem Kalzinieren musste der Ofen so lange geheizt werden, bis der Ofen glühte und innen keine dunklen Flecken mehr zu erkennen waren. Dieser Vorgang dauerte, je nach Größe des Ofens, zwischen 6 und 8 Stunden. Der Ofen war 12 Fuß lang, 10 Fuß breit und 6 Fuß hoch. Ein deutscher einfacher Kalzinierofen ist in Abbildung 9 ersichtlich, an beiden Enden des Ofens war ein Schornstein angebracht (Punkt *e*). Der Schornstein am Anfang des Ofens wurde zur Temperaturregulierung benötigt. Sobald die Hitze im Ofen zu hoch war, konnte mittels eines Schiebers (Punkt *f*), der hintere Schornstein geschlossen werden und der vordere geöffnet werden. Dadurch konnte die Hitze nicht durch den Ofen ziehen, sondern zog direkt vom Feuer über den ersten Schornstein ab. Bei Punkt *g* ist das Kalzinierloch ersichtlich, über das später die rohe Pottasche eingebracht wurde. Es war 2 Fuß breit und in der Mitte 15 Zoll hoch. In der eisernen Türe war eine weitere kleine Türe eingelassen, die als Schauloch diente. Außerdem konnte dadurch die Luftzufuhr erhöht werden.

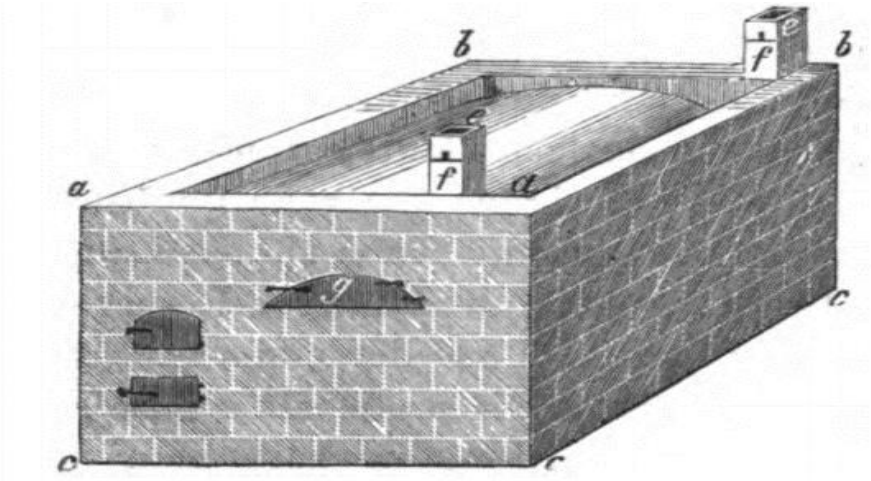


Abbildung 9: Deutscher einfacher Kalzinierofen (HOHENSTEIN, 1856).

Sobald der Ofen aufgeheizt wurde, zerschlug man die rohe Pottasche in Hühnereigroße Stücke, die anschließend in den Ofen eingebracht wurden. Während des Brennvorgangs mussten die Stücke mit einer Schaufel durchgearbeitet werden, damit eingeschlossene Teile ebenfalls verbrennen konnten. Pottasche beginnt bei ca.891°C zu schmelzen, weswegen die Temperatur des Ofens ein wenig darunter liegen musste (WEINBERGER, 2001). Nach und nach wurden größere Stücke aus dem Ofen genommen und nach kurzem Abkühlen zerbrochen. Wenn keine schwarzen Partikel auf den Bruchkannten mehr erkenntlich waren, war die gesamte Pottasche durchgebrannt und hatte eine einheitliche Farbe. Nach dieser ersten Prüfung wurde der Ofen ausgemacht, die gesamte Pottasche wurde herausgenommen und auf dem Boden zerschlagen. Stücke die noch vereinzelt Rußpartikel enthielten wurden beim nächsten Durchgang noch einmal gebrannt. Die auf diese Weise gewonnen Pottasche war eine grobkörnige blau-graue bis weißliche Masse und löste sich gut im Wasser auf. Bei der Verarbeitung von Laugen, die wenig Verunreinigungen und Kochsalz enthielten, brauchte man ca. 3 bis 6 Stunden um 3 Zentner rohe Pottasche zu kalzinieren. Dabei benötigte man ca. 0,08 Klaffter trockenes Fichtenholz (Anmerkung: ein österreichischer Holzklafter entsprach ca. 3,4 Raummeter) um den Ofen zu beheizen. Bei diesem Vorgang verlor die Pottasche ca. 8 bis 20 Pfund an Gewicht.

BOTTLER und PICK (1921) beschreiben den Brennvorgang auf die gleiche Weise wie HOHENSTEIN, allerdings beschreibt HOHENSTEIN mehr die technischen Arbeitsschritte während des Brennens, BOTTLER und PICK gehen detaillierter auf die chemischen Zusammenhänge bei der Kalzinierung ein. Zuerst wurde bei schwacher Hitze das gesamte Wasser verdampft, wobei die Pottasche aufschäumte. Erst danach wurde die Hitze wieder verstärkt, damit die gesamten organischen Bestandteile verbrennen konnten. Bei diesem Vorgang färbte sich Pottasche zunächst schwarz. Dabei wurden die Pottaschestücke laufend zerbrochen und die Luftzufuhr durch Schieber verstärkt und so das Ausglühen der Organik begünstigt wurde. Durch die Schieber war es auch möglich die Temperatur etwas zu regulieren, um das Schmelzen der Pottasche zu verhindern. Durch Salze, wie Kaliumchlorid, wurde das Schmelzen begünstigt, waren daher große Mengen an Kaliumchlorid in der rohen Pottasche vorhanden,

musste besonders viel Augenmerk darauf gelegt werden, dass die Pottasche nicht zu heiß wurde, um das Schmelzen zu verhindern. Gänzlich ausgebrannte Pottasche hatte eine weiße Farbe. Wenn sie noch grau war, waren noch organischen Bestanteile enthalten. Ein Rotstich war auf enthaltene Eisenoxyde zurückzuführen. Eine leicht bläuliche Färbung entstand, aufgrund des Vorhandenseins von Mangan, das beim Brennen mangansaures Kalium bildete. Allerdings nur, wenn alle organischen Bestandteile verbrannten, wodurch dieser Blaustich ein Qualitätszeichen darstellte, der oft durch künstliche Zugabe von Mangan nachgeahmt wurde. Durch einen weiteren Arbeitsschritt konnte reines Kaliumkarbonat gewonnen werden. Dazu wurde die gebrannte Pottasche in dem 1,5 bis 2 fachen ihres Gewichts in kaltem Wasser aufgelöst. Dabei löste sich das Kaliumsulfat nicht auf und setzte sich auf dem Boden ab. Die Lauge konnte mittels eines Tuches filtriert und in einem Kessel verdampft werden. Danach konnte das reine Kaliumkarbonat aus dem Kessel, in dem es eingedampft wurde, ausgeschlagen werden.

Bei DÄZEL (1788) wurde die Kalzinierung ebenfalls in einem Ofen durchgeführt. Dieser war 3 Fuß Hoch, 5 Fuß breit und 14 Fuß lang. An den Seiten hatte der Ofen einen Schürherd, der mit einer halben Fuß hohen Mauer eingeschlossen war. In der Mauer war eine viereckige Öffnung eingelassen, durch welche die rohe Pottasche einbracht werden konnte und später durchgearbeitet wurde. Das restliche Verfahren gleicht den Schilderungen von HOHENSTEIN oder BOTTLER und PICK.

3.5 Qualitäten der historischen Pottaschesorten

Nachstehend sollen nach BOTTLER und PICK(1921), beispielhaft einige Angaben zu den unterschiedlichen Pottascheprodukten gemacht werden, wie sie zur damaligen Zeit auf den Markt kamen.

- Die „Deutsche Pottasche“ beinhaltete ca. 80% Kaliumkarbonat und maximal 6% Natriumhydrogenkarbonat. Sie wurde einfach gereinigt und war ein fast weißes Pulver mit vereinzelt unregelmäßigen Stücken.
- Die „Illyrische Pottasche“ beinhaltet mindestens 80% Kaliumkarbonat und maximal 2 bis 3% Natriumhydrogenkarbonat. Sie bestand aus weißen, extrem trockenen Stücken.
- Die „Amerikanische Pottasche“ wurde auch in die Sorten „Perlasche“ oder „Steinasche“ unterteilt und bestand aus ca. 74% Kaliumkarbonat und enthielt mehr Natriumhydrogenkarbonat als die anderen Pottaschen (Anmerkung: es wird keine Prozentangabe zum beinhalteten Natriumhydrogenkarbonat gemacht). Die Steinasche konnte auch 4 bis 50% an Kaliumhydroxyd enthalten.
- Die „Russische Pottasche“ beinhaltete ca. 60% Kaliumkarbonat und wurde oft durch Eisenoxyd rötlich gefärbt beziehungsweise durch enthaltenes Kaliumpermanganat bläulich gefärbt.
- Die „Deutsche Pottasche aus Staßfurter Kalisalzen“ wurde bereits bergbaulich gewonnen und hatte die beste Qualität. Sie wies einen Kaliumkarbonatgehalt von bis zu 95% auf und beinhaltete maximal 3% Natriumhydrogenkarbonat.

3.6 Verwendungszweck der Pottasche vor ca. 1900

Der wichtigste Verwendungszweck der Pottasche, war, wie oben bereits erwähnt, für die Glasproduktion, in der sie als Flussmittel diente, und in der Seifenproduktion. Weitere Anwendungsgebiete waren in der Leinwanderzeugung, wo sie zum Bleichen verwendet wurde, in der Wollherstellung, zur Reinigung von unverarbeiteten Baumwollwaren, als Zusatzstoff in verschiedenen Färbereien, aber auch in der Salpeterfabrikation und in der Schießpulverfabrikation. Es war ebenfalls schon bekannt, dass sie als Backtriebmittel und als Zusatzstoff beim Kochen verwendet werden konnte, weil dadurch Hülsenfrüchte leichter verdaulich wurden. In ländlichen Regionen wurde auch die aus Asche in einfacher Form gewonnene Lauge zur Reinigung verwendet. (HOHENSTEIN, 1856).

4. Moderne Extraktionsverfahren

Anhand der Angaben aus dem historischen Literaturteil soll im vorliegenden Kapitel versucht werden mittels zeitgemäßer Fachliteratur moderne Verfahren zur Extraktion von Kalisalzen aus Holzaschen zu identifizieren. Da es derzeit noch kaum Erfahrungen zur Extraktion aus Holzaschen gibt, werden mögliche Verfahrensweisen eruiert, die dazu eingesetzt werden könnten. Dabei wird darauf geachtet, dass in den Verfahren, Holzaschen mit ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie Auslaugbarkeit, Alkalinität, Korngrößen und Schüttdichten, eingesetzt werden können, beziehungsweise werden Verfahren gesucht, die ähnliche Feststoffe bearbeiten.

Die jeweilige Fachliteratur zu Verfahrenstechnik wurde dazu ebenfalls in entsprechenden Bibliotheken gesucht. Im folgenden Kapitel wird erläutert, welche technischen Ausführungen derzeit für die Extraktion von Wertstoffen verwendet werden. Anhand dieser Ausführungen soll anschließend eine Abschätzung erfolgen, nach welcher Methode die Extraktion von Kalisalzen aus Holzasche durchgeführt werden könnte.

Bei der Extraktion handelt es sich um einen Trennprozess, bei dem der zu trennende Stoff im Lösungsmittel gelöst wird und somit in einen anderen Phasenzustand übergeht. Der Rest des Ausgangsmaterials verbleibt im festen Ausgangszustand. Die Fest-Flüssig Extraktion kann auch als Auslaugung bezeichnet werden (TOLEDO, 2004). Der zu trennende Stoff wird dabei als Wertstoff bezeichnet. Er soll während des Vorganges vorübergehend von der festen in die flüssige Phase übergehen. Dabei ist ein Lösungsmittel, Lösemittel beziehungsweise Extraktionsmittel zu wählen, das möglichst große Mengen des Wertstoffes aufnehmen kann. Das Ausgangsmaterial, sollte dabei als Feststoff ohne den Wertstoff zurückbleiben. Beispiele für eine solche Art der Extraktion sind Aufbereitungen aus der Lebensmittelindustrie zum Beispiel das Extrahieren von Zucker aus Zuckerrohr mittels Wasser (FLEISCHHAUER, 2010). Weitere Beispiele für das Extrahieren von Wertstoffen sind das Herauslösen von Kupfer aus Erzen mittels Schwefelsäure, das Lösen von Gold aus Erzen mittels einer Natriumcyanid-Lösung, das Extrahieren von Gerbstoffen aus der Holzrinde mittels Wasser oder das Entkoffeinieren von grünen Kaffeebohnen mittels superkritischem Kohlenstoffdioxid (HENLEY et al., 2011).

4.1 Physikalische, chemische und technische Grundlagen für das Extrahieren

4.1.1 Gleichgewicht

Beim Gleichgewicht spricht man von einem Zustand, in dem der zu lösende Stoff im Feststoff und im Lösungsmittel die gleich hohe chemische Aktivität (entspricht in verdünnter Lösung annähernd der Konzentration) aufweist. Wenn zu wenig Lösungsmittel eingesetzt wird, erreicht das Lösungsmittel die Sättigungskonzentration ohne den gesamten Wertstoff extrahiert zu haben. In diesem Fall sind noch Teile des Wertstoffes

im Feststoff enthalten. Eine Verlängerung der Verweilzeit, würde auch nichts an diesem Zustand ändern. (TOLEDO, 2004)

Aschen haben allerdings einen komplexen Aufbau, mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Stoffen, die wiederum unterschiedliche Löslichkeiten aufweisen. Stoffe wie $CaCl_2$, NaCl, KCl, K_2CO_3 sind grundsätzlich gut löslich, jedoch können diese durch den Verbrennungsprozess in komplexen glasartigen Verbindungen eingeschlossen worden sein, wodurch manche Reaktionen langsam bis extrem langsam ablaufen und auch kein Gleichgewicht erreicht werden kann. Die hierbei ablaufenden Konzentrationsänderungen können nur mehr auf das kinetische System zurückgeführt werden. Das kinetische System kann als temperaturabhängige Rate eines Stoffes, der in einem Lösungsmittel aufgrund verschiedener Umwelteinflüsse langsam in Lösung geht, beschrieben werden (= kinetische „Konstanten“). Einflüsse sind dabei der pH-Wert, die Korngröße/Textur, die Temperatur und Reaktionsstöchiometrie. (CHANDLER et. al., 1997)

4.1.2 Löslichkeit

Grundsätzlich lösen sich polare Substanzen nur in polaren Lösungsmitteln, darum ist für Kaliumkarbonat, Kaliumchlorid und Kaliumsulfat Wasser als polares Lösungsmittel zu wählen (MORTIMER und MÜLLER, 2003). Kaliumkarbonat ist mit 112 g/100ml Deionat bei 20°C gut wasserlöslich. Dabei weist es bei einer Lösung von 50 g/l einen pH-Wert von ca. 11,5 bis 12,5 auf (AYLWARD und FINDLAY, 1999, IFA, s.a.). Durch den Auflösungsprozess bei konstantem Druck wird Energie aufgenommen oder freigesetzt. Dabei wird die aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge Lösungsenthalpie genannt. Die umgesetzte Energie der Substanz, die beim Lösen freigesetzt wird, resultiert aus der Energie, die zum Trennen der Teilchen aus dem Feststoff aufgebracht wird und der freiwerdenden Energie der gelösten Teilchen, die in der Lösung eingebettet werden. Sie wird in kJ/mol angegeben. Das Lösen von Kaliumkarbonat ist ein exothermer Vorgang, dadurch wird mehr Energie abgegeben als aufgebracht werden muss. (MORTIMER und MÜLLER, 2003)

Die Sättigungs- bzw. Gleichgewichtskonzentration entspricht bei einem Extraktionsprozess der höchstmöglichen Konzentration an dem zu lösenden Stoff. Deswegen muss, wenn neues Material zugeführt wird, immer genügend Lösungsmittel zugegeben werden, damit sich das Gleichgewicht immer unterhalb der Sättigung einstellt (TOLEDO, 2004).

4.1.3 Diffusion

Von Diffusion spricht man, wenn Moleküle einer Verbindung durch eine Phasengrenze transportiert werden. So diffundiert bei der Auslaugung beziehungsweise der Fest-Flüssig-Extraktion das Lösungsmittel in die feste Phase, damit der zu lösende Stoff in das Lösungsmittel übergeht. Mit sinkender Teilchengröße benötigt man eine kürzere Verweilzeit, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel und Feststoff einstellt. (TOLEDO, 2004)

Durch das erste Ficksche-Gesetz können Einflussgrößen beschrieben werden, mit denen die Abläufe der Fest-Flüssig-Extraktion bestimmt werden können. (FLEISCHHAUER, 2010)

Erstes Ficksche Gesetz: $$\frac{n_A}{t} = -DA\frac{dc}{ds}$$

Der Wert n_A/t gibt die Stoffmenge des Wertstoffes an; D bezeichnet den Diffusionskoeffizienten in cm²/c (das negative Vorzeichen gibt die Diffusion an, die in Richtung der sinkenden Konzentration abläuft); A gibt die Fläche des Diffusionsweges an; dc/ds gibt das örtliche Konzentrationsgefälle in s-Richtung an (s ist dabei die Kapillarlänge oder Weglänge, welche vom Lösungsmittel zurückgelegt werden muss). Die Ausgetauschte Stoffmenge n nimmt pro Zeiteinheit t zu, sobald der Diffussionskoeffizient D, das Konzentrationsgefälle dc/ds und die Fläche A ebenfalls zunehmen. Der Diffussionskoeffizient ist indirekt proportional zu der dynamischen Zähigkeit η und dem hydrodynamischen Radius r. Er ist direkt proportional zur Temperatur T. (FLEISCHHAUER, 2010)

$$D \approx \frac{T}{\eta r}$$

Die Extraktionszeit hängt entscheidend von der Kapillarlänge im Feststoff ab (Zeit ≈ s²-s). Dadurch wird ersichtlich, dass schnelle und vollständige Auslaugungsvorgänge ablaufen, sobald das Lösungsmittel eine große Austauschfläche hat und im Feststoff nur kurze Kapillarwege vorhanden sind. Die Korngröße sollte allerdings nicht zu klein sein, denn pastöses Material neigt dazu zu verklumpen, wodurch das Extraktionsmittel nur erschwert durch das Material treten kann. Die nicht allzu kleine Teilchengröße der Aschepartikel wirkt sich deswegen positiv auf die Diffusion aus. (FLEISCHHAUER, 2010)

4.1.4 Filtermedium

Durch die Sperrwirkung des Filtermediums wird gegenüber dem Feststoff, der mit dem Lösungsmittel vermischt wird, die Kuchenbildung eingeleitet. Sobald kein Teilchen diese Barriere überwinden kann, wird von „Absolutfiltration“ gesprochen, in den meisten technischen Ausführungen ist diese Art der Filtration allerdings nicht durchführbar, da die Porenweite meist größer ist als der kleinste vorkommende Partikel. Allerdings ist die „Absolutfiltration“ auch nicht wünschenswert, weil dadurch einerseits der Durchströmungswiederstad des Filters niedrig gehalten werden kann und andererseits das Blockieren von Poren durch Partikel verhindert werden kann. Die Porengröße sollte im Normalfall dem 1,5 bis 2,5 fachen der durchschnittlichen Partikelgröße entsprechen. Auf diese Weise wird der Filtereffekt nicht primär durch den Filter erreicht, sondern vielmehr durch den Aufbau von Feststoffbrücken über dem Filter. Das erste Filtrat sollte daher zurückgeleitet werden, weil hier noch einige Trübstoffe enthalten sind. Bei der Abdichtung des Filters, aber auch beim Füll- und Entleerungsvorgang, muss besondere Sorgfalt gehegt werden. (STAHL, 2004)

Die Wahl des Filtermediums, bezüglich Fadenmaterial (aber auch Textur/Porengröße), ist vor allem für Prozessbedingungen wie Temperatur, pH-Wert, Art des Lösungsmittels, aber auch die Art der Waschflüssigkeit und deren chemische Aggressivität entscheidend. Der Gewebetyp wird durch die Faktoren Partikelrückhaltevermögen, Filterleistung und Reinigungseigenschaften bestimmt. (STAHL, 2004)

4.2 Anforderungen an das auszulaugende Material

Bevor mit der Extraktion begonnen werden kann, muss der Feststoff gegebenenfalls aufbereitet werden, damit ein effizienter Laugevorgang stattfinden kann und der Zeitbedarf minimiert wird. So werden zum Beispiel Sojabohnen von der Schale befreit und anschließend zermahlen. Dieser Vorgang hat deswegen zu erfolgen, damit eine große Oberfläche, auf der die Diffusionsvorgänge stattfinden können, geschaffen wird. Zuckerrüben werden in feine Streifen gehobelt, dadurch werden die Zellwände nicht beschädigt, so werden keine unerwünschten Materialien neben dem Zucker mit ausgelaugt. HENLEY et al. (2011) machen Angaben über die Wichtigkeit der Partikelgröße. Dabei wird festgestellt, dass beim Auslaugen von Kupfer mittels Schwefelsäure, Partikel mit einem Durchmesser von 150mm 5 Jahre brauchen, hingegen Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 0,25mm nur mehr 5 Stunden benötigen (HENLEY et al., 2011). Die Vorbehandlung der Asche würde sich auf das Sieben von größeren Störstoffen beschränken, da diese eventuell die Anlagen oder das Filtergewebe beschädigen könnten.

4.3 Typen von Fest-Flüssig-Extraktionen

Nachstehend sollen einige Extraktionsverfahren angegeben werden, die derzeit zur Extraktion von Wertstoffen verwendet werden. Die Anlagen beziehungsweise Prinzipien könnten auch für das Auslaugen von Aschen verwendet werden (TOLEDO, 2004). Die Effizienz der Anlagen steht dabei im Vordergrund, denn dadurch können die Kosten für die Wiederaufbereitung des Lösungsmittels minimiert werden. (HENLEY et al., 2011)

4.3.1 Einstufige Chargenextraktion

Bei diesem Prozess wird das auszulaugende Material mit einem flüssigen Lösungsmittel versetzt. Im Lösungsmittel sollten keine Stoffe gelöst sein. Dabei kann das Lösungsmittel entweder durch ein Feststoffbett gepumpt und danach rezirkuliert werden, oder das Material wird mit dem Lösungsmittel getränkt und kann durch Rühren umgewälzt werden. Sobald ein Gleichgewicht des auszulaugenden Stoffes zwischen Feststoff und Lösungsmittel erreicht wird, wird die Flüssigkeit abgezogen und eingedampft. Danach bleibt der Wertstoff, als Rückstand übrig. (TOLEDO, 2004)

Nach HENLEY et. al (2011) eignen sich diese Formen der Extraktoren vor allem für das Auslaugen von Feststoffen, welche in Partikeln kleiner als 0,1mm vorliegen. Dieses Verfahren ähnelt dem „französischen Verfahren“, welches von HOHENSTEIN

(1856) oder von BOTTLER und PICK (1921) in Kapitel 3 angegeben wurde. Als Beispiel eines solchen Extraktors geben sie den „Pachuca Tank“ an. Eine Skizze einer solchen Anlage ist in Abbildung 10 angegeben. Der zylindrische Behälter muss dabei aus einem inerten, schwer korrodierbaren, nicht toxischen Material wie zum Beispiel Holz, Beton oder Metall gefertigt sein. Der Feststoff und das Lösungsmittel werden in den Behälter gegeben und mittels aufsteigender Luftblasen durchmischt. Es wird ständig neue Luft von unten eingeblasen, bis sich das Gleichgewicht des Wertstoffes zwischen Lösungsmittel und Feststoff einstellt. Danach wird das Gebläse abgestellt und der Feststoff setzt sich am Boden ab. Das Lösungsmittel wird anschließend von oben her abgesaugt. Die Durchmischung kann anstatt des Gebläses auch durch Rührwerke erfolgen, allerdings ist hierbei darauf zu achten, dass durch die auszulaugenden Materialien keine Korrosionen oder abrasiver Verschleiß an der Anlage entstehen.

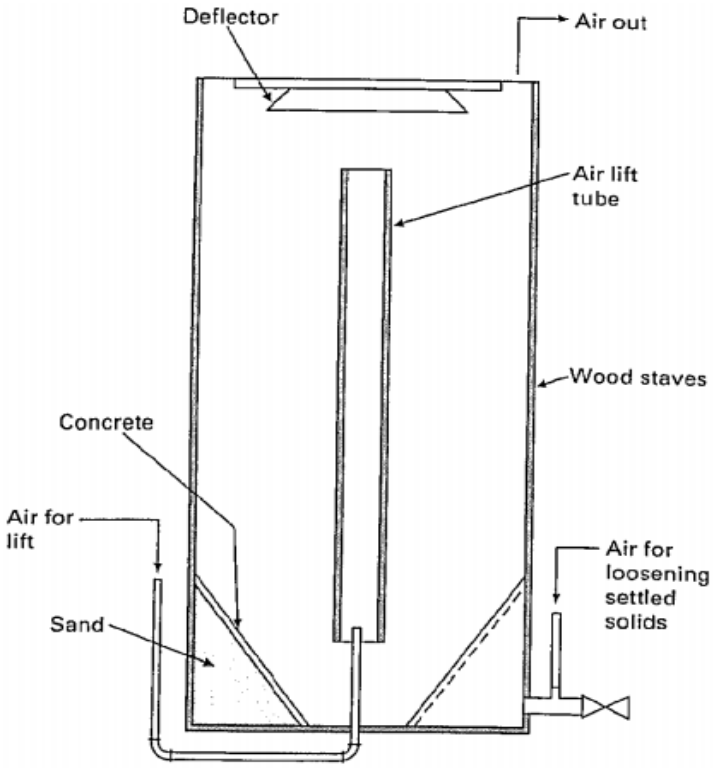


Abbildung 10: Schematische Darstellung eines Pachuca Tanks (HENLEY et. al., 2011).

4.3.2 Mehrstufige Extraktion im Gegenstrom

Bei diesem Verfahren wird eine Kaskade oder Batterie von Extraktionsgeräten verwendet. Als Lösungsmittel wird ebenfalls eine Flüssigkeit benutzt, in der noch keine gelösten Stoffe enthalten sind. Das Lösungsmittel wird an der Seite in den ersten Teil der Kaskade eingebracht. Das Auszulaugende Material wird in die entgegengesetzte Richtung transportiert, wodurch das Lösungsmittel zuerst mit Material in Berührung kommt, das nur mehr in geringem Ausmaß den zu lösenden Stoff enthält. Das Lösungsmittel verweilt solange, bis ein Gleichgewicht zwischen Feststoff und Flüssigkeit entstanden ist. Danach wird die Lösung mit der geringen Konzentration abgezogen und in den nächsten Teil der Kaskade, in dem der Feststoff noch eine höhere Konzentration auf-

weist, geführt. Auf diese Art und Weise wird die Konzentration im Lösungsmittel stufenweise erhöht und die im Feststoff stufenweise verringert. In Abbildung 11 ist ein Schema einer Extraktionskaskade mit *n* Stufen ersichtlich. Das Lösungsmittel (mit *V* gekennzeichnet) wird auf der linken Seite in die Kaskade zugeführt, wird so von Stufe zu Stufe weiter geführt und dadurch aufkonzentriert. Der Feststoff (mit *L* gekennzeichnet) wird von der rechten Seite in das System zugegeben und wird immer um eine Stufe weiter gehoben. Der Punkt *M* gibt die Mischstufe an, hier findet der erste Auslaugungsprozess statt. In dieser Stufe tritt der Feststoff das erste Mal mit der Lösung in Kontakt, wodurch noch mehr Flüssigkeit vom Feststoff aufgenommen werden muss als in den vorherigen Stufen. In der Stufe *n* befindet sich der Feststoff, der die geringste Konzentration aufweist und wird, nachdem das frische Lösungsmittel diese Stufe verlassen hat, aus dem System ausgeschleust. (TOLEDO, 2004)

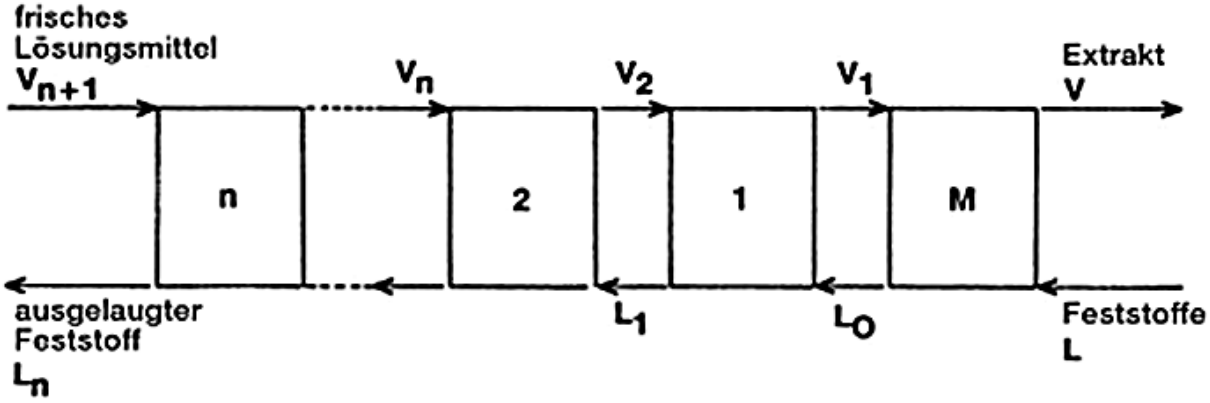


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer mehrstufigen Extraktionskaskade im Gegenstrom (TOLEDO, 2004).

BAKER (1936) zitiert nach HENLEY et al. (2011) beschreibt die ideale Extraktionsstufe so, dass der eingeführte Feststoff komplett im Lösungsmittel gelöst ist. Die Zusammensetzung des Lösungsmittels sollte einheitlich sein, sowohl in den Poren des Feststoffes, als auch außerhalb des Feststoffes. Es dürfen keine Wertstoffe mehr an den Feststoff adsorbiert sein. Alle inerten Feststoffe, die den Wertstoff schon abgegeben haben, verlassen die jeweilige Stufe über den Unterlauf. Allerdings sind noch Teile des Lösungsmittels enthalten, darum ist es wichtig, dass der Feststoff bevor er in das System eingeführt wird genügend Flüssigkeit aufnehmen kann. Dadurch kann das System immer im Gleichgewicht gehalten werden und durch die Feststoffweitergabe in die nächste Stufe, wird die flüssige Phase nicht wieder eine Stufe zurück geführt, da die Weitergabe der Flüssigkeit in die entgegengesetzte Richtung abläuft. Der Wertstoff darf nicht gasförmig, adsorbiert oder kristallisiert sein. Der Überlauf, in welchem das Lösungsmittel weitergegeben wird, darf keinen Feststoff mehr beinhalten.

HENLEY et al. (2011) geben eine Form der Extraktionskaskade an, bei welcher der Feststoff nicht bewegt wird. Diese Form wird heutzutage verwendet wenn der Feststoff grobkörniger ist und schwerer bewegt werden kann. Auf diese Weise werden zum Beispiel Gerbstoffe aus Holzrinden gelöst oder wasserlösliche Substanden aus Kaffee

oder Gewürzen extrahiert. Das Verfahren ist analog zum Kaskadenverfahren des „historischen Ashery-Verfahren“. Die Abbildung 12 zeigt eine schematische Darstellung einer solchen Kaskade. Dabei wird der Feststoff in einen zylindrischen Behälter gegeben (Das Material des Behälters sollte die gleichen Anforderungen erfüllen, wie der oben beschriebene „Pachuca Tank“). Die Anzahl der Behälter hängt von der Löslichkeit des Wertstoffes ab, in diesem Fall umfasst er vier Behälter. Das Lösungsmittel wird oben in den ersten Behälter gepumpt (In Abbildung 12 handelt es sich um Behälter zwei, da der erste gerade entleert und wieder befüllt wird) und sickert anschließend langsam durch das Extraktionsgut. Danach wird das Lösungsmittel in den dritten Kessel gepumpt und daraufhin in den vierten worauf es anschließend das System verlässt. Nachdem das gesamte Lösungsmittel aus dem zweiten Behälter abgepumpt wurde, wird dieser entleert und erneut befüllt. Die Kaskade beginnt nun mit dem dritten Behälter, dann dem vierten und schließlich dem ersten. Auf diese Weise kommt das frische Lösungsmittel immer mit dem Feststoff, der die geringste Konzentration des Wertstoffes aufweist, als erstes in Kontakt. Durch Heiz- oder Kühlelemente zwischen den einzelnen Behältern, kann immer die optimale Temperatur für das jeweilige Extraktionsgut gewährleistet werden. In Hinblick auf das Lösungsmittel und den gewonnen Wertstoff handelt es sich bei diesem Verfahren um ein mehrstufige Extraktion im Gegenstrom, in Hinblick auf den Feststoff allerdings um eine einstufige Chargenextraktion, da er nicht bewegt wird. (HENLEY et al., 2011)

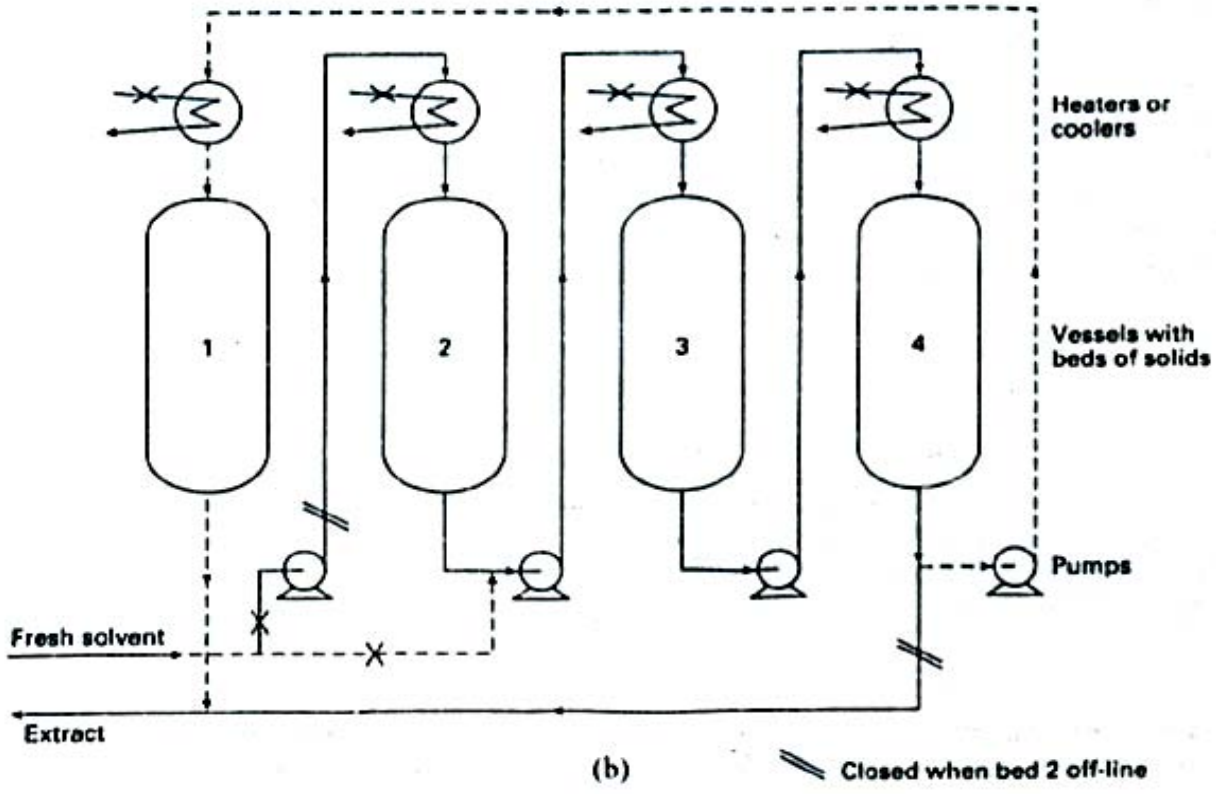


Abbildung 12: Darstellung einer Extraktionskaskade (HENLEY et al., 2011).

Ein anderer Extraktor, der nach dem Prinzip der kontinuierlichen Extraktion im Gegenstrom arbeitet, ist der „Bollmanvertical, moving-basket, conveyorextractor“. Der Extrak-

tor ähnelt vom Prinzip her dem Versuch, der von NICHOLS und TURNER 1918, durchgeführt wurde. Beim modernen Verfahren werden Behälter, welche ein Fassungsvermögen von ca. 350kg haben und die mit einem durchlässigen Boden ausgestattet sind, über ein vertikales Oval befördert. Die Behälter sind mit dem auszulaugenden Feststoff gefüllt. Auf der linken Seite wird oben das Lösungsmittel in den obersten Behälter eingelassen und läuft nun langsam von Behälter zu Behälter, während diese langsam nach oben befördert werden. Oben angekommen werden sie entleert und mit neuem Material befüllt. Die Behälter werden mit Hilfe eines Motors und Ketten durch die Anlage befördert. Das Lösungsmittel läuft entgegengesetzt zum Feststoff, wodurch das frische Lösungsmittel immer zuerst auf bereits ausgelaugten Feststoff trifft und sich auf diese Weise aufkonzentriert. Ein durchschnittlicher „Bollman-extractor“ ist 14m hoch. Die Behälter oder Körbe werden bis zu einer Tiefe von einem halben Meter mit Material befüllt und brauchen ca. 1 Stunde bis sie eine volle Runde gedreht haben. Die Anlage (gezeigt in Abbildung 13) wird zum Auslaugen von Öl aus Sojabohnen benutzt und kann mir ihren 23 Körben circa 200.000kg Feststoff pro Tag auslaugen. Die geschroteten Bohnen werden beim Punkt „*Half miscella*“ mit schwacher Lauge eingeweicht und mittels einer Fördereinrichtung in die Körbe gebracht. Bei Punkt „*Wet-flake hopper*“ wird das ausgelaugte Material aus dem System entfernt. (HENLEY et. al., 2011)

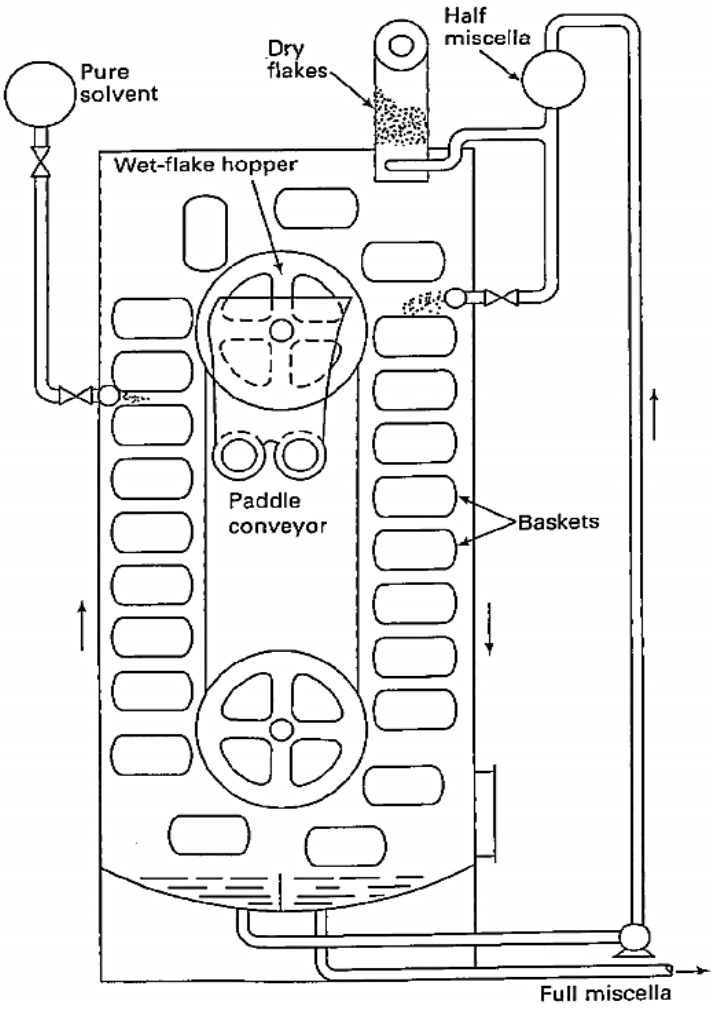


Abbildung 13: Darstellung eines „Bollmanvertical, moving-basket, conveyorextractor“ (HENLEY et. al., 2011).

Sobald größere Mengen an auszulaugendem Material vorliegen, wie zum Beispiel beim Auslaugen von Zucker aus Zuckerrüben, empfiehlt sich der Einsatz eines kontinuierlichen Förderband-Extraktors. In Abbildung 14 ist eine schematische Darstellung eines solchen Extraktors abgebildet. Dabei wird der Feststoff auf der rechten Seite der Anlage aufgebracht und bewegt sich anschließend im Gegenstrom zum Lösungsmittel, das von der linken Seite auf den Feststoff aufgesprüht wird. Es sickert durch den Feststoff sowie das Band und wird anschließend, eine Stufe weiter, erneut auf den Feststoff aufgesprüht. Die Dicke des Feststoffes und die Geschwindigkeit können an das jeweilige Material angepasst werden. Es kann aber auch das Lösungsmittel aus einer Stufe erneut auf dieselbe Stufe gepumpt werden, dadurch kann die Extraktionsausbeute erhöht und der Lösungsmittelbedarf verringert werden. (FLEISCHHAUER, 2010)

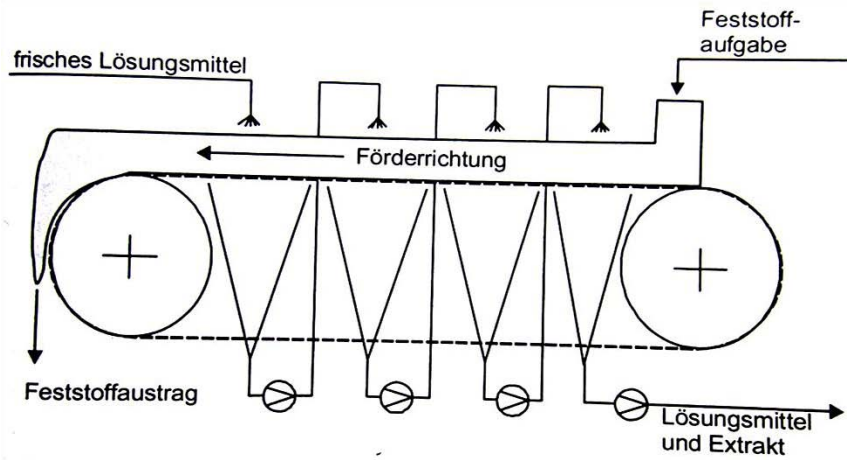


Abbildung 14: Darstellung einer Bandextraktionsanlage (FLEISCHHAUER, 2010).

Weitere Formen, die nach dem Prinzip der mehrstufigen Extraktion im Gegenstrom arbeiten, bei welcher der Feststoff ebenfalls auf einem Förderband fortbewegt wird, sind translatorische Vakuumfilteranlagen. Dabei wird der Feststoff, aufgrund der Druckdifferenz aus dem Normaldruck oberhalb des Feststoffes bzw. des Förderbandes und des Unterdruckes unterhalb des Förderbandes, filtriert, wodurch der Wertstoff schneller extrahiert werden kann. Entscheidend für den Einsatz einer solchen Extraktionsanlage ist die gute Extrahierbarkeit des Wertstoffes aus dem Feststoff, da mit kurzen Verweildauern zu rechnen ist. Bauarten, die nach diesem Prinzip arbeiten, sind Traggurtfilter oder Taktbandfilter. (TICHY, 2004)

Bei einem Traggurtfilter liegt das Förderband bzw. das Filterband auf einem Traggurt auf, der als Stütze dient, denn durch den Unterdruck unterhalb des Bandes von 0,5 bar, liegt eine hohe Last auf dem Band. Der Traggurt ist somit den Belastungen des Förderbandes, des Unterdrucks und den Beanspruchungen, die von den Umlenk- bzw. Spannwalzen ausgehen, ausgesetzt. Durch diese hohe Beanspruchung, ist die Haltbarkeit sehr stark von den eingesetzten Feststoffen bzw. Lösungsmitteln abhängig, weil auch chemisch aggressive Substanzen oder zu hohe Temperaturen den Traggurt ebenfalls angreifen. Der Gurt besteht in den meisten Fällen aus einem Elastomer, seltener aus einem Metallband. An den Stellen, an denen das Filterband aufliegt, ist der Gurt kanneliert, dadurch kann das Filtrat durch das Band ablaufen beziehungsweise wird dadurch das Filterband angesaugt. Darunter liegt der Traggurt auf dem sogenannten Filtertisch auf, der ebenfalls kanneliert ist. Zwischen dem Traggurt und dem Filtertisch läuft ein Dichtgurt, dieser dient zusätzlich noch als Verschleißschutz. In Abbildung 15 ist ein Traggurtfilter in der Seitenansicht erkennbar. In Abbildung 16 ist ein solcher im Querschnitt ersichtlich. Dabei sieht man an den Rändern, wie der Traggurt an den Seiten etwas nach oben gezogen wurde, wodurch sich eine Wannenform ergibt. (TICHY, 2004)

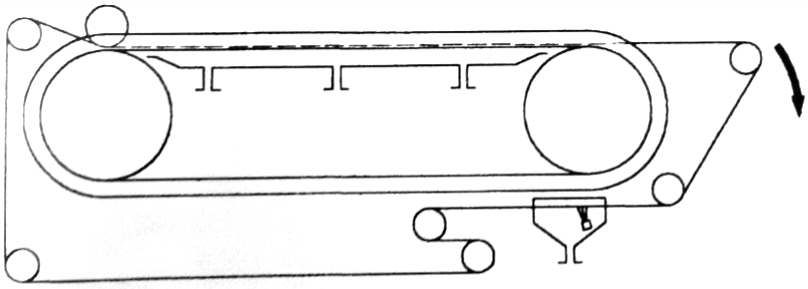


Abbildung 15: Seitenansicht eines Traggurtfilters (TICHY, 2004).

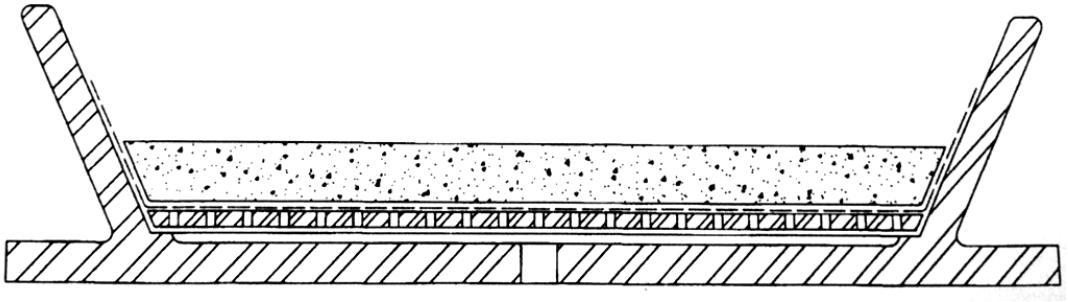


Abbildung 16: Querschnitt eines Traggurtfilters (TICHY, 2004).

Der Taktbandfilter kommt ohne einen Traggurt aus. Das sich bewegende Filterband liegt dabei auf stabilen stationären Vakuumschalen aus Edelstahl oder Kunstoffen, wie PP oder PVDF, auf. Das Filterband wird jeweils um die Länge einer Vakuumschale nach vor bewegt, danach wird in den Schalen ein Unterdruck erzeugt, wodurch die Extraktion und Filtration eingeleitet wird. Durch den Unterdruck wird das Filterband ebenfalls an die Ränder der Schalen gesaugt, so kann keine Falschluft angesaugt werden. Nachdem eine Station entfeuchtet ist, werden die Schalen mit Umgebungsluft belüftet und das Band wird erneut eine Stufe nach vor bewegt. Bei der Ausführung einer Extraktionslage würde der Feststoff währenddessen mit dem Lösungsmittel, wie bei dem Punkt „Bandextraktionsanlage“ beschrieben, besprüht werden, wodurch sich ebenfalls ein Gegenstrom zwischen Lösungsmittel und Feststoff ergibt. In Abbildung 17 ist ein Taktbandfilter in der Seitenansicht dargestellt. An den waagrechten Pfeilen ist die Bewegung der Walzen, die für den Vorschub verantwortlich sind, zu erkennen. (TICHY, 2004)

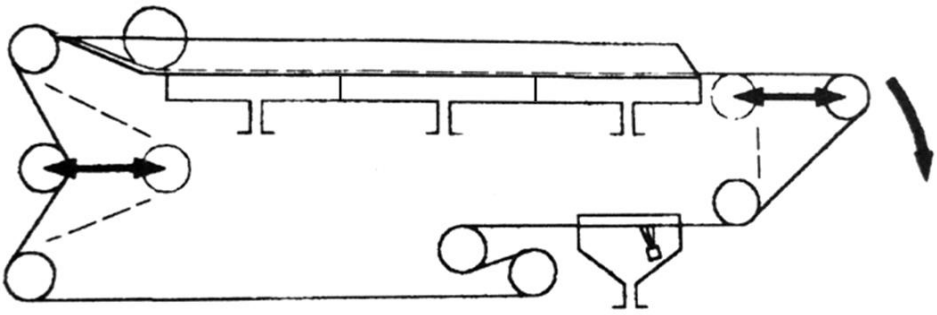


Abbildung 17: Seitenansicht eines Taktbandfilters (TICHY, 2004).

4.3.3 Kontinuierliche Extraktion im Gegenstrom

Sobald das Auslaugen, aufgrund sehr kleiner gut auslaugbarer Partikel, schnell abläuft, setzt man Verfahren ein, die kontinuierlich im Gegenstrom ablaufen. Der Feststoff wird in Eindickeranlagen ausgewaschen (schematisch in der Abbildung 18 dargestellt). Dazu muss er aber im Lösungsmittel aufgelöst werden, bevor das Lösungsmittel-Feststoffgemisch in die Mitte der Anlage gepumpt werden kann. Durch die Sedimentation und die Schwerkraft der Feststoffpartikel sinken diese allmählich zu Boden, während die Flüssigkeit aufgrund ihrer niedrigeren Dichte oben bleibt. Am Rand ist, nach einem Filter, ein Überlauf für die geklärte Flüssigkeit, welche die gelösten Wertstoffe beinhaltet. Der ausgelaugte Feststoff sinkt auf den konisch geformten Boden und wird über eine sich langsam drehende Mischvorrichtung in die Mitte befördert, in welcher sich der Abfluss für den Feststoffschlamm befindet. Solche Anlagen können einen Durchmesser von bis zu 100m, und eine Tiefe von 3,5m haben wobei sich die Mischvorrichtung durchschnittlich mit 2 Runden pro Minute dreht (HENLEY et. al., 2011). Diese Art der Extraktion würde sich allerdings nur für Aschen aus der Pulverfeuerung eignen, da Rostaschen und Wirbelschichtbettaschen zu große und schwere Partikel aufweisen, wodurch sie sofort zu sedimentieren beginnen würden und somit nicht alle Salze extrahierte werden können

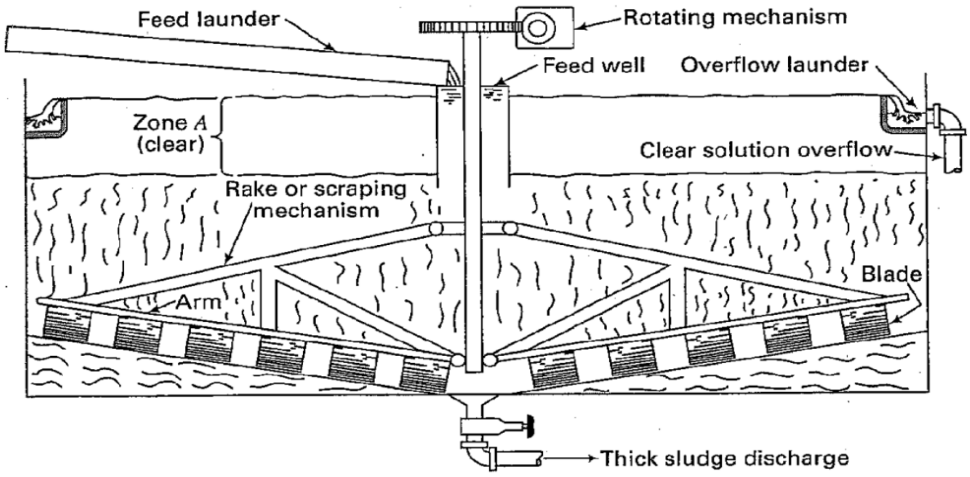


Abbildung 18: Darstellung einer Eindickungsanlage (HENLEY et. al., 2011).

Um den Feststoff effizienter auszulaugen, kann auch eine Kaskade solcher Eindickungsanlagen errichtet werden. Dabei wird der Feststoff wieder in die entgegengesetzte Richtung zum Lösungsmittel gefördert. In Abbildung 19 ist eine solche Kaskade von Eindickern sichtbar. (HENLEY et. al., 2011)

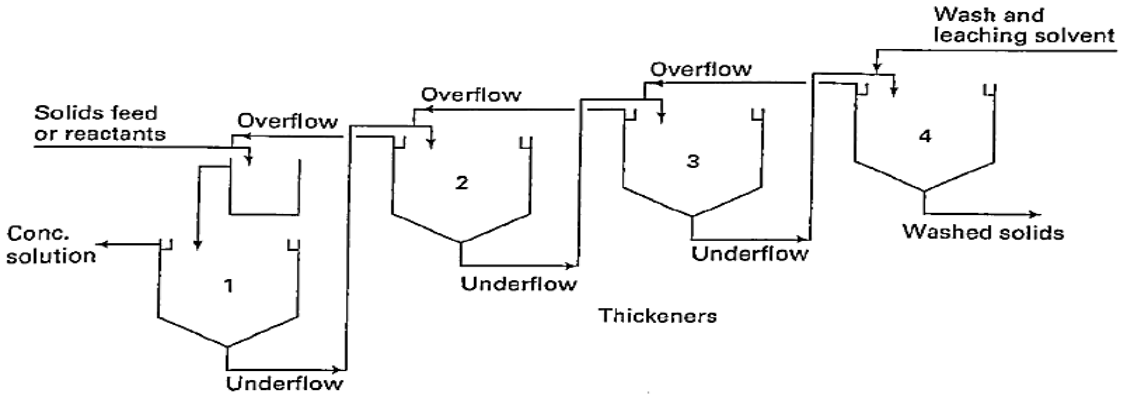


Abbildung 19: Darstellung einer Eindickungskaskade (HENLEY et. al., 2011).

HENLEY et al. (2011) geben ein Beispiel an, bei dem Natriumkarbonat aus Asche extrahiert wird. Dabei ist es von Vorteil, wenn eine Auslaugungsstufe vor der Eindickungsstufe durchgeführt wird. Natriumkarbonat ist mit einer Wasserlöslichkeit von 388 g/l bei 30°C, schwerer löslich als Kaliumkarbonat. 150kg Asche, zu einem Drittel aus Natriumkarbonat und zu 2/3 aus unlöslichen Teilen bestehend, wird pro Stunde durch das System befördert. Dabei wird die Menge mit 400kg/h Wasser versetzt. Das Gemisch kommt zuerst in eine Eindickeranlage, die als Mischstufe fungiert. Der Unterlauf des Eindickers beinhaltet immer noch 2kg Wasser pro kg Feststoff, der Natriumkarbonat enthält. Nach dem Verlassen der ersten Stufe, kommt das Gemisch in eine zweite Eindickeranlage. Nach verlassen dieser Stufe konnten bereits 79% des Natriumkarbonats aus dem Feststoff entfernt werden. Durch das Zuschalten einer dritten Stufe können insgesamt 89,8% extrahiert werden.

TOLEDO (2004) beschreibt eine weitere Anlage zum Auslaugen von Feststoffen, die im kontinuierlichen Gegenstrom ablaufen. Dabei wird eine stehende Förderungsschnecke bis zu einem Überlauf, der sich am unteren Ende des Apparates befindet, mit einem Lösungsmittel gefüllt. Anschließend wird von unten das auszulaugende Material eingeführt und mittels der Drehbewegung nach oben durch das Lösungsmittel geführt. Dabei entzieht das Lösungsmittel dem Feststoff die zu extrahierende Substanz. Von oben wird frisches Lösungsmittel zugeführt, läuft durch den Feststoff und wird anschließend am unteren Ende abgezogen. Die Verweildauer, in welcher das Lösungsmittel mit dem Feststoff in Kontakt tritt, damit sich ein Gleichgewicht einstellen kann, ist von der Länge beziehungsweise der Höhe des Gerätes abhängig.

5. Verdampfung und Kristallisation

In folgendem Kapitel sollen die technischen Anforderungen nur überblicksmäßig und kurz beschrieben werden, da der Fokus der vorliegenden Arbeit auf der Extraktion liegt. Es gibt eine Vielfalt von Verfahren für wässrige und nicht-wässrige Lösungen, mit denen das Lösungsmittel vom gelösten Stoff getrennt werden kann. Die wichtigsten Verfahrensschritte, in Bezug auf die Trennung von Salzen von einem Lösungsmittel, sind dabei die Verdampfung und die Kristallisation, beziehungsweise eine Kombination aus beiden (FLEISCHHAUER, 2010).

5.1 Verdampfung

Um die Lösung nahe an die Sättigungskonzentration zu bringen wird aus Wirtschaftlichkeitsgründen in vielen Fällen die Verdampfung als Vorstufe zur Kristallisation eingesetzt. Vereinfacht ausgedrückt wird dabei das Lösungsmittel (in vielen Fällen Wasser), beziehungsweise Teile davon, verdampft. Dadurch entsteht ein engeres Verhältnis zwischen Lösungsmittel und Feststoff. Durch ein Umwälzen der Lösung kann dabei der Stoffübergang von flüssig zu gasförmig beschleunigt werden. (HENLEY et al., 2011)

Die am meisten eingesetzten Verdampfer sind Rohrverdampfer in liegender oder senkrechter Bauweise. Die Rohre befinden sich dabei in einem Verdampferkessel. Durch sie wird heißer Dampf gepumpt, wodurch sich die im Verdampfer befindliche Lösung erhitzt. Die wesentlichen zu erfüllenden Bedingungen der Heizrohrbündel sind dabei einerseits ein guter Wärmeübergang, weil dadurch eine kleinere Wärmeübertragungsfläche benötigt wird und der Betrieb effizienter abläuft, andererseits sollte das Material der Rohre nicht von der zu verdampfenden Lösung angegriffen werden. (FLEISCHHAUER, 2010)

Zu den am häufigsten eingesetzten Verdampfern zählen der horizontale Rohrverdampfer, der vertikale Kurzrohrverdampfer und der Zwangsumlaufverdampfer. Der horizontale Rohrverdampfer besteht aus einem liegenden zylindrischen Kessel, in welchem im unteren Drittel ein Bündel aus Heizungsrohren verläuft. Beim vertikalen Kurzrohrverdampfer ist die Anordnung des Kessels und der Rohre in vertikaler Bauweise. Durch die Rohre wird Heizungsdampf geleitet, welcher in ihnen langsam kondensiert. Aufgrund der Hitze, die durch die Rohre tritt, kocht die sich im Kessel befindende Lösung. Der entstehende Dampf („Brüden“) wird oben abgesaugt und kann nach dem Aufheizen wieder als Heizdampf für die Heizelemente verwendet werden. Eine Durchmischung der Lösung im Kessel wird nur durch die freiwerdenden Dampfblasen des Lösungsmittels bewirkt. Bei der horizontalen Bauweise ist die Durchmischung geringer als bei der vertikalen Bauweise. Diese Arten von Verdampfern werden hauptsächlich für Lösungen mit einer niedrigen Viskosität verwendet, welche nicht zu Anlagerungen neigen. In Abbildung 20 ist ein vertikaler Kurzrohrverdampfer abgebildet. Bei Punkt *1*

ist das Rohrbündel beziehungsweise das Heizregister, durch welche der Dampf geleitet wird, ersichtlich. In Punkt *4* ist die Durchwirbelung mittels aufsteigender Luftblasen erkennbar. (HENLEY et al., 2011)

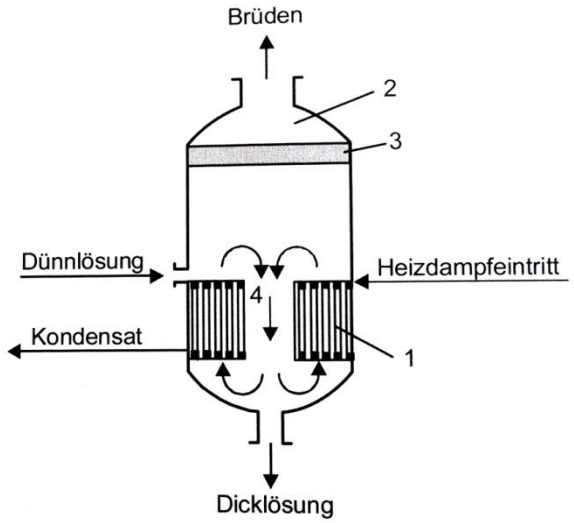


Abbildung 20: Vertikaler Kurzrohrverdampfer (FLEISCHHAUER, 2010).

Zwangsumlaufverdampfer werden für Flüssigkeiten mit einer hohen Viskosität eingesetzt. Die Bauart ist wie bei einem horizontalen Kurzrohrverdampfer waagrecht. Eine Pumpe drückt dabei das Lösungsmittel am Heizungsregister, in welchem wieder heißer Dampf fließt, vorbei. Durch das Erhöhen der Strömungsgeschwindigkeit kann der Wärmedurchgang verstärkt werden, so wird die Temperaturdifferenz zwischen der Lösung und dem Heizungsregister verringert. Dadurch wird weniger Energie für das Heizelement benötigt. (FLEISCHHAUER, 2010)

5.2 Kristallisation

Bei der Kristallisation handelt es sich um ein Trennverfahren von kristallinen Partikeln, die sich in gelöster Form in einem Lösungsmittel befinden (HENLEY et al., 2011). In der Verfahrens- und Chemietechnik wird hauptsächlich von der Lösungskristallisation zur Produktion von kristallinen Gütern, wie Kochsalz, Zucker, Kalisalzen oder anorganischen Düngemitteln in wässrigen Lösungsmitteln vorliegend, Gebrauch gemacht. Dabei hängt die Wahl des Kristallisationsverfahrens von der Steigung der Löslichkeitskurve ab (Vgl. Kapitel 2.1 Löslichkeit von Kalium- und anderen Salzen). Durch Kühlung kann eine Kristallisation bewirkt werden. Substanzen wie zum Beispiel Kalziumsulfat ($CaSO_4$) sind sogenannte Krustenbildner. Die Löslichkeit nimmt hier bei steigender Temperatur ab. Dadurch neigen sie zu Ablagerungen an den Anlageflächen. So kann der Wärmedurchgang erschwert werden und das Kristallisationssystem kann allmählich überhitzen. (FLEISCHHAUER, 2010)

Bei den meisten Stoffen, so auch bei Karbonaten oder Nitraten, nimmt die Löslichkeitskurve mit der Temperatur zu, durch Kühlung kann ein Kristallisationsvorgang eingeleitet werden. Allerdings gibt es auch Stoffe, wie zum Beispiel Kaliumchlorid (KCl), bei denen die Löslichkeitskurve nur mäßig mit steigender Temperatur ansteigt, wodurch

der Kristallisationsvorgang mit Kühlen und einer zusätzlichen Vakuumverdampfung bewirkt werden kann. Durch das Vakuum wird Dampf frei gesetzt und der Lösung wird durch die Verdampfungsenthalpie Energie entzogen und diese kühlt weiter ab (FLEISCHHAUER, 2010). In Abhängigkeit von der Löslichkeitskurve werden drei verschiedene Kristallisationsvorrichtungen verwendet:

5.2.1 Kühlungskristallisation

Diese wird für Wertstoffe, die eine starke Steigung bei der Löslichkeitskurve aufweisen, eingesetzt. Dabei muss Wärmeenergie durch Kühlung der Lösung abgeführt werden. In den meisten Fällen ist die Wärme, die bei der Bildung von neuen Hydratsalzen entsteht, zu berücksichtigen. In der Praxis wird die Lösung nahe an die Sättigungstemperatur gekühlt. Dieser Prozess geschieht meistens in einem vorgeschalteten Kühlapparat. Erst danach wird in einem Rührbehälter die eigentliche Kristallisation durch weitere Kühlung eingeleitet. In Abbildung 21 ist ein Kontaktkristallisator abgebildet. Hier werden die gebildeten Kristalle und die Restlösung mechanisch voneinander getrennt. Diese Apparate weisen in der Regel große Wärmetauschflächen auf, da somit die Temperaturdifferenz zwischen der Lösung und dem Kühlsystem geringer gehalten werden kann. Die Wandflächen müssen eine glatte Oberfläche aufweisen, wodurch die Kristallbildung auf ihnen erschwert wird, beziehungsweise die Wischer des Rührwerkes diese leichter abschaben können. (FLEISCHHAUER, 2010)

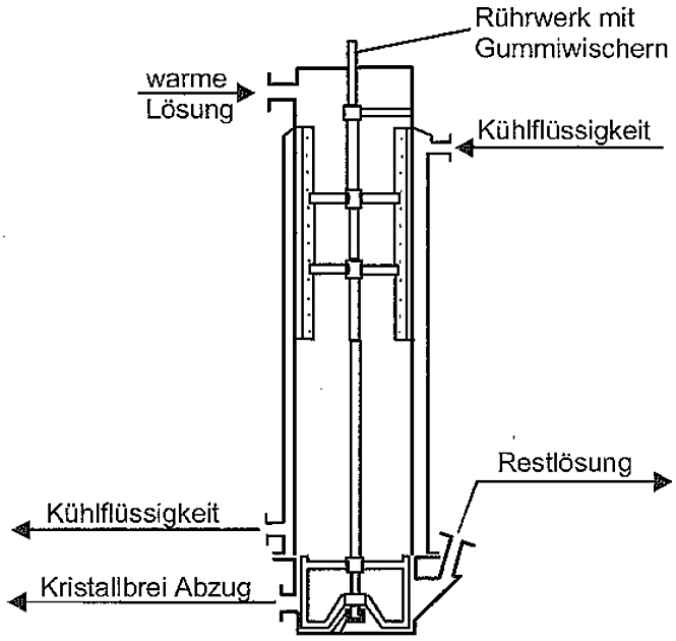


Abbildung 21: Schematische Darstellung eines Kontaktkristallisators (FLEISCHHAUER, 2010).

5.2.2 Vakuumskristallisation

Die Vakuumskristallisation wird bei mittelstarken Steigungen der Sättigungskurve eingesetzt. Dabei wird die Temperatur durch die Entspannungsverdampfung des Lösungsmittels herabgesetzt. Die Wärme wird durch Kondensation, der mit Wasser-

dampf gesättigten Luft (wassergesättigte Luft wird in der Verfahrenstechnik auch Brüden genannt), abgeführt. In der Praxis wird ein Vakuumverdampfer als Vorstufe zu Kontaktkristallisatoren eingesetzt. (FLEISCHHAUER, 2010)

5.2.3 Verdampfungskristallisation

Die Verdampfungskristallisation muss für Wertstoffe, bei denen die Löslichkeitskurve nur mehr gering ansteigt, angewendet werden. Dabei wird Wärmeenergie zum Verdampfen zugeführt. In einer nachgeschalteten Stufe kann ebenfalls wieder ein Kontaktkristallisator zur Kristallisation eingesetzt werden. Abbildung 22 zeigt die schematische Anordnung einer solchen Verdampfungs-Kristallisationskette. Punkt *7* stellt eine Verdampfungsanlage dar, Punkt *2* und *3* den Teil, der von dem Kontaktkristallisator durchgeführt wird. (FLEISCHHAUER, 2010)

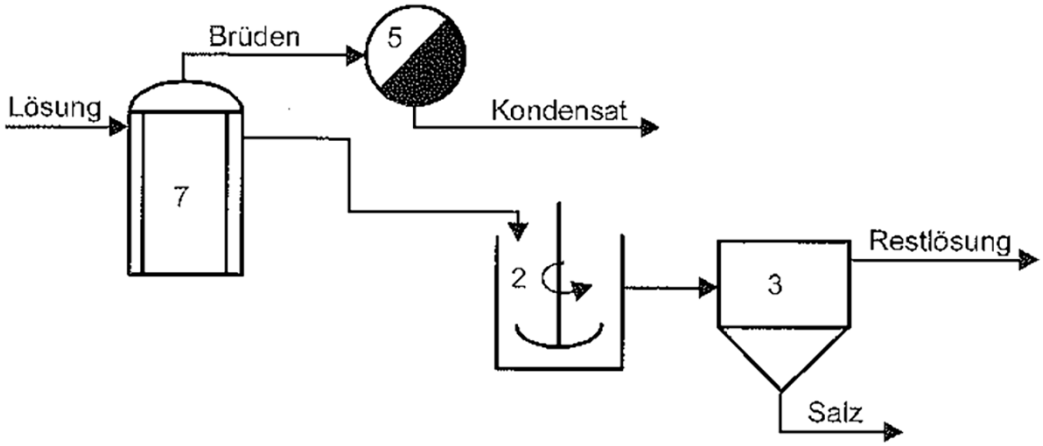


Abbildung 22: Verdampfungskristallisationskette (FLEISCHHAUER, 2010).

An diesem Punkt soll auf die Arbeit „*Ashery Revival: Advanced Evaporation Techniques to Streamline the Process*“ von Francesca Cirina (CIRINA, 2015) verwiesen werden. Diese Masterarbeit wurde zeitgleich am Institut für Abfallwirtschaft der Universität für Bodenkultur verfasst. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf thermischen Trennverfahren zur Gewinnung des gelösten Stoffes aus dem Lösungsmittel. Es werden außerdem die wichtigsten verfahrenstechnischen Grundlagen und technische Prinzipien erklärt.

6. Experimenteller Teil

Anhand der Ergebnisse der Literaturrecherche zu den Extraktionsverfahren nach dem Stand der Technik, wurde im experimentellen Teil die Extraktion in modernen Anlagen unter Laborbedingungen nachgestellt. Es standen dazu insgesamt drei unterschiedliche Holzascheproben und eine Strohasche zur Verfügung. Mit diesen Aschen wurden die Prinzipien einer „Mixer-Settler-Anlage“, eines „Bandextraktors“ und eines „Taktbandfilters“ nachgestellt, da diese Verfahren zum Extrahieren von Kalisalzen aus Asche verwendet werden könnten. Durch die Ermittlung des idealen Lösungsmittel-zu-Asche-Verhältnisses sollte eine größtmögliche Salzausbeute an Kalisalzen erreicht werden. Außerdem wurde untersucht, ob Zeit oder Temperatur Einwirkung auf die Auslaugbarkeit der Salze haben. Die aus der Nachstellung der Funktionsweisen erhaltenen Extrakte wurden anschließend eingedampft und der Verdampfungsrückstand mittels Ionenchromatografie auf die Kationen Kalium, Magnesium, Kalzium und Natrium untersucht. Darauf aufbauend wurde eine Abschätzung getroffen, inwieweit sich die erhaltenen Salze zur Düngerherstellung eignen. Durch eine Schwermetalluntersuchung wurde überprüft, ob die Salze bzw. die ausgetragenen Aschen die gesetzlichen Grenzwerte einhalten können.

6.1 Beschreibung der Ascheproben

Insgesamt wurden vier verschiedene Ascheproben untersucht: Die größte Probemenge stammte dabei aus einem Biomasseheizkraftwerk in Kufstein in Tirol (KTS), in welchem Holz verbrannt wird. Teile dieser Asche wurden während eines anderen Forschungsprojektes als Filter für eine Biogasanlage in Neustift im Stubaital verwendet. Durch das Biogas ist die Asche gänzlich karbonatisiert. Da die Asche bereits in einem anderen Forschungsprojekt verwendet wurde, liegen hierfür bereits Eluatuntersuchungen zur Asche vor. Für die Untersuchung wurde die ÖNORM EN 12457-4 angewendet. Dazu wurden die Aschen mit dem Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 mit Deionat versetzt und für 24 Stunden im Überkopfschüttler eluiert. Es wurden insgesamt drei Proben aus dem Versuchsreaktor entnommen (oberer Bereich, mittlerer Bereich und unterer Bereich des Reaktors). Die Ergebnisse dazu können aus Tabelle 5 entnommen werden. In der Tabelle sind außerdem noch die Grenzwerte für eine Baurestmassendeponie laut der Deponieverordnung 2008 angegeben, wodurch die Werte leichter einzuschätzen sind.

Zur Ermittlung des idealen Feststoff-Lösungsmittel-Verhältnisses, beziehungsweise der idealen Methode der Extraktion der Kalisalze, wurde ausschließlich die KTS-Asche verwendet, da hier die größte Probemenge zur Verfügung stand. Erst als das ideale Verhältnis bekannt war, wurde dieses Verfahren bzw. Verhältnis für die anderen Ascheproben angewendet. Um zu ermitteln ob die Karbonatisierung einen Einfluss auf die Auslaugbarkeit der Asche, oder auf die Löslichkeit von Blei hat, wurde eine weitere Probe aus demselben Biomasseheizkraftwerk in Kufstein, welche aber nicht karbonatisiert wurde (KUS), untersucht. Die Probe wurde ebenfalls einer Eluatuntersuchung unterzogen, die Ergebnisse können aus der Tabelle 5 entnommen werden.

Tabelle 5: Schwermetallgehalte von KUS (unbehandelt) und KTS (mit Biogas behandelt); Vergleich mit Grenzwerten für Baurestmassendeponien laut Deponieverordnung 2008 (MOSTBAUER, 2015).

Probe	**KUS**	**KTS**	**Grenzwert Bau-restm.-Deponie in Österreich**
pH-Wert	12,6	9,0	6 bis 13
LF mS/m	820	293	300
ADR mg/kg TM	22000	23000	25000
CSB mg O_2/l	68	127	n.f.
DOC mg/kg TM	270	580	500
NH_4-N mg/kg TM	1,2	1,0	40
Chlorid mg/kg TM	720	1840	5000
Nitrit mg/kg TM	< 5	< 5	10
Nitrat-N mg/kg TM	< 10	< 10	500
PO_4-P mg/kg TM	< 10	< 10	50
Sulfat mg/kg TM	< 50	7980	6000
Fluorid mg/kg TM	< 10	< 10	50
Cyanid mg/kg TM	< 0,5	< 0,5	1
As mg/kg TM	< 0,013	0,163	0,75
Ag mg/kg TM	< 0,16	< 0,16	1
Ba mg/kg TM	20,5	0,68	20
Pb mg/kg TM	0,032	< 0,015	2
Cd mg/kg TM	< 0,015	< 0,015	0,5
Co mg/kg TM	< 0,4	< 0,5	2
Cr mg/kg TM	0,265	< 0,3	2
Cu mg/kg TM	< 0,4	0,56	10
Hg mg/kg TM	< 0,002	< 0,002	0,05
Ni mg/kg TM	< 0,4	< 0,4	2
Sn mg/kg TM	< 0,4	< 0,4	10
Zn mg/kg TM	1,81	0,75	20
Na mg/kg TM	1195	1474	a)
K mg/kg TM	10791	10746	a)
Mg mg/kg TM	< 15	1908	a)
Ca mg/kg TM	4111	368	a)
n.f. = nicht festgelegt; a) = Abdampfrückstand begrenzt			

Die dritte Probe stammt aus einem Heizkraftwerk aus Neustift im Stubaital (N) in welchem ebenfalls Holz verbrannt wird. Die vierte Asche stammt aus einem Biomasseheizkraftwerk in Lassee in Niederösterreich (LS), in dem im Winterhalbjahr mit Stroh aus der umliegenden Gegend geheizt wird. Aus Tabelle 6 können die genauen Materialcharakteristika der einzelnen Ascheproben entnommen werden.

Tabelle 6: Materialcharakteristika der einzelnen Ascheproben

Probe	Aschetyp	Materialcharakteristika
KTS (**K**ufstein **T**reated **S**ieaved	Kesselasche aus der Verbrennung von hauptsächlich Fichtenholz (kein Altholz)	• Wassergehalt: 34,3% (hoher Wassergehalt aufgrund nassem Ascheaustrag und chemischer Vorgänge während der Karbonatisierung) • Krümelige/Sandige Struktur mit größeren Verklumpungen
KUS (**K**ufstein **U**ntreated **S**ieaved)	Selber Ursprung wie KTS (nicht mit Biogas behandelt)	• Wassergehalt: 22,3% (niedriger als in KTS aufgrund der fehlenden Karbonatisierung • Krümelige/Sandige Struktur mit größeren Verklumpungen
N (**N**eustift)	Kesselasche aus der Verbrennung von hauptsächlich Fichteholz (kein Altholz)	• Wassergehalt: < 0,1 % (trockener Ascheaustrag) • Wasserhaltekapazität: 158% der TM der Asche • Sandige Struktur, keine Verklumpungen
LS (**L**assee **S**ieaved)	Zyklonflugasche gemischt mit Kesselasche aus der Verbrennung von Stroh	• Wassergehalt: < 0,1 % (trockener Ascheaustrag) • Wasserhaltekapazität: 158% der TM der Asche • Sandige Struktur mit einzelnen Verklumpungen

Die Aschen KTS und KUS neigten aufgrund des nassen Ascheaustrages zu Verklumpungen, weshalb sie zur leichteren Handhabbarkeit, bei den späteren Versuchen mit einem 11,2mm Sieb gesiebt werden mussten. Die Asche LS wies ebenfalls einzelne Verklumpungen auf, weshalb sie auch gesiebt wurde. Die Ergebnisse des Siebens können der Tabelle 7 entnommen werden.

Tabelle 7 Ergebnisse des Siebens mit einem 11,2mm Sieb

Probe	>11,2 mm:	<11,2 mm:
KTS	18,7 %	81,3 %
KUS	10,7 %	89,3 %
LS	2,2 %	97,8 %

Die Asche N neigte durch die fehlende Präsenz von Wasser nicht zu Verklumpungen, wodurch ein Sieben nicht notwendig war. Allerdings musste aufgrund des niedrigen Wassergehaltes zuerst bestimmt werden, wie hoch die Wasserhaltekapazität ist. Dazu wurden zwei Proben (jeweils circa 1kg) in Gefäße mit einem Siebboden gegeben und gewogen (Anmerkung: Das Leergewicht wurde auch notiert). Danach wurden die Behälter von unten langsam mit Wasser geflutet, bis der Wassersaum den oberen Rand der Asche erreichte. Nach einer halben Stunde hatte sich die gesamte Asche mit Wasser vollgesogen. Anschließend wurde das Wasser mittels eines Hahnes langsam abgelassen und die Gefäße noch für ca. eine halbe Stunde auf einen Quarzsandboden gestellt. Danach wurden die Behälter erneut gewogen. Durch die Differenz konnte die Wasserhaltekapazität berechnet werden. Sie beträgt im Durchschnitt 158% der Trockenmasse der Asche. Da die Asche aus LS dieselbe Konsistenz/sandige Struktur aufwies, wurde auch für sie eine Wasserhaltekapazität von 158% der Trockenmasse angenommen.

6.1.1 Ermittlung des Kaliumgehaltes der Aschen KTS, KUS, N und LS

Zur Ermittlung des pflanzenverfügbaren Kaliums in Kompost bzw. Böden wird normalerweise eine Milchsäure- oder Kalziumlactatsäurelösung zur Extraktion verwendet. Aufgrund des vermuteten Vorhandenseins von Karbonatverbindungen wie Bütschliit und Fairchildit, wurde allerdings die Alternative der Säureextraktion mit einer starken Salzsäure (z.B. HCl zwischen 0,5 und 1,0 Mol) gewählt, um auch Karbonate mit Sicherheit aufzulösen. Diese Art der Extraktion kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

Zur Vorbereitung wurden die getrockneten Proben in einer Scheibenschwingmühle mit Zirkoniascheiben auf einen Durchmesser kleiner als 5mm gemahlen. Anschließend wurden 5g mit 100ml 1,0n HCl vermischt und für 3 Stunden in einem Orbitalschüttler mit 150 Runden pro Minute geschüttelt. Danach wurde die Lösung durch einen 0,45 µm Filter gefiltert. Aus der Lösung konnte im Folgenden mittels Ionenchromatografie der Kaliumgehalt bestimmt werden.

Für die Asche KUS wurde keine eigene Säureextraktion vorgenommen, da die Asche aus demselben Heizkraftwerk wie KTS stammte. Durch die Karbonatisierung im anderen Forschungsprojekt war die Masse der Asche (um 5%) angestiegen. Dadurch mussten diese 5% bei dem reinen Kaliumgehalt der KTS Asche rechnerisch hinzugefügt werden, um auf den Kaliumgehalt der KUS Asche zu gelangen. In Tabelle 8 ist

das jeweilige pflanzenverfügbare Kalium in g/kg Trockenmasse zu den unterschiedlichen Aschen angegeben. Laut BIEDERMANN (1994) liegt der durchschnittliche Gehalt an Kalium in Holzaschen bei ca. 51,5 g/kg TM reines K, wobei die hier angegebenen Mengen durchwegs plausibel erscheinen.

Tabelle 8: Pflanzenverfügbares Kalium in den einzelnen Aschen.

Aschenprobe	Pflanzenverfügbares Kalium [g/kg TM]
KTS	28,09
KUS	29,14
N	71,61
LS	118,24

6.2 Bandextraktor

Die Simulation eines Bandextraktors wurde ausgewählt, weil dadurch das Prinzip des Gegenstromes in einfacher Form nachgeahmt werden konnte, ohne dafür eine eigene Anlage mit einem sich bewegenden Band zu errichten. Als „Band“ wurde eine Reihe von „Büchnertrichtern“ benutzt, denn so konnten die einzelnen Stationen eines Förderbandes bzw. einzelne Extraktions-Abschnitte nachempfunden werden. Außerdem konnten diese leicht bewegt werden. Die im Versuch verwendeten Büchnertrichter sind zylindrisch geradeverlaufende Trichter aus Keramik mit einem eingelassenen Lochsiebboden. Die Trichter haben einen Durchmesser von 8 cm und eine Höhe von 5 cm. Die Trichter wurden mit einem Buchstaben als Nummerierung (A bis E) versehen. Um den Gegenstrom eines Bandextraktors nachzuahmen, wurden fünf Trichter verwendet, welche auf einem Stativ in einer Reihe angebracht wurden. Unterhalb der Trichter (*T*) befanden sich Flaschen um die gewonnene Lösung aufzufangen. Die erhaltene Lösung wurde anschließend vorsichtig über die Asche geleert. Dabei wurde darauf geachtet, dass ein Einstauen der Asche verhindert wurde, da dies in einem realen Bandextraktor ebenfalls nicht der Fall wäre. Anhand der nachstehenden Abbildung 23 ist die verwendete Kaskade ersichtlich.

Abbildung 23: Verwendete Kaskade zur Nachstellung des Prinzips eines Bandextraktors.

Um die Startphase eines realen Bandextraktors, in welchem frisches Lösungsmittel auf frisches Extraktionsgut trifft, zu überspringen, da nur die normale Betriebsweise entscheidend ist, bei welcher frisches Lösungsmittel auf ein bereits fast völlig ausgelaugtes Extraktionsgut trifft, oder Lösungsmittel, welches sich nahe an der Sättigungskonzentration befindet, auf frisches Extraktionsgut trifft und so leicht auf die gewünschte Sättigungskonzentration gebracht werden kann, wurde als erster Schritt die gesamte Kaskade „vorausgelaugt“. Dazu wurde jeder Trichter mit frischem Deionat benetzt. Dadurch wurde die Asche angefeuchtet, sodass der spätere Betrieb erleichtert wurde. Zwischen 22 und 31 Minuten wurden benötigt, bis das gesamte Lösungsmittel durch die Asche in den einzelnen Trichtern gesickert war, beziehungsweise war nach dieser Zeit der Abstand zwischen den einzelnen Tropfen so groß, dass der Zyklus beendet werden und mit dem nächsten gestartet werden konnte. Die entstandene Lösung wurde jeweils mit einer weiteren Flasche aufgefangen. Danach wurde *TE* (dieser Trichter repräsentierte in der Anfangsphase das Ende des Bandextraktors) mit frischem Deionat und die restlichen Trichter wurden mit dem Eluat des vorherigen Trichters aufgegossen. Die Lösung, welche im ersten Trichter (*TA)* gewonnen wurde, wurde entsorgt, da diese im normalen Betrieb eines Bandextraktors das „Endprodukt“ darstellen und dieses anschließend eingedampft würde. Dadurch entstand bereits ein Konzentrationsgefälle zwischen *TE* und *TD*. Nach Beendigung dieses Zyklus wurde *TE* entleert und mit frischer Asche befüllt. Anschließend wurden alle Trichter eine Stufe nach rechts versetzt und *TE* wurde an die Stelle, wo sich vorher *TA* befand, gesetzt. Dieses Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis sich der Trichter *TA* erneut am Bandanfang befand. Es hatte sich ein Konzentrationsgefälle zwischen den einzelnen Trichtern von *TA* bis *TE* (oder in den gewonnen Lösungen *5* bis *1*) eingestellt. Um zu überprüfen, ob dieses Konzentrationsgefälle bei einem weiteren Betrieb bestehen bliebe, wurde ein weiterer Zyklus durchgeführt. Dadurch ergab sich nun die folgende Endposition:

TE TA TB TC TD

Zur Veranschaulichung und zum besseren Verständnis ist in Abbildung 24 ein Schema des Extraktionsprozesses abgebildet. Am unteren Ende sind mit 1E5 bis 1E1 die erhaltenen Extrakte in den einzelnen Stufen angegeben. *1E5* hat dabei die höchste Konzentration, *1E1* die niedrigste (*1* steht dabei für die Testnummer, *E* für Extrakt und *5* für die Stufe aus der die Probe stammt).

Ab dem Zyklus 5 wurden in allen Stufen der pH-Wert und die Leitfähigkeit gemessen. Dadurch konnte die Veränderung der Konzentrationen in den Stufen betrachtet werden. Nach Beendigung des siebten Zyklus, wurden die erhaltenen Extrakte mit einem Glasfaser-Vorfilter gefiltert. Erst nach dem Filtern konnte mittels einer 20ml Pipette die Dichte bestimmt werden. Es wurde jede Probe doppelt pipettiert und anschließend der Durchschnitt gezogen, dadurch konnte die Genauigkeit erhöht werden.

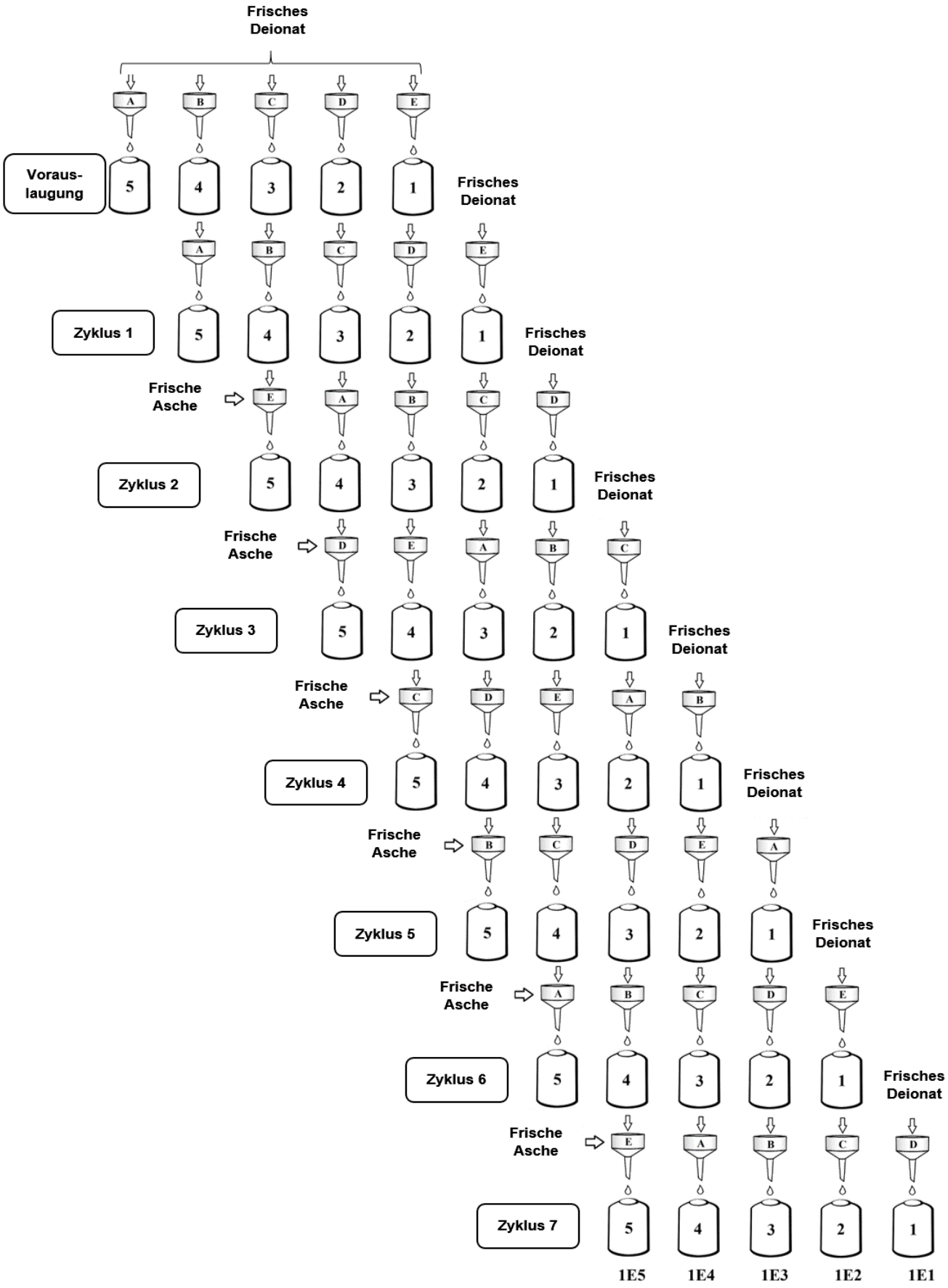


Abbildung 24: Schema des Extraktionsprozesses (Grafische Gestaltung: CIRINA, 2015)

6.3 Taktbandfilter

Das Nachstellen eines Taktbandfilters wurde gewählt, um zu untersuchen, ob durch ein Vakuum generell ein anderes Extraktionsverhalten der Kaliumsalze vorliegt. Außerdem konnte dadurch die Arbeitszeit verringert werden. Da es sich beim Taktbandfilter aber vom Prinzip her um eine Bandextraktionsanlage handelt, wurde der Versuchsaufbau mit den 5 Büchnertrichtern beibehalten. Das Prinzip des Gegenstroms wurde auf die gleiche Weise wie beim Bandfilter angewendet, weshalb auch hier Abbildung 24 zur Veranschaulichung dient. Um ein Verstopfen der Poren der Trichter und ein Mitreißen von kleinen Partikeln durch das Vakuum zu verhindern, wurde ein zusätzlicher, grober Papierfilter verwendet, der auf den Siebplatten der Büchnertrichter aufliegt. Zur Generierung des Vakuums wurde eine Laborpumpe mit einer 500ml Saugflasche, die als Vakuumschale diente, benutzt. Um die Startphase zu beschleunigen, wurden analog zum Test des Bandextraktors ebenfalls alle Trichter einmal ohne Vakuum ausgelaugt. Erst nach diesem Schritt wurde der erste Zyklus mit Vakuum in folgender Trichteranordnung gestartet:

TA TB TC TD TE

Es wurde nur eine Saugflasche verwendet, um zu gewährleisten, dass jeder Trichter mit dem gleichstarken Vakuum abgesaugt wurde. Außerdem wurde durch das Verwenden von nur einer Saugflasche das Hantieren mit den Flaschen erleichtert. In Abbildung 25 ist die verwendete Taktbandfilteranordnung während des fünften Zyklus ersichtlich. Die pH-Wert- und Leitfähigkeitsmessungen sowie die Dichtebestimmungen wurden analog zu der Vorgehensweise des Bandextraktors durchgeführt.

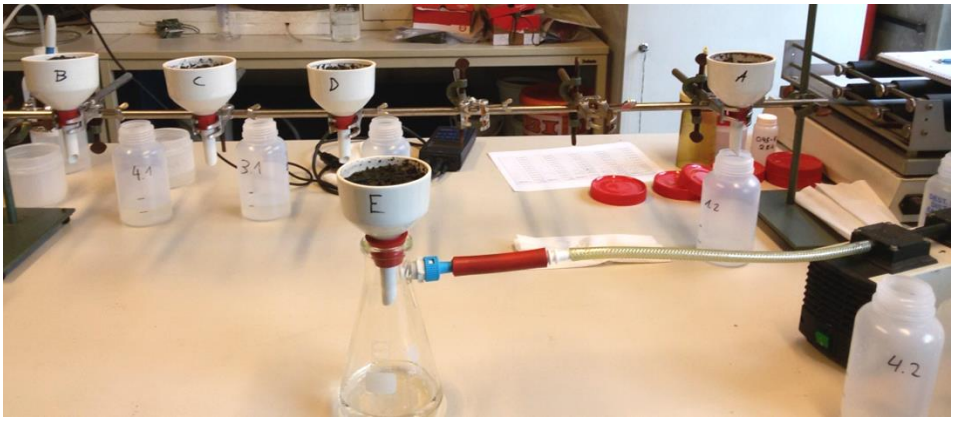


Abbildung 25: Kaskade zur Nachstellung des Prinzips eines Taktbandfilters.

6.4 Mixer-Settler-Anlage

Die Nachstellung einer Anlage, welche nach dem Mixer-Settler-Prinzip arbeitet, wurde gewählt, weil ermittelt werden konnte, ob durch mechanische Mischeinwirkungen die Ausbeute an Salzen erhöht werden kann. Außerdem erschien diese Methode praktikabel für die feinen Partikel der Asche und die gute Löslichkeit der Kalisalze. Es wurde

ebenfalls eine Betriebsweise im Gegenstrom mit 5 Stufen verwendet, um eine Vergleichbarkeit mit den anderen Anlagen zu gewährleisten. Abbildung 24 kann ebenfalls zur Veranschaulichung herangezogen werden, allerdings wurden anstatt der Trichter in diesem Fall Flaschen als Mischbehälter verwendet. Die Nummerierung mit Buchstaben wurde beibehalten (Die Flaschen werden mit FL abgekürzt und mit *FLA* bis *FLE*, bei Test 7 bis *FLG*, nummeriert). Die Kunststoffflaschen haben einen halben Liter Fassungsvermögen und wurden in einen Überkopfschüttler eingespannt. Alle Flaschen wurden mit 80g Asche befüllt. Anschließend wurde in alle Flaschen 100ml Deionat hinzugefügt und sie wurden verschlossen. Danach wurden sie für 15min in den Überkopfschüttler eingespannt, anschließend geöffnet und für mindestens drei Minuten auf einen Tisch gestellt, damit sich die Asche setzen konnte. Unverbrannte Holzteile und sehr feine Aschepartikel setzten sich nicht ab und wurden dadurch in die nächste Stufe weitergeführt. Nachdem alle Flaschen abgegossen worden waren, wurde die Asche aus Stufe *1* erneuert und an die Stufe *5* gestellt. Die anderen Flaschen wurden um einen Platz weitergerückt. Anschließend wurde die Flasche, welche sich nun in Stufe *1* befand mit der entsprechenden Menge Deionat befüllt. Alle anderen Flaschen wurden mit der Lösung der vorherigen Stufe befüllt. Die Lösung aus der fünften Stufe wurde nach dem Messen entsorgt, da nach dieser Stufe die Lösung höchstmöglich aufkonzentriert sein sollte, damit sie den Extraktionsprozess verlassen konnte. In nachstehender Abbildung 26 sind die Flaschen, welche gerade im Überkopfschüttler eingespannt sind, abgebildet.

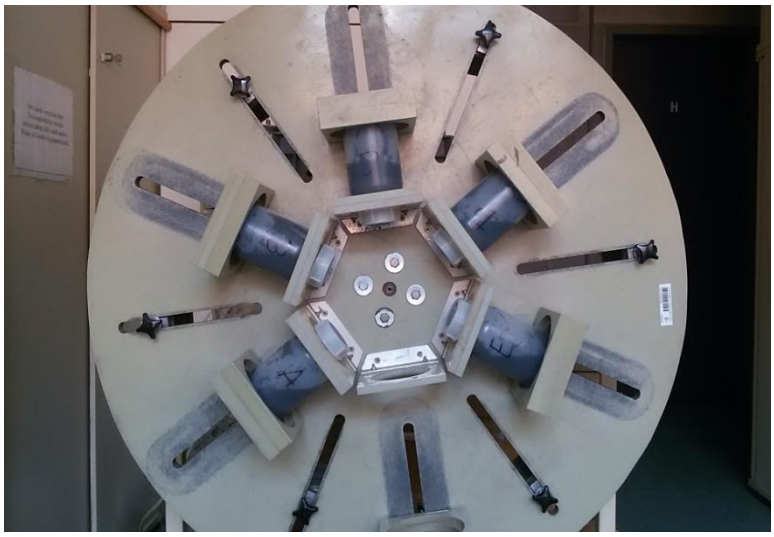


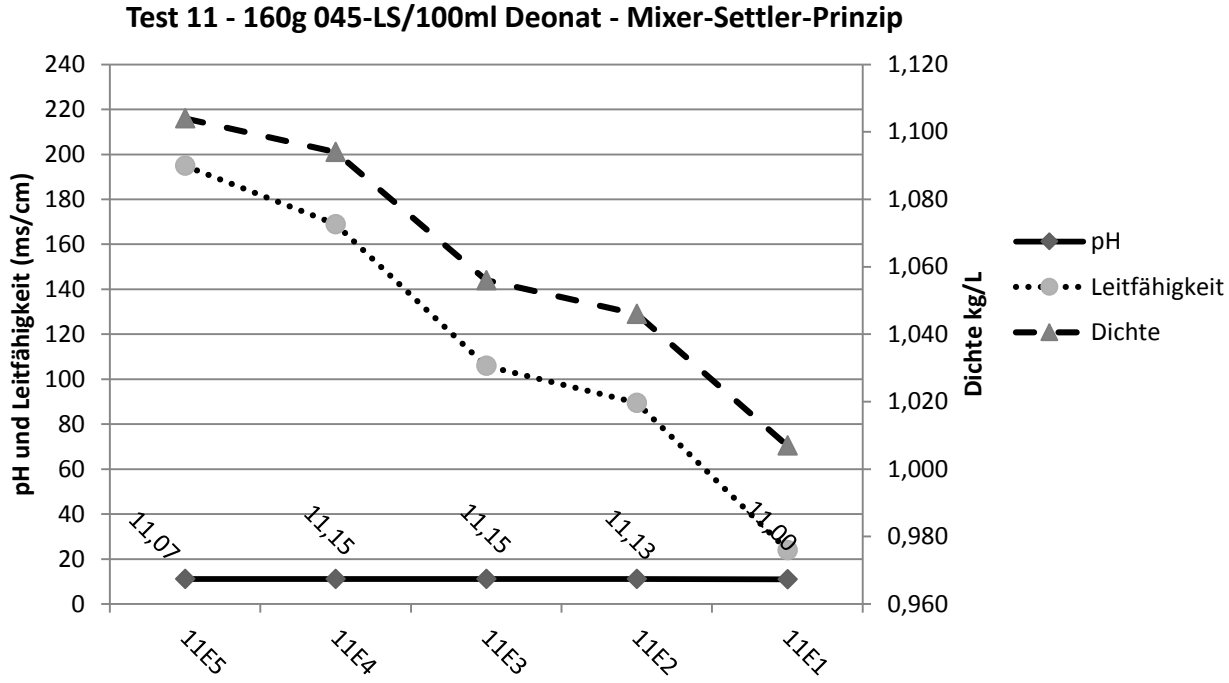
Abbildung 26: Überkopfschüttler mit 5 Stufen zur Simulation des Mixer-Settler-Prinzips.

Zum Überspringen der Startphase wurde analog zum Filterbandextraktor und dem Taktbandfilter ein Vordurchgang durchgeführt. Danach wurde mit dem ersten Zyklus in folgender Startaufstellung begonnen:

FLA FLB FLC FLD FLE

Die pH-Wert- und Leitfähigkeitsmessungen sowie die Dichtebestimmungen wurden analog zur Vorgehensweise des Bandextraktors durchgeführt. In

Grafik 1: unterschiedliche Konzentrationsniveaus in den unterschiedlichen Extraktionsstufen sind beispielhaft die unterschiedlichen Konzentrationen des Versuches 11, bei dem die Strohasche aus Lassee extrahiert wurde, welche nach Beendigung des Versuches in den einzelnen Stufen gemessen werden konnten, angegeben. Dabei ist das Konzentrationsgefälle zwischen der fünften und der ersten Stufe gut ersichtlich. Die restlichen Verläufe der anderen Tests können dem Anhang entnommen werden.



Grafik 1: unterschiedliche Konzentrationsniveaus in den unterschiedlichen Extraktionsstufen

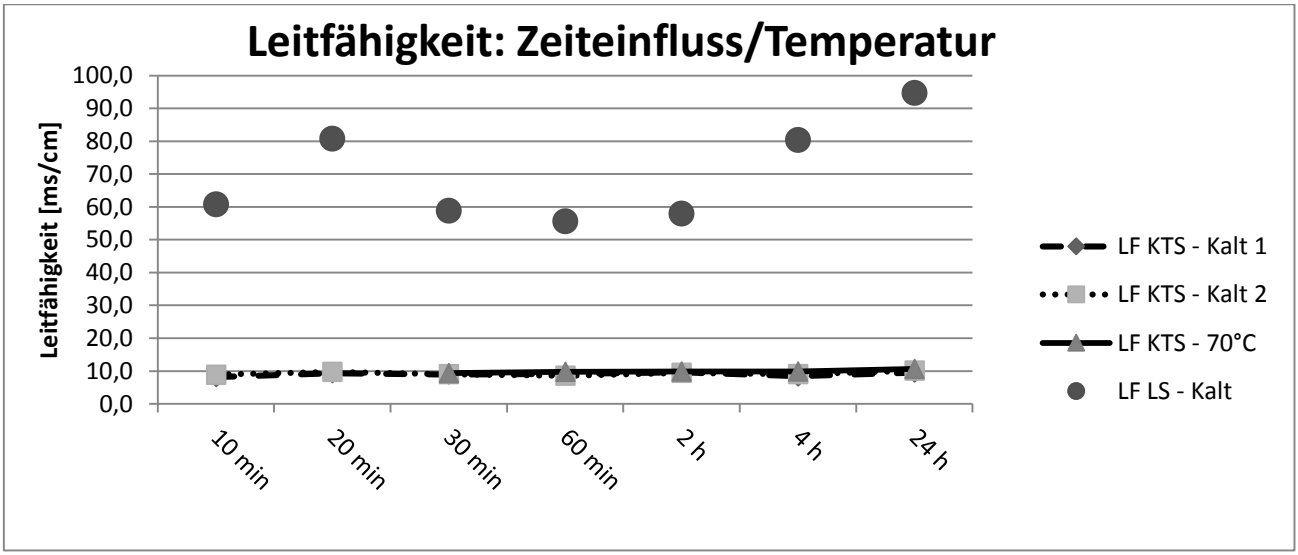
6.5 Versuchsbedingungen

Die Versuche wurden bei Raumtemperatur und normalem Druck durchgeführt. Die Temperatur lag zwischen 19,5 bis 25,5°C. Da die Asche und das Deionat ebenfalls in demselben Raum lagerten, wiesen sie dieselbe Temperatur auf. Durch den exothermen Vorgang, der durch das Lösen der Kalisalze entstand, stieg die Temperatur in den Extraktionsgefäßen leicht an. Da allerdings ständig neues Deionat hinzugefügt wurde, beziehungsweise die Lösungen längere Zeit standen (aufgrund der Messungen) und sie dabei abkühlten, wurde die Temperaturzunahme verfälscht, weshalb sie hier nicht weiter erwähnt wird.

6.6 Verwendete Asche/Lösungsmittel-Verhältnisse

Als erstes wurde überprüft, ob die Zeit beziehungsweise die Temperatur einen Einfluss auf die Löslichkeit der Kalisalze hat. Dazu wurden 80g Asche mit 90ml Deionat für die Zeit von 10min, 20min, 30min, 60min, 2h, 4h und 24h angesetzt. Die Tests wurden mit KTS, hier stand die größte Menge zur Verfügung, und mit LS, da hier eine andere

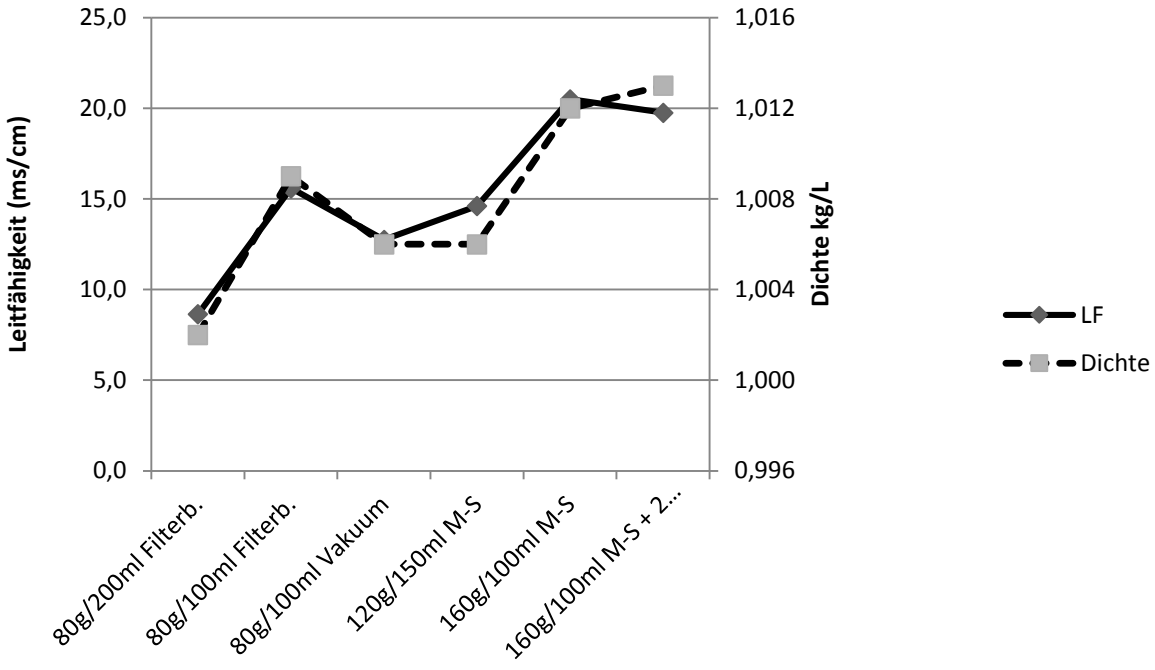
Zusammensetzung erwartet wurde, vollzogen. Die Versuche mit kaltem Wasser wurden in zweifacher Ausführung für KTS und in einfacher Ausführung für die LS durchgeführt. Der Test mit heißem Wasser (in einem Wasserbad wurde mittels einer Heizung die Temperatur von 70°C geschaffen) wurde nur mit KTS gemacht, da die Probe LS nur für einen Test reichte. Außerdem wurde er nur für die Zeiträume 30min bis 24h durchgeführt, da sonst das Asche/Deionat Gemisch nicht auf die Temperatur gebracht werden konnte. Nach dem Abnutschen der Lösungen wurden der pH-Wert, die Leitfähigkeit und die Dichte bestimmt. In der nachstehenden Grafik 2 wird der Verlauf der Leitfähigkeit gezeigt. Bei KTS ist klar ersichtlich, dass Zeiteinfluss beziehungsweise Temperatur vernachlässigbar sind. Bei LS ist ab dem Zeitpunkt von 4 Stunden ein Anstieg der Löslichkeit zu erkennen. Der hohe Anstieg bei 20min ist vermutlich nur auf eine geringe Heterogenität des Materials zurückzuführen (vermutlich einige Klumpen, welche hauptsächlich aus leicht löslichen Salzen bestanden), da anschließend die Konzentrationen wieder leicht fallen und erst ab dem Punkt 4h wieder ansteigen.



Grafik 2: Überprüfung des Zeiteinflusses bzw. der Temperatur auf die Löslichkeit von Salzen.

Um das ideale Verhältnis zwischen Deionat und Asche zu ermitteln, wurde versucht in der historischen Literatur die dort verwendeten Verhältnisse zu ermitteln. Allerdings konnte nur in einer Quelle ein ungefähres Verhältnis von 120 bis 130kg Asche zu 150 bis 200l Wasser gefunden werden (STOETZER, 1903). Aus diesem Grund wurde im ersten Test ein Verhältnis von 80g Asche zu 200ml Deionat gewählt. Zur Ermittlung des idealen Verhältnisses wurde nur mit der behandelten Asche aus Kufstein gearbeitet, da hier genügend Mengen zur Verfügung standen. 80g Asche wurden gewählt, da im ersten Test mit dem Filterbandextraktor gearbeitet wurde und diese Menge in einen Trichter passte. Da allerdings hier keine große Konzentration erreicht werden konnte, wurde der Wassereinsatz im zweiten Test im Filterbandextraktor auf 100ml reduziert. Laut MEIMA (1997) hat ein engeres Lösungsmittel zu Feststoff-Verhältnis einen positiven Einfluss auf die Löslichkeit von Kalium und Natrium. Die extrahierten Salzmengen werden im Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** erläutert. Das Ergebnis dieses Verhältnisses war eine deutliche Steigerung der Salzkonzentration.

Weil durch die vorangegangenen Versuche bekannt war, dass eine kürzere Kontaktzeit zwischen Asche und Lösungsmittel keinen Einfluss auf die Konzentration in der Lösung darstellte, wurde im anschließenden Test der Taktbandfilter (mit dem Verhältnis 80g/100ml) angewendet, weil so die Arbeitszeit verkürzt werden konnte. Da hier allerdings niedrigere Outputs erreicht wurden, wurde diese Art der Extraktion nicht mehr weiter verfolgt und gleich zum Nachstellen einer Mixer-Settler-Anlage übergegangen. Die Menge von 80g /100ml stellte allerdings ein zu kleines Volumen dar, darum wurden die Inputs um die Hälfte der Masse auf 120g/150ml vergrößert. Da allerdings keine größeren Konzentrationen erzielt werden konnten, wurde für den nächsten Test ein Kompromiss gewählt, bei dem die Menge an Salzen vergrößert werden sollte, allerdings auf die Gefahr hin, dass die Asche, die das System verlässt, noch mehr Salze beinhalten würde, da sie nicht vollständig extrahiert wurde. Für den Kompromiss wurde das Verhältnis 160gAsche/100ml Deionat verwendet. Bei diesem Versuch konnte eine größere Konzentration an Salzen erzielt werden. In einem weiteren Test wurde durch das Hinzufügen von 2 weiteren Stufen (in Summe wurden nun mit 7 Flaschen/Stufen gearbeitet) versucht, ob aus der Asche, die das System verlässt, noch mehr Salze extrahiert werden könnten. Da allerdings die Leitfähigkeit bzw. die Dichte der letzten Stufe fast gleich hoch war, wie beim Versuch mit 5 Stufen, wurde das Verhältnis 160g/100ml in 5 Stufen für die drei anderen Aschen verwendet. In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** sind die Verläufe der Leitfähigkeit beziehungsweise der Dichte der Tests angegeben. Bei der Strohasche konnte eine größere Salzmenge in der Lösung durch den längeren Zeiteinfluss nachgewiesen werden, allerdings wurden für diesen Test dieselben 15 Minuten wie für die anderen Tests, in welchen die Asche im Überkopfschüttler gemischt wurde, verwendet, da dadurch eine bessere Vergleichbarkeit herrschte.



Grafik 3: Erreichte Konzentrationen gemessen in Dichte und der Leitfähigkeit nach den unterschiedlichen Verfahren bzw. L/S-Verhältnissen.

6.7 Ergebnisse: Extrahierbare K-Mengen, Kationenzusammensetzung

Die höchst konzentrierten Extrakte der einzelnen Versuche wurden in einem weiteren Schritt verdampft, wobei der Verdampfungsrückstand die Menge an Salzen darstellt. Dieser Vorgang wurde von CIRINA (2015) durchgeführt. Des Weiteren wurden die erhaltenen Extrakte ionenchromathografisch auf das Vorhandensein beziehungsweise der Quantität der Kationen K, Ca, Mg und Na untersucht, allerdings wird auf die genaue Vorgehensweise in dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Anhand der Tabelle 9 sind die erreichten Mengen an Salzen und dem extrahierten Kalium ersichtlich. Die Ergebnisse, die für KTS bei der Extraktion nach dem Mixer-Settler-Prinzip erreicht wurden, beziehen sich dabei auf das Verhältnis von 160g/100ml mit 5 Stufen, da dieses Verhältnis ebenfalls für die anderen Aschen angewendet wurde und damit eine höhere Vergleichbarkeit herrscht. Die beiden anderen Verfahren, die mit KTS gemacht wurden (Filterbandextraktor und Taktbandfilter) sind nur der Vollständigkeit halber angeführt. Die letzte Spalte stellt dabei den prozentuell extrahierten Anteil an pflanzenverfügbarem Kalium zum jeweiligen Ausgangsmaterial dar. Das extrahierte Kalium in g/kg errechnet sich dabei aus dem Asche/Lösungsmittelverhältnis mal dem extrahierten Kalium in mg/l mal 1000. Für den Lösungsmittelanteil wurde dabei die gemessene Flüssigkeit, die jeweils das System verlassen hat, verwendet. Da aber aufgrund von Feinteilen und unverbrannten Holzstücken große Fluktuationen auftraten, wurde aus allen gemessenen Werten eines Versuchs, der Durchschnitt mit der dazugehörigen Stan-

dardabweichung berechnet. Die Standardabweichungen waren allerdings versuchsbedingt teilweise recht hoch und reichten von 5,2% bis 47,0%. Der Abfall des prozentuell extrahierten Kaliums zwischen dem Filterbandextraktor beziehungsweise dem Taktbandfilter und dem Verfahren nach dem Mixer-Settler-Prinzip ist, obwohl der Wert an extrahierten Salzen steigt, auf das geänderte Verhältnis zurückzuführen. Dabei wurde mehr Asche eingesetzt, welche in Folge schlechter ausgewaschen werden konnte.

Tabelle 9: Erreichte Gehalte an K mit den unterschiedlichen Extraktionsmethoden.

Probe	Gehalt an pflanzenv. K [g/kg TM]	Extraktionsmethode			Extrahierte Salze [g/l]	Extrahiertes K [g/l]	% des extrahierten K*
		Filterbandextraktor	Taktbandfilter	Mixer-Settler-Prinzip			
KTS	28,1	X			14,6	4,5	20,3
			X		11,5	4,0	22,8
				X	20,9	7,0	14,2
KUS	29,1			X	15,1	9,0	16,6
N	71,1			X	11,7	6,5	2,4
LS	118,2			X	170,6	88,5	37,2
* bezogen auf die eingesetzte Aschemenge in TM							

Es ist deutlich ersichtlich, dass die Mengen an extrahierten Salzen von KTS höher sind als die von KUS und N. Wenn allerdings die Menge an Kalium zwischen den beiden Kufsteinaschen (KTS und KUS), die denselben Ursprung haben, verglichen wird, fällt auf, dass aus der nicht karbonatisierten Asche mehr Kalium extrahiert werden konnte. In Tabelle 10 sind die genauen Zusammensetzungen der Kationen (untersuchte Kationen: K, Ca, Mg und Na) der Extrakte aufgelistet. Gründe für den höheren Kaliumgehalt von KUS im Vergleich zu KTS können einerseits entstandene Mineralien wie Bütschliite oder andere Kalzium-Kalium-Karbonatverbindungen, die schwerer löslich sind, sein. Andererseits können auch verschiedene Sorptionsvorgänge stattgefunden haben, wodurch sie in schwerer zugängliche Formen übergeführt wurden (CHANDLER et. al., 1997). Laut MEIMA (1997) beeinflusst außerdem auch der pH-Wert die Löslichkeit der Kationen. Der höhere pH-Wert der KUS begünstigt in diesem Fall die Löslichkeit von Kalium. Allerdings reduziert dieser höhere pH-Wert auch die Löslichkeit von Magnesium, welches nur in KTS in nachweisbaren Mengen aufgetreten ist.

Es wurde noch ein weiterer Versuch durchgeführt. Dieser wurde hier noch nicht beschrieben, da die Hauptintension dieses Versuchs nur darin lag, eine große Menge an Extrakt zu produzieren, damit für die Verdampfungsversuche von CIRINA (2015) genügend Lösung zur Verfügung stand. Bei diesem Versuch wurde das Asche/Lösungsmittel Verhältnis von 8kg KTS zu 2l Deionat beim ersten Durchgang verwendet. Es wurde nur die KTS-Asche verwendet (Da hier noch die größten Mengen zur Verfügung

standen). Die Asche befand sich dabei in einem 10 l Kunststoffgefäß, aus welchem nach 42 Stunden die Lösung durch ein Loch am Boden abgelassen wurde. Dabei konnten beim ersten Durchgang 309ml an Lösung gewonnen werden, da die restliche Flüssigkeit von der Asche aufgenommen wurde. Während des zweiten Durchgangs wurde ein weiterer Liter Deionat zur Asche hinzugefügt und für weitere 24 Stunden stehen gelassen. Anschließend konnte ein Liter wässriger Extrakt entnommen werden. Es wurde erwartet, dass durch das niedrige L/S-Verhältnis grundsätzlich eine hohe Salz-Konzentration erreicht wird, welche aber durch die niedrige Dichte von 1,015 kg/l, beziehungsweise der Leitfähigkeit von 24,9 mS/cm, nicht nachgewiesen werden konnte. Zum Vergleich konnte mit der KTS Asche im Kaskadenbetrieb nach dem Mixer-Settler-Prinzip mit dem Verhältnis 160g/100ml in fünf Stufen eine Dichte von 1,012 kg/l beziehungsweise eine Leitfähigkeit von 20,5 mS/cm erreicht werden.

Die Strohasche hat mit 170,6g/l erwartungsgemäß die größte Menge an Salzen geliefert. Die erhaltenen Salze bestanden dabei ca. zur Hälfte aus Kalium, wodurch die historische Literatur über den höheren Gehalt an extrahierbarem Kalium bestätigt werden konnte. Die restlichen Kationen wiesen vergleichsweise nur sehr geringe Konzentrationen auf.

Tabelle 10: Kationenzusammensetzung der untersuchten Extrakte.

Extrakt	K [g/l]	Na [g/l]	Mg [g/l]	Ca [g/l]
KTS	7,02	1,05	2,03	0,09
KUS	9,02	0,80	< 0,01	0,50
N	6,50	0,26	< 0,01	n. d.
LS	88,55	0,40	< 0,1	3,60
n. d.: not detectable				

Wie oben ersichtlich machen die Kationen jeweils nur ca. die Hälfte der gesamten Salze aus. Laut CHANDLER et. al. (1997) sollte immer ein Gleichgewicht zwischen Kationen und Anionen sein, damit die Lösung elektroneutral ist, allerdings konnte durch dieTests nachgewiesen werden, dass in den seltensten Fällen ein ausgewogenes Verhältnis herrscht. STÄMPFLI et. al. (1990) zitiert in CHANDLER et. al. (1997) haben bei der Analyse einer Asche aus einer Schweizer Verbrennungsanlage die gelösten Kationen den gelösten Anionen gegenüber gestellt. Dabei überragen die Kationen die Anionen nur mit max. 7%. Die nicht karbonatisierte Asche KTS weist mit 48% Kationen zu 52% an Anionen ein sehr ausgewogenes Verhältnis auf. Die nicht karbonatisierten Holzaschen, weisen mit 58% (N), beziehungsweise 68% (KUS), einen Überschuss an Kationen auf. Die Strohasche (LS) hat mit 54% an gelösten Kationen ebenfalls ein ausgewogenes Verhältnis. Das genaue Ausmaß der Anionen wurde allerdings aus Zeitgründen nicht ionenchromatografisch gemessen. Es konnten nur mittels Titration Abschätzungen zum Karbonatgehalt gemacht werden (vgl. Kapitel 6.8).

Mit der Strohasche konnte durch die hohe Konzentration, die sich nahe an der Sättigung befand, in weiterer Folge ein qualitativer Sulfattest durchgeführt werden. Durch

die Kühlung der Extrakte im Kühlschrank (ca. 4°C) sind Kristalle entstanden. Zur besseren Veranschaulichung sind in Abbildung 27 die entstanden Kristalle, sowohl in der Lösung, als auch in freiliegender Form abgebildet. Mit den Kristallen konnte durch zwei unterschiedliche Tests Sulfat nachgewiesen werden. Für den ersten Test wurden Kristalle aus der Lösung gefiltert und anschließend mit kaltem Deionat gewaschen. Anschließend wurden einige Kristalle in Deionat bei Raumtemperatur aufgelöst und ein Tropfen von hochkonzentrierter Salzsäure hinzugefügt. Diese Lösung wurde in weiterer Folge mit einer Bariumchloridlösung vermischt. Daraufhin ist Bariumsulfat ausgefallen und konnte qualitativ bestimmt werden. Für den zweiten Test wurde das flüssige Extrakt im Verhältnis 1:1 mit einwertigem Propanol vermischt. Nach dem Ternary System für einwertiges Propanol / Wasser / Kaliumsulfat ist die Sättigungskurve für Kaliumsulfat viel niedriger, wenn einwertiges Propanol hinzugefügt wird (TABOADA et. al., 2003). Dabei fiel ein weißer Feststoff aus, bei dem es sich mit höchster Wahrscheinlichkeit um Kaliumsulfat handelt.

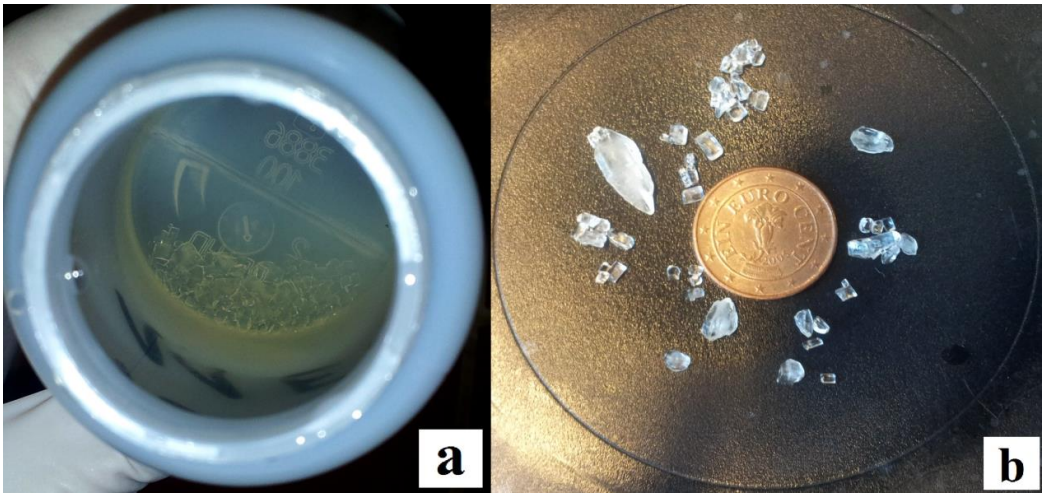
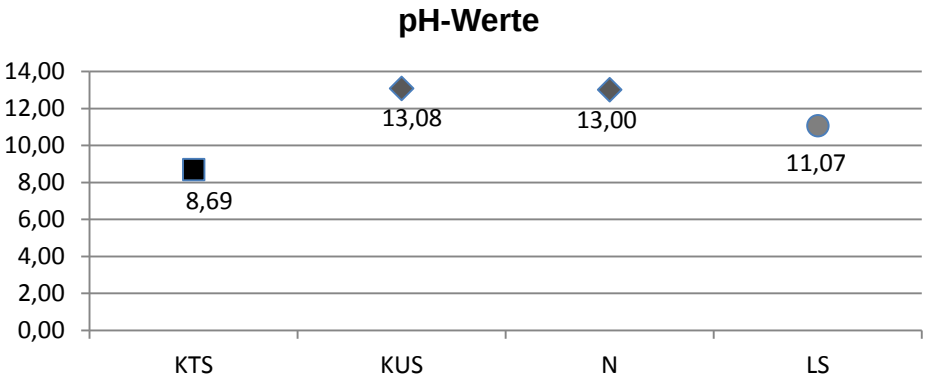


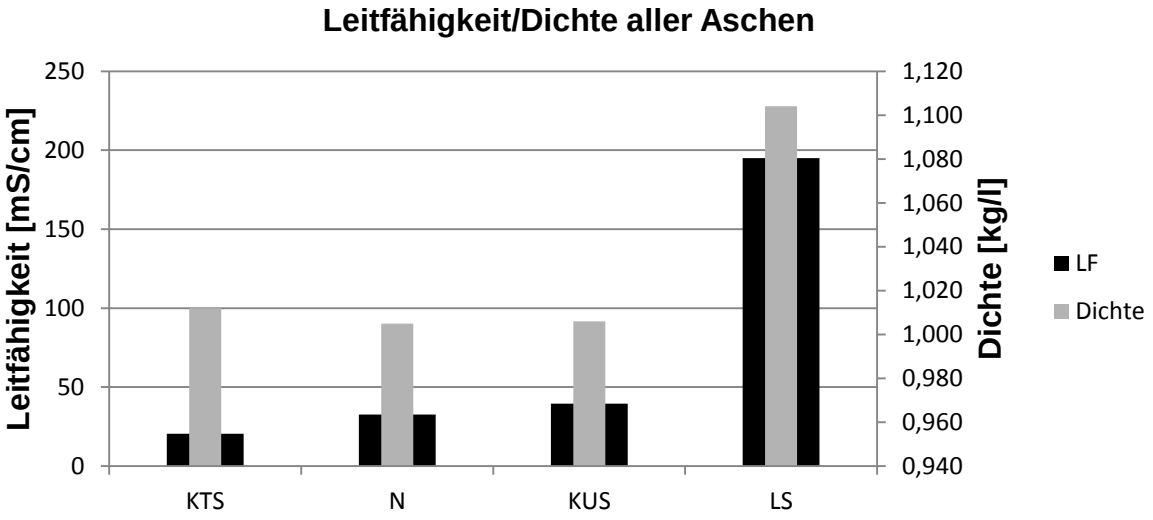
Abbildung 27: Durch Kühlung des Extraktes von LS entstandene Kristalle

In Grafik 4 sind die pH-Werte, die in den jeweils am höchsten konzentrierten Extrakten gemessen wurden, abgebildet. Dabei ist der pH-Werte der nicht karbonatisierten Holzaschen erwartungsgemäß höher als jener der karbonatisierten Asche. Er befindet sich mit ca. 13 schon im hoch alkalischen Bereich, was auf mehr gelöste Hydroxide zurückzuführen ist. Der pH-Wert der karbonatisierten Asche befindet sich mit ca. 8,7 im leicht alkalischen Bereich. Die Strohasche ist mit ca. 11 an der Grenze zum hoch alkalischen Bereich. Hier dürften weniger Hydroxide gelöst sein, dafür aber mehr Karbonate, was auch durch die Titration bestätigt werden konnte.



Grafik 4: pH Werte der untersuchten Extrakte.

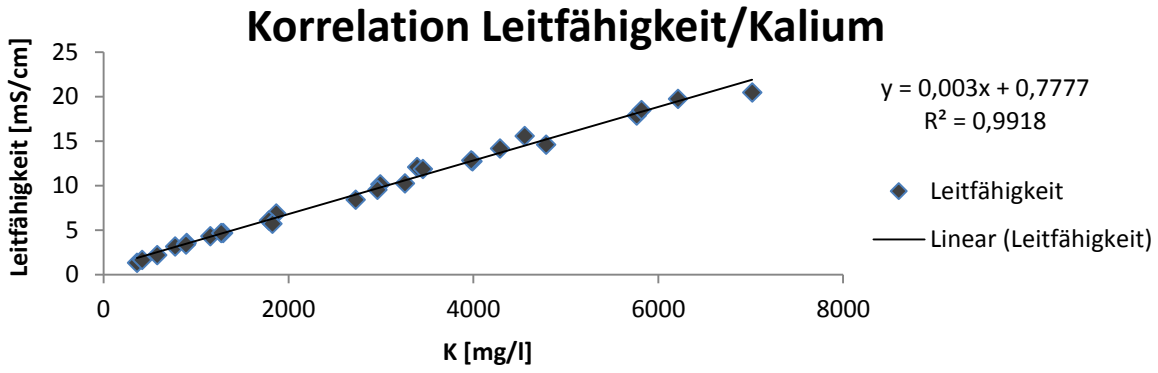
Durch einen direkten Vergleich der Leitfähigkeit und der Dichte zwischen KTS mit den beiden nicht karbonatisierten Holzaschen KUS und N, ist ersichtlich, dass bei den nicht karbonatisierten Aschen die Leitfähigkeiten und die Dichte nicht im Verhältnis ansteigen, wie es bei der karbonatisierten Asche der Fall ist. Der Vergleich ist in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** abgebildet. Das ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei KUS und N mehr Hydroxide gelöst wurden. Hydroxid (OH^-) hat mit 19,92 Λ-/mS m^2 mol^{-1} eine höhere Ionenleitfähigkeit als zum Beispiel CO_3^{2-} mit 11,86 (AYLWARD und FINDLAY, 1999). Allerdings ist die molare Masse mit 17g/Mol geringer, als die von zum Beispiel CO_3^{2-} (60,01g/Mol), wodurch die vergleichsweise niedrigere Dichte der nicht karbonatisierten Aschen, im Vergleich zur karbonatisierten Asche, zu erklären ist. Das Vorhandensein von höheren Gehalten an Karbonat bei KTS beziehungsweise der hohe Anteil an Hydroxiden bei den Aschen KUS und N wurde mittels Titration nachgewiesen.



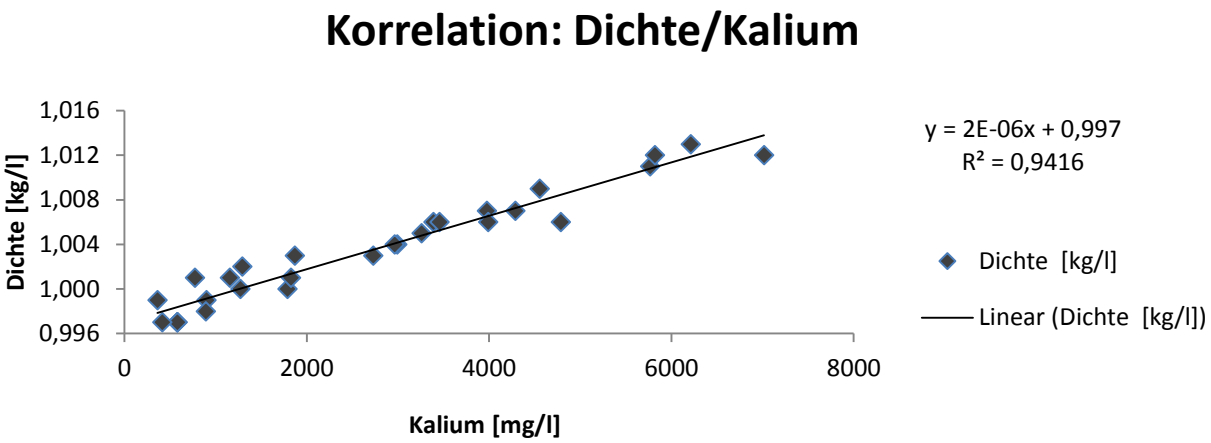
Grafik 5: Gegenüberstellung der Leitfähigkeit und der Dichte aller Aschen.

Weil bei allen Tests zur Ermittlung des L/S-Verhältnisses, die KTS Asche verwendet wurde, und bei allen Tests auf die gleiche Art und Weise die Leitfähigkeit und die Dichte bestimmt wurde, liegen hierfür viele Daten vor um Korrelationen zwischen die-

sen und den Mengen an Kalisalzen herzustellen. Durch diese Korrelationen soll gezeigt werden, dass die Dichte, beziehungsweise Leitfähigkeit, ein gutes Maß für das Vorhandensein von Kalium darstellen. Durch die Ermittlung des statistischen Fehlers, welcher in beiden Fällen >0,9 beträgt, kann gezeigt werden, dass ein Zusammenhang zwischen Kaliumgehalt und Leitfähigkeit beziehungsweise Kaliumgehalt und Dichte herrscht. In Grafik 6 und Grafik 7 sind die Korrelationen abgebildet, dabei ist auffällig, dass der statistische Fehler bei der Korrelation der Leitfähigkeit geringer ist als bei der Dichte. Das ist auf die höhere Messgenauigkeit bei der Messung der Leitfähigkeit zurückzuführen.



Grafik 6: Korrelation Leitfähigkeit/Kaliumgehalt.



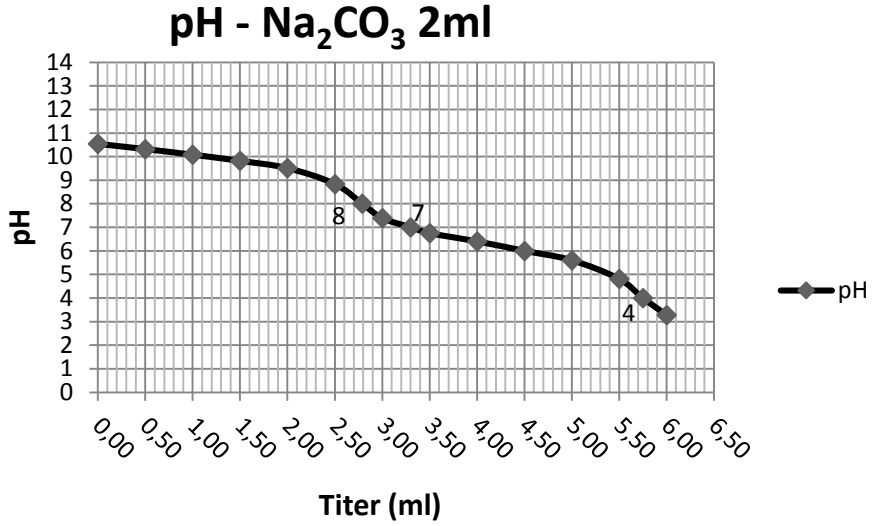
Grafik 7: Korrelation Dichte/Kaliumgehalt.

6.8 Ermittlung des Karbonatgehaltes mittels Titration

Weil die gewonnen Salze auch als Dünger auf übersäuerten Standorten eingesetzt werden sollen, wurde ermittelt, wie hoch der Karbonatgehalt der Extrakte ist. Karbonate üben eine puffernde Wirkung zwischen den pH-Werten 8,3 und 5,5 aus. Bei diesem Puffersystem werden Protonen (H+), die in das System eintreten, in eine undissoziierte Form übertragen und die Säureneutralisationskapazität (SNK) sinkt (SCHACHTSCHABEL und SCHEFFER, 2010). Aus diesem Grund wurden die erhaltenen Extrakte titriert. Dadurch konnte die Kapazität gemessen werden, welche die

Extrakte gegen die pH-Änderung haben. Es konnte einerseits der Gehalt an Karbonaten ermittelt, andererseits dadurch auch die Mobilität der enthaltenen Schwermetalle abgeschätzt werden. Bei der Titration wird ermittelt, wie viele Milliequvivalente an Säure (in diesem Fall wurde eine 0,1 molare Salzsäure als Titerlösung verwendet) hinzugegeben werden müssen, damit ein pH-Wert von 4 erreicht wird, weil ab einem pH-Wert zwischen 5 und 4 mit erhöhten Schwermetallfreisetzungen zu rechnen ist (CHANDLER et al, 1997). Zusätzlich wurden die SNK 8 ermittelt. Dadurch konnte der Karbonatgehalt berechnet werden.

An der Titrationskurve einer Probelösung aus Na_2CO_3 (Probelösung: 1,59g Na_2CO_3/100ml Deionat) sollen die Vorgänge während einer Titration erklärt werden. Bei diesem Vorgang wurden 2ml der Lösung mit 100ml Deionat versetzt. Als Titerlösung wurde eine 0,1 molare HCl verwendet, welche jeweils in 0,5ml Schritten hinzugefügt wurde. Dabei wurde ständig der pH-Wert gemessen. In Grafik 8 sind die erhaltenen pH-Werte beziehungsweise hinzugefügten ml an HCl ersichtlich.

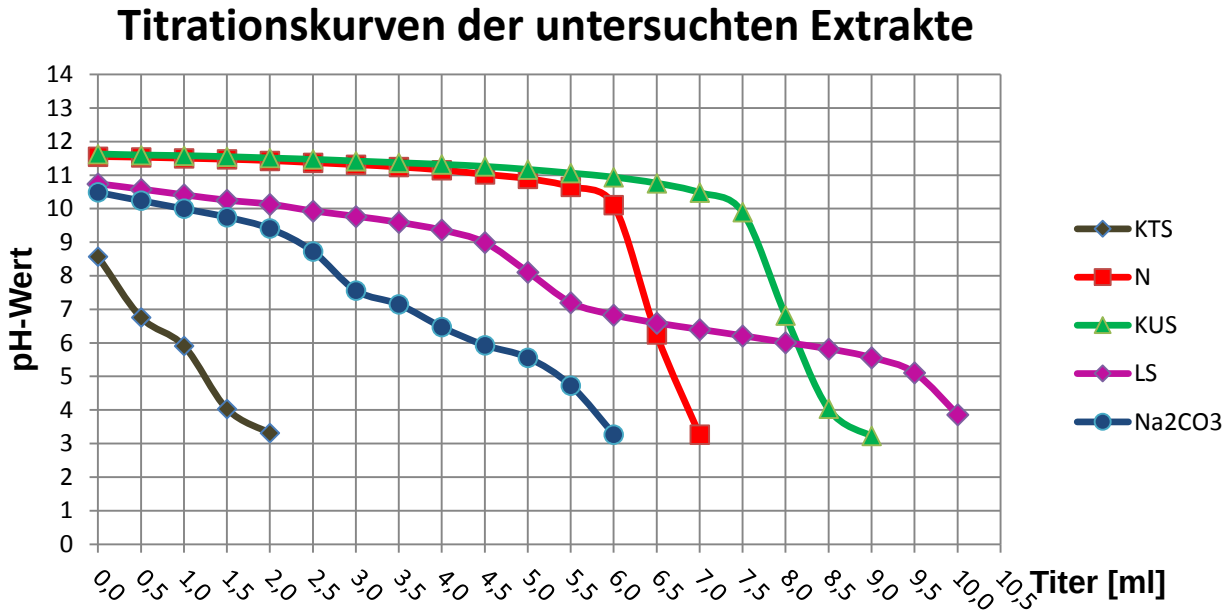


Grafik 8: Titrationskurve von Na_2CO_3.

Im Bereich zwischen 0,00 und 2,50ml Titer wurden das gebildete $Na(OH)^-$ titriert, wobei Na^+ frei wurde. In dieser Phase liegt das Karbonat noch als solches vor. Danach geht der pH-Wert sprunghaft nach unten, bis die puffernde Wirkung von CO_3^{2-} erreicht wird. Im Bereich von 3ml bis ca. 5,5ml wird CO_3^{2-} zu HCO_3^- titriert. Danach kommt es noch einmal zum Absacken des pH-Wertes. Danach wird HCO_3^- zu H_2CO_3 titriert. (EVANGELOU, 1998)

In Grafik 9 sind die Titrationskurven von den Extrakten der untersuchten Aschen und der Probelösung abgebildet. Die Kurve von KTS verläuft auf die gleiche Art und Weise wie die der Probelösung, allerdings beginnt sie bei einem niedrigeren pH-Wert, was darauf zurückzuführen ist, dass weniger Hydroxide vorhanden sind. Der pH-Wert sinkt schnell auf knapp unter 7 ab, dann ist ein kleines Pufferniveau ersichtlich, in dem die Karbonate zu Hydrogenkarbonaten titriert werden, bis die Kurve von pH 6 auf 4 absackt, danach ist das Niveau in dem das Hydrogenkarbonat zu Kohlensäure titriert wird

ersichtlich. Vergleicht man hingegen die beiden unkarbonatisierten Holzaschen N und KUS, fällt auf, dass grundsätzlich bei einem höheren pH-Wert gestartet wird, was auf das höhere Vorhandensein von Hydroxiden zurückzuführen ist. Es werden zwischen 6 und 7,5ml der Titerlösung benötigt um diese zu titrieren. Danach fällt die Kurve abrupt ab, wobei kein Niveau aufgrund der Karbonatpufferung ersichtlich ist. Die Asche LS hat hingegen einen ähnlichen Verlauf wie die Probelösung. Aufgrund des Vorhandenseins großer Mengen an Hydroxiden sinkt die Kurve anfangs nur langsam ab, bis zu dem Punkt, an dem 4,5ml Titerlösung hinzugegeben wurde. Danach kommt ein rasches Absinken bis zum pH-Wert von ca. 7. Ab diesem Punkt ist ersichtlich, dass es 4ml Titerlösung benötigt, um die gesamten Karbonate zu titrieren, was auf einen hohen Karbonatgehalt schließen lässt.



Grafik 9: Titrationskurven der untersuchten Extrakte.

Durch die gebildeten Kurven konnten anschließend die Säureneutralisationskapazitäten, beziehungsweise wie viel Titerlösung zu den Extrakten hinzugefügt werden musste, um den pH-Wert von 8, 7 und 4 zu erhalten, grafisch ermittelt werden. Die Ergebnisse können dem Anhang entnommen werden. Anschließend konnte durch das Subtrahieren von SNK4 minus SNK8 mal dem molaren Gewicht von CO_3 der geschätzte Karbonatgehalt der einzelnen Extrakte ermittelt werden. Dabei wies die Probelösung einen Gehalt von 1,77g/l auf. Die Ergebnisse können Tabelle 11 entnommen werden. Von KTS wurden insgesamt drei Extrakte titriert, wobei in der Tabelle der durchschnittliche Karbonatgehalt angegeben ist. Durch die Kurvenverläufe bei den nicht karbonatisierten Holzaschen und der Strohasche wurde zusätzlich der Hydroxidgehalt durch das Multiplizieren von SNK8 mal dem molaren Gewicht von Kaliumhydroxid abgeschätzt. Hierfür wurde nur Kaliumhydroxid herangezogen, da die anderen untersuchten Kationen (Mg, Ca, Na) in geringeren Mengen vorhanden waren. Trotzdem kann hierfür aber nur von einem theoretischen Wert gesprochen werden. Die erhaltenen Werte können ebenfalls der Tabelle 11 entnommen werden.

Tabelle 11: Ermittelte Karbonat- und Kaliumhydroxidgehalte

Aschenprobe	Karbonatgehalt [g/l]	Kaliumhydroxidgehalt [g/l]
KTS	0,93	-
KUS	0,36	8,81
N	0,39	7,05
LS	2,93	5,68

6.9 Schwermetallgehalte

Laut ZIMMERMANN et. al. (2010) stellen Schwermetalle bei der Ausbringung von Holzaschen generell nie ein Problem dar, da die Grenzwerte in den seltensten Fällen erreicht werden können. In dieser Arbeit wurden trotzdem einerseits die ausgetragenen Aschen auf den Schwermetallgehalt hin, andererseits auch die Extrakte beziehungsweise die extrahierten Salze untersucht, da sie grundsätzlich das Produkt darstellen, aus dem in Folge ein Kaliumdünger hergestellt werden soll. Die Untersuchungen wurden in einem externen Labor durchgeführt. Dabei wurden nur die Extrakte beziehungsweise Aschen von KTS, KUS und N untersucht, da die Asche von LS zu dem Zeitpunkt noch nicht zur Verfügung stand. In den nachstehenden Tabellen sind die gesamten ermittelten Schwermetalle in mg/kg TM angegeben. Tabelle 12 zeigt dabei die Schwermetallgehalte in mg/kg TM der extrahierten Salze und den dazugehörigen Grenzwert laut der Düngemittelverordnung 2004 für mineralische Düngemittel. Die Verordnung regelt die Zulassung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln. Sie wird regelmäßig gemäß dem EU Recht und dem technischen Fortschritt angepasst. Die letzte Anpassung erfolgte im Jahr 2014. Die Schwermetallgrenzwerte für die mineralischen Düngemittel sind in Anlage 2 der Verordnung geregelt (BMLFUW, 2014a).

Weil nur der gesamte Chromgehalt gemessen wurde, musste in einem weiteren Test analysiert werden, ob in dem Chrom auch das giftige sechswertige Chrom enthalten ist. Dazu wurden 200mg der Salze wieder aufgelöst und mittels der photometrischen Bestimmungsmethode DIN 38.405 Teil 24 untersucht. Für Quecksilber wurde keine Messung durchgeführt, da es sich bei der Verbrennung verflüchtigt und deshalb nicht mehr in der Asche anzutreffen ist (BIEDERMANN, 1994). Die untere Hälfte der Tabelle zeigt Grenzwerte für Schwermetalle, die aus dem Qualitätsmanagement eines Kaliumdüngemittelherstellers in Deutschland stammen.

Tabelle 12: Schwermetallgehalte der gewonnen Salze; Grenzwerte der Düngemittelverordnung 2004 und des Qualitätsmanagements von K+S Kali GmbH.

Schwermetall [mg/kg]	**KTS**	**KUS**	**N**	**Düngemittel VO 2004**
As	< 0,3	1,5	< 0,3	40
Pb	< 0,3	21,2	6,0	100
Cd	0,3	0,3	< 0,3	1
Cr gesamt	< 5,2	46,6	11,5	-
Cr VI	< 1	12,6	1,3	2
Hg	n. a.	n. a.	n. a.	1
Ni	< 7,9	< 7,9	< 7,9	100
V	< 7,9	< 7,9	< 7,9	1500
n. a.: nicht analysiert				
				Grenzwerte von K+S KALI GmbH
Mo	89,8	82,5	22,5	< 0,5
Se	3,9	2,1	1,1	< 0,5
Cu	< 7,9	< 7,9	< 7,9	< 0,5
Zn	14,4	9,7	29,1	< 0,5

Die erhaltenen Schwermetallgehalte der Eluate der Aschen, welche den Extraktionsprozess auf der anderen Seite verlassen haben, spielen vor allem für die Deponieverordnung eine Rolle. Die Verordnung regelt dabei das Deponieren von nicht mehr verwertbaren Stoffen aus Abfallbehandlungsverfahren. Dabei werden Verpflichtungen an den Abfallbesitzer und Vorgaben für das Abfallannahmeverfahren gestellt. Entsprechend den Schadstoffen in den Abfällen wurden unterschiedliche Deponieklassen ausgearbeitet. Die Grenzwerte für die unterschiedlichen Deponieklassen bzw. für die Annahme von Abfällen sind in Anhang 1 der Verordnung geregelt (BMLFUW, 2015).

Tabelle 13 zeigt den Schwermetallgehalt der Eluate in den ausgetragenen Aschen und die Grenzwerte für eine Baurestmassendeponie und die strengere Inertabfalldeponie der Deponieverordnung. Zur Vorbereitung der Eluate für die Untersuchung wurde ebenfalls die ÖNORM EN 12457-4 angewendet.

Tabelle 13: Schwermetallgehalte der ausgelaugten Aschen KTS, KUS u. N; Grenzwerte für die Baurestmassendeponie und Inertabfalldeponie laut der Deponieverordnung 2008.

Schwermetall [mg/kg TM]	KTS	KUS	N	Baurestmassendeponie	Inertabfalldeponie
As	< 0,0139	< 0,001	<0,001	0,75	0,5
Ba	<0,03	1,55	3,92	20	20
Cd	<0,001	<0,001	<0,001	0,5	0,04
Cr	<0,02	<0,02	<0,02	2	0,5
Cu	<0,03	<0,03	<0,03	10	2
Ni	<0,03	<0,03	<0,03	2	0,4
Pb	<0,001	0,0056	0,093	2	0,5
Zn	<0,03	<0,03	0,048	2	4
Leitfähigkeit in mS/cm	1,15	5,81	8,35	3	1,5
pH-Wert	9,3	12,26	12,3	6 bis 13	6,5 bis 12

Tabelle 14 zeigt den Schwermetallgehalt der verwendeten, nicht ausgelaugten Aschen, so wie sie in den Extraktionsprozess gelangt sind in mg/kg TM. Für die Asche aus Kufstein ist dabei nur die unbehandelte Asche (KUS) untersucht worden, da diese Untersuchung vor dem Versuch in der Biogasanlage stattgefunden hat. In der Tabelle werden die Schwermetallgehalte neben den Deponietypen auch den Grenzwerten der Österreichischen Kompostverordnung 2001 und den Grenzwerten der „Richtlinie für den sachgerechten Einsatz von Pflanzenaschen zur Verwertung auf land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen 2011“ gegenübergestellt. In der Kompostverordnung werden einheitliche Regeln über die Herstellung, die Qualitätsanforderungen an die Ausgangsmaterialien und die Endprodukte, die Kennzeichnung und das Inverkehrbringen von Komposten als Produkt festgelegt (BMLFUW, 2014b). In der Richtlinie für den sachgerechten Einsatz von Pflanzenaschen auf land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen werden Empfehlungen für den Einsatz von Pflanzenaschen gegeben. Dabei werden die potenziellen Nähr- und Schadstoffgehalte, aber auch die rechtlichen und technischen Rahmenbedingungen der Ausbringung berücksichtigt (KATZENSTEINER et. al., 2011). Für Aschen, die alle Grenzwerte der Richtlinie für die Klasse A einhalten, muss keine Bodenuntersuchung auf dem Ausbringungsort gemacht werden. Sobald ein Grenzwert überschritten wird, hat eine Untersuchung des Bodens des Ausbringungsortes laut der Ascherichtlinie zu erfolgen.

Tabelle 14: Schwermetallgehalt der verwendeten Aschen in mg/kg TM, Grenzwerte für Aschen laut Ascherichtlinie 2011, Kompostverordnung 2001 und Deponieverordnung 2008.

Schwerm. [mg/kg TM]	KTS	N	Ascherichtlinie 2011 Klassen		Kompost-verordnung 2001	Baurest-massen-deponie	Inertab-fallde-ponie
			A	B			
As	17,0	11,1	20	20	20	200	200
Pb	32,2	35,0	100	200	100	500	500
Cd	1,9	1,2	5	8	8	10	4
Cr	72,9	61,4	150	250	250	500	500
Cu	167,7	127,6	200	250	250	500	500
Ni	25,6	25,2	150	200	100	500	500
Zn	528,9	364,3	1200	1500	1500	1500	1000
Hg	0,5	0,2				3	2

7. Diskussion der Schwermetallbelastung in den extrahierten Salzen

In Tabelle 12 werden die ermittelten Schwermetallgehalte der Salze, gewonnen durch Eindampfung der Extrakte bei 105°C, dargestellt. Dabei werden in der unteren Hälfte der Tabelle weitere Grenzwerte für Schwermetalle aus dem firmeninternen Qualitätsmanagement von K+S Kali GmbH dargestellt. Allerdings sind diese Werte zu relativieren, da die Firma derzeit ihre gesamten Kalisalze aus bergbaulichen Kalilagerstätten bezieht und die Werte lediglich Qualitätsstandards an die dort abgebauten Salze darstellen. Es ist derzeit aber noch ungeklärt, ob diese höheren Werte ein Problem in der Natur darstellen. Die Grenzwerte der Düngemittelverordnung 2004 können alle eingehalten werden. Die einzige Ausnahme stellt dabei das sechswertige Chrom, für die beiden nicht karbonatisierten Holzaschen, dar. Die Asche N ist mit 1,3 mg/kg TM Cr VI nur knapp unterhalb des Grenzwertes, der Rest besteht aus dem für Pflanzen essentiellen dreiwertigen Chrom (ZIMMERMANN et. al., 2010) und der Grenzwert wurde nicht überschritten. KUS hatte einen sechswertigen Chromgehalt von 12,6 mg/kg TM (ca. ein Viertel des gesamten Chrom) womit der Grenzwert klar überschritten wurde. Blei überschritt bei keiner Asche den Grenzwert, allerdings fiel der um mehr als das 20fach höhere Wert des KUS Extraktes im Gegensatz zu dem Extrakt aus KTS auf. Laut CHANDLER et al (1997) und MEIMA (1997) können durch die Alterung der Asche neue Mineralien beziehungsweise Agglomerationen entstanden sein, wodurch die Schwermetalle eingeschlossen, ausgefällt beziehungsweise stärker absorbiert worden sind. Der pH-Wert spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle bei der Schwermetallmobilisierung. In Abbildung 28 ist die Löslichkeitskurve von $Pb(OH)_2$, welches in reinem Wasser gelöst ist, abgebildet. Die Abbildung stammt aus CHANDLER et. al. (1997). In die vorhandene Abbildung wurden die gemessenen Werte der untersuchten Extrakte KTS, KUS u. N eingefügt. An der x-Achse ist der pH-Wert aufgetragen, in der y-Achse die molare Konzentration von Pb^{2+} in logarithmischem Maßstab (Anmerkung: p=2 steht für Konz. x 10^{-2}, p=4 steht für Konz. x 10^{-4}). Dabei ist ersichtlich, dass die Löslichkeit bis zum pH-Wert von ca. 10 fällt. Danach steigt sie wieder an. Diese Grafik ist allerdings nur beispielhaft zu betrachten, da im Fall der extrahierten Salze noch andere Bleiverbindungen die Löslichkeit beeinflussen, aber generell konnte der Trend der Kurve bestätig werden.

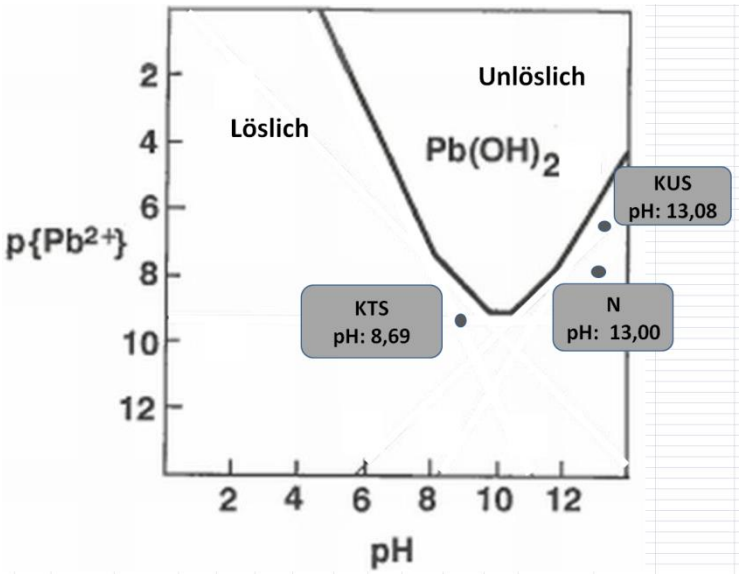


Abbildung 28: Löslichkeitskurve von $Pb(OH)_2$ und die Bleikonzentrationen der Extrakte KTS, KUS und N (CHANDLER et. al., 1997).

Die Auswertung der Eluate der ausgetragenen Aschen zeigt, dass für KTS alle Schwermetallgrenzwerte, sowohl für die Baurestmassendeponie, als auch für die strengere Inertabfalldeponie eingehalten werden konnten. Für die beiden nicht karbonatisierten Aschen konnten ebenfalls alle Grenzwerte der Schwermetalle eingehalten werden. Allerdings konnte der Grenzwert der Leitfähigkeit für die beiden Deponietypen von keiner der beiden nicht karbonatisierten Aschen eingehalten werden. Der pH-Wert ist für die Inertabfalldeponie ebenfalls zu hoch und an der Grenze für die Baurestmassendeponie.

Auch bei Betrachtung der Grenzwerte in g/kg TM der Richtlinie für den sachgerechten Einsatz von Pflanzenaschen zur Verwertung auf land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen 2011 und der Deponieverordnung 2008 überschreitet keine der Aschen die Werte und sie könnten somit sowohl auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht, als auch in der Baurestmassendeponie oder der strengeren Inertabfalldeponie deponiert werden. Bezüglich dem Beimischen der Asche zu Komposten können ebenfalls alle Grenzwerte eingehalten werden, jedoch ist hierbei darauf zu achten, dass – konform mit der Kompostverordnung – maximal 2% m/m der Asche beigemischt werden. Des Weiteren dürfen auch keine Feinstflugaschen enthalten sein, was aber für die Asche, die in dieser Diplomarbeit untersucht wurden hinfällig ist, da nur Grobasche und Zyklonflugasche verwendet wurden.

Grundsätzlich stellen Schwermetalle von Holzaschen (nach der Extraktion von Kalisalzen) kein Problem für die Deponierung dar. Allerdings können durch die hohe Leitfähigkeit der nicht karbonatisierten Holzaschen, die Aschen nicht in der Baurestmassendeponie, beziehungsweise der Inertabfalldeponie, deponiert werden. Der pH-Wert befindet sich bei diesen Aschen ebenfalls knapp am Grenzwert, weswegen sie in weniger strengen Deponieklassen, welche aber teurer sind, wie zum Beispiel der Massenabfalldeponie, deponiert werden müssen. Falls die Aschen direkt auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht werden, stellen die Schwermetalle kein Problem

dar. Bei der Düngerherstellung würde lediglich das sechswertige Chrom der nicht karbonatisierten Aschen ein Problem darstellen, alle anderen Grenzwerte konnten eingehalten werden

8. Diskussion der Kaliumgehalte der extrahierten Salze

Nach Ermittlung des Kaliums in den Salzen konnte eine Abschätzung getroffen werden, inwieweit sich die Salze zur Düngerherstellung eignen. Die Mindestgehalte laut der österreichischen Düngemittelverordnung 2004 an Kalium von 10% für einen reinen mineralischen Kalidünger, beziehungsweise von 5% für einen mineralischen Mehrnährstoffdünger, konnten von allen Extrakten eingehalten werden. Laut den Qualitätsstandards von BOREALIS, einem österreichischen Düngemittelhersteller, wird zur Düngemittelherstellung ein K_2O Gehalt von mindestens 50% benötigt. In Tabelle 9 sind neben Kalium in g/l auch Kalium in g/kg TM angeben. Da in den Qualitätsstandards K_2O angegeben ist, wurde das molare Gewicht von Sauerstoff hinzugefügt. In der letzten Spalte ist K_2O in % des gewonnen Abdampfrückstandes angegeben, allerdings konnte nicht von allen Extrakten die 50 % Anforderung erreicht werden.

Tabelle 15: Extrahiertes Kalium umgerechnet auf den Kaliumgehalt des Salzes in K_2O.

Probe	K [g/l]	Kalium im Salz [gK/kg TM]	Kalium im Salz [gK_2O/kg TM]	K_2O-% TM des Abdampfrückstandes
KTS	7,0	333	400	40,0 %
KUS	9,0	600	720	72,0 %
N	6,5	550	661	66,1 %
LS	88,5	518	622	62,2 %

Das aus KTS gewonnene Salz enthält mehr Kaliumkarbonat, welches bessere Düngeeigenschaften aufgrund der hohen Pufferkapazität aufweist. Nachteilig ist jedoch, dass K_2CO_3 grundsätzlich (aufgrund der Stöchiometrie) einen geringeren K-Gehalt aufweist. Ungeklärt ist auch die praktische Auswirkung in Bezug auf die hygroskopische Wirkung der Salze – insbesondere bei Salzen, die aus nicht karbonatisierten, alkalischen Aschen gewonnen werden. Daher ist hier weitere Forschung und eine weitere Beurteilung erforderlich, ob auch diese Salze zur Düngerproduktion herangezogen werden können.

9. Schlussfolgerung und weiterer Forschungsbedarf

Grundsätzlich ist die mehrstufige Extraktion von Kalisalzen mit Wasser bei Raumtemperatur aus Holzaschen möglich, allerdings ist die Ausbeute an extrahierten Salzen – mit Ausnahme der Strohasche – sehr gering, wenn auch hohe Kaliumgehalte in den Abdampfrückständen erzielt werden konnten. Die Extraktion wurde in Anlehnung an die historische Literatur durchgeführt, allerdings konnten bei den Holzascheproben keine Erträge im vergleichsweisen Ausmaß erreicht werden. Selbst durch den Großversuch, mit dem Asche/Deionat Verhältnis von 8kg/2 Liter konnte kein großer Ertrag an Salzen erreicht werden. Gründe, weshalb die Dichten und Salzgehalte der Extrakte niedriger ausgefallen sind als in den historischen Datenquellen, können unter anderem die schlechteren Filter der damaligen Zeit sein, welche die Dichte beeinflusst haben. Außerdem wurde nicht immer die genaue Anzahl der Extraktionsstufen angegeben, weshalb durch eine höhere Anzahl an Stufen, größere Extraktionsmengen erzielt worden sein könnten.

Dennoch konnte aus Holzascheproben im experimentellen Teil durch die Extraktion ein qualitativ hochwertiger, wenn auch vergleichsweise geringer Teil an Salzen herausgelöst werden. Die nicht karbonatisierten Holzaschen lieferten dabei eine größere Menge an Salzen, allerdings ist in den Extrakten der karbonatisierten Asche mehr CO_3^- und KOH enthalten, welches ein hygroskopisches Salz liefert und eine bessere Pufferwirkung hat. Schwermetalle stellten bei keiner der untersuchten Aschen ein Problem dar, allerdings wiesen die nicht karbonatisierten Aschen einen 20fach höheren Bleigehalt auf als die karbonatisierte Asche.

Durch den Extraktionsprozess könnte die Asche, welche den Extraktionsprozess verlässt, außerdem angefeuchtet werden, wodurch sie in der Praxis leichter mit Komposten vermischt werden könnte. Durch die Beimischungsgrenze von 2% würde dabei auch mit keinem allzu großen Anstieg des pH-Wertes zu rechnen sein. Obwohl bereits ein Großteil der leicht löslichen Kaliumsalze durch die Extraktion entzogen wurden, dürfte dadurch trotzdem ein nährstoffreicher Dünger entstehen, da noch ausreichend Kalium in den Aschen enthalten ist. Allerdings sind diese Kaliumsalze schwerer löslich, weshalb sie nicht sofort pflanzenverfügbar sind, sondern erst durch Verwitterung verfügbar werden. Für das direkte Ausbringen von Aschen laut der Asche RL würden sich karbonatisierte Holzaschen besser eignen, da durch den niedrigeren pH-Wert von 8,5 bis 9,5 mit keinem allzu großen „Schock“ für das Bodenleben zu rechnen wäre. Durch die feuchte Asche würde auch in diesem Fall die Ausbringung erleichtert werden, da es zu keiner Staubentwicklung käme.

Als empfohlene Extraktionsmethode von Kalisalzen, ist ein Verfahren nach dem Mixer-Settler-Prinzip zu nennen, da einerseits durch die durchgeführten Tests mit dieser Methode die größten Erträge erreicht werden konnten, andererseits scheint es brauchbar, dass durch die kinetische Energie mehr Agglomerationen aufgebrochen werden können, wodurch mehr leicht lösliche Salze in Lösung gehen. Grundsätzlich sollte dabei

ein höherer Ascheeinsatz herrschen, da so eine größere Ausbeute an Kalisalzen erreicht werden kann.

Aufgrund des hohen Ca-Gehaltes und verringerten Chlorid- und Alkalisalzgehaltes würden sich die ausgetragenen (mehrstufig mit Wasser extrahierten) Aschen auch als Recycling-Baustoff eignen. Allerdings werden in der im Juni 2015 verabschiedeten Recycling-Baustoffverordnung 2015, Aschen aus Biomassefeuerungen nicht als Baustoff deklariert. Aus diesem Grund kann die Asche, die nicht ausgebracht wird, nur deponiert werden. Hierbei ist allerdings auf die hohe Leitfähigkeit und – insbesondere bei nicht karbonatisierter Asche – den hohen pH-Wert zu achten, um die Asche in einer Baurestmassendeponie deponieren zu können. Andernfalls muss die Asche in teureren Massenabfalldeponien deponiert werden.

Strohasche hat grundsätzlich ein Potential zur Extraktion, allerdings konnten auch nicht dieselben Ausbeuten, wie mit den Holzaschen zur Zeit des historischen Ashery-Verfahrens erreicht werden. Durch diese Arbeit soll außerdem kein vermehrtes Verfeuern von Stroh zu Energiezwecken propagiert werden, da dadurch die „Teller-Tank-Problematik“ weiter angeheizt werden könnte.

Da grundsätzlich aus der Strohasche mehr Salze extrahiert werden konnten, allerdings in dieser Arbeit nur eine Probe untersucht wurde, wäre durch weitere Forschung zu prüfen, ob diese große Menge an extrahierten Salzen auch mit anderen Strohaschen erzielt oder vergrößert werden könnte. Außerdem könnte durch weitere Forschung geklärt werden, ob aus Aschen von anderen Biomassen, wie zum Beispiel Miskanthusstroh oder Asche von Kurzumtriebsplantagen, eine größere Menge extrahiert werden kann.

Ob der Einsatz von größeren Aschemengen (mehr als 30kg), so wie es von NICHOLS und TURNER (1918) beschrieben wurde, zu größeren Mengen an extrahierten Salzen führen, oder ob durch das Hinzufügen von weiteren Extraktionsstufen, die Ausbeute erhöht werden könnte, sollte ebenfalls in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Begriffserklärungen und alte Maßeinheiten

Eimer: altes Volumenmaß, welches je nach örtlicher Verwendung ein Volumen von 52 bis 90l hatte.

Elle: alte Längeneinheit, die je nach örtlicher Verwendung eine Länge von ca. 50 bis 100cm hatte.

Fuß, Foot, Schuh: alte Längeneinheit, die je nach örtlicher Verwendung eine Länge von ca. 30 bis 32cm hatte.

Pottasche: heute als reines Kaliumkarbonat verstanden. Das allerdings aus Holzasche gewonnene Produkt aus dem historischen Verfahren beinhaltete auch andere Verbindungen wie Kalziumkarbonat, Kaliumsulfat, Natriumhydrogenkarbonat oder Magnesiumhydrogenphosphat.

Zoll, Inch: alte Längeneinheit, die je nach örtlicher Verwendung eine Länge von ca. 2,3 bis 2,5cm hatte.

Literaturverzeichnis

AYLWARD, G. H. und FINDLAY T. J. V. (1999). Datensammlung Chemie in SI-Einheiten. 3. Aufl. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GMBH

BAKER, E. M. (1936). Trans American Chemical Engeneering. (32), 62-72.

BIEDERMANN, F. (1994). EDV gestützte Bilanzierung und Bewertung von Biomasseheizwerken. Diplomarbeit. Institut für Verfahrenstechnik, TU Graz.

BIEDERMANN, F. und OBERNBERGER, I. (2005). Ash-related Problems during Biomass Combustion and Possibilities for Sustainable Ash Utilisation. Graz: Austrian Bio Energy Centre GmbH.

BOREALIS (2014). Raw Material Specification – Borealis Raw Material SAP no 1009950. Issue Date: 19.05.2014.

BOTTLER, M. und PICK, S. (1921). Chemisch-technische Chemie – Die Alkalien. 28. Band. 3. Aufl. Wien und Leipzig: A. Hartleben`s Verlag.

BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT. (2013). Die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich Statusbericht 2013. Wien: Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. VERFÜGBAR IN: HTTP://WWW.BUNDESABFALLWIRTSCHAFTSPLAN.AT/ [ABGERUFEN AM: 23.10.2014]

BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT. (2014a). Düngemittelverordnung. Wien: Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Verfügbar in: http://www.bmlfuw.gv.at/land/produktion-maerkte/betriebsmittel-rechtsinfo/Duengemittel.html [Abgerufen am 25.7.2015]

BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT. (2014b). Kompostverordnung. Wien: Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Verfügbar in: http://www.bmlfuw.gv.at/greentec/abfall-ressourcen/abfall-altlastenrecht/awg-verordnungen/kompostvo.html [Abgerufen am: 25.7.2015]

BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT. (2015). Deponieverordnung. Wien: Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Verfügbar in: http://www.bmlfuw.gv.at/greentec/abfall-ressourcen/abfall-altlastenrecht/awg-verordnungen/deponievo.html [Abgerufen am: 25.7.2015]

CHANDLER, A. J., EIGHMY, T. T., HARTLÉN, J., HJELMAR, O., KOSSON, D. S., SAWELL, S. E., VAN DER SLOOT, H. A., VEHLOW, J. (1997). Municipal Solid Waste Incinerator Residues. Amsterdam: Elsevier Science B. V.

CIRINA, F. (2015). Ashery Revival: Advanced Evaporation Techniques to Streamline the Process. Masterarbeit. Institut für Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur Wien

DÄZEL, G. A. (1788). Praktische Anleitung zur Forstwirthschaft besonders zur Vermessung, Taxierung und Eintheilung der Wälder. Ein Handbuch für junge Förster. München: Lentner.

DEPONIEVERORDNUNG (2008) – Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft mit der die Deponieverordnung 2008 geändert wird. BGBI. II Nr. 178/2010

DUDEN (2014). www.duden.de [abgerufen am 23.11.14]

DÜNGEMITTELVERORDNUNG (2004) – Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, mit der die Düngemittelverordnung 2004 geändert wird. BGBI. II Nr. 181/2014

EDEN, A. (2006). The Chemical Element: A Historical Perspective. Westport: Greenwood Publishing Group.

EVANGELOU, V. P. (1998). Environmental Soil and Water Chemistry – Principles and Applications. New York: John Wiley & Sons, Inc.

FLEISCHHAUER, W. (2010). Fest-Flüssig-Extraktion. In: SCHWISTER K., Hrsg. Taschenbuch der Verfahrenstechnik. 4. Aufl. München : Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verlag

HENLEY, E. J., ROPER, K. D. und SEADER, J. D. (2011). Separation Prozess Prinziples. 3. Aufl. Hoboken: Wiley&Sons

HERMANN, G. H. (1835). praktische Anweisung zur Bereitung der rohen und kalzinierten Pottasche nach neuer verbesserter Methode. 2. Aufl. Quedlinburg u. Leipzig: Basse

HOLLEMANNN, A. F. und WIBERG, N. (2007). Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter & Co

HOHENSTEIN, A. (1856). Die Pottaschen-Fabrikation für Waldbesitzer und Forstmänner. Wien: Verlag Braumüller.

IFA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetztlichen Unfallversicherung. (s.a.). Kaliumkarbonat. Berlin. Verfügbar in: http://www.ars-imago.com/productinfos/pdf/Kaliumkarbonat.de.pdf [Abfrage am: 26.1.2015]

KATZENSTEINER, K., HOLZNER, H., OBERNBERGER, I. (2011). Richtlinie für den Sachgerechten Einsatz von Pflanzenaschen zur Verwertung auf Land- und Forstwirtschaftlich Genutzten Flächen. Wien: Bundesministerium für Land-, Forst-, Umwelt- und Wasserwirtschaft.

KOMPOSTVERORDNUNG (2001) – Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Qualitätsanforderungen an Kompost aus Abfällen. BGBI. II Nr. 292/2001

KOPPJAN J. und VAN LOO S. (2008).The Handbook of Biomass Combustion and Cofiring. London: Sterling.

K+S KALI GmbH. (2015). Trace elements in products of K+S KALI GmbH

LEUCHS, C. J. (1824). Neuestes Handbuch für Fabrikanten, Künstler, Handwerker und Oekonomen; oder neusten und nützlichsten Erfindungen, Entdeckungen und Beoabachtungen, besonders der Engländer, Franzosen und Deutschen in der Chemie, Fabrikwissenschaft und Oekonomie. 6. Band. 2. Aufl. Nürnberg: Handlungs Zeitung.

LEUCHS, C. J. (1843). Anleitung zum Verdunsten oder Verdampfen – Mit Angaben der verschiedenen Mittel es zu erleichtern. 2. Aufl. Nürnberg: C. Leuchs und Comp.

LEUCHS, E. F. (1834). Der Potaschen-Fabrikant oder vollständige Anleitung zur Bereitung der rohen und kalzinierten Potasche. Nebst Angabe der Bereitung des Aezkalis, und der Bestimmungsarten des Alkaligehalts (Alkalimetrie) der im Handel vorkommenden Potaschensorten. Nürnberg: C. Leuchs und Comp.

MARSEKEN, S. F., SURHONE, L. M. und TIMPLEDON, M. T. (2010). Potassium Karbonate. Saarbrücken: VDM Publishing

MEIMA, J. A. (1997). Geochemical modeling of weathering reactions in MSWI bottom ash. Erschienen in: Environ. Sci. Technol. (31) 1269-1276.

MORTIMER, E. M. und MÜLLER, U. (2003). Chemie - Das Basiswissen der Chemie. 8. Aufl. Stuttgart: Thieme.

MOSTBAUER, P. (2015). Persönliche Mitteilung.

MÜLLER, G. L. C. (1830). Anleitung zur Kenntnis und Bearbeitung der Pottasche, für Kaufleute, Fabrikanten, Gewerbetreibende, Bleicher, Seifensieder; zunächst für Oekonomen und Landleute; in Fragen und Antworten. Regensburg: Im Verlag des Verfassers.

NICHOLS, B. G. und TURNER, W. D. (1918). An inexpensive Ash Leaching Plant. The Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 10 (5), 374 – 376.

RECYCLING-BAUSTOFFVERORDNUNG (2015). Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Pflichten bei Bau- und Abbruchtätigkeiten, die Trennung und die Behandlung von bei Bau- und Abbruchtätigkeiten anfallenden Abfällen, die Herstellung und das Abfallende von Recycling-Baustoffen. BGBI II Nr. 181/2015

SCHACHTSCHABEL, F., SCHEFFER, R., BLUME, H.-P., BRÜMMER, G. W., HORN, R., KANDELER, E., KÖGEL-KNABER, I., KRETZSCHMAR, STAHR, K., WILKE, B.-M. (2010). Lehrbuch der Bodenkunde. 16. Aufl. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag

SCHÄFFER, J. (2002). Meliorationswirkung und ökosystemare Risiken von Holzascheausbringung auf Waldböden Südwestdeutschlands. In: Holzasche-Ausbringung im Wald, ein Kreislaufkonzept. FVA-Kolloquium, in Freiburg vom 5. bis 6. März 2002, Berichte, Freiburger Forstliche Forschung Heft, 43, S. 39-52.

STAHL, J. F. (1773). Onomatologia Forestalis – Piscatorio - Venatoria oder vollständiges Forst- Fisch- und Jagd- Lericon, in welchem alle den dem Forst- Fisch- und Jagdwesen vorkommende Kunstwörter erkläret, der Verhalt- und Kenntniß der Holzungen, samt der Art sie im besten Stande zu erhalten angewiesen, die Eigenschaften, Gebrauch und Fortpflanzung der verschiedenen Holzarten wie auch aller besonderer Gattungen der Bäume ferner die Natur und Eigenschaften der wilden Thiere, der Vögel und des Federwildprets, aller Arten ihres Fanges und der Jagden, die mit ihnen angestellt werden, endlich auch der Raub- Strohm- und Teich-Fische, nebst ihrem Fang und Wartung beschrieben, auch die in alle drey Gegenstände einschlagende Rechtsfälle mitgetheilet werden. Nach alphabetischer Ordnung zu allgemeinem Gebrauch deutlich und ausführlich abgehandelt, und aus langwieriger Erfahrung und bewährtesten alten und neuen Schriftstellern gedachter Künste und Wissenschaften, wie auch der Naturlehre, Haushaltskunst, Policey-

und Cameral-Wissenschaften zusammengetragen. 3. Theil. Frankfurt und Leipzig 2 Nebst einer Vorrede enthaltend cameralische Gedanken von Waldungen und der Jagd. Frankfurt und Leipzig: Johann Benedict Mezler.

STAHL, W. H. (2004). Fest-Flüssig-Trennung, Industrie-Zentrifugen. Maschinen- & Verfahrenstechnik. 2. Band. Männedorf: DrM Press.

STÄMPFLI, D., BELEVI, H., FONTANIVE, R., BACCINI, P. (1990). Reactions of Bottom Ashes from MSW Incinerators and Construction Waste Samples with Water. Dubendorf: EAWAG.

STEPHENS, T. (1755).The method and plain process for making Pot-Ash, equal, if not superior to the best foreign Pot-Ash.London: R. Griffiths.

STOETZER, H. (1903). Handbuch der Forstwirtschaft. 2. Aufl. Tübingen: H. Laupp.

TICHY, J. W. (2004). Kontinuierliche Apparate zur Kuchenfiltration. In: LUCKERT, K. Hrsg. Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung. Essen: Vulkan-Verlag.

TABOADA, M. E., PALMA, P. A., GRABER, T. A., (2003). Crystallization of potassium sulfate by cooling and salting-out using 1-propanol in a calorimetric reactor.Cryst.Res. Technol. (38), No. 1, 21 – 29.

TOLEDO, R. T. (2004). Verfahrenstechnische Grundlagen der Lebensmittelproduktion. 1. Auflage. Hamburg: Behers`s Verlag.

VÖLKER, H. L. W. (1836). Handbuch der Forstwirtschaft – Eine Anleitung zu zweckmäßigen technischen Zugutmachung und Benutzung der mannichfaltigen Forstproducte; für Forstmänner, Landwirthe, Architecten, Techniker und Kameralisten. Leipzig: Baumgärtners Buchhandlung.

WEINBERGER, E. (2001). Waldnutzung und Waldgewerbe in Altbayern im 18. und beginnenden 19. Jahrhundert. Stuttgart: Verlag Steiner.

ZIMMERMANN, S., HÄSSIG, J., LANDOLT, W. (2010). Literaturreview Holzasche – Wald. Birmensdorf: Bundesamt für Umwelt BAFU

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Löslichkeitskurven verschiedener Salze welche in Wasser bei Normaldruck gelöst sind (FLEISCHHAUER, 2010). 10

Abbildung 2: Skizze eines Aräometers, aus der Zeit von HOHENSTEIN (1856). 19

Abbildung 3: Seitenansicht und Durchschnitt eines Äschers (HOHENSTEIN, 1856). 20

Abbildung 4: Seitenansicht eines Wasserreservoir (HOHENSTEIN, 1856). 21

Abbildung 5: Ansicht von vorne und von der Seiten der Auslaugkaskade (NICHOLS und TURNER , 1918). 25

Abbildung 6: Seitenansicht eines Siedeofens (STEPHENS, 1755). 30

Abbildung 7: Grundriss des Ofens zum Einsieden der Lauge. (HOHENSTEIN, 1856). 31

Abbildung 8: Längendurchschnitt nach der Linie A B von Abbildung 6 (HOHENSTEIN, 1856). 31

Abbildung 9: Deutscher einfacher Kalzinierofen (HOHENSTEIN, 1856). 35

Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Pachuca Tanks (HENLEY et. al., 2011). 42

Abbildung 11: Schematische Darstellung einer mehrstufigen Extraktionskaskade im Gegenstrom (TOLEDO, 2004). 43

Abbildung 12: Darstellung einer Extraktionskaskade (HENLEY et al., 2011). 44

Abbildung 13: Darstellung eines „Bollmanvertical, moving-basket, conveyorextractor“ (HENLEY et. al., 2011). 46

Abbildung 14: Darstellung einer Bandextraktionsanlage (FLEISCHHAUER, 2010). 47

Abbildung 15: Seitenansicht eines Traggurtfilters (TICHY, 2004). 48

Abbildung 16: Querschnitt eines Traggurtfilters (TICHY, 2004). 48

Abbildung 17: Seitenansicht eines Taktbandfilters (TICHY, 2004). 49

Abbildung 18: Darstellung einer Eindickungsanlage (HENLEY et. al., 2011). 50

Abbildung 19: Darstellung einer Eindickungskaskade (HENLEY et. al., 2011). 50

Abbildung 20: Vertikaler Kurzrohrverdampfer (FLEISCHHAUER, 2010). 52

Abbildung 21: Schematische Darstellung eines Kontaktkristallisators (FLEISCHHAUER, 2010). 53

Abbildung 22: Verdampfungskristallisationskette (FLEISCHHAUER, 2010). 54

Abbildung 23: Verwendete Kaskade zur Nachstellung des Prinzips eines Bandextraktors. 61

Abbildung 24: Schema des Extraktionsprozesses 63

Abbildung 25: Kaskade zur Nachstellung des Prinzips eines Taktbandfilters. 64

Abbildung 26: Überkopfschüttler mit 5 Stufen zur Simulation des Mixer-Settler-Prinzips. 65

Abbildung 27: Durch Kühlung des Extraktes von LS entstandene Kristalle 72

Abbildung 28: Löslichkeitskurve von $Pb(OH)_2$ und die Bleikonzentrationen der Extrakte KTS, KUS und N (CHANDLER et. al., 1997). 82

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: In Aschen aus Biomassefeuerungsanlagen enthaltene chemische Elemente (n. v.: nicht verfügbar) (KATZENSTEINER et. al., 2011) 6

Tabelle 2: Ascheausbeuten verschiedener Pflanzen und die daraus gewonnen Mengen an Pottasche (n. v.: nicht verfügbar) (HOHENSTEIN, 1856). 15

Tabelle 3: Prozentual anfallende Mengengen an Asche moderner Biomassefeuerungsanlagen (KOPPEJANU.VAN LOO, 2008). 16

Tabelle 4: In den Aschen enthaltene Mengen an chemischen Verbindungen, mit den damals verwendeten Bezeichnungen, Angaben in % der Pottasche (BOTTLER und PICK, 1921). 17

Tabelle 5: Schwermetallgehalte von KTS (mit Biogas behandelt) und KUS (unbehandelt); Vergleich mit Grenzwerten für Baurestmassendeponien laut Deponieverordnung 2008 (MOSTBAUER, 2015). 57

Tabelle 6: Materialcharakteristika der einzelnen Ascheproben 58

Tabelle 7 Ergebnisse des Siebens mit einem 11,2mm Sieb 59

Tabelle 8: Pflanzenverfügbares Kalium in den einzelnen Aschen. 60

Tabelle 9: Erreichte Gehalte an K mit den unterschiedlichen Extraktionsmethoden. 70

Tabelle 10: Kationenzusammensetzung der untersuchten Extrakte. 71

Tabelle 11: Ermittelte Karbonat- und Kaliumhydroxidgehalte 77

Tabelle 12: Schwermetallgehalte der gewonnen Salze; Grenzwerte der Düngemittelverordnung 2004 und des Qualitätsmanagements von K+S Kali GmbH. 78

Tabelle 13: Schwermetallgehalte der ausgelaugten Aschen KTS, KUS u. N; Grenzwerte für die Baurestmassendeponie und Inertabfalldeponie laut der Deponieverordnung 2008. 79

Tabelle 14: Schwermetallgehalt der verwendeten Aschen in mg/kg TM, Grenzwerte für Aschen laut Ascherichtlinie 2011, Kompostverordnung 2001 und Deponieverordnung 2008. 80

Tabelle 15: Extrahiertes Kalium umgerechnet in K_2O. 83

Grafikverzeichnis

Grafik 1: Unterschiedliche Konzentrationsniveaus in den Unterschiedlichen Extraktionsstufen. 66

Grafik 2: Überprüfung des Zeiteinflusses bzw. der Temperatur auf die Löslichkeit von Salzen. 67

Grafik 3: Erreichte Konzentrationen gemessen in Dichte und der Leitfähigkeit nach den unterschiedlichen Verfahren bzw. L/S-Verhältnissen. 69

Grafik 4: pH Werte der untersuchten Extrakte. 73

Grafik 5: Gegenüberstellung der Leitfähigkeit und der Dichte aller Aschen. 73

Grafik 6: Korrelation Leitfähigkeit/Kaliumgehalt. 74

Grafik 7: Korrelation Dichte/Kaliumgehalt. 74

Grafik 8: Titrationskurve von Na_2CO_3. 75

Grafik 9: Titrationskurven der untersuchten Extrakte. 76

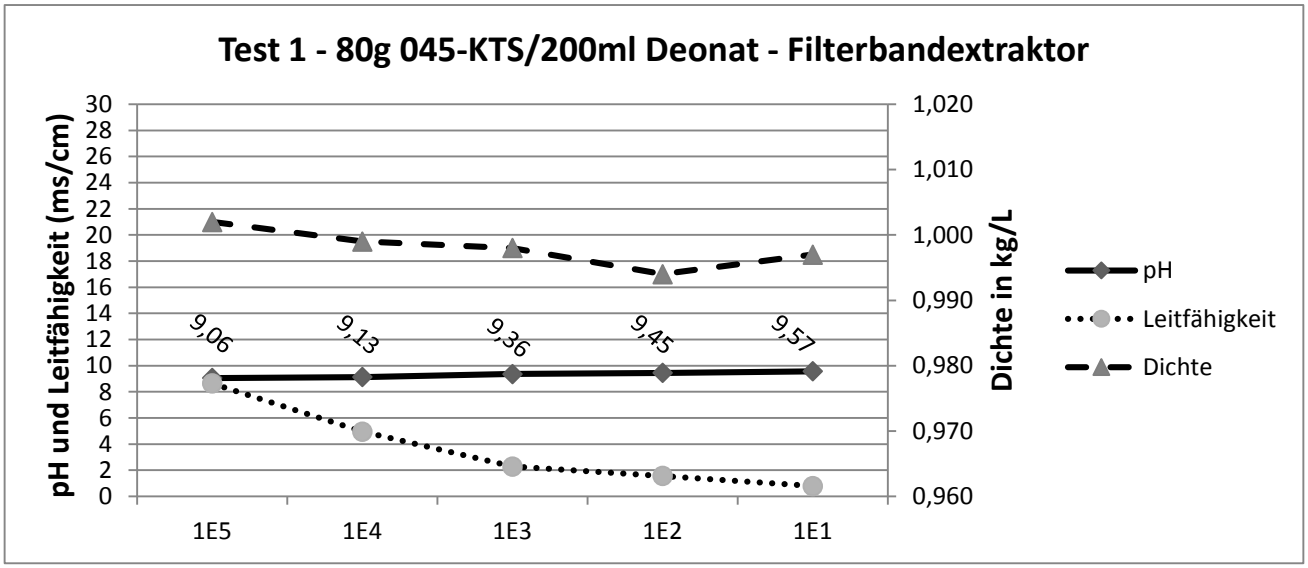
Anhang

Konzentrationsverteilungen in den einzelnen Stufen während der Extraktion

Test 1

Tabelle 16: Test 1 - 80g Asch - KTS/200ml Deionat – Filterbandextraktor.

Stufe 5 - Eluat 5 (1E5)		**Stufe 4 - Eluat 4 (1E4)**		**Stufe 3 - Eluat 3 (1E3)**		**Stufe 2 - Eluat 2 (1E2)**		**Stufe 1 - Eluat 1 (1E1)**	
pH	9,06	pH	9,13	pH	9,35	pH	9,45	pH	9,57
Leitfähigkeit	8,6	Leitfähigkeit	5,0	Leitfähigkeit	2,3	Leitfähigkeit	1,6	Leitfähigkeit	0,8
Dichte	1,002	Dichte	0,999	Dichte	0,998	Dichte	0,994	Dichte	0,997

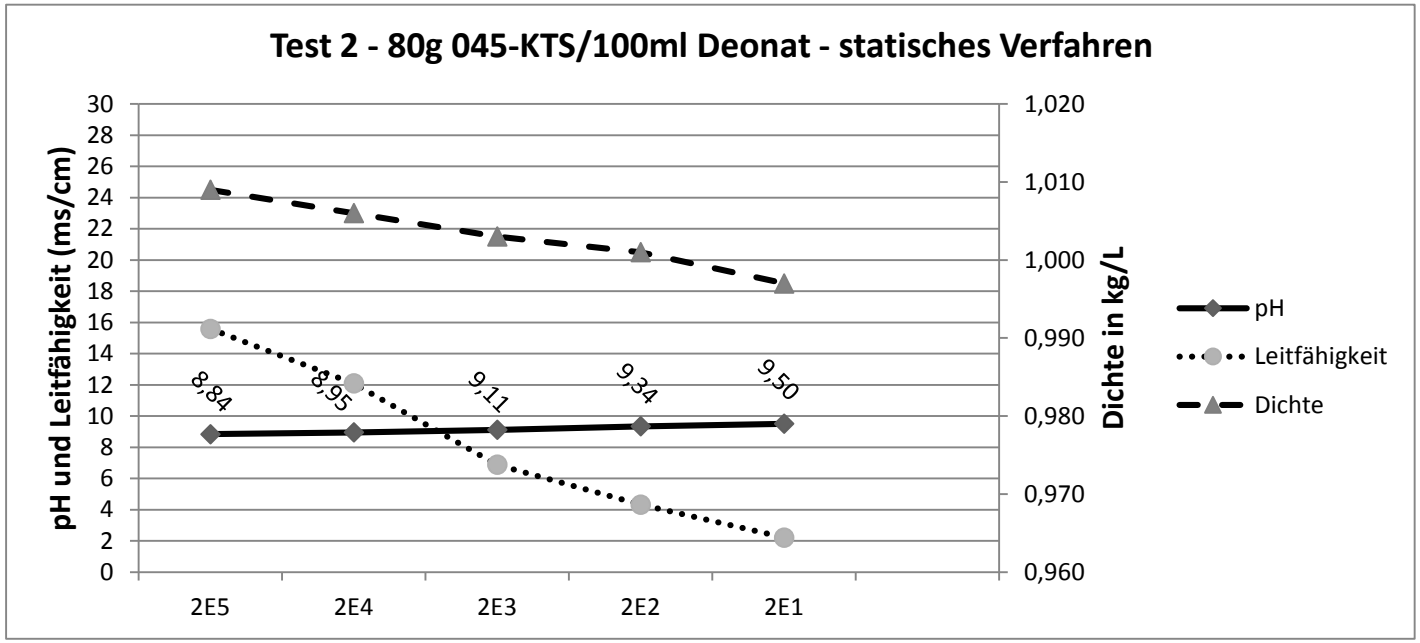


Grafik 10: Test 1 - 80g Asch - KTS/200ml Deionat – Filterbandextraktor

Test 2

Tabelle 17: Test 2 - 80g Asch - KTS/100ml Deionat – Filterbandextraktor.

Stufe 5 - Eluat 5 (2E5)		**Stufe 4 - Eluat 5 (2E4)**		**Stufe 3 - Eluat 3 (2E3)**		**Stufe 2 - Eluat 2 (2E2)**		**Stufe 1 - Eluat 1 (2E1)**	
pH	8,84	pH	8,95	pH	9,11	pH	9,34	pH	9,5
Leitfähigkeit	15,6	Leitfähigkeit	12,1	Leitfähigkeit	6,9	Leitfähigkeit	4,3	Leitfähigkeit	2,2
Dichte	1,009	Dichte	1,006	Dichte	1,003	Dichte	1,001	Dichte	0,997

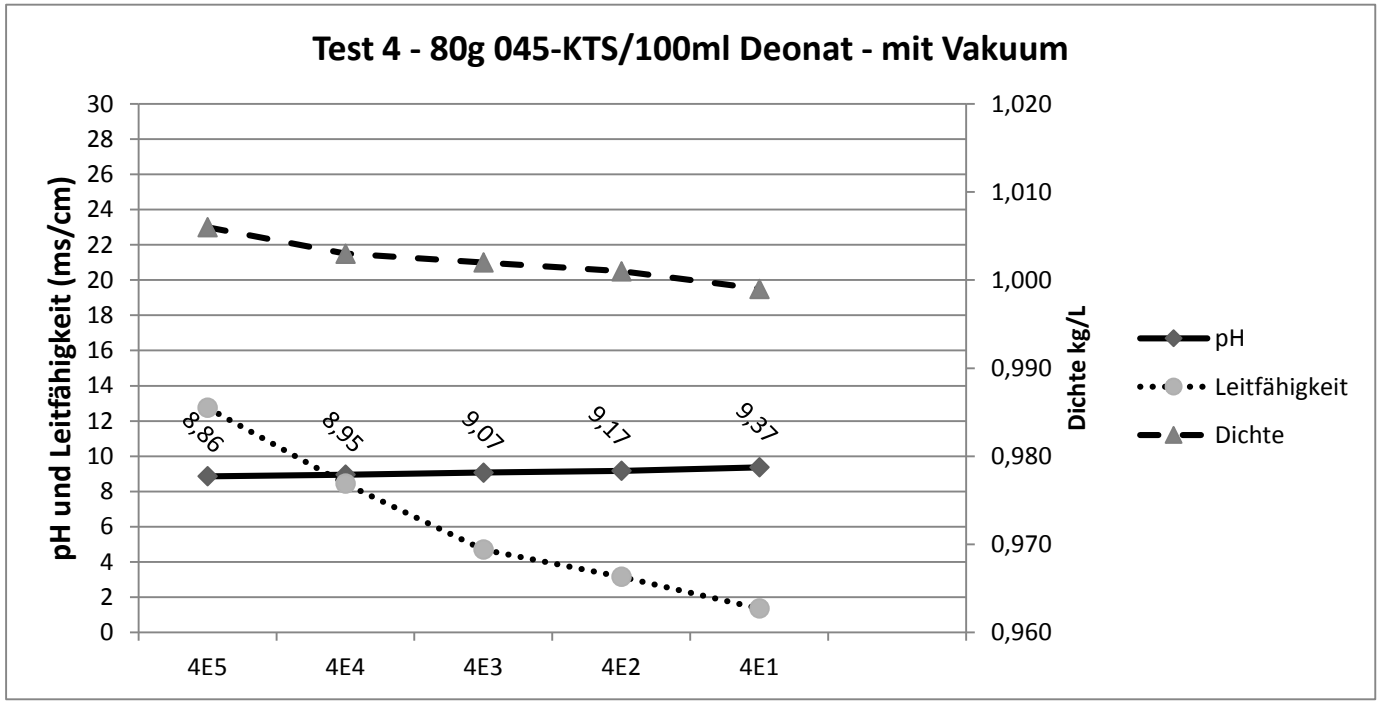


Grafik 11: Test 2 - 80g - KTS/100ml Deionat - statisches Verfahren.

Test 4

Tabelle 18: Test 4 - 80g Asche / 100ml Deionat – Taktbandfilter.

Stufe 5 - Eluat 5 (4E5)		**Stufe 4 - Eluat 4 (4E4)**		**Stufe 3 - Eluat 3 (4E3)**		**Stufe 2 - Eluat 2 (4E2)**		**Stufe 1 - Eluat 1 (4E1)**	
pH	8,86	pH	8,95	pH	9,07	pH	9,17	pH	9,37
Leitfähigkeit	12,8	Leitfähigkeit	8,4	Leitfähigkeit	4,7	Leitfähigkeit	3,2	Leitfähigkeit	1,4
Dichte	1,006	Dichte	1,003	Dichte	1,002	Dichte	1,001	Dichte	0,999

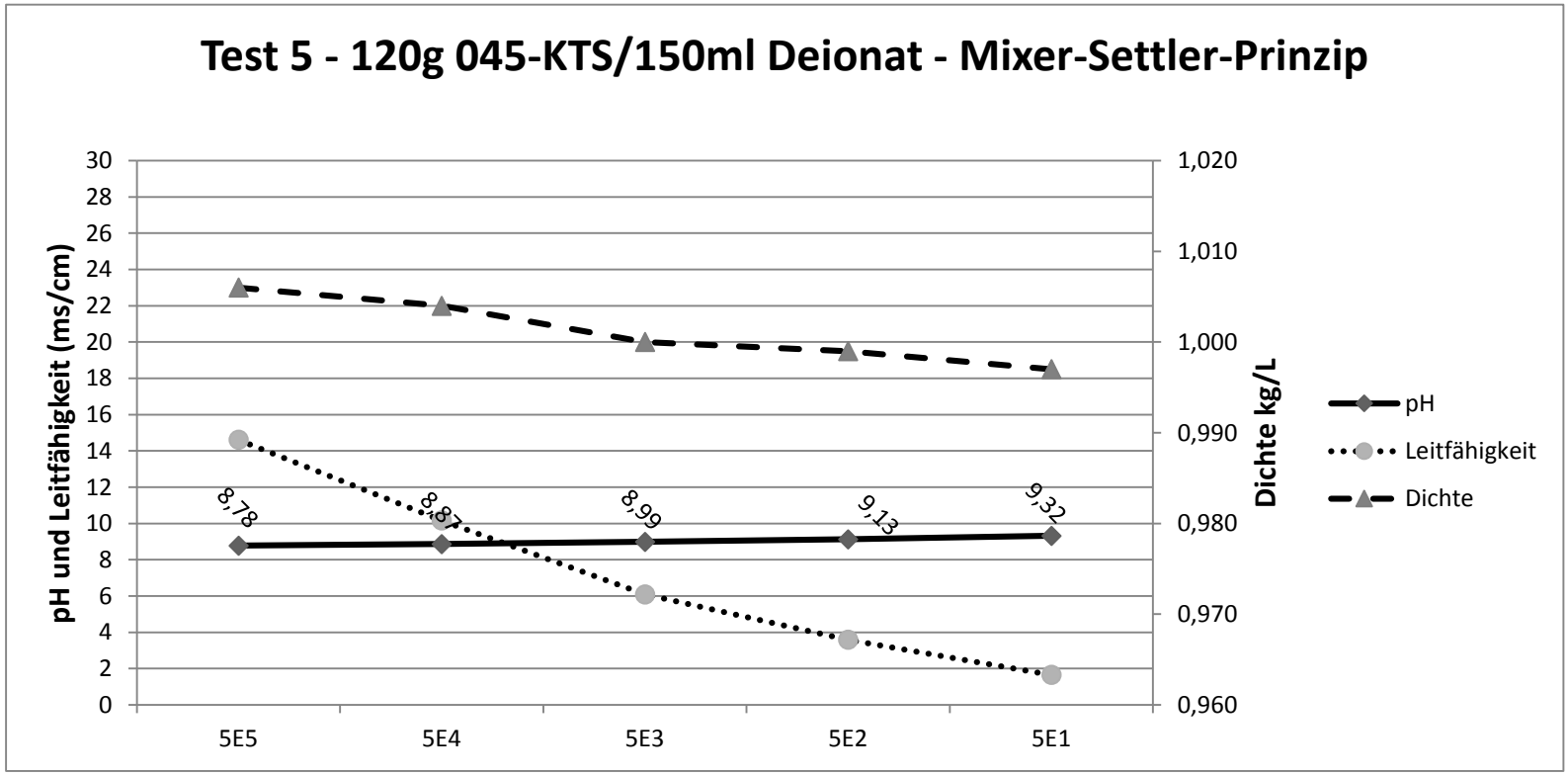


Grafik 12:Test 4 - 80g - KTS/100ml Deionat – Taktbandfilter.

Test 5

Tabelle 19: Test 5 - 120g Asche / 150ml Deionat -- Überkopfschüttler 15 min Betrieb / mind 2-3 min Absetzdauer.

Stufe 5 - Eluat 5 (5E5)		**Stufe 4 - Eluat 2 (5E4)**		**Stufe 3 - Eluat 3 (5E3)**		**Stufe 2 - Eluat 2 (5E2)**		**Stufe 1 - Eluat 1 (5E1)**	
pH	8,78	pH	8,87	pH	8,99	pH	9,13	pH	9,32
Leitfähigkeit	14,6	Leitfähigkeit	10,2	Leitfähigkeit	6,1	Leitfähigkeit	3,6	Leitfähigkeit	1,7
Dichte	1,006	Dichte	1,004	Dichte	1,000	Dichte	0,999	Dichte	0,997

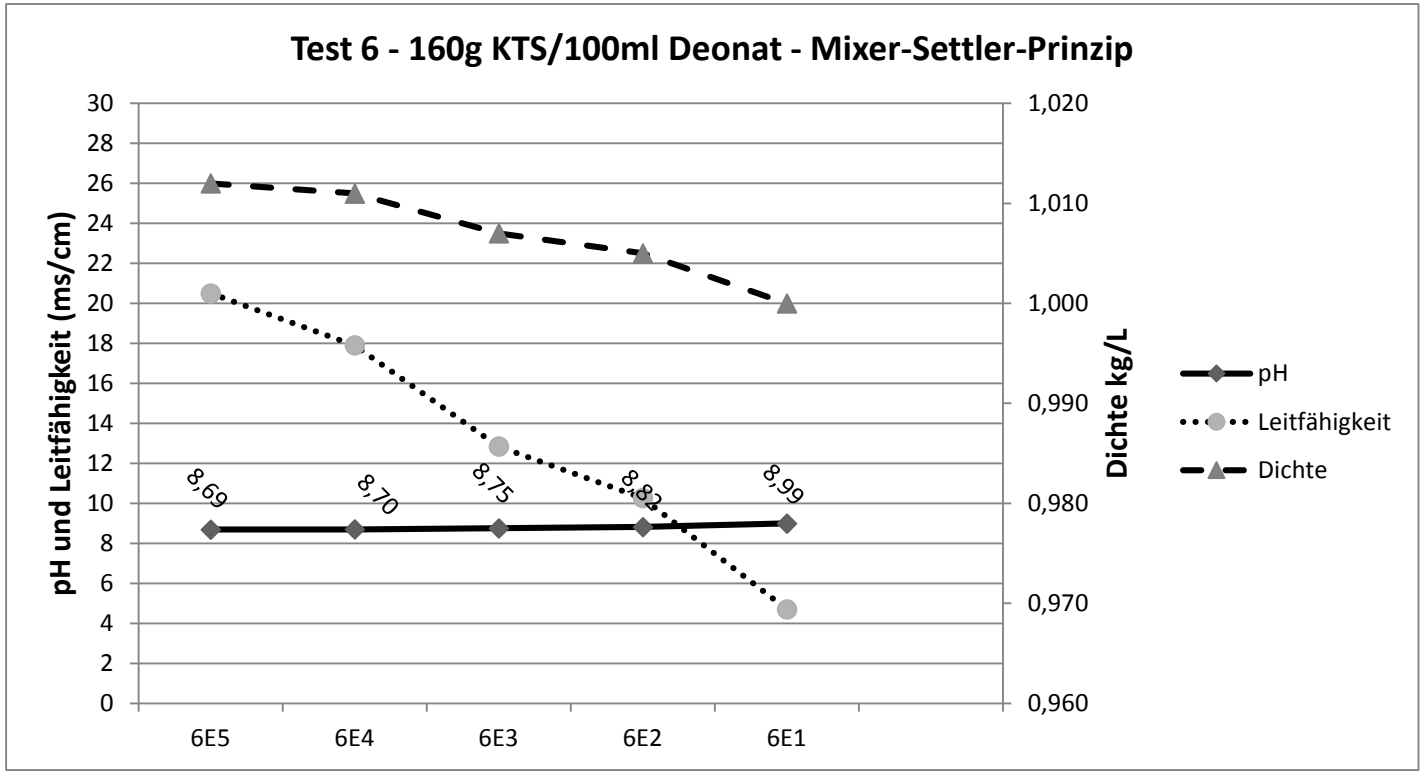


Grafik 13:Test 5 - 120g - KTS/150ml Deionat - Mixer-Settler-Prinzip.

Test 6

Tabelle 20: Test 6 - 160g Asche / 100ml Deionat -- Überkopfschüttler 15 min Betrieb / mind 2-3 min Absetzdauer.

Stufe 5 - Eluat 5 (6E5)		**Stufe 4 - Eluat 2 (6E4)**		**Stufe 3 - Eluat 3 (6E3)**		**Stufe 2 - Eluat 2 (6E2)**		**Stufe 1 - Eluat 1 (6E1)**	
pH	8,69	pH	8,7	pH	8,75	pH	8,82	pH	8,99
Leitfähigkeit	20,5	Leitfähigkeit	17,9	Leitfähigkeit	12,8	Leitfähigkeit	10,3	Leitfähigkeit	4,7
Dichte	1,012	Dichte	1,011	Dichte	1,007	Dichte	1,005	Dichte	1,000

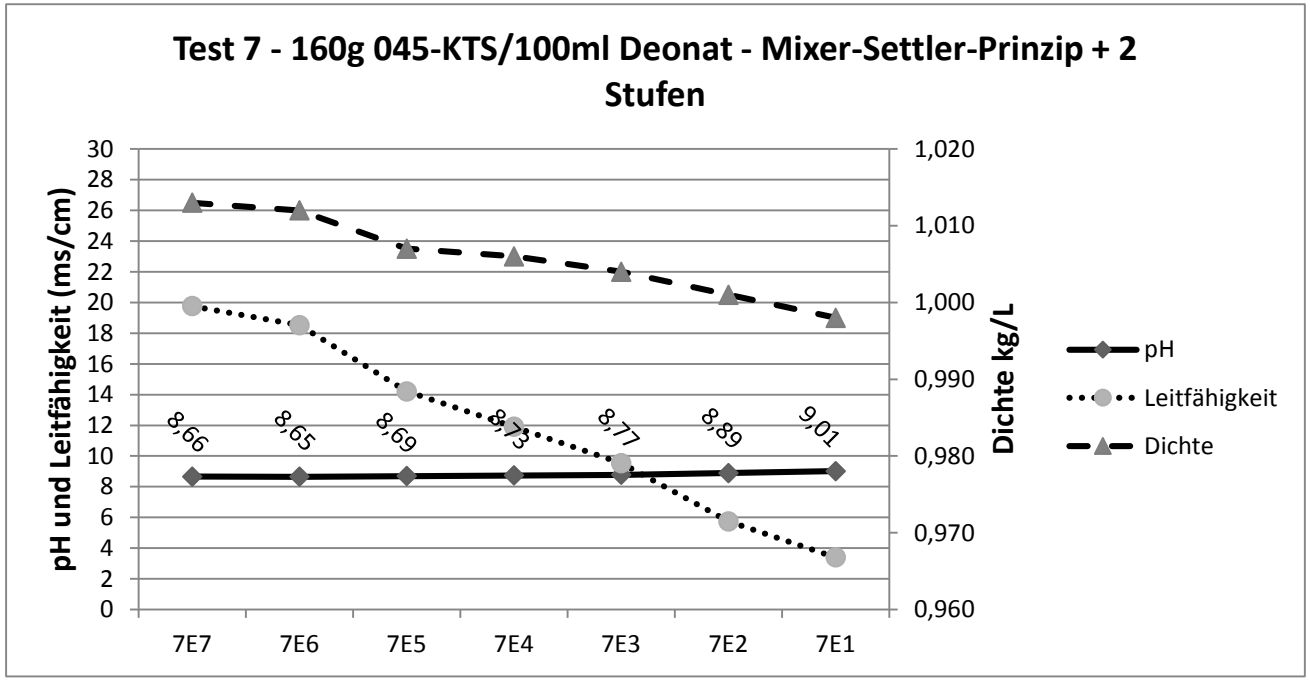


Grafik 14:Test 6 - 160g - KTS/100ml Deionat - Mixer-Settler-Prinzip.

Test 7

Tabelle 21: Test 7 - 160g Asche / 100ml Deionat -- Überkopfschüttler 15 min Betrieb / mind. 2-3 min Absetzdauer => es wurden 2 weiter Stufen hinzugefügt.

Stufe 7 - Eluat 7 (7E7)		Stufe 6 - Eluat 6 (7E7)		Stufe 5 - Eluat 5 (7E5)		Stufe 2 - Eluat 2 (7E4)		Stufe 3 - Eluat 3 (7E3)		Stufe 2 - Eluat 2 (7E2)		Stufe 1 - Eluat 1 (7E1)	
pH	8,66	pH	8,65	pH	8,69	pH	8,73	pH	8,77	pH	8,89	pH	9,01
Leitfähigkeit	19,8	Leitfähig-keit	18,5	Leitfähigkeit	14,2	Leitfähig-keit	11,9	Leitfähig-keit	9,5	Leitfähig-keit	5,7	Leitfähig-keit	3,4
Dichte	1,013	Dichte	1,012	Dichte	1,007	Dichte	1,006	Dichte	1,004	Dichte	1,001	Dichte	0,998

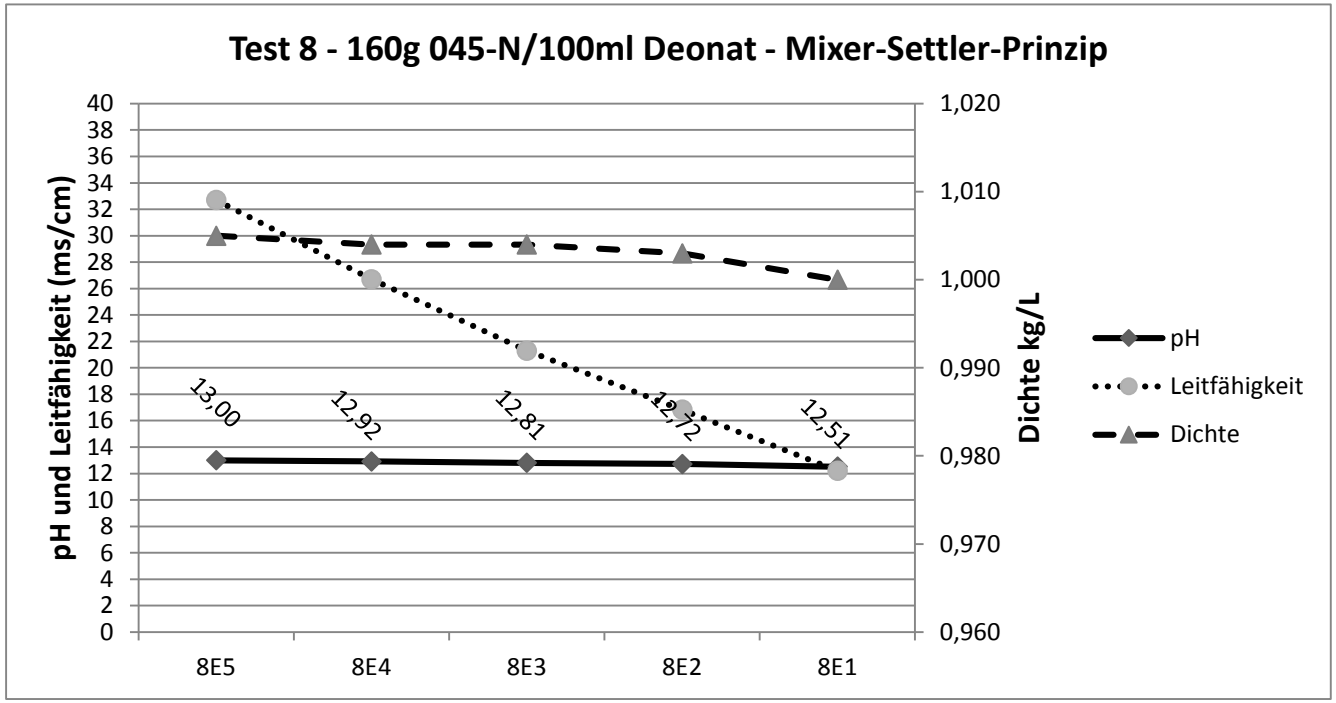


Grafik 15: Test 7 - 160g - KTS/100ml Deionat - Mixer-Settler-Prinzip + 2 Stufen.

Test 8

Tabelle 22: Test 8 - 160g Asche / 100ml Deionat -- Überkopfschüttler 15 min Betrieb / mind. 2-3 min Absetzdauer --> Hier wurde eine Andere Asche verwendet: N.

Stufe 5 - Eluat 5 (8E5)		**Stufe 4 - Eluat 2 (8E4)**		**Stufe 3 - Eluat 3 (8E3)**		**Stufe 2 - Eluat 2 (8E2)**		**Stufe 1 - Eluat 1 (8E1)**	
pH	13,00	pH	12,92	pH	12,81	pH	12,72	pH	12,51
Leitfähigkeit	32,7	Leitfähigkeit	26,7	Leitfähigkeit	21,3	Leitfähigkeit	16,8	Leitfähigkeit	12,2
Dichte	1,005	Dichte	1,004	Dichte	1,004	Dichte	1,003	Dichte	1,000

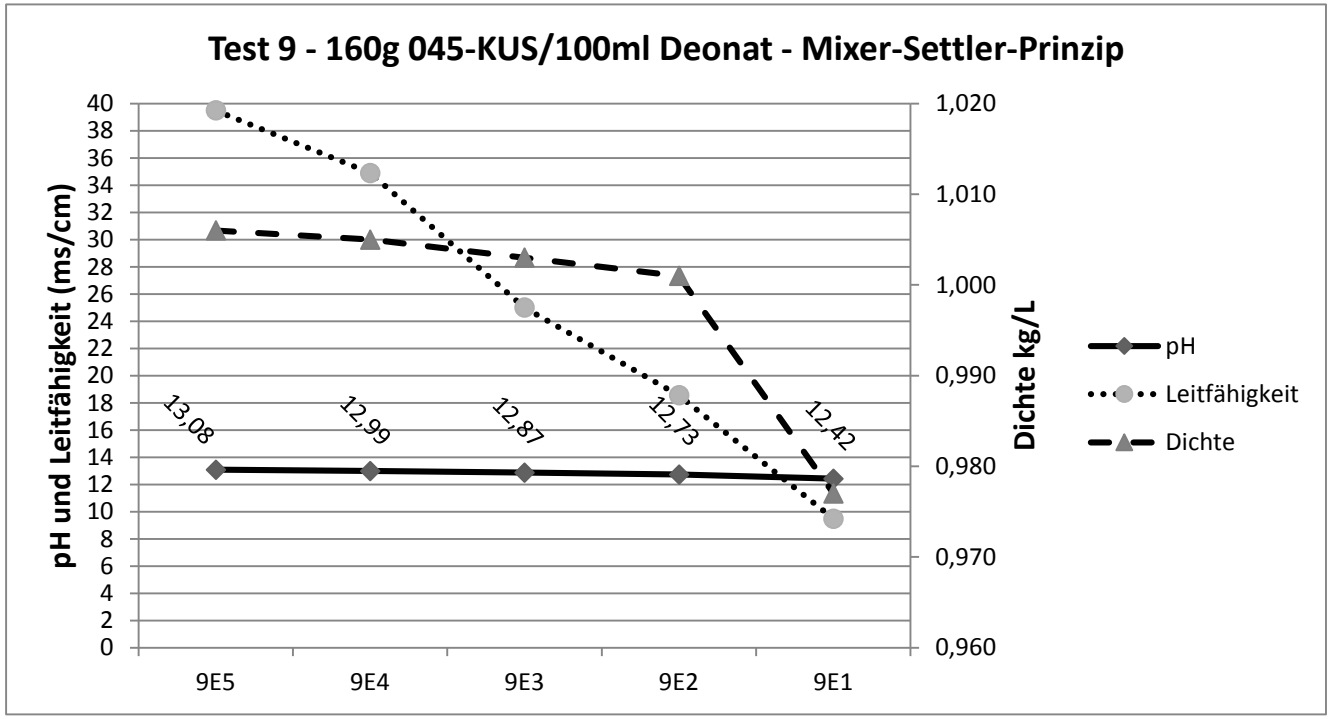


Grafik 16: Test 8 - 160g - N/100ml Deionat - Mixer-Settler-Prinzip.

Test 9

Tabelle 23: Test 9 - 160g Asche / 100ml Deionat -- Überkopfschüttler 15 min Betrieb / mind. 2-3 min Absetzdauer --> Hier wurde eine andere Asche verwendet KUS.

Stufe 5 - Eluat 5 (9E5)		**Stufe 4 - Eluat 2 (9E4)**		**Stufe 3 - Eluat 3 (9E3)**		**Stufe 2 - Eluat 2 (9E2)**		**Stufe 1 - Eluat 1 (9E1)**	
pH	13,08	pH	12,99	pH	12,87	pH	12,73	pH	12,42
Leitfähigkeit	39,5	Leitfähigkeit	34,9	Leitfähigkeit	25,0	Leitfähigkeit	18,6	Leitfähigkeit	9,5
Dichte	1,006	Dichte	1,005	Dichte	1,003	Dichte	1,001	Dichte	0,977

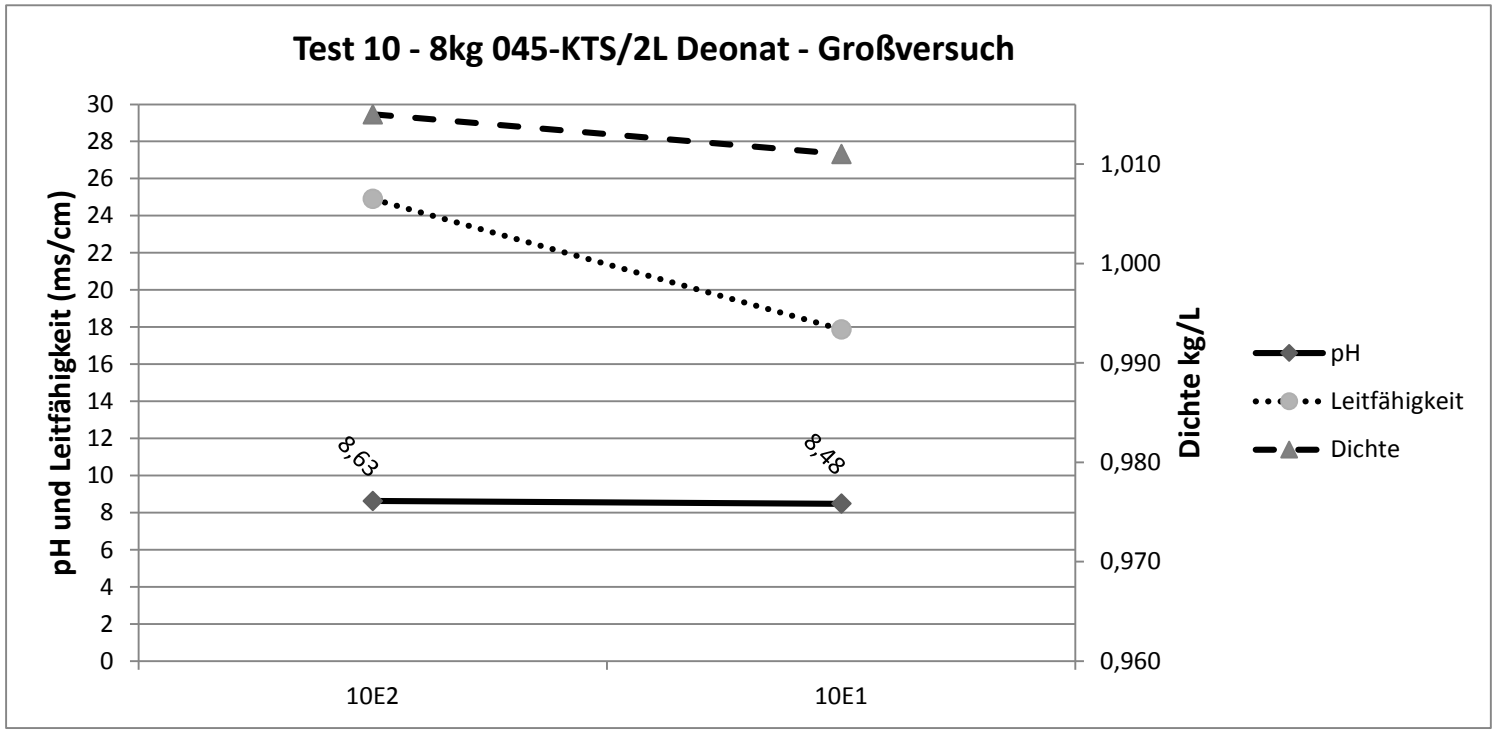


Grafik 17: Test 9 - 160g - KUS/100ml Deionat - Mixer-Settler-Prinzip.

Test 10

Tabelle 24: Test 10 - 8kg Asche (KTS) / 2L Deionat in der ersten Runde; 2. Runde: selbe Asche (8kg) mit 1L aufgegossen.

Stufe 2-Eluat 2 (10E2)		**Stufe 1-Eluat 1 (10E1)**	
pH	8,63	pH	8,48
Leitfähigkeit	24,9	Leitfähigkeit	17,9
Dichte	1,015	Dichte	1,011

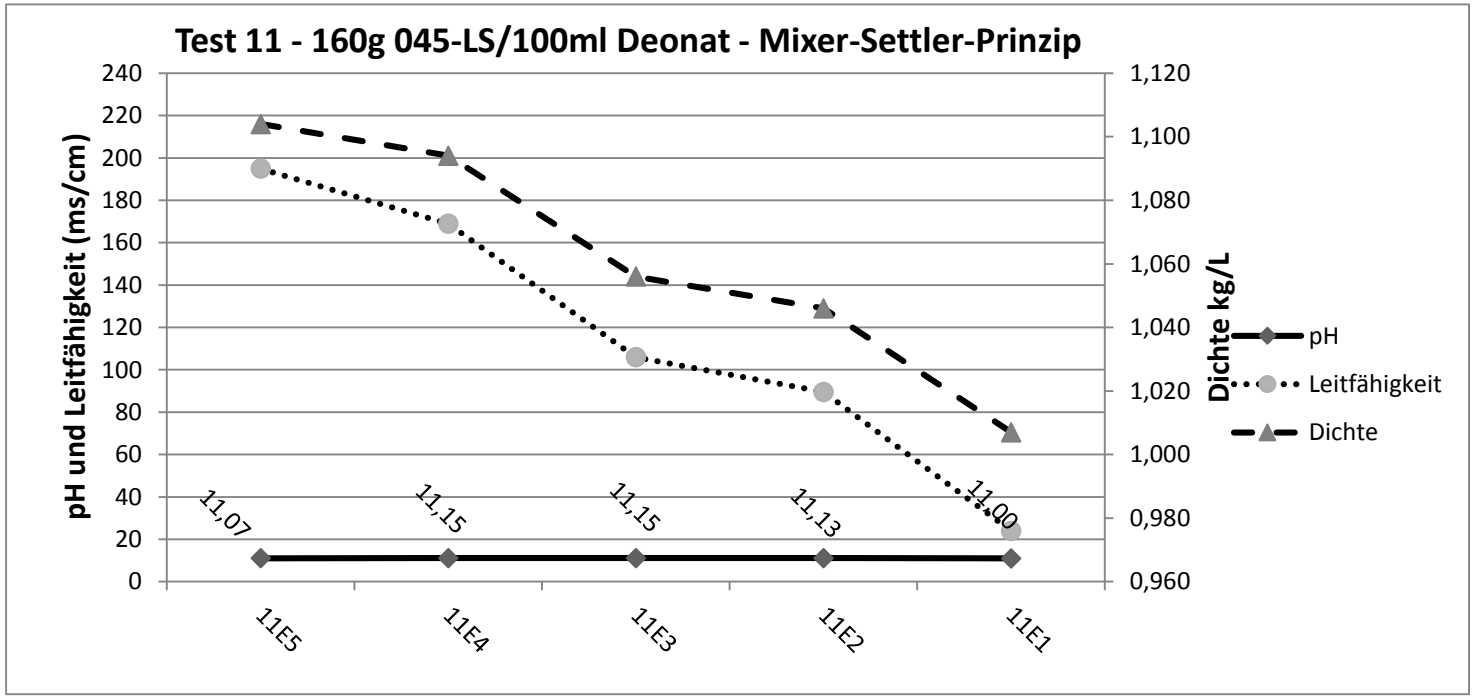


Grafik 18: Test 10 - 8kg - KTS/2L Deionat – Großversuch.

Test 11

Tabelle 25: Test 11 - 160g Asche / 100ml Deionat -- Überkopfschüttler 15 min Betrieb / mind. 2-3 min Absetzdauer --> Hier wurde eine andere Asche verwendet LS.

Stufe 5 - Eluat 5 (11E5)		**Stufe 4 - Eluat 2 (11E4)**		**Stufe 3 - Eluat 3 (11E3)**		**Stufe 2 - Eluat 2 (11E2)**		**Stufe 1 - Eluat 1 (11E1)**	
pH	11,07	pH	11,15	pH	11,15	pH	11,13	pH	11
Leitfähigkeit	194,9	Leitfähigkeit	168,9	Leitfähigkeit	105,9	Leitfähigkeit	89,5	Leitfähigkeit	24,0
Dichte	1,104	Dichte	1,094	Dichte	1,056	Dichte	1,046	Dichte	1,007



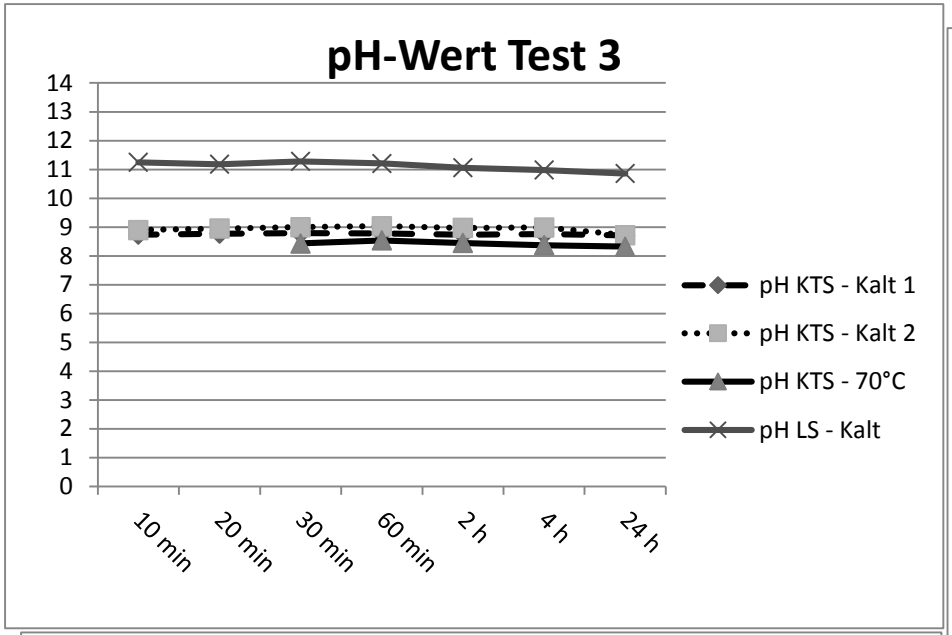
Grafik 19: Test 11 - 160g - LS/100ml Deionat - Mixer-Settler-Prinzip.

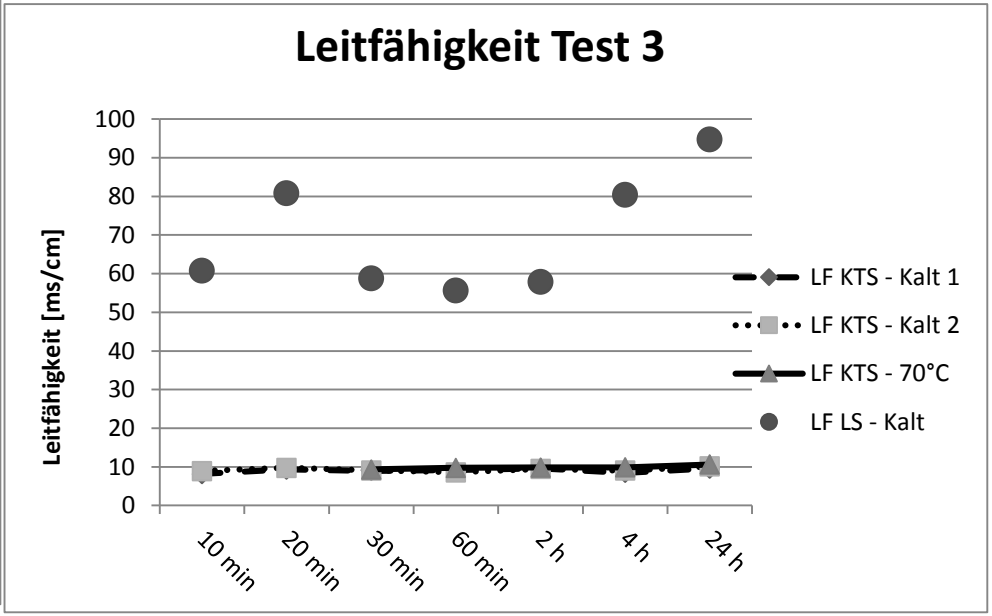
Test 3

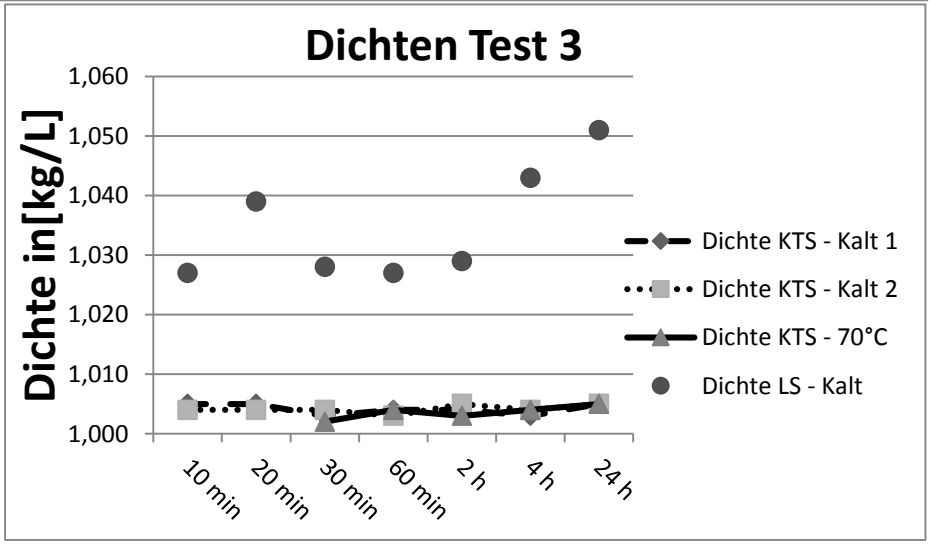
Tabelle 26: Test 3 - 80g Asche - KTS/LS / 90 ml Deionat.

Test mit kaltem Deionat (Raumtemperatur)				
	LF KTS - Kalt 1	**pH KTS - Kalt 1**	**Dichte KTS - Kalt 1**	**Name**
10 min	8,2	8,74	1,005	**3E1.1**
20 min	9,3	8,77	1,005	**3E2.1**
30 min	9,0	8,79	1,003	**3E3.1**
60 min	9,2	8,78	1,004	**3E4.1**
2 h	9,6	8,74	1,004	**3E5.1**
4 h	8,5	8,76	1,003	**3E6.1**
24 h	9,6	8,71	1,005	**3E7.1**
Test mit kaltem Deionat (Raumtemperatur) zur Überprüfung von 1				
	LF KTS - Kalt 2	**pH KTS - Kalt 2**	**Dichte KTS - Kalt 2**	**Name**
10 min	8,9	8,90	1,004	**3E1.2**
20 min	9,7	8,95	1,004	**3E2.2**
30 min	9,1	9,00	1,004	**3E3.2**
60 min	8,6	9,03	1,003	**3E4.2**
2 h	9,4	8,97	1,005	**3E5.2**
4 h	9,1	8,99	1,004	**3E6.2**
24 h	10,1	8,72	1,005	**3E7.2**
Test in Wasserbad, 70°C zur Überprüfung ob Temperatur Einfluss hat				
	LF KTS - 70°C	**pH KTS - 70°C**	**Dichte KTS - 70°C**	**Name**
10 min				**3E1.3**
20 min				**3E2.3**
30 min	9,3	8,43	1,002	**3E3.3**
60 min	9,7	8,54	1,004	**3E4.3**
2 h	9,8	8,45	1,003	**3E5.3**
4 h	9,9	8,37	1,004	**3E6.3**
24 h	10,6	8,32	1,005	**3E7.3**
Test mit kaltem Deionat (Raumtemperatur)				
	LF LS - Kalt	**pH LS - Kalt**	**Dichte LS - Kalt**	**Name**
10 min	60,8	11,25	1,027	**12E1**
20 min	80,8	11,18	1,039	**12E2**
30 min	58,8	11,28	1,028	**12E3**

60 min	55,6	11,21	1,027	**12E4**
2 h	57,9	11,06	1,029	**12E5**
4 h	80,4	10,98	1,043	**12E6**
24 h	94,7	10,86	1,051	**12E7**







Grafik 20: Test 3 – 80g Asche - KTS/LS/90 ml Deionat – pH-Wert

Grafik 21: Test 3 – 80g Asche - KTS/LS/90 ml Deionat – Leitfähigkeit

Grafik 22: Test 3 – 80g Asche - KTS/LS/90 ml Deionat – Dichte

Siebeprotokoll

Tabelle 27: Größenverteilung nach dem Sieben der Aschen KT, KU und L.

Asche aus Kufstein (nicht karbonatisiert) - KU			
Verwendetes Sieb: 11,2 mm			
Summe < 11,2mm	359,4	g	89,34%
Summe > 11,2mm	3016	g	10,66%
	3375,4	g	
Asche aus Kufstein (karbonatisiert) - KTS			
Verwendetes Sieb: 11,2 mm			
Summe < 11,2mm	12170,6	g	81,30%
Summe > 11,2mm	2800,2	g	18,70%
	14970,8	g	
Asche aus Lasse (nicht karbonatisiert) - LS			
Summe < 11,2mm	1652,2	g	97,80%
Summe > 11,2mm	37	g	2,20%
	1689,2	g	

Wassergehalt

Tabelle 28: Wassergehalt der ausgelaugten Aschen in den einzelnen Stufen.

Probe	**Leergewicht**	**plus FS**	**plus TM**	**WG%**	**TS%**	**bei L/S=10**	**bei L/S=2**	**bei L/S=2**
	(g)	feucht (g)	trocken (g)			1000 ml	1000 ml	500 ml
045-KTS	867,4	1501,3	1291,2	**33,1%**	66,9%	149,6	747,9	373,9
	869,7	1327,1	1170,0	**34,3%**	65,7%	152,3	761,6	380,8
	870,7	2383,2	1844,3	**35,6%**	64,4%	155,4	776,8	388,4
	870,5	2156,7	1718,5	**34,1%**	65,9%	151,7	758,4	379,2
045-KUS	426,1	576,5	543,0	**22,3%**	77,7%	128,7	643,3	321,6
Test 1								
Probe	**Leergewicht**	**plus FS**	**plus TM**	**WG%**	**TS%**	**bei L/S=10**	**bei L/S=2**	**bei L/S=2**
	(g)	feucht (g)	trocken (g)			1000 ml	1000 ml	500 ml
1E5 Asche	428,5	538,4	479,8	**53,3%**	46,7%	214,2	1071,2	535,6
1E4 Asche	428,3	537,0	479,2	**53,2%**	46,8%	213,6	1067,8	533,9
1E3 Asche	428,4	538,7	479,9	**53,3%**	46,7%	214,2	1070,9	535,4
1E2 Asche	429,6	538,4	480,7	**53,0%**	47,0%	212,9	1064,6	532,3
1E1 Asche	430,2	540,8	481,3	**53,8%**	46,2%	216,4	1082,2	541,1
Test 2								
Probe	**Leergewicht**	**plus FS**	**plus TM**	**WG%**	**TS%**	**bei L/S=10**	**bei L/S=2**	**bei L/S=2**
	(g)	feucht (g)	trocken (g)			1000 ml	1000 ml	500 ml
2E5 Asche	428,8	542,9	480,9	**54,3%**	45,7%	219,0	1095,0	547,5
2E4 Asche	427,2	541,1	478,1	**55,3%**	44,7%	223,8	1118,9	559,4
2E3 Asche	428,1	541,0	479,3	**54,7%**	45,3%	220,5	1102,5	551,3
2E2 Asche	428,3	542,1	479,1	**55,4%**	44,6%	224,0	1120,1	560,0
2E1 Asche	426,2	536,7	477,0	**54,0%**	46,0%	217,5	1087,6	543,8

Test 3								
Hier wurde kein Wassergehalt bestimmt - Asche wurde mit Wasser angesetzt und nach vorgegebener Zeit abgenutscht.								
Test 4								
Probe	**Leergewicht**	**plus FS**	**plus TM**	**WG%**	**TS%**	**bei L/S=10**	**bei L/S=2**	**bei L/S=2**
	(g)	feucht (g)	trocken (g)			1000 ml	1000 ml	500 ml
4E5 Asche	428,2	512,7	479,5	**39,3%**	60,7%	164,7	823,6	411,8
4E4 Asche	427,9	517,4	479,9	**41,9%**	58,1%	172,1	860,6	430,3
4E3 Asche	427,7	513,4	479,2	**39,9%**	60,1%	166,4	832,0	416,0
4E2 Asche	426,0	513,8	478,2	**40,5%**	59,5%	168,2	841,0	420,5
4E1 Asche	429,1	513,8	479,5	**40,5%**	59,5%	168,1	840,3	420,1
Test 5								
Probe	**Leergewicht**	**plus FS**	**plus TM**	**WG%**	**TS%**	**bei L/S=10**	**bei L/S=2**	**bei L/S=2**
	(g)	feucht (g)	trocken (g)			1000 ml	1000 ml	500 ml
5E5 Asche	429,1	578,2	506,5	**48,1%**	51,9%	192,6	963,2	481,6
5E4 Asche	427,8	570,9	501,0	**48,8%**	51,2%	195,5	977,5	488,7
5E3 Asche	428,3	579,2	502,5	**50,8%**	49,2%	203,4	1016,8	508,4
5E2 Asche	428,0	547,5	491,3	**47,0%**	53,0%	188,8	943,9	472,0
5E1 Asche	hier wurde kein Wassergehalt bestimmt, da die Probe für weiter Untersuchungen (Schwermetalluntersuchung) eingefroren wurde.							
Test6								
Probe	**Leergewicht**	**plus FS**	**plus TM**	**WG%**	**TS%**	**bei L/S=10**	**bei L/S=2**	**bei L/S=2**
	(g)	feucht (g)	trocken (g)			1000 ml	1000 ml	500 ml
6E5 Asche	429,2	589,7	518,9	**44,1%**	55,9%	178,9	894,6	447,3
6E4 Asche	427,8	594,3	517,6	**46,1%**	53,9%	185,4	927,1	463,5
6E3 Asche	428,2	595,7	515,8	**47,7%**	52,3%	191,2	956,1	478,0
6E2 Asche	428,0	640,2	529,9	**52,0%**	48,0%	208,2	1041,2	520,6
6E1 Asche	hier wurde kein Wassergehalt bestimmt, da die Probe für weiter Untersuchungen (Schwermetalluntersuchung) eingefroren wurde.							

Test7								
Probe	**Leergewicht**	**plus FS**	**plus TM**	**WG%**	**TS%**	**bei L/S=10**	**bei L/S=2**	**bei L/S=2**
	(g)	feucht (g)	trocken (g)			1000 ml	1000 ml	500 ml
7E7 Asche	429,3	601,5	522,5	**45,9%**	54,1%	184,8	923,8	461,9
7E6 Asche	428,1	605,3	520,8	**47,7%**	52,3%	191,2	955,8	477,9
7E5 Asche	427,8	605,8	521,5	**47,4%**	52,6%	190,0	949,8	474,9
7E4 Asche	421,1	613,8	519,5	**48,9%**	51,1%	195,8	979,2	489,6
7E3 Asche	426,9	618,3	522,8	**49,9%**	50,1%	199,6	997,9	499,0
7E2 Asche	426,1	579,1	510,8	**44,6%**	55,4%	180,6	903,2	451,6
7E1 Asche	hier wurde kein Wassergehalt bestimmt, da die Probe für weiter Untersuchungen (Schwermetalluntersuchung) eingefroren wurde.							
Test 8								
Probe	**Leergewicht**	**plus FS**	**plus TM**	**WG%**	**TS%**	**bei L/S=10**	**bei L/S=2**	**bei L/S=2**
	(g)	feucht (g)	trocken (g)			1000 ml	1000 ml	500 ml
8E5 Asche	429,4	642,2	564,7	**36,4%**	63,6%	157,3	786,4	393,2
8E4 Asche	428,4	749,1	614,7	**41,9%**	58,1%	172,1	860,7	430,4
8E3 Asche	427,8	619,1	541,2	**40,7%**	59,3%	168,7	843,5	421,7
8E2 Asche	426,9	603,2	536,5	**37,8%**	62,2%	160,9	804,3	402,1
8E1 Asche	hier wurde kein Wassergehalt bestimmt, da die Probe für weiter Untersuchungen (Schwermetalluntersuchung) eingefroren wurde.							
Test 9								
Probe	**Leergewicht**	**plus FS**	**plus TM**	**WG%**	**TS%**	**bei L/S=10**	**bei L/S=2**	**bei L/S=2**
	(g)	feucht (g)	trocken (g)			1000 ml	1000 ml	500 ml
9E5 Asche	429,4	649,9	558	**41,7%**	58,3%	171,5	857,3	428,7
9E4 Asche	428,5	645	552	**43,0%**	57,0%	175,3	876,5	438,3
9E3 Asche	427,9	630,6	544,3	**42,6%**	57,4%	174,1	870,7	435,4
9E2 Asche	426,9	637,1	547,5	**42,6%**	57,4%	174,3	871,5	435,7
9E1 Asche	Hier wurde kein Wassergehalt bestimmt, da die Probe für weiter Untersuchungen (Schwermetalluntersuchung) eingefroren wurde.							

Test 10								
Probe	**Leergewicht**	**plus FS**	**plus TM**	**WG%**	**TS%**	**bei L/S=10**	**bei L/S=2**	**bei L/S=2**
	(g)	feucht (g)	trocken (g)			1000 ml	1000 ml	500 ml
10E1 Asche	427,4	998,1	743,6	**44,6%**	55,4%	180,5	902,4	451,2
10E2 Asche	Hier wurde kein Wassergehalt bestimmt, da dieselbe Asche noch einmal "aufgegossen" wurde.							
Test 11								
Probe	**Leergewicht**	**plus FS**	**plus TM**	**WG%**	**TS%**	**bei L/S=10**	**bei L/S=2**	**bei L/S=2**
	(g)	feucht (g)	trocken (g)			1000 ml	1000 ml	500 ml
11E5 Asche	429,5	792,9	622,1	**47,0%**	53,0%	188,7	943,4	471,7
11E4 Asche	429	820,4	628,8	**49,0%**	51,0%	195,9	979,5	489,7
11E3 Asche	428,7	640,6	534	**50,3%**	49,7%	201,2	1006,2	503,1
11E2 Asche	427,9	712,3	572,9	**49,0%**	51,0%	196,1	980,7	490,3
11E1 Asche	428	539,9	479,8	**53,7%**	46,3%	216,0	1080,1	540,1

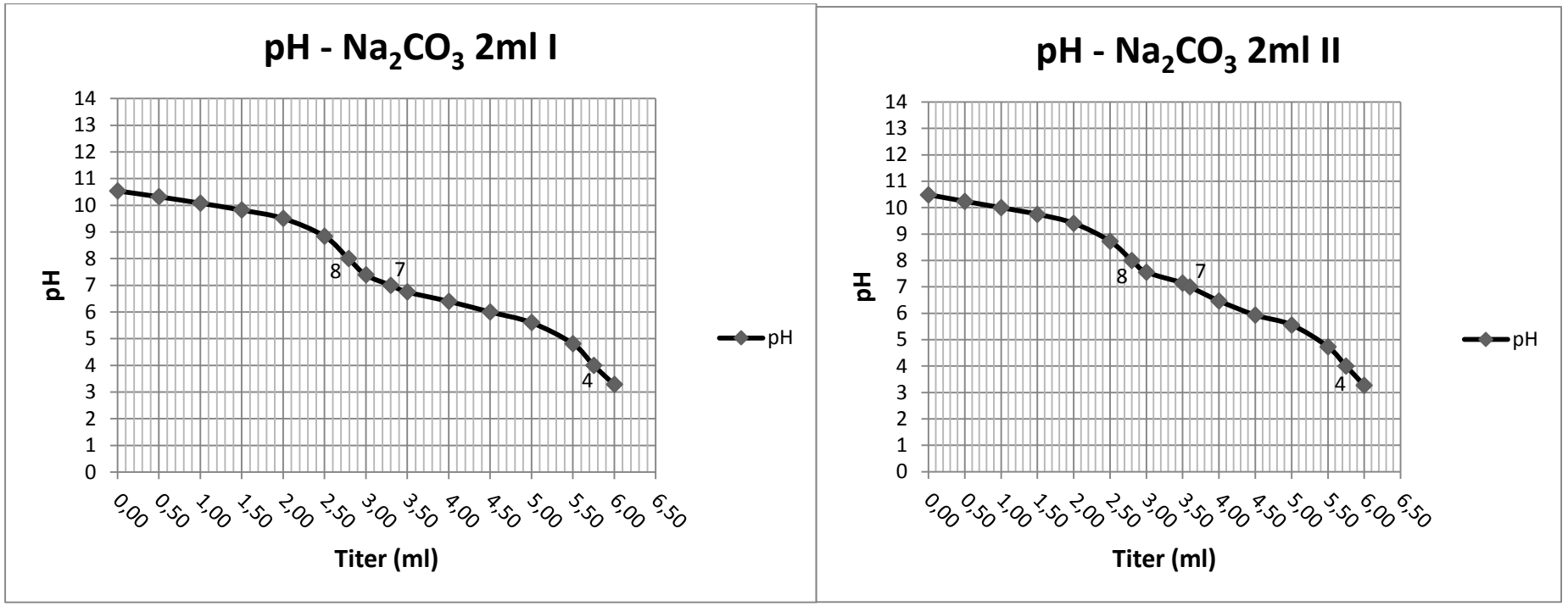
Titration

Tabelle 29: Titration – Probelösung Natriumkarbonat 2ml

Na_2CO_3 I 2ml + 100ml Deionat			Na_2CO_3 2ml II + 100ml Deionat	
Titer (ml)	pH		Titer (ml)	pH
0,00	10,54		0,00	10,49
0,50	10,32		0,50	10,24
1,00	10,08		1,00	10,00
1,50	9,82		1,50	9,75
2,00	9,51		2,00	9,41
2,50	8,84		2,50	8,73
2,79	8		2,80	8
3,00	7,39		3,00	7,56
3,30	7		3,50	7,15
3,50	6,75		3,60	7
4,00	6,40		4,00	6,47
4,50	6,00		4,50	5,93
5,00	5,60		5,00	5,56
5,50	4,81		5,50	4,73
5,75	4		5,75	4
6,00	3,28		6,00	3,27

Tabelle 30: Karbonatberechnung - Probelösung Natriumkarbonat 2ml

Formel	Titer*1000*Säuremenge in 1ml 0,1n HCl (d.h. 0,0001)/Eingesetztes Volumen			
SNK 8	0,0558		0,0560	
SNK7	0,0660		0,0720	Mol/l
SNK4	0,1150		0,1150	Mol/l
(SNK4-SNK8)/2	0,02960		0,02950	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [Mol /l]
60*(SNK4-SNK8)/2	1,776		1,77	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [g CO_3^{-2}/l]



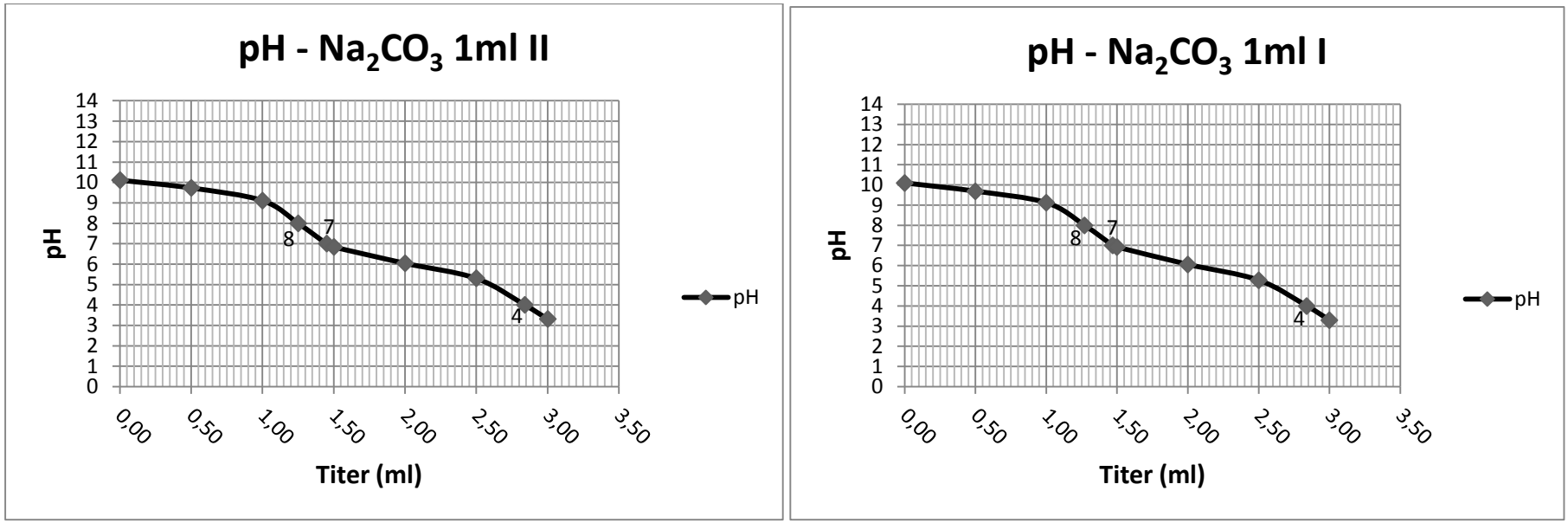
Grafik 23: Titration - pH - Na2CO3 2ml I und pH - Na2CO3 2ml II.

Tabelle 31: Titration – Probelösung Natriumkarbonat 1ml.

Na_2CO_3 I 1ml + 100ml Deionat		Na_2CO_3 I 1ml + 100ml Deionat	
Titer (ml)	pH	Titer (ml)	pH
0,00	10,10	0,00	10,11
0,50	9,69	0,50	9,73
1,00	9,12	1,00	9,11
1,27	8	1,25	8
1,47	7	1,45	7
1,50	6,92	1,50	6,84
2,00	6,06	2,00	6,04
2,50	5,28	2,50	5,30
2,84	4	2,84	4
3,00	3,30	3,00	3,31

Tabelle 32: Karbonatberechnung - Probelösung Natriumkarbonat 1ml.

Formel	Titer*1000*Säuremenge in 1ml 0,1n HCl (d.h. 0,0001)/Eingesetztes Volumen		
SNK 8	0,0254	0,0250	
SNK7	0,0294	0,0290	Mol/l
SNK4	0,0568	0,0568	Mol/l
(SNK4-SNK8)/2	0,01570	0,01590	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [Mol /l]
60*(SNK4-SNK8)/2	0,942	0,954	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [g CO_3^{-2}/l]



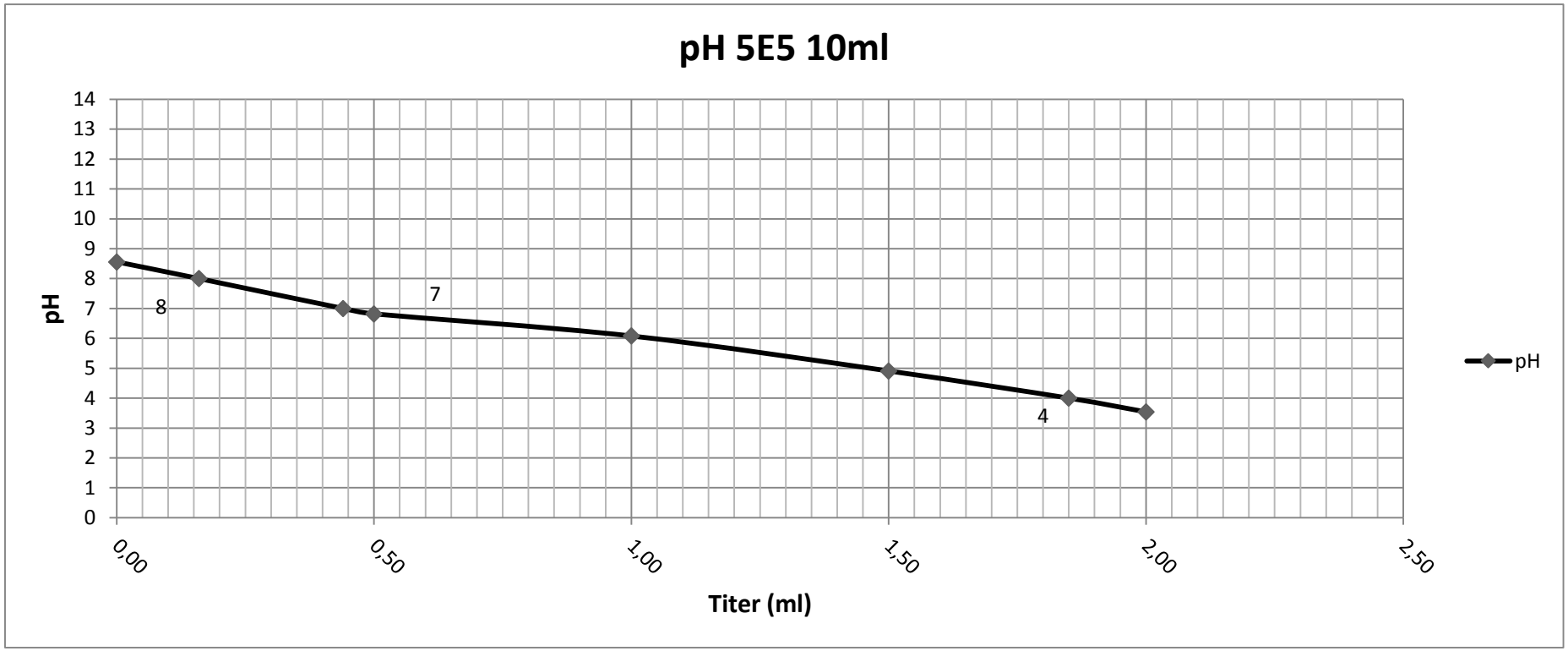
Grafik 24: pH - Na2CO3 1ml II und pH - Na2CO3 1ml I.

Tabelle 33: Titration - Test 5 (KTS) Eluat 5E5 10ml.

5E5 10 ml/100ml Deionat	
Titer (ml)	pH
0,00	8,56
0,16	8
0,44	7
0,50	6,82
1,00	6,08
1,50	4,91
1,85	4
2,00	3,54

Tabelle 34: Karbonatberechnung - Test 5 (KTS) Eluat 5E5 10ml.

Formel	Titer*1000*Säuremenge in 1ml 0,1n HCl (d.h. 0,0001)/Eingesetztes Volumen	
SNK8	0,0032	
SNK7	0,0088	Mol/lNa2CO3
SNK4	0,0370	Mol/lNa2CO3
(SNK4-SNK8)/2	0,01690	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [Mol /l]
60*(SNK4-SNK8)/2	1,014	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [g CO_3^{-2}/l]



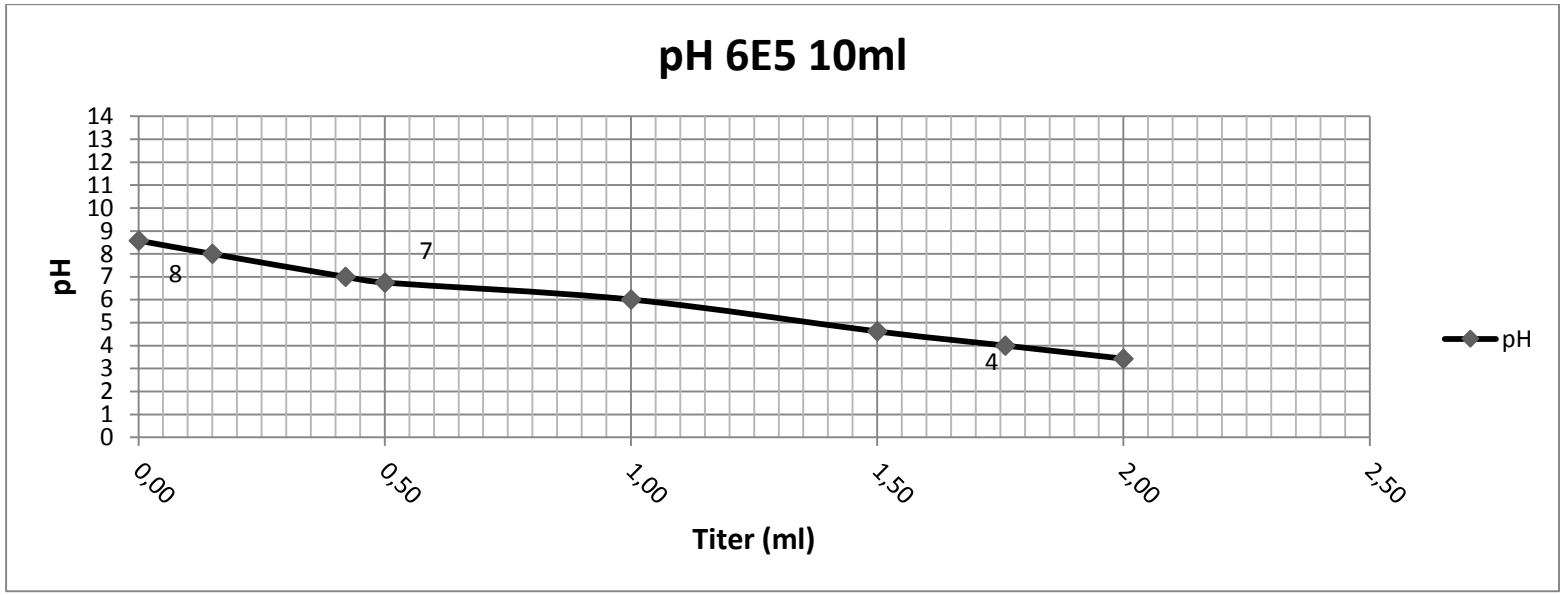
Grafik 25: Test 5 - pH 5E5 10ml.

Tabelle 35: Titration - Test 6 (KTS) Eluat 6E5 10ml.

6E5 10ml/100ml Deionat	
Titer (ml)	pH
0,00	8,58
0,15	8
0,42	7
0,50	6,75
1,00	6,01
1,50	4,62
1,76	4
2,00	3,43

Tabelle 36: Karbonatberechnung – Test 6 (KTS) Eluat 6E5 10ml.

Formel	Titer*1000*Säuremenge in 1ml 0,1n HCl (d.h. 0,0001)/Eingesetztes Volumen	
SNK8	0,0030	Mol/lNa2CO3
SNK7	0,0084	Mol/lNa2CO3
SNK4	0,0352	
(SNK4-SNK8)/2	0,01610	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [Mol /l]
60*(SNK4-SNK8)/2	0,966	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [g CO_3^{-2}/l]



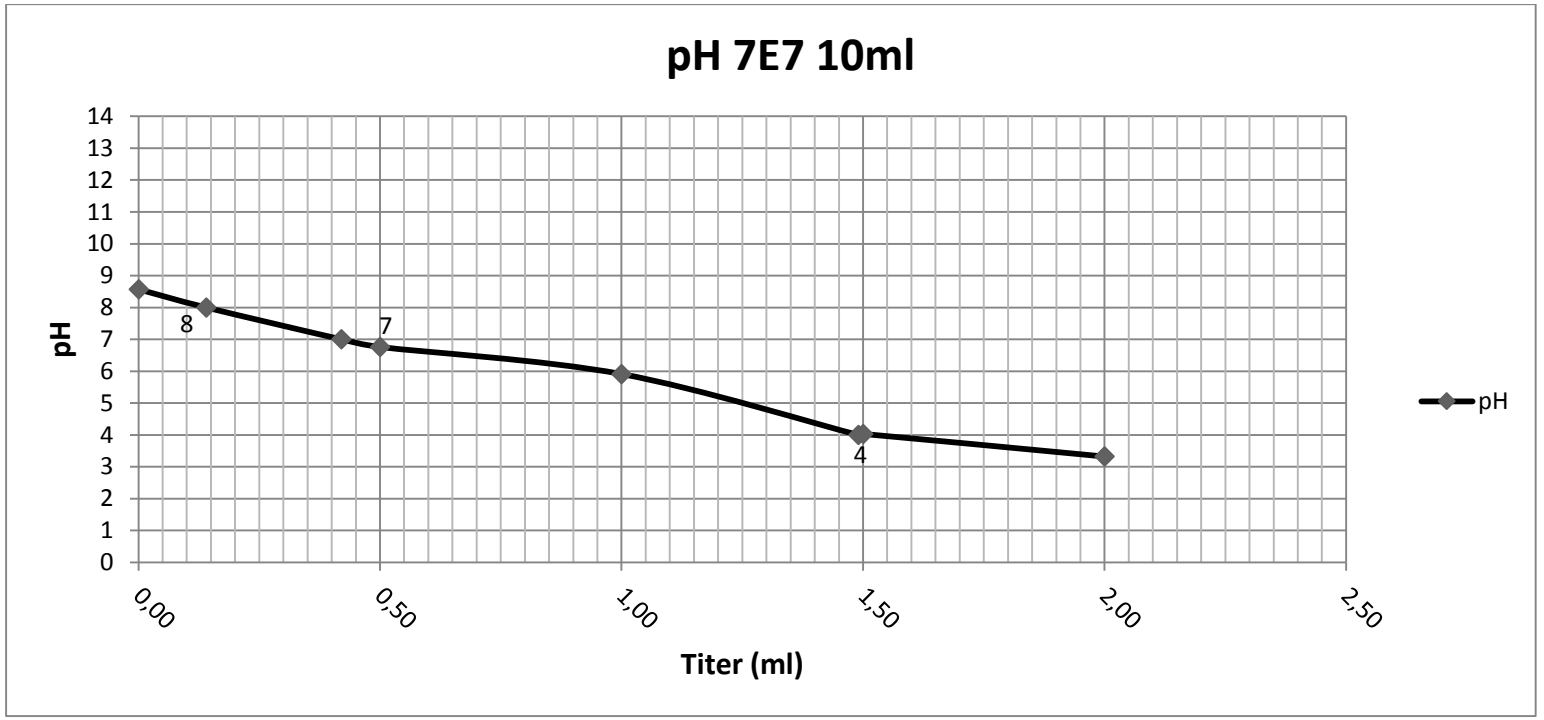
Grafik 26: Test 6 - pH 6E5 10ml.

Tabelle 37: Titration - Test 7 (KTS) Eluat 7E7 10ml.

7E7 10ml/100ml Deionat	
Titer (ml)	pH
0,00	8,57
0,14	8
0,42	7
0,50	6,76
1,00	5,91
1,49	4
1,50	4,03
2,00	3,32

Tabelle 38: Karbonatberechnung - Test 7 (KTS) Eluat 7E7 10ml.

Formel	Titer*1000*Säuremenge in 1ml 0,1n HCl (d.h. 0,0001)/Eingesetztes Volumen	
SNK8	0,0028	Mol/lNa2CO3
SNK7	0,0084	Mol/lNa2CO3
SNK4	0,0298	
(SNK4-SNK8)/2	0,01350	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [Mol /l]
60*(SNK4-SNK8)/2	0,81	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [g CO_3^{-2}/l]
56,1*SNK8	0,16	SNK8 umgerechnet in g KOH/l (theoretisch)



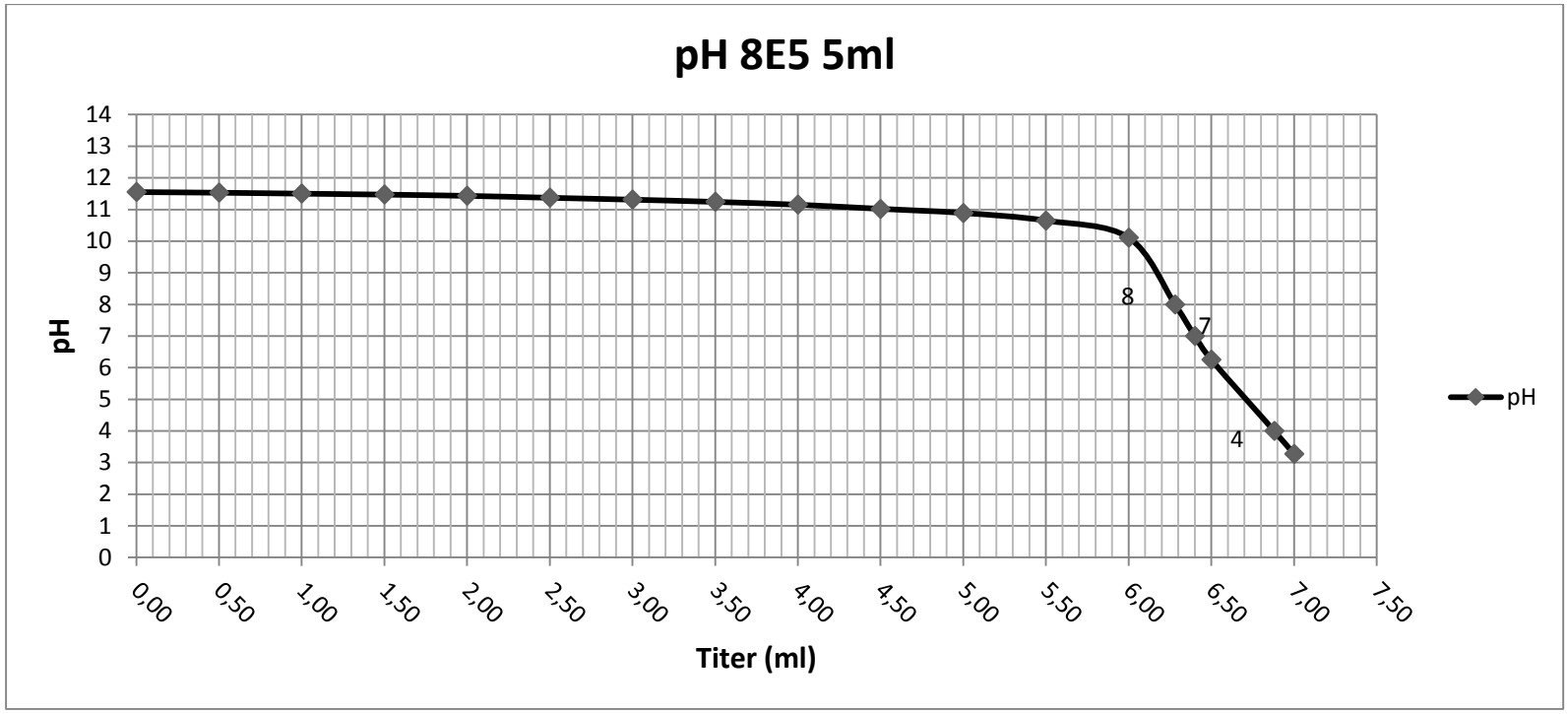
Grafik 27: Test 7 - pH 7E7 10ml.

Tabelle 39: Titration - Test 8 (N) Eluat 8E5 5ml.

8E5 5ml/100ml Deionat	
Titer (ml)	pH
0,00	11,55
0,50	11,53
1,00	11,50
1,50	11,47
2,00	11,43
2,50	11,37
3,00	11,31
3,50	11,24
4,00	11,15
4,50	11,02
5,00	10,89
5,50	10,65
6,00	10,11
6,28	8
6,40	7
6,50	6,25
6,88	4
7,00	3,27

Tabelle 40: Karbonatberechnung - Test 8 (N) Eluat 8E5 5ml.

Formel	Titer*1000*Säuremenge in 1ml 0,1n HCl (d.h. 0,0001)/Eingesetztes Volumen	
SNK8	0,1256	Mol/l
SNK7	0,1280	Mol/l
SNK4	0,1376	Mol/l
(SNK4-SNK8)/2	0,00600	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [Mol /l]
60*(SNK4-SNK8)/2	0,36	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [g CO_3^{-2}/l]
56,1*SNK8	7,05	SNK8 umgerechnet in g KOH/l (theoretisch)



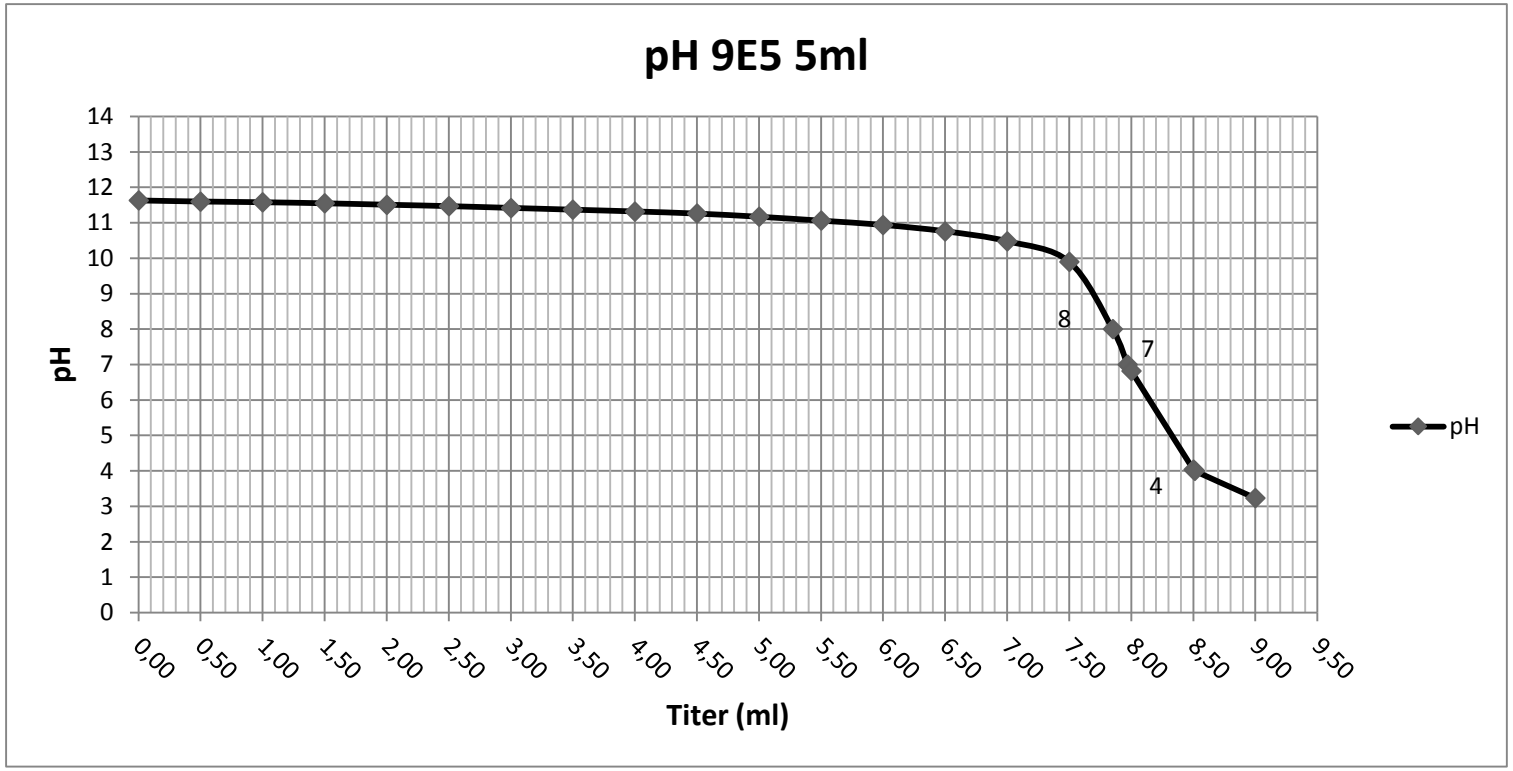
Grafik 28: Test 8 - pH 8E5 5ml.

Tabelle 41: Titration - Test 9 (KUS) Eluat 9E5 5ml.

9E5 5ml/100ml Deionat	
Titer (ml)	pH
0,00	11,63
0,50	11,60
1,00	11,58
1,50	11,55
2,00	11,51
2,50	11,47
3,00	11,42
3,50	11,37
4,00	11,32
4,50	11,26
5,00	11,17
5,50	11,06
6,00	10,94
6,50	10,76
7,00	10,48
7,50	9,90
7,85	8
7,97	7
8,00	6,82
8,50	4,04
8,51	4
9,00	3,23

Tabelle 42: Karbonatberechnung - Test 9 (KUS) Eluat 9E5 5ml.

Formel	Titer*1000*Säuremenge in 1ml 0,1n HCl (d.h. 0,0001)/Eingesetztes Volumen	
SNK8	0,1570	Mol/l
SNK7	0,1594	Mol/l
SNK4	0,1702	Mol/l
(SNK4-SNK8)/2	0,00660	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [Mol /l]
60*(SNK4-SNK8)/2	0,396	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [g CO_3^{-2}/l]
56,1*SNK8	8,81	SNK8 umgerechnet in g KOH/l (theoretisch)



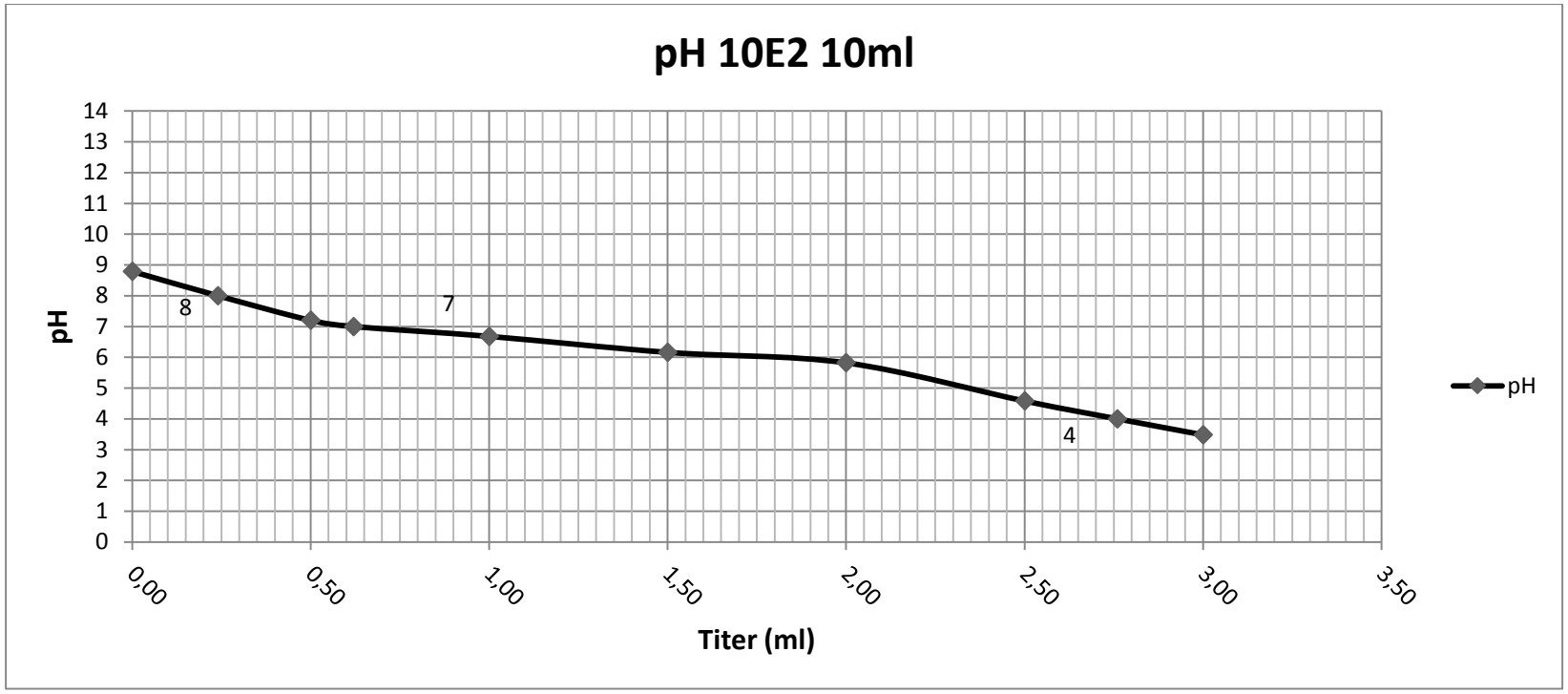
Grafik 29: Test 9 - pH 9E5 5ml.

Tabelle 43: Titration - Test 10 (KTS) Eluat 10E2 10ml.

10E2 10ml/100ml Deionat	
Titer (ml)	pH
0,00	8,79
0,24	8
0,50	7,20
0,62	7
1,00	6,68
1,50	6,16
2,00	5,82
2,50	4,58
2,76	4
3,00	3,48

Tabelle 44: Karbonatberechnung - Test 10 (KTS) Eluat 10E2 10ml.

Formel	Titer*1000*Säuremenge in 1ml 0,1n HCl (d.h. 0,0001)/Eingesetztes Volumen	
SNK8	0,0048	Mol/l
SNK7	0,0124	Mol/l
SNK4	0,0552	Mol/l
(SNK4-SNK8)/2	0,02520	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [Mol /l]
60*(SNK4-SNK8)/2	1,512	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [g CO_3^{-2}/l]



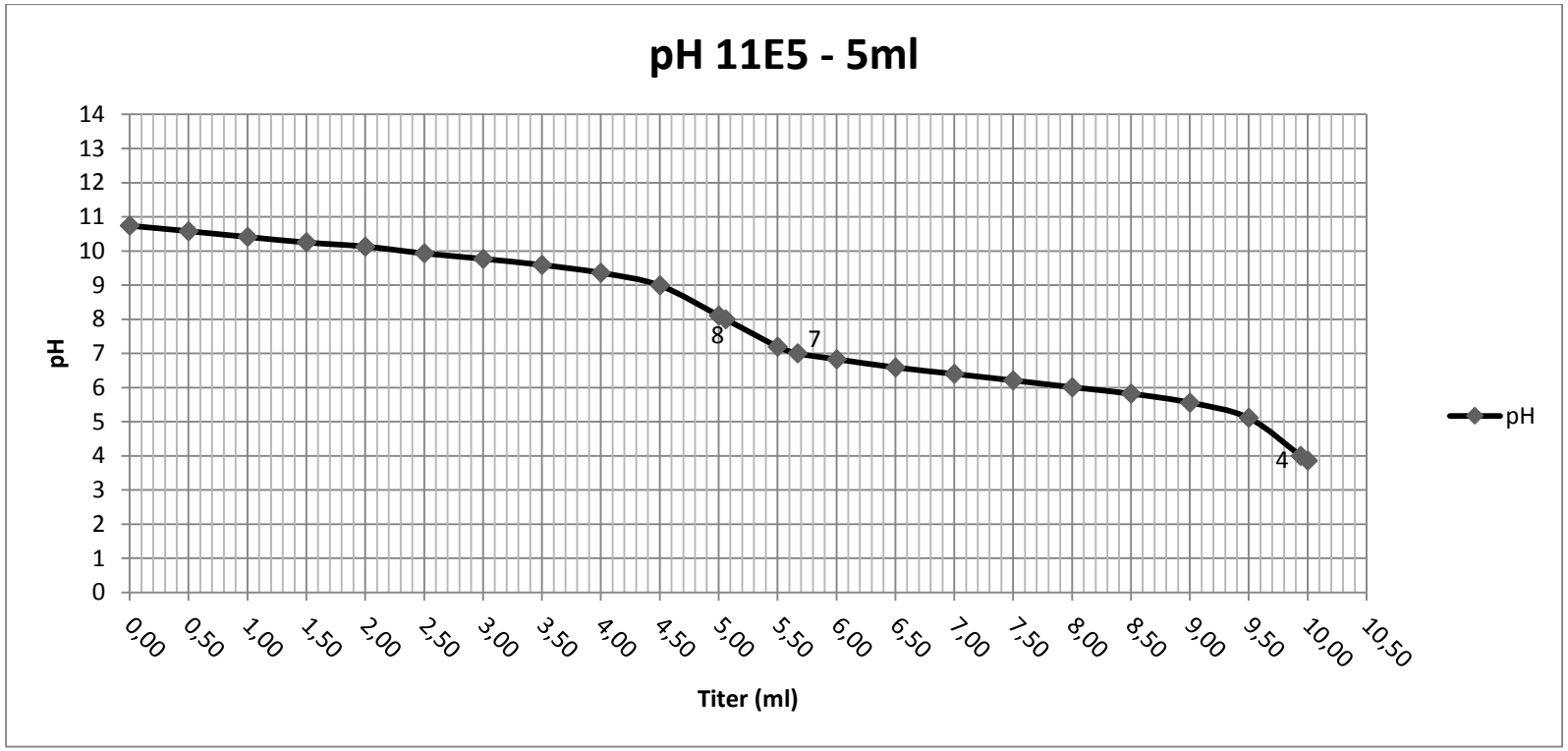
Grafik 30: Test 10 - pH 10E2 10ml.

Tabelle 45: Titration - Test 11 (LS) Eluat 11E5 5ml.

11E5 5ml/100ml Deionat	
Titer (ml)	pH
0,00	10,74
0,50	10,58
1,00	10,41
1,50	10,25
2,00	10,13
2,50	9,93
3,00	9,77
3,50	9,59
4,00	9,36
4,50	8,99
5,00	8,11
5,06	8
5,50	7,2
5,67	7
6,00	6,83
6,50	6,59
7,00	6,4
7,50	6,21
8,00	6,01
8,50	5,82
9,00	5,56
9,50	5,11
9,94	4
10,00	3,86

Tabelle 46: Karbonatberechnung - Test 11 (LS) Eluat 11E5 5ml.

Formel	Titer*1000*Säuremenge in 1ml 0,1n HCl (d.h. 0,0001)/Eingesetztes Volumen	
SNK8	0,1012	Mol/l
SNK7	0,1134	Mol/l
SNK4	0,1988	Mol/l
(SNK4-SNK8)/2	0,04880	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [Mol /l]
60*(SNK4-SNK8)/2	2,928	Schätzwert für den Karbonatgehalt der titrierten Lösung angegeben in [g CO_3^{-2}/l]
56,1*SNK8	5,68	SNK8 umgerechnet in g KOH/l (theoretisch)



Grafik 31: Test 11 - pH 11E5 - 5ml.

Berechnung der Menge des Extrahierten Kaliums

Tabelle 47: Pflanzenverfügbares K, Ca, Mg, Na – in mg/l.

Ascheprobe	**K**	**Ca**	**Mg**	**Na**
	mg/l	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**
KTS HCl	1404,48	5922,79	885,24	n. d.*
N HCl	3580,29	6935,71	1370,24	n. d.
LS HCl	5911,84	1579,93	342,42	n. d.

*not detectable

Tabelle 48: Formel zur Errechnung mg/l in g/kg TM.

Formel	$\frac{\text{K mg/l x (100ml/5g)}}{\text{1000 ml/l}}$

Tabelle 49: Pflanzenverfügbares K, Ca, Mg, Na – in g/kg TM

Ascheprobe	**K**	**Ca**	**Mg**	**Na**
	g/kg TM	**g/kg TM**	**g/kg TM**	**g/kg TM**
KTS HCl	28,08956	118,4559	17,70471	n. d.
N HCl	71,60582	138,7143	27,4048	n. d.
LS HCl	118,2368	31,59868	6,848394	n. d.

Test 2

Tabelle 50: Test 2 -80g Asch - KTS/100ml Deionat - Berechnung des extrahierten K in g/kg TM und in % der Ausgangsasche.

Extraktvolumina					**Feststoffinput**				
V (n=2, z=3)	[ml]	69			Feuchtsubstanz	[kg]	80		
V (n=2, z=4)	[ml]	68			WG	%	34,3		
V (n=2, z=5)	[ml]	59			Trockensubstanz	[kg TM]	52,6		
V (n=2, z=6)	[ml]	64			L/S daraus	[l/kg TM]	1,25		
V (n=2, z=7)	[ml]	65							
V (n=2, z=8)	[ml]	68		rel. STABW					
V Mittelwert /STABW	[ml]	65,5	3,4	5,2%					
					Pflanzenverfügbares K in KTS	**28,1**	**[g/kg]**	**100**	**%**
K-Gehalt im Extrakt 2E5 [mg/l]		4555				**5,7**	**[g/kg]**	**20,3**	**% konnten extrahiert werden**
Extrahierbares K in Asche [g/kg]		5,68				**22,4**	**[g/kg]**	**79,7**	**% K verbleiben in der Asche**

Test 4

Tabelle 51: Test 4 - 80g Asche / 100ml Deionat - Berechnung des extrahierten K in g/kg TM und in % der Ausgangsasche.

Extraktvolumina					**Feststoffinput**				
V (n=2, z=3)	[ml]	76			Feuchtsubstanz	[kg]	80		
V (n=2, z=4)	[ml]	84			WG	%	34,3		
V (n=2, z=5)	[ml]	81			Trockensubstanz	[kg TM]	52,6		
V (n=2, z=6)	[ml]	89			L/S daraus	[l/kg TM]	1,61		
V (n=2, z=7)	[ml]	83							
V (n=2, z=8)	[ml]	95		rel. STABW					
V Mittelwert /STABW	[ml]	84,7	6,0	7,1%					
					Pflanzenverfügbares K in KTS	**28,1**	**[g/kg]**	**100**	**%**
K-Gehalt im Extrakt 4E5 [mg/l]		3989				**6,40**	**[g/kg]**	**22,8**	**% können extrahiert werden**
Extrahierbares K in Asche [g/kg]		6,43				**21,7**	**[g/kg]**	**79,7**	**% K verbleiben in der Asche**

Test 5

Tabelle 52: Test 5 - 120g Asche / 150ml Deionat - Berechnung des extrahierten K in g/kg TM und in % der Ausgangsasche.

Extraktvolumina					**Feststoffinput**				
V (n=2, z=3)	[ml]	72			Feuchtsubstanz	[kg]	80		
V (n=2, z=4)	[ml]	75			WG	%	34,3		
V (n=2, z=5)	[ml]	89			Trockensubstanz	[kg TM]	52,6		
V (n=2, z=6)	[ml]	117			L/S daraus	[l/kg TM]	1,79		
V (n=2, z=7)	[ml]	109							
V (n=2, z=8)	[ml]	104		rel. STABW					
V Mittelwert /STABW	[ml]	94,3	16,9	18,0%					
					Pflanzenverfügbares K in KTS	**28,1**	**[g/kg]**	**100**	**%**
K-Gehalt im Extrakt 5E5 [mg/l]		4786				**8,59**	**[g/kg]**	**30,6**	**% können extrahiert werden**
Extrahierbares K in Asche [g/kg]		8,59				**19,51**	**[g/kg]**	**69,4**	**% K verbleiben in der Asche**

Test 6

Tabelle 53: Test 6 - 160g Asche / 100ml Deionat - Berechnung des extrahierten K in g/kg TM und in % der Ausgangsasche.

Extraktvolumina					**Feststoffinput**				
V (n=2, z=3)	[ml]	32			Feuchtsubstanz	[kg]	160		
V (n=2, z=4)	[ml]	51			WG	%	34,3		
V (n=2, z=5)	[ml]	29			Trockensubstanz	[kg TM]	105,1		
V (n=2, z=6)	[ml]	64			L/S daraus	[l/kg TM]	0,57		
V (n=2, z=7)	[ml]	71							
V (n=2, z=8)	[ml]	113		rel. STABW					
V Mittelwert /STABW	[ml]	60	28,2	47,0%					
					Pflanzenverfügbares K in KTS	**28,1**	**[g/kg]**	**100**	**%**
K-Gehalt im Extrakt 5E5 [mg/l]		7016				**4,0**	**[g/kg]**	**14,2**	**% können extrahiert werden**
Extrahierbares K in Asche [g/kg]		4,00				**24,1**	**[g/kg]**	**85,8**	**% K verbleiben in der Asche**

Test 7

Tabelle 54: Test 7 - 160g Asche / 100ml Deionat - Berechnung des extrahierten K in g/kg TM und in % der Ausgangsasche.

Extraktvolumina					**Feststoffinput**				
V (n=2, z=3)	[ml]	52			Feuchtsubstanz	[kg]	160		
V (n=2, z=4)	[ml]	63			WG	%	34,3		
V (n=2, z=5)	[ml]	92			Trockensubstanz	[kg TM]	105,1		
V (n=2, z=6)	[ml]	51			L/S daraus	[l/kg TM]	0,68		
V (n=2, z=7)	[ml]	67							
V (n=2, z=8)	[ml]	95							
V (n=2, z=9)	[ml]	66							
V (n=2, z=10)	[ml]	85		rel. STABW					
V Mittelwert /STABW	[ml]	71,4	16,1	22,6%					
					Pflanzenverfügbares K in KTS	**28,1**	**[g/kg]**	**100**	**%**
K-Gehalt im Extrakt 5E5 [mg/l]		6212				**4,2**	**[g/kg]**	**14,9**	**% können extrahiert werden**
Extrahierbares K in Asche [g/kg]		4,2				**23,9**	**[g/kg]**	**85,1**	**% K verbleiben in der Asche**

Test 8

Tabelle 55: Test 8 - 160g Asche / 100ml Deionat - Berechnung des extrahierten K in g/kg TM und in % der Ausgangsasche.

Extraktvolumina					**Feststoffinput**				
V (n=2, z=3)	[ml]	48			Feuchtsubstanz	[kg]	160		
V (n=2, z=4)	[ml]	28			WG	%	0,1		
V (n=2, z=5)	[ml]	33			Trockensubstanz	[kg TM]	159,8		
V (n=2, z=6)	[ml]	35			L/S daraus	[l/kg TM]	0,26		
V (n=2, z=7)	[ml]	39							
V (n=2, z=8)	[ml]	63		rel. STABW					
V Mittelwert /STABW	[ml]	41	11,6	28,3%					
					Pflanzenverfügbares K in N	**71,6**	**[g/kg]**	**100**	**%**
K-Gehalt im Extrakt 5E5 [mg/l]		6501				**1,7**	**[g/kg]**	**2,4**	**% können extrahiert werden**
Extrahierbares K in Asche [g/kg]		1,67				**69,9**	**[g/kg]**	**97,6**	**% K verbleiben in der Asche**

Test 9

Tabelle 56: Test 9 - 160g Asche / 100ml Deionat - - Berechnung des extrahierten K in g/kg TM und in % der Ausgangsasche.

Extraktvolumina					**Feststoffinput**				
V (n=2, z=3)	[ml]	48			Feuchtsubstanz	[kg]	160		
V (n=2, z=4)	[ml]	46			WG	%	22,3		
V (n=2, z=5)	[ml]	69			Trockensubstanz	[kg TM]	124,3		
V (n=2, z=6)	[ml]	80			L/S daraus	[l/kg TM]	0,54		
V (n=2, z=7)	[ml]	83							
V (n=2, z=8)	[ml]	79		rel. STABW					
V Mittelwert /STABW	[ml]	67,5	15,1	22,4%					
					Pflanzenverfügbares K in KUS	**29,505**	**[g/kg]**	**100**	**%**
K-Gehalt im Extrakt 5E5 [mg/l]		9015				**4,9**	**[g/kg]**	**16,6**	**% können extrahiert werden**
Extrahierbares K in Asche [g/kg]		4,9				**24,605**	**[g/kg]**	**83,4**	**% K verbleiben in der Asche**

Test 11

Tabelle 57: Test 11 - 160g Asche / 100ml Deionat- - Berechnung des extrahierten K in g/kg TM und in % der Ausgangsasche.

Extraktvolumina					**Feststoffinput**				
V (n=2, z=3)	[ml]	88			Feuchtsubstanz	[kg]	160		
V (n=2, z=4)	[ml]	79			WG	%	0,1		
V (n=2, z=5)	[ml]	83			Trockensubstanz	[kgTM]	159,8		
V (n=2, z=6)	[ml]	79			L/S daraus	[l/kgTM]	0,50		
V (n=2, z=7)	[ml]	73							
V (n=2, z=8)	[ml]	75		rel. STABW					
V Mittelwert /STABW	[ml]	79,5	5,0	6,2%					
					Pflanzenverfügbares K in LS	**118,2**	**[g/kg]**	**100**	**%**
K-Gehalt im Extrakt 5E5 [mg/l]		88547				**44,0**	**[g/kg]**	**37,2**	**% können extrahiert werden**
Extrahierbares K in Asche [g/kg]		44,0				**74,2**	**[g/kg]**	**62,8**	**% K verbleiben in der Asche**