
Methodische Konzepte zur Beurteilung des Langzeitverhaltens von immobilisierten Materialien

Autoren: Dr.-Ing. Thomas Wilsnack; Dipl.-Ing. Volkmar Weinhold; Dipl.-Ing. Manfred Keil; Dipl.-Math. Siegrun Boy

Dr.-Ing. Thomas Wilsnack, Geschäftsführer

Ingenieurpartnerschaft für Bergbau, Wasser und Deponietechnik, Wilsnack & Partner (IBeWa)

Lessingstraße 46

09599 Freiberg

Tel.: 03731-213 973; Fax: 03731-213 974; E-Mail: th.wilsnack@ibewa.de

Zur Person:

Studium Tiefbohrtechnik und Fluidbergbau an der TU Bergakademie Freiberg; Promotion auf dem Gebiet der Geoströmungstechnik; Geschäftsführer der IBeWa-Ingenieurpartnerschaft

Dipl.-Math. Siegrun Boy, Mitarbeiterin

Ingenieurpartnerschaft für Bergbau, Wasser und Deponietechnik, Wilsnack & Partner (IBeWa)

Lessingstraße 46

09599 Freiberg

Tel.: 03731-213 975; Fax: 03731-213 974; E-Mail: s.boy@ibewa.de

Zur Person:

Studium der Mathematik an der TU Bergakademie Freiberg; Mitarbeiterin bei: Freiburger Nichteisenmetalle; TU Bergakademie Freiberg

Dipl.-Ing. Volkmar Weinhold, Pensionär

Großschönauer Straße 34

01101 Dresden

Tel.: 0351-460 4579

Zur Person:

Studium Maschinenbau/Fertigungstechnologie an der TU Dresden, ehemals Referent Abfalltechnik im Landesamt für Umwelt und Geologie des Freistaates Sachsen

Dipl.-Geol. Manfred Keil, Referent

Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie

Abt. Wasser, Abfall

Zur Wetterwarte 11

01109 Dresden

Tel.: 0351-8928 417; Fax: 0351-8928 245; E-Mail: Manfred.Keil@lfug.smul.sachsen.de

Zur Person:

Studium Geologie, Schwerpunkt Hydrogeologie an der RWTH Aachen, Referent Deponietechnik im Landesamt für Umwelt und Geologie des Freistaates Sachsen

Stichwörter

Immobilisierung, Abfall, Abfallbehandlung, Langzeitverhalten, Laborversuche, Prognosekonzepte, Verfestigung, Stabilisierung, Schadstofffixierung

Immobilization, waste, waste treatment, long-term behaviour, laboratory investigations, concepts for prediction of long-term behaviour, solidification, stabilization, fixation of hazardous substances

Abstract

Der komplexen Vielfalt unterschiedlichster Verfahren zur Immobilisierung des Schadstoffgehaltes in Materialien und Abfällen steht gegenwärtig nur ein unzureichendes Konzept zur Langzeitbeurteilung der Wirksamkeit der Behandlung als Grundlage einer behördlichen Genehmigung gegenüber. In einem von Genehmigungsbehörden initiierten und realisierten Forschungsvorhaben wurde eine Auswahl der zur Verfügung stehenden Versuchskonzepte zur Beurteilung des Langzeitverhaltens angewendet und hinsichtlich ihres Aussagengewinns beurteilt. Im Rahmen des Vorhabens wurde für drei mit hydraulischen Bindemitteln behandelte Abfälle die mechanischen und hydraulischen Eigenschaften sowie das Elutions- und Extraktionsverhalten untersucht. Auf der Grundlage der Materialeigenschaften und den ermittelten prozessbeschreibenden Parametern erfolgte die Darstellung und Beurteilung von drei Konzepten zur Prognose und Bewertung des Langzeitverhaltens.

1 Problemstellung/Motivation

Auf dem Gebiet der Altlastenbehandlung und Deponierung von Abfällen wurden und werden eine breite Palette an Immobilisierungskonzepten und -verfahren entwickelt und angewendet. Ziel der Verfahren ist die langzeitwirksame Bindung von Schadstoffen durch Ausnutzung physikalischer und chemischer Wirkungsmechanismen sowie deren Kombination. Nicht zuletzt durch die verwirrende, mehrdeutig interpretierbare Begriffsvielfalt (z. B. Fixierung, Stabilisierung, Verfestigung, Konditionierung, Behandlung) und deren inkonsequente Verwendung sowie durch die große Anzahl der Behandlungsverfahren und der zu behandelnden Materialien werden Immobilisierungskonzepte vielfach von Seiten der Genehmigungsbehörden zurückhaltend beurteilt. Die ‚Unsicherheit‘ der Genehmigungsbehörden im Umgang mit Immobilisierungsverfahren, z.B. im Zusammenhang mit der Gleichwertigkeitsprüfung von Deponiebaustoffen, hat ihren wesentlichen Ursprung in den unzureichenden bzw. fehlenden Untersuchungs- und Prognosekonzepten zur Beurteilung der langfristigen Schadstoffmobilisierung sowie der unübersichtlichen rechtlichen Regelung. Der von den Genehmigungsbehörden geforderte Spagat, komplexe, langfristig wirkende Einflussprozesse auf die Schadstoffmobilisierung mit einfachen und hinsichtlich des Langzeitverhaltens nicht aussagekräftigen Versuchskonzepten (DIN 38414-S4, einaxiale Druckfestigkeit) beurteilen zu müssen, ist kaum befriedigend zu bewältigen. Dies gilt um so mehr, da die bis 01. April 1999 gültigen Übergangsregelungen der TA-Abfall rechtlich nicht mehr verbindlich sind, so dass gegenwärtig eine entsprechende Vorgabe nicht zur Verfügung steht.

Neben den an dieser Stelle nicht weiter hinterfragten Umweltfolgen von bereits realisierten Immobilisierungen resultieren aus diesem konzeptionellen Defizit gegenwärtig echte ökonomische Folgen:

- Es fallen große Mengen kontaminierter Materialien mit vorteilhaften Eigenschaften für den Einsatz als Bau- und Dichtmaterialien (z.B. bentonithaltige Gießereisande, Gewässersedimente, Aschen, Schlacken) an.
- Es besteht bzw. entsteht ein großer Bedarf an Massenbaustoffen und Dichtmaterialien (z.B. Hohlraumverfüllungen, Schachtverwahrungen, Zwischenabdeckungen, alternative Massendichtbaustoffe).

In der dargestellten widersprüchlichen Situation wurde durch das Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie in Zusammenarbeit mit der Thüringer Landesanstalt für Umwelt das Forschungsvorhaben

„Erstellung einer Methodik zur Beurteilung der Mobilisierbarkeit von Schadstoffen bei durch Immobilisierungs- bzw. Stabilisierungsverfahren behandelten Abfällen“

initiiert und realisiert.

Zielstellung des Vorhabens war die Erarbeitung eines methodischen Konzeptes für die Beurteilung des Langzeitverhaltens von behandelten, schadstoffhaltigen Materialien. In den Mittelpunkt wurden dabei vorhandene z. T. standardisierte Versuchskonzepte und Prognoseansätze gestellt, die hinsichtlich der Eignung zur Beurteilung der langfristigen Immobilisierungswirkung getestet wurden. Der Schwerpunkt der Untersuchungen wurde auf die Beurteilung von mit hydraulischen Bindemitteln immobilisierten schadstoffhaltigen Abfällen und deren Ablagerung auf Deponien gelegt.

Im Verlauf des Vorhabens wurden in zwei Untersuchungsprogrammen die mechanischen und hydraulischen Eigenschaften sowie die Feststoffzusammensetzung und das Elutions- und Extraktionsverhalten von drei behandelten Abfällen untersucht. Auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse erfolgte eine Beurteilung der einzelnen Versuchskonzepte und die Formulierung einer Palette erforderlicher Untersuchungen. Auf der Basis der gewonnenen Materialcharakteristiken wurden drei unterschiedliche Konzepte zur Beurteilung des Langzeitverhaltens aufgezeigt und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit und Aussagekraft beurteilt. Auf der Grundlage der Zusammenführung von laborativen Untersuchungsergebnissen und Langzeitprognosekonzepten wurde abschließend eine methodische Herangehensweise an die Materialuntersuchungen und die Langzeitbeurteilung formuliert.

2 Vorgehensweise, untersuchte Materialien, angewendete Versuchskonzepte

Die drei untersuchten Materialien stammen aus großtechnisch realisierten Immobilisierungsvorhaben auf Deponien. Unter Berücksichtigung der in der Region dominierenden Anwendung hydraulischer Bindemittel wurden im Rahmen des Vorhabens entsprechend behandelte Abfälle ausgewählt. Eine Kurzcharakteristik der Materialien wird in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1 Kurzcharakteristik der immobilisierten Materialien

Material	Kurzcharakteristik
Gießereisand	<ul style="list-style-type: none"> – Staub der Sandaufbereitung oder Kaltharz-Regenerat-Staub – hohe Feststoffkonzentration: Zink; geringe Feststoffkonzentration: Blei, Chrom, Kupfer und Nickel – erhöhte Feststoffkonzentrationen für MKW, Phenole, Stickstoffverbindungen – sehr hoher Gehalt an Gesamtkohlenstoff (13,6 Ma.-%) – ca. 50 Ma.-% Ettringit
Bohrschlamm	<ul style="list-style-type: none"> – geringfügig erhöhte Feststoffkonzentration an Blei – hoher Chloridgehalt – sehr geringe anorganische und organische Kontamination (z.T. resultierend aus verwendeter Filterasche)
Hafensediment	<ul style="list-style-type: none"> – erhöhte Feststoffkonzentration: Kupfer, Quecksilber, Zink, MKW und Phenole – ca. 50 Ma.-% Ettringit

Die Untersuchungen zur Charakterisierung der Kontamination der drei Materialien zeigten, dass es sich bei allen drei Materialien, abgesehen von einem erhöhten Zinkgehalt im Gießereisand und im Hafensediment, um geringe Kontaminationen durch Metalle handelt, die zum Teil durch die Gehalte der verwendeten hydraulischen Additive verursacht wurden. Der Gießereisand und das Hafensediment wiesen darüber hinaus auffällige Feststoffgehalte an Stickstoffverbindungen, Mineralölkohlenwasserstoffen, Phenolen und Gesamtkohlenstoff auf.

Für die Materialien wurden die in Tabelle 2 genannten Untersuchungsprogramme realisiert.

Tabelle 2 Untersuchungsprogramme zur Feststoffzusammensetzung, zum Elutions- und Extraktionsverhalten und zu den mechanischen und hydraulischen Eigenschaften

Mechanische und hydraulische Parameter
Durchlässigkeit (nach DIN 18130 und/oder in Auswertung eines Durchströmungsversuches in einer Triaxialzelle)
Druckfestigkeit (DIN 1048)
Wasseraufnahme (DIN 52103)
Porosität (in Anlehnung an TGL 24457/01 - Vakuummethode)
Korndichte, Trockenrohdichte (DIN 52102)
Frost-Tau-Wechsel-Beständigkeit CIF-Test laut /Setzer & Auberg, 1998/
Feststoffzusammensetzung und Elutions- und Extraktionsverhalten
Feststoffanalytik
Röntgendiffraktometrie
DEV-S4 (DIN 38414-4)
Trogverfahren nach Anhang H, TA Abfall
NEN 7343 – Kaskadentest
NEN 7341 – Maximale Auslaugbarkeit
NEN 7345 – Diffusionstest
pH-stat-Verfahren nach CREMER/OBERMANN
Durchströmung im Triaxialversuch
Schnellkarbonatisierung ¹
Feststoffalkalinität
Sequentielle Extraktion (in 7 Schritten)

Das Untersuchungsprogramm zu den mechanischen und hydraulischen Eigenschaften ist auf die Charakterisierung von abbindenden Materialien ausgerichtet. Für die Prüfung von schüttfähigen Materialien ist zu einzelnen Parametern eine Anpassung der Versuchskonzepte an die Besonderheiten der Lockermaterialien erforderlich.

3 Auswertung der Untersuchungsprogramme

3.1 Mechanische und hydraulische Parameter

In Auswertung des Untersuchungsprogramms zur Ermittlung der mechanischen und hydraulischen Eigenschaften wurden folgende Parameter und Eigenschaften als erforderlich herausgearbeitet:

- einaxiale Druckfestigkeit,
- hydraulische Durchlässigkeit,
- Frost-Tau-Wechsel-Beständigkeit,

¹ Vergleich Festigkeit und Elutions- und Extraktionsverhalten vor und nach einer Lagerung in CO₂-Atmosphäre. Im Auftrag des Österreichischen Bundesministeriums für Umwelt, Jugend und Familie entwickeltes Verfahren zur Beurteilung von immobilisierten Abfällen.

- Wasseraufnahmevermögen,
- totale Porosität,
- Korndichte und Trockenrohddichte.

Das Untersuchungsprogramm zu den mechanischen und hydraulischen Eigenschaften sollte, mit Ausnahme der Frost-Tau-Wechsel-Untersuchung, generell an jedem Material durchgeführt werden. Die gewonnenen Parameter ermöglichen eine Beurteilung des Materials und sind vielfach Grundlage für die Auswertung der Elutions- und Extraktionsuntersuchungen.

Die Frost-Tau-Wechsel-Untersuchung ist nur erforderlich, wenn eine entsprechende Beanspruchung des Materials zu erwarten ist, selbst wenn diese nur kurzzeitig wirksam wird. Die große Bedeutung einer möglichen Frostbeanspruchung behandelter Materialien wird aus der Gegenüberstellung in Bild 1 und Bild 2 deutlich. Auf Grund der vielfach hohen Porosität und des hohen Wasseraufnahmevermögens behandelter Materialien werden diese bereits durch wenige Frost-Tau-Wechsel-Beanspruchungen so stark geschädigt, dass die ursprünglich ermittelten mechanischen und hydraulischen Eigenschaften als ungültig eingeschätzt werden müssen. In Kenntnis dieses Verhaltens müssen in Abhängigkeit von den Standortbedingungen und der – situation klare Anforderungen an den Einbau der Materialien formuliert werden.

Für die Beurteilung der Strömungsvorgänge in den Materialien sollte, neben der totalen Porosität, ebenfalls die effektive Porosität (durchströmbare Porosität) z.B. im Gasverdrängungsversuch ermittelt werden.

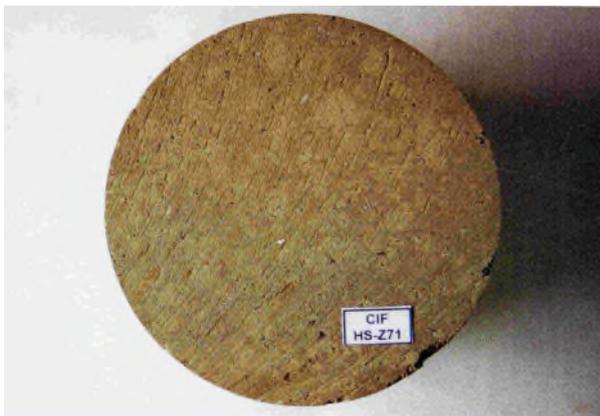


Bild 1 Probenkörper vor Frost-Tau-Wechsel-Untersuchungen – Material: Hafensediment

Bild 2 Probenkörper nach 4 Frost-Tau-Wechsel-Beanspruchungen – Material: Hafensediment

3.2 Feststoffzusammensetzung, Elutions- und Extraktionsverhalten

Aus den komplexen Untersuchungen der drei Materialien liegt eine große Vielfalt von Ergebnissen vor, die im Rahmen des Vorhabens ausgewertet und beurteilt wurden. Im Bild 3 ist für die angewendeten Elutions- und Extraktionsversuche beispielhaft der prozentuale Austrag von Metallen aus dem behandelten Gießereisand dargestellt. Die Grafik zeigt deutlich eine große Schwankungsbreite der Ergebnisse für die einzelnen Versuche und gibt einen Eindruck zu dem daraus resultierenden Interpretationsspielraum. Eine Beurteilung der Mobilität der Metalle ist nur auf der Basis einer komplexen Auswertung aller Versuche unter Berücksichtigung der spezifischen Versuchsbedingungen möglich.

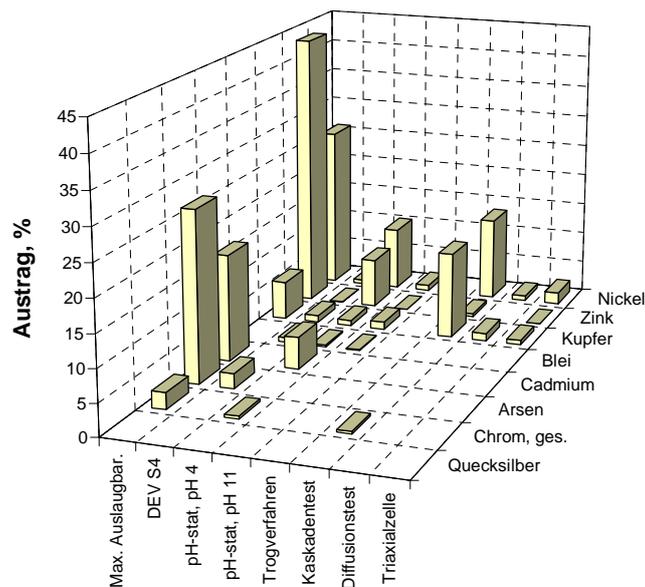


Bild 3 Prozentualer Austrag von Metallen für unterschiedliche Versuchskonzepte – behandelter Gießereisand¹

Schwerpunkt des realisierten Untersuchungsprogrammes aus unterschiedlichen Elutions- und Extraktionsversuchen war die vergleichende Beurteilung hinsichtlich des Aussagen- und Parametergewinns zur Prognose des Langzeitverhaltens der behandelten Materialien. Im Ergebnis der Versuchsauswertung kann zu den angewendeten Versuchskonzepten folgende Einschätzung gegeben werden:

DEV S4 (DIN 38414)	
Aussagengewinn/ Parametergewinn	<ul style="list-style-type: none"> – Schadstoffmobilisierung unter den spezifischen Versuchsbedingungen – keine Parameter für Langzeitbeurteilung
Schlussfolgerung/ Wertung	<ul style="list-style-type: none"> – extreme Versuchsbedingungen (Zerkleinerung <10 mm, hohes Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis, Abrieb, geschlossenes System) lassen keinen Bezug auf natürliche Vorgänge zu – Verfahren ist geeignet für vergleichende Untersuchungen, z.B. für Auswirkungen unterschiedlicher Rezepturen – Eluatkonzentrationen des DEV S4 sind Grundlage für eine Einordnung in die Zuordnungskriterien vorhandener Regelwerke (LAGA, TA-Siedlungsabfall, TA-Abfall) – auf Grund der breiten Anwendung des Verfahrens in der Vergangenheit liegen umfangreiche Veröffentlichungen vor, die gegebenenfalls für vergleichende Bewertungen herangezogen werden können
Erfordernis/Eignung	– nicht erforderlich/wenig geeignet, für Listenzuordnung jedoch unerlässlich
Trogverfahren	
Aussagengewinn/ Parametergewinn	<ul style="list-style-type: none"> – Schadstoffmobilisierung unter den spezifischen Versuchsbedingungen – keine Parameter für Langzeitbeurteilung
Schlussfolgerung/ Wertung	<ul style="list-style-type: none"> – zu kurze Versuchsdauer, keine Einstellung eines Gleichgewichtes – Überlagerung von Diffusions-, Elutions-, Oberflächenablösungs- (wash off-Effekt) und Verarmungsprozessen; eine Identifizierung des dominierenden

¹ Die in der Grafik fehlenden Säulen kennzeichnen eine Eluatkonzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze des angewendeten Analysenverfahrens.

	<p>Freisetzungsprozesses ist nicht möglich</p> <ul style="list-style-type: none"> - nicht bzw. nur schwer zu interpretierende Versuchsergebnisse und keine Übertragbarkeit auf natürliche Prozesse
Erfordernis/Eignung	<ul style="list-style-type: none"> - ungeeignet
Kaskadentest NEN 7343	
Aussagengewinn/ Parametererfolg	<ul style="list-style-type: none"> - Schadstoffmobilisierung unter den spezifischen Versuchsbedingungen - begrenzte qualitative Schlussfolgerungen zu Bindungsmechanismen und Lösungskinetik möglich - keine Parameter für Langzeitbeurteilung
Schlussfolgerung/ Wertung	<ul style="list-style-type: none"> - die extremen Versuchsbedingungen (Zerkleinerung <3 mm; hohes Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis; Abrieb; geschlossenes System) lassen keinen Bezug auf natürliche Vorgänge zu - Verfahren ist geeignet für vergleichende Untersuchungen, z.B. für Auswirkungen unterschiedlicher Rezepturen - die starke alkalische Pufferung hydraulisch behandelter Abfälle neutralisiert das Elutionsmittel mit pH 4 sofort, eine Interpretation des Einflusses des angesäuerten Elutionsmittels ist nicht möglich
Erfordernis/Eignung	<ul style="list-style-type: none"> - nicht erforderlich
Maximale Auslaugbarkeit NEN 7341	
Aussagengewinn/ Parametererfolg	<ul style="list-style-type: none"> - Schadstoffmobilisierung unter den spezifischen Versuchsbedingungen bei pH 4 und pH 7 - U_{bes} – Maximale Auslaugbarkeit
Schlussfolgerung/ Wertung	<ul style="list-style-type: none"> - die extremen Versuchsbedingungen (Aufmahlung <125 μm; hohes Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis; Abrieb) lassen keinen Bezug auf natürliche Vorgänge zu - die Mittelung der Eluatkonzentration bei pH 4 und pH 7 macht das Ergebnis schwer interpretierbar - maximale Auslaugbarkeit U_{bes} bildet die Grundlage für die Auswertung des Diffusionsversuches NEN 7345 - zur Erweiterung des Aussagengewinns sollten die Eluate für beide pH-Stufen analysiert werden; die gewonnenen Kenntnisse zu den mobilisierten Schadstoffmengen können in die Auswertung der Bilanzierung der alkalischen Pufferkapazität einfließen
Erfordernis/Eignung	<ul style="list-style-type: none"> - erforderlich
Diffusionsversuch NEN 7345	
Aussagengewinn/ Parametererfolg	<ul style="list-style-type: none"> - Ermittlung der diffusiven Schadstofffreisetzung aus dem Feststoff und Identifikation dominierender Stofffreisetzungsmechanismen - Bestimmung eines stoff- und materialspezifisch effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{e,i}$ als Summenparameter zur Beschreibung sich überlagernder Freisetzungsprozesse - $D_{e,i}$ - effektive Diffusionskoeffizienten der relevanten Komponenten/Spezies
Schlussfolgerung/ Wertung	<ul style="list-style-type: none"> - Versuch bildet natürliche Freisetzungsprozesse relativ naturnah ab - fundiertes Versuchskonzept auf breiter theoretischer Basis und komplexer Auswertung unter Berücksichtigung weiterer Materialparameter (Maximale Auslaugbarkeit NEN 7341: U_{bes}; Porosität) - ermöglicht die Identifikation einzelner Freisetzungsmechanismen - fehlender Bezug zum geochemischen Milieu bzw. zu dessen langfristiger Beeinflussung/Veränderung birgt eine Unsicherheit für die Verwendung des effektiven Diffusionskoeffizienten in numerischen Prognosesimulationen
Erfordernis/Eignung	<ul style="list-style-type: none"> - erforderlich

pH-stat.-Verfahren	
Aussagengewinn/ Parameterertrag	<ul style="list-style-type: none"> – Schadstoffmobilisierung unter den spezifischen Versuchsbedingungen bei pH 4 und pH 11 – Säurepufferungsvermögen des Feststoffes für die Kornfraktion <6 mm nach 24 Stunden Elution
Schlussfolgerung/ Wertung	<ul style="list-style-type: none"> – Elution der Korngrößenfraktion von <6 mm über eine begrenzte Versuchsdauer von 24 h führt zu schwer interpretierbaren Ergebnissen hinsichtlich des Säureverbrauches und der mobilisierbaren Schadstoffmenge bei pH 4 und pH 11, da die gewonnenen Parameter wesentlich von der Größe der untersuchten Kornfraktion und der kinetischen Beeinflussung von Lösungsreaktionen bestimmt werden – Schadstoffmobilisierung bei pH 11 nur begrenzt aussagkräftig, da die meisten Metalle in diesem pH-Milieu eine gute Fixierung durch die Bildung von Metallhydroxiden und/oder Karbonaten aufweisen – unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen und der genannten Einflüsse ist eine Übertragung des Säurepufferungsvermögens des Feststoffes und der Stofffreisetzungprozesse auf natürliche Prozesse nicht oder nur eingeschränkt möglich (siehe auch Erläuterungen zur Feststoffalkalinität).
Erfordernis/Eignung	– nicht erforderlich
Durchströmung in Triaxialzelle	
Aussagengewinn/ Parameterertrag	<ul style="list-style-type: none"> – Ermittlung der Stofffreisetzung mit dem naturnahen Sickerwasserstrom bei einer gesättigten Durchströmung des Materials – C_i – Konzentration der Schadstoffkomponenten für die sich einstellenden Versuchsbedingungen (Fließgleichgewicht) – pH, LTF, Eh – zeitlicher Verlauf der Einstellung des geochemischen Milieus – k – Durchlässigkeit des Materials – dV_P – Porenvolumenaustausch
Schlussfolgerung/ Wertung	<ul style="list-style-type: none"> – Kontakt zwischen Flüssigkeit und Feststoff und der Transport von Stoffen erfolgen ähnlich wie unter Einbaubedingungen – offenes System mit kontinuierlichem Eintrag von Sauerstoff und Kohlendioxid – die kurze Verweilzeit der Flüssigkeiten an einem Punkt der Probe führt zur Einstellung von unnatürlichen Fließgleichgewichten der heterogenen Reaktionen; der ständige Abtransport von gelösten Komponenten aus dem System ruft eine unnatürliche Verschiebung der Reaktionsgleichgewichte zu Gunsten der Lösung hervor – Durchströmungsgeschwindigkeiten sind um Zehnerpotenzen höher als in der Natur, so dass die Merkmale eines offenen Systems weit überhöht werden – vergleichende Bilanzierung des Austausches der Porenraumvolumina im Versuch und in der Natur ermöglicht die Übertragung der Versuchsergebnisse auf den natürlichen Sickerprozess (Zeitraffereffekt) – die sich im Versuchsverlauf einstellenden geochemischen Milieubedingungen und die Zusammensetzung des Eluates am Versuchsende bilden den Ausgangspunkt geochemischer Simulationen zur Prognose des Langzeitverhaltens
Erfordernis/Eignung	– erforderlich
Schnellkarbonatisierung	
Aussagengewinn/ Parameterertrag	<ul style="list-style-type: none"> – Ermittlung des Einflusses der Karbonatisierung auf die Schadstofffreisetzung und die einaxiale Festigkeit – einaxiale Festigkeit vor und nach der Karbonatisierung – Karbonatisierungstiefe

	– Schadstofffreisetzung vor und nach der Karbonatisierung
Schlussfolgerung/ Wertung	– Versuchskonzept ermöglicht Beurteilung des Karbonatisierungseinflusses auf: <ul style="list-style-type: none"> • Freisetzungsverhalten der Schadstoffe, • Festigkeitsverhalten des Feststoffes, • korrosive oder inertisierende Wirkung der Karbonatisierung – alleine der Schnellkarbonatisierungsversuch ist dazu geeignet, eine qualitative Einschätzung des Einflusses der Karbonatisierung auf die Festigkeit und die Durchlässigkeit zu geben.
Erfordernis/Eignung	– erforderlich
Feststoffalkalinität	
Aussagengewinn/ Parameterertrag	– Bestimmung des Säurepufferungsvermögens des Feststoffes am Äquivalenzpunkt pH 8,3 für die Kornfraktion <125 µm nach 24 h – Säurepufferungsvermögen-Feststoffalkalinität
Schlussfolgerung/ Wertung	– Beurteilung des Säureverbrauches bis zur Karbonatlösung möglich – auf der Basis des Parameters ist über eine einfache Bilanzierung die Abschätzung des Zeitpunktes des Erreichens dieses pH-Wertes möglich – große Abhängigkeit von Korngrößenfraktion und Versuchsdauer – Eine sichere Beurteilung der Übertragbarkeit auf natürliche Bedingungen ist nicht möglich. Es kann aus der Versuchsführung nicht geschlussfolgert werden, wie viel der ermittelten Feststoffalkalinität im natürlichen Prozess wirksam wird. Dies wird wesentlich von der Korngröße, der Mineralzusammensetzung, den Korrosionsvorgängen und der Zeit bestimmt.
Erfordernis/Eignung	– erforderlich
Sequentielle Extraktion in 7 Stufen	
Aussagengewinn/ Parameterertrag	– Ermittlung qualitativer Aussagen zum Bindungsverhalten bzw. zur Fixierung der Metalle im Feststoff – quantitative Aussage über remobilisierbare Stoffmengen für einzelne Extraktionsstufen
Schlussfolgerung/ Wertung	– die je Extraktionsstufe freigesetzte Schadstoffmenge ermöglicht die Beurteilung des bis zu dem jeweiligen pH-Milieu mobilisierbaren Schadstoffanteils – unter Berücksichtigung der alkalischen Pufferkapazität der Materialien ist eine Abschätzung des remobilisierbaren Stoffanteils unter natürlichen pH-Bedingungen möglich (keine Aussage über zeitlichen Verlauf) – die abgeleiteten Kenntnisse zu den Bindungsformen der Schadstoffe ermöglichen die Vorgabe der fixierenden Mineralmatrix und des darin gebundenen Stoffanteils als Grundlage geochemischer Prognosesimulationen – die angewendeten Extraktionssequenzen ermöglichen gerade im alkalischen Bereich nur eine unzureichende Differenzierung der Bindungsformen. – die Anwendung ist auf die Kontamination durch Metalle beschränkt (Inwiefern entsprechende Konzepte für organische Schadstoffe und weitere anorganische Verbindungen vorliegen wurde nicht recherchiert.)
Erfordernis/Eignung	– erforderlich (wesentlich für reaktive numerische Stofftransportsimulation)

In Auswertung der durchgeführten Untersuchungen werden somit von den angewendeten Versuchskonzepten folgende für eine Beurteilung des Langzeitverhaltens und/oder für die Bestimmung entsprechender Systemparameter als geeignet angesehen:

- Diffusionsversuch, NEN 7345
- Maximale Auslaugbarkeit, NEN 7341

-
- Durchströmung in Triaxialzelle
 - Sequentielle Extraktion (für Metalle)
 - Schnellkarbonatisierung
 - Bestimmung Feststoffalkalinität.

Der DEV S4-Versuch und die Kaskadenelution nach NEN 7343 können nicht auf natürlich zu erwartende Elutionsvorgänge übertragen werden. In begrenzter Weise lassen sich für vergleichende Untersuchungen qualitative Aussagen zur Mobilisierung und zum Bindungsverhalten der Schadstoffe ableiten. Auf Grund der Verankerung des DEV S4 als Elutionskonzept in bestehenden Regelwerken (u. a. LAGA, TA-Abfall) und die dadurch gegebene Verknüpfung mit den jeweils festgelegten Zuordnungswerten machen es erforderlich, den DEV S4 in jedes Untersuchungsprogramm mit einzubeziehen.

Der Kaskadenversuch ist als begleitende, vergleichende Untersuchung zur Absicherung des Kenntnisstandes geeignet, wird jedoch nicht als zwingend erforderlich angesehen.

Das pH-stat-Verfahren wird als nur eingeschränkt anwendbar beurteilt, da eine große Abhängigkeit der Versuchsergebnisse von der untersuchten Korngrößenfraktion (<6mm) und der begrenzten Versuchsdauer (24h) auftreten kann. Es kann nicht beurteilt werden, in welchem Maße und in welcher Situation die ermittelte Feststoffalkalinität unter natürlichen Bedingungen zu erwarten ist. Eine Übertragung der Ergebnisse auf natürliche Langzeitvorgänge ist dadurch nur eingeschränkt möglich. Darüber hinaus ist die Schadstofffreisetzung bei pH 11 wenig aussagekräftig. Die Metalle verhalten sich gerade in diesem Milieu überwiegend immobil. Die bis zum pH 11 bewirkten Veränderungen in der Bindemittelmatrix, die möglicherweise eine Mobilisierung von Schadstoffen hervorrufen könnten, müssen als geringfügig eingeschätzt werden.

Der Trogversuch in Anlehnung an DEV S4 wird als ungeeignet für die Beurteilung von behandelten Abfällen angesehen.

Für die Anwendung der oben als geeignet angegebenen Versuchskonzepte im Rahmen von Genehmigungsverfahren kann eine Einschränkung der Verfahren vorgeschlagen werden. So sollte die sequentielle Extraktion lediglich zur Anwendung kommen, wenn eine Prognose des Langzeitverhaltens über eine geochemische Prognosesimulation vorgesehen ist. Ansonsten kann auf das Verfahren verzichtet werden. Die mit der sequentiellen Extraktion gewonnenen Aussagen zur Mobilisierbarkeit der Schadstoffe in unterschiedlichen pH-Milieus lassen sich auch aus dem Versuch zur Maximalen Auslaugbarkeit (NEN 7341) ableiten. In diesem Zusammenhang wäre es sinnvoll, die Eluate dieses Versuches separat zu analysieren.

Neben den beurteilten Elutions- und Extraktionsversuchen sind für die Feststoffcharakterisierung die Durchführung einer entsprechenden Feststoffanalytik und nach Möglichkeit auch einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung erforderlich. Diese bilden die Voraussetzung für die Beurteilung des Schadstoffpotenzials, der mineralogischen Phasenzusammensetzung und der Sensibilität des Materials gegenüber Umwelteinflüssen (z.B. pH-Verringerung).

4 Prognose des Langzeitverhaltens

4.1 Mobilisierung von Schadstoffen

Die Fixierung von Schadstoffen in einer hydraulischen Bindemittelmatrix erfolgt durch /u.a. Schwarz, 1997; Krug et. al., 1998/ :

- die Ummantelung durch die Bindemittelmatrix,
- die Einlagerung von Schadstoffverbindungen geringerer Löslichkeit in abgeschlossenen und/oder offenen (durchströmbaren) Poren,

- die chemische Fixierung in/an der Bindemittelmatrix durch stabile Oberflächenkomplexe, den Einbau in die Bindemittelmatrix und durch Substitution von Ionen der Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen (CSH; Ca, Si) und der (Sulfo-)Calcium-Aluminat-Hydrat-Phasen (Ca, SO₄, Al).

Aus den Fixierungsmechanismen wird deutlich, dass die Remobilisierung der Schadstoffe wesentlich von den chemischen Milieubedingungen und den hydraulischen Eigenschaften der Bindemittelmatrix bestimmt wird. Diese beiden Materialcharakteristika stehen gerade für die hydraulischen Bindemittel in einem engen Zusammenhang und beeinflussen sich gegenseitig entsprechend der schematischen Darstellung in Bild 4. Das Bindeglied zwischen beiden Systemeigenschaften ist die Sickerlösung (Regenwasser, Sickerwasser), die zum einen die Beeinflussung von außen hervorruft und zum anderen als Transportmedium für den Austrag von gelösten Verbindungen fungiert. Die standortabhängigen Strömungs- und Stofftransportprozesse führen kontinuierlich zur Zuführung von Reaktionspartnern und zum Abtransport von Reaktionsprodukten, wodurch eine Gleichgewichtseinstellung der geochemischen Bedingungen nicht möglich ist bzw. es immer zur Einstellung von Fließgleichgewichten kommt. Die resultierenden Lösungs-, Fällungs- und Kristallisationsprozesse führen zu einer Veränderung des Porengefüges und damit der hydraulischen und mechanischen Eigenschaften.

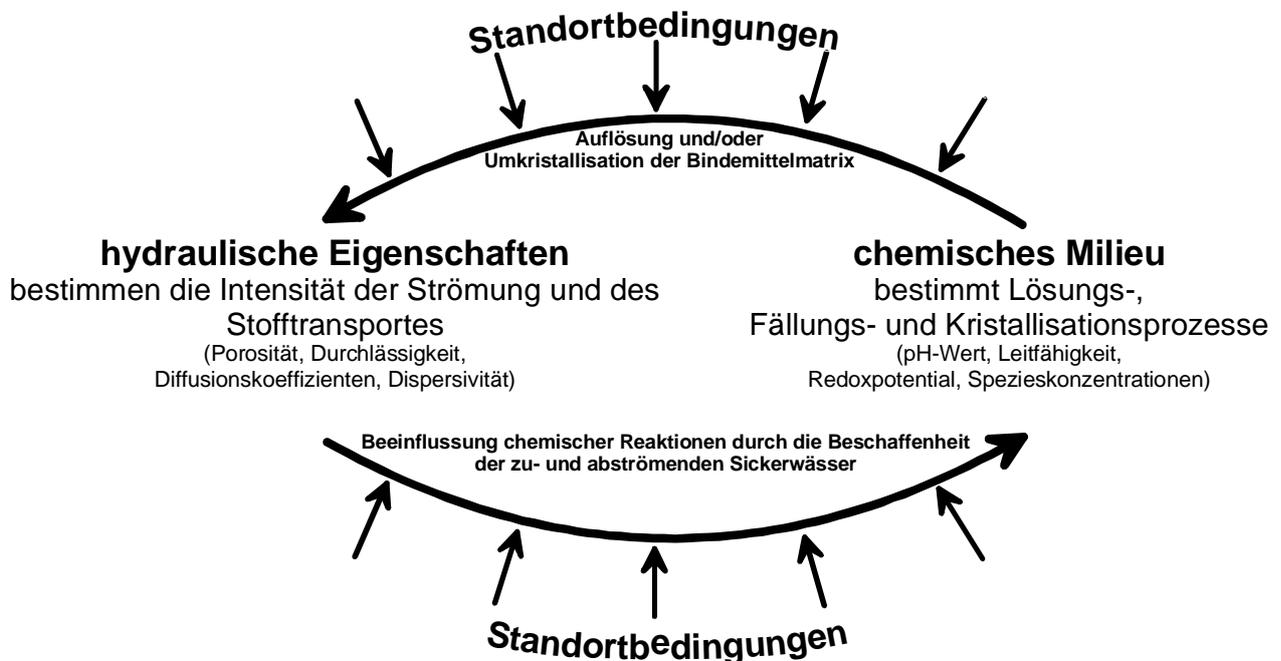


Bild 4 Schematische Darstellung der wechselseitigen Beeinflussung von hydraulischen Eigenschaften und chemischem Milieu

Die beschriebene Wechselbeziehung von hydraulischen Eigenschaften und chemischem Milieu umreißt die im Mikromaßstab ablaufenden Langzeitprozesse in einem abgelagerten Material. Eingespannt sind diese in externen, standortspezifischen Rahmenbedingungen. Dazu gehören u.a.:

- die geohydraulische Ausgangssituation am Standort (Sättigungsbedingungen, Sickerwasservolumenstrom, Sickerwasserbeschaffenheit, Durchlässigkeitsverhältnis abgelagertes Material/umgebendes Gebirge, hydrogeologischer Aufbau des Strömungsraumes, konstruktive/geometrische Gestaltung - z. B. Abdeckung, Inertisierung des Ablagerungskörpers durch hydrophobe Materialien),
- Frost - Tau - Wechsel - Beanspruchung,
- Setzungs- und Senkungsprozessen im Liegenden des abgelagerten Materials und

-
- die mechanische Beanspruchung/Rissbildung durch Gefügeveränderungen (Lösungs-, Fällungs- und Kristallisationsprozesse).

Für die Beurteilung der langfristigen Freisetzung von Schadstoffen aus der Bindemittelmatrix müssen daher beide im Bild 4 dargestellten Teilsysteme und ihre standortspezifische Beeinflussung betrachtet und hinsichtlich der Wechselwirkung beurteilt werden.

Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass für die Beurteilung und Prognose des chemischen Milieus und der Reaktionsprozesse bereits geeignete Versuchs- und Prognoseansätze vorliegen (Abschnitt 3.2). Die vielfach aus geochemischen Reaktionen resultierenden Auswirkungen auf die mechanischen und hydraulischen Feststoffeigenschaften lassen sich auf Grund der sehr langsamen Prozesse nur mit großem laborativen Aufwand nachweisen und in geeigneten Prognoseansätzen abbilden. Dieser Teil der beschriebenen Wechselbeziehung muss daher weitestgehend auf eine qualitative Beurteilung an Hand ausgewählter Versuchsergebnisse beschränkt bleiben. Entsprechende Aussagen können z.B. in Auswertung des Schnellkarbonatisierungsversuches gewonnen werden.

4.2 Erläuterungen zu langfristigen geochemischen Einflussprozessen

Das geochemische Verhalten der mit hydraulischen Bindemitteln behandelten Materialien wird bestimmt durch die in wässriger Lösung alkalisch reagierenden Verbindungen des Bindemittels. Von wesentlicher Bedeutung sind dabei die im Porenwasser gelösten Alkalihydroxide, das im Porenraum kristallisierte Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) und die Calciumsilikathydrate der Bindemittelmatrix. Im Kontakt zur durch- oder umströmenden Sickerlösung werden anfangs in einem pH-Milieu von pH 13-13,5 die Alkalihydroxide (NaOH, KOH) ausgetragen. In Abhängigkeit von der Gleichgewichtseinstellung der Porenlösung gegenüber Portlandit stabilisiert sich der pH-Wert, entsprechend der Portlanditmenge und der diffusiven „Nachlieferung“ aus dem Feststoff, mittelfristig bei ca. 12,5. Langfristig kommt es im Kontakt des Porenwassers mit der Calciumsilikathydratmatrix und unter dem Einfluss der Karbonatisierung durch atmosphärisches Kohlendioxid zu einer pH-Einstellung im Bereich von ca. 10,5 bis 8,3 /u.a. Schwarz, 1997/.

Unter dem Einfluss der Karbonatisierung sind folgende Prozesse möglich:

- Verringerung des pH-Wertes
- Veränderung der hydraulischen Eigenschaften (Durchlässigkeit, Porosität) durch Kristallisations- und Auflösungsprozesse (Verringerung der Durchlässigkeit durch Volumenzunahme bei Karbonatisierung von Portlandit; Vergrößerung der Durchlässigkeit durch die Karbonatisierung von z. B. Ettringit),
- Veränderung der mechanischen Eigenschaften (z.B. allgemeine Erhöhung der Festigkeit durch Karbonatisierung; bei der Auflösung von Ettringit Verringerung der Festigkeit),
- Beeinflussung der Schadstoffbindung durch pH-Verringerung und Gefügeveränderung.

Für die untersuchten Materialien kommt der Mineralphase Ettringit (komplexes Calcium-Aluminat-Sulfat) eine besondere Bedeutung zu. Die Stabilität von Ettringit ist auf den pH-Bereich von 10,5-12,8 beschränkt und erfordert spezifische Sulfat-, Calcium- und Aluminiumkonzentrationen in der Porenlösung /u.a. Garni, 1997; Reinsdorf, 1989; Schlüßer & Mcedlov-Petrosjan, 1990/. Mit zunehmender Neutralisierung der Hydroxide muss daher von einer Auflösung des als Schadstoffspeicher (maßgeblich Metalle) anzusehenden Ettringits ausgegangen werden. Für die dabei frei werdenden Schadstoffe kann z.T. von einer Fällung als schwer lösliche Karbonate ausgegangen werden /Solem-Tishmack & McCathy, 1995/. Eine erfolgreiche Fixierung als Karbonat ist z.T. für Blei, Cadmium und Zink zu erwarten. Erst ab einem pH-Wert von 8,3 muss, auf Grund der beginnenden Auflösung der Karbonate, mit einer erhöhten Schadstofffreisetzung gerechnet werden. Gerade für die untersuchten Materialien, mit Ettringitgehalten von 25-55 Ma.-%, spielt die einsetzende Auflösung des Ettringits eine wesentliche Rolle. Mit dem Zerfall des Bindemittelanteils ist langfristig die Veränderung des

Porenraumes sowie der hydraulischen und geomechanischen Eigenschaften (Vergrößerung der Durchlässigkeit, Verringerung der Festigkeit) nicht auszuschließen. Das Eintreten dieser Veränderungen wird wesentlich durch die Karbonatisierungsprozesse im Porenraum und der daraus resultierenden Porenraumveränderung bestimmt. In Abhängigkeit von der Kornverteilung des Materials kann die Karbonatisierung zur Ausbildung einer Karbonatschicht auf bzw. eines karbonatisierten Mantelbereiches in dem Material führen. Dadurch ist eine deutliche Verringerung der Durchlässigkeit als ‚innere‘ Barriere möglich /Schwarz, 1997/. Neben der bereits genannten Kornverteilung nehmen ebenfalls der Karbonatgehalt der Sickerwässer und der Kontakt zum CO₂ eine wesentliche Rolle ein. Für die hohen Ettringitgehalte und Porositäten der untersuchten Materialien muss die Ausbildung einer derartigen Inertisierungsschicht in Frage gestellt werden. Vielmehr sind unter diesen Voraussetzungen eine Vergrößerung der Porosität durch die Auflösung der Bindemittelmatrix (Zerfall bis auf das Silikatgerüst) und in der Folge die Vergrößerung der Durchlässigkeit sowie die Verringerung der Festigkeit und der Formbeständigkeit zu erwarten.

Aus dem durchgeführten Versuchsprogramm ergibt sich, dass alleine der Schnellkarbonatisierungsversuch dazu geeignet ist, eine qualitative Einschätzung des Einflusses der Karbonatisierung auf die Festigkeit und die Durchlässigkeit zu ermöglichen. Die aus dem Versuch ableitbaren Aussagen müssen in die Prognose des Langzeitverhaltens einfließen. Darüber hinaus ist die Feststoffalkalinität ein wesentlicher Parameter, der eine Bilanzierung der Pufferkapazität des Feststoffes gegenüber der Acidität eines zuströmenden Sickerwassers und eine Abschätzung der zeitabhängigen pH-Wertentwicklung (ohne Berücksichtigung sekundär gebildeter Puffersysteme) möglich macht. Die wesentliche Schwierigkeit für die Bestimmung dieses wichtigen Summenparameters ist das Fehlen eines geeigneten Versuchskonzeptes bzw. die unzureichende Übertragbarkeit der Ergebnisse vorhandener Versuchskonzepte auf die natürlichen Bedingungen.

Organische Schadstoffe

Die Anwendung hydraulischer Bindemittel auf durch organische Schadstoffe kontaminierte Materialien zielt in erster Linie auf die Verringerung der Mobilität der Schadstoffphase ab. Im Vordergrund steht dabei oft die Überführung der schadstoffhaltigen Lösung (Emulsion, Suspension) in einen festen oder pastösen Zustand, der einen Transport oder eine weitere Handhabung möglich macht. Die Anwendung von hydraulischen Bindemitteln und deren Kombination mit weiteren Additiven zielt damit maßgeblich auf eine mechanische Einkapselung (Verfestigung) der kontaminierten Materialien ab. Daraus resultiert für die Betrachtung von Langzeitprozessen ein großer Einfluss der Gefügebeschaffenheit auf die Mobilität der organischen Verbindungen. In diesem Zusammenhang muss ebenfalls auf den vielfach großen Einfluss organischer Verbindungen auf das Abbindeverhalten hydraulischer Bindemittel hingewiesen werden. So führen BTX-Aromaten und Phenole zu einer Verzögerung und Stoffe mit Hydroxyl- oder Carboxylgruppen zu einem Aufhalten des Abbindevorgangs von Portlandzement. Chlorierte Kohlenwasserstoffe können durch chemische Reaktionsprozesse ein Aufbrechen des Zementes im Verlauf des Abbindevorgangs hervorrufen /Habekost & Wagner, 1996/.

Verglichen mit den anorganischen Komponenten spielt die Sorption organischer Verbindungen auf anorganischen Oberflächen eine untergeordnete Rolle. Demgegenüber steht eine hohe Sorptionsaffinität gelöster organischer Verbindungen an organischen Materialien. So werden nachweislich eine Vielzahl organischer Verbindungen erfolgreich auf der Oberfläche von Bitumen, Asphalt oder Kohlenstäuben gebunden /Wienberg & Förstner, 1989; Habekost & Wagner, 1996; Rölke, 1996/. Die dabei wirksamen Bindungsprozesse werden sowohl auf Adsorptions-, Absorptions- als auch Lösungsprozesse zurückgeführt.

Entgegen der begrenzten Anwendbarkeit von Isothermenkonzepten zur Beschreibung der Verteilung von Metallen zwischen der fluiden und der festen Phase lässt sich das Bindungsverhalten der organischen Verbindungen relativ gut über Isothermenansätze beschreiben. Neben der häufig verwendeten Freundlich-Isotherme findet vorwiegend eine erweiterte Form

der Henry-Isotherme Anwendung. Diese berücksichtigt die nachgewiesene Sorptionsaffinität organischer Verbindungen gegenüber dem primär vorhandenen organischen Kohlenstoff. Die hydrophoben organischen Verbindungen werden durch diese Stoffe adsorbiert oder auch absorbiert. Für die Quantifizierung dieses Zusammenhangs wird die Korrelation der Sorptionstendenz einer Verbindung mit ihrem Verteilungskoeffizienten für ein Fluidsystem aus Wasser und einer unpolaren Flüssigkeit, wie z.B. Octanol, ausgenutzt. Die Octanol-Wasser-Koeffizienten sind für eine Vielzahl von Verbindungen in der Literatur dokumentiert /u.a. Appelo & Postma, 1994; Mattheß, 1994; Sixt, 1998/.

Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient korreliert in einem linearen Zusammenhang mit dem Verteilungskoeffizienten zwischen organischem Kohlenstoff (TOC-Total Organic-Carbon) und Wasser (K_{OC}). Die Regressionskoeffizienten sind in der Literatur angegeben /Schwarzenbach & Westall, 1985; Stumm & Morgan, 1996; Appelo & Postma, 1994; Kinzelbach & Voss, 1992; Pestke, 1996/.

Metalle

Das Bindungsverhalten der Metalle wird in starkem Maße durch das pH-Milieu bestimmt. Für die oben umrissene langfristige Entwicklung des pH-Milieus in einem mit alkalischen Bindemitteln behandelten Material müssen metallspezifisch und matrixabhängig unterschiedliche Reaktions- und Kristallisationsprozesse, die die Schadstoffmobilität bestimmen, berücksichtigt werden.

- Die amphoter reagierenden Metallhydroxide weisen in einem engen pH-Intervall ein Löslichkeitsminimum auf. Bei Verringerung des pH-Wertes kann sowohl eine Verringerung der Mobilität (z. B. Zink, Kupfer, Blei durch Karbonatisierung) als auch eine deutliche Remobilisierung einzelner Metalle (z. B. Cadmium, Nickel – Auflösung von Metallhydroxiden) erwartet werden.
- Die Ausbildung von Mischkristallen, z. B. schwerlösliche Silikate (u.a. für Blei, Zink, Chrom), Metallhydroxide mit Portlandit, Calciumsilikathydraten, führt zu deutlich veränderten Löslichkeiten.
- Die Bildung anionischer Hydroxokomplexe mit geringer Sorptionsaffinität kann zu einer deutlichen Mobilisierung von Metallen führen (z.B. Blei, Quecksilber, Kupfer).
- In Folge der Karbonatisierung kann es, durch Mitfällung der Metallionen bei der Calcitfällung zur Bildung basischer Metallkarbonate (z. B. Blei-, Zink- und Cadmiumkarbonate) kommen, die nahezu unlöslich sind. Eine Ausnahme ist Kupferkarbonat. Kupfer bildet im alkalischen Milieu bei Anwesenheit von Karbonat stabile Komplexe, die eine höhere Löslichkeit bewirken.

Aus den Erläuterungen wird deutlich, dass die Fixierung der Metalle ein überaus komplexer Prozess ist, der maßgeblich von der langfristigen Entwicklung des geochemischen Milieus und der daraus resultierenden Reaktions- und Kristallisationsprozesse sowie dem schadstoffspezifischen Reaktionsverhalten bestimmt wird. Vor diesem Hintergrund muss, im Gegensatz zu den organischen Verbindungen, die Anwendung von Isothermenkonzepten zur Beschreibung der langfristig zu erwartenden Mobilität der Schadstoffe ausgeschlossen werden. Die laborativ ermittelten material- und versuchsspezifischen Verteilungskoeffizienten können nicht auf den natürlichen Prozess übertragen werden, da der Einfluss zeitabhängig veränderlicher Einflussgrößen eines natürlichen Sickerwässers nicht berücksichtigt wird. So kann die Veränderung der primären und sekundären Mineralzusammensetzung durch Fällungs- oder Lösungsvorgänge und die Veränderung des geochemischen Milieus (pH-Wert, Redoxpotential) unter dem Einfluss der Sickerwässer als bestimmende Größe der Sorptions- und Reaktionsprozesse anorganischer Spezies (Metalle) durch diese Modellansätze nicht abgebildet werden /Lucille, 1997/. Die Prognose des Langzeitverhaltens der einzelnen Schadstoffe erfordert die Berücksichtigung der langfristig zu erwartenden heterogenen Reaktionsprozesse.

4.3 Modellkonzepte für die Prognose des Langzeitverhaltens

Für die Prognose des Langzeitverhaltens immobilisierter Materialien können vom Grundprinzip drei unterschiedliche Konzepte verfolgt werden:

- Laborversuche - u. a. Extraktions-, Durchströmungs- und Diffusionsversuche,
- Technikumsversuche - u. a. Lysimeterversuche, Versuchsfelder,
- theoretische Modellkonzepte.

Entsprechend der Ausrichtung der zu entwickelnden Methodik auf die Entscheidungsunterstützung in Genehmigungsverfahren für die Anwendung von Immobilisierungskonzepten können die kosten- und zeitintensiven Technikumsversuche von vorn herein ausgeschlossen werden. Ihre Anwendung wird in erster Linie der wissenschaftlichen Forschung und gegebenenfalls der Verfahrensentwicklung vorbehalten bleiben. Generell kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die so gewonnenen Prozessparameter dem natürlichen Prozess sehr nahe kommen.

Laboruntersuchungen stellen in jedem Fall nur den Versuch der Nachbildung natürlicher Vorgänge oder der Bestimmung systembeschreibender Stoffparameter unter extremen bzw. stark abstrahierten Bedingungen dar. Ihre Qualität bzw. Reproduzierbarkeit auf den natürlichen Prozess wird u. a. bestimmt durch:

- den räumlichen Maßstab der Labor- und Technikumsversuche,
- die unnatürlichen Strömungs- bzw. Elutionsbedingungen im Labor (z.B. hohe Volumenströme, unnatürlicher Kontakt Feststoff/Flüssigkeit, unnatürliche Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnisse),
- zeitabhängige Einflussgrößen, diffusiv bestimmte Stofffreisetzung, Kinetik von Lösungs-, Fällungs- und Kristallisationsprozessen,
- den vielfach um Größenordnungen voneinander abweichenden zeitlichen Maßstab sich überlagernder Prozesse (z.B. Sickerwasserströmung in Relation zum Verbrauch eines Puffers).

Diese Einflussprozesse erfordern in jedem Fall eine versuchsbezogene Auswertung und Interpretation sowie geeignete Transformationskonzepte zur Übertragung auf das natürliche System.

Die Ergebnisse der durchgeführten Laboruntersuchungen an den drei behandelten Materialien zeigen, dass im Versuchsmaßstab eine Reihe wichtiger Eigenschaften der behandelten Materialien ermittelt werden können. Trotz der gewinnbaren aussagekräftigen Systemparameter bleiben die Beurteilungs- und Prognosemöglichkeiten aus den Laborversuchen auf einen „kurzen“ Zeitraum von wenigen Jahren bis Jahrzehnten begrenzt oder sind durch die spezifischen Versuchsbedingungen nur eingeschränkt auf den natürlichen Maßstab übertragbar. Die Abbildung des zeitlichen Maßstabs der in der Natur oft sehr langsam ablaufenden Mobilisierungs- und Transportvorgänge ist im Versuchsmaßstab nicht möglich.

Der Vorsorgegrundsatz und die gesellschaftliche Verantwortung im Umgang mit schadstoffbelasteten Materialien erfordert jedoch die Gewährleistung einer umweltverträglichen, langzeitstabilen Ablagerung. Aus dieser Forderung ergeben sich Zeiträume von hunderten Jahren, für die eine sichere Prognose zum Freisetzungverhalten erforderlich ist.

Aufbauend auf den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchungen und ausgehend von der Darstellung der langfristig zu erwartenden Einflussprozesse wurden drei unterschiedliche Konzepte zur Beurteilung und Prognose des Langzeitverhaltens der behandelten Materialien dargestellt und beispielhaft für den Gießereisand angewendet. Für die modellgestützte Abbildung und Prognose der Wechselwirkungsprozesse zwischen dem Feststoff und den Schadstoffen in der Porenlösung ist dabei eine differenzierte Betrachtung von organischen und anorganischen Stoffen erforderlich. Die Retardation organischer Schadstoffe wird maßgeblich vom organischen Kohlenstoffgehalt der Feststoffmatrix bestimmt. Die Wechselwirkungen anorganischer Stoffe mit

dem Feststoff, insbesondere der Metalle, werden in erster Linie von der zeitabhängigen Entwicklung des chemischen Milieus (pH-Wert) beeinflusst.

Es wurden folgende Modellansätze betrachtet:

1. Abschätzung des Schadstoffaustrages auf der Basis der Bilanzierung des Porenvolumenaustausches unter Berücksichtigung der hydraulischen Materialeigenschaften (Durchlässigkeit, Porosität) ohne Wechselwirkungen der Schadstoffe mit dem Feststoff und Bilanzierung der Säureneutralisierungskapazität.
2. Modellgestützte numerische Simulation des konvektiven und diffusiven Stofftransportes unter Annahme von sorptiven Wechselwirkungen zwischen Schadstoff und Feststoff für ein Einkomponentensystem.
3. Modellgestützte numerische Simulation des konvektiven und diffusiven Stofftransportes unter Berücksichtigung heterogener geochemischer Reaktionsprozesse für Mehrkomponentensysteme.

Die angewendeten Prognosekonzepte werden nachfolgend charakterisiert und beurteilt:

Modellansatz 1: Bilanzansatz

Zielstellung/ Prognosegröße:	einfache Bilanzierung des Porenvolumenaustausches ermöglicht die Beurteilung des Zeithorizontes der Stofftransportprozesse für ausgewählte bilanzfähige Parameter und Eigenschaften (z.B. Chloridkonzentration, Feststoffalkalinität)
Anwendbarkeit:	für Abschätzung der zeitlichen Dimension von Stofftransportprozessen; ohne die Anwendung weiterer Prognoseansätze unzureichend für die Beurteilung der langfristig zu erwartenden Schadstofffreisetzung
Parameterbedarf:	Durchlässigkeit; Porosität; Primärgehalt und Gleichgewichtskonzentration der bilanzfähigen Größen; Säurepufferungsvermögen des Feststoffes; Sickerwasserdargebot; Sickerwasseracidität
Versuchsaufwand:	Feststoffanalytik; Durchströmung in Triaxialzelle; Feststoffalkalinität oder NEN 7341
Vorteile:	– einfaches und schnelles Beurteilungskonzept
Einschränkungen/ Nachteile:	keine Berücksichtigung von: <ul style="list-style-type: none"> – standortbezogenen hydraulischen Bedingungen – ungesättigter Strömung – diffusiven/dispersiven Stofftransportprozessen – geochemischen Milieuveränderungen – Annahme zeit- und ortsabhängig konstanter Konzentrationen – Reaktions- und Retardationsprozessen – Eigenschaftsveränderungen (Durchlässigkeit, Porosität) – Mehrkomponentensystemen

Modellansatz 2: Numerische Stofftransportsimulation

Zielstellung/ Prognosegröße:	geohydraulischer Stofftransport unter Berücksichtigung von Konvektion, Diffusion und Retardation
Anwendbarkeit:	anwendbar für organische Verbindungen und Schadstoffe mit nicht bzw. nur gering milieuabhängigem Reaktionsverhalten und inerte Tracer
Parameterbedarf:	Durchlässigkeit; Porosität; schadstoffspezifischer effektiver

	Diffusionskoeffizient; Sickerwasserdargebot; geohydraulische Standort-situation; Primärgehalt und Gleichgewichtskonzentration der Schadstoffe; Gehalt an organischem Kohlenstoff und K_{OW} ; gegebenenfalls Abbaukoeffizienten
Versuchsaufwand:	Feststoffanalytik; Durchströmung in Triaxialzelle; Diffusionsversuch NEN 7345; Maximale Auslaugbarkeit NEN 7341
Vorteile:	Berücksichtigung von: <ul style="list-style-type: none"> - Retardationsprozessen - standortbezogenen hydraulischen Bedingungen - diffusiven/dispersiven Stofftransportprozessen
Einschränkungen/ Nachteile:	keine Berücksichtigung von: <ul style="list-style-type: none"> - geochemischen Milieuveränderungen (ungeeignet für anorganische Schadstoffe) - tiefen- und zeitbezogen differenziert zu betrachtenden Reaktions- und Retardationsprozessen - zeitabhängigen Eigenschaftsveränderungen - ungesättigten Strömungsprozessen - Mehrkomponentensystemen
Programme:	MODCALIF /Häfner et al., 1996; Boy et al., 2001/, MODFLOW/MT3D /Zheng & Wang, 1999/, PCGEOFIM /Sames & Boy, 1999/ und andere

Das Ergebnis einer numerischen Stofftransportsimulation des Austrags von Phenol aus einem modellhaften Einbaukörper (10 m x 10 m x 1 m) ist im Bild 5 in einem Vertikalschnitt dargestellt. Im Ergebnis der Prognosesimulation (K_{OW} -Konzept zur Beschreibung der sorptiven Retardation) muss eingeschätzt werden, dass nach 50 Jahren ca. 50 % des primären Phenolgehaltes aus dem Einbaukörper ausgetragen wurden.

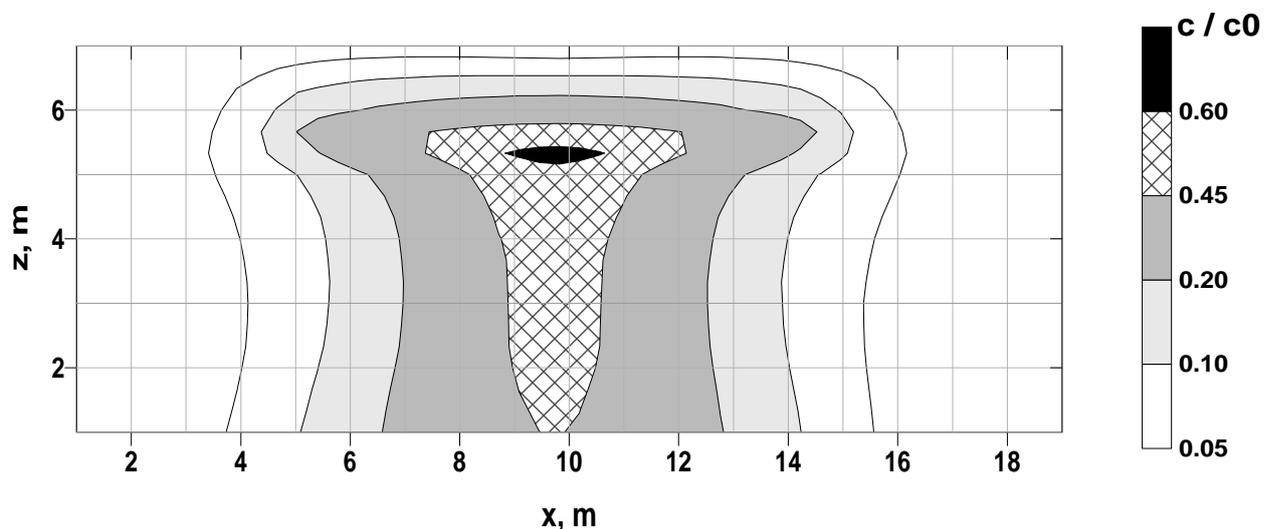


Bild 5 Numerische Stofftransportsimulation – Ausbreitung von Phenol aus einem Einbaukörper nach 50 Jahren - Gießereisand

Modellansatz 3: Reaktive numerische Stofftransportsimulation

Zielstellung / Prognosegröße:	geohydraulischer Stofftransport unter Berücksichtigung von Konvektion, Diffusion/Dispersion und komplexen heterogenen Gleichgewichtsreaktionen
Anwendbarkeit:	für anorganische Schadstoffe mit milieuabhängigem Reaktionsverhalten und inerte Tracer
Parameterbedarf:	Durchlässigkeit; Porosität; schadstoffspezifischer effektiver Diffusionskoeffizient; Primärgehalt und Gleichgewichtskonzentration der Schadstoffe; mobilisierbarer Schadstoffanteil; geohydraulische Standort-situation; Sickerwasserdargebot und –beschaffenheit; Beschaffenheit Porenlösung; mineralogische Zusammensetzung / Phasenneubildungen; ggf. Parameter der Lösungskinetik
Versuchsaufwand:	Feststoffanalytik; Durchströmung in Triaxialzelle; Diffusionsversuch NEN 7345; Maximale Auslaugbarkeit NEN 7341; Röntgendiffrakto-metrieaufnahme; Sequentielle Extraktion
Vorteile:	Berücksichtigung von: <ul style="list-style-type: none">– Reaktionsprozessen in Mehrphasen- und Mehrkomponentensystemen (gesättigt/ungesättigt)– teufen- und zeitbezogenen Reaktions- und Retardationsprozessen– hydraulischen Eigenschaften des Materials– der alkalischen Pufferreaktionen des Feststoffes– Veränderungen des Bindemittelgefüges (z.B. durch Karbonatisierungsprozesse) und des Bindungsverhaltens der anorganischen Schadstoffe– Sorptions- und Oberflächenkomplexierungsreaktionen (optional)
Einschränkungen/ Nachteile:	Keine Berücksichtigung von: <ul style="list-style-type: none">– Eigenschaftsveränderungen (Durchlässigkeit, Porosität)– komplexen organischen Schadstoffen (begrenzt geeignet)
Programme:	PHREEQC /u.a. Parkhurst, 2001/, MINTEQAQ /Klusmann, 1996/ und andere

Die reaktive numerische Stofftransportsimulation wurde für den Gießereisand für zwei unterschiedliche natürliche Sickerwässer angewendet. Für die Modellrechnungen wurde das Programm PHREEQC 2.0 verwendet. Als ein Auszug aus den Ergebnissen ist im Bild 6 das prognostizierte pH-Profil für vier unterschiedliche Zeitpunkte dargestellt. Den Modellrechnungen liegt eine repräsentative Mineralmatrix zur Abbildung der Feststoffmatrix zu Grunde (Portlandit, Ettringit, Calcit als dominierende Alkalinitätsträger). Mögliche Einflussprozesse, wie z.B. das Vorliegen von Mischkristallen, die Komplexität der Calcium-Silikat-Mineralen sowie kinetisch bestimmte Prozesse der Kristallisations- und Lösungsprozesse, wurden nicht berücksichtigt¹.

¹ Die Berücksichtigung dieser Einflüsse ist prinzipiell möglich, erfordert jedoch systembezogene, prozessbeschreibende Parameter.
Erschienen in „Müll und Abfall“ 07/2002

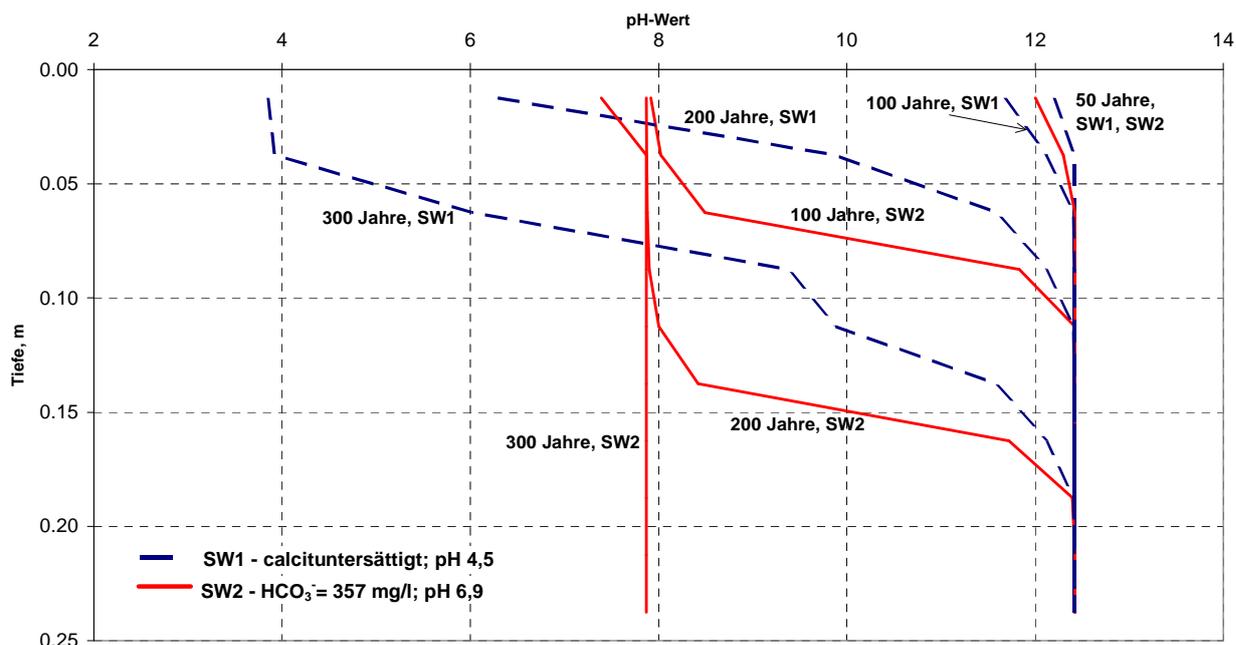


Bild 6 Zeitabhängige Entwicklung des pH-Wertprofils in einem Einbaukörper für zwei unterschiedliche, natürliche Sickerwässer

Das pH-Profil im Bild 6 zeigt, dass für das saure, calcituntersättigte Wasser (SW1) in einer Schichtmächtigkeit von 0,05 m nach 300 Jahren der pH-Wert in den sauren Bereich (ca. pH 4) gesunken ist. Eine Karbonatisierung erfolgt nicht bzw. nur sehr geringfügig. Es kann davon ausgegangen werden, dass mit der Zehrung der Feststoffalkalität nach ca. 200 Jahren ($\text{pH} < 8,3$) das Feststoffgefüge vollständig zerstört ist und von einer Remobilisierung der organischen Verbindungen und Metalle ausgegangen werden kann.

Auf Grund der Hydrogencarbonatkonzentration des zweiten Sickerwassers (SW2) setzt eine deutliche Karbonatisierung der alkalischen Feststoffmatrix ein, die bereits nach ca. 100 Jahren zu einem pH-Milieu von ca. pH 8 führt. In Abhängigkeit von den Ergebnissen der Durchlässigkeitsuntersuchungen und den Resultaten der Schnellcarbonatisierung muss materialspezifisch beurteilt werden, inwiefern die Carbonatisierung zu einer weiteren Verfestigung und Durchlässigkeitsverringerng führt. Die Kristallisation des Calcits führt über einen langen Zeitraum zu einer Pufferung des pH-Milieus, zu einer Gewährleistung eines Feststoffgefüges und vielfach zu einer Fällung möglicherweise remobilisierter Metalle in schwerlöslichen Metallcarbonaten.

Abschließend wird eingeschätzt, dass die beschriebenen Prognosekonzepte bzw. ihre problembezogene Kombination auf der Grundlage material- und prozessspezifisch ermittelter Parameter geeignet sind, um die langfristige Schadstofffreisetzung aus einem behandelten Material zu beschreiben.

5 Methodisches Grundkonzept

Die Beurteilung der langfristig zu erwartenden Schadstofffreisetzung aus einem behandelten Material ist eine komplexe Aufgabenstellung, die die Verknüpfung vielfältiger Einflussprozesse erforderlich macht. Diese Komplexität wird u.a. bestimmt durch:

1. die Vielfalt der kontaminierten und behandelten Materialien, Behandlungsverfahren und – additive,
2. die Variabilität der Standortbedingungen,

-
3. die Vielfalt der möglichen organischen und anorganischen Schadstoffe und deren Kombinationen,
 4. die breite Palette an aussagekräftigen Versuchskonzepten zur Beurteilung der Materialeigenschaften und der Schadstofffixierung, die vielfach eine spezifische Auswertung und Interpretation erfordern,
 5. unterschiedliche schadstoffspezifisch anwendbare Prognosekonzepte, die für eine sichere Beurteilung kombiniert werden sollten,
 6. nahezu ständige Veränderungen und Anpassungen in der nationalen und europäischen Rechtsprechung hinsichtlich der Beurteilung und Einordnung der behandelten Materialien.

Die methodische Herangehensweise an die Beurteilung der Immobilisierung muss dieser Vielschichtigkeit der Problemstellung durch ein entsprechend angepasstes Beurteilungskonzept gerecht werden. Dies erfordert sowohl die Anwendung der ausgewählten Versuchskonzepte zur Ermittlung prozessbeschreibender Parameter und Eigenschaften als auch die Kombination der beschriebenen Prognosekonzepte. Auf Grund der Komplexität der Einflussgrößen ist die Formulierung eines einzigen methodischen Konzeptes nicht erfolgversprechend.

Es wäre zu prüfen, inwiefern die Vorgabe von Grundkonzepten für spezifische Materialien/Kontaminationen und/oder spezifische Standortbedingungen (z.B. für Schwankungsbereiche wichtiger Einflussgrößen – z.B. Sickerwasserneubildung, Sickerwasserbeschaffenheit) möglich ist. Die Entwicklung eines Beurteilungskonzeptes erfordert in jedem Fall die standort-, material- und verfahrensbezogene Anpassung.

Das im Rahmen des Vorhabens entwickelte Beurteilungskonzept bzw. die getroffene Auswahl enthält in erster Linie standardisierte Versuche und Prognosekonzepte, die als ausgereift und in der Praxis hinreichend verifiziert angesehen werden können. Diese stehen für die praktische Anwendung im Rahmen der Beurteilung behandelter Materialien zur Verfügung. Sie sollten daher Eingang in die Genehmigungsprozesse finden. Die bisher angewendeten einfachen Versuchskonzepte zur Einschätzung von behandelten Materialien (DEV S4, Druckfestigkeit) werden der Komplexität der Problemstellung kaum gerecht.

6 Zusammenfassung

Im Ergebnis des Vorhabens können folgende Ergebnisse und Schlussfolgerungen formuliert werden:

- Die gegenwärtig vorhandenen Beurteilungskonzepte sind für die Prognose des Langzeitverhaltens unzureichend.
- Für die Beurteilung des Langzeitverhaltens bzw. die Ermittlung prozessbeschreibender Materialparameter eines immobilisierten Materials können die angewendeten Versuchskonzepte wie folgt eingeschätzt werden:

- geeignete Versuche:
- alle angewendeten Versuche zur Bestimmung mechanischer und hydraulischer Eigenschaften
 - Maximale Auslaugbarkeit – NEN 7341
 - Diffusionstests– NEN 7345
 - Durchströmung in Triaxialzelle
 - Schnellkarbonatisierung
 - Feststoffalkalinität
 - (DEV S4–erforderlich)

- ergänzende Versuche:
- pH-stat–Versuch nach CREMER/OBERMANN
 - Kaskadentest - NEN 7343

- sequentielle Extraktion
 - Röntgendiffraktometrie
- ungeeignete Versuche:
- Trog-Versuch in Anlehnung an DEV S4
- Die Beurteilung des Langzeitverhaltens erfordert problembezogen die komplexe Betrachtung der Materialeigenschaften, der Kontamination und der Standortbedingungen.
 - Das unterschiedliche Mobilitätsverhalten von organischen und anorganischen Schadstoffen macht die Anwendung differenzierter Prognosekonzepte erforderlich.
- Bilanzmodelle → für bilanzfähige Eigenschaften und Parameter sowie Prozessbeurteilung (nicht ohne weiteres Prognosekonzept)
- numerische Stofftransportsimulation → für organische Verbindungen und Spezies mit nicht bzw. nur gering milieuhängigem Reaktionsverhalten
- reaktive numerische Stofftransportsimulation → für anorganische Schadstoffe mit milieuhängigem Reaktionsverhalten und inerte Tracer
- Die angewendeten Versuchs- und Prognosekonzepte finden national und international breite Anwendung und können als Stand der Technik angesehen werden.
 - Die angewendeten Versuchs- und Prognosekonzepte ermöglichen die Beurteilung des Langzeitverhaltens (Führung des Gleichwertigkeitsnachweis).
 - Die Nutzung der Langzeitprognosekonzepte im Genehmigungsprozess erfordert die Vertiefung der Detailkenntnisse – u.a. Erweiterung um Lockermaterialien, Vertiefung schadstoffspezifischer Kenntnisse, Verallgemeinerung der Beurteilungskonzepte für ‚definierte‘ Standortbedingungen bzw. Intervalle von Einflussparametern.

7 Literatur

- Appelo, C.A.J.; Postma, D. (1993): Geochemistry, groundwater and pollution. Rotterdam, Brookfield : Balkema. - ISBN 9054101067
- Boy, S.; Häfner, F.; Hoth, N.; Wilsnack, Th. (2001): Simulation dichteabhängiger Stofftransportprozesse. Grundwasser, Heft 1, Band 6, 03/2001.
- Garni, M.S.J. (1997): Cement and Concrete. St.Edmundsbury Press, GB, 1.Auflage.
- Habekost, A.; Wagner, M. (1996): Immobilisierung. Hrsg.: Weber, Neumaier et al., Berlin, Heidelberg : Springer.
- Häfern, F.; Boy, S.; Wagner, S.; Behr, A. (1996): Parameter indentification in groundwater flow and transport with the new front limitation algorithm. Calibration and reliability in groundwater modelling, IAHS publ. 237: 209-218.
- Kinzelbach, W.; Voss, A. (1992): Handbuch und Materialien zu Berechnungsverfahren für den Einsatz bei der Gefährdungsabschätzung und Sanierung von Altlasten. Gesamthochschule Kassel - Universität, Fachbereich Bauingenieurwesen, Fachgebiet Technische Hydraulik und Ingenieurhydrologie, Kassel.
- Klusman, R (1996): MINTEQAK-Modeling of Geochemical and Biogeochemical Processes Operating in Wetlands and Reactors to Treat Acid Drainage .
- Krug, M.; Neuroth, M.; Misckiewicz, K.; Gies, H. (1998): Einsatz von Kraftwerksnebenprodukten in hydraulisch erhärtenden Immobilisierungssystemen. VGB Kraftwerkstechnik Heft 3/1998.
- Lucille, P.L. (1997): Development of hydrogeochemical model for radionuclides migration. Water Resources Engineering Division, San Francisco.
- Mattheß, G. (1994): Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrogeologie Band 2. Berlin, Stuttgart : Gebrüder Borntraeger, 2. Aufl., 498 S.
- Pestke, F.M. (1996): Mobilisierbarkeit organischer Schadstoffe aus belasteten Böden und Abfällen durch Lösungsvermittler. Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Gesamthochschule Essen.
- Reinsdorf, S. (1986): Quellzemente. Sachstandbericht: Bauforschung -Baupraxis, Berlin 1986, Heft 180, DDR. - ISBN 3-7441-0011-1

-
- Rölke, P. (1996): Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von organischen Schadstoffen in einer braunkohlehaltigen, wassergesättigten Bodenzone. Dissertation, TU Dresden, Fakultät Maschinenwesen.
- Sames, D.; Boy, S. (1997): PCGEOFIM - Anwenderdokumentation. IBGW Leipzig, 320 S.
- Schlüßer, K.H.; Mcedlov-Petrosjan, O.P. (1990): Der Baustoff Beton. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin. - ISBN 3-345-00400-3
- Schwartzenbach, R.P.; Westall, J.C. (1985): Sorption of hydrophobic trace organic compounds in groundwater systems. *Water Sci. Technol.* 17, S. 39-55.
- Schwarz, W. (1997): Beurteilung verfestigter Abfälle laut Deponieverordnung. Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Österreich; Schriftenreihe, Band 5/1997. - ISBN 3-901305-46-7
- Sixt, St. (1998): Methoden zur Abschätzung umweltrelevanter physikalisch-chemischer und ökotoxikologischer Eigenschaften organischer Substanzen aus der Molekülstruktur. Dissertation, F.-A.-Universität, Erlangen-Nürnberg.
- Solem-Tishmack, J.K.; McCarthy, G.J. (1995): High- Calcium Coal Combustion By-Products: Engineering Properties, Ettringite Formation, and Potential Application in Solidification and Stabilization of Selenium and Boron. *Cement and Concret Research*, Vol.25, No 3, pp.658-670.
- Stumm, W.; Morgan, J.J. (1996): *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters.* New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore : Wiley. - ISBN 0-471-51184-6; 0-471-51185-4
- Wienberg, R.; Förstner, U. (1989): Immobilisierung organischer Schadstoffe aus Deponien mit Braunkohlenstäuben und Bitumen. *Abfallwirtschafts-Journal* 10/89.
- Zheng, C.; Wang, P.P. (1999): MT3DMS-a modular three-dimensional multispecies model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems. Documentation and User's Guide, Contract Report SERDP-99-1, U.S.; Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS.