Mitteilung des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik Technische Universität Braunschweig



Heft Nr. 33

Schadstoffaustrag aus abgebundenen Reststoffen der Rauchgasreinigung von Kraftwerken – Entwicklung eines Testverfahrens –

von Petra Beckefeld

Braunschweig 1991



Vorwort des Herausgebers

Am Institut für Grundbau und Bodenmechanik der TU Braunschweig werden durch die enge Zusammenarbeit mit Planern, Bauausführenden und Aufsichtsbehörden ständig neue, z. T. grundlegende Fragestellungen aufgeworfen, deren umfassende und praxisgerechte Bearbeitung ein Anliegen aller Institutsangehörigen ist.

Forschungsarbeiten des Instituts betreffen die Verfestigung von Abfallstoffen, um eine Deponierung zu ermöglichen. Frau Beckefeld hat sich mit der Verfestigung von Rauchgasreinigungsrückständen aus Kraftwerken beschäftigt. Ziel ihrer Arbeit war es u. a., Testverfahren zu untersuchen und zu vereinheitlichen, mit denen es möglich ist, eine Aussage über den Grad der Einbindung bzw. der Eluierbarkeit von Schadstoffen aus verfestigten Produkten zu treffen. Diese Versuche sollen die Beurteilung der Eignung von Verfestigungsverfahren im Labor ermöglichen.

Die von Frau Beckefeld durchgeführten Untersuchungen haben ergeben, daß die Beprobung des Eluats einer in einer Triaxialzelle durchströmten Verfestigungsprobe das z. Zt. aussagekräftigste Verfahren zur qualitativen und quantitativen Beurteilung der Elutionsprozesse darstellt.

Für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen durch den Niedersächsischen Minister für Wissenschaft und Kunst im Rahmen des Forschungsvorhabens "Simulierung des Deponieverhaltens verfestigter Abfälle in bezug auf die Auslaugung von Schadstoffen durch Laborversuche" bedanken wir uns recht herzlich.

Braunschweig, im Juli 1991

Walter Rodatz

Zusammenfassung

Durch den Betrieb von Rauchgasreinigungssystemen an Verbrennungsanlagen fallen allein in Deutschland jährlich mehr als zehn Millionen Tonnen verschiedener Reststoffe an, die überwiegend in Monodeponien eingelagert werden. Ein Teil der Stoffe bindet bei Wasserzugabe ab, andere werden zusätzlich mit Bindemitteln verfestigt, so daß Deponiekörper mit sehr geringen Wasserdurchlässigkeiten hergestellt werden können. Um dennoch entstehende Sickerwasseremissionen und damit mögliche Umweltbeeinträchtigungen zu beurteilen, muß der zu erwartende Schadstoffaustrag ermittelt werden. Dabei sind sowohl kurzfristig auftretende Maximalwerte als auch die langfristigen Belastungen abzuschätzen.

Das bisher in Deutschland verwendete Auslaugverfahren nach DIN 38 414, Teil 4, ist dafür nicht geeignet, weshalb von den mit dieser Thematik befaßten Institutionen zur Zeit unterschiedlichste Versuchstechniken angewendet werden, deren Ergebnisse kaum auf Deponieverhältnisse übertragbar und nicht miteinander zu vergleichen sind.

In dieser Arbeit werden eine Vielzahl verschiedener Auslaugversuche, ihre Grundlagen, Unterscheidungsmerkmale und Möglichkeiten der Auswertung, zusammenfassend dargestellt. In experimentellen Untersuchungen werden unterschiedliche Versuchstechniken - verschiedene Flaschentests, der Schweizer BUS-Test, als Säulentest der Triaxialversuch - unter Variation der Randbedingungen auf abbindende Reststoffe aus der Rauchgasreinigung angewendet. Bei der Auswertung der Ergebnisse zeigt ein systematischer Vergleich Abhängigkeiten des Auslaugverhaltens von der gewählten Prüftechnik. Die Übertragbarkeit der für den Durchströmungsversuch in der Triaxialzelle gefundenen Charakteristiken auf andere Verfestigungsprodukte wird anhand eines Langzeitversuches zementverfestigter MVA-Stäube bestätigt.

Abschließend werden Empfehlungen für die Prüfung des Auslaugverhaltens abgebundener Rauchgasreinigungsrückstände erarbeitet, die auf dem Triaxialversuch basieren und sowohl eine qualitative als auch eine quantitative Abschätzung der entstehenden Sickerwasseremissionen ermöglichen.

Abstract

During the operation of flue gas cleaning systems at coal combustion plants, more than ten million tons of varying wastes are produced in Germany alone within one year. These waste products are usually stored at Mono-disposal sites. Part of the waste material is bonded with the addition of water, other parts are solidified with additional binding agents, so that disposal materials with low water permeability rates can be produced. In order to estimate the level of the emissions in the seepage water and thus the possible environmental impairment, the expected discharge of contaminants must be determined. Thus the maximum values occuring in the short term as well as the long term loads must be estimated.

The leaching procedure used so far in Germany, the DIN 38414 - S 4, is unsuitable. This is why the institutes now working in this field use such varying test methods. These results are hardly applicable to the conditions at disposal sites and cannot be compared with each other.

In this paper a variety of different leaching tests, their principles, their different characteristics, and possibilities for evaluation of the data will be represented in summary. As part of the experimental research, different experimental techniques, various batch tests, the Swiss BUS-test and, as column test, the triaxial experiment were applied under variation of the boundary conditions to the bindable wastes from flue gas cleaning. During the evaluation of the results, a systematic comparison showed a dependancy of the leaching behaviour on the test method used. The transferability of the characteristics found in the permeability test in the triaxial cell on other binding agents is supported by a long term investigation with refuse incinerator dusts bound with cement.

Subsequently, recommendations for testing the leaching behaviour of bound flue gas cleaning residues were worked out, based on the triaxial test, allowing for a qualitative as well as a quantitative estimation of the possible levels of seepage water emissions.



INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
B	EZEICHNUNGEN	IV
1	EINLEITUNG	1
	1.1 Problemstellung	1
	1.2 Ziel der Arbeit	2
	1.3 Aufbau der Arbeit	2
2	RESTSTOFFE AUS DER RAUCHGASREINIGUNG	4
	2.1 Rauchgasreinigungssysteme und erzeugte Reststoffe	4
	2.2 Reststoffe aus der Entstaubung	5
	2.3 Reststoffe aus der Entschwefelung	6
	2.3.1 Produkt aus dem Trockenadditivverfahren (TAV)	6
	2.3.2 Produkt aus dem Sprühabsorptionsverfahren (SAV)	6
	2.3.3 Aschen aus der Wirbelschichtfeuerung	7
	2.3.4 Rückstände bei der Kalkwäsche (Naßverfahren)	7
	2.3.5 Ammoniumsulfat	8
	2.4 Entstehende Reststoffmengen und deren Verwertung	8
3	SCHADSTOFFAUSTRAG DURCH AUSLAUGUNG	11
	3.1 Grundlagen des Auslaugprozesses	11
	3.1.1 Darstellung der Auslaugvorgänge	11
	3.1.2 Mechanismen des Schadstofftransports	12
	3.1.3 Wechselwirkung Eluatkonzentration/Schadstoffkonzentration	13
	3.2 Laborversuche zur Ermittlung des Auslaugverhaltens	15
	3.2.1 Überblick über verschiedene Versuchstechniken	15
	3.2.1.1 Allgemeines	15
	3.2.1.2 Flaschentests	16
	3.2.1.3 Sonstige Tests	17
	3.2.1.4 Säulentests	18
	3.2.1.5 Prüfflüssigkeit (Eluent)	19
	3.2.2 Gegenüberstellung verschiedener Auslaugtests	20
	3.2.3 Anforderungen an ein normiertes Auslaugverfahren	29
	3.2.4 Parameter zur Beschreibung des Auslaugverhaltens	29
	3.2.4.1 Eluatkonzentration	29
	3.2.4.2 Ausgelaugte Stofffracht	30
	3.2.4.3 Auslaugrate	31
	3.2.4.4 Auslaugfähigkeit	31
	3.2.4.5 Diffusionskoeffizient	32
	3.2.4.6 Auslaugindex	34

4	MATERIAL UND METHODEN - EXPERIMENTELLER TEIL -	36
	4.1 Allgemeines	36
	4.2 Vorversuche	36
	4.2.1 Allgemeines	36
	4.2.2 Material und Umfang der Untersuchungen	36
	4.3 Auswahl des Probenmaterials für die Hauptversuche	37
	4.4 Herstellung und Lagerung der Probekörper	40
	4.5 Auswahl der Hauptversuche	41
	4.6 Versuchseinrichtungen	44
	4.6.1 Flaschentests	44
	4.6.1.1 Schütteltischversuch	44
	4.6.1.2 Drehversuch	45
	4.6.1.3 Rührversuch	46
	4.6.2 BUS-Test	46
	4.6.3 Durchströmungsversuch in der Triaxialzelle	47
	4.7 Chemische Analysen	49
	4.7.1 Meßgeräte und Analyseverfahren	49
	4.7.2 Genauigkeit und Reproduzierbarkeit	50
	4.8 Langzeitversuch verfestigter MVA-Stäube	52
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	54
	5.1 Vorversuche	54
	5.2 Kontrolle und Bilanzierung der Meßwerte	54
	5.2.1 Allgemeines	54
	5.2.2 Ionenbilanzierung	55
	5.2.3 Leitfähigkeitskontrolle	55
	5.2.4 Kontrolle der Löslichkeitsprodukte	56
	5.3 Auslaugverhalten im Flaschentest	58
	5.3.1 Allgemeines	58
	5.3.2 Mechanische Beanspruchung der Probekörper im Flaschentest	59
	5.3.3 Genauigkeit und Reproduzierbarkeit	60
	5.3.4 Auslaugcharakteristik im statischen und im dynamischen Drehversuch	60
	5.3.5 Auslaugcharakteristik im statischen und im dynamischen Schütteltischversuch	63
	5.3.6 Einfluß der unterschiedlichen Probenzerkleinerung	66
	5.3.7 Auslaugcharakteristik im Rührversuch	68
	5.3.8 Zusammenfassung	70
	5.4 Auslaugverhalten im BUS-Test	70
	5.5 Auslaugverhalten in der Triaxialzelle	75
	5.5.1 Allgemeines	75
	5.5.2 Genauigkeit und Reproduzierbarkeit	76
	5.5.2.1 Allgemeines	76
	5.5.2.2 Statistische Parameter und Verfahren	76
	5.5.2.3 Genauigkeit geometrischer und physikalischer Messungen	79
	5.5.2.4 Reproduzierbarkeit der Durchlässigkeitsbestimmungen	82
	5.5.2.5 Zusammenfassung	87

	5.5.3 Auslaugcharakteristik der SAV-Produkte	87
	5.5.3.1 Elektrische Leitfähigkeit	87
	5.5.3.2 Chlorid	90
	5.5.3.3 Sulfat	97
	5.5.3.4 Hydroxid	102
	5.5.3.5 Calcium	102
	5.5.3.6 Bilanzierung der ausgelaugten Frachten	106
	5.5.4 Auslaugcharakteristik der TAV-Produkte	109
	5.5.4.1 Elektrische Leitfähigkeit	109
	5.5.4.2 Chlorid	110
	5.5.4.3 Sulfat	112
	5.5.4.4 Hydroxid	116
	5.5.4.5 Calcium	117
	5.5.4.6 Bilanzierung der ausgelaugten Frachten	118
	5.5.5 Plausibilitätskontrolle	120
	5.5.6 Zusammenfassung	125
	5.6 Vergleich der Testverfahren	126
	5.7 Übertragung auf einen Langzeitversuch verfestigter MVA-Stäube	127
6	EMPFEHLUNGEN ZUR PRÜFUNG DES AUSLAUGVERHALTENS	
	ABGEBUNDENER RESTSTOFFE AUS DER RAUCHGASREINIGUNG	131
	6.1 Anwendungsbereich	131
	6.2 Versuchstechnik	131
	6.2.1 Allgemeines	131
	6.2.2 Herstellung und Lagerung der Probekörper	131
	6.2.3 Prüfflüssigkeit	131
	6.2.4 Hydraulischer Gradient	132
	6.2.5 Eluatentnahme und -behandlung	132
	6.2.6 Auswertung	132
7	SCHLUSSBEMERKUNGEN	134
8	LITERATURVERZEICHNIS	135

ANHANG

BEZEICHNUNGEN

Verwendete Parameter

A:	Stofffracht [mg/k	(g]
α:	Dissoziationsgrad	[-]
c:	Massenkonzentration [mg	;/1]
C:	Stoffmengenkonzentration (Molarität) [mmol	/1]
C(eq)	Äquivalentkonzentration[mmol	/1]
d:	Probendurchmesser [c	m]
D:	Diffusionskoeffizient[cm ²]	/s]
E_{H}	Redoxpotential[Vc	olt]
f:	Aktivitätskoeffizient	[-]
F:	Leitfähigkeitskoeffizient	[-]
h:	Probenhöhe[c:	m]
h _w :	Druckhöhe[1	m]
i:	hydraulisches Gefälle	[-]
I:	Ionenstärke [mmol	/1]
J:	Materiestrom [mg/(s·cm ²	²)]
κ:	Elektrische Leitfähigkeit[mS/ci	m]
k:	Durchlässigkeitsbeiwert[m.	/s]
L:	Auslaugfähigkeit[1	m]
LX:	Auslaugindex	[-]
λ:	Ionenbeweglichkeit	S]
Λ:	Löslichkeitsprodukt	[-]
M:	ausgelaugte Stoffmenge [m	ng]
m:	Masse[k	(g]
n:	Anzahl (der Einzelmessungen, Elutionen)	[-]
R:	Auslaugrate	%]
s:	Standardabweichung	[-]
S:	Oberfläche[m	²]
t:	Zeit	[s]
t*:	theoretische Verweilzeit	[s]
T:	mittlere Auslaugzeit	[s]
v:	Filtergeschwindigkeit[m.	/s]
V:	Volumen[m	3]
z, Z:	Wertigkeit	[-]

Indizes

- e: effektiv
- E: Eluat
- f: feucht
- N: normiert
- P: Probekörper
- R: Reststoff
- t: trocken
- 0: Ausgangs-, Anfangs- im Verfestigungsprodukt

Chemische Bezeichnungen

Ag	Silber
As	Arsen
Ba	Barium
Be	Beryllium
С	Kohlenstoff
Ca	Calcium
CaCl ₂	Calciumchlorid
CaCO ₃	Calciumcarbonat, Calcit
CaO	Calciumoxid, Kalk
Ca(OH) ₂	Portlandit
CaSO3	Calciumsulfit
CaSO ₄	Calciumsulfat, Anhydrit
C1	Chlor
Cd	Cadmium
Со	Cobalt
CO ₂	Kohlendioxid, Kohlensäure
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
HC1	Salzsäure
HF	Flußsäure
K	Kalium
Li	Lithium
Mg	Magnesium
Мо	Molybdän
Na	Natrium
Ni	Nickel
NO ₂	Nitrit
NO ₃	Nitrat

OH	Hydroxid
Р	Phosphor
Pb	Blei
ppm	parts per million (mg/kg)
Sb	Antimon
Se	Selen
Sn	Zinn
so ₂	Schwefeldioxid
SO3	Sulfit
SO ₄	Sulfat
Sr	Strontium
Ti	Titan
V	Vanadium
Zn	Zink

Abkürzungen

AFNOR:	Agence Française de Normalisation
ANS:	American Nuclear Society
ANSI:	American National Standards Institute
ASTM:	American Society for Testing and Materials
CNR:	Consiglio Nazionale delle Ricerce
EAWAG:	Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässer-
	schutz
GFAVO:	Großfeuerungsanlagenverordnung
IRSA:	Istituto di Ricerca Sulle Acque
MCC:	Materials Characterization Center
MVA:	Müllverbrennungsanlage
PE:	Polyethylen
REA:	Rauchgasentschwefelungsanlage
SAV:	Sprühabsorptionsverfahren
SMV:	Sondermüllverbrennungsanlage
SOSUV:	Studiegroep Onderzoek Standaard Uitloogtest Verbrandingsresiduen (Studiengruppe
	zur Untersuchung der Standardisierung von Auslaugtests bei Verbrennungsrück-
	ständen)
TAV:	Trockenadditivverfahren
U.S. EPA:	United States Environmental Protection Agency
VDEW:	Vereinigung Deutscher Elektrizitätswerke e. V.
VDI:	Verein Deutscher Ingenieure
VGB:	Technische Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber e. V.

1 EINLEITUNG

1.1 Problemstellung

Der Betrieb von Feuerungsanlagen, die mit aufwendigen Rauchgasreinigungssystemen ausgerüstet sind, um Emissionen gemäß der *Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft)* oder der *Großfeuerungsanlagenverordnung (GFAVO)* zu begrenzen, führt zur Entstehung erheblicher Mengen anorganischer Massenabfälle. Zur Zeit sind die Wiederverwendungsmöglichkeiten der Rauchgasreinigungsrückstände noch sehr begrenzt, so daß jährlich große Mengen deponiert werden müssen. Dabei wird häufig die Eigenschaft einiger dieser Stoffe, bei Wasserzugabe abzubinden, genutzt. Durch die Hydratation können annähernd monolithische Deponiekörper mit ähnlich geringen Wasserdurchlässigkeiten entstehen, wie sie bei mineralischen Deponiebasisabdichtungen vorhanden sind. Eine Sickerwasserbildung infolge auftreffender Niederschläge wird dadurch minimiert. Bei Reststoffen, die selbst keine hydraulischen Eigenschaften aufweisen, kann durch Zugabe von Bindemitteln eine Verfestigung und damit die Einbindung von Schadstoffen erreicht werden.

Über das langfristige Verhalten deponierter abgebundener Reststoffe liegen bisher kaum wissenschaftlich fundierte Erfahrungen vor. Aussagen über die Menge und vor allem über die Qualität des entstehenden Sickerwassers und damit über die Auslaugung von Schadstoffen können vorab lediglich als grobe Abschätzung getroffen werden.

In einer Vielzahl von Labor-Auslaugversuchen haben verschiedenste Institutionen versucht, das Auslaugverhalten fester bzw. verfestigter Abfälle zu charakterisieren. Die Entwicklung erfolgte dabei im wesentlichen für drei Anwendungsgebiete (CULLINANE et al. 1986):

- Genehmigungsverfahren (Klassifikation der Abfälle)
- Gefährdungsabschätzung (maximale Belastung der Umwelt)
- Technische Gestaltung (Bemessung der Deponie).

In Deutschland wird für verfestigte Reststoffe häufig das *Deutsche Einheitsverfahren zur Be*stimmung der Eluierbarkeit mit Wasser - S4 (DEV-S4, DIN 38 414, Teil 4) angewendet. Dieses Verfahren wurde ursprünglich für die Untersuchung des Auslaugverhaltens von Schlämmen entwickelt. Es dient heute als Grundlage zur Beurteilung eines Reststoffes und ist im Rahmen des Genehmigungsverfahrens für jeden zur Deponierung vorgesehenen Abfall durchzuführen. Zur Simulierung des Deponieverhaltens eines Verfestigungsproduktes ist es jedoch aufgrund der Versuchstechnik nicht geeignet. Die Entwicklung eines dafür geeigneten, standardisierten Verfahrens steht derzeit noch aus.

1.2 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Untersuchungen ist es, mit einem auf abgebundene anorganische Reststoffe anwendbaren, einfach durchzuführenden Auslaugversuch die Beurteilung des langfristigen Gefährdungspotentials von Reststoffen zu ermöglichen. Damit wäre die Grundlage für eine Entscheidung über den Verbleib dieser Reststoffe gegeben, zum Beispiel darüber, ob dieser Stoff deponiert werden muß oder einer Wiederverwendung als sogenannter Sekundärbaustoff zugeführt werden kann. Gleichzeitig bestünde auch die Möglichkeit, die langfristige Wirksamkeit unterschiedlichster Behandlungsverfahren, wie z. B. der Verfestigung, einheitlich zu beurteilen und das Verhalten der entstandenen Produkte auf der Deponie bezüglich der jeweils zu erwartenden Emissionen miteinander zu vergleichen.

1.3 Aufbau der Arbeit

Im ersten Teil der Arbeit werden Rauchgasreinigungssysteme und die bei deren Betrieb entstehenden Reststoffe dargestellt. Die Rückstände werden charakterisiert, die anfallenden Mengen angegeben und Verwertungsmöglichkeiten und -Probleme aufgezeigt.

Im zweiten Teil wird zur Dokumentation des Standes der Forschung die umfangreiche internationale Literatur zur Problematik des Schadstoffaustrags durch Auslaugung ausgewertet. Es werden die Grundlagen des Auslaugverhaltens dargestellt. Im Anschluß daran wird ein Überblick über eine Auswahl verschiedener derzeit angewandter Auslaugverfahren und die unterschiedlichen Möglichkeiten ihrer Auswertung gegeben.

Der darauf folgende experimentelle Teil der Arbeit beginnt mit der Darstellung verwendeter Materialien und Methoden, an die die Dokumentation und Diskussion der Ergebnisse anschließt. Durch einen systematischen Vergleich bekannter Verfahren wird der Einfluß der Prüftechnik auf das Auslaugverhalten ermittelt. Dazu werden in einem umfangreichen Versuchsprogramm Reststoffe nach verschiedenen, zur Zeit in Deutschland angewendeten oder diskutierten Prüfverfahren eluiert. Dabei wird die Prüftechnik so variiert, daß der Einfluß verschiedener Randbedingungen auf den Stoffaustrag beurteilt werden kann.

In einer systematischen Gegenüberstellung der Ergebnisse wird untersucht, ob und wie weit die auf unterschiedliche Weise gewonnenen Parameter zur Beschreibung des Auslaugverhaltens vergleichbar sind. Werden Abhängigkeiten gefunden und deren Übertragbarkeit nachgewiesen, so ermöglicht dies eine Bewertung bereits vorliegender Ergebnisse anderer Auslauguntersuchungen. Der Schwerpunkt des eigenen Versuchsprogramms liegt in der Untersuchung des Auslaugverhaltens von Reststoffen mit dem Ziel der Abschätzung der langfristig von der Deponie zu erwartenden Emissionen. Die Anwendung einer geeigneten Versuchstechnik auf verschiedene abgebundene Reststoffe wird erprobt, Randbedingungen werden variiert, und die Reproduzierbarkeit der Versuche mit Hilfe statistischer Auswertungen beurteilt. Die Übertragbarkeit auf einen Langzeitversuch verfestigter MVA-Rückstände wird geprüft, und schließlich werden Empfehlungen für die Anwendung des neuen Testverfahrens auf abgebundene Reststoffe der Rauchgasreinigung erarbeitet.

2 RESTSTOFFE AUS DER RAUCHGASREINIGUNG

2.1 Rauchgasreinigungssysteme und erzeugte Reststoffe

Bei der Rauchgasreinigung von Feuerungsanlagen entstehen, in Abhängigkeit von der Feuerungsart und vom Rauchgasreinigungssystem, unterschiedliche feste oder auch flüssige Reststoffe. Einen Überblick darüber gibt in Bild 1 die Zusammenstellung von GRUBER (GRUBER et al. 1989), die sich zwar auf Steinkohlenfeuerungen bezieht, grundsätzlich aber auch auf Braunkohlenkraftwerke und Müllverbrennungsanlagen übertragbar ist.



<u>Bild 1</u>: Rauchgasreinigungssysteme und deren Reststoffe im GFAVO-Bereich in Baden-Württemberg (nach GRUBER et al. 1989)

In den letzten Jahren wurden weitere Rauchgasreinigungsverfahren oder nachgeschaltete Verfahren zur Rückstandsbehandlung entwickelt, durch die die entstehenden Reststoffe minimiert oder qualitativ verbessert werden. Beispielhaft dafür stehen abwasserlose Rauchgasreinigungssysteme, wie sie unter anderem bei der Sondermüllverbrennungsanlage Biebesheim angewendet werden (ERBACH 1988, ERBACH/SCHÖNER 1989). In mehreren Varianten ist das 3R-Verfahren -Rauchgasreinigung mit Rückstandsbehandlung - in der Anwendung oder Entwicklung (HORCH et al. 1988, VOGG et al. 1989, VEHLOW et al. 1989). Neben dem Waschen der Flugstäube aus Müllverbrennungsanlagen (STUBENVOLL 1989) werden zunehmend Verfahren angeboten, in denen die Verbrennungsrückstände aufgeschmolzen bzw. gesintert werden. Die Grundlagen dieser Verfahren werden von FAULSTICH dargestellt (FAULSTICH 1989, siehe auch KAUTZ/EICKELMANN 1989, KLEIN/TSCHESCHLOK 1989, HIRTH et al. 1989, FU-JIMOTO et al. 1989, SCHUG/HORCH 1989, MAYER-SCHWINNING et al. 1989, MOTO-MURA et al. 1989, FREIMANN/STAUDINGER 1989).

Im folgenden werden die bei den verschiedenen Rauchgasreinigungssystemen entstehenden Reststoffe - mit Ausnahme der eben genannten speziellen Verfahren - einzeln dargestellt.

2.2 Reststoffe aus der Entstaubung

Zur Verminderung staubförmiger Emissionen werden in Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen und Industriebetrieben Rauchgasentstaubungsanlagen eingesetzt. Man unterscheidet dabei zwischen Massenkraftabscheidern (Zyklonabscheider), Naßabscheidern, Gewebefiltern und Elektrofiltern, wobei Zyklonabscheider wegen ihres geringen Abscheidegrades überwiegend in Kleinbetrieben eingesetzt werden (WITZEL 1989).

Die abgeschiedenen Filterstäube bestehen aus feinkörnigen, kugeligen Partikeln mit hoher spezifischer Oberfläche im Bereich von 2.000 - 6.000 cm²/g und haben puzzolanische - latent hydraulische - Eigenschaften. Die Korngrößenverteilung der Flugasche liegt im Bereich von Zement oder auch darunter (DIEROFF 1989).

Hauptbestandteile der Kohleflugaschen sind Aluminium-Silicium-Sauerstoff-Verbindungen, daneben sind geringe Anteile an Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Titan festzustellen (WITZEL 1989). In der Matrix der Glasteilchen können kristalline Verbindungen vorkommen, Spurenelemente und Schwermetalle werden überwiegend darin eingebunden (HOLZAPFEL 1988). Im Vergleich zu der Zusammensetzung natürlicher Böden ist bei Kohleflugaschen eine höhere Konzentration an Schwefel (Sulfate), Calcium, Strontium, Bor, Molybdän und Selen festzustellen (WITZEL 1989). Der Unterschied zwischen Steinkohlen- und Braunkohlenflugaschen besteht im wesentlichen in dem höheren Gehalt leichtlöslicher Sulfate und den größeren Schwankungen in der Zusammensetzung der Braunkohlenflugasche (WITZEL 1989).

Filterstäube aus Müllverbrennungsanlagen bestehen überwiegend aus hochaggregierten und porösen Teilchen (HOLZAPFEL 1988), und zwar aus Silikaten, Aluminiumoxiden und Calciumverbindungen (PLÜSS/MADSEN 1990). Fast alle Partikel enthalten höhere Anteile von Spurenelementen oder Schwermetallen, deren Trägerverbindungen zum Teil wasserlöslich sind (HOLZAPFEL 1988). Die Korngrößenverteilung liegt im Bereich der Schluff- und Sandfraktion (BRASSER et al. 1989).

2.3 Reststoffe aus der Entschwefelung

2.3.1 Produkt aus dem Trockenadditivverfahren (TAV)

Die Wirkungsweise der trockenen Rauchgasreinigungsverfahren, zu denen das Trockenadditivverfahren zählt, beruht auf der Tatsache, daß die meisten im Rauchgas enthaltenen Schadstoffe wie Säuren reagieren (PLÜSS/MADSEN 1990). Daher wird bei Temperaturen von 800 - 1.100°C ein Neutralisationsprodukt (Calciumverbindungen Portlandit, Ca(OH)₂, oder Calcit, CaCO₃) trocken eingedüst. Dieses Neutralisationsprodukt verbindet sich mit Schwefeldioxid (SO₂) zu Sulfit und erhöht den natürlichen Einbindungsgrad von SO₂ in der Asche.

Der entstehende trockene Reststoff ist eine Mischung aus reiner Flugasche und Entschwefelungsprodukt, je nach Additiv im Verhältnis 20 : 80 bis zu 50 : 50. Bei geringem Ascheanteil bzw. bei der Verwendung stark aufgemahlenen Portlandits weist die Korngrößenverteilung des Reststoffes hohe Anteile kleinerer Fraktionen auf. Die spezifische Oberfläche des Reststoffes schwankt, je nach Zusammensetzung, zwischen 2.000 und 5.000 cm²/g.

Bei Zugabe von Wasser reagiert der Reststoff aufgrund des hohen Gehaltes an freiem Calciumoxid stark exotherm. Die Löschreaktion bewirkt eine Wärmeentwicklung und Bildung von Ca(OH)₂. Der Erhärtungsprozeß beruht zum Teil auf puzzolanischen Reaktionen. Aus Portlandit, Alumosilikaten und Calciumsulfathydrat entsteht in einer zweiten Stufe ein Calciumaluminatsulfat (MINISTERIUM FÜR UMWELT 1988).

2.3.2 Produkt aus dem Sprühabsorptionsverfahren (SAV)

Bei dem Sprühabsorptionsverfahren, das zu den Quasi-Trockenverfahren gehört, reagieren die im Rauchgas enthaltenen Verbindungen (Schwefeldioxid (SO₂), Sulfit (SO₃), Salzsäure (HCl), Flußsäure (HF)) mit einer Suspension, die in den Wäscher eingesprüht wird. Diese Suspension besteht aus Calciumhydroxid, Wasser und einem Teil des anfallenden trockenen Reststoffes.

Der Reststoff setzt sich hier aus bis zu 80% Flugasche sowie Entschwefelungsanteil zusammen, der hauptsächlich aus Calciumsulfit-Halbhydrat besteht. In geringeren Anteilen enthält er daneben Portlandit, Calcit, Gips, Chlorid und Hydrophilit.

Da diese Calcium-Salze einen kleineren Korndurchmesser haben als die Flugaschepartikel, weist die Korngrößenverteilung des Reststoffes einen umso größeren Anteil kleinerer Fraktionen auf, je höher der Entschwefelungsanteil ist. Die spezifische Oberfläche des Reststoffes beträgt etwa $2.000 - 2.500 \text{ cm}^2/\text{g}.$

Beim Anmischen mit Wasser reagieren Portlandit und glasartige Flugascheanteile puzzolanisch. Calciumsulfit wird mit Tricalciumaluminat umgesetzt, verhält sich wie Gips und liegt im ausgehärteten Produkt als Monosulfit vor (MINISTERIUM FÜR UMWELT 1988).

2.3.3 Aschen aus der Wirbelschichtfeuerung

Die Entschwefelung erfolgt bei diesem Feuerungssystem durch Zugabe trockener Additive, meist Kalkstein. Brennstoff und Kalkstein werden aufgemahlen und der zirkulierenden Feststoffmenge zugegeben (MINISTERIUM FÜR UMWELT 1988). Die Flug- und Bettaschen enthalten etwa 25-75 Gew.-% Asche, der Rest besteht aus den Reaktionsprodukten der Entschwefelung. Hauptbestandteile der Aschen sind Tone und Glimmer, der glasige Anteil ist groß. Der Entschwefelungsanteil besteht vor allem aus Anhydrit, freiem Calciumoxid und Calcit. Infolge der Anreicherung des Feinanteils in der Flugasche beträgt deren spezifische Oberfläche 6.000 - 17.000 cm²/g. Die puzzolanischen Eigenschaften beruhen hier, anders als bei der Steinkohlenflugasche, auf Oberflächenreaktionen der gittergestörten Tonminerale (WINKLER et al. 1988).

2.3.4 Rückstände bei der Kalkwäsche (Naßverfahren)

Bei der Kalkwäsche werden die sauren Gase SO₂, SO₃, HCl und HF in einer mit Branntkalk, Kalkhydrat oder Kalksteinmehl versetzten Waschflüssigkeit absorbiert. Die schwefelhaltigen Absorptionsprodukte werden zu Sulfat oxidiert, die Suspension wird mit Kalkstein neutralisiert, Gips kristallisiert und wird aus der Lauge abgetrennt. Bei diesem Verfahren fallen als Reststoffe REA-Gips, REA-Abwasser sowie REA-Abwasseraufbereitungsrückstand (RAA-Rückstand) an (MINISTERIUM FÜR UMWELT 1988).

In einem modifizierten Verfahren kann zum Neutralisieren statt Kalk Natronlauge verwendet werden. Dabei entsteht als Reaktionsprodukt Natriumsulfat, das als Salz verwertbar ist (DIEROFF 1989).

REA-Gips aus Steinkohlenfeuerungen hat die gleiche chemische und mineralogische Zusammensetzung wie Naturgips, unterscheidet sich jedoch davon in Kristallform und -größe (WINKLER et al. 1988). Er besteht zu 95% aus Calciumsulfat-Dihydrat und kann aufgrund seiner Qualität nahezu in der gesamten entstehenden Menge von der Baustoffindustrie verwendet werden (WITZEL 1989).

REA-Gips aus Braunkohlenkraftwerken dagegen erfüllt die Mindestanforderungen der Gipsindustrie nicht (WITZEL 1989). REA-Abwasseraufbereitungsrückstand ist sehr heterogen zusammengesetzt. Er besteht überwiegend aus Calciumsulfat, -chlorid und -fluorid und den ausgefällten Hauptelementen Aluminium, Silicium, Eisen, Mangan sowie Spurenelementen in geringem Anteil (WINKLER et al. 1988).

2.3.5 Ammoniumsulfat

Bei der Ammoniakwäsche reagieren die Rauchgaskomponenten SO₂, HCl und HF mit Ammoniak in Lösung zu den entsprechenden Ammoniumverbindungen (MINISTERIUM FÜR UMWELT 1988). Als Reststoff fällt kristallines Ammoniumsulfat an, das Spuren von Ammoniumhalogeniden enthält (WINKLER et al. 1988).

2.4 Entstehende Reststoffmengen und deren Verwertung

Die Verbände der Elektrizitätswirtschaft haben 1988 anfallende und verwertbare Aschemengen aus Kohlekraftwerken gegenübergestellt (VDEW/VGB 1988). Von den jährlich etwa 3,2 Millionen Tonnen Steinkohlenflugaschen wird ein erheblicher Teil verwertet, von den rund 4,9 Millionen Tonnen Braunkohlenflugaschen jedoch praktisch nichts (Bild 2). Wirbelschichtaschen, die 1985/86 in der Größenordnung von 0,1 Millionen t/a anfielen, werden zur Zeit fast vollständig abgelagert (VDEW/VGB 1988).



<u>Bild 2:</u> Jährliche verwertete bzw. deponierte Reststoffmengen aus der Rauchgasreinigung von Kohlekraftwerken in Deutschland (nach VDEW/VGB 1988, PIETRZENIUK 1988, BAMBAUER et al. 1988) Angaben über Reststoffmengen aus der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen (Hausmüll und Sonderabfall), die zur Zeit nahezu vollständig deponiert werden, enthält Bild 3.



<u>Bild 3:</u> Jährliche Reststoffmengen aus der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen in Deutschland (nach BRASSER et al. 1989)

Vielfach wird versucht, die entstehenden Reststoffe als *Sekundärbaustoffe* in unterschiedlichsten Anwendungsbereichen einzusetzen (Bild 4). Dadurch können natürliche Rohstoffquellen geschont und gleichzeitig Deponiekapazitäten eingespart werden. Häufig verhindert jedoch die stoffliche Zusammensetzung eine Verwertung, oder es fallen größere Mengen an, als verwertet werden können. Auch bestehen bei den potentiellen Abnehmern der Produkte Vorbehalte gegenüber dem Einsatz von Reststoffen. Daher läßt sich eine Deponierung großer Mengen nicht vermeiden. Allein für Baden-Württemberg wird bis 1995 ein Deponiemindestbedarf hierfür von rund 1 Mio. m³ erwartet (GRUBER et al. 1989).

Ent- Reststoff sorgungs- möglichkeiten	Steinkohlen- flugasche	Wirbelschicht- feuerungs- asche	TAV- Produkt	SAV- Produkt	REA-Gips	Ammo- nium- sulfat
Gipsindustrie	Füllstoff U				Baugipse/ Gipspl.; Gips- spanplatten S Bergbau- mörtel U/S	
Zementindustrie	Rohstoff Zumahlstoff S			technischer AnhydritU	Zumahlstoff (Erstarrungs- regler) S	
Beton- und Baustoffindustrie	Zusatzstoff Leichtzuschlag S	Zusatzstoff für Gasbeton S	Zusatzstoff Gasbeton und Kalk- sandsteine U	Füllstoff für Bau- steine U	Zusatzstoff für Gasbeton S	
Straßen- und Wegebau	Füller S Zusatzstoff S Boden U/S		Boden U/S		Zuschlagstoff U	
Landschaftsbau	Verfüllmaterial U	Verfüllmaterial U	Verfüllma- terial U/S	Zuschlag- stoff U		
Bergbau	Zusatzstoff (Mörtel) U/S	Verfüllmaterial U		Zusatzstoff für Mörtel U	Blasversatz U	
Dünger		Boden- verbesserer U			Boden- verbesserer U	Dün- ger S
industrielle Produktions- prozesse	chem. Industrie (Adsorptions- mittel) Wert- stoffgewinnung U		Neutralisa- tion von Schlämmen U/S	chem. Industrie (SO ₂ - Reichgas)U		
Deponie	die Beseitigung ist für alle Reststoffe technisch möglich, für RAA-Rückstand erforderlich					

S = Stand der Technik; U = Untersuchung bzw. Entwicklung; U/S = Eignung nachgewiesen, Einzelanwendung

Bild 4: Reststoffe und deren Entsorgungsmöglichkeiten (nach GRUBER et al. 1989)

Die vorwiegend auf Monodeponien zu verbringenden Reststoffe sind vorab auf ihr langfristiges Verhalten zu analysieren. Emissionen, die vor allem über das Sickerwasser zu erwarten sind, müssen prognostiziert werden. Dazu sind geeignete Auslauguntersuchungen durchzuführen, mit deren Ergebnissen abgeschätzt werden kann, in welcher Menge und mit welchem zeitlichen Ablauf die enthaltenen Schadstoffe ausgetragen werden können.

Die eigenen Untersuchungen zur Abschätzung des langfristigen Stoffaustrags wurden daher an Rauchgasreinigungsrückständen durchgeführt, die in großen Mengen anfallen und aufgrund ihrer

3 SCHADSTOFFAUSTRAG DURCH AUSLAUGUNG

3.1 Grundlagen des Auslaugprozesses

3.1.1 Darstellung der Auslaugvorgänge

Bei deponierten Abfällen ist es oft nicht auszuschließen, daß der Abfall mit einem Auslaugmedium - Niederschlag, Oberflächen- oder Grundwasser - in Berührung kommt, und dabei Stoffe aus dem Abfall gelöst werden. Da der hydrologische Kreislauf (Bild 5) ein geschlossenes System aus Atmosphäre, Oberflächenwasser und Grundwasser darstellt, in dem das Wasser kontinuierlich zirkuliert, hat die Auslaugung fester Abfälle und der damit verbundene Transport gelöster Abfallbestandteile weitreichende, beeinträchtigende Auswirkungen auf die Qualität der Umwelt.



Bild 5: Schema des hydrologischen Kreislaufes (nach ENVIRONMENT CANADA 1990)

Eine Auslaugung tritt auf, wenn Schadstoffe eines Abfalls mit einem Auslaugmedium in Kontakt kommen. Die Art des Kontaktes hängt von den physikalischen Eigenschaften des deponierten Abfalls - z. B. Wassergehalt, Porosität, Homogenität, Wasserdurchlässigkeit - und den Eigenschaften des den Abfall umgebenden Materials bzw. den technischen Randbedingungen der Deponie ab. Der Kontakt mit dem Auslaugmedium kann durch Umströmung oder Durchströmung des Abfalls entstehen oder auch durch eine komplexe Kombination von beidem. Ist der Abfall deutlich undurchlässiger als das umgebende Material, so wird das Wasser in der Regel den Abfall umströmen, sind die Verhältnisse umgekehrt, wird es durch ihn hindurchfließen. Zusammen mit der Wasserdurchlässigkeit der Stoffe ist der vorhandene hydraulische Gradient wichtig für die Menge der dem Auslaugmedium verfügbaren Schadstoffe.

Die Auslaugung umfaßt sowohl die physikalischen und chemischen Reaktionen, die einen Schadstoff mobilisieren, als auch die Transportmechanismen, die den Stoff aus dem Abfall austragen.

Durch die Auslaugung wird in einem feuchten Abfall das zumindest annähernd bestehende chemische Gleichgewicht zwischen den einzelnen Phasen gestört. Im trockenen Abfall werden durch die Durchfeuchtung leicht lösliche oder desorbierbare Stoffe mobilisiert und ausgetragen. Durch den Transport der Schadstoffe aus Abfall heraus (Emission) kann die Umwelt beeinträchtigt werden (ENVIRONMENT CANADA 1990).

3.1.2 Mechanismen des Schadstofftransports

Die Auslaugung von Stoffen aus einer festen Matrix ist von verschiedenen Mechanismen abhängig (KONIKOW/BREDEHOEFT 1978; MINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG 1983; LÖWEN-BACH 1978; KORTE 1987; ENVIRONMENT CANADA 1990):

- von der Ausspülung durch den Eluenten (konvektiver Transport)
- von den Adsorptionseigenschaften der festen Matrix (Sorption/Desorption)
- von möglichen chemischen Abbau- und Reaktionsvorgängen (Lösung/Fällung)
- von physikalisch-chemischen Diffusionsvorgängen
- von geometrischen Dispersionsvorgängen

Bei intensiver Um- oder Durchströmung eines Abfalls ist der konvektive Transport die wesentliche Komponente für den Stoffaustrag. Die Schadstoffe werden in Richtung und mit der Strömungsgeschwindigkeit des Eluenten aus dem Deponiekörper ausgespült. Der konvektive Transport wird zeitlich verzögert, wenn Schadstoffe durch Adsorption an die Feststoffmatrix gebunden werden; hier stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen gelöster und adsorbierter Phase, eine temperaturabhängige Adsorptionsisotherme, ein. Adsorbierte Schadstoffteilchen gehen aus diesem Zustand erst dann wieder in Lösung, wenn die umgebende Konzentration geringer geworden ist. Wird dagegen der Abfall einem nicht fließenden Auslaugmedium ausgesetzt, so kann die Auslaugung durch **molekulare Diffusion** erfolgen. Diese beschreibt das Bestreben einer Flüssigkeit, mit einem Konzentrationsgefälle einen Konzentrationsausgleich zu schaffen, indem sich Lösungsstoffe in Richtung der geringeren Konzentration und Lösungsmittelmoleküle in umgekehrter Richtung bewegen. Die Menge der diffundierenden Teilchen hängt von der Kontaktfläche, dem Konzentrationsgradienten und der Temperatur ab und wird durch den Diffusionskoeffizienten ausgedrückt. Bei größeren Durchströmungsgeschwindigkeiten kann der Anteil der Diffusion vernachlässigt werden.

In wesentlich geringerem Umfang wird die Auslaugung von Schadstoffen durch die hydrodynamische Dispersion beeinflußt. Wechselwirkungen zwischen Eluent und fester Matrix verursachen bei der Durchströmung Unterschiede in der Geschwindigkeitsverteilung. In einer Pore ist die Fließgeschwindigkeit am Rand geringer als in der Mitte; in großen Poren ist sie größer als in kleinen. Durch unregelmäßige Porenstruktur weicht die Fließrichtung einzelner Stromfäden von der Durchströmungsrichtung ab.

Die Entstehung von Sickerwasser unter natürlichen Bedingungen ist, ebenso wie die Eluatgewinnung im Laborversuch, ein sehr komplexer Vorgang. Die Wechselwirkungen zwischen dem in sich schon inhomogenen Feststoff und dem ebenfalls sich verändernden Lösungsmittel sind nur sehr schwer zu erfassen (LÖWENBACH 1978).

3.1.3 Wechselwirkung Eluatkonzentration/Schadstoffkonzentration

Zur Beschreibung im Auslaugversuch möglicher Wechselwirkungen von Feststoff und Lösungsmittel kann versucht werden, Sorptions-Isothermen zum Vergleich heranzuziehen (WIENBERG et al. 1990). Die verschiedenen Isothermen dienen dazu, bei Sorptionsuntersuchungen das Gleichgewicht von in Lösung befindlichen und an den Feststoff sorbierten Stoffmengenanteilen bei einer gegebenen Temperatur zu erfassen. Im wesentlichen können folgende Isothermen beobachtet werden (Bild 6):

- Die lineare HENRY-Sorptions-Isotherme wurde aus den Gasgesetzen abgeleitet und gilt f
 ür sehr kleine Konzentrationen (MATTHESS 1990). Bei leicht wasserlöslichen Stoffen oder zwei nicht mischbaren Fl
 üssigkeiten ist die L
 ösungskonzentration im Eluat proportional der Feststoffkonzentration in der Matrix (Fall a). Die lineare Zunahme kann auch bei der Adsorption/Desorption organischer Stoffe aus einem verfestigtem Reststoff auftreten (WIENBERG et al. 1990).
- 2. Bei der Sorption von Stoffen relativ hoher Konzentration wird häufig mit zunehmender Feststoffkonzentration eine exponentielle Zunahme der Eluatkonzentrationen beobachtet.

Dieses Sorptionsverhalten kann durch die empirisch gewonnene FREUNDLICH-Isotherme dargestellt werden (Fall b) (WIENBERG et al. 1990).

- 3. Bei begrenzter Anzahl von Bindungsplätzen, wie z.B. beim Kationenaustausch, findet über die Kationenaustauschkapazität hinaus keine Sorption statt. Der an dem Feststoff sorbierte Anteil nähert sich bei dieser Beziehung mit zunehmender Konzentration asymptotisch dem Maximalwert (Fall c) (WIENBERG et al. 1990). Dieses Verhalten kann durch die LANG-MUIR-Isotherme, die ebenfalls aus den Gasgesetzen abgeleitet ist, beschrieben werden (MATTHESS 1990).
- 4. Bei schwer löslichen Stoffen, z.B. Schwermetallen in zementgebundenen Verfestigungsprodukten mit hohem pH-Gehalt in der Lösung, ist die Eluatkonzentration unabhängig von der Stoffkonzentration im Feststoff (Fall d) (WIENBERG et al. 1990).



Bild 6: Sorptionsisothermen

a: HENRY-Isotherme; b: FREUNDLICH-Isotherme; c: LANGMUIR-Isotherme; d: Fällungs/Auflösungsbeziehung

(nach WIENBERG et al. 1990)

Die Desorptions-Isothermen weichen oft von den Sorptions-Isothermen ab, da viele Sorptionsprozesse nur teilweise reversibel sind. Die komplexen Wechselwirkungen zwischen Porenlösung und Feststoffen können zwar beschrieben werden, aber die einzelnen Vorgänge werden in den seltensten Fällen vollständig erfaßt. Eine Übereinstimmung der Meßergebnisse mit einer der genannten Isothermen bedeutet nicht notwendigerweise, daß die Voraussetzungen des zugehörigen Modells auch erfüllt sind (MATTHESS 1990).

Die skizzierten Sorptions/Desorptionsvorgänge stellen nur einen Teil der möglichen Abläufe dar. Derzeit ist kein Modell bekannt, das dazu geeignet ist, die vielfältigen Mechanismen der Auslaugprozesse in ihrer Wechselwirkung vollständig zu erfassen und mathematisch zu beschreiben. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, zumindest die in den einzelnen Versuchen ausgelösten Einzelreaktionen zu erkennen, zu analysieren und die Ergebnisse entsprechend zu bewerten. Die Festlegung der maßgebenden Grenzwerte spielt dabei eine entscheidende Rolle. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf eine Grenzwertdiskussion verzichtet, da es vorrangig darum geht, aus den Ergebnissen von Labor-Auslaugversuchen eine Grundlage für die Ableitung qualitativer und quantitativer Prognosen der Emissionen aus abgebundenen Reststoffen über die Zeit der Deponierung zu schaffen.

3.2 Laborversuche zur Ermittlung des Auslaugverhaltens

3.2.1 Überblick über verschiedene Versuchstechniken

3.2.1.1 Allgemeines

Zielsetzungen, deretwegen Auslaugversuche durchgeführt werden, sind (ENVIRONMENT CA-NADA 1990):

- a) Identifikation auslaugbarer Bestandteile
- b) Klassifikation von Abfällen (Deponieklasseneinteilung)
- c) Beurteilung von Prozeßmodifikationen bei der Abfallerzeugung
- d) Vergleich von Abfallbehandlungsverfahren
- e) Qualitätskontrolle in der Abfallbehandlung
- f) Erzeugung typischer Eluate zur Entwicklung von Sickerwasserbehandlungssystemen
- g) Abschätzung der in-situ-Konzentrationen
- h) Quantifizierung der Parameter für die Verwendung in Transportmodellen
- i) Abschätzung des Gefährdungspotentials der Deponie für die Umwelt

Für die meisten dieser Aufgabenstellungen (a-f) werden Auslaugversuche durchgeführt, um die Konzentration in oder die Freisetzung der Bestandteile aus einem festen Abfall unter bestimmten Testbedingungen zu ermitteln. Bei den drei letztgenannten Zielen wird ein Auslaugtest durchgeführt, um Informationen über die Stofffreisetzung unter Bedingungen zu bestimmen, die der jeweiligen Deponiesituation stärker angenähert sind. Diese Informationen können dann auch in mathematischen Modellen verwendet werden, um die Langzeitauslaugung vorherzusagen.

Die verschiedenen Auslaugversuche können folgendermaßen systematisiert werden (MCLELLAN/COTE 1989, dargestellt in WIENBERG et al. 1990):

Statische Tests (Gleichgewichtstests):	 Schütteltest
	Standtest
	Sequentielle Extraktion
Dynamische Tests (Lösungserneuerung):	• Flaschentest (batch-test)
	a) geschüttelt
	b) nicht geschüttelt
	(Diffusionstest)
	Säulentest/Lysimetertest
Sonstige Tests:	 Soxhlet - Extraktion
2	 Sättigungstest (Feststofferneuerung)

Alternativ dazu ist eine Unterscheidung nach der Versuchstechnik üblich, wie sie auch in dieser Arbeit vorgenommen wird:

Flaschentests	 statisch dynamisch
Säulentests	 statisch dynamisch
Sonstige	 Soxhlet - Extraktion Standtests

Eine der wichtigsten und meistdiskutierten Variablen im Auslaugtest ist die zu verwendende Prüfflüssigkeit. Im Anschluß an die kurze Darstellung verschiedener Versuchstechniken wird in Kapitel 3.2.1.5 auf dieses Problem gesondert eingegangen.

3.2.1.2 Flaschentests

Bei den Flaschentests handelt es sich um Schnelltests, bei denen das zu untersuchende Material entweder als Block oder als Körnung bzw. Pulver in einen Behälter gegeben und unter Schütteln, Drehen oder Rühren einer Flüssigkeit (Eluent) ausgesetzt wird (N.N. 1987). Die nach Versuchsende mit ausgelaugten Stoffen angereicherte Flüssigkeit (Eluat) wird untersucht. Diese Tests können statisch oder dynamisch ausgeführt werden.

Bei einem statischen oder Sättigungstest wird eine Auslaugung (Elution) des Feststoffes in einer definierten kleinen Menge Wasser über einen relativ langen Zeitraum ohne Austausch des Eluenten durchgeführt (THIES 1986). Das Ziel besteht darin, die maximale Konzentration, die Sättigung im Eluat zu erhalten. Dazu ist es auch möglich, unter Beibehaltung des Eluenten den Feststoff nach einer gewissen Zeit zu ersetzen. Der Zeitraum der Elution ist so zu wählen, daß sich ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration der Probe und der Lösung einstellt. Das Ergebnis einer statischen Elution ist jeweils ein einzelner Wert für jeden zu analysierenden Parameter.

Bei einem dynamischen Test wird nach definierten Zeiträumen das Eluat entfernt und frische Auslaugflüssigkeit zugegeben (THIES 1986). Es wird der durch den Eluenten maximal auslaugbare Anteil über einen längeren Zeitraum ermittelt und damit das Verhalten der Probe gegen fließendes Wasser simuliert. Das Ergebnis ist eine Reihe von Werten (je nach Anzahl der Elutionen) für jeden zu analysierenden Parameter. Mit diesen Werten ist es möglich, die Auslaugbarkeit bestimmter Stoffe qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Außerdem kann damit eine Aussage darüber gemacht werden, ob die Probe unter dem Angriff der Auslaugflüssigkeit stabil bleibt.

Die verschiedenen Flaschentests unterscheiden sich durch (siehe Bild 8a, b in Abschnitt 3.2.2):

- die Probenvorbereitung: keine (kompakter Probekörper), zerkleinert, zermahlen
- die Prüfflüssigkeit: aqua dest., deionisiert, pH-4, CO2-gesättigt, synthetisches Sickerwasser
- das Verhältnis Flüssigkeit/Feststoff: "Bettungsvolumen" 40:1
- die Bewegungstechnik: Schütteln, Rühren, Schwenken, Über-Kopf-Drehen
- die Versuchsdauer: 30 Minuten 48 Tage
- die Art der Elution: statisch dynamisch
- die Analysenvorbereitung: Eluat zentrifugiert und gefiltert nicht gefiltert
- die Temperatur

Der Vorteil der Flaschentest beruht auf der einfachen Versuchsdurchführung (FISHER 1979) und der guten Reproduzierbarkeit (V. AMMON/DIETZ 1981, zusammengefaßt in FRIEGE et al. 1990). Der Nachteil besteht in der geringen Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Deponieverhältnisse, die vor allem durch die hohen Wasser/Feststoffverhältnisse verursacht wird. Weder durch Filtration feinster Feststoffpartikel des Eluates noch durch den Verzicht darauf kann die Auslaugung realistisch erfaßt werden, ebensowenig sind die pH/E_H-Bedingungen des Versuches auf die Deponie übertragbar (FRIEGE et al. 1990).

3.2.1.3 Sonstige Tests

Hierzu zählen Versuche, die sich vom Aufbau her von den Flaschen- und von den Säulentests unterscheiden, wie zum Beispiel der Schweizer BUS-Test (vgl. Abschnitt 4.6.2). Es handelt sich hauptsächlich um verschiedene Versuche zum diffusionskontrollierten Stoffaustrag (Standtests) oder verschiedene Varianten der Soxhlet - Elution. Einige Verfahren sind in Bild & skizziert. Die Unterscheidungsmerkmale entsprechen den im vorigen Abschnitt genannten, zusätzlich bestehen erhebliche Unterschiede im Versuchsaufbau.

3.2.1.4 Säulentests

Bei den Säulentests handelt es sich um Langzeittests, bei denen die Probe in eine Säule eingebaut wird und von der aufgegebenen Auslaugflüssigkeit durch- oder umströmt wird. Der Durchfluß kann mittels eines Absperrhahnes geregelt werden. Diese Versuche können statisch oder dynamisch gefahren werden. Durch Kreislaufführung der Flüssigkeit können statische, durch Erneuerung der Flüssigkeit dynamische Tests durchgeführt werden.

Die verschiedenen Säulentests unterscheiden sich durch (siehe Bild 8d in Abschnitt 3.2.2):

- die Probenvorbereitung: keine (kompakter Probekörper), zerkleinert, zermahlen
- die Probengröße, bzw. das Gewicht der Probe: Höhe 35 1.300 mm, Durchmesser 30 80 mm; Masse 100 g 12 kg
- die Prüfflüssigkeit: aqua dest., pH-4, synthetisches Sickerwasser
- den Probeneinbau: Probe umströmt durchströmt (von oben von unten)
- den Strömungsdruck: ohne zusätzlichen Druck bis zu 2 bar
- das Verhältnis Feststoff/Flüssigkeit: 1:200 2:1
- die Versuchsdauer: 2 Wochen 26 Wochen
- die Art der Elution: statisch dynamisch
- die Analysenvorbereitung: Eluat gefiltert nicht gefiltert
- die Temperatur

Säulentests sind zwar besser als Flaschentests geeignet, Deponiebedingungen zu simulieren, weisen jedoch erhebliche andere Nachteile auf. Vorteilhaft ist, daß die physikalischen Eigenschaften der Abfälle berücksichtigt werden (FISHER 1979), und der Kontakt Abfall-Eluent ebenso simuliert wird wie die langsame Durchsickerung. Die kontinuierliche Auslaugung kann über lange Zeiträume modelliert werden (ANDERSON et al. 1979). Die Nachteile dieser Versuchstechnik sind (HAM et al. 1980):

- ungleichmäßiges Packen der Säulen kann zur Ausbildung bevorzugter Sickerwege führen
- Möglichkeit des verstärkten Dichtsetzens der Säulen (z.B. durch Mikroorganismen)
- Ablaufen von nicht kontrollierbaren biologischen Prozessen
- Wandeffekte
- Lange Versuchsdauer
- Probleme der Reproduzierbarkeit

3.2.1.5 Prüfflüssigkeit (Eluent)

Die Freisetzung von Schadstoffen im Auslaugtest kann von der Zusammensetzung der Prüfflüssigkeit erheblich beeinflußt werden, insbesondere bei hohen Wasser/Feststoffverhältnissen oder bei der Verwendung einer aggressiven Lösung (ENVIRONMENT CANADA 1990, FRANCIS et al. 1988, POON et al. 1985). Zu den wichtigsten chemischen Eigenschaften, die die Mobilisierung von Schadstoffen beeinflussen, zählen der pH-Wert, das Redoxpotential ($E_{\rm H}$), die Ionenstärke, vorhandene Komplexbildner und die Pufferkapazität.

Im allgemeinen wird als Prüfflüssigkeit Wasser, in-situ-Flüssigkeit oder eine chemische Lösung verwendet. In Bild 7 sind Beispiele dafür sowie Vor- und Nachteile ihrer Verwendung zusammengestellt.

Prüfflüssigkeits- typ	Verwendungszweck	Beispiele	Vorteile	Nachteile
Wasser	nicht aggressives Be- zugsmedium ohne Pufferkapazität	destilliertes, deionisiertes Wasser Leitungswasser	zuverlässiger, ein- facher Standard; der Abfall bestimmt die chemische Um- gebung	Fehlen einer Hin- tergrundkonzen- tration kann zur Lösung ubiquitä- rer Ionen führen (Ionenaustausch)
In-situ-Flüssigkeit (real oder synthetisch)	simuliert die spezi- fischen in-situ-Auslaug- bedingungen	Regenwasser, Grundwasser, Oberflächen-, Sicker-, Meer- wasser	bestes Modell für Feld- bedingungen; verschiedene syn- thetische Flüssig- keiten verfügbar	erfordert Total- analyse der in- situ-Fl. (um Aus- laugungsergebnis- se durch Subtrak- tion zu erhalten); Ergebnisse sind mit anderen Aus- laugstudien nicht vergleichbar; ar- beitsintensiv (Probennahme und Aufbewah- rung)
Chemische Lösung	zur Ermittlung der Metallspezifizierung und der Bindungs- formen organischer Komponenten	starke chemische Lösung (sauer, basisch, redu- zierend, oxidie- rend, komplex- bildend, lösend, usw.)	Ermöglicht Studie der Abfallchemie	Aggressiv; schwierig, Ergeb- nisse mit Feldbe- dingungen in Be- zug zu setzen

Bild 7: Übliche Prüfflüssigkeiten in Auslaugtests (nach ENVIRONMENT CANADA 1990)

3.2.2 Gegenüberstellung verschiedener Auslaugtests

In den Literaturstudien von THIES, LÖWENBACH, FRANCIS und der Kanadischen Umweltbehörde wurden eine Reihe von Auslaugverfahren zusammenfassend dargestellt (THIES 1986, LÖWENBACH 1978, FRANCIS et al. 1988, ENVIRONMENT CANADA 1990). In der folgenden Tabelle wurden einige der bekanntesten, dort zitierten sowie weitere, in Deutschland zur Zeit angewendete oder diskutierte Verfahren gegenübergestellt.

Die Tabelle wurde für die verschiedenen Versuchsarten unterteilt in

Bild 8a: statische Flaschentests Bild 8b: dynamische Flaschentests Bild 8c: sonstige Tests Bild 8d: Säulentests

Verfahren, vorschlagende Institution	Probe	Prüfflüs- sigkeit	w/m	Bewegung	Versuchsdauer, Kontaktzeit	Eluatabtrennung	Anwendungszweck	Literatur
Battelle Pacific Northwest Labora- tories	bei 4°C ge- lagert, d < 10 mm	aqua dest. angesäuert auf pH = 4,5	19 : 1	Probe mit Eluent intensiv mech- anisch verrühren	30 min	1 Std. absetzen, 30 min zentrifugie- ren bei 3500 U/min, filtrieren	Anwendung auf ver- festigten, mit Kepone verunreinigten Schlamm	MC NEESE et al. 1979
D 3987, ASTM	m _f = 700 g	aqua dest., deionisiert	4:1	um eine zentrale Achse mit 29 U/min drehend	48 Std.	filtrieren 0,45 μm	Schnelltest für feste anorganische Abfälle, simuliert nicht Feldbedingungen	ASTM 1987, ENV.CAN.1990 FRANCIS et al. 1988
DIN 38414 - S4	m _t = 100 g d < 10 mm	aqua dest.	10 : 1	drehen oder schütteln	24 Std.	filtrieren 0,45 μm	Bestimmung wasserlös- licher Stoffe aus festen, pastösen oder schlammigen Abfällen	DIN 38414, Teil 4 1984
IUCS-Test	Proctorscheiben; 5 Proben je 125 g $\pm 13 g + 1$ Probe $500 g \pm 50 g$	entsprechend in-situ- Medium	4 : 1	hin- und her schwenken um 180° geneigt	1, 2, 4, 8, 24 Std. (kleine Proben) 48 Std. (große Probe)	filtrieren 0,45 μm Membranfilter	Modellierung natürlicher Aus- laugbedingungen von Industrieabfällen	LÖWENBACH 1978
Japanese EPA Test	$d = 0.5 - 5 mm$ $\Sigma \ge 100 ml$	aqua dest., mit Probe neutralisiert auf pH = 5,8 - 6,3	10 : 1	schütteln	6 Std.	filtrieren, 20 min zentrifugieren bei 5000 U/min	Beurteilung d. Deponierung fester Abfälle, nicht in Meeresnähe	SALAS 1979, LÖWENBACH 1978
NUKEM-Modifikation des ISO 6961	20 x 20 x 80 mm	deionisiertes Wasser	V/S = 8 cm	keine	≤ 28 Tage		verfestigte Rauchgasreinigungs- rückstände	DEMMICH et al. 1988, ISO 6961-1982

Bild 8a: Statische Flaschentests

Verfahren, vorschlagende Institution	Probe	Prüfflüs- sigkeit	w/m	Bewegung	Versuchsdauer, Kontaktzeit	Eluatabtrennung	Anwendungszweck	Literatur
MPCA-Test (Minnesota Test)	d < 25,4 mm	aqua dest. deionisiert; gepuff. Essigsäure pH = 4,5	40 : 1	1 min. in Trenntrichter schütteln, dann 24 Std. stehen lassen	24 Std.	filtrieren	Beurteilung d. Deponierung industrieller Abfälle auf Monodeponien	LÖWENBACH 1978
Standard Leaching Test (SLT) der U.S. EPA, Prozedur C	m _t = 100 g d ≤ 10 mm	aqua dest.; synthetisches Sickerwasser	10 : 1 7,5 : 1 5 : 1 (2,5 : 1)	Drehen mit 2 - 3 U/min	je 24 Std., dann frischen Abfall zugeben, w/m _t herabgesetzt, wie- derholen bis pH = 5,0	filtrieren 0,45 μm	Standardtest zur Ermitt- lung maximaler Eluatkonzentrationen, kombiniert mit dyn. Flaschentest	HAM et. al. 1980
TCLP (U.S. EPA Methode 1311)	d < 9,5 mm oder Oberfläche > 3,1 cm ² /g $m_t \le 100 \text{ g}$	gepufferte Essigsäure 1) pH = 4,93 2) pH 2,88 (stark alkal. Abf.)	20 : 1	über Kopf drehend mit 30 \pm 2 U/min	18 Std.	Glasfiberfilter 0,6 - 0,8 μm	Standardtest zur Klassi- fizierung fester Abfälle, Ersatz für EP Tox	U.S. EPA 1986, FRANCIS et al. 1988
Thompson; Vicksburger Unter- suchungen, EPA	200 ml Schlamm; 200 g verfestig- te Probe	deionisiertes Wasser	4:1	heftig schütteln	30 min	20 min zentrifugie- ren bei 2500 U/min, 0,45 μm Membranfilter	Beurteilung von Verfahren zur Verfestigung anorganischer Industrieschlämme	WIEDEMANN 1982
Commonwealth of Pennsylvania	m _f = 100 g	aqua dest.	4 : 1	mit der Hand 2 min. schütteln, dann Schütteltisch	48 Std.	Feststoffe absetzen lassen und dekantieren	Verfestigte schwermetall- haltige Sonderabfälle der U.S. Army	HESS 1980

Bild 8a: Statische Flaschentests (1. Fortsetzung)

Verfahren, vorschlagende Institution	Probe	Prüfflüs- sigkeit	w/m	Bewegung	Versuchsdauer, Kontaktzeit	Eluatabtrennung	Anwendungszweck	Literatur
Washington State University	zylindrisch d = 30 mm h = 35 mm	deionisiertes Wasser	8 : 1 (Volumen- verhältnis)	keine	in nicht definierten periodischen Abstän- den 2 ml Eluat analy- sieren	keine Angabe	Chemische Einbindung von Sonderabfällen in eine Polyester- matrix	SUBRAMA- NIAN et al. 1979
VGL Verfahren Müllschlacke	$m_t = 5 g$ d < 0,5 mm	aqua dest.	20 : 1	schütteln	10 Tage	filtireren 0,45 μm	Bestimmung wasserlöslicher Bestandteile von MVA- Schlacke	GRABNER et al. 1979
EP Tox (U.S. EPA Methode 1310)	m _f = 100 g	deionisiertes Was- ser, 0,5 N Essigs. (max. 2 meq H+/g)	20 : 1	kontinuierlich	24-28 Std.	filtrieren 0,45 μm	Standardtest zur Klassi- fizierung fester Abfälle (seit 1980)	ENVIRONM. CANADA 1990
Französischer Auslaugtest, AFNOR	d < 9,5 mm m _f = 100 g	demineralisiertes Wasser	10 : 1	rollen oder schütteln	16 Std.	filtrieren 0,45 μm	Standardtest für Sonderabfälle	ENV.CAN. 1990
IRSA CNR, Italien	d ≤ 9,5 mm; Verfestigungs produkte unzerkleinert	aqua dest. 1) kont. Zugabe v. 0,5 N Essig- säure so daß pH = 5 \pm 0,2 2) CO ₂ -gesätt.	16 - 20 : 1 20 : 1	rühren	24 Std. 6 Std.	zentrifugieren oder filtrieren, Flüssiganteil aus Vor- behandlung zugeben	 Auslaugung von Abfallstoffen (Hausmüll, Sonderabfall) Auslaugung v. Stoffen f. Bauschuttdeponien 	IRSA 1986
		$pH = 5 \pm 0.2$ 2) CO ₂ -gesätt.	20 : 1	rühren	6 Std.	behandlung zugeben	 Auslaugung v. Stoffen f. Bauschuttdeponien 	

Bild 8a: Statische Flaschentests (2. Fortsetzung)

Verfahren, vorschlagende Institution	Probe	Prüfflüs- sigkeit	w/m	Bewegung	Versuchsdauer, Kontaktzeit	Eluatabtrennung	Anwendungszweck	Literatur
WRU AERE Harewell	m _t = 100 g	aqua dest.; verdünnte gepufferte Essigsäure (pH = 5)	Bettungs- volumen (w bis zur Probensätti- gung)	schütteln	2 bis 80 Std. ≤ 10 Elutionen, bis zum Erreichen des Gleichgewichtes	Vakuum- filtration	10 malige Durch- führung soll 180 Jahren Auslaugdauer unter Deponiebe- dingungen entsprechen	THIES 1986, ENV.CAN. 1990
Battelle Pacific Northwest Laboratories	bei 4°C gelagert, d < 10 mm, m _f = 70 g	aqua dest. angesäuert auf pH = 4,5	7:1	keine Angabe	Eluat nach 1, 4, 24 Std., 7, 14, 28 und 48 Tagen erneuern	keine Angabe	Anwendung auf ver- festigten, mit Kepone verunreinigten Schlamm	MC NEESE et al. 1979
EPA/JBF Scientific Corporation	20 cm lang, zylin- drisch d = 7,5 cm, 2 cm dicke Scheiben, abschneiden m _t = 100 g	aqua dest., deionisiert, Kohlensäurege- sättigt	10 : 1	langsam schwenken	60 Tage	alle 48 Std. Eluat erneuern	Langzeitauslaugverhalten verfestigter arsenhaltiger Abfälle	JOHNSON et al. 1979
Standard Leaching Test (SLT) der U.S. EPA, Prozedur R	$d \le 10 \text{ mm}$ $m_t = 100 \text{ g}$	aqua dest. oder synthetisches Sickerwasser	10 : 1	drehen mit 3,5 U/min	3 Auslaugungen je 24 Std.	filtrieren 0,45 μm	Standardtest zur Erm. max. Auslaugraten u. d. Reaktionskinetik; kombin. mit stat. Flaschentest	HAM et al. 1980
Washington State University	zylindrisch d = 30 mm h = 35 mm	deionisiertes Wasser	200 : 1 (Volumen- verhältnis)	mit 0,3-3 m/Tag fließendes Wasser	1 - 200 Tage	keine Angabe	Chemische Einbindung von Sonderabfällen in eine Polyestermatrix	SUBRAMA- NIAN et al. 1979
Monofill Waste Extraction Procedure (MWEP), U.S. EPA	d < 9,5 mm oder intakter Probekörper	aqua dest., in-situ- Medium	10 : 1	Rotations- rüttler	18 Std., 4 Elutionen	absetzen lassen und filtrieren	Auslaugung industrieller Abfälle für Monodeponien	ENVIRONM. CANADA 1990
SLT Kaskadentest, Niederlande	zerkleinern m _t = 40 g	aqua dest., Salpetersäure (pH = 4,0)	20 : 1	schütteln/ rollen	23 Std., 5 Elutionen	absetzen lassen und filtrieren 0,45 μm	Auslaugverhalten von Flug- aschen unter Feldbeding- ungen; verschiedene Tests	ENVIRONM. CANADA 1990

Bild 8b: Dynamische Flaschentests

- 24 -
| Verfahren, vorschlagende
Institution | Probe | Prüfflüs-
sigkeit | w/m | Bewegung | Versuchsdauer,
Kontaktzeit | Eluatabtrennung | Anwendungszweck | Literatur |
|---|--|--|--|--|---|--|---|---------------------------|
| B.U.SEluattest
Eidgenössisches Departe-
ment des Innern (Schweiz) | 100 - 200 g
(Vol. : Oberfl. =
$1 \text{ cm} \pm 20 \text{ % des}$
zylindrischen Probe-
körpers, geproctort) | deionisiertes
Wasser,
kohlensäure-
gesättigt,
pH = 4 - 4,5 | 10 : 1 | kontinuierlich
CO ₂ einblasen | 48 Std. | nach 24 und 24 Std.
analysieren | Abschätzung der mittel- und
langfristigen Schadstoff-
freisetzung eines gelagerten
Reststoffes | TVA
1988 |
| dynamischer Test
ANS-16.1
American Nuclear Society | Zyl.: 1/d = 0,2 - 5
min 1,d = 1 cm | demineralisiertes
Wasser | $V_{Eluent}/S_{Probe} = 10 \pm 0.2 \text{ cm}$ | nicht bewegen;
vorher Probe spülen
und Spülwasser
analysieren | Eluatwechsel nach
2, 7, 24 Std.
2, 3, 4, 5, 14,
28, 43 Tagen | umrühren; keines-
falls filtern, ohne
Filterrückstände
zu analysieren | Kurzzeitversuch für
verfestigte radioaktive
Abfälle | ANSI/
ANS-16.1
1986 |
| Soxhlet-Test
CERILH (Frankreich) | Zylinder
V = 1 cm ³ | aqua dest.
je 100 ml | 100 : 1 | im Soxhlet Apparat
eluieren | alle 20 Minuten
50 mal hintereinder | keine Angabe | verfestigte Industrie-
schlämme | WIEDEMANN
1982 |
| Soxhlet-Test
SVA (Niederlande) | m _f = 100 g,
d < 3mm | 500 ml Wasser | | | mehrfach
nacheinander
eluieren | | | WIEDEMANN
1982 |
| Kaskadentest,
Bergbauforschung,
statisch
dynamisch | $m_{f} = 100 \text{ g}$
$m_{f} = 3 \text{ x } 200 \text{ g}$ | deionisiertes
Wasser | 10/20/40/
60 : 1
10/4,29/
2,31 : 1 | Langsam um
Längsachse drehen | 24, 48, 72 Std.
Eluatwechsel nach
24, 48, 72 Std. | filtrieren | Auslaugverhalten körniger
Massengüter, parallel zum
Lysimeterversuch | FRIGGE
1988 a,b |

Bild 8c: Sonstige Tests

Verfahren, vorschlagende Institution	Probe	Prüfflüs- sigkeit	w/m	Bewegung	Versuchsdauer, Kontaktzeit	Eluatabtrennung	Anwendungszweck	Literatur
stat. Test MCC-1; U.S.Department of Energy	Oberfl. ≈ 400 mm ²	aqua dest., deionisiert, organisch filtriert; salzh. Abwasser, silikatisches Grundwasser	Vol./Oberfl. der Probe = 100 mm	nicht bewegen Testdurchführung bei 40, 70, 90°C	3, 7, 14, 28 Tage	filtrieren	 4 weitere Tests in Erprobung: 2) wie 1, aber 100 < T < 200°C 3) wie 2, aber pulverisierte Proben und konstante Bewegung 4) Säulentest, Fließgeschw. 0,001; 0,01; 0,1 ml/min. 5) Soxhlet-Test an monolitischer Probe; Apparatur aus Teflon 	STRACHAN et al. 1982

Bild 8c: Sonstige Tests (Fortsetzung)

- 26 -

Verfahren, vorschlagende Institution	Probe	Prüfflüs- sigkeit	w/m	Durchfluß- bedingungen	Versuchsdauer, Kontaktzeit	Eluatabtrennung	Anwendungszweck	Literatur
dyn. Säulentest Triaxialversuch Beckefeld, IGB-TUBS	d = 10 cm, h = 10 cm	aqua dest.	1 : 100 - 100 : 1	Durchströmungs- druck 0,1 - 1 bar (i = 10 - 100)	14 Tage - 3 Monate	filtrieren 0,45 μm	Reststoffe, aus denen sich stabile Probekör- per herstellen lassen	BECKEFELD et al. 1990
FIZ - Durchflußverfahren	Proctorzylinder d = 9.6 cm, h = 12 cm	deionisiertes Wasser	keine Angabe	Durchströmungs- druck 1 bar	24 Std.	keine Angabe	zementverfestigte Reststoffe	RECHENBERG et al. 1987
Großlysimeter DMT, Essen	$A = 2 m^2$ $h = 2 m$	Niederschlags- wasser	< 1 : 1	natürliche Durch- sickerung	1 - 3 Jahre	keine Angabe	Prüfung des Deponie- verhaltens körniger Massengüter	FRIGGE 1990
SLT, Säulentest SOSUV Niederlande	Säule h = 20 cm d = 5 cm	deionisiertes Wasser mit HNO ₃ , pH = 4	10 : 1	erzwungene Durchströmung von unten nach oben	7 Eluate in 20 Tagen	keine Angabe	Auslaugverhalten von Flugaschen unter Deponiebedingungen; verschiedene Tests	ENVIRONM. CANADA 1990
statischer Säulentest Meisch, Universität des Saarlandes	Glassäule d = 4,8 cm h = 50 cm $V \approx 750 \text{ cm}^3$ Probe: d = 1 - 2 mm, 2 - 3 mm	aqua dest.	1:2	stehendes Wasser	14 Elutionen je 24 Std.	 mal spülen vor Elution, dann jeweils aus- tauschen 	nach dem GFS-Ver- fahren verfestigte Problemschlämme	MEISCH 1985

- 27 -

Bild 8d: Säulentests

Verfahren, vorschlagende Institution	Probe	Prüfflüs- sigkeit	w/m	Bewegung	Versuchsdauer, Kontaktzeit	Eluatabtrennung	Anwendungszweck	Literatur
dynamischer Säulentest Chemfix Inc.	100 g in Chroma- tographen-Säule (40 x 600 mm) einbauen und verdichten Im unteren Teil der Säule 2,5 cm Woll- und/oder Glaswoll- schicht	aqua dest.	8:1	Sickergeschwin- digkeit ca. 1 cm ³ /min	14 Std.	je 100 cm ³ analysieren	verfestigte Abfälle	SALAS 1979
dynamischer Säulentest Meisch, Universität des Saarlandes	d = 2-3 mm	 aqua dest. 0,1 M Salz- säure 	1:2	kontinuierlicher Durchfluß (1000 ml/d)	15 Elutionen je 24 Std.	1 x spülen vor 1. Elution Analyse nach 1000 ml	nach dem GFS-Ver- fahren verfestigte Problemschlämme	MEISCH 1985
EAWAG, Schweiz	Glassäulen d = 10 cm, m _f = 50, 100, 200, 1000, 3000 g	aqua dest.	1 : 12 - 125 : 1	täglich mit 250 ml begießen	25 Tage	tägl. analysieren	Schlacken von Müll- verbrennungsanlagen	GRABNER 1979
Säulenextraktion, ASTM	Acrylsäule d = 10 cm h = 30 cm $m_f = 5000 \text{ g}$	deionisiertes Wasser (ASTM Typ IV)*	ent- sprechend in-situ- Medium	erzwungene Durchströmung von unten nach oben	1-, 2-, 4- und 8-faches Porenvolumen	evtl. filtrieren	Gewinnung wäßriger Eluate aus anorganischen, nichtmonolithischen Abfällen	ENV.CAN. 1990 *FISHER 1979

Bild 8d: Säulentests (Fortsetzung)

3.2.3 Anforderungen an ein normiertes Auslaugverfahren

Ein Auslaugverfahren, das als Standardverfahren für die Untersuchung von Verfestigungsprodukten geeignet ist, muß grundsätzlich auf die unterschiedlichsten verfestigten Reststoffe anwendbar sein. Es sollte als Ergebnis Werte liefern, die eine Abschätzung des zu erwartenden Deponieverhaltens sowohl qualitativ als auch quantitativ ermöglichen. Gleichzeitig muß das Verfahren möglichst einfach und reproduzierbar sein. Es muß leicht durchführbar sein, damit es in vielen Labors auf verschiedene anorganische Reststoffe als Routineuntersuchung angewendet werden kann und dabei jeweils gleich gute Ergebnisse liefert.

Im einzelnen sind von einem genormten Verfahren die folgenden, teilweise gegensätzlichen Anforderungen an Praktikabilität und Aussagefähigkeit zu erfüllen (THIES 1986, ANDERSON et al. 1979):

- kurze Versuchsdauer
- einfacher Versuchsaufbau
- leichte Handhabung
- reproduzierbar
- Auslaugflüssigkeit (Eluent) entspricht der auf der Deponie zu erwartenden Flüssigkeit
- Strömungsverhältnisse entsprechen Deponiebedingungen
- zeitlicher Verlauf der Auslaugung und Maximalwert bestimmbar
- Wasser/Feststoffverhältnis optimiert für die Erfordernisse der Analytik und die Simulation der Deponiebedingungen
- Bewegungstechnik sollte unbeabsichtigte Probenbeschädigung oder -zerstörung vermeiden
- einfache Eluatgewinnung bzw. Nachbehandlung (kein mehrstündiges Filtrieren)

3.2.4 Parameter zur Beschreibung des Auslaugverhaltens

3.2.4.1 Eluatkonzentration

Im Anschluß an die Elution wird bei allen Auslaugversuchen zunächst durch chemische Analysen die Stoffkonzentration relevanter Parameter im gewonnenen Eluat ermittelt. Die Ergebnisse dieser Analysen werden, meist ergänzt durch den gemessenen pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit (z. B. DIN 38 414, Teil 4), angegeben als Konzentration

$$c = \frac{M}{V_E} \quad [mg/l]$$

mit c = Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat
[mg/l]

M = ausgelaugte Stoffmenge [mg] $V_E =$ Volumen des Eluates [l]

Bei der Auswertung des BUS-Testes sind die gemessenen Eluatkonzentrationen zu normieren (TVA 1988):

$$c_{N} = \frac{(c_{1} + c_{2}) \cdot m}{2 \cdot m_{tR}} \quad [mg/l]$$

Basierend auf den ermittelten Eluatkonzentrationen unterscheidet sich die weitere Auswertung je nach Versuchstechnik erheblich. Grundsätzlich sind die im folgenden erläuterten Kennwerte berechenbar.

3.2.4.2 Ausgelaugte Stofffracht

Mit dem Volumen des Eluates und der Masse des eluierten Probekörpers kann aus der Eluatkonzentration die im Versuch ausgetragene Stofffracht berechnet werden. Bei der Auswertung dynamischer Auslaugversuche wird i. d. R. die Summe der einzelnen Frachten ermittelt und über das Verhältnis Wasser zu Feststoff oder über die Zeit dargestellt.

$$\begin{split} \sum_{i=1}^{n} A_{i} &= \sum_{i=1}^{n} \frac{c_{i} \cdot v_{Ei}}{m} \quad [mg/kg] \\ \text{mit} \quad & A_{i} &= \text{ausgelaugte Stofffracht [mg/kg]} \\ & n &= \text{Anzahl der Elutionen [-]} \\ & c &= \text{Stoffkonzentration im Eluat [mg/l]} \\ & V_{E} &= \text{Eluatvolumen [1]} \end{split}$$

m = Masse des eluierten Probekörpers [kg]

Bei der Elution von verfestigten Abfällen wird die Stofffracht i. d. R. auf die Feuchtmasse m_f bezogen. Bei der Untersuchung von Schlämmen bezieht man die Fracht wegen des sehr hohen Wassergehaltes des untersuchten Materials dagegen auf die Trockenmasse m_t (DIN 38 414, Teil 4).

Aus den im Auslaugversuch ermittelten Stofffrachten können bei bekannter bzw. abschätzbarer Sickerwassermenge, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Randbedingungen, auf der Deponie zu erwartende, austragbare Mengen relevanter Stoffe größenordnungsmäßig bestimmt werden.

Gleichzeitig können anhand dieses Parameters verschiedene Versuchstechniken, die sich vor allem bezüglich des Wasser/Feststoffverhältnisses voneinander unterscheiden, miteinander verglichen werden.

3.2.4.3 Auslaugrate

Die Auslaugrate gibt den unter den gegebenen Bedingungen durch die gewählte Prüfflüssigkeit auslaugbaren Anteil des im Ausgangsmaterial enthaltenen Stoffes an. Auch hier ist es sinnvoll, die Summen darzustellen.

$$\sum_{i=1}^{n} R = \sum_{i=1}^{n} \frac{A_i}{c_0} \cdot 100 \quad [\%]$$

mit R = Auslaugrate [%]
n = Anzahl der Elutionen [-]

$$A_i$$
 = ausgelaugte Stofffracht [mg/kg]
 c_0 = Konzentration im Feststoff vor der Elution [mg/kg]

Die Auslaugrate ist ein Maß für die Schärfe eines Testverfahrens.

3.2.4.4 Auslaugfähigkeit

Bei Auslaugversuchen, in denen die Desorption den maßgebenden Mechanismus darstellt, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den Beträgen der gelösten Stoffe und der verfügbaren Feststoffkonzentration. Die in diesen Versuchen ermittelte Auslaugrate kann durch das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen des Probekörpers dividiert und auf diese Weise normiert werden.

$$\sum_{i=1}^{n} L = \sum_{i=1}^{n} (R_i \cdot \frac{V_P}{S_P}) \quad [cm]$$

Ist das Verhältnis Oberfläche zu Volumen der Deponie bekannt, so können aus der im Versuch ermittelten Auslaugfähigkeit die in-situ zu erwartenden Sickerwasserbelastungen abgeschätzt werden.

3.2.4.5 Diffusionskoeffizient

Probekörper, die von einem Eluenten umspült werden, zu dem sie einen Konzentrationsgradienten aufweisen, werden im wesentlichen durch Diffusion eluiert (DEMMICH/MARSCHOLLEK 1988).

Die Diffusion wird in den beiden FICKschen Gesetzen mathematisch definiert (ZACHMANN 1981, WEDLER 1982, ATKINS 1988, JOST/HAUFFE 1972). Das erste FICKsche Gesetz besagt, daß die Menge einer Substanz, die pro Zeiteinheit durch eine Einheitsfläche wandert - der Massenfluß J -, proportional dem Konzentrationsgradienten an dieser Stelle ist:

$$J = -D \text{ grad } c \qquad DZW. \qquad J = -D \frac{1}{\partial x}$$

mit J = Materiestrom je Zeit und Fläche [mg/(s·cm²)]
D = Diffusionskoeffizient [cm²/s]
c = Konzentration der diffundierenden Substanz [mg/cm³]
x = Koordinate senkrecht zur Bezugsfläche [cm]

- dc

Betrachtet man die Änderung der Konzentration, die durch die Diffusion bewirkt wird, über die Zeit, so läßt sich unter Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten das 2. FICKsche Gesetz ableiten zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c = D \text{ div grad } c \qquad bzw. \qquad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

mit Δ = Laplace-Operator, für kartesische Koordinaten

$$= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Ist der Diffusionskoeffizient von der Konzentration bzw. den Lagekoordinaten abhängig, so lautet die Ableitung in der allgemeinen Form

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right)$$

$$bzw. \quad \frac{\partial c}{\partial t} = div (D \text{ grad } c)$$

Wenn D nicht explizit von der Lagekoordinate abhängt, kann man - für Diffusion in x-Richtung - schreiben

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial c^2}{\partial x^2} + \frac{\delta \Delta}{\delta \gamma} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2$$

In dieser Gleichung kann das zweite Glied auf der rechten Seite vernachlässigt werden, wenn die Konzentrationsdifferenzen hinreichend klein sind, d.h. die Änderung von D klein ist gegen D.

Bei geringen Diffusionsbeträgen kann die Form des Probekörpers vernachlässigt werden, es gilt als Näherung die Lösung dieser Differentialgleichung für ein halb - unendliches Medium (GODBEE/JOY 1974). Unter Voraussetzung einer einheitlichen Anfangskonzentration und einer Oberflächenkonzentration gleich Null kann damit die effektive Diffusion aus folgender Gleichung ermittelt werden (COTE/ISABEL 1984):

$$\left(\begin{array}{c} \frac{\Sigma M_{i}}{M_{0}} \end{array}\right) \cdot \left(\begin{array}{c} \frac{V}{S} \end{array}\right) = 2 \cdot \left(\begin{array}{c} \frac{D_{e}}{\pi} \end{array}\right)^{1/2} \cdot t_{n}^{1/2}$$

mit

 $M_i = \text{Stoffmenge, im Intervall i ausgelaugt [mg]}$ $M_0 = \text{Stoffmenge vor Elutionsbeginn [mg]}$ $V = \text{Volumen der Probe [cm^3]}$ $S = \text{Oberfläche der Probe [cm^2]}$ $D_e = \text{effektiver Diffusionskoeffizient [cm^2/s]}$ $t_n = \text{Zeit (Ende des Auslaugintervalls) [s]}$

Bei der Auswertung von Auslaugversuchen mit dieser Gleichung ist zu berücksichtigen, daß der diffusive Stofftransport im Porenwasser eines Feststoffes durch dessen Matrix und Wechselwirkungen mit den Molekülen behindert wird (WIENBERG et al. 1989). Es wird hier daher die Bezeichnung *effektive Diffusion* verwendet, die diese Einflüsse miteinbezieht. Außerdem beinhaltet M_0 sowohl den mobilen als auch den immobilen Anteil der betreffenden Schadstoffe (GODBEE/JOY 1974).

Mit dieser Gleichung kann die effektive Diffusion aus der graphischen Darstellung der Summe der ausgelaugten Stofffracht, $\Sigma M_i/M_0$, als Funktion der Quadratwurzel der Zeit, $t_n^{1/2}$, berechnet werden.

In abgewandelter Form kann diese Lösung der Differentialgleichung auch, bei Annahme einer innerhalb des Auslaugintervalls linearen Auslaugrate, wie folgt formuliert werden (GODBEE/JOY 1974, ANSI/ANS-16.1 1986):

$$D_{e} = \pi \cdot \left[\frac{M_{i}/M_{0}}{(\Delta t)_{i}} \right]^{2} \cdot \left[\frac{V}{S} \right]^{2} \cdot T \qquad [cm^{2}/s]$$

mit	De	=	effektiver Diffusionskoeffizient [cm ² /s]
	M_{i}	=	Stoffmenge, im Intervall i ausgelaugt [mg]
	M0	=	Stoffmenge vor Elutionsbeginn [mg]
	Δt_i	=	t_i - t_{i-1} , Dauer des i-ten Auslaugintervalls [s]
	V	=	Volumen der Probe [cm ³]
	S	=	Oberfläche der Probe [cm ²]
	Т	=	$[1/2 (t_i^{1/2} + t_{i-1}^{1/2})]^2$ Auslaugzeit,
			mittlerer Zeitpunkt im Auslaugintervall [s]

Diese Näherung wird für die Auswertung einer Vielzahl diffusionskontrollierter Auslaugversuche verwendet. Nach dem in den USA zur Zeit sehr verbreiteten Testverfahren ANS-16.1 gilt diese Näherung dann, wenn weniger als 20% eines eluierbaren Stoffes aus einem einheitlichen, regelmäßig geformten Festkörper ausgelaugt werden.

Werden mehr als 20% ausgelaugt, so muß die Diffusion unter Berücksichtigung der Form des Festkörpers durch eine spezielle Lösung der Differentialgleichung ermittelt werden. Die US-Vorschrift stellt für die Auswertung der form- und zeitabhängigen Lösungen Tabellen und Grafiken zur Verfügung.

3.2.4.6 Auslaugindex

Eine diffusionskontrollierte Auslaugung kann durch den dimensionslosen Auslaugindex qualitativ beschrieben werden (ANSI/ANS-16.1 1986):

$$LX = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left[\log \frac{\beta}{D_e} \right]_n \quad [-]$$

mit
$$LX =$$
 Auslaugindex [-]
 $n =$ Anzahl der Elutionen [-]
 $\beta =$ Konstante, 1,0 [cm²/s]
 $D_e =$ effektiver Diffusionskoeffizient [cm²/s]

Die Vorschrift ANS-16.1 empfiehlt die Ermittlung dieses Materialkennwertes, sofern sich die Probe während der Elution nicht entscheidend verändert. Der logarithmische Charakter des Auslaugindexes erlaubt eine relativ weite Streuung des experimentellen Fehlers ohne signifikanten Einfluß auf den Wert des Indexes (ANSI/ANS-16.1 1986).

4 MATERIAL UND METHODEN - EXPERIMENTELLER TEIL -

4.1 Allgemeines

In den eigenen Untersuchungen wurden Rauchgasreinigungsrückstände, die aufgrund ihrer mangelhaften Qualität zur Zeit in erheblichen Mengen deponiert werden müssen, in verschiedenen Prüfverfahren eluiert. Es wurden Elutionen mit Flaschentests, dem Schweizer BUS-Test und Säulentests in der Triaxialzelle durchgeführt. Bei allen Versuchen wurden die Randbedingungen mehrfach variiert, um den Einfluß der Prüftechnik auf das Auslaugverhalten zu erfassen.

Vor Beginn der Hauptuntersuchungen wurde eine Serie von Vorversuchen durchgeführt. Dazu wurde Material verwendet, das den in den Hauptversuchen verwendeten Reststoffen ähnelte, aber homogener und in der chemischen Zusammensetzung einfach war. Die Ergebnisse der Vorversuche dienten dazu, die Variation der Randbedingungen in den Hauptversuchen auf die wesentlichen Einflüsse zu beschränken.

4.2 Vorversuche

4.2.1 Allgemeines

1988 wurden 40 Auslaugversuche an Stuckgips bzw. mit Kochsalz versetztem Stuckgips als Vorversuche durchgeführt. Zur Anwendung kamen dynamische Flaschentests und Triaxialversuche, deren Randbedingungen teilweise stärker variiert wurden als später die der Hauptversuche. Die dabei gewonnenen Eluate wurden mit einfachen Methoden (photometrisch) chemisch analysiert.

4.2.2 Material und Umfang der Untersuchungen

Für diese Untersuchungen wurde Stuckgips nach DIN 1168 verwendet. Als leicht löslicher Bestandteil wurde der Hälfte der Proben Kochsalz (chemisch reines Natriumchlorid) zugegeben.

Der Salzanteil betrug 10% bezogen auf die Trockenmasse des losen Gipses und wurde bei der Probenherstellung im Anmachwasser gelöst.

Es wurden nur dynamische Auslaugversuche durchgeführt, und zwar Flaschentests und Triaxialversuche jeweils an beiden Materialien. Bei einem Wasser/Feststoffverhältnis 10:1 wurden Proben verschiedener Zerkleinerungsgrade - d = 0 - 3 mm, ca. 1 cm, ca. 3 cm, Block (h = 5 cm, d = 5 cm) - in Literflaschen auf dem Rütteltisch liegend eluiert. Bei anderer Bewegung - langsames Über-Kopf-Drehen - wurde zusätzlich zur variablen Zerkleinerung auch das Wasser/Feststoffverhältnis variiert, von 2 : 1 über 4 : 1 bis zu 10 : 1. Bei allen Versuchen erfolgte der Eluatwechsel jeweils nach 1, 3, 5, 8, 24 und 48 Stunden.

Die Triaxialversuche wurden bei hydraulischen Gradienten i = 10, 20, 30 und 40 (Gips) bzw., wegen der höheren Durchlässigkeit der aus Gips und Salz hergestellten Probekörper, bei i = 10, 15 und 20 durchgeführt. Mit der Variation des Gradienten sollte geprüft werden, wie sich eine Veränderung der Aufenthaltszeit des Eluenten in der Probe (Änderung der Durchströmungsgeschwindigkeit) auf die Auslaugcharakteristik auswirkt.

Die erhaltenen Eluate wurden wie folgt chemisch analysiert:

- elektrische Leitfähigkeit:
- Calcium:
- Sulfat:
- Chlorid:

mit Leitfähigkeitselektrode komplexometrisch photometrisch photometrisch

Die Ergebnisse der Vorversuche sind in Kapitel 5.1 zusammengefaßt.

4.3 Auswahl des Probenmaterials für die Hauptversuche

Die Auswahl des Probenmaterials für die Hauptversuche erfolgte aufgrund folgender Anforderungen:

- Die Untersuchungen sollten an Rauchgasreinigungsrückständen durchgeführt werden, die z.
 Zt. in relevanten Mengen in abgebundener Form deponiert werden.
- In die Versuche sollten sowohl schwer auslaugbare (bzw. lösliche) als auch leicht auslaugbare Stoffe einbezogen werden.
- Die chemische Zusammensetzung der Proben und der zu erwartenden Eluate sollte bekannt und überschaubar sein.
- Da zahlreiche Eluatanalysen durchzuführen waren, mußte auf einfache Durchführbarkeit der Untersuchungen geachtet werden.
- Die Herstellung der Proben sollte einfach und reproduzierbar sein, das Ausgangsmaterial nach Möglichkeit homogen, so daß identische Probekörper hergestellt werden konnten.
- Die Probekörper sollten eine ausreichende Festigkeit aufweisen, das Gefüge sollte homogen sein und die Durchlässigkeit der Proben im Bereich der Durchlässigkeit verfestigter Reststoffe liegen.

 Eine Zerkleinerung des Materials in verschiedene Kornfraktionen sollte problemlos möglich sein.

Für die durchzuführenden Auslaugtests wurden dem Institut für Grundbau und Bodenmechanik im April 1989 Rückstände einer Feuerungsanlage mit Entschwefelung nach dem Trockenadditivverfahren (TAV) und einer Rauchgasentschwefelungsanlage, die nach dem Sprühabsorptionsverfahren arbeitet (SAV), zur Verfügung gestellt. In Kapitel 2 wurden diese Rauchgasreinigungsverfahren und die entstehenden Reststoffe erläutert.

Das für die Untersuchungen verwendete Material wurde vom Hersteller auf die Hauptkomponenten analysiert. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Bild 9 zusammengestellt. Ergänzend wurde in einem anderen Labor eine nahezu vollständige Analyse, einschließlich der Schwermetalle, durchgeführt. Die Ergebnisse stimmten im wesentlichen mit den in Bild 9 zusammengestellten Werten überein, vereinzelt waren jedoch deutliche Abweichungen festzustellen (siehe Anlage A).

Hauptkomponente	TAV [Gew%*]	SAV [Gew%*]
in HCl unläslishe		
III HCI-ulilositelle	22.4	6.0
Bestandteile	22,4	6,8
CaO frei	24,8	
Ca(OH) _{2 frei}		13,1
CaCl ₂	0,9	2,0
CaSO3	< 1,0	46,3
CaSO ₄	30,3	8,0
CaCO ₃	15,5	9,6

* Angaben ohne Berücksichtigung des Kristallwassers

Bild 9: Zusammensetzung der für die Untersuchungen verwendeten Reststoffe

Ergänzend dazu wurden an dem pulvrigen Ausgangsmaterial Röntgenfeinstrukturanalysen durchgeführt. Mit dieser Methode der Röntgendiffraktometrie lassen sich einzelne kristalline Substanzen oder Substanzgemische nachweisen, nicht jedoch glasartige, amorphe Phasen.

Diese Methode dient der qualitativen Analyse. Die Mengenanteile der Komponenten können nur größenordnungsmäßig abgeschätzt werden, da die Intensität der dabei erhaltenen Interferenzen, aus denen die Substanzen erkennbar sind, von zahlreichen Faktoren beeinflußt werden. Kristallisationsgrad, Symmetrieeigenschaften der Kristallgitter, Wechselwirkungen der Gemischkomponenten und andere Faktoren verhindern eine quantitative Analyse.

Die Analysen wurden am Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz - Amtliche Materialprüfanstalt für das Bauwesen - der TU Braunschweig mit einem Siemens-Röntgendiffraktometer D500 unter folgenden Randbedingungen durchgeführt:

- CuKα-Strahlung (50 mA, 40 kV)
- 1°2ϑ/min Winkelgeschwindigkeit
- Monochromator

Die in diesen Untersuchungen ermittelten Diffraktogramme sind in Bild 10 (Reststoff aus dem Trockenadditivverfahren, TAV), und in Bild 11 (Reststoff aus dem Sprühabsorptionsverfahren, SAV), dargestellt. Dabei zeigt das untere Diffraktogramm jeweils das Ergebnis der Untersuchung des trockenen Ausgangsproduktes und das obere dasjenige des nach Zugabe von Wasser abgebundenen Materials. Bei dem TAV-Produkt ist nach dem Abbinden kein Calciumoxid mehr nachzuweisen, Calciumsulfat-Halbhydrat ist entstanden. Bei dem SAV-Produkt hat sich Ettringit gebildet. Die vom Hersteller gelieferten Analysenergebnisse werden durch die Diffraktogramme bestätigt.



<u>Bild 10:</u> Röntgendiffraktogramm des trockenen und des nach Wasserzugabe abgebundenen TAV-Reststoffes



<u>Bild 11:</u> Röntgendiffraktogramm des trockenen und des nach Wasserzugabe abgebundenen SAV-Reststoffes

4.4 Herstellung und Lagerung der Probekörper

Die Probekörper für die Hauptversuche wurden für alle Versuchstypen nach demselben Verfahren hergestellt und unter denselben Bedingungen gleich lange gelagert. Zur Herstellung der Probekörper wurde destilliertes Wasser als Anmachwasser gewählt, um Verunreinigungen auszuschließen und gleiche Ausgangsbedingungen herzustellen. Den trockenen Ausgangsmaterialien wurde gerade soviel Wasser zugegeben, daß sich eine homogene Mischung herstellen, in Schalkörper füllen und auf dem Rütteltisch verdichten ließ. Der Wassergehalt der Probekörper betrug etwa w = 0,50.

Die Proben wurden im Normalklima 20/65 nach DIN 50 014 - 20°C, 65% relative Luftfeuchte - 15 Tage gelagert. Nach dieser Aushärtungszeit wurden sie ausgeschalt und in die entsprechenden Versuchseinrichtungen eingebaut. Da sich insbesondere die größeren Probekörper bei der Aushärtung im Schalkörper verspannten und dadurch beim Ausschalen beschädigt wurden - Teile der Proben brachen ab -, wurden die Schalkörper vor dem Einfüllen des Mischgutes innen mit Schalöl eingerieben. In Vergleichsuntersuchungen ohne und unter Verwendung von Schalöl hergestellter Probekörper wurde bestätigt, daß das Schalöl bei den hier untersuchten anorganischen Reststoffen keine Auswirkungen auf die chemischen Analysen hatte. Bild 12 zeigt Probekörper nach dem Ausschalen.



Bild 12: Probekörper aus SAV-Material vor dem Versuchsbeginn

4.5 Auswahl der Hauptversuche

Die Auswahl der bei den eigenen Untersuchungen berücksichtigten Testverfahren beruhte auf den Ergebnissen der Literaturauswertung sowie den in den Vorversuchen erhaltenen Aussagen. Aus den im Abschnitt 3.2.1 dargestellten Testverfahren wurden drei Versuchstypen ausgewählt, für die jeweils mehrere Randbedingungen der Versuchsdurchführung variiert wurden. Bei allen eigenen Untersuchungen bezieht sich das Wasser/Feststoffverhältnis auf die Feuchtmasse der Probe.

Die Flaschentests wurden in Anlehnung an DIN 38 414, Teil 4 durchgeführt. Die Proben wurden bis zu 48 Stunden mit destilliertem Wasser eluiert. Die bei den Versuchen variierten Randbedingungen waren

- die Bewegungstechnik:
- die Probenvorbereitung:
- das Wasser/Feststoffverhältnis:
- die Art der Elution:
- die Versuchsdauer

- · Schütteln (Schütteltisch)
- · Drehen (Drehrad)
- · Rühren (Magnetrührer)
- Block (h = d = 5 cm)
- $d \leq 3 \text{ cm}$
- $w/m_f = 4/10/15/20:1$
- statisch
- dynamisch
- 1 48 Stunden

Aus dem Bereich der sonstigen Tests wurde als zweiter Versuchstyp der in der Schweiz seit kurzem für die Beurteilung des mittel- und langfristigen Stoffaustrages aus deponierten Reststoffen vorgeschriebene BUS-Test gewählt. Dabei wurde ein kompakter Probekörper bei verschiedenen Wasser/Feststoffverhältnissen - 10/20/30/35 : 1 - eluiert. In diesem Versuch wird der Probekörper, der von kohlensäuregesättigtem Wasser umgeben ist, mit Kohlensäure (CO₂) begast und damit umspült, wodurch ein Zeitraffereffekt erzeugt werden soll.

Bei den Säulentests schließlich wurde der Durchströmungsversuch in der Triaxialzelle ausgeführt. Auf die Berücksichtigung weiterer Säulentests wurde wegen der erwähnten Nachteile (s. a. Abschnitt 3.2.1.4), insbesondere der mangelnden Reproduzierbarkeit (HAM et al. 1980), verzichtet. Im Triaxialversuch wurden Proben mit einem Durchmesser von 10 cm mit destilliertem Wasser unter Druck durchströmt. Dabei wurde entweder der auf die Prüfflüssigkeit aufgebrachte Luftdruck (Durchströmungsdruck) oder die Höhe des Probekörpers verändert. Beides wirkt sich direkt proportional auf den hydraulischen Gradienten i und damit auf die Durchströmungsgeschwindigkeit aus, wurde hier jedoch getrennt erfaßt. Die Elution war dynamisch, variiert wurden die Parameter

Probenhöhe:	•	h ca. 5 cm
	•	h ca. 10 cm
	•	h ca. 15 cm
hydraulisches Gefälle:	•	i = 10
(durch Druckänderung)	•	i = 20
		i = 30
		i = 40
		i = 50

Die Probenhöhen lagen im Bereich von h = 4,85 bis 15,05 cm, so daß einerseits eine Minimalhöhe eingehalten wurde, um Destabilisierungseffekte zu vermeiden (DIN 18 130, Teil 1), andererseits die Höhe der Triaxialzelle voll ausgenutzt wurde. Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit wurden hier bis zu fünf Parallelversuche durchgeführt, die in der Zusammenstellung aller eigenen Auslauguntersuchungen in Bild 13 (Versuchsmatrix) nicht einzeln ausgewiesen sind.

Versuchstyp	Versuchs- art	Material	w/m _f	Dauer [h], [d]	Probe h [cm]	Gradient i [-]
Flaschentest.	stat.	SAV	4:1	1. 3. 5. 8.	5	'
Schütteltisch-				24, 48 [h]	_	
versuch			10:1	1, 3, 5, 8,		
			×	24, 48 [h]		
		TAV	4:1	24, 48 [h]		
			10:1	24, 48 [h]		
	dyn.	SAV	4:1	8, 24 [h]		
			10:1	8, 48 [h]		
Flaschentest,	stat.	SAV	4:1	1, 3, 5, 8,	5	
Drehversuch				24, 48 [h]		
			10:1	1, 3, 5, 8,		
				24, 48 [h]		
			15:1	24, 48 [h]		
			20:1	24, 48 [h]		
		TAV	15:1	24, 48 [h]		
	dyn.	SAV	4:1	48 [h]		
Flaschentest	dyn.	SAV	4:1	48 [h]	10	
Magnetrührer		TAV	4:1	48 [h]		
BUS-Test	dyn.	SAV	10:1	48 [h]	5	
			30:1	48 [h]		
			35:1	48 [h]		
		TAV	20:1	48 [h]		
			30:1	48 [h]		
			35:1	48 [h]		
Triaxial-	dyn.	SAV	4:1*	91 [d]	5	10
versuch			14:1	112 [d]		30
(Säulentest)			74:1	50 [d]		50
			1:1	57 [d]	10	10
			11:1	169 [d]		30
			10:1	57 [d]		50
			4:1	188 [d]	15	20
			7:1	185 [d]		30
			9:1	188 [d]		40
		TT 4 17	11:1	170 [d]	-	50
		TAV	49:1	99 [d]	5	30
			101:1	34 [d]	10	50
			5:1		10	10
			4:1	9 [a]		20
			57:1	20 [u]		30

* bei Versuchsende maximal erreichte Wasser/Feststoffverhältnisse (gilt auch für alle weiteren Werte dieser Spalte)

4.6 Versuchseinrichtungen

4.6.1 Flaschentests

4.6.1.1 Schütteltischversuch

In 1 l-PE-Weithalsflaschen wurde das abgebundene Probenmaterial, dessen Feuchtmasse 50-150 g betrug, als Block oder stückig eingebracht. Entsprechend dem für den jeweiligen Versuch vorgegebenen Wasser/Feststoffverhältnis wurde destilliertes Wasser aufgefüllt. Die Flaschen wurden verschlossen, auf den Schütteltisch gelegt und dort befestigt. Mit einer Frequenz von 180 Schwingungen pro Minute wurde der Schütteltisch mit maximal 4 darauf befestigten Flaschen während des gesamten Versuchszeitraumes bewegt (Bild 14).



Bild 14: Versuchsaufbau Schütteltischversuch

Nach den jeweils festgelegten Zeitabschnitten wurde das Gerät abgeschaltet, das Eluat entnommen und filtriert (0,45 μ m Membranfilter). Bei dynamischen Tests wurde das entnommene Eluat durch einen frischen Eluenten ersetzt. Der Austausch dauerte dabei etwa 10 Minuten.

Bei den statischen Flaschentests betrug der Versuchszeitraum 1, 3, 5, 8, 24 oder 48 Stunden. Bei den dynamischen Versuchen wurde nach 1, 3, 5, 8 und nach 24 Stunden das Eluat ausgetauscht. Die Versuchsdauer betrug hier ebenfalls maximal 48 Stunden.

Feucht-	Trocken	Dichte	Oberfläche	Volumen	Verhältnis
masse	masse	ρ	S	V	S/V
m _f [g]	m _t [g]	[t/m ³]	[cm ²]	[cm ³]	[1/cm]
143	95	1,387	122	103	1,18

Die Versuche wurden an Probekörpern mit einem Durchmesser und einer Höhe von etwa 5 cm durchgeführt. Weitere mittlere Einbaukenndaten der Proben sind in Bild 15 zusammengestellt.

Bild 15: Mittlere Probenkenndaten, Flaschentests

4.6.1.2 Drehversuch

Bei dieser Art der Bewegung wurde als Versuchsgerät ein Rad verwendet, auf dessen Speichen horizontal bis zu 8 1 1-PE-Weithalsflaschen befestigt werden konnten. Das Rad wurde für den Versuch lotrecht gestellt und von außen über eine Antriebswelle von einem Motor kontinuierlich bewegt (Bild 16). Die Umdrehungsgeschwindigkeit betrug 0,8 U/min. Die Flaschen wurden dabei langsam über Kopf gedreht.



Bild 16: Versuchsaufbau Drehversuch

Probenvorbereitung und -abmessungen, Versuchszeiträume und Eluatwechsel entsprachen den Schütteltischversuchen.

4.6.1.3 Rührversuch

Der Versuchsaufbau entstand unter Berücksichtigung der Vorgaben, die im Entwurf der *Technischen Anleitung für besonders überwachungsbedürftige Abfälle* (TA Abfall 1989) zur Beurteilung des Auslaugverhaltens verfestigter Sonderabfälle festgelegt waren.

Im Gegensatz zu den zuvor dargestellten Flaschentests wurde bei diesem Versuch der Probekörper keiner dynamischen Belastung ausgesetzt. Lediglich die ihn umgebende Prüfflüssigkeit wurde durch einen Magnetrührer mittlerer Geschwindigkeit gerührt. Die Abmessungen des Probekörpers betrugen wie im Entwurf der TA Abfall vorgesehen h = 10 cm und d = 7 cm. Gerätetechnisch bedingt wurde dafür ein Wasser/Feststoffverhältnis von 4 : 1 vorgegeben.

Der Versuch dauerte 48 Stunden; nach 24 Stunden und 48 Stunden wurde das Eluat zur Untersuchung entnommen, wobei es nach 24 h gegen einen frischen Eluenten ausgetauscht wurde.

Um einen Vergleich zu dem BUS-Test ermöglichen zu können, wurde als Eluent - abweichend von den Festlegungen der TA Abfall - destilliertes, leicht angesäuertes Wasser mit einem pH-Wert 4 - 4,5 eingesetzt. Die Eluate wurden ebenfalls mit dem Membranfilter 0,45 μ m filtriert.

4.6.2 BUS-Test

Die Versuche wurden entsprechend dem Entwurf einer Richtlinie zur Durchführung des Eluat-Tests für Inertstoffe und endlagerfähige Reststoffe des Schweizer Bundesamtes für Umwelt (TVA 1988) durchgeführt. Der zylindrische Prüfkörper mußte danach die Bedingungen Volumen/ Oberfläche = 1 cm \pm 20% erfüllen. Die hier verwendeten Probekörper hatten einen Durchmesser d = 7 cm.

Als Prüfflüssigkeit wurde deionisiertes Wasser verwendet, das mit Atmosphärendruck CO₂-gesättigt worden war (pH 4-4,5). Das Wasser/Feststoffverhältnis sollte 10 : 1 betragen. Es kamen hier auch höhere Verhältnisse bis zu 35 : 1 zur Anwendung. Der Prüfkörper sollte *mittig* in einem Gefäß gelagert und überall gleichmäßig von der Prüfflüssigkeit umgeben sein. Der Versuch wurde ebenso wie auch die übrigen Verusuche - bei Raumtemperatur durchgeführt. Bild 17 zeigt die Versuchsdurchführung.

Während des 48-stündigen Versuches wurde kontinuierlich CO_2 so in den Behälter gedüst, daß die Probe von unten von den CO_2 -Blasen umströmt wurde. Nach 24 Stunden wurde das Eluat ersetzt, nach weiteren 24 Stunden wurde der Versuch beendet. Jeweils 200 ml Eluat wurden im Membranfilter 0,45 μ m filtriert und für die Analytik vorbereitet.



Bild 17: Versuchsaufbau BUS-Test

4.6.3 Durchströmungsversuch in der Triaxialzelle

Als Säulentest wurde der Triaxialversuch für die eigenen Untersuchungen ausgewählt (Bild 18). Der wesentliche Teil der Versuchseinrichtung besteht in der vom Institut für Grundbau und Bodenmechanik der TU Braunschweig entwickelten Prüfzelle, in der auf der Basis eines triaxialen Drucksystems die Durchlässigkeit zylindrischer Probekörper geprüft werden kann. Eine ähnliche Versuchseinrichtung ist in der DIN 18 130, Teil 1, *Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes*, empfohlen. Die Triaxialzelle hat sich für die Prüfung feinkörniger Materialien inzwischen durchgesetzt.

Der zu durchströmende Probekörper wurde in die Zelle zwischen zwei Filtersteine eingesetzt und seitlich mit einer Gummihülle umschlossen. Das Zellwasser wurde eingefüllt und mit dem Zelldruck beaufschlagt. Der Probekörper wurde im Versuch mit einer Prüfflüssigkeit - hier: destilliertes Wasser - von unten nach oben durchströmt. Dabei war der Durchströmungsdruck stets um etwa 0,2 bar geringer als der Zelldruck, so daß die Gummihülle von außen gegen die Probe gedrückt wurde und Umläufigkeiten verhindert wurden.



Bild 18: Durchströmungsversuch in der Triaxialzelle

Die durchgeströmte Wassermenge wurde in einem Meßzylinder aufgefangen und ihr Volumen täglich durch Ablesung der Füllhöhe des Zylinders bestimmt. Es wurden pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit ermittelt und das Eluat für die erforderlichen chemischen Untersuchungen in PE-Flaschen aufbewahrt.

Aus der im Zeitintervall zwischen zwei Ablesungen durchgeströmten Wassermenge wurde der Durchlässigkeitsbeiwert k berechnet. Er bezeichnet die Geschwindigkeit, mit der Wasser von 10° C mit dem hydraulischen Gefälle i = 1 die in ein Versuchsgerät eingebaute Probe durchströmt. Die bei anderen Temperaturen ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte sind nach DIN 18 130 auf die Versuchstemperatur von 10° C umzurechnen. Auf diese Umrechnung wurde jedoch bei den hier bei einer konstanten Temperatur von 20° C durchgeführten Untersuchungen verzichtet, da es hier nur um den Vergleich *relativer* Ergebnisse ging.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Filtergeschwindigkeit ein über die ganze, aus Feststoff und Porenraum bestehende Fläche gewonnener Mittelwert ist, der kleiner als die wirkliche Fließgeschwindigkeit des Wassers ist. Der theoretischen Betrachtung wird das DARCYsche Gesetz zugrunde gelegt: $v = k \cdot i$ mit v = Filtergeschwindigkeit [m/s] k = Durchlässigkeitsbeiwert [m/s] $i = \Delta h_W / \Delta h$ = hydraulisches Gefälle [-] Δh_W = Unterschied in der Druckhöhe [m] Δh = Fließweg (hier: Probenhöhe) [m]

Dieser Versuch wurde als dynamischer Auslaugtest durchgeführt. Die Versuchsdauer, die in Abhängigkeit von der Durchlässigkeit der Proben gewählt wurde, betrug 9 - 188 Tage. Dabei wurden Wasser/Feststoffverhältnisse bis zu w/mf = 101 erreicht.

4.7 Chemische Analysen

4.7.1 Meßgeräte und Analyseverfahren

Von allen in den Hauptversuchen gewonnen Eluaten wurden unmittelbar nach der Entnahme der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Der pH-Wert wurde mit einer pH-Elektrode dimensionslos gemessen, und zwar mit dem Gerät PH 90, hergestellt von den Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten WTW/Weilheim. Die Meßgenauigkeit dieses Gerätes beträgt nach Herstellerangaben pH \pm 0,05 [-].

Die elektrische Leitfähigkeit wurde ebenfalls direkt gemessen. Es wurde dazu das Meßgerät LF 530 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten WTW/Weilheim verwendet, dessen Meßbereich 1 - 200.000 μ S/cm erfaßt.

Zur chemischen Analyse der Eluate wurde ein Ion-Chromatograph 690 der Fa. Metrohm verwendet. Das Gerät war mit einem Hochleistungs-Leitfähigkeitsdetektor, elektrisch abgeschirmtem und thermisch isoliertem Säulen- und Detektorraum, sowie einem automatischen Probengeber ausgerüstet. Für die Anionenbestimmung kam eine IC-Anionensäule Hamilton PRP - X 100 zum Einsatz, für die Kationenbestimmung eine IC-Kationensäule Super-Sep (nach Schomburg) zur simultanen Bestimmung 1- und 2-wertiger Kationen. Die Anionenanalyse erfolgte mit einem Phthalsäure-Eluenten (4 mM Phthalat pH 5/10% Aceton) und einer 100 μ l-Probenschleife. Die Analysen wurden mit einem Integrator (Shimadzu C-R5A) gegen eine Kalibriergerade aus externen Standards ausgewertet.

Die Eluatproben wurden, je nach Konzentration, 1: 100 bzw. 1: 10 mit demineralisiertem Wasser verdünnt. Die Kalibriergerade wurde aus acht Messungen verschiedener Mehrionen-Standards

durch lineare Regression erstellt. Die Nachweisgrenze der untersuchten Parameter lag bei 1 mg/l, die Genauigkeit war abhängig von der Kalibrierung.

Es wurden folgende Parameter bestimmt:

- Anionen: Chlorid, Sulfat, (Nitrit, Nitrat)
- Kationen: Calcium, Natrium, Kalium, (Magnesium, Lithium).

Die in Klammern gesetzten Parameter wurden nur bei ausgewählten Versuchen zu Kontrollzwecken ermittelt und nicht weiter ausgewertet.

4.7.2 Genauigkeit und Reproduzierbarkeit

Zur Bestimmung der Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessung wurden drei auf 25°C temperierte Proben - Blindprobe aqua dest., 1molare und 0,1molare Kaliumchlorid-Lösung - hergestellt, gemessen und mit Tabellenwerten verglichen (SCHAAF 1990). Dabei waren die gemessenen Werte etwa 6% kleiner als die Sollwerte.

Die Genauigkeit der mit dem Ionenchromatographen analysierten Eluatkonzentrationen war vor allem von der Kalibrierung des Integrators abhängig. Für die Kalibrierung wurden acht verschiedene Mehrionen-Standards im Bereich von 0,5 mg/l bis 40 mg/l gemessen.

Die jeweils aus dem Chromatogramm durch Integration ermittelten Flächeninhalte wurden in einem Diagramm über die Konzentration aufgetragen. Aus den acht Meßpunkten wurde durch lineare Regression die Kalibriergerade berechnet. Bei allen folgenden Messungen wurden mittels dieser Kalibriergeraden die aus den Chromatogrammen integrierten Flächen in Konzentrationen umgerechnet.

Die Kalibrierung des Integrators wurde zu Beginn der eigenen Untersuchungen durchgeführt. Zur Kontrolle wurden regelmäßig mit den Meßreihen auch Standards injiziert und gemessen. Die dabei erfaßten Meßfehler betrugen weniger als fünf Prozent.

Die Genauigkeit der Messungen war abhängig von der Konzentration der Proben. Dies zeigen die zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit gemessenen Testreihen aus zwei im Triaxialversuch gewonnenen Eluatproben unterschiedlicher Konzentration.

Aus einer Eluatprobe hoher Konzentration wurden zwei verschiedene Verdünnungen - 1 : 10 und 1 : 100 - hergestellt, zusätzlich wurde eine Probe geringer Konzentration ausgewählt. In drei Testreihen wurden diese Proben nacheinander jeweils zehnfach injiziert und gemessen.

Dabei wurde festgestellt, daß die Meßwerte sowohl innerhalb der Testreihen als auch in Abhängigkeit von der gewählten Verdünnung signifikant schwankten (Bilder 19 und 20). Bei Werten geringer Konzentration wurden relative Standardabweichungen von 3% bzw. 13% beobachtet. Bei höherer Konzentration dagegen betrugen die Standardabweichungen lediglich unter ein bis zwei Prozent (SCHAAF 1990).

Diese Testreihen wurden etwa einen Monat nach der ersten Analyse der Eluatprobe hoher Konzentration durchgeführt. Die bei der ersten Analyse ermittelten Werte wichen für Chlorid um 2% (Verdünnung 1 : 100) bzw. 0,5% (Verdünnung 1 : 10) von den Mittelwerten der Testreihen ab, für Sulfat um 22%. Die erhebliche zeitliche Abnahme der ermittelten Sulfatkonzentration weist darauf hin, daß sich die frisch entnommene Eluatprobe nicht im Gleichgewicht befand, sondern sich dieses Gleichgewicht erst zeitlich verzögert, mit einer entsprechenden Ausfällung schwerlöslicher Sulfate, einstellt.



Bild 19: Reproduzierbarkeit der Chloridanalysen



Bild 20: Reproduzierbarkeit der Sulfatanalysen

4.8 Langzeitversuch verfestigter MVA-Stäube

Im Rahmen der Untersuchung zementverfestigter Reststoffe aus einer Müllverbrennungsanlage wurde ein Langzeitversuch über 4 Jahre in der Triaxialzelle durchgeführt. Mehrere kurze Triaxialversuche wurden parallel angeordnet, die für den erfaßten Versuchsanfang die gleichen Ergebnisse lieferten. Zum Vergleich wurden zerkleinerte Probekörper nach DIN 38 414 - Teil 4 eluiert (BECKEFELD/KNÜPFER 1990).

Die untersuchten Probekörper bestanden zu 65% aus einem Gemisch von Elektrofilterstäuben und Salzen einer abwasserlosen Rauchgasreinigung und waren mit Zement verfestigt worden.

Der Schwerpunkt der chemischen Analysen lag in der Bestimmung der ausgelaugten Schwermetalle. In einem anerkannten chemischen Untersuchungslabor wurden die Konzentrationen von Blei, Cadmium, Zink sowie auch von Chlorid und Sulfat und weiterer, hier nicht dargestellter Parameter im Eluat gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit wurde jeweils bei Eluatentnahme, die für je 6 - 55 ml erfolgte, gemessen.

Durchmesser und Höhe des Probekörpers betrugen 10 cm. Als Prüfflüssigkeit wurde schwach schwefelsaures destilliertes Wasser, pH 4, verwendet. Da die Durchlässigkeit der Probekörper und die Menge der in engem Raster entnommenen Eluate sehr gering waren, wurde an den Aus-

lauf der Triaxialzelle eine spezielle Auffangeinrichtung angeschlossen, die den Kontakt des Luftsauerstoffes mit dem ausgetretenen Eluat minimierte.

Zu Versuchsbeginn erfolgte die Durchströmung des Probekörpers bei einem hydraulischen Gefälle i = 100, das nach vier Tagen auf i = 50, nach 15 Tagen auf i = 25 verringert wurde. Da die entstehende Eluatmenge bei diesem Gefälle für die Analytik zu gering war, wurde es zwischenzeitlich wieder erhöht, für die Langzeituntersuchung dann jedoch wieder auf i = 25 eingestellt.

Die Ergebnisse dieses Langzeitversuches sind in Kapitel 5.7 dargestellt.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Vorversuche

In den Vorversuchen an Stuckgips bzw. Stuckgips und Salz (siehe Kapitel 4.2) wurden folgende Zusammenhänge beobachtet:

- Nach unterschiedlichem Verlauf der Anfangskonzentrationen stellten sich bei allen Versuchen mit der Zeit konstante Eluatkonzentrationen ein, die in etwa der Sättigungskonzentration der einzelnen Stoffe entsprachen.
- Im Flaschentest hatte die Probenoberfläche erst bei großem Wasser/Feststoffverhältnis (w/mf = 10) einen Einfluß auf den Grad der Auslaugung: je größer die Oberfläche, desto mehr wurde insgesamt ausgelaugt.
- Die Bewegungstechnik hatte nur beim blockförmigen Probekörper einen Einfluß: durch Rütteln stieg dabei die ausgetragene Stoffmenge gegenüber dem Über-Kopf-Drehen an.
- Durch die Zugabe von Salz wurde die Löslichkeit des Gipses erhöht. Das Auslaugverhalten des Gipses veränderte sich, die Auslaugung von Calcium und Sulfat nahm deutlich zu. Dabei war der Stoffaustrag relativ unabhängig vom Wasser/Feststoffverhältnis und von der Probenoberfläche.
- Im Triaxialversuch war die zum Erreichen der konstanten Eluatkonzentrationen benötigte Wassermenge je nach Versuch unterschiedlich. Genauere Abhängigkeiten konnten jedoch nicht aufgezeigt werden.

5.2 Kontrolle und Bilanzierung der Meßwerte

5.2.1 Allgemeines

Die Analytik der bei den Untersuchungen gewonnenen Eluate wurde auf wenige Hauptparameter beschränkt. Zur Prüfung der Plausibilität der dabei ermittelten Einzelmeßwerte standen grundsätzlich drei Verfahren zur Verfügung, die im folgenden kurz erläutert werden (SCHAAF 1990). Im Abschnitt 5.5.5 sind exemplarische Kontrollen für Eluate aus dem Triaxialversuch nach allen benannten Verfahren aufgeführt.

5.2.2 Ionenbilanzierung

Das einfachste, häufig angewendete Verfahren zur Kontrolle gemessener Ionenkonzentrationen ist die Bilanzierung der Äquivalentkonzentration der Kationen $C(eq^+)$ mit der der Anionen $C(eq^-)$, das in DIN 38 402, Teil 1, geregelt ist.

Das Verfahren beruht darauf, daß die Aufspaltung einer neutralen Verbindung in Ionen die gleiche Anzahl positiver wie negativer Ladungen freisetzt. Dies gilt für die Moleküle ebenso wie für die Summe in der Lösung. Wird bei der Kontrolle festgestellt, daß Anionen und Kationen kein Gleichgewicht bilden, so wurden entweder nicht alle Ionen erfaßt oder es liegt ein grober Meßfehler vor. Die Kontrollformel der Bilanzierung lautet:

$$\begin{array}{rcl} C(eq^+) &- & C(eq^-) &= & 0 \\ mit & & C(eq^+) &= & \sum (C_i \cdot z_i) \\ & & C(eq^-) &= & \sum (C_j \cdot z_j) \\ & & C(eq^{+/-}) &= & \ddot{A} quivalent konzentration [mmol/l] \\ & & C_{i/j} &= & molare \ Konzentration \ des \ jeweiligen \ Ions \ [mmol/l] \\ & & z_{i/j} &= & Wertigkeit \ mit \ Vorzeichen \ [-] \end{array}$$

5.2.3 Leitfähigkeitskontrolle

Die *elektrische Leitfähigkeit* ist das Maß für die Fähigkeit eines Stoffes, den elektrischen Strom zu leiten. Bei einer Verbindung im flüssigen Zustand spiegelt sie deren ionischen Charakter wider. Die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung ist vor allem abhängig von interionischen Anziehungskräften, von der Solvation von Ionen, der Viskosität der Flüssigkeit und der Temperatur (MORTIMER 1986).

Die Leitfähigkeit einer Verbindung AB läßt sich nach OEHME (OEHME 1961) berechnen zu

 $\kappa = C \cdot z \cdot \alpha \cdot F (\lambda_A + \lambda_B)/1000$ [mS/cm]

mit

$$\kappa = \text{elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]}$$

$$C = \text{molare Konzentration der Verbindung AB [mmol/l]}$$

$$z = \text{Wertigkeit der Verbindung AB [-]}$$

$$\alpha = \text{Dissoziationsgrad von AB [-]}$$

$$F = \text{Leitfähigkeitskoeffizient von AB [-]}$$

$$\lambda_A, \lambda_B = \text{Ionenbeweglichkeiten [S \cdot cm^2]}$$

Der Dissoziationsgrad α beschreibt den Anteil ionisierter (= dissoziierter) Komponenten der Verbindung. Der Leitfähigkeitskoeffizient F nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Je verdünnter eine Lösung ist, desto näher liegt der Wert bei 1, je stärker der Elektrolyt ist, desto geringer ist der Wert. Die Ionenbeweglichkeiten sind von der Temperatur abhängige natürliche Konstanten, die empirisch ermittelt und bei mehreren Autoren tabelliert worden sind. Bei 25°C betragen die Beweglichkeiten der im Rahmen der eigenen Untersuchungen analysierten Ionen:

- $\lambda = 49,6$ [S·cm²]
- Na+ : K+ : $\lambda = 72,0$ [S·cm²]
- Ca^{2+} : $\lambda = 52,0$ [S·cm²]
- $\lambda = 75,9$ [S·cm²] ■ Cl⁻ :
- $SO_4^{2^-}$: $\lambda = 73.9$ [S·cm²]

(MATTHESS 1990)

Für die Leitfähigkeitskontrolle müßten die für alle Verbindungen berechneten Leitfähigkeiten aufsummiert werden. Da bei den Analysen jedoch nur die gelösten Ionen bestimmt werden, die jeweils unterschiedlichen Verbindungen zuzuordnen sind, ist die Anwendung eines Näherungsverfahrens erforderlich.

Nach MATTHESS können aus den elementaren Ionenbeweglichkeiten und den Äquivalentkonzentrationen Leitfähigkeitssummen, getrennt für Anionen und Kationen, berechnet werden (MATTHESS 1990). Näherungsweise wird dabei der Dissoziationsgrad ebenso zu eins gesetzt wie der Leitfähigkeitsbeiwert. Der Leitfähigkeitskontrollwert berechnet sich dann als Mittel der Leitfähigkeitssummen der Anionen und der der Kationen:

> $\kappa = \left[\sum (C \cdot z \cdot \lambda)_{Kat} + \sum (C \cdot z \cdot \lambda)_{An} \right] /2000$ [mS/cm] mit κ = elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]

> > C = Stoffmengenkonzentration [mmol/l]

z = Wertigkeit der Ionen [-]

= Ionenbeweglichkeit [$S \cdot cm^2$] λ

5.2.4 Kontrolle der Löslichkeitsprodukte

Das Löslichkeitsprodukt ist eine Konstante, mit der das Gleichgewicht zwischen einer schwerlöslichen Verbindung und einer gesättigten wäßrigen Lösung beschrieben wird. Das Löslichkeitsprodukt Λ liefert eine quantitative Aussage über die Löslichkeit einer Verbindung. Mit den Konzentrationen der Ionen bzw. deren Aktivitäten in der Lösung kann, analog zum Löslichkeitsprodukt, ein Ionenprodukt formuliert werden. Ist das Ionenprodukt kleiner als Λ , dann ist die Lösung ungesättigt, ist es größer als Λ , kommt es zur Fällungsreaktion. Gleichgewicht herrscht, wenn das Ionenprodukt gleich dem Löslichkeitsprodukt ist (MORTIMER 1986).

Die Stoffmengenkonzentrationen werden bei nicht idealen Lösungen mit dem Koeffizienten f korrigiert zu den Aktivitäten, um interionische Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Die Aktivitäten sind relative Größen, die auf unendlich verdünnte Lösungen bezogen werden. Sie sind Maße für die thermodynamische Wirksamkeit der Ionen (MATTHESS 1990).

Die Aktivitätskoeffizienten idealer Lösungen sind gleich eins. Für vedünnte Lösungen können Aktivitätskoeffizienten näherungsweise mit einer Form der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung in Abhängigkeit von der Ionenstärke ermittelt werden (MATTHESS 1990).

Die Ionenstärke beschreibt die von der Zahl und der Ladung der Ionen abhängige Wirkung gelöster Elektrolyte auf die Löslichkeit des Feststoffes und kann näherungsweise aus den gemessenen Konzentrationen der wichtigsten Ionen berechnet werden (MATTHESS 1990):

$$\begin{split} \mathrm{I} &= 1/2 \ \Sigma \ (\mathrm{C}_i \cdot z_i^{\,2}) \quad [mmol/l] \\ \mathrm{mit} \quad \mathrm{I} &= \mathrm{Ionenstärke} \ [mmol/l] \\ \mathrm{C}_i &= \mathrm{Stoffmengenkonzentration} \ [mmol/l] \\ \mathrm{z}_i &= \mathrm{Wertigkeit} \ [-] \end{split}$$

Zur Kontrolle der eigenen Untersuchungen wurden die Aktivitätskoeffizienten gemäß (MATTHESS 1990) bis zu Ionenstärken I = 0,2 nach DEBYE-HÜCKEL, darüberhinaus nach GARRELS & CHRIST (Bild 21) ermittelt.

Aus den Aktivitäten der gelösten Ionen kann das Ionenprodukt berechnet und dem Löslichkeitsprodukt gegenübergestellt werden:

 $\begin{array}{rl} (f_A \cdot C_{A+})^{z} \cdot (f_B \cdot C_{B-})^Z \leq \Lambda_{AB} \\ \\ \text{mit} & f_{A/B} = & \text{Aktivitätskoeffizient von A bzw. B [-]} \\ & C_{A/B} = & \text{Stoffmengenkonzentration [mmol/l]} \\ & z, Z = & \text{Wertigkeit der Ionen in der Verbindung [-]} \end{array}$

Die Löslichkeitsprodukte verschiedener schwerlöslicher Verbindungen sind für bestimmte Temperaturen tabelliert. Bei den eigenen Untersuchungen wurden Ionen aus zwei schwerlöslichen Calciumverbindungen analysiert, die mit dieser Methode kontrolliert werden können. Die Löslichkeitsprodukte bei 25°C werden wie folgt angegeben:

 Ca(OH)₂ 	:	$\Lambda = 1, 3 \cdot 10^{-6}$	[-]	(MORTIMER 1986)
Ca(OH) ₂	:	$\Lambda = 7,9 \cdot 10^{-6}$	[-]	(MATTHESS 1990)



<u>Bild 21:</u> Beziehungen zwischen den Aktivitätskoeffizienten gelöster Ionen und der Ionenstärke (nach GARRELS & CHRIST 1965, zitiert in MATTHESS 1990)

5.3 Auslaugverhalten im Flaschentest

5.3.1 Allgemeines

Mit beiden ausgewählten Reststoffen wurden verschiedene, in Abschnitt 4.6.1 erläuterte Flaschentests durchgeführt, insgesamt 35 Einzelversuche. Die Versuchsmatrix wurde in Abschnitt 4.5 angegeben. Bei den statischen Tests wurde je Untersuchungszeitpunkt ein unabhängiger Versuch durchgeführt, wobei der einstündige Versuch als dynamischer Test fortgeführt wurde.

Während der Versuche nahm die Feuchtmasse der Proben infolge Wassersättigung zu. Diese Zunahme war jedoch nicht meßbar, da gleichzeitig die Probekörper durch mechanische Beanspruchungen unterschiedlich stark beschädigt wurden. Vielfach blieb nach dem Versuch nur noch Schlamm in der Flasche zurück, der bis zu sechs Stunden lang filtriert werden mußte, wobei ein Teil des Eluates verdunstete. In diesen Fällen gestaltete sich die Feuchtmassenbestimmung nach dem Versuch schwierig, die gegenläufigen Prozesse waren im einzelnen nicht erfaßbar. In den Abschnitten dieses Kapitels werden zunächst die mechanischen Beanspruchungen der Probekörper beschrieben. Daran anschließend werden die analysierten Eluatkonzentrationen sowie die ausgelaugten Stofffrachten als Funktionen der Versuchsdauer in Abhängigkeit von den variierten Randbedingungen dargestellt. Eine Zusammenfassung schließt das Kapitel ab.

5.3.2 Mechanische Beanspruchung der Probekörper im Flaschentest

Beim Ausschalen der Probekörper wurde beobachtet, daß von den Bereichen der Oberfläche aus, die beim Erhärten Luftkontakt hatten, das Material keramikähnlich erhärtete. Diese Bereiche waren dunkler und wesentlich härter als die mittleren bzw. inneren Gips-Bereiche der Probekörper (Bild 22).



Bild 22: Probekörper a) vor und b) nach dem Flaschentest

Die harten Bereiche der Oberfläche zeigten im Flaschentest nur einen geringfügigen Abrieb und waren - zumindest bei den kurzzeitigen Versuchen - nach den Versuchen zum Teil noch scharfkantig. Insgesamt sind sowohl beim Schüttel- als auch beim Drehversuch erhebliche mechanische Abnutzungen aufgetreten, die Kanten waren nach Versuchsdurchführung abgerundet. Die vorher zylindrischen Probekörper waren nach dem Drehversuch eiförmig, nach dem Schüttelversuch, der eine eine stärkere mechanische Beanspruchung bewirkt, ähnelten sie einer allseits abgerundeten Scheibe. Nach 48-stündigem Schütteln waren alle Proben zerfallen. Bei beiden Versuchstypen setzte sich der Probenabrieb am Flaschenboden als Schlamm ab. Im Schüttelversuch nahm der Abrieb mit zunehmendem Wasser/Feststoffverhältnis ab. In den statischen Versuchen war der Abrieb erheblich größer als in den dynamischen.

Bei Versuchen mit TAV-Material war an der Probenoberfläche zusätzlich das Austreten von Ruß zu beobachten. Der Ruß wurde durch die Bewegung des Probekörpers ebenfalls abgerieben und

lagerte sich an der Flaschenwandung an. Besonders deutlich war dieser Effekt bei den Drehversuchen zu beobachten.

Im Rührversuch wurde der Probekörper nur geringfügig durch das sich bewegende Wasser mechanisch beansprucht. Durch die Wasserbewegung wurde Ruß ausgespült, der die Probenoberfläche und die Probenhalterung nach und nach überzog.

5.3.3 Genauigkeit und Reproduzierbarkeit

Die Genauigkeit der Flaschentests ist im wesentlichen von der Sorgfalt bei der Versuchsdurchführung abhängig. Auf detaillierte Untersuchungen wurde hier verzichtet.

Flaschentests sind, bei Einhaltung der vorgegebenen Randbedingungen, gut reproduzierbar (vgl. Abschnitt 3.2.1.2). Beobachtete Abweichungen werden hauptsächlich von Inhomogenitäten des untersuchten Probenmaterials verursacht. Aus diesem Grund wurden hier zur Einschränkung des gesamten Untersuchungsumfanges keine Parallelversuche unter gleichen Randbedingungen durchgeführt.

5.3.4 Auslaugcharakteristik im statischen und im dynamischen Drehversuch

Der Vergleich statischer und dynamischer Flaschentests zeigt für die mit verschiedenen Wasser/Feststoffverhältnissen eluierten Blockproben von der Bewegungsart abhängige Auslaugcharakteristiken. Die Bilder 23 - 26 zeigen die für $w/m_f = 4$ und $w/m_f = 10$ gemessenen Eluatkonzentrationen statischer und dynamischer Drehversuche, aufgetragen über die Versuchsdauer.

Im Drehversuch steigen die Eluatkonzentrationen vor allem der statischen Tests in den ersten Stunden stark an. Nach dem ersten Auswaschen - nach fünf bis acht Stunden - flacht dieser Anstieg erheblich ab, die Inhaltsstoffe werden zunehmend über Diffusion freigesetzt. Der Verlauf der Eluatkonzentrationen als Funktion der Zeit ist bei der statischen und bei der dynamischen Versuchsdurchführung nahezu gleich. Die Konzentrationen sind jedoch bei der statischen Eluation (Bilder 23 und 25) erheblich höher als bei der dynamischen (Bilder 24 und 26).

Die Chloridkonzentrationen im Eluat sind im statischen Test bei $w/m_f = 4$ höher als bei $w/m_f = 10$, im dynamischen Test gleich. Die Sulfatkonzentrationen verhalten sich umgekehrt. Die im statischen Test ausgelaugten Stofffrachten sind bei $w/m_f = 10$ deutlich höher als bei $w/m_f = 4$.


<u>Bild 23:</u> Auslaugung im statischen Drehversuch, $w/m_f = 10$, Eluatkonzentrationen und Stofffrachten



<u>Bild 24:</u> Auslaugung im dynamischen Drehversuch, $w/m_f = 10$, Eluatkonzentrationen



<u>Bild 25:</u> Auslaugung im statischen Drehversuch, $w/m_f = 4$, Eluatkonzentrationen und Stofffrachten



<u>Bild 26:</u> Auslaugung im dynamischen Drehversuch, $w/m_f = 4$, Eluatkonzentrationen

5.3.5 Auslaugcharakteristik im statischen und im dynamischen Schütteltischversuch

Bei den Schütteltischversuchen sind die Konzentrationen der statischen Auslaugungen ebenfalls erheblich höher als die der dynamischen. Infolge der starken mechanischen Beanspruchung werden bereits nach kurzer Elutionsdauer in den ersten beiden Eluaten erhebliche Stoffmengen freigesetzt, die Lösungen sind zum Teil übersättigt. Im Gegensatz zum Drehversuch nimmt hier die Eluatkonzentration bei dynamischer Auslaugung jedoch beim ersten und zweiten Eluatwechsel deutlich ab.

Die Bilder 27 und 28 zeigen die Eluatkonzentrationen für das Wasser/Feststoffverhältnis 10 : 1, sowie gleichzeitig die ausgelaugten Stofffrachten der statischen Tests.



Bild 27: Auslaugung im statischen Schüttelversuch, Eluatkonzentrationen und Stofffrachten

Die bei dynamischen Schüttelversuchen mit $w/m_f = 4$ ausgetragenen summierten Chlorid- bzw. Sulfatfrachten sind in Bild 29 als Funktion der Zeit den Summen aus den Drehversuchen gegenübergestellt. Dabei wird wiederum deutlich, daß im Schüttelversuch zu Versuchsbeginn erheblich größere Frachten ausgetragen werden als im Drehversuch. Bei ausreichend langer Versuchsdauer gleichen sich die Frachtensummen jedoch an.



Bild 28: Auslaugung im dynamischen Schüttelversuch, Eluatkonzentrationen



<u>Bild 29:</u> Summe der Frachten im dynamischen Flaschentest, $w/m_f = 4$

Bei den Schüttelversuchen - statisch und dynamisch - hat sich bereits nach einer Stunde ein diffusionskontrollierter Prozeß eingestellt (Bild 30). Die Darstellung der Summe der ausgelaugten Stofffrachten als Funktion der Quadratwurzel der Zeit ist linear, für Chlorid infolge des begrenzten Angebotes nach 24 Stunden abflachend (s. a. Abschnitt 3.2.4.5).

Die im Vergleich dazu aufgetragenen Funktionen für die Drehversuche zeigen einen steileren Anstieg zu Versuchsbeginn, der nach achtstündiger Versuchsdauer abflacht. Bei der Chloridauslaugung wirkt sich zusätzlich die nur begrenzt in der Probe enthaltene Menge durch ein leichtes Abflachen nach 24 Stunden aus. Die insgesamt eluierte Chloridmenge liegt hier deutlich höher als bei anderen Proben und entspricht damit der von der Hauptanalyse abweichenden Zusammensetzung, die in Anlage A angegeben ist.



<u>Bild 30:</u> Summe der Frachten im dynamischen Flaschentest als Funktion der Quadratwurzel der Zeit, $w/m_f = 10$

Auf eine Berechnung der Diffusionskoeffizienten wurde verzichtet, da das dabei zu berücksichtigende Verhältnis von Volumen zu Oberfläche des Probekörpers infolge der starken mechanischen Beschädigungen im Versuch nicht genau genug zu erfassen war.

5.3.6 Einfluß der unterschiedlichen Probenzerkleinerung

Der Einfluß der Probenoberfläche auf die Eluatkonzentration und die ausgelaugte Stofffracht ist bei einem geringen Wasser/Feststoffverhältnis nicht signifikant (Bild 31, 32). Bei w/m_f = 10 dagegen ist die Calciumauslaugung aus dem zerkleinerten Probekörper deutlich größer als aus dem Block. Soweit bestätigen die Hauptversuche die Ergebnisse der Vorversuche an Stuckgips. Bei den Parametern Sulfat, Chlorid, Natrium und Kalium ist jedoch auch bei höherem Wasser/Feststoffverhältnis kaum ein Einfluß der Veränderung der Probenoberfläche auf die Konzentrationen und die Frachten feststellbar (Bild 33, 34).



Bild 31: Calciumauslaugung im Schüttelversuch, Eluatkonzentrationen



Bild 32: Calciumauslaugung im Schüttelversuch, Summen der ausgelaugten Stofffrachten



Bild 33: Sulfatauslaugung im Schüttelversuch, Eluatkonzentrationen



Bild 34: Sulfatauslaugung im Schüttelversuch, Summen der ausgelaugten Stofffrachten

5.3.7 Auslaugcharakteristik im Rührversuch

In diesem Versuch, bei dem der Kontakt zwischen Eluent und Probekörper sowie die Durchmischung des Eluenten lediglich durch dessen kontinuierliche Bewegung intensiviert wird, wurde jeweils ein Probekörper aus SAV- und aus TAV-Produkt untersucht. Das Wasser/Feststoffverhältnis wurde zu w/m_f = 4 gewählt. Die ermittelten Eluatkonzentrationen und die aufsummierten Stofffrachten sind in den Bildern 35 (SAV-Produkt) und 36 (TAV-Produkt) zusammengestellt.



Bild 35: Eluatkonzentrationen und Summe der Frachten im Rührversuch, SAV-Produkt



Bild 36: Eluatkonzentrationen und Summe der Frachten im Rührversuch, TAV-Produkt

5.3.8 Zusammenfassung

Die durchgeführten Flaschentests unterschieden sich bezüglich der Bewegungstechnik, der Probenvorbereitung, des Wasser/Feststoffverhältnisses, der Art der Elution und der Versuchsdauer.

Die Eluatkonzentrationen sind abhängig von der Bewegungstechnik. Im Rührversuch werden die geringsten Konzentrationen gemessen. Im Dreh- und im Schütteltischversuch sind die Eluatkonzentrationen und auch die Summe der ausgelaugten Frachten deutlich höher. Diese beiden Bewegungstechniken erzeugen einen unterschiedlichen Konzentrationsverlauf. Die im dynamischen Schüttelversuch gewonnenen Eluate weisen hohe Anfangskonzentrationen auf und nehmen mit zunehmender Versuchsdauer und Anzahl der Eluatwechsel auf einen nahezu konstanten Wert ab. Im Drehversuch dagegen steigen die Konzentrationen am Anfang an und bleiben dann nahezu konstant. Bei beiden Bewegungstechniken stellt sich etwa nach fünf Stunden ein diffusionskontrollierter Prozeß ein. Die Summen der in den dynamischen Tests ausgelaugten Frachten sind für beide Versuchstechniken vom Eluatwechsel nach 24 Stunden an gleich.

Die statischen Drehversuche weisen den gleichen Konzentrationsverlauf wie die dynamischen auf, die Werte sind jedoch höher.

Die Vergrößerung der Oberfläche der verwendeten Probekörper hat weder im Dreh- noch im Schüttelversuch einen entscheidenden Einfluß auf die Auslaugung, da beide Versuchstechniken eine so starke mechanische Beanspruchung bewirken, daß starke Beschädigungen der Probekörper auftreten und damit die Oberfläche ohnehin vergrößert wird. Lediglich die Calciumkonzentrationen erhöhen sich bei einem Wasser/Feststoffverhältnis w/m_f = 10, wenn der Probekörper vor der Elution zerkleinert wird.

Die in den statischen Tests ausgelaugten Frachten steigen mit zunehmendem Wasser/Feststoffverhältnis an, ebenso die Summe der in den dynamischen Tests ausgelaugten Frachten.

5.4 Auslaugverhalten im BUS-Test

Es wurden fünf BUS-Tests mit SAV- und drei mit TAV-Produkten durchgeführt, variiert wurde das Wasser/Feststoffverhältnis. Bei drei Parallelversuchen mit SAV-Proben wurde das in der Vorschrift vorgegebene Verhältnis $w/m_f = 10$ gewählt, bei den weiteren Versuchen wurde es erhöht auf 20, 30 und 35 : 1.

Der BUS-Test ist bezüglich der mechanischen - im Gegensatz zur chemischen - Beanspruchung ein schonendes Verfahren. Hier war sowohl bei dem TAV- als auch bei dem SAV- Material Rußaustritt zu beobachten. Nach dem Versuch war jeder Probekörper mit einer feinen Rußschicht überzogen, wobei die Fußfläche jeweils die geringste Verunreinigung zeigte (Bild 37). Auffallend war eine verstärkte Rußbildung an den Grenzbereichen von der Gips- zur keramisierten Oberfläche.

Während der Versuche waren Wasseraufnahmen der Probekörper zwischen 8% und 35% der Probenmasse festzustellen.



Bild 37: Probekörper nach dem BUS-Test

In den folgenden Bildern sind die für verschiedene Wasser/Feststoffverhältnisse ermittelten Eluatkonzentrationen sowie die Summen der ausgelaugten Stofffrachten graphisch dargestellt.

Die Paralleluntersuchungen der SAV-Produkte zeigen vor allem in der Chloridauslaugung gute Übereinstimmung (Bild 38). Die Chloridkonzentrationen der Proben mit höherem Wasser/Feststoffverhältnis sind deutlich geringer, die Frachten dagegen höher als bei w/m_f = 10 (Bild 39). Die Lösungen sind nicht gesättigt, der begrenzende Faktor ist die Chloridkonzentration im Feststoff. Für die weiteren Parameter Sulfat, Calcium, Natrium und Kalium der SAV-Produkte wurde das gleiche Verhalten beobachtet. Dabei ist bei der Erhöhung des Wasser/Feststoffverhältnisses von w/m_f = 30 auf w/m_f = 35 eine leichte Abnahme der aufsummierten Stofffrachten festzustellen. Die Kaliumkonzentration im Eluat ist bei w/m_f = 30 erheblich geringer als bei w/m_f = 10, so daß auch die Frachtensumme geringer ist.



Bild 38: Chloridkonzentrationen im Eluat des BUS-Testes mit SAV-Produkten





Bei den TAV-Produkten ist ein anderes Auslaugverhalten zu beobachten. Die Sulfat- und die Calciumkonzentrationen schwanken, ebenso wie die hier nicht dargestellten Chloridkonzentrationen, für die untersuchten Wasser/Feststoffverhältnisse erheblich, ohne daß jedoch eine Systematik erkennbar ist (Bild 40). Für die Summe der ausgetragenen Stofffrachten ergibt sich das gleiche Bild (Bild 41).

Zunächst vermutete Eingriffe des im Überschuß angebotenen CO₂ in die Carbonatgleichgewichte können diese Schwankungen kaum verursachen, da dann für die TAV- und für die SAV-Produkte ein ähnliches Verhalten zu beobachten gewesen sein müßte. Der Grund für diese Abweichungen ist eher in den unterschiedlichen Reaktionen beim Abbinden der Materialien zu erwarten. Der hohe Anteil an freiem Kalk (CaO) geht beim Anmischen der TAV-Produkte sofort in Hydroxid (Ca(OH)₂) über. Bei der Änderung der Struktur können sich Schichtenfolgen schwerlöslicher bzw. leichtlöslicher Phasen bilden, so daß die leichtlöslichen Bestandteile durch Carbonatflächen abgeschirmt werden.

Das Aussehen der Probekörper nach dem Ausschalen liefert einen Hinweis auf diese Annahme (vgl. Abschnitt 5.3.2). Der beim Anrühren mit Wasser entstehende Portlandit bildet während der fünfzehntägigen Aushärteperiode mit CO₂ aus der Luft Calciumcarbonat (CaCO₃), das der Probenoberfläche ein keramikähnliches Aussehen verleiht. Durch den hohen Portlanditanteil im Probekörper aus TAV-Material zeigt dieser eine weitgehend geschlossene Carbonatoberfläche.



Bild 40: Eluatkonzentrationen nach 24 Stunden in Abhängigkeit vom Wasser/Feststoffverhältnis



<u>Bild 41:</u> Summe der Stofffrachten nach 48 Stunden in Abhängigkeit vom Wasser/Feststoffverhältnis

5.5 Auslaugverhalten in der Triaxialzelle

5.5.1 Allgemeines

Mit beiden ausgewählten Reststoffen (vgl. Kapitel 4.3) wurden insgesamt 30 Durchströmungsversuche in der Triaxialzelle durchgeführt. Der Schwerpunkt lag mit 22 Versuchen in der Untersuchung der SAV-Produkte. Die verwendete Versuchseinrichtung ist im Kapitel 4.6.3 dargestellt, die Versuchsmatrix im Kapitel 4.5. Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit wurden bis zu fünf Parallelversuche unter gleichen Randbedingungen durchgeführt (Bild 42).



Bild 42: Parallelversuche mit SAV-Produkten in der Triaxialzelle

Zu Versuchsbeginn wurden die Vorratsbehälter (V = 6,5 l) jeweils vollständig mit Prüfflüssigkeit (dest. Wasser) gefüllt. Mindestens einmal pro Tag wurde die durchgeströmte Flüssigkeit mengenmäßig erfaßt, ihr pH-Wert und ihre elektrische Leitfähigkeit gemessen, anschließend wurde das Eluat in PE-Flaschen abgefüllt. Der Durchlässigkeitsbeiwert wurde auf der Grundlage des DARCYschen Gesetzes berechnet (vgl. Kapitel 4.6.3) und als Funktion der Versuchsdauer graphisch aufgetragen. Zur Beurteilung der Genauigkeit und der Reproduzierbarkeit der Durchlässigkeitsmessungen wurden die Ergebnisse statistisch ausgewertet (SCHAAF 1990). Die Resultate dieser Auswertungen sind den Abschnitten, die die Auslaugcharakteristik qualitativ darstellen, vorangestellt. Zur möglichst effektiven Nutzung der gewonnenen Eluatmengen - bis zu 77 l je Versuch - wurde vor Versuchsbeginn festgelegt, welche Mengen jeweils für chemische Analysen zusammengefaßt und in welchen Abständen die Analysen durchgeführt werden sollten. Dabei wurde das Probenraster zu Versuchsbeginn sehr eng gewählt und mit zunehmender Versuchsdauer vergrößert. In einer Probenserie mit SAV-Produkten wurden bis zu viermal täglich Eluate abgefüllt, deren Analysen eine detaillierte Beschreibung der anfänglichen Konzentrationsverläufe ermöglichten.

Die in den chemischen Analysen ermittelten Eluatkonzentrationen und die daraus berechneten Summenlinien der ausgelaugten Stofffrachten werden, getrennt für die analysierten Ionen und für die SAV- und TAV- Produkte, als Funktion der Versuchsdauer oder des Wasser/Feststoffverhältnisses w/m_f graphisch dargestellt. Abschließend werden die in den Versuchen insgesamt ausgetragenen Frachten bilanziert.

5.5.2 Genauigkeit und Reproduzierbarkeit

5.5.2.1 Allgemeines

In den nächsten Abschnitten wird die Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit der Durchströmungsversuche in der Triaxialzelle bestimmt. Nach einer Darstellung der verwendeten statistischen Methoden werden Fehlereinflüsse und ihre Auswirkungen auf die Meßergebnisse ermittelt.

Im Anschluß an die Beurteilung der Genauigkeit wird die Reproduzierbarkeit der Durchlässigkeitsbestimmung untersucht. Die gemessenen Durchlässigkeitsbeiwerte werden angegeben, Abhängigkeiten von den Versuchsrandbedingungen aufgezeigt und statistisch bewertet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse bilden die Grundlage für die Beurteilung der Abhängigkeit des Auslaugverhaltens von den Randbedingungen des Triaxialversuches.

5.5.2.2 Statistische Parameter und Verfahren

Alle eigenen Untersuchungen stellen eine Stichprobe möglicher Messungen unter gleichen Bedingungen dar. Da Messungen stets fehlerhaft sind, muß die Größe des Fehlers ermittelt und bewertet werden. Abweichungen setzen sich zusammen aus **systematischen Fehlern**, die bei sorgfältiger Beobachtung bzw. Durchführung vermieden oder doch minimiert werden können, und aus **subjektiven** oder **zufälligen Fehlern**, die prinzipiell unvermeidbar sind. Daher ist der wahrscheinlichste Wert oder der Mittelwert einer Meßgröße zu bestimmen. Der zufällige Fehler einer Messung kann in den meisten Fällen als normalverteilt angenommen werden.

Die wichtigsten Parameter werden dann wie folgt berechnet.

- Mittelwert x_m:
 mit
- Varianz (mittlere quadratische Abweichung) s²:
- mittlerer Fehler der Einzelmessung (Standardabweichung) s:

$$x_m = (x_1 + x_2 + \dots + x_n)/n$$

 $x_i = Einzelmeßwerte$

n = Anzahl der Einzelmessungen

$$s^{2} = \left[\sum_{i=1}^{n} (x_{i} - x_{m})^{2}\right] / (n - 1)$$

$$s = \sqrt{\left[\sum_{i=1}^{n} (x_i - x_m)^2\right]/(n-1)}$$

mittlerer Fehler des Ergebnisses
 bei direkter Beobachtung s_X : $s_X = s/\sqrt{n}$

Werden durch Meßreihen Funktionen mehrerer Größen ermittelt, so gilt das GAUßsche Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$s_{f} = \sqrt{(\partial f/\partial x)^{2} \cdot s_{X}^{2} + (\partial f/\partial y)^{2} \cdot s_{y}^{2} + \dots}$$

mit f = f (x, y, z, ...) (GELLERT et al. 1977)

Mit einem Verteilungstest kann festgestellt werden, ob eine Stichprobe einer angenommenen theoretischen Verteilung entspricht. Die Annahme einer normalverteilten Stichprobe kann mit dem Chi-Quadrat-Anpassungstest geprüft werden. Bei diesem Verfahren wird aus den beobachteten und den theoretischen Häufigkeiten je Klasse die Testgröße χ^2 berechnet und einem für eine bestimmte Irrtumswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Anzahl der Freiheitsgrade tabellierten Wert χ^2 gegenübergestellt (SCHAAF 1990, SACHER 1980, BRONSTEIN/SEMENDJAJEW 1977).

Mit einem **Parametertest** wie z.B. dem abgewandelten t-Test kann geprüft werden, ob zwei Stichproben einer gemeinsamen Grundgesamtheit angehören. Dazu werden die Mittelwerte und Standardabweichungen der Stichproben und daraus die Standardabweichung der Differenz berechnet. Aus der tabellierten t-Verteilung kann für die vorgegebene Aussagewahrscheinlichkeit ein Wert t entnommen und damit ein Intervall berechnet werden. Schließt dieses Intervall den Wert Null ein, so besteht kein signifikanter Unterschied zwischen den Mittelwerten beider Stichproben und es ist anzunehmen, daß die Stichproben der selben Grundgesamtheit angehören (vgl. SCHAAF 1990).

Zur Beschreibung eines funktionalen Zusammenhangs von Merkmalen wird die Regressionsanalyse eingesetzt. Häufig lassen sich die Variablen linear verknüpfen (lineare Regression), der Zusammenhang wird von WAGNER/LANG 1974 beschrieben als

$$y(x) = y_m + b (x-x_m)$$

mit $b = \frac{\sum x_i y_i - \frac{(\sum x_i) \cdot (\sum y_i)}{n}}{(n-1) \cdot s_v^2}$ Regressionskoeffizient,
Steigungsmaß

Das Maß des Zusammenhanges wird durch den Korrelationskoeffizienten r ausgedrückt, der Werte von -1 bis +1 annehmen kann. Der Zusammenhang ist umso stärker, je näher r dem Absolutwert 1 ist.

Die mittlere Abweichung der Meßwerte von der Regressionsgeraden wird durch die Restvarianz s_r^2 ausgedrückt.

Wenn ein Zusammenhang nicht durch eine mathematische Funktion, sondern lediglich qualitativ als Trend darzustellen ist, kann die **Rangkorrelation** eingesetzt werden. Darin wird den Meßwerten in auf- oder absteigender Reihenfolge eine Rangziffer zugewiesen und der Rang-Korrelationskoeffizient berechnet.

$$r_s = 1 - 6 \cdot \sum_{i=1}^{n} d_i^2 / (n (n^2 - 1))$$
 $-1 \le r_s \le 1$

mit
$$d_i = x_i' - y_i'$$
 $x_i', y_i' = Rangziffern der Meßwerte$

Grenzwerte des Rang-Korrelationskoeffizienten, für den ein Trend mit einer bestimmten Sicherheit angenommen werden kann, wurden von WAGNER/LANG 1974 in Abhängigkeit von der Anzahl der Meßwerte zusammengestellt.

Bei der Anwendung statistischer Testverfahren wird eine Wahrscheinlichkeit vorgegeben, mit der eine aufgestellte Hypothese angenommen werden kann oder verworfen werden muß. Für Irrtumswahrscheinlichkeiten (auch als Signifikanzniveau bezeichnet) wird meist 0,05 bzw. 0,01 gewählt. Die Wahrscheinlichkeit des Eintreffens einer Hypothese ist umso geringer, je genauer die Hypothese formuliert wird.

5.5.2.3 Genauigkeit geometrischer und physikalischer Messungen

Die Genauigkeit der Messungen wurde teilweise von SCHAAF (1990) untersucht. Der Gesamtfehler bei der Durchlässigkeitsbestimmung wurde von mehreren einzelnen Fehlerquellen verursacht:

Messung der Probengeometrie

Zeitintervall:

- Messung der durchgeströmten Wassermenge: Eichung des Meßzylinders

 - · Ablesung der Wassermenge im Meßzvlinder
 - · Verdunstung aus dem Meßzylinder
 - · Bestimmung des Ablesezeitpunktes
- Regulierung des Durchströmungsdruckes:
- Manometerablesungen
- · Druckschwankungen infolge abnehmender Prüfflüssigkeitsmenge im Vorratsbehälter

Die Probengeometrie wurde mit einem Meßschieber auf 10tel Millimeter genau gemessen, der Standardfehler daraus wurde bei der Ermittlung des Gesamtfehlers wegen Geringfügigkeit vernachlässigt.

Der Fehler bei der Ermittlung der durchgeströmten Wassermenge entsteht im wesentlichen bei der Ablesung der Füllhöhe des Zylinders, die durch den Adhäsionsrand an dessen Glaswand erschwert wird. In Abhängigkeit von der Zylindergröße - 50 ml bis 1.000 ml - beträgt der Standardfehler ± 0.5 ml bis ± 5 ml (SCHAAF 1990). Der systematische Fehler aus der Skalierung ist bei den verwendeten Meßzylindern vernachlässigbar gering. Die Genauigkeit der Meßzylinder wurde vom Hersteller in Abhängigkeit vom Füllvolumen mit ± 0.75 ml bis ± 7.5 ml angegeben, das entspricht $\pm 0.4\%$ bis $\pm 1.5\%$. In einer Meßreihe wurde die volumetrische Bestimmung des Wasserinhalts durch Wägung der gefüllten Zylinder überprüft. Dabei wurden nur sehr geringe Abweichungen festgestellt, die maximal ein Prozent betrugen.

Der Einfluß der Verdunstung aus dem Meßzylinder wurde ebenfalls in einer Meßreihe untersucht. Dazu wurden zehn verschiedene Meßzylinder mit Wasser gefüllt, gewogen und, mit den üblichen Verdunstungsschutzkappen abgedeckt, neben der Versuchseinrichtung aufgestellt. Eine Woche lang wurden täglich die Wassermengen durch Wägung bestimmt. Dabei wurde festgestellt, daß die Verdunstung aus den abgedeckten Zylindern im Promillebereich lag und damit zu vernachlässigen ist (Bild 43).



<u>Bild 43:</u> Abweichung bei der Wassermengenbestimmung infolge Verdunstung aus dem Meßzylinder

Da an den Triaxialzellen keine stationären Uhren einsehbar sind, wird der Zeitpunkt der Messung jeweils an der dem Laboranten verfügbaren Uhr abgelesen, i.d.R. einer Armbanduhr. SCHAAF (1990) ermittelte für die Bestimmung des meist 24-stündigen Zeitintervalls einen Standardfehler von ± 210 Sekunden, der ebenfalls im Promillebereich lag.

Der bei der Regulierung des Durchströmungsdruckes auftretende Fehler aus der Manometerablesung ist, ebenso wie der Gerätefehler, bei den hier verwendeten Manometern vernachlässigbar gering. Erhebliche Bedeutung hat dagegen eine regelmäßige Kontrolle des aufgebrachten Druckes innerhalb des Versuchszeitraumes und, bei Bedarf, dessen Nachregelung. Bei stichprobenartigen Überprüfungen wurden zum Teil Abweichungen des erzeugten hydraulischen Gradienten von mehr als fünf Prozent vom vorgegebenen, in der Berechnung des Durchlässigkeitsbeiwertes angesetzten Wert beobachtet.

Aus den oben genannten zufälligen einzelnen Fehlern hat SCHAAF für eine Stichprobe von elf Versuchen und je einer Ablesung exemplarisch einen Gesamtfehler für die Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes berechnet (SCHAAF 1990). Danach liegt der zufällige relative Fehler zwischen zwei und neun Prozent und damit unter den bei den täglichen Ablesungen in der Regel beobachteten Abweichungen (Bild 44). Tendenziell sind die zufälligen Fehler bei Versuchen mit geringem Gradienten am größten.



Bild 44: Gesamtfehler bei der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes in der Triaxialzelle

Neben diesen zufälligen Fehlern tritt hier ein systematischer Fehler auf. Tatsächlich ist der Durchströmungsdruck nicht, wie bei der Berechnung des Durchlässigkeitbeiwertes angenommen, konstant, sondern gering schwankend. Der Durchströmungsdruck setzt sich zusammen aus dem Luftdruck, der auf die Wassersäule im Vorratsbehälter der Prüfflüssigkeit planmäßig aufgebracht wird, und dem Differenzdruck der Wassersäulen im Vorratsbehälter und in der Prüfzelle. Dieser Differenzdruck kann, in Abhängigkeit vom Grad der Füllung des Vorratsbehälters, sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Je größer die Probenhöhe und der vorgegebene Gradient sind, desto geringer ist der entstehende Fehler.

Für die hier verwendete Versuchseinrichtung (siehe Bild 18 in Abschnitt 4.6.3) betrugen die maximalen Druckdifferenzen bei vollem Vorratsbehälter +10 cm Wassersäule, bei leerem Behälter -30 cm Wassersäule. In Abhängigkeit vom aufgebrachten Luftdruck und von der Probenhöhe hätten sich systematische relative Fehler des hydraulischen Gradienten einstellen können, die im Bereich des Intervalls -60% bis +20% im ungünstigsten oder aber im Intervall von -1,34% bis +0,4% im günstigsten Fall liegen (Bild 45). Bei den Versuchen, bei denen innerhalb des Versuchszeitraumes Prüfflüssigkeitsmengen mindestens in der Höhe des einfachen Volumens des Vorratsbehälters die Probe durchströmten, trat dieser systematische Fehler in voller Höhe mit wechselndem Vorzeichen auf. Bei einer Reihe von Proben wurden jedoch weitaus geringere Flüssigkeitsmengen benötigt, so daß der Fehler deutlich geringer war, dafür aber nur in einer - und zwar in positiver - Richtung auftrat.



<u>Bild 45:</u> Systematische Abweichung des hydraulischen Gradienten aus schwankender Wassersäule im Vorratsbehälter

5.5.2.4 Reproduzierbarkeit der Durchlässigkeitsbestimmungen

Die Durchströmungsversuche in der Triaxialzelle wurden mindestens 5, maximal 188 Tage lang durchgeführt. Die mittlere Versuchsdauer betrug 80 Tage. Während der Versuche wurde mindestens einmal täglich die durchgeströmte Wassermenge bestimmt. Beim Auftragen der einzelnen Meßwerte über die Versuchsdauer ist bei den meisten Versuchen ein geradliniger Verlauf mit leicht fallender Tendenz festzustellen. Vereinzelt sind jedoch auch leichte Zunahmen oder Schwankungen der Durchlässigkeit um bis zu einer Zehnerpotenz zu beobachten. Die ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte lagen bei den Probekörpern aus SAV-Produkten im Bereich von $k = 10^{-8}$ m/s bis $k = 10^{-9}$ m/s, bei denjenigen aus TAV-Produkten zwischen $k = 10^{-7}$ m/s bis $k = 10^{-8}$ m/s. Für die untersuchten SAV-Produkte typische Verläufe des Durchlässigkeitsbeiwertes sind in Bild 46 als Funktion der Zeit dargestellt (s. a. Anlage B1), für TAV-Produkte in Bild 47.



Bild 46: Verlauf des Durchlässigkeitsbeiwertes als Funktion der Versuchsdauer bei SAV-Produkten



Bild 47: Verlauf des Durchlässigkeitsbeiwertes als Funktion der Versuchsdauer bei TAV-Produkten

Bei einer Probenserie aus SAV-Produkten wurde nach 21tägiger Durchströmung der Zufluß der Prüfflüssigkeit für eine Woche gesperrt. Die Probe blieb unter einem Zelldruck von 0,2 bar in der Triaxialzelle. Anschließend wurden die Proben noch bis zu insgesamt 88 Tagen durchströmt (Bild 48).

Die zeitweilige Unterbrechung der Durchströmung hatte keinen Einfluß auf die gemessenen Durchlässigkeitsbeiwerte. Der Funktionsverlauf setzte sich stetig fort, sobald der Absperrhahn zur Fortsetzung der Durchströmung wieder geöffnet wurde.



<u>Bild 48:</u> Durchlässigkeitsbeiwert als Funktion der Zeit mit kurzfristiger Unterbrechung der Durchströmung

Um die Abhängigkeiten der ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte von den Randbedingungen der Versuche aufzuzeigen und statistisch bewerten zu können, wurden die einzelnen Meßwerte durch lineare Regression mathematisch beschrieben (SCHAAF 1990).

Wegen der erheblichen Unterschiede in der Versuchsdauer wurde bei der Anwendung statistischer Verfahren als Vergleichsparameter der Durchlässigkeitsbeiwert nach 10 Versuchstagen gewählt. Bild 49 zeigt die Häufigkeitsverteilung der so bestimmten Durchlässigkeitsbeiwerte der SAV-Produkte, Bild 50 der TAV-Produkte.



<u>Bild 49:</u> Häufigkeitsverteilung der Durchlässigkeitsbeiwerte der SAV-Produkte nach 10 Tagen (lineare Regression)



<u>Bild 50:</u> Häufigkeitsverteilung der Durchlässigkeitsbeiwerte der TAV-Produkte nach 10 Tagen (lineare Regression)

Mit dem t-Test wurde geprüft, ob die Proben aus dem SAV-Produkt, bei denen der Durchlässigkeitsbeiwert im Versuchszeitraum zu- oder abnahm, signifikant von den Proben mit nahezu konstantem Verlauf abwichen.

Dabei zeigte es sich, daß unter gleichen Randbedingungen bei Proben mittlerer Höhe ($8 \le h < 10 \text{ cm}$) die Reproduzierbarkeit für i = 50 in 2 von 3 Fällen, für i = 30 in 2 von 5 Fällen und für i = 10 in keinem Fall gegeben war (SCHAAF 1990).

Mit der Methode der Rangkorrelation wurde geprüft, ob der ermittelte Durchlässigkeitsbeiwert von der Probenhöhe oder dem Gradienten abhängig ist. Dabei ließen sich in keinem Fall Abhängigkeiten aufzeigen (SCHAAF 1990).

Alle Proben eines Materials können daher jeweils einer Grundgesamtheit zugeordnet werden. Mit dem χ^2 -Unabhängigkeitstest wurde festgestellt, daß die Stichprobe des SAV-Produktes mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% als normalverteilt angenommen werden kann. Bei beiden Stichproben wurde jeweils ein Wert als Ausreißer verworfen (SCHAAF 1990).

5.5.2.5 Zusammenfassung

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Durchlässigkeitsbestimmung im Triaxialversuch ein genaues und gut reproduzierbares Verfahren ist. Der ermittelte Durchlässigkeitsbeiwert ist unabhängig von den gewählten Randbedingungen. Je größer jedoch Probenhöhe und Gradient sind, desto besser ist die Reproduzierbarkeit.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse kann in den folgenden Abschnitten geprüft werden, ob die Auslaugcharakteristik ebenfalls unabhängig von diesen Randbedingungen ist, ob Einflüsse daraus feststellbar sind, oder aber andere Gesetzmäßigkeiten gelten.

5.5.3 Auslaugcharakteristik der SAV-Produkte

5.5.3.1 Elektrische Leitfähigkeit

Bei der - mindestens einmal - täglichen Wassermengenbestimmung wurde in den gerade entnommenen Eluaten der Triaxialversuche die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Bild 51 zeigt für die Elution der SAV-Produkte typische Verläufe der elektrischen Leitfähigkeit über den Versuchszeitraum (s. a. Anlage B2, B3).



Bild 51: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat von Triaxialversuchen mit SAV-Produkten

Die Leitfähigkeit steigt bei Versuchsbeginn stark an und erreicht bereits nach kurzer Zeit ihren Maximalwert, der bei allen Versuchen mit SAV-Produkten etwa gleich groß ist. Sobald das Maximum überschritten ist, nimmt die Leitfähigkeit entsprechend einer fallenden Exponentialfunktion ab und nähert sich asymptotisch einem niedrigen Endwert. Der Maximalwert der Leitfähigkeit beträgt $\kappa = 70-80$ mS/cm, der konstante Endwert etwa $\kappa = 10$ mS/cm.

Die Ergebnisse der einzelnen Versuche unterscheiden sich bezüglich der Zeitpunkte, zu denen das Maximum bzw. der konstante Endwert erreicht wird. Der Verlauf der Leitfähigkeit als Funktion der Zeit ist von der Geschwindigkeit abhängig, mit der die Probe jeweils durchströmt wird. Aus dem Kehrwert der Durchströmungsgeschwindigkeit kann die **theoretische Verweilzeit** eines Eluentenmoleküls in der Probe wie folgt berechnet werden:

t* =	h/(k	• i) [s]
mit	t*	= theoretische Verweilzeit [s]
	h	= Probenhöhe [m]
	k	= mittlerer Durchlässigkeitsbeiwert des zugehörigen
		Zeitintervalls [m/s]
	i	= hydraulischer Gradient [-]

Die Verweilzeit t* entspricht dem Zeitintervall, in dem die im Probekörper vorhandene eluierbare Porenflüssigkeit einmal ausgetauscht wird. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen weisen darauf hin, daß bereits nach einmaligem Austausch der Porenflüssigkeit der überwiegende Teil löslicher Bestandteile ausgetragen worden ist und sich für die verbleibende geringe Feststoffkonzentration ein gleichbleibender Zustand eingestellt hat.

Mit der Methode der Rangkorrelation wurde für die Triaxialversuche mit SAV-Produkten ein signifikanter Zusammenhang zwischen der theoretischen Verweilzeit und dem zeitlichen Beginn des konstanten Funktionsabschnittes festgestellt (SCHAAF 1990). Eine lineare Regression bestätigt, daß nach der einfachen theoretischen Verweilzeit - entsprechend dem einfachen Porenflüssigkeitsaustausch - der konstante Endwert der elektrischen Leitfähigkeit im Eluat erreicht wird (Bild 52).



<u>Bild 52:</u> Korrelation zwischen Beginn des stabilen Endwertes der Leitfähigkeit im Eluat und mittlerer Verweilzeit der Prüfflüssigkeit in der Probe

Die Variation der Versuchsrandbedingungen wirkte sich nur indirekt über die Änderung der theoretischen Verweilzeit auf die Leitfähigkeit im Eluat aus. Direkte Abhängigkeiten von der gewählten Probenhöhe oder dem hydraulischen Gradienten waren nicht zu beobachten.

5.5.3.2 Chlorid

Der Verlauf der Chloridauslaugung als Funktion des Versuchszeitraumes entspricht in etwa dem Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit (Bild 53, s. a. Anlage B4, B5). Nach starkem Anstieg der Chloridkonzentration im Eluat zu Versuchsbeginn wird schnell der Maximalwert erreicht, unmittelbar danach fällt die Kurve stark auf einen nahezu konstanten Endast geringen Wertes ab. Um die maximale Konzentration überhaupt erfassen zu können, ist ein sehr enges Probenraster erforderlich (Bild 54). In einer Versuchsserie wurde daher bei Versuchsbeginn bis zu viermal täglich Eluat abgefüllt und später analysiert. Die dabei entnommenen Eluatmengen betrugen in Abhängigkeit vom Durchlässigkeitsbeiwert und vom Ablesezeitpunkt 15 ml (im Tagesverlauf) bis zu 300 ml (morgendliche Ablesung).



Bild 53: Chloridkonzentration im Eluat von SAV-Produkten als Funktion der Versuchsdauer

Die in der gleichen Versuchsserie berücksichtigte einwöchige Unterbrechung der Durchströmung zeigte keinen Einfluß auf die Eluatkonzentration. Trotz erheblicher Verlängerung der Aufenthaltszeit der Prüfflüssigkeit in der Probe war kaum ein Konzentrationsanstieg zu verzeichnen (Bild 54, 55). Damit wird die auf den Ergebnissen der Leitfähigkeitsbestimmung basierende Annahme bestätigt, daß sich nach Abklingen der Konzentrationen ein relativ stabiler Zustand einstellt, der unabhängig von der Durchströmungsgeschwindigkeit bzw. der Verweilzeit ist.



Bild 54: Chloridkonzentration bei engerem Probenraster zu Beginn des Triaxialversuches



Bild 55: Chloridkonzentration im Eluat von Triaxialversuchen mit SAV-Produkten

Mit einer Regressionsanalyse wurde untersucht, ob analog zur elektrischen Leitfähigkeit ein funktionaler Zusammenhang zwischen dem Abklingen der Chloridkonzentrationen und der theoretischen Verweilzeit besteht. Im Ergebnis wurde festgestellt, daß die hohen Chloridkonzentrationen unmittelbar nach dem Erreichen der Verweilzeit t* abgeklungen sind (Bild 56). Das leicht lösliche Chlorid wird bereits beim einfachen Austausch der Porenflüssigkeit weitgehend ausgetragen. Danach sind nur noch vergleichsweise geringe Chloridkonzentrationen nachzuweisen.



Bild 56: Korrelation zwischen Abklingen der Chloridkonzentration und mittlerer Verweilzeit

Die Summenlinien der ausgelaugten Chloridfrachten weisen nach Erreichen der theoretischen Verweilzeit bis zum Versuchsende nur noch einen geringfügigen, stetig abflachenden Anstieg auf. Bild 57 zeigt einen exemplarischen Verlauf der Summenlinie als Funktion des Wasser/Feststoffverhältnisses einer Probe (s. a. Anlage B6). In Bild 58 sind die Frachtensummen aus Probekörpern, bei denen ein enges Probenraster der Eluatentnahme gewählt worden war, dargestellt (s. a. Anlage B7).



Bild 57: Summe der ausgelaugten Chloridfracht in Abhängigkeit vom Wasser/Feststoffverhältnis



Bild 58: Summe der im Triaxialversuch ausgelaugten Chloridfrachten
5.5.3.3 Sulfat

In den für die Untersuchungen verwendeten SAV-Produkten ist schwer lösliches Sulfat in größerer Menge als das leicht lösliche Chlorid vorhanden. Die Auftragung der Eluatkonzentrationen als Funktion der Versuchsdauer zeigt einen kurzen Anstieg der Konzentration auf einen Maximalwert, dem eine zunächst fast lineare, später asymptotische Abnahme auf einen geringen Endwert folgt (Bild 59, Anlage B8).



Bild 59: Sulfatkonzentration im Eluat von SAV-Produkten als Funktion der Versuchsdauer

Die Bilder 60 und 61 zeigen den Konzentrationsverlauf bei engerem Probenraster (s. a. Anlage B9). Die maximale Sulfatkonzentration wird zu einem späteren Zeitpunkt erreicht als die maximale Chloridkonzentration, häufig erst dann, wenn diese bereits auf ihren geringen Endwert abgesunken ist. Mathematisch definierte Abhängigkeiten konnten weder für die theoretische Verweilzeit noch für das Wasser/Feststoffverhältnis w/m_f aufgezeigt werden. Es ist jedoch festzustellen, daß die maximale Sulfatkonzentration abgeklungen. Ebenso wie bei Chlorid ist auch bei Sulfat nach der zeitweiligen Unterbrechung der Durchströmung keine Konzentrationsänderung festzustellen.



Bild 60: Sulfatkonzentration bei engerem Probenraster zu Versuchsbeginn



Bild 61: Sulfatkonzentration im Eluat von Triaxialversuchen mit SAV-Produkten

Die Summenlinien der Sulfatfrachten, aufgetragen über den Versuchszeitraum oder über das Wasser/Feststoffverhältnis, steigen zunächst fast linear an und flachen später parabolisch ab (Bild 62, 63; Anlage B10, B11). Der Funktionsverlauf der Sulfatauslaugung kann etwa durch die FREUNDLICH-Isotherme beschrieben werden (vgl. Abschnitt 3.1.3).



<u>Bild 62:</u> Summe der ausgelaugten Sulfatfrachten in Abhängigkeit vom Wasser/Feststoffverhältnis



Bild 63: Summe der im Triaxialversuch ausgelaugten Sulfatfrachten

5.5.3.4 Hydroxid

Aus dem Portlandit gelöste Hydroxid-Ionen wurden indirekt über die Messung des pH-Wertes quantitativ ermittelt. Die Löslichkeit dieser Anionen liegt zwischen derjenigen von Chlorid und Sulfat.

Die zu Versuchsbeginn gewonnenen Eluate weisen pH-Werte um 11, teilweise auch um 10 oder darunter auf. Mit zunehmender Wassermenge ist ein Anstieg auf den Wert 12,5 zu verzeichnen, der bei allen untersuchten SAV-Proben bis zum Versuchsende mit leichten Schwankungen gemessen wurde (Bild 64). Dieser Wert wird mit guter Übereinstimmung nach der theoretischen Verweilzeit t* erreicht.



Bild 64: pH-Wert im Eluat von SAV-Produkten als Funktion der Versuchsdauer

5.5.3.5 Calcium

Die untersuchten Materialien bestehen hauptsächlich aus Calciumverbindungen. Die Auslaugcharakteristik der aus den Verbindungen gelösten Anionen wurde in den vorangegangenen Abschnitten bereits dargestellt. Da die Konzentration und entsprechend auch die ausgelaugte Fracht des Calciums gleich der der Summe zugehöriger Anionen ist, wurde nicht in allen im Triaxialversuch gewonnenen Eluaten Calcium bestimmt. Bei 11 Versuchen mit SAV-Produkten wurden an den Eluaten punktuell Calciumanalysen durchgeführt, so daß die Änderungen in der Konzentration jeweils erfaßt werden konnten. Bei der Berechnung der ausgelaugten Frachten wurde zwischen den gemessenen Werten linear interpoliert. Der Verlauf der Calciumkonzentration über die Zeit entspricht dem Verlauf des Chlorids. Nach kurzem, steilen Anstieg wird der Maximalwert erreicht, anschließend fällt die Kurve stark ab und nähert sich schließlich asymptotisch einem geringen Endwert (Bild 65, 66; Anlage B12).



Bild 65: Calciumkonzentration im Eluat von SAV-Produkten als Funktion der Versuchdauer



Bild 66: Calciumkonzentration bei engerem Probenraster zu Versuchsbeginn

Der Zusammenhang zwischen dem Abklingen der Calciumkonzentration und der theoretischen Verweilzeit wurde mit einer Regressionsanalyse überprüft. Trotz des größeren Probenrasters der Eluatentnahme ist eine gute Korrelation festzustellen, die das Abklingen der Konzentration zwar nicht gleichzeitig mit, aber kurz nach dem Erreichen der Verweilzeit bestätigt (Bild 67).

Entsprechend dem Konzentrationsverlauf ähnelt auch die Summenlinie der ausgelaugten Calciumfrachten dem Funktionsverlauf des Chlorids (Bild 68, 69; Anlage B13).



Bild 67: Korrelation zwischen Abklingen der Calciumkonzentration und mittlerer Verweilzeit



<u>Bild 68:</u> Summe der ausgelaugten Calciumfrachten als Funktion des Wasser/Feststoffverhältnisses





5.5.3.6 Bilanzierung der ausgelaugten Frachten

In den Durchströmungsversuchen mit SAV-Produkten wurde je nach Probenhöhe, hydraulischem Gradienten und Versuchsdauer jeweils 0,74 1 - 65,4 1 Eluat gewonnen. Die zu Versuchsbeginn entnommenen Eluate wurden, bis zum Abklingen der maximalen Konzentration, alle chemisch analysiert. Danach wurden Analysen an in unterschiedlichem Raster ausgewählten Eluaten durchgeführt.

Eine Bilanzierung der in den einzelnen Versuchen mit SAV-Produkten insgesamt ausgelaugten Frachten ist insbesondere bei den Proben sinnvoll, bei denen zu Versuchsbeginn ein enges Probenraster gewählt worden ist.

Chlorid, das leicht löslich und im SAV-Produkt nur begrenzt vorhanden ist - ca. 8,5 g/kg feuchter Probe -, wird innerhalb der theoretischen Verweilzeit weitgehend ausgetragen. Danach sind bis zum Versuchsende nur noch geringe Konzentrationen meßbar, die jedoch auch bei langer Versuchsdauer nicht unter die Nachweisgrenze (1 mg/l) absinken. Auf die Summe der ausgelaugten Frachten wirken sich diese geringen Werte praktisch nicht aus. Daher ist die insgesamt ausgelaugte Chloridfracht bei allen Versuchen annähernd gleich, sie beträgt 5 - 6,5 g/kg (Bild 70).



Bild 70: Chloridfrachten in Abhängigkeit von am Versuchsende erreichten Wasser/Feststoffverhältnis

Die Summen der ausgelaugten Sulfatfrachten sind abhängig von der im Versuch insgesamt durchgeströmten Wassermenge. Zunächst steigen die Frachten linear mit dem Wasser/Feststoffverhältnis an. Nach dem Austrag von etwa 3 g/kg aus dem Sulfatangebot von 38 g/kg flacht die Funktion parabolisch ab (Bild 71). In den Versuchen wurden maximal 7,1 g/kg Sulfat ausgelaugt.



Bild 71: Sulfatfrachten in Abhängigkeit vom am Versuchsende erreichten Wasser/Feststoffverhältnis

Die Funktion der Calciumfrachten in Abhängigkeit vom Wasser/Feststoffverhältnis ist aufgrund der eingeschränkten Analytik nur ausschnittsweise ermittelt worden. Eine etwa parabolische Zunahme der Konzentration mit zunehmender durchgeströmter Wassermenge kann beobachtet werden (Bild 72). Von der vorhandenen Calciummasse - 196 g/kg - wurde in den Versuchen nur maximal 12 g/kg ausgelaugt.



<u>Bild 72:</u> Calciumfrachten in Abhängigkeit vom am Versuchsende erreichten Wasser/Feststoffverhältnis

5.5.4 Auslaugcharakteristik der TAV-Produkte

5.5.4.1 Elektrische Leitfähigkeit

Bei der Untersuchung der TAV-Produkte wurde ein- bis zweimal täglich Eluat abgefüllt und dessen elektrische Leitfähigkeit gemessen. In Abhängigkeit von den Randbedingungen der Versuche betrugen die Eluatmengen meist 200 - 1.500 ml, in Einzelfällen auch nur 10 ml oder sogar bis zu 4.000 ml. Dieses Probenraster reichte nicht aus, um die in der Anfangsphase der Versuche erwarteten maximalen Leitfähigkeiten zu erfassen. Es ist jedoch anzunehmen, daß der Verlauf der Leitfähigkeit im Eluat über den Versuchszeitraum der für die SAV-Produkte ermittelten Funktion entspricht. Genauere Bestimmungen sind mit diesen Ergebnissen nicht durchführbar, da die theoretische Verweilzeit bei fünf von acht Versuchen bereits überschritten war, als das erste Eluat abgefüllt wurde. Die maximale Leitfähigkeit war in diesen Fällen nicht mehr meßbar, es wurden bis zum Versuchsende nahezu konstante Werte registriert (Bild 73).





5.5.4.2 Chlorid

Der Verlauf der Chloridauslaugung der TAV-Produkte gleicht dem der SAV-Produkte (vgl. Abschnitt 5.5.3.2). Infolge des größeren Probenrasters bei gleichzeitig kürzerer Verweilzeit konnten die maximalen Anfangskonzentrationen nur unzureichend erfaßt werden (Bild 74). Das erste Eluat zeigt einen gemittelten Wert aus Anstieg, Maximum und Verringerung der Chloridkonzentration. Dennoch ist das anschließende Abklingen auf einen geringen Endwert - etwa 5 mg/l noch festzustellen. Auf eine Regressionsanalyse wurde aufgrund der geringen Anzahl der Versuche und des relativ großen Probenrasters verzichtet.



Bild 74: Chloridkonzentration im Eluat von TAV-Produkten als Funktion der Versuchsdauer

Die Summenlinien der Chloridfrachten zeigen einen an einem hohen Anfangswert beginnenden leichten Anstieg bis zum Versuchsende (Bild 75).



<u>Bild 75:</u> Summe der ausgelaugten Chloridfrachten in Abhängigkeit vom Wasser/Feststoffverhältnis

5.5.4.3 Sulfat

Die Sulfatkonzentration im Eluat ist bei allen untersuchten TAV-Produkten nahezu konstant über den gesamten Versuchszeitraum. Für die einzelnen Proben wurden Werte zwischen $c_i = 8 g/l$ und $c_i = 12 g/l$ bestimmt. Nur vereinzelt ist bei Versuchsbeginn ein Anstieg, gegen Versuchsende eine Abnahme der Konzentration festzustellen. Das für die Eluatentnahme gewählte Probenraster läßt eine detaillierte Beschreibung des Anfangsverlaufes nicht zu. In den TAV-Produkten, die einen höheren Sulfatgehalt haben, kann im Gegensatz zu den SAV-Produkten bei gleicher Versuchsdauer nur bei einem Probekörper ein Abklingen der Konzentrationen beobachtet werden (Bild 76, 77).

- 112 -



Bild 76: Sulfatkonzentration im Eluat von TAV-Produkten als Funktion der Versuchsdauer



Bild 77: Sulfatkonzentration im Eluat von Triaxialversuchen mit TAV-Produkten

Die Summenlinie der Sulfatfrachten steigt annähernd linear über die Versuchsdauer bzw. über das Wasser/Feststoffverhältnis an, ein Abflachen der Funktion ist nur bei einer Probe mit sehr hohem Wert w/mf festzustellen (Bild 78, 79; Anlage B14).



Bild 78: Summe der ausgelaugten Sulfatfrachten in Abhängigkeit vom Wasser/Feststoffverhältnis



Bild 79: Summe der im Triaxialversuch ausgelaugten Sulfatfrachten

5.5.4.4 Hydroxid

Die indirekte Bestimmung der Hydroxid-Ionen über die Messung des pH-Wertes im Eluat zeigte für alle Versuche mit TAV-Produkten einen nahezu konstanten Wert über den gesamten Versuchszeitraum. Die beobachteten Schwankungen um den Wert 12,5 waren gering, lediglich wenige Ausreißer von 11,7 bis 13,2 wurden gemessen.

5.5.4.5 Calcium

Die Calciumkonzentrationen im Eluat der Triaxialversuche waren bei allen untersuchten Proben aus TAV-Produkten über den Versuchszeitraum konstant. Die Konzentrationen betrugen etwa $c_i = 2 g/l$ (Bild 80). Vereinzelt ist zu Versuchsbeginn eine höhere Konzentration festzustellen, die auf ein ähnliches Auslaugverhalten wie bei den SAV-Produkten hinweist.

Die aus den Konzentrationen berechneten Frachten steigen entsprechend bis zum Versuchsende mit zunehmender durchgeströmter Wassermenge linear an (Bild 81).



Bild 80: Calciumkonzentration im Eluat von TAV-Produkten als Funktion der Versuchsdauer



<u>Bild 81:</u> Summe der ausgelaugten Calciumfrachten in Abhängigkeit vom Wasser/Feststoffverhältnis

5.5.4.6 Bilanzierung der ausgelaugten Frachten

In Abhängigkeit von den Randbedingungen wurden bei den acht Durchströmungsversuchen mit TAV-Produkten Eluatmengen zwischen 0,5 1 und 77 1 - im Mittel 20 1 - gewonnen und chemisch analysiert. Da die für die Analytik bereitgestellten Mischproben jeweils relativ groß waren, wirkten sich Verdünnungseffekte stark aus. Für die Berechnung der Frachten wurde zwischen den Messungen linear interpoliert. Trotz dieser Beeinträchtigungen war bei allen Versuchen die gleiche typische Auslaugcharakteristik festzustellen.

Das leicht lösliche, nur in begrenzter Menge - 3,9 g/kg - vorhandene Chlorid wurde zu Versuchsanfang bereits weitgehend ausgetragen. Nach Abklingen der Maximalkonzentration wird keine nennenswerte Menge mehr eluiert, die Konzentration sinkt schnell unter die Nachweisgrenze (1 mg/l). Die insgesamt ausgelaugte Fracht ist daher nach dem Überschreiten der theoretischen Verweilzeit unabhängig von der Versuchsdauer sowie von der durchgeströmten Wassermenge. Mit einer Ausnahme, bei der ein größerer Wert berechnet wurde, lagen die in den Versuchen insgesamt ausgetragenen Chloridfrachten zwischen 1,5 und 3,5 g/kg Feuchtmasse der Probe.

Die insgesamt ausgelaugten Sulfatfrachten sind abhängig von der durchgeströmten Wassermenge. In Abhängigkeit vom Wasser/Feststoffverhältnis steigen die bis zum Versuchsende ausgetragenen Sulfatfrachten linear an. Erst bei dem sehr hohen Verhältnis $w/m_f = 101$ - entsprechend einer Eluatmenge von 77 l - ist ein Abflachen der Funktion festzustellen, ein erheblicher Anteil des vorhandenen Sulfates eluiert (Bild 82). Zu diesem Zeitpunkt sind aus dem vorhandenen Sulfatangebot von 143 g/kg etwa 75 g/kg ausgelaugt worden.



<u>Bild 82:</u> Sulfatfrachten in Abhängigkeit vom am Versuchsende erreichten Wasser/Feststoffverhältnis

Für die Calciumfrachten wurde ebenfalls ein linearer Anstieg mit zunehmender durchgeströmter Wassermenge beobachtet. Bei der Darstellung der in den einzelnen Versuchen insgesamt ausgetragenen Calciumfrachten als Funktion der Versuchsdauer, bezogen auf die theoretische Verweilzeit, t/t*, ist dagegen ein in etwa parabolischer Verlauf erkennbar (Bild 83). Es wurde maximal 12% des Calciumangebotes von 221 g/kg ausgetragen.



<u>Bild 83:</u> Calciumfrachten in Abhängigkeit vom Verhältnis der Versuchsdauer zur theoretischen Verweilzeit

5.5.5 Plausibilitätskontrolle

Die Plausibilität der chemischen Analysen wurde mit den im Kapitel 5.2 erläuterten Methoden überprüft. Die Ergebnisse dieser Kontrollen sind unter vereinfachenden Annahmen für einen Teil der Versuche bereits dokumentiert (SCHAAF 1990). Im folgenden wird exemplarisch an einem Versuch mit SAV-Produkten für alle Analysenergebnisse die Bilanzierung der Ionen, die Leitfähigkeitskontrolle und die Kontrolle der Löslichkeitsprodukte nach den genannten Methoden angewendet (Bild 84). In der Tabelle sind die Kontrollen für die ersten 33 Eluate des Versuches aufgeführt, wobei für jedes Eluat zwei Zeilen eingerichtet sind.

Für die Bilanzierung der Ionen wurden zunächst die gemessenen Anionen- und Kationenkonzentrationen im Eluat umgerechnet von Massen- in Stoffmengenkonzentrationen. Durch Multiplikation mit der Wertigkeit wurden die Äquivalentkonzentrationen der Ionen berechnet und in die jeweils erste Zeile eingetragen, wo sie auch schließlich bilanziert wurden (Spalte 6). Die durchgehend positiven Werte der Bilanz bedeuten einen erheblichen Kationenüberschuß, der aufzeigt, daß ein Hauptanion (bzw. mehrere Anionen) bei diesen Analysen nicht erfaßt worden ist. Zur Kontrolle der Leitfähigkeit wurden aus den Äquivalentkonzentrationen, eingetragen jeweils in Zeile 1, multipliziert mit den Beweglichkeiten, die Leitfähigkeitssummen der Anionen und der Kationen berechnet (Spalte 9, 10). Der Mittelwert der Leitfähigkeitssummen (Spalte 11) wurde den gemessenen Werten gegenübergestellt (Spalte 12). Dabei ist festzustellen, daß die berechneten Werte unter den gemessenen liegen. Auch dies weist auf eine unvollständige Analyse hin.

Für die Berechnung der Löslichkeitsprodukte der Verbindungen wurden die Stoffmengenkonzentrationen der beteiligten Ionen mit den gemäß Abschnitt 4.7.3.4 bestimmten Aktivitätskoeffizienten multipliziert und für jedes Eluat in die zweite Zeile eingetragen. Die Hydroxid-Ionen sind nicht umzurechnen, da mit dem pH-Meter direkt die Aktivitäten gemessen werden. Der Vergleich der berechneten (Spalte 7, 8) mit den tabellierten Löslichkeitsprodukten (Kopfzeile, Angaben aus MORTIMER 1986 und MATTHESS 1990) zeigte für Calciumsulfat eine geringe Überschreitung, die bei den Maximalkonzentrationen des Sulfates am stärksten ausgeprägt war. Auch für Portlandit waren die Löslichkeitsprodukte zeitweise überschritten. Damit bestätigen sich die Beobachtungen an Eluaten, die langfristig aufbewahrt wurden. Dort wurde Ausfällen und Ablagerung von Partikeln festgestellt.

Die Plausibilitätskontrollen weisen darauf hin, daß bei den chemischen Analysen wichtige Anionen nicht erfaßt worden sind. Da der Analysenumfang der eigenen Untersuchungen bewußt auf wenige Hauptbestandteile eingeschränkt worden war (im Vergleich zur vollständigen Analyse, s. Anlage A), ist dieses Ergebnis nicht zwangsläufig ein Hinweis auf fehlerhafte Analytik. Denn im Gegensatz dazu steht die Kontrolle der Löslichkeitsprodukte, die aufzeigt, daß die analysierten Ionen mit guter Genauigkeit gemessen worden sind.

OH-	so42-	Cl-	Ca ²⁺	I-Stärke	Bilanz	Ca(OH) ₂	CaSO ₄	EL(-)	EL(+)	EL(±/2)	EL- Mess
meq/l mmol/l	meq/l mmol/l	meq/l mmol/l	meq/l mmol/l	mol/l	meq/l	1,3.10-06	2,4.10-05	mS/cm	mS/cm	mS/cm	mS/cm
1	2	3	4	5	6	7,9.10 00	7 8	9	10	11	12
-1,7 1,7	-9,9 0,8	-286,3 171,1	501,0 60,4	0,6548	203,20	1,8.10-07	3,1.10-05	22,74	26,05	24,40	41,10
-5,1 5,1	-14,8 1,0	-499,0 276,1	851,7 89,2	1,1186	332,72	2,8.10-06	5,1.10-05	39,85	44,29	42,07	65,20
-7,4 7,4	-14,2 1,0	-379,1 217,5	661,3 73,9	0,8687	260,62	4,5.10-06	5,3·10 ⁻⁰⁵	31,09	34,39	32,74	52,80
-8,5 8,5	-12,9 1,0	-297,3 174,1	587,8 68,2	0,7537	269,12	5,3.10-06	4,2.10-05	24,97	30,57	27,77	46,10
-9,5 9,5	-13,0 1,1	-248,3 148,3	514,3 61,9	0,6563	243,50	5,8.10-06	4,2.10-05	21,44	26,75	24,09	40,80
-10,7 10,7	-14,6 1,3	-225,6 137,3	440,9 55,1	0,5737	189,96	6,8.10-06	5,6.10-05	20,03	22,93	21,48	37,60
-21,9 21,9	-15,3 1,5	-97,8 61,4	389,3 51,6	0,4645	254,35	2,6.10-05	6,6.10-05	12,29	20,25	16,27	21,70
-30,2 30,2	-16,7 1,7	-25,4 16,4	337,8 47,3	0,3824	265,51	4,6.10-05	8,1·10 ⁻⁰⁵	8,32	17,57	12,95	12,00
-35,5 35,5	-17,6 2,0	-15,4 10,1	286,3 41,8	0,3294	217,76	5,4.10-05	7,5.10-05	8,53	14,89	11,71	11,20
-34,7 34,7	-18,1 2,2	-9,5 6,4	234,7 36,1	0,2750	172,45	4,4.10-05	6,9·10 ⁻⁰⁵	7,98	12,21	10,09	10,30
-33,9 33,9	-18,3 2,4	-5,2 3,6	183,2 30,0	0,2211	125,78	3,4.10-05	5,7.10-05	7,54	9,53	8,53	9,80
-36,3 36,3	-17,8 2,6	-2,7 1,9	131,7 23,3	0,1690	74,90	3,1.10-05	6,1.10-05	7,72	6,85	7,28	9,60

Bild 84: Ionenbilanz, Leitfähigkeitskontrolle und Kontrolle der Löslichkeit aller analysierten Eluate eines Triaxialversuches mit SAV-Produkt

OH-	so42-	Cl-	Ca ²⁺	I-Stärke	Bilanz	Ca(OH) ₂	CaSO ₄	EL(-)	EL(+)	EL(±/2)	EL-
meq/l mmol/l	meq/l mmol/l	meq/l mmol/l	meq/l mmol/l	mol/l	meq/l	1,3.10-06	2,4.10-05	mS/cm	mS/cm	mS/cm	Mess mS/cm
1	2	3	4	5	6	7,9·10 ⁻⁰⁰ 7	2,3·10 ⁻⁰³ 8	9	10	11	12
-33,9 33,9	-17,2 2,9	-2,4 1,8	80,1 15,8	0,1155	26,64	1,8.10-05	4,6.10-05	7,24	4,17	5,71	9,10
-36,3 36,3	-17,0 2,9	-2,0 1,5	76,8 15,2	0,1130	21,50	2,0.10-05	4,4·10 ⁻⁰⁵	7,61	3,99	5,80	9,30
-15,5 15,5	-16,7 3,0	-2,7 2,1	73,4 15,1	0,0992	38,59	3,6.10-06	4,5·10 ⁻⁰⁵	4,08	3,82	3,95	8,80
-16,6 16,6	-16,2 2,9	-2,7 2,0	70,1 14,5	0,0960	34,69	4,0.10-06	4,3·10 ⁻⁰⁵	4,23	3,65	3,94	9,40
-17,4 17,4	-15,6 2,9	-2,3 1,7	66,8 14,0	0,0922	31,54	4,2·10 ⁻⁰⁶	4,0.10-05	4,29	3,47	3,88	9,30
-17,0 17,0	-15,1 2,8	-2,2 1,7	63,4 13,5	0,088	29,17	3,9.10-06	3,8.10-05	4,18	3,30	3,74	9,50
-17,4 17,4	-14,7 2,8	-2,2 1,7	63,1 13,4	0,0877	28,82	4,0.10-06	3,7.10-05	4,22	3,28	3,75	9,30
-22,9 22,9	-14,5 2,7	-1,9 1,5	62,7 13,2	0,0896	23,35	6,9·10 ⁻⁰⁶	3,6.10-05	5,13	3,26	4,20	9,50
-16,2 16,2	-14,1 2,7	-1,9 1,5	62,3 13,3	0,0855	30,07	3,5.10-06	3,6.10-05	3,96	3,24	3,60	9,20
-16,2 16,2	-13,6 2,6	-1,9 1,4	61,8 13,3	0,0845	30,17	3,5.10-06	3,4.10-05	3,92	3,22	3,57	9,20
-20,9 20,9	-13,3 2,5	-1,7 1,3	61,4 13,1	0,0860	25,45	5,7.10-06	3,3.10-05	4,68	3,19	3,94	9,60
-18,6 18,6	-13,0 2,5	-1,7 1,3	60,9 13,1	0,0841	27,63	4,5.10-06	3,2.10-05	4,27	3,17	3,72	9,20

<u>Bild 84 (1. Forts.):</u> Ionenbilanz, Leitfähigkeitskontrolle und Kontrolle der Löslichkeit aller analysierten Eluate eines Triaxialversuches mit SAV-Produkt

OH-	so42-	Cl-	Ca ²⁺	I-Stärke	Bilanz	Ca(OH) ₂	CaSO ₄	EL(-)	EL(+)	EL(±/2)	EL-
meq/l mmol/l	meq/l mmol/l	meq/l mmol/l	meq/l mmol/l	mol/l	meq/l	1,3.10-00	5 2,4·10 ⁻⁰⁵	mS/cm	mS/cm	mS/cm	mS/cm
1	2	3	4	5	6	7,9.10 00	8	9	10	11	12
-16,6 16,6	-11,0 2,1	-1,8 1,4	60,5 13,1	0,0807	31,18	3,6.10-06	2,8.10-05	3,78	3,15	3,47	9,10
-17,8 17,8	-12,3 2,4	-1,8 1,4	60,1 13,0	0,0822	28,25	4,1.10-06	3,1.10-05	4,08	3,13	3,60	9,10
-16,2 16,2	-12,4 2,4	-1,8 1,4	58,4 12,7	0,0799	27,91	3,3.10-06	3,1.10-05	3,83	3,04	3,43	8,90
-15,5 15,5	-11,4 2,2	-1,6 1,3	56,6 12,5	0,0766	28,11	3,0.10-06	2,8·10 ⁻⁰⁵	3,61	2,95	3,28	8,80
-16,6 16,6	-11,7 2,3	-1,9 1,5	54,9 12,1	0,0759	24,77	3,3.10-06	2,8·10 ⁻⁰⁵	3,84	2,86	3,35	9,00
-16,6 16,6	-11,3 2,2	-1,6 1,2	53,2 11,8	0,0736	23,81	3,3.10-06	2,7.10-05	3,79	2,77	3,28	9,30
-16,6 16,6	-10,5 2,1	-1,5 1,2	51,5 11,6	0,0712	22,89	3,2.10-06	2,5.10-05	3,73	2,68	3,20	9,30
-15,8 15,8	-10,2 2,1	-1,5 1,2	49,8 11,3	0,0687	22,28	2,8.10-06	2,3.10-05	3,57	2,59	3,08	9,10
-16,2 16,2	-9,8 2,0	-1,4 1,1	48,1 11,0	0,0667	20,65	2,9.10-06	2,2.10-05	3,60	2,50	3,05	9,10

<u>Bild 84 (2. Forts.):</u> Ionenbilanz, Leitfähigkeitskontrolle und Kontrolle der Löslichkeit aller analysierten Eluate eines Triaxialversuches mit SAV-Produkt

5.5.6 Zusammenfassung

Für die im Rahmen der eigenen Untersuchungen durchgeführten Triaxialversuche wurde mit statistischen Methoden eine gute Reproduzierbarkeit nachgewiesen. Es wurde bestätigt, daß der Durchlässigkeitsbeiwert weder von den hier eingestellten hydraulischen Gradienten noch von der gewählten Probenhöhe abhängig ist. Für die chemischen Analysen konnten ebenfalls keine direkten Abhängigkeiten von diesen Versuchsrandbedingungen aufgezeigt werden. Durch die Variation des hydraulischen Gradienten und der Probenhöhe kann jedoch die mittlere Aufenthaltszeit eines Eluentenmoleküls in der Probe sowie die innerhalb des Versuchszeitraumes gewonnene Eluatmenge gesteuert werden.

Das Auslaugverhalten der Probekörper wird im Triaxialversuch als Funktion der Zeit ermittelt. Aus den gemessenen Konzentrationen wurden nach deren Darstellung über den Versuchszeitraum die ausgelaugten Stofffrachten berechnet und als Summenlinien dargestellt.

Die Auftragung der Eluatkonzentrationen als Funktion der Zeit zeigt für das leicht lösliche Chlorid einen steilen Anstieg auf den Maximalwert und eine anschließende starke Konzentrationsabnahme auf einen nahezu konstanten Endwert. Mit Hilfe von Regressionsanalysen wurde festgestellt, daß die maximale Konzentration bereits mit dem Erreichen der theoretischen Verweilzeit eines Eluentenmoleküls in der Probe abgeklungen ist und ein Großteil der leichtlöslichen Bestandteile ausgetragen worden sind. Im Anschluß daran stellt sich ein stabiler Zustand ein, der durch eine geringfügige Verringerung der Konzentrationen bis zum Versuchsende charakterisiert wird.

Da sich der stabile Zustand bereits nach kurzer Zeit bzw. nach dem Durchströmen einer geringen Wassermenge einstellt, konnten die anfänglichen, erheblich an- und wieder absteigenden Konzentrationen nur bei den Versuchen ermittelt werden, bei denen ein enges Probenraster gewählt worden war, vor allem bei den SAV-Produkten. Bei dem für die TAV-Produkte gewählten Raster wurden die Konzentrationen innerhalb der theoretischen Verweilzeit gemittelt und gaben den tatsächlich stark veränderlichen Verlauf nicht mehr detailliert wieder.

Das Auslaugverhalten von Calcium entsprach in etwa dem des Chlorids. Die Calciumkonzentration klingt mit dem Erreichen der theoretischen Verweilzeit ebenfalls ab, lediglich geringfügig verzögert gegenüber dem Chlorid.

Der Verlauf der Sulfatauslaugung kann annähernd mit der FREUNDLICH-Isotherme beschrieben werden. Nach kurzem Anstieg der Eluatkonzentration wird das Maximum erreicht, anschließend flacht die Kurve als Funktion der Zeit fast linear langsam ab und erreicht schließlich, bei ausreichender Versuchsdauer, ebenfalls einen stabilen Endwert. Die Summen der ausgelaugten Sulfatfrachten steigen mit zunehmendem Wasser/Feststoffverhältnis parabolisch an.

Die Bilanzierung der aus den SAV-Produkten ausgelaugten Frachten ergab für Chlorid eine Auslaugung von 58-76% des Angebotes, für Sulfat von maximal 18,4% und für Calcium von maximal 6%. Aus den TAV-Produkten wurden 38-90% des vorhandenen Chlorids, maximal 52% des Sulfats und maximal 12% des Calciums ausgetragen.

In den Plausibilitätskontrollen wurde bestätigt, daß nicht alle in den Produkten enthaltenen Anionen in den Analysen erfaßt worden sind. Die Kontrolle der Löslichkeitsprodukte zeigte bei Anhydrit eine Überschreitung, die den Beobachtungen bei der Probenaufbewahrung - Ausfällen von Sulfat - entsprach. Insgesamt war die Übereinstimmung gut.

5.6 Vergleich der Testverfahren

Ein Vergleich der mit den unterschiedlichen Versuchstechniken gewonnenen Eluate zeigt, daß im Triaxialversuch in der Anfangsphase für alle Parameter die höchsten Konzentrationen erhalten werden. Die in den Flaschentests gemessenen Konzentrationen waren deutlich geringer, sie nahmen mit Verringerung der mechanischen Beanspruchung durch die Bewegungstechnik noch ab. Die geringsten Konzentrationen wurden im BUS-Test ermittelt. Die Ergebnisse des BUS-Tests entsprechen größenordnungsmäßig denen des Rührversuches. Beide Versuche wurden mit angesäuertem destilliertem Wasser durchgeführt.

Die Summen der in den verschiedenen dynamischen Tests ausgelaugten Sulfatfrachten sind in Bild 85 dargestellt. Als Bezugsparameter wurde für den Vergleich das Wasser/Feststoffverhältnis, w/mf, gewählt. Aufgetragen sind die in den einzelnen Triaxialversuchen eluierten Frachten als Funktion des bei Versuchsende erreichten Wertes w/mf, sowie die Frachtensummen aus den dynamischen Flaschen- und BUS-Tests, angegeben für die jeweils aufsummierten Werte w/mf.

Dabei wird deutlich, daß auch die Summe der ausgelaugten Stofffrachten im Triaxialversuch am größten ist. Gleichzeitig wird dort die Auslaugung über die Versuchsdauer am detailliertesten erfaßt. Die mit anderen Versuchstechniken ermittelten Frachten geben abschnittsweise einen ähnlichen Verlauf wieder - insbesondere für den Schütteltischversuch -, weichen teilweise quantitativ jedoch erheblich davon ab. Bei hohen Wasser/Feststoffverhältnissen nähern sich die Frachtensummen aus dem BUS-Test den Werten des Triaxialversuches an.



<u>Bild 85:</u> Vergleich der Summen der ausgelaugten Sulfatfrachten in verschiedenen Flaschentests, im BUS-Test und in der Triaxialzelle

5.7 Übertragung auf einen Langzeitversuch verfestigter MVA-Stäube

Der Langzeitversuch an einem Probekörper aus zementverfestigten MVA-Reststoffen wurde über einen Zeitraum von vier Jahren durchgeführt. Dabei schwankte der Durchlässigkeitsbeiwert innerhalb der ersten 300 Versuchstage erheblich. Er erreichte Werte zwischen $k = 5 \cdot 10^{-11}$ m/s und $k = 6 \cdot 10^{-9}$ m/s, nahm anschließend jedoch weitgehend kontinuierlich auf $k = 3 \cdot 10^{-11}$ m/s ab (Bild 86).

Die Schwankungen wurden zum Teil durch Änderungen des hydraulischen Gradienten oder Wiederauffüllen des Prüfflüssigkeitsbehälters - hier: $V_E = 1 \, i$ - verursacht (vgl. Abschnitt 5.5.2.3). Bei dem Peak nach 1.160 Versuchstagen traf beides zu, da der Gradient beim Anschließen des aufgefüllten Vorratsbehälters zunächst auf i = 50 erhöht wurde. 14 Tage später wurde er wieder auf den ursprünglich vorgegebenen Wert von i = 25 verringert.



<u>Bild 86:</u> Durchlässigkeitsbeiwert als Funktion der Zeit bei der Durchströmung verfestigter MVA-Reststoffe im Langzeitversuch über vier Jahre

Die elektrische Leitfähigkeit im Eluat wurde aufgrund des sehr engen Probenrasters gut erfaßt. Der Verlauf über die Zeit bzw. über das Wasser/Feststoffverhältnis entspricht den in den vorherigen Abschnitten dargestellten Funktionen (Bild 87).

Da die gewonnene Eluatmenge gering war und die Auslaugung der Schwermetalle im Mittelpunkt der Untersuchungen stand, wurden die Chlorid- und Sulfatkonzentrationen zu Versuchsbeginn nur in größeren Abständen gemessen. Beide Konzentrationen sind anfangs sehr hoch und klingen innerhalb der ersten 100 Versuchstage weitgehend ab (Bild 88). Der Maximalwert für Chlorid wird bei w/m_f = 0,57 erreicht und beträgt 50,4 g/l.

Ein Bezug zur theoretischen Verweilzeit wird hier aufgrund der starken Durchlässigkeitsschwankungen nicht hergestellt. Überschlägliche Ermittlungen zeigen jedoch, daß sowohl die Leitfähigkeit als auch die Chloridkonzentration nach der theoretischen Verweilzeit abgeklungen ist. Dennoch sind auch nach 1.500 Versuchstagen noch Werte nachweisbar, auch die leichtlöslichen Salze wurden nicht vollständig ausgetragen. Im Eluenten konnte bei einer Überprüfung kein Chlorid nachgewiesen werden.



Bild 87: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat des Langzeitversuches verfestigter MVA-Stäube



<u>Bild 88:</u> Chlorid- und Sulfatkonzentrationen im Eluat des Langzeitversuches als Funktionen der Versuchsdauer

Die Schwermetalle werden zu Versuchsbeginn in sehr hoher Konzentration - Blei bis zu 106 mg/l - im Eluat festgestellt. Bereits bei einem Wasser/Feststoffverhältnis w/m_f = 0,5, das hier nach 85 Tagen erreicht worden ist, sind sie jedoch weitgehend abgeklungen. Die Zinkkonzentration bleibt von diesem Zeitpunkt an - mit leichten Schwankungen - nahezu konstant, die Blei- und die Cadmiumkonzentrationen nähern sich stetig der jeweiligen Nachweisgrenze (Bild 89).



<u>Bild 89:</u> Schwermetallkonzentrationen im Eluat des Langzeitversuches als Funktionen des Wasser/Feststoffverhältnisses

Die vergleichende Elution nach dem Verfahren DIN 38 414, Teil 4, wies erheblich geringere Schwermetall- und Chloridkonzentrationen auf. Für Blei betrug die Abweichung mehr als zwei Zehnerpotenzen. Umgerechnet auf die ausgelaugten Frachten ergeben sich jedoch für Chlorid, Zink und Cadmium genau umgekehrte Verhältnisse.

Eine verstärkte Elution von Blei wurde auch bei der Prüfung anderer Reststoffe beobachtet. In den bisherigen Untersuchungen konnte dieses Verhalten jedoch noch nicht abgeklärt werden.

Insgesamt ist festzustellen, daß die wesentlichen, im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse auf das in diesem Langzeitversuch beobachtete Auslaugverhalten übertragbar sind.

6 EMPFEHLUNGEN ZUR PRÜFUNG DES AUSLAUGVERHALTENS ABGEBUNDENER RESTSTOFFE AUS DER RAUCHGASREINIGUNG VON KRAFTWERKEN

6.1 Anwendungsbereich

Die Empfehlungen, die auf der Grundlage der Ergebnisse dieser Arbeit beruhen, gelten für die Prüfung des Auslaugverhaltens abgebundener Reststoffe aus der Rauchgasreinigung von Kraftwerken. Sie sind übertragbar auf Untersuchungen von Rückständen, die nicht von sich aus bei Wasserzugabe hydratisieren, sondern erst nach Zugabe von Bindemitteln wie z. B. Zement. Die Empfehlungen beschränken sich jedoch auf die Analyse vorwiegend anorganischer Produkte, da bei organisch belasteten Materialien zusätzliche, hier nicht berücksichtigte Einflüsse auf die empfohlene Versuchstechnik maßgebend sein können, z. B. bei der Untersuchung leichtflüchtiger Inhaltstoffe. Reststoffe, die extrem geringe Durchlässigkeiten im Bereich von $k = 10^{-11}$ m/s oder darunter aufweisen, sind für diese Untersuchungen ebenfalls nicht geeignet.

6.2 Versuchstechnik

6.2.1 Allgemeines

Das Auslaugverhalten abgebundener Reststoffe aus der Rauchgasreinigung ist im Durchströmungsversuch in der Triaxialzelle zu ermitteln. Die Prüfung soll mit annähernd konstantem hydraulischen Gradienten in Anlehnung an DIN 18 130, Teil 1 erfolgen. Bei der Versuchsdurchführung ist darauf zu achten, daß das gesamte Zubehör sorgfältig gereinigt und neutralisiert vorliegt. Verunreinigungen sowie eine unsachgemäße Handhabung können die Analysenergebnisse entscheidend verfälschen.

6.2.2 Herstellung und Lagerung der Probekörper

Es sind zylindrische Probekörper mit einem Durchmesser von d = 10 cm und einer Mindesthöhe h = 10 cm zu verwenden. Die Probekörper müssen für das zu deponierende Produkt repräsentativ sein, d. h. Herstellung, Abbinden und Lagerung erfolgen entsprechend dem Verfahren im technischen Maßstab. Die Prüfung beginnt nach vollständiger Erhärtung des Probekörpers.

6.2.3 Prüfflüssigkeit

Bei der Prüfung anorganischer Reststoffe, die auf eine Monodeponie verbracht werden sollen, ist als Prüfflüssigkeit destilliertes Wasser zu verwenden. Abweichend davon können spezielle Eluenten gewählt werden, wenn bekannt ist, mit welcher Flüssigkeit das deponierte Material in Kontakt kommen wird. Für die vergleichende Bewertung verschiedener Verfestigungsverfahren unter spezifischen Umgebungsbedingungen kann die Prüfflüssigkeit ebenfalls entsprechend festgelegt werden.

6.2.4 Hydraulischer Gradient

Der hydraulische Gradient hat nach den bisherigen Erkenntnissen keinen direkten Einfluß auf die Auslaugcharakteristik. Je höher er jedoch gewählt wird, desto besser ist die Reproduzierbarkeit des Versuches.

Der Gradient sollte i = 50 betragen. Abweichend davon kann er, den Erfordernissen der Analytik entsprechend, erhöht oder in Ausnahmefällen auch verringert werden. Je höher der Gradient ist, desto größer ist die im Versuchszeitraum gewonnene Eluatmenge.

6.2.5 Eluatentnahme und -behandlung

Das Eluat ist in geschlossenen oder abgedeckten Glasgefäßen aufzufangen. Für die Analytik muß das Eluat in - den Erfordernissen der zu analysierenden Parameter entsprechende - Behälter umgefüllt, eventuell konserviert und sachgemäß gelagert werden.

Um die zu Versuchsbeginn in der Regel stark veränderlichen Konzentrationsverläufe erfassen zu können, ist ein enges Probenraster zu wählen. Nach Erreichen der theoretischen Verweilzeit t* können die einzeln entnommenen Eluate zu Mischproben zusammengefügt oder nur noch stichprobenartig analysiert werden.

$$t^* = \frac{h}{k \cdot i} \qquad [s]$$

mit: t* = theoretische Verweilzeit

h = Probenhöhe [m]

k = Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]

i = hydraulischer Gradient [-]
6.2.6 Auswertung

Die gemessenen Eluatkonzentrationen sind als Funktion der Zeit graphisch darzustellen. Liegen nur einzelne Meßergebnisse vor, so sind diese zu dokumentieren. Eine vollständige Dokumentation der Ergebnisse beinhaltet:

- Probenbezeichnung des durchströmten Probekörpers
- Randbedingungen des Triaxialversuches:
- · Abmessungen der Probe
- Probenmasse
- · Prüfflüssigkeit
- · hydraulischer Gradient
- Versuchsdauer
- · durchgeströmte Wassermenge
- · Durchlässigkeitsbeiwert
- Datum
- Versuchstag
- bis zu dieser Zeit durchgeströmte Wassermenge

- Eluatmenge
- Angaben, ob Mischprobe oder Einzeleluat
- Behandlung, Lagerung des Eluates
- Zeitpunkt der Analyse
- Analyseverfahren
- Analysenergebnis

Eine Bewertung der ermittelten Stoffkonzentrationen ist nur bei vollständiger Angabe der oben genannten Parameter möglich.

Aus den gemessenen Konzentrationen können die ausgelaugten Stofffrachten berechnet werden. Unter Berücksichtigung des ermittelten Durchlässigkeitsbeiwertes und der Randbedingungen der Deponie können die bei der Ablagerung zu erwartenden, mit dem Sickerwasser ausgetragenen Schadstofffrachten als Funktion der Zeit abgeschätzt werden.

Zeitpunkt der Eluatentnahme:

7 SCHLUSSBEMERKUNGEN

Reststoffe aus der Rauchgasreinigung von Verbrennungsanlagen fallen in erheblichen Mengen an, von denen nur ein geringer Teil zur Wiederverwendung als Sekundärbaustoff geeignet ist. Es verbleiben große Mengen, die vorwiegend auf Monodeponien abgelagert werden müssen. Um davon ausgehende Umweltbeeinträchtigungen zu ermitteln, die im wesentlichen über entstehendes Sickerwasser verursacht werden, sind Untersuchungen des Auslaugverhaltens erforderlich.

Anhand ausgewählter Reststoffe wurden verschiedene Versuchstechniken zur Beurteilung der Auslaugung im Labor erprobt. Verschiedene Flaschentests, der Schweizer BUS-Test und der Durchströmungsversuch in der Triaxialzelle kamen zur Anwendung.

Es wurde aufgezeigt, daß der Triaxialversuch besser als andere Techniken dazu geeignet ist, das Auslaugverhalten über die Versuchszeit zu erfassen. Die Randbedingungen des Versuches können - dem Probenmaterial und den Erfordernissen der Analytik entsprechend - variiert werden, ohne daß sich die Auslaugcharakteristik signifikant ändert. Bei entsprechender Versuchsdurchführung und Auswertung ist es damit möglich, die langfristig von einer Reststoffdeponie zu erwartenden Emissionen sowohl qualitativ als auch quantitativ abzuschätzen.

8 LITERATURVERZEICHNIS

V. AMMON, F. DIETZ, F. 1981

ANDERSON, M.A. HAM, R.K. STEGMANN, R. STANFORD, R. 1979

ANSI/ANS-16.1 1986

ASTM 1987

ATKINS, P.W. 1988

BACCINI, P. (Hrsg.) 1988

BAMBAUER, H.U. GEBHARD, G. HOLZAPFEL, T. KRAUSE, C., WILLNER, G. 1988

BECKEFELD, P. 1990

Ringversuche zur Bestimmung der Eluierbarkeit von Abfällen und Schlämmen mit Wasser, Z. Wasser, Abwasser Forschung 14, S. 51-60, 1981

Test Factors Affecting the Release of Materials from Industrial Wastes in Leaching Tests, in: Pojasek, R.B., Toxic and Hazardous Waste Disposal, Bd. 2, S. 145-168, 1979

American National Standard Measurement of The Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure, American Nuclear Society, La Grange Park Illinois, 1986

Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water, Method D 3987, Section 11, Water and Environmental Technology, Vol. 11.04, Pesticides; Resource Recovery; Hazardous Substances and Oil Spill Responses; Waste Disposal; Biological Effects, ASTM, Philadelphia, S. 25-28, 1987

Physikalische Chemie, Höpfner, A. (Hrsg.), VCH Weinheim, 1988

The Landfill, Lecture Notes in Earth Sciences, Springer, Heidelberg, 1988

Schadstoff-Immobilisierung in Stabilisaten aus Braunkohlenaschen und REA Produkten, I. Mineralreaktionen und Gefügeentwicklung; Chlorid-Fixierung, Fortschritte der Mineralogie, Bd. 66., H. 12, S. 253-279, 1988

Erfahrungen aus der Anwendung der in der TA Abfall (Entwurf) geforderten Kriterien für die Eignungsprüfung und die Güteüberwachung verfestigter Abfälle, in: Rodatz, W., Beckefeld, P., Sehrbrock (Hrsg.), Standsicherheiten im Deponiebau/Schadstoffeinbindung durch Verfestigung von Abfällen, Mitteilungen des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik der TU Braunschweig, H. 31, S. 153-166, 1990 BECKEFELD, P. KNÜPFER, J. 1990

BOSSE, K. 1988

BRASSER, T. JAKOB, G., MEYER, T. MÜHLENWEG, U. STARKE, C. 1989

BRONSTEIN, I.N. SEMENDJAJEW, K.A. 1977

COTE, P.L. ISABEL, D. 1984

CULLINANE, M.J. JONES, L.W. MALONE, P.G. 1986

DEMMICH, J. MARSCHOLLEK, M. 1988

DIEROFF, A. 1989 der

DIN 1168 1986

DIN 1168 1975 Untersuchungen verfestigter Reststoffe aus der Rauchgasreinigung, in: Reimann, D.O. (Hrsg.), Reststoffe aus der Rauchgasreinigung von Abfall- und Sonderabfallverbrennungsanlagen sowie von Kohlekraftwerken, Beiheft 29 zu Müll und Abfall, Erich Schmidt, Berlin, S. 49-51, 1990

Entlastung der Deponie durch Maßnahmen der Abfallvermeidung, Verminderung und Verwertung sowie der chemisch-physikalischen Vorbehandlung, BR, H. 4, S. 10-13, 1988

Ablagerung ausgewählter Abfallarten in einer Untertagedeponie, EntsorgungsPraxis, 1. Jahrgang, H. 11, S. 573-581, 1989

Taschenbuch der Mathematik, 17. Auflage, Teubner, Leipzig, 1977

Application of a Dynamic Leaching Test to Solidified Hazardous Wastes, in: Jackson, L.P., Rohlik, A.R., Conway, R.A. (Hrsg.), Hazardous and Industrial Waste Management and Testing: 3rd Symposium, ASTM STP 851, ASTM, P hiladelphia, S. 48-60, 1984

Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Wastes, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Environmental Laboratory, EPA/540/2-86/001, Cincinnati 1986

Verfestigung von Rauchgasreinigungsrückständen, in: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), Behandlung von Sonderabfällen 2, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, S. 553-572, 1988

Deponierung von Reststoffen aus Feuerungsanlagen, Diplomarbeit am Institut für Grundbau und Bodenmechanik

TU Braunschweig, 1989

Teil 1, Baugipse; Begriff, Sorten und Verwendung, Lieferung und Kennzeichnung

Teil 2, Baugipse; Anforderungen, Prüfung, Überwachung

DIN 18 130 1989	Teil 1, Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte; Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes; Laborversuche
DIN 38 402 1987	Teil 1, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Allgemeine Angaben (Gruppe A), Angabe von Analysenergebnissen (A1)
DIN 38 414 1984	Teil 4, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4)
DIN 50 014 1985	Klimate und technische Anwendung; Normalklimate
ENVIRONMENT CANADA 1990	Compendium of Waste Leaching Tests, Environmental Protection Series, Wastewater Technology Centre, Environment Canada (Hrsg.), Report EPS 3/HA/7, 1990
ERBACH, G. 1988	Verbrennung von Sonderabfällen in Biebesheim, in: Thomé- Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), Behandlung von Sonderabfällen 2, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, S. 741- 761, 1988
ERBACH, G. SCHÖNER, P. 1989	Erfahrungen mit der Sonderabfallverbrennungsanlage in Biebesheim nach 7 Jahren Betrieb, AbfallwirtschaftsJournal, 1. Jahrgang, H. 12, S. 25-33, 1989
FAULSTICH, M. 1989	Inertisierung fester Rückstände aus der Abfallverbrennung, AbfallwirtschaftsJournal, 1. Jahrgang, H. 7/8, S. 20-56, 1989
FISHER, S. 1979	The Problems of Developing Consensus on Methodology for Predicting the Leaching Characteristics of Deposited Wastes, in: Pojasek, R.B., Toxic and Hazardous Waste Disposal, Bd. 2, S. 169-186, 1979
FRANCIS, C.W. MASKARINEC, M.P. LEE, D.W. 1988	Physical and Chemical Methods for the Characterization of Hazardous Wastes, in: Baccini, P. (Hrsg.), The Landfill, Lecture notes in Earth Sciences, Springer, Heidelberg, S. 371-398, 1988
FRIEGE, H., LEUCHS, W. PLÖGER, E., CREMER, S. OBERMANN, P. 1990	Bewertungsmaßstäbe für Abfallstoffe aus wasserwirt- schaftlicher Sicht, Müll und Abfall, 22. Jahrgang, H. 7, S. 413-426, 1990
FRIGGE, J. 1988 a	Lysimeteruntersuchungen zur Beurteilung des Deponieverhal tens von Kraftwerksnebenprodukten, VGB Kraftwerkstechnik, 68. Jahrgang, H. 2, S. 143-150, 1988

FRIGGE, J. 1988 b

FRIGGE, J. 1990

FREIMANN. P. STAUDINGER, G. 1989

FUJIMOTO, T. SHINN, K.C. SHIOYAMA, M. 1989

GARRELS, R.M. CHRIST, C.L. 1965

NEUBERT, S. (Hrsg.) 1977

GODBEE, H. W. JOY, D. S. 1974

GRABNER, E. 1979

GRABNER, E., HIRT, R. PETERMANN, R. BRAUN, R. 1979

GRUBER, K.H. HAMMERSCHMID, R. WINKLER, R., RENTZ, O. 1989

Prüfung des Deponieverhaltens. - Wie praxisnah sind Labortests? Gewässerschutz, Wasser, Abwasser 105, S. 142-161. 1988

Praxisnahe Prüfung des Deponieverhaltens von reaktiven Massengütern, in: Rodatz, W., Beckefeld, P., Sehrbrock, U. (Hrsg.), Standsicherheiten im Deponiebau/Schadstoffeinbindung durch Verfestigung von Abfällen. Mitteilung des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik der TU Braunschweig. H. 31, Braunschweig, S. 167-179, 1990

Voest-Alpine Hochtemperaturvergasungsverfahren, in: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), Müllverbrennung und Umwelt 3, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, S. 879-892, 1989

Aufbereitung von Verbrennungsrückständen mit dem Hochtemperaturschmelzverfahren. Müll und Abfall. 21. Jahrgang. H. 2, S. 64-70, 1989

Solutions, Minerals and Equilibria, Harper & Row, New York-Evanston-London, 1965

GELLERT, W., KÜSTNER, H. Lexikon der Mathematik, VEB Bibliographisches Institut Leipzig, 1977

> Assessment of the Loss of Radioactive Isotopes from Waste Solids to the Environment; Part I: Background and Theory, ORNL-TM-4333, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1974

> Laborversuche, in: Grabner, E., Hirt, R., Petermann, R., Braun, R. (Hrsg.), Müllschlacke - Eigenschaften, Deponieverhalten, Verwertung, VGL - Schweizerische Vereinigung für Gewässerschutz und Lufthygiene, Zürich, 1979, S. 21-38

Müllschlacke - Eigenschaften, Deponieverhalten, Verwertung, VGL - Schweizerische Vereinigung für Gewässerschutz und Lufthygiene, Zürich, 1979

Anfall und Entsorgung von Reststoffen aus der Rauchgasreinigung. Situation in Baden-Württemberg, VGB Kraftwerkstechnik, 69. Jahrgang, H. 1, S. 78-87, 1989

HAM, R.K. Die Entwicklung eines Auslaugtests für Industrieabfälle, Müll und Abfall, 12. Jahrgang, H. 7, S. 212-220, 1980 ANDERSON, M.A. STEGMANN, R. STANFORTH, R. 1980 Ultimate Disposition for Small Volumes of Noncombustible HESS, T.L. Hazardous Wastes Generated by U.S. Army Installations, in: 1980 Pojasek, R.B., Toxic and Hazardous Waste Disposal, Bd. 3, S. 155-163, 1980 Ein thermisches Entgiftungsverfahren für Filterstäube aus HIRTH, M. WIECKERT, C. Müllverbrennungsanlagen, in: Thomé-Kozmiensky, K.J., (Hrsg.), Müllverbrennung und Umwelt 3, EF-Verlag für JOCHUM, J., JODEIT, H. Energie- und Umwelttechnik, Berlin, S. 809-822, 1989 1989 Trägersubstanzen von Spurenelementen in Reingasstäuben von HOLZAPFEL, T. 1988 kohle- und müllbefeuerten Kraftwerken, VGB Kraftwerkstech nik, 68. Jahrgang, H. 10, S. 1047-1057, 1988 HORCH, K., HERDEN, A. Demonstrationsanlage Oberhausen zur Rückstandsbehandlung VEHLOW, J., VOGG, H. bei der Abfallverbrennung (DORA)1, in: Thomé-Kozmiensky, BRAUN. H. K.J. (Hrsg.), Behandlung von Sonderabfällen 2, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, S. 896-909, 1988 1988 Metodi Analitici per i Fanghi, Vol. 3, Parametri chimico-IRSA 1986 fisici, Quaderni Instituto di Ricerca Sulle Acque 64, Consiglio Nazionale delle Ricerce, Rom, 1986 ISO 6961 Long-Term Leach Testing of Solidified Radioactive Waste Forms, International Standard 1982 Stabilization, Testing and Disposal of Arsenic-Containing JOHNSON, J.C. Wastes, in: Pojasek, R.B. (Hrsg.), Toxic and Hazardous LANCIONE, R.L. Waste Disposal, Bd. 2, S. 201-216, 1979 SANNING, D.E. 1979 JOST, W., HAUFFE, K. Diffusion - Methoden der Messung und Auswertung, 1972 2. Auflage, Steinkopff, Darmstadt, 1972 Bewertung der Aufbereitungsverfahren für Filterstäube und KAUTZ, K.M. Reststoffe aus der weitergehenden Rauchgasreinigung nach der EICKELMANN, O.J. Abfallverbrennung, in: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), 1989 Müllverbrennung und Umwelt 3, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, S. 561-570, 1989

KLEIN, H. TSCHESCHLOK, K. 1989

KONIKOW, L.F. BREDEHOEFT, J.D. 1978

KORTE, F. (Hrsg.) 1987

LÖWENBACH, W. 1978

MATTHESS, G. 1990

MAYER-SCHWINNING, G. MERLET, H. PIEPER, H. ZSCHOCHER, H. 1989

MCLELLAN, J.E. COTE, P.L. 1989

MCNEESE, J.A. DAWSON, G.W. CHRISTENSEN, D.C. 1979

MEISCH, H.-U. 1985

MINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG 1983 Thermische Aufbereitung von Flug- und Filterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen durch Drehstrom-Plasmatechnik, in: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), Müllverbrennung und Umwelt 3, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, S. 823-832, 1989

Computer Model of Two-Dimensional Solute Transport and Dispersion in Ground Water, Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey, U.S. Departement of the Interior, 1978

Lehrbuch der Ökologischen Chemie, 2. Auflage, Georg Thieme, Stuttgart New York, 1987

Compilation and Evaluation of Leaching Test Methods, Municipal Environmental Research Laboratory, U.S. EPA, EPA-600/2-78-095, Cincinnati, 1978

Die Beschaffenheit des Grundwassers, Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd. 2, Gebrüder Borntraeger, Berlin/Stuttgart, 1990

Verglasungsverfahren zur Inertisierung von Rückstandsprodukten aus der Schadgasreinigung bei thermischen Abfallverwertungsanlagen, in: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), Müllverbrennung und Umwelt 3, EF-Verlag für Energieund Umwelttechnik, Berlin, S. 853-868, 1989

Guide for the Selection of Leaching Tests, Papers from the National Meeting of the Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society, Dallas, Texas, 4.-9. April, 1989

Laboratory Studies of Fixation of Kepone-Contaminated Sediments, in: Pojasek, R.B. (Hrsg.), Toxic and Hazardous Waste Disposal, Bd. 2, S. 217-228, 1979

Elutionsversuche zur Beurteilung der Deponiestabilität von nach dem GFS-Verfahren verfestigtem Problemschlamm, in: Kommunaler Abwasser-Verband Saar (Hrsg.), Referatesammlungen zum 5. Abfallwirtschaftlichen Fachkolloquium, Saarbrücken, 1985

Leitfaden für die Beurteilung und Behandlung von Grundwasserverunreinigungen durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (Stand August 1983), Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten Baden-Württemberg (Hrsg.), Stuttgart, 1983 MINISTERIUM FÜR UMWELT 1988

MORTIMER, C.E. 1986

MOTOMURA, T. HAGIWARA, H. INOUE, S. 1989

N.N. 1987

OEHME, F. 1961

PIETRZENIUK, H.-J. 1988

PLÜSS, A. MADSEN, F. T. 1990

POJASEK, R.B. (Hrsg.) 1979

POJASEK, R.B. (Hrsg.) 1979

POJASEK, R.B. (Hrsg.) 1980

POON, C.S., CLARK, A.I. PETERS, C.J., PERRY, R. 1985 Entsorgung von Reststoffen aus der Rauchgasreinigung Teil 1: Großfeuerungsanlagen, Luft Boden Abfall, H. 1, Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg (Hrsg.), Stuttgart, 1988

Chemie: Das Basiswissen der Chemie; mit Übungsaufgaben, 5. Auflage, Thieme, Stuttgart New York, 1986

Development of Municipal Solid Waste Ash Melting System, in: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), Müllverbrennung und Umwelt 3, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, S. 869-878, 1989

Entwicklung von Untersuchungsverfahren zur Beurteilung des Verhaltens von verfestigten Abfällen bei der Ablagerung auf Deponien und zur Festlegung von Güteanforderungen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Institut für Grundbau und Bodenmechanik der Technischen Universität Braunschweig, Braunschweig, 1987

Angewandte Konduktometrie, Dr. Alfred Hüthig, Heidelberg, 1961

Reststoffe aus der Abgasreinigung, Probleme und Lösungen in der Bundesrepublik Deutschland, EntsorgungsPraxis, 6. Jahrgang, H.4, S. 142-159, 1988

Die Verfestigung und Immobilisierung von Rauchgasreinigungsrückständen aus Kehrichtverbrennungsanlagen auf der Basis von Zement, Lang, H.J. (Hrsg.), Mitteilungen des Institutes für Grundbau und Bodenmechanik, Eidgenössiche Technische Hochschule Zürich, H. 138, Zürich, 1990

Toxic and Hazardous Waste Disposal, Vol. 1: Processes for Stabilization/Solidification, Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1979

Toxic and Hazardous Waste Disposal, Vol. 2: Options for Stabilization/Solidification, Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1979

Toxic and Hazardous Waste Disposal, Vol. 3: Impact of Legislation and Implementation on Disposal Management Practices, Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1980

Mechanisms of Metal Fixation and Leaching by Cement Based Fixation Processes, Waste Management & Research, H. 3, S. 127-142, 1985 RECHENBERG, W. SPRUNG, S. 1987

REIMANN, D.O. (Hrsg.) 1990

RODATZ, W. BECKEFELD, P. SEHRBROCK, U. (Hrsg.) 1990

SACHER, W. 1980

SALAS, R.K. 1979

SCHAAF, T. 1990

SCHUG, H. HORCH, K. 1989

STRACHAN, D.M. TURCOTTE, R.P. BARNES, B.O. 1982

STUBENVOLL, J. 1989

SUBRAMANIAN, R.V. MAHALINGAM, R. 1979 Ein neues Verfahren zur Prüfung der Auslaugbarkeit umweltrelevanter Spurenelemente bei der Verwertung zementgebundener Abfallstoffe, in: Welz, B. (Hrsg.), 4. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, Bodenseewerk Perkin-Elmer, Überlingen, 1987

Reststoffe aus der Rauchgasreinigung von Abfall- und Sonderabfallverbrennungsanlagen sowie von Kohlekraftwerken, Beiheft 29 zu Müll und Abfall, Erich Schmidt, Berlin, 1990

Standsicherheiten im Deponiebau/Schadstoffeinbindung durch Verfestigung von Abfällen, Fachseminar 19./20. März 1990, Mitteilungen des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik der TU Braunschweig, H. 31, Braunschweig, 1990

Statistik für Benutzer programmierbarer Taschenrechner, 2. Auflage, R. Oldenbourg, München/Wien, 1980

Disposal of Liquid Wastes by Chemical Fixation/Solidification - The Chemfix Process, in: Pojasek, R.B. (Hrsg.), Toxic and Hazardous Waste Disposal, Bd. 1, S. 321-349, 1979

Statistische Auswertung von Auslaugversuchen zur Ermittlung der Schadstoffeinbindung bei der Verfestigung von Abfällen, Diplomarbeit am Institut für Grundbau und Bodenmechanik der Technischen Universität Braunschweig, 1990

Induktive Schmelze von Rückständen aus der Müllverbrennung, in: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), Müllverbrennung und Umwelt 3, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, S.841-852, 1989

MCC-1: A Standard Leach Test for Nuclear Waste Forms, Nuclear Technology, 56. Jahrgang, H. 2, S. 306-312, 1982

MR-Prozeß - Ein Reststoffbehandlungskonzept mit Schwermetallrückgewinnung, in: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), Müllverbrennung und Umwelt 3, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, S. 681-700, 1989

Immobilization of Hazardous Residuals by Polyester Encapsulation, in: Pojasek, R.B.(Hrsg.), Toxic and Hazardous Waste Disposal, Bd. 1, S. 247-296, 1979

TA ABFALL 1989	Technische Anleitung für besonders überwachungsbedürftige Abfälle, Dritte allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz, Entwurf, Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.), Bonn, 1989
THIES, A. 1986	Verfestigung von Sonderabfällen, Diplomarbeit am Institut für Stadtbauwesen, Abt. Siedlungswasserwirtschaft der Techni schen Universität Braunschweig, 1986
THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J. (Hrsg.) 1989	Müllverbrennung und Umwelt 3, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, 1989
THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J. (Hrsg.) 1989	Altlasten 3, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, 1989
TVA 1988	Entwurf einer Richtlinie zur Durchführung des Eluat-Tests für Inertstoffe und endlagerfähige Reststoffe, in: Eidgenössisches Departement des Innern (Hrsg.), Bericht zum Entwurf für eine technische Verordnung über Abfälle (TVA), Schweizer Bundesamt für Umwelt, 1988
U.S. EPA 1986	Toxity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Resource Conservation and Recovery Act, Subtitle C-Hazardous Waste Management System, Section 3001, Identification and Listing of Hazardous Waste. PB87-154886. U.S. EPA, Office of Solid Waste, Washington, 1986
VDEW/VGB 1988	Verwertungskonzept für Reststoffe aus Kohlekraftwerken Teil II: Aschen - Rückstände aus der Verbrennung, VGB Kraftwerkstechnik, 68. Jahrgang, H. 11, S. 1172-1179, 1988
VDI (Hrsg.) 1989	Reststoffe aus der thermischen Abfallbehandlung, Tagung Jülich 15./16.03.1989, VDI-Berichte 753, Düsseldorf, 1989
VEHLOW, J., BRAUN, H. HORCH, K., MERZ, A. STIEGLITZ, L. VOGG, H. 1989	Halbtechnische Demonstration des 3R-Verfahrens, in: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), Müllverbrennung und Um- welt 3, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, S. 687-700, 1989
VOGG, H., BRAUN, H. VEHLOW, J., HORCH, K. 1989	Das 3R-Verfahren, in: VDI (Hrsg.), Reststoffe aus der thermischen Abfallbehandlung, VDI-Berichte 753, S. 153-165, 1989
WAGNER, G., LANG, R. 1974	Statistische Auswertung von Meß- und Prüfergebnissen, 2. Auflage, Deutsche Gesellschaft für Qualität, Berlin- Frankfurt a. M., 1974

WEDLER, G. 1982

WIEDEMANN, H.U. 1982

WIENBERG, R. KHORASANI, R. SCHWEER, C., FÖRSTNER, U. 1989

WIENBERG, R. FÖRSTNER, U. HIRSCHMANN, G. 1990

WINKLER, R. GRUBER, K.-H.. HAMMERSCHMID, R. RENTZ, O. 1988

WITZEL, M. 1989

ZACHMANN, H.G. 1981 Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 1. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach/Florida-Basel, 1982

Verfahren zur Verfestigung von Sonderabfällen und Stabilisierung von verunreinigten Böden - Stand der Erkenntnisse und Anwendungsmöglichkeiten -, Berichte des Umweltbundesamtes 1/82, Erich Schmidt, Berlin, 1982

Verfestigung, Stabilisierung und Einbindung organischer Schadstoffe aus Deponien, in: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), Altlasten 3, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, S. 227-259, 1989

Zur Verfestigung von Abfällen und den Prüfverfahren für verfestigte Abfälle, Vortrag der Fachtagung vom 08.-11.05.1990 Behandlung von Sonderabfall vor dem Hintergrund der TA Abfall, Berlin

Entsorgung von Reststoffen aus der Rauchgasreinigung bei Großfeuerungsanlagen, Teil I: Charakterisierung der Reststoffe und Analyse der Entsorgungsmöglichkeiten, Zement-Kalk-Gips, 41. Jahrgang, H. 11, S. 576-582, 1988

Langzeitverhalten von Monodeponien verfestigter Reststoffe aus der Rauchgasreinigung, Diplomarbeit am Institut für Grundbau und Bodenmechanik der TU Braunschweig, 1989

Mathematik für Chemiker, 4. ber. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach/Florida-Basel, 1981

ANHANG



Chemische Analyse [%]	SAV-Produkt	TAV-Produkt
SiO ₂	3,26	6,08
Fe ₂ O ₃	0,97	1,82
Al ₂ O ₃	3,04	5,99
Mn ₂ O ₃	0,01	0,01
CaO	48,01	50,0
MgO	0,55	0,68
so3	4,31	1,85
so ₂	25,18	0,05
CaOfrei	7,46	20,04
к ₂ О	0,22	0,46
Na ₂ O	0,23	0,48
Glühverlust	11,60	15,85
C1	1,84	0,68
CO ₂	9,46	13,79
H ₂ O	2,14	2,27

ICP-Analyse [ppm]	SAV-Produkt	TAV-Produkt
As	< 1	< 1
Pb	88	86
Cd	< 1	< 1
Со	9	33
Cr	16	46
Cu	67	157
Ni	27	130
v	37	90
Zn	113	147
Ag	5	2
Ba	110	232
Мо	14	16
Р	1000	1562
Sb	< 1	< 1
Se	< 1	< 1
Ti	438	772
Sr	199	314
Sn	< 1	< 1
Be	1	3

































Bisher erschienene Mitteilungshefte des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik

Nr. 76-1	Scheffler, E.	: Die abgesteifte Baugrube berechnet mit nichtlinearen Stoffgesetzen für Wand und Boden, 1976
Nr. 78-2	Frank, H.	: Formänderungsverhalten von Bewehrten Erde - untersucht mit Finiten Elemen- ten, 1978 *
Nr. 79-3	Schnell, W.	: Spannungen und Verformungen bei Fangedämmen, 1979
Nr. 80-4	Ruppert, FR.	: Bodenmechanische Eigenschaften der Lauenburger Serie - Ein Beispiel für Statistik in der Bodenmechanik, 1980
Nr. 81-1	Schuppener, B.	: Porenwasserüberdrücke im Sand unter Wellenbelastung auf Offshore-Bau- werken, 1981 *
Nr. 6	Wolff, F.	: Spannungen und Verformungen bei Asphaltstraßen mit ungebundenen Tragschichten, 1981
Nr. 7	Bätcke, W.	: Tragfähigkeit gedrungener Körper im geneigten Halbraum, 1982
Nr. 8	Meseck, H Schnell, W.	: Dichtungswände und -sohlen, 1982 *



Nr. 9	Simons, H. Ruppert, FR.	: Entwicklung geeigneter Verfahren zum Messen der physikalischen Eigenschaf- ten von Bentonitsuspensionen auf Bau- stellen, 1982 *
Nr. 10	Beckmann, U.	: Einflußgrößen für den Einsatz von Tunnelbohrmaschinen, 1982
Nr. 11	Papakyriakopoulos, P.	: Verhalten von Erd- und Steinschütt- dämmen unter Erdbeben, 1983
Nr. 12	Sondermann, W.	: Spannungen und Verformungen bei Bewehrter Erde, 1983
Nr. 13	Meseck, H.	: Sonderheft zum 10-jährigen Bestehen des Instituts, 1984
Nr. 14	Raabe, W.	: Spannungs-Verformungsverhalten über- konsolidierter Tone und dessen Abhän- gigkeit von ingenieurgeologischen Merkmalen, 1984
Nr. 15	Früchtenicht, H.	: Zum Verhalten nichtbindigen Bodens bei Baugruben mit Schlitzwänden, 1984
Nr. 16	Knüpfer, J. Meseck, H.	: Schildvortrieb bei flüssigkeitsge- stützter Ortsbrust, 1984
Nr. 17	N.N.	: Ablagerung umweltbelastender Stoffe, Fachseminar 06 07. Februar 1985, Braunschweig *



Nr. 18	Simons, H. Reuter, E.	: Entwicklung von Prüfverfahren und Regeln zur Herstellung von Deponieabdichtungen aus Ton zum Schutz des Grundwassers, 1985 *
Nr. 19	Meseck, H.	: Dynamische Pfahltests, Fachseminar 23 24. Oktober 1985
Nr. 20	Meseck, H.	: Abdichten von Deponien, Altlasten und kontami- nierten Standorten, Fachseminar 0607. November 1986*
Nr. 21	Balthaus, H.	: Zur Bestimmung der Tragfähigkeit von Pfählen mit dynamischen Pfahlprüfmethoden, 1986
Nr. 22	Kayser, R. Meseck, H. Rösch, A. Hermanns, R.	: Untersuchungen zur Deponierung von Braunkohlenaschen, 1986
Nr. 23	Meseck, H.	: Dichtwände und Dichtsohlen, Fachseminar 02 03. Juni 1987
Nr. 24	Krause, Th.	: Schildvortrieb mit erd- und flüssigkeitsgestützter Ortsbrust, 1987
Nr. 25	Meseck, H.	: Mechanische Eigenschaften mineralischer Dicht- wandmassen, 1987
Nr. 26	Reuter, E.	: Durchlässigkeitsverhalten von Tonen gegenüber anorganischen und organischen Säuren, 1988
Nr. 27	Wichert, HW.	: Der Einfluß der Alterung auf die Tragfähigkeit historischer Spick-Pfahl-Gründungen, 1988
Nr. 28	Geil, M.	: Untersuchungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Bentonit-Zement-Suspensionen im frischen und erhärteten Zustand, 1989



Nr. 29	Kruse, Th.	: Standsicherheit von Kombinationsabdichtungen auf Deponieböschungen, 1989
Nr. 30	Rodatz, W., u.a.	: Sonderheft zum 15jährigen Bestehendes Instituts, 1989
Nr. 31	Rodatz, W. Beckefeld, P. Sehrbrock, U., u.a.	: Standsicherheiten im Deponiebau / Schadstoffeinbin- dung durch Verfestigung von Abfällen, Fachseminar am 19./20. März 1990 in Braunschweig
Nr. 32	Knüpfer, J.	: Schnellverfahren für die Güteüberwachung minerali- scher Deponiebasisabdichtungen, 1990
Nr. 33	Beckefeld, P.	: Schadstoffaustrag aus abgebundenen Reststoffen der Rauchgasreinigung von Kraftwerken - Entwicklung eines Testverfahrens, 1991

* = vergriffen

Druck: Schmidt Buchbinderei & Druckerei Hamburger Straße 267 · 3300 Braunschweig Telefon: 05 31 / 33 75 89 Telefax: 05 31 / 34 44 49

