

Neue Verfahren und Methoden  
zur Sanierung von Altlasten –  
am Beispiel der  
Deponie Georgswerder,  
Hamburg

Teilvorhaben 4

**Verfestigungsverfahren  
für Sonderabfälle**

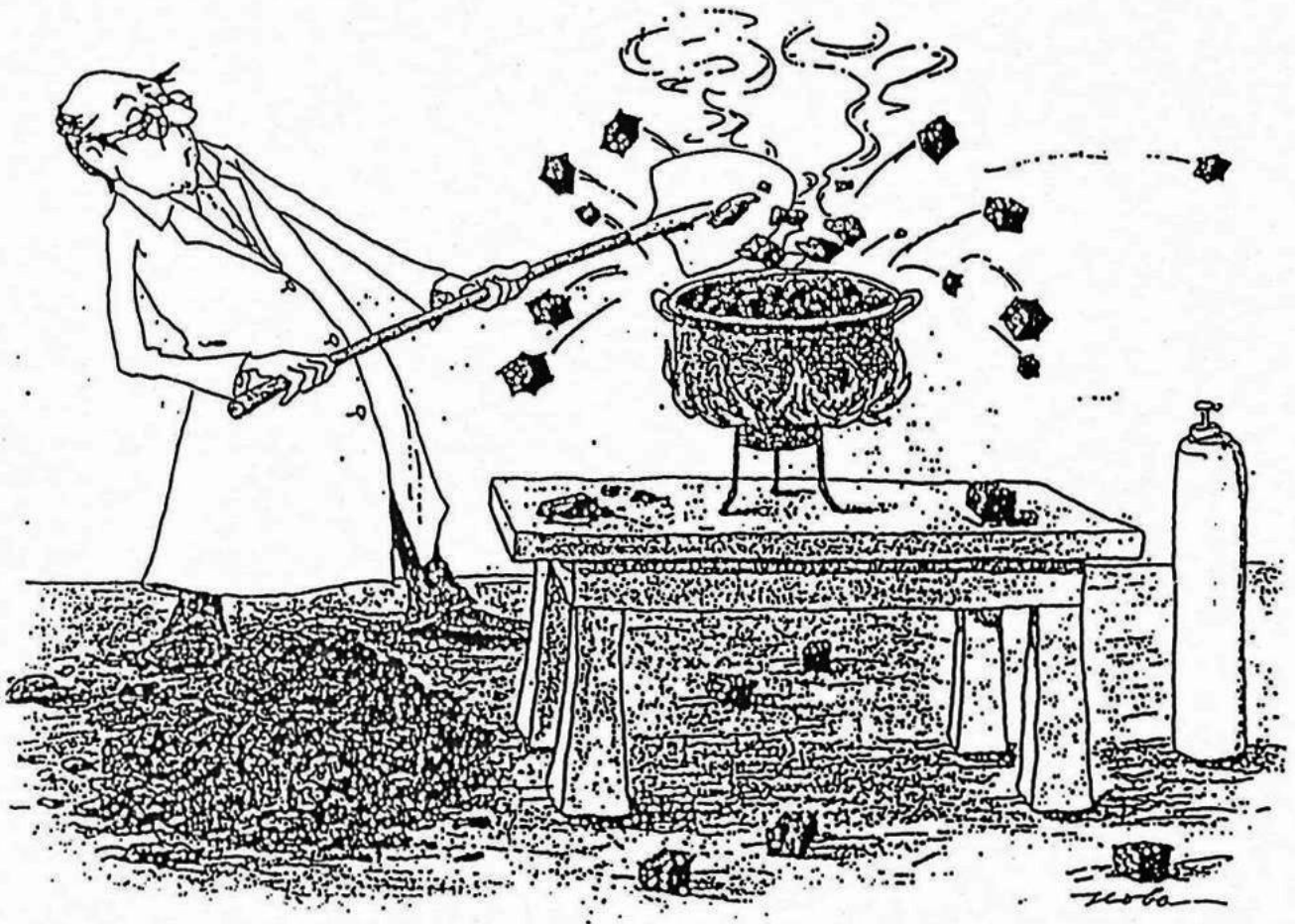
Prof. Dr. U. Förstner  
Prof. Dr. R. Stegmann  
(Projektleitung)

Prof. Dr. Khorasani  
Dr. R. Wienberg  
Dr. S. Raedeker  
Dipl.-Geol. G. Hirschmann  
Dipl.-Ing. D. Krause  
Dipl.-Min. C. Schweer  
Dipl.-Chem. S. Wils  
(Wissenschaftliche Bearbeitung)

Technische Universität Hamburg-Harburg  
Arbeitsbereich Umweltschutztechnik

---

**Verfestigung und Stabilisierung organischer Schadstoffe aus Deponien unter besonderer Berücksichtigung anorganischer und organischer Füllstoffe und Bindemittel**



# Berichtsblatt

Vertrieb und Verkauf nur durch Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, Kernforschungszentrum, 7514 Eigenstein-Leopoldshafen 2

1. Berichtsnummer <b>BMFT FB</b>	2. Berichtsart <b>Schlußbericht</b>	3.
4. Titel des Berichts  <b>Verfestigungsverfahren für Sonderabfälle</b>		
5. Autor(en) (Name, Vorname(n)) <b>Förstner, U., Stegmann, R., Khorasani, R., Wienberg, R. u.a.</b>		6. Abschlußdatum des Vorhabens <b>31.12.1989</b>
		7. Veröffentlichungsdatum <b>01.06.1990</b>
8. Durchführende Institution (Name, Adresse)  <b>Technische Universität Hamburg-Harburg Arbeitsbereich Umweltschutztechnik Eißendorfer Str. 40  2100 Hamburg 90</b>		9. Ber. Nr. Durchführende Institution
		10. Förderungskennzeichen <b>144 0388 D4</b>
		11. Seitenzahl <b>198</b>
		12. Literaturangaben <b>180</b>
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)  <b>Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 200706  5300 Bonn 2</b>		14. Tabellen <b>44</b>
		15. Abbildungen <b>59</b>
		16. Zusätzliche Angaben
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) <b>Umweltbehörde Hamburg, 18.11.1991</b>		
18. Kurzfassung  <p>Im Rahmen der Sanierung bzw. Sicherung der Deponie Hamburg-Georgswerder stellen sowohl die in ehemaligen Ölbecken enthaltenen Öle (Beckenöle) als auch die an den Böschungen austretenden Flüssigkeiten (Sickeröle) aufgrund ihrer Belastung mit organischen Schadstoffen (u. A. 2,3,7,8-TCDD) ein Hauptproblem dar. Für die Beckenöle und die ölige Phase der Sickeröle steht auch die Verfestigung als zu prüfende Sanierungstechnik zur Diskussion. Die Palette der Zuschlagsstoffe enthielt anorganische und organische Bindemittel, Füllstoffe und in einigen Versuchen grenzflächenaktive Substanzen. Die Verfestigungsprodukte wurden mit Hilfe verschiedener Stadnardtests auf ihre mechanische Stabilität hin überprüft. Ausführliche Darstellung und Diskussion von Elutionstest bildet einen zentralen Aspekt dieser Studie. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß es möglich ist, ein Modellöl derart in Braunkohlenstäuben und Bitumen einzubinden, daß eine Wiederfreisetzung der höher siedenden Ölanteile und problematischen lipophilen organischen Schadstoffe nicht zu erwarten ist und auch bei Elutionstests und bei Desorptionstests die Gleichgewichte weit auf der feststoffgebundenen Seite liegen. Darüber hinaus gibt es Hinweise auf nicht nur sorptive Bindungen, sondern weitergehende (z. B. chemische) Bindungskräfte. Das Material hatte eine erdähnliche Konsistenz und erfüllte die mechanischen Voraussetzungen für eine Deponierung. Im Gegensatz dazu gelang es uns in keinem Fall, mit anorganischen Füllstoffen oder Bindemitteln eine befriedigende Einbindung zu erhalten.</p>		
19. Schlagwörter  <b>Deponie, Sickeröl, Altlastensanierung, org. Schadstoffe, Stabilisierung, Verfestigung, Sorption/Desorption, Bitumen, Braunkohlenstaub</b>		
20.	21.	22. Preis

## Document Control Sheet

For sale only by Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, Kernforschungszentrum, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2

1. Report No. <b>BMFT FB</b>	2. Type of Report Final Report	3.
4. Report Title Solidification procedures for toxic waste materials		
5. Author(s) ( Family Name, First Name(s)) Förstner, U., Stegmann, R., Khorasani, R., Wienberg, R. u.a.		6. End of Project 31.12.1989
8. Performing Organization (Name, Address)  <b>Technische Universität Hamburg-Harburg                  Arbeitsbereich Umweltschutztechnik                  Eißendorfer Str. 40                   2100 Hamburg 90</b>		7. Publication Date 01.06.1990
13. Sponsoring Agency (Name, Adress)  <b>Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT)                  Postfach 200706                   5300 Bonn 2</b>		9. Originator's Report No.  10. Reference No. <b>144 0388 D4</b>  11. No. of Pages <b>198</b>  12. No. of References <b>180</b>  14. No. of Tables <b>44</b>  15. No. of Figures <b>59</b>
16. Supplementary Notes		
17. Presented at (Title, Place, Date)  Umweltbehörde Hamburg, 18.11.1991		
18. Abstract  <p>For the rehabilitation of the Hamburg-Georgswerder landfill, the oil phases of the former oil ponds (pond oil) and those phases seeping out of the embankment (seepage oil) represent a major problem because of the high content of organic pollutants (e.g. 2,3,7,8-TCDD). As a rehabilitation measure for pond and seepage oil, solidification is a possible technique which was investigated in this project. A variety of additives was tested including inorganic and organic binders, fillers and, in some experiments, also surfactants. The solidified materials were tested for mechanical stability using different standard procedures. As a central aspect of this study, different elution testing procedures are compared and discussed. The results of these tests demonstrate that model oil can be absorbed by brown coal dust in such a way as to almost completely inhibit volatile oil constituents and other toxic organic pollutants from being mobilized. This is also evident from sorption/desorption equilibria. The results indicate that besides hydrophobic interactions other bonding mechanisms (e.g. chemical forces) also become effective. The solidified material was of an earth-like texture and satisfied the requirements for dumping. Unlike organic solids, inorganic fillers or binders were in no case able to yield a satisfying incorporation and immobilization of organic pollutants.</p>		
19. Keywords  Waste disposal site, seepage oil, rehabilitation of old sites, toxic organic waste stabilization, solidification, soption/desorption, bitumen, brown coal dust		
20.	21.	22. Price

## **Vorwort**

Das Forschungsvorhaben, dessen Abschlußbericht hiermit vorliegt, wurde im Arbeitsbereich Umweltschutztechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg durchgeführt.

Für die Headspace-Analysen schulden wir dem Zentrallabor der Technischen Universität Hamburg-Harburg Dank.

Desweiteren geht unser Dank an die Herren T. Grund und H. Strübig im Zentralbereich Elektronenmikroskopie für die Unterstützung während der Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen.

Nicht zuletzt danken wir Frau I. Fricker, Frau B. Wendt und Frau H. Zechel sowohl für die Durchführung der chemischen Analytik als auch für die technische Gestaltung des vorliegenden Berichts.

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einführung und Zielsetzung	1
1.1.	Verfestigungsterminologie	2
1.2.	Ziel der Verfestigung	3
1.3.	Grundlagen der Schadstoffeinbindung	4
1.4.	Praktizierte Verfestigungsverfahren	8
2.	Problemstellung	16
3.	Ausgangsmaterialien	17
3.1.	Abfallöle der Deponie Georgswerder	17
3.2.	Testöl (Modellabfall)	21
3.3.	Zuschlagstoffe (Bindemittel, Füllstoffe, Additive)	21
3.3.1.	Anorganische Bindemittel	22
3.3.2.	Anorganische Füllstoffe	23
3.3.3.	Organische Bindemittel	25
3.3.3.1.	Bitumen/Bitumenemulsion	25
3.3.3.2.	Trinidad Asphalt	30
3.3.4.	Organische Füllstoffe	31
3.3.5.	Additive	34
3.4.	Zusammenfassung	34
4.	Verfestigungs- und Stabilisierungsversuche	35
4.1.	Herstellung und Lagerung der Verfestigungskörper	35
4.2.	Versuchsergebnisse	38
4.2.1.	Zuschlagstoffbedarf einzelner Feststoffe	38
4.2.2.	Zuschlagstoffbedarf bei Kombination der Feststoffe	39
4.2.3.	Zuschlagstoffe und ihre Kombinationen zur Verfestigung von 40-20 Gew.-% Öl	40
4.2.4.	Anorganische Bindemittel unter Zusatz von Wasser	42
4.2.5.	Anorganische Bindemittel unter Zusatz von Wasser und Tensiden	45
4.2.6.	Kombination von Zuschlagstoffen mit anionischer Bitumenemulsion	47
4.2.6.1.	Vorversuch: Kombination von Zuschlagstoffen mit anionischer Bitumenemulsion ohne Öl	47
4.2.6.2.	Verfestigung des Öls mit Zuschlagstoffen unter Einsatz anionischer Bitumenemulsion	48
4.2.7.	Kombination von anorganischen Bindemitteln mit kationischer Bitumenemulsion unter Zusatz von Wasser	50
4.3.	Zusammenfassung	52
5.	Testverfahren und deren Ergebnisse	54
5.1.	Physikalische Tests	55
5.1.1.	Ölauspreßtest	55
5.1.2.	Thixotropietest	57
5.1.3.	Bodenmechanische Untersuchungen	62
5.1.3.1.	Probenvorbereitung	62
5.1.3.2.	Laststempeltest	62
5.1.3.3.	Laborflügelsondentest	64

5.2	Tests zur Stabilisierung/Immobilisierung	65
5.2.1.	Wasserschütteltest	66
5.2.2.	Elutionstests	70
5.2.2.1.	Für die Freisetzung der Schadstoffe relevante Faktoren	71
5.2.2.2.	Mechanismen des Schadstofftransports	72
5.2.2.3.	Testspezifische Faktoren	73
5.2.2.4.	Elutionsverfahren im Überblick	74
5.2.2.5.	Die deutsche Norm DEV S4 (DIN 38414 S4) im Kontext der Elutionsverfahren:- Grundlagenkritik	79
5.2.2.6.	Elutionsversuche mit schadstoffhaltigen Verfestigungsprodukten in Anlehnung an DIN 38414 S4	82
5.2.2.6.1.	Extraktion der Feststoffe	84
5.2.2.6.2.	Elutionsversuche mit <sup>14</sup> C-markierten Verfestigungsprodukten	85
5.2.2.7.	Diffusionsversuche in Anlehnung an ANS-16.1	86
5.2.2.7.1.	Theorie zur Diffusion	86
5.2.2.7.2.	Versuchsdurchführung	87
5.2.3.	Strippversuche	90
5.2.4.	Headspace-Untersuchungen	91
5.3.	Zusammenfassung	93
6.	Chemisch-physikalische Untersuchungen zu den Einbindungsmechanismen	95
6.1.	Theorie zur Sorption/Desorp	95
6.1.1.	Sorptionsmechanismen	95
6.1.2.	Sorptionskinetik	99
6.1.3.	Desorption	99
6.1.4.	Sorptionsmodelle	100
6.2.	Sorbenten	102
6.2.1.	Tonminerale, Oxide und Hydroxide	102
6.2.2.	Organisches Material (Huminstoffe)	103
6.2.3.	Verschiedene Zuschlagstoffe und Binder- mischungen	104
6.3.	Sorbate	106
6.3.1.	Organische Moleküle als Sorbate	106
6.3.1.1.	Chemisches Verhalten	106
6.3.1.2.	Azidität und Basizität	107
6.3.1.3.	Wasserlöslichkeit	109
6.3.1.4.	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient	112
6.3.2.	Sorbateigenschaften ausgewählter Stoffe	113
6.3.2.1.	Hexachlorbenzol (HCB)	113
6.3.2.2.	Amphiphile Substanzen (Tenside, Emulgatoren)	113
6.4.	Material und allgemeine Methoden	119
6.4.1.	Sorbenten und Sorbate	119
6.4.2.	$\beta$ -Szintillometrie	119
6.4.3.	Die Verbrennung	119
6.4.4.	Allgemeine Versuchsdurchführung	120
6.5.	Ergebnisse der Versuche	122
6.5.1.	Sorption und Desorption von <sup>14</sup> C-Hexachlor- benzol ( <sup>14</sup> C-HCB)	122
6.5.1.1.	Verteilungskoeffizienten für die Sorption von <sup>14</sup> C-HCB an verschiedenen Stoffen	122
6.5.1.2.	Sorptionsisothermen und konsekutive Desorptionsisothermen mit <sup>14</sup> C-HCB	123
6.5.1.3.	Sorptions- und Desorptionskinetik	129

6.5.2.	Desorption von 14C-Toluol aus der Verfestigungsmischung	130
6.5.3.	Einfluß der Temperatur auf die Sorption	131
6.5.3.1.	Verteilungskoeffizienten bei der Sorption von 14C-HCB bei verschiedenen Temperaturen; Reaktionsenthalpien	132
6.5.3.2.	Desorption von 14C-Toluol aus der Verfestigungsmischung bei verschiedenen Temperaturen	133
6.5.4.	Der Grundöl-Wasser-Verteilungskoeffizient für 14C-Toluol	134
6.5.5.	Die Änderung der Verteilungskoeffizienten bei der Sorption mit der Variation der Sorbenteinwaage	134
6.5.6.	Koc-Werte	137
6.6.	Resistierende Schadstoffanteile an Sorbenten	137
6.6.1.	Resistierende Komponenten bei der Sorption und konsekutiven Desorption von 14C-HCB bei Rohbraunkohle und Trinidad	137
6.6.2.	Einbindung der Schadstoffe in der Verfestigungsmischung	141
6.6.3.	Interaktionen der Schadstoffmoleküle mit den Sorbenten	142
6.7.	Zusammenfassung	143
7.	Mineralogische Untersuchungen	145
7.1.	Röntgenpulverdiffraktometrie	145
7.2.	Rasterelektronenmikroskopie	149
7.2.1.	Zuschlagstoffe	149
7.2.2.	Verfestigungsprodukte	157
7.2.2.1.	Verfestigungsprodukte mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Wasser	157
7.2.2.2.	Verfestigungsprodukte mit organischen Zuschlagstoffen	162
7.3.	Zusammenfassung	164
8.	Verfestigungsverfahren von Firmen im Vergleich (Firmentestprogramm)	165
8.1.	Durchführung von Tests zur Stabilisierung/Immobilisierung	165
8.1.1.	Extraktion	167
8.1.2.	Elutionstest nach DIN 38414 S4	168
8.1.3.	Diffusionstest nach ANS 16.1	169
9.	Verfestigung des Zentrifugenschlammes der Floationsanlage auf der Deponie Georgswerder	172
10.	Kurzfassung und Schlußfolgerungen	178
10.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	178
10.2.	Verfestigung organischer Abfälle als Abfallbehandlungsmethode?	182
10.3.	Anforderungen und notwendiger Untersuchungsaufwand für Verfestigungsverfahren	183
11.	Literatur	186

## 1. Einführung und Zielsetzung

Im Rahmen der Sanierung bzw. Sicherung der Deponie Hamburg- Georgswerder, auf der neben Hausmüll auch flüssige organische Sonderabfälle zur Ablagerung kamen, stellen sowohl die in Ölbecken enthaltenen Öle (Beckenöle) als auch die an den Böschungen austretenden Flüssigkeiten (Sickeröle) aufgrund ihrer Belastung mit organischen Schadstoffen (u.a. 2,3,7,8-TCDD) ein Hauptproblem dar.

Die ölige Phase der Sickeröle sollte zunächst durch einen Ölabscheider von der wässrigen Phase getrennt werden. Für die Beckenöle -im Falle einer Entnahme- und die ölige Phase der Sickeröle stand in der Planungsphase der Sanierung neben der Hochtemperaturverbrennung und der Behandlung mit Hilfe physikalisch-chemischer Dekontaminationsverfahren (z.B. Dechlorierung) auch die Verfestigung als zu prüfende Sanierungstechnik zur Diskussion. Die Verfestigung sollte nicht nur eine Verbesserung der Transport und Lagerfähigkeit zum Ziel haben, sondern auch die Möglichkeit einer Endlagerung der Verfestigungsprodukte in der Untertagedeponie Herfa-Neurode berücksichtigen. Entsprechend der Toxizität, heterogenen Zusammensetzung und Mobilität der Ölphase einerseits, sowie der Zielsetzung einer eventuellen Deponierung andererseits, waren die Anforderungen an das Verfahren und die zu erzielenden Verfestigungsprodukte innerhalb der dreidimensionalen Beurteilungsmatrix (Ziel/Verfahren/Abfalleigenschaften) zu definieren. Neben einer rein mechanischen Verfestigung sollte im vorliegenden Fall möglichst auch eine Stabilisierung der organischen Schadstoffe der Öle erreicht werden.

Mit diesem Forschungsbericht legen wir die Ergebnisse der Untersuchungen zur Verfestigung und Stabilisierung organischer Schadstoffe aus Deponien vor. Der Bericht gliedert sich in folgende Teile: im ersten Abschnitt wird die Verfestigungsterminologie behandelt sowie auf Ziele der Verfestigung, Grundlagen der Schadstoffeinbindung und praktizierte Verfestigungsverfahren eingegangen. Der zweite Abschnitt beschreibt die eigenen Verfestigungs- und Stabilisierungsversuche, wobei neben anorganischen insbesondere organische Füllstoffe und Bindemittel berücksichtigt wurden. Im dritten Teil wird auf die vergleichende Bewertung von Verfestigungsprodukten mit Hilfe verschiedener Testverfahren eingegangen. Neben dem Einsatz normierter Tests war es erforderlich, spezifisch angepasste, modifizierte oder neu entwickelte Tests einzusetzen. Im nächsten Teil werden die Ergebnisse chemisch-physikalischer Untersuchungen zu den Einbindungsmechanismen dargestellt; im Mittelpunkt dieser Untersuchungen stehen Sorptions- und Desorptionsexperimente. Auf diesen Abschnitt folgen mineralogische Untersuchungen (Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie) der Verfestigungsprodukte. Der Untersuchungsteil schließt mit Ergebnissen aus einem Firmentestprogramm sowie Versuchen zur Verfestigung des Zentrifugenschlammes der Flotationsanlage auf der Deponie Georgswerder. In den abschließenden Schlußfolgerungen wird auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse die Verfestigung organischer Abfälle als Abfallbehandlungsmethode kritisch hinterfragt sowie die Anforderungen und der notwendige Untersuchungsaufwand für Verfestigungsverfahren diskutiert.

### 1.1. Verfestigungsterminologie

In der Literatur findet man die Begriffe Verfestigung, Konditionierung, (Mikro- und Makro-) Einkapselung, Stabilisierung, Einbindung, Fixierung und Immobilisierung, wobei eine Begriffsabgrenzung selten erfolgt; dies ist jedoch insbesondere dann erforderlich, wenn - wie in der TA Sonderabfall vorgesehen - die Behandlung durch Verfestigung einschließlich der dazugehörigen Test- und Bewertungsverfahren gesetzlich geregelt werden soll. Die amerikanische Umweltbehörde US EPA definiert in ihrem "Handbuch der Stabilisierung/Verfestigung gefährlicher Abfälle" [US EPA 1986] diese beiden Begriffe ("Stabilization/Solidification", abgekürzt als "S/S-techniques") gemeinsam als Abfallbehandlungsverfahren, die folgende Ziele haben [US EPA 1982, 1986]:

- (1) die Handhabbarkeit und die physikalischen Eigenschaften zu verbessern, z.B. durch die Sorption freier Flüssigkeiten;
- (2) die freie Oberfläche des Abfalls, durch die ein Schadstoff transport oder -verlust auftreten kann, zu verringern, und
- (3) die Löslichkeit gefährlicher Abfallinhaltsstoffe z.B. durch eine pH-Einstellung oder durch Sorptionsprozesse zu begrenzen.

Es ist davon auszugehen, daß der Begriff **Verfestigung** durch die o.g. Ziele der US EPA (1) und (2) in etwa erfaßt wird: er beschreibt einen Prozeß, bei dem ein Bindemittel dem Abfallmaterial zugemischt wird, um ein mechanisch festes Produkt zu erhalten [Wiles 1987]. Die zugehörigen Untersuchungsmethoden entstammen zum meist der Bodenmechanik und Bauphysik (Festigkeit, Durchlässigkeit, Temperatur- und Feuchtebeständigkeit usw.). Zusammen mit seiner technischen Umsetzung beschreibt dieser Begriff überwiegend eine **Methode** der Abfallbehandlung.

Im Gegensatz dazu betrifft der Begriff **Stabilisierung** das auf die Schadkomponenten bezogene **Ziel** der Verfestigung, das Abfallmaterial in eine stabilere chemische Form umzuwandeln [Wiles 1987] und die Löslichkeit der Inhaltsstoffe zu begrenzen, z.B. durch Sorption oder pH-Einstellung (siehe EPA Ziel (3)) oder durch die Veränderung chemischer Bindungsformen. Der Grad der Stabilisierung wird durch Elutionstests, durch Sorptions-, Diffusions- und Verflüchtigungsuntersuchungen ermittelt. Im günstigsten Fall bewirkt die Stabilisierung durch ein Verfestigungsverfahren eine **Immobilisierung**; der Schadstofftransport über eine Abfalloberfläche wird unterbunden, zumindest aber minimiert.

Der Begriff **Einbindung** beschreibt die wirkenden **Mechanismen** für die Stabilisierung bzw. die Immobilisierung. Ein Mechanismus stellt beispielsweise die (Mikro- und Makro-) Einkapselung dar, bei der die Schadstoffe vollständig in eine Matrix eingeschlossen oder die Abfälle mit einer neuen Substanz ummantelt werden [US EPA 1982; Wiles 1987]. Die Art der Einbindung wird durch spezielle physikalische (elektronenoptische oder röntgenographische) oder chemische Verfahren (bei Schwermetallen z.B. durch phasen-

spezifische sequentielle Extraktionen) ermittelt. Hinweise auf Mechanismen ergeben auch konsekutive Desorptionsversuche und weitergehende physikalischchemische Untersuchungen, z.B. Bestimmung der Bindungsenthalpien.

Vermieden werden sollte der Begriff Fixierung, um Unklarheiten aus dem Wege zu gehen. Er wird nach wie vor unterschiedlich gebraucht. Die US EPA faßt darunter jede Form der Verfestigung zusammen, unabhängig davon, ob sie zur Stabilisierung führt oder nicht [US EPA 1982, 1986]. Wiles dagegen spricht von einer chemischen Fixierung und versteht darunter ausschließlich die chemische Bindung eines Schadstoffes an die Bindemittelmatrix [Wiles 1987].

## 1.2. Ziel der Verfestigung

Die Anforderungen an die Vollständigkeit, Festigkeit, Irreversibilität und Dauerhaftigkeit der Schadstoffbindung im Verfestigungsprodukt steigen mit höheren Zielvorgaben. Das erste Ziel ist lediglich, den Abfall **umschlagbar und transportierbar** zu machen, ohne daß von ihm Gefahren für diejenigen ausgehen, die mit ihm umgehenden. Ggf. ist es erforderlich, ihn **zwischenlagern** zu können. Dazu ist der Abfall aus seiner flüssigen bzw. pastösen/ schlammigen Form in eine besser handhabbare stichfeste, erdige bis betonharte Konsistenz zu überführen. Das Verfestigungsprodukt soll nicht thixotrop sein, d.h. sich beim Schütteln oder Rühren nicht verflüssigen und darf nicht leicht entzündbar sein. Die Stabilität des Produktes muß für die Zeit bis zur endgültigen Behandlung bzw. Verwertung (also lediglich relativ kurzfristig) gewährleistet sein. Die Emissionen wie Staub, Gas, flüchtige Schadstoffe müssen "beherrschbar" sein, d.h. die Anforderungen an die Schadstoffbindung sind zu messen an einem ggf. hohen technischen Stand zur Erfassung der Emissionen. Dies gilt auch für den Fall, daß im Freien zwischengelagert wird, für das Sickerwasser und die Auslaugungsprodukte. Das Material soll mit Wasser nicht in nachteiliger Weise (z.B. unter Hitzeentwicklung und Freisetzung niedrigsiedender Bestandteile) reagieren. Sonderanforderungen richten sich nach dem Ziel der Weiterbehandlung/-verwertung. Ist z.B. eine thermische Behandlung das Ziel, bieten sich Verfahren mit brennbaren Verfestigungsmaterialien (z.B. Bitumen oder Kohlenstäube u.ä.) an, so daß das allgemeine Ziel "nicht entflammbar" in diesem Fall nicht durch das Verfestigungsmaterial, sondern durch entsprechende Anforderungen an das Verfahren und die Lagerungstechnik zu realisieren ist.

Die nächsthöhere Stufe wäre die Verfestigung für die **Endlagerung** auf einer unter- oder oberirdischen, auf hohem technischen Sicherheitsstand betriebenen **Hochsicherheits-** oder **Sonderabfalldeponie**. Bei diesem Deponietyp wird der Wasserzutritt verhindert bzw. minimiert, Deponieabwässer werden kontrolliert abgeleitet und behandelt, es gilt das Prinzip des Betriebens der Deponie als kontrollierbares, reparierbares Bauwerk, aus dem der Abfall jederzeit rückholbar ist. Die wichtigsten, über die erste Stufe hinausgehenden Anforderungen wären stärkere Einschränkung der Ausgasung und insbesondere hohe Anforderungen an die Langzeitstabilität des Pro-

duktes, wobei allerdings die Beanspruchungen durch Wasser, Verwitterung und andere Umwelteinflüsse durch bauliche Maßnahmen relativ gering gehalten werden sollen.

Wesentlich höher sind die Anforderungen an ein Verfestigungsprodukt, welches auf einer **Monodeponie für Massenabfälle** oder auf einer **Deponie für Hausmüll** und hausmüllähnliche, gewerbliche Abfälle abgelagert werden soll. In solchen Fällen ist davon auszugehen, daß der Abfall langfristig bis zur Wasserkapazität mit Sickerwasser gesättigt wird, und über eine - möglichst geringe - Restdurchlässigkeit der Deponiebasis eine Grundwasserbelastung erfolgen kann. Als Zielvorstellung gilt, daß langfristig das Eluat Trinkwasserqualität besitzt, zumindest aber "immissionsneutral" ist [Hahn 1985]. Im einzelnen gelten folgende Anforderungen:

- (1) geringe Wasserdurchlässigkeit des Verfestigungsproduktes,
- (2) mechanische Langzeitintegrität und -stabilität,
- (3) keine über das Ziel "Trinkwasserqualität" hinausgehende Schadstofffreisetzung bei Verwitterung und Korrosion oder bei veränderten Milieubedingungen in der Ablagerung (z.B.Redox-Verhältnisse, pH, Temperatur, chemisches Milieu),
- (4) keine Schadstofffreisetzung bei langfristig ablaufenden biochemischen Umsetzungs- bzw. Abbauprozessen und schließlich
- (5) keine Abgabe von schädlichen Reaktionsprodukten bzw. Metaboliten.

Die **Verwendung** eines verfestigten Abfalls bzw. Reststoffes **als Wirtschaftsgut**, z.B. für den Wege- und Straßenbau, stellt die höchsten Anforderungen, insbesondere, wenn der Abfall nicht nur in einer abgedeckten Trageschicht eingebaut wird. Straßenbauten haben im Durchschnitt Lebenszeiten von etwa 30 Jahren, das Schicksal des ehemals eingebauten Abfalls kann kaum noch verfolgt und kontrolliert werden, bestenfalls bleibt er Baumaterial oder wird auf eine Deponie verbracht. Somit gilt im verstärkten Maße und vom Anfang an die Zielvorstellung Hahns [1985] für die Abfallbeseitigung der Zukunft, daß das Eluat verfestigter Abfälle auch langfristig Trinkwasserqualität haben muß.

### 1.3. Grundlagen der Schadstoffeinbindung

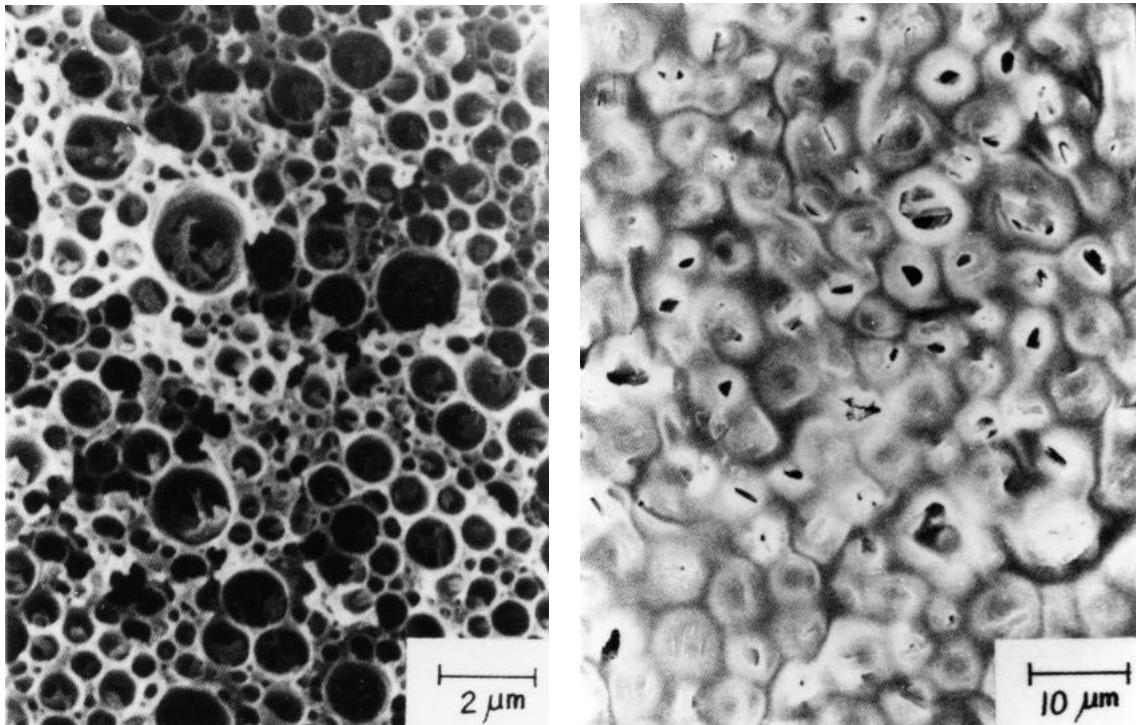
Für die Einschätzung des Langzeitverhaltens von Verfestigungsprodukten, bei denen eine Stabilisierung erreicht werden soll, ist die Kenntnis der Einbindungsmechanismen notwendig.

Eine systematische Zuordnung verschiedener Verfahren zu bestimmten Mechanismen der Abfalleinbindung in die Verfestigungsmatrix ist aus mehreren Gründen schwierig: Zum einen wirken oft mehrere Mechanismen zur gleichen Zeit, zum anderen wurden die Verfahren meist rein empirisch entwickelt; es zeigte sich, daß sich ein bestimmter pastöser oder flüssiger Abfall verfestigen läßt, ohne daß die dafür wirksamen Kräfte oder Mechanismen genauer bekannt wären. Im folgenden soll dennoch der Versuch gemacht werden, die verschiedenen Mechanismen der Einbindung systematisch darzustellen.

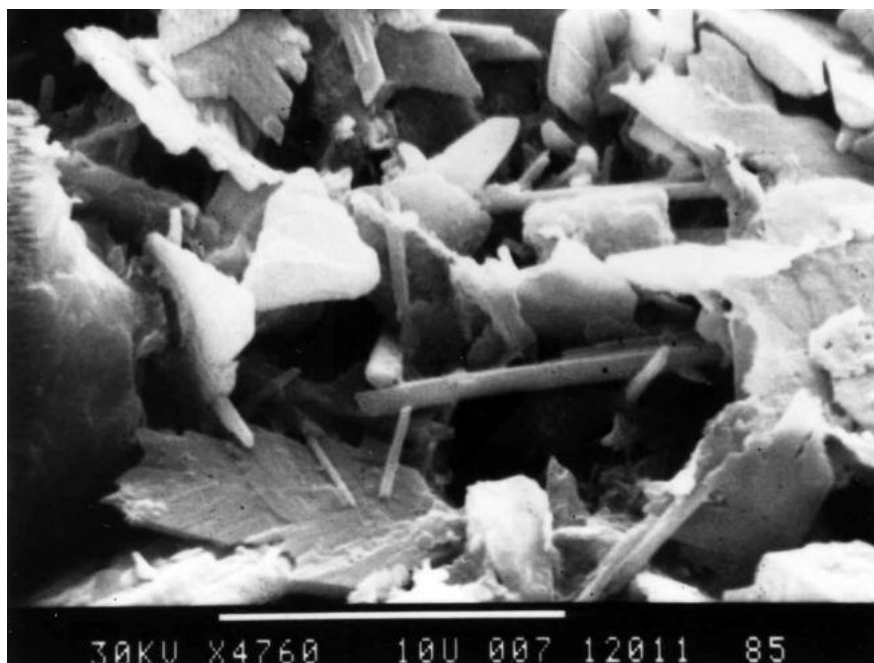
Den einfachsten Mechanismus stellt das **Ummanteln** (im englischen "**Jacketing**") einer bestimmten Menge Abfalls mit einer Haut oder Hülle aus wasserundurchlässigem Material dar. Dabei wird - je nach Abfall oder Verfahren - oft das Material zunächst zusammengekittet und anschließend mit geeignetem Material ummantelt. Häufig ist vor der Verfestigung noch eine Trocknung oder Stabilisierung des Abfalls (z.B. pH-Einstellung) erforderlich. Das Langzeit-Emissionsverhalten hängt vor allem von der Qualität und dem Verhalten der Ummantelung ab: Der Mantel darf nicht unter dem Einfluß des Abfalls im Laufe der Zeit verspröden oder degenerieren, muß auch langfristig Verformungen folgen können, ohne daß sich Risse und Klüfte bilden. Im übrigen ist darauf hinzuweisen, daß eine als Flüssigkeitsbarriere konzipierte Ummantelung durchaus - langfristig gesehen - für den diffusiven Transport (insbesondere flüchtiger unpolare Substanzen, wie z.B. Perchlorethylen) eine hohe Durchlässigkeit besitzen kann.

Die meisten angebotenen Verfestigungsverfahren beruhen mehr oder weniger auf der **Einbindung des Abfalls in poröse Strukturen**. Nur in wenigen Fällen wird dabei allerdings das Ideal einer vollkommen geschlossenenporigen Struktur erreicht. Die Auslaugbarkeit wäre dann nur auf die Oberfläche bzw. Bruchflächen des Produkts beschränkt (Bild 1). Als derartiges Verfahren wird z.B. die Verfestigung mit Formaldehyd/Harnstoff-Polymerisaten beschrieben (siehe Kap. 1.4.). Bei den meisten Verfestigungsverfahren mit anorganischen Bindemitteln wie Zement, Puzzolan, Kalk, Gips (siehe Kap. 1.4.) kominizieren die Poren in einem gewissen Ausmaß, so daß die Produkte eine Restwasserdurchlässigkeit behalten, auch wenn die Kapillarität im Laufe der Aushärtung durch Mineralum- bzw. -neubildung erheblich abnimmt. Khorasani et al. [1989] beschreiben das für die Verfestigung von Hafenschlick folgendermaßen: "Während der unbehandelte, luftgetrocknete Schlick ein lockeres, porenreiches Gefüge aufweist, zeigt sich in den Verfestigungsprodukten - vor allem in den mit hydraulischen Bindemitteln behandelten - eine Art "Überbrückung" der Schlickkomponenten durch nadelig und filzig ausgebildete Hydratationsprodukte. Dort wo der durch Wasseraufnahme erhärtende Gips dem Schlick als Bindemittel beigegeben wurde, bilden umkristallisierte Gipsplättchen - häufig mit den typischen, schön ausgebildeten Schwalbenschwanzwillingen - ein "Gerüst" und sperren so die Mikroporen. Insgesamt sieht es so aus, als ob die Verfestigung der bis jetzt untersuchten Proben hervorgerufen würde durch neugebildete Mineralphasen, die ineinander greifen und einander durchspießend ein sperrig-intersertales Gefüge bilden, in dessen "Maschen" die Schlickkomponenten wie eingekapselt sind" (Bild 2 und 3).

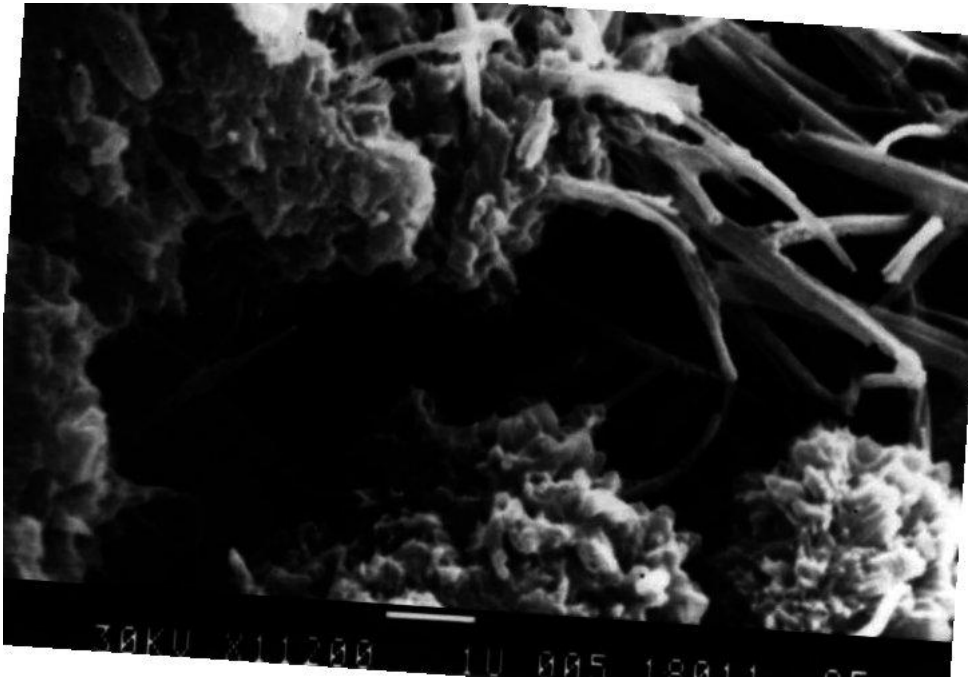
Im Bereich der Bekämpfung von Verkippungen und Verschüttungen (überwiegend bei Mineralölunfällen) werden Materialien eingesetzt, deren Wirksamkeit vor allem auf Grenzflächenkräften (Sorption, Kapillarkräfte) beruht. So werden aufsaugende Materialien wie Kieselgur und Tonmehl als Primärsorbenten eingesetzt und anschließend z.B. mit Zement verfestigt. Gelegentlich ist der Primärsorbent auch gleichzeitig Bindemittel. In diese Kategorie dürfte z.B. das Arbeiten mit hydrophobiertem Branntkalk gehören (Kap. 1.4.).



**Bild 1:** Oberflächentextur (links: Bruchfläche, rechts: freie Oberfläche) eines mit Polyesterharz verfestigten Natriumsulfathaltigen Abfalls (REM-Aufnahme, aus Subramanian & Mahaligam [1980])



**Bild 2:** Verfestigungsprodukt aus Hafenschlick/Hochofenmehl/Gips (elektronenmikroskopische Aufnahme): in die Mikroporenräume hineingewachsene rekristallisierte Schwalbenschwanzwillinge (Gipsaggregate, aus Förstner et al. [1988])



**Bild 3:** Verfestigungsprodukt aus Hafenschlick/Zement (elektronenmikroskopische Aufnahme): in die Mikroporenräume hineingewachsene feinfaserige Calziumsilikathydrate (aus Förstner et al. [1988])

Beim Ablöschen kommt es zu einer erheblichen Vergrößerung der Oberfläche, an die das Öl - verstärkt durch die hydrophobe Oberflächenmodifizierung - vor allem sorptiv gebunden wird. Durch die Hydrophobierung liegen die Sorptionsgleichgewichte stark auf der Seite der Feststoffphase. Rein sorptiv und kapillar werden auch gelegentlich Schlämme zur besseren Transportierbarkeit "verfestigt", oder besser: konditioniert. Dabei bietet sich eine Konditionierung "Abfall zu Abfall", also z.B. Farblackschlämme mit Holzmehl, an.

Das Prinzip der **Einbindung in homogene Abfall-Verfestigungsphasen** beruht darauf, daß flüssige oder pastöse Abfall-Verfestigungsgemische zu homogenen, nicht porösen Körpern aushärten, zumindest aber enthaltene Feststoffbestandteile in eine derartige homogene Matrix vollständig einschließen. Das typische Beispiel stellt die Verglasung anorganischer (zumeist radioaktiver) Salze dar, bei der eine gemeinsame Schmelze Abfall/Verfestigungszuschlagstoff beim Abkühlungsprozeß erstarrt. Weiterhin werden nach diesem Prinzip Abfälle durch Thermoplaste verfestigt (Kap. 1.4.).

Die Einbindung in Gelstrukturen kann ebenfalls zu weitgehend homogenen Massen führen (andererseits werden Gele auch als Zuschläge für zement- oder puzzolangelstützte Verfahren eingesetzt, und ihre wichtigste mechanische Wirkung beruht in diesem Fall auf dem Verstopfen kommunizierender Poren und Kapillaren). Verfahren, die als Bindemittel Wasserglas oder einige organische Polymere (z.B. Organosilangele) verwenden (Kap. 1.4.), arbeiten nach diesem Prinzip.

Bei den bisher behandelten mechanischen und physikalischen Einbindungsarten finden im Einzelfall durchaus auch chemische und chemisch-physikalische Reaktionen zwischen Abfallinhaltsstoffen und der Verfestigungsmatrix unter Veränderung der Bindungsformen statt (s.U.). Beispiele für eine **Verfestigung durch chemische Reaktionen mit dem gesamten Abfall** sind aber rar, und selbst Verfahren, die sich selbst als z.B. Dispersion durch chemische Reaktion anbieten, erwiesen sich letztendlich als rein physikalische Verfahren.

Werden zur Bildung von Silikatgelen die Säuren bzw. Metallkationen nicht nur als reaktive Additive eingesetzt, sondern Abfallsäuren bzw. metallhaltige Abfallschlämme verarbeitet, kann man die Verfestigung selbst auf eine Reaktion zwischen Abfall und Verfestigungsmittel zurückführen. Bei den Organosilanen ist der organische Rest vielfach modifizierbar und könnte hinsichtlich seiner Reaktivität für bestimmte Abfälle optimiert werden.

Wiedemann [1982] berichtet ausführlich über das Verhalten von Säureharzen aus der Altölaufbereitung: "Die Verfestigung dieses problematischen Rückstandes mit Kalk ist in sofern ein Sonderfall, weil Säureharz sich bei der Neutralisation durch das Polymerisieren der Teerbestandteile selbst verfestigt. Deshalb ist kein spezieller Zuschlagstoff erforderlich, sondern jedes Neutralisationsmittel kann geeignet sein".

#### 1.4. Praktizierte Verfestigungsverfahren

Die Verfestigung findet als Abfallbehandlungsmethode bereits langjährige Anwendung. Eine detaillierte Darstellung und Diskussion der Verfestigungsverfahren geben Wiedemann [1982], Thies [1986], die US EPA [1986] und Gerschler [1988].

Eine stark verkürzte Zusammenfassung der verfügbaren und praktisch eingesetzten Techniken wird in Tabelle 1 dargestellt. Im folgenden sollen einige typische Verfahrensmerkmale sowie Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden - hier systematisiert nach den verwendeten Bindemitteln - behandelt werden:

**Zement** (Portlandzement) besteht aus einer Mischung von oxidischen Calcium-, Aluminium- und Silizium-Verbindungen, die im Zementofen in einen reaktiven Zustand versetzt werden und beim Anmachen mit Wasser unter Bildung von hydratisierten Aluminaten und Silikaten erstarren; diese sind dann wasserbeständig. Aufsaugfähige Materialien wie Kieselgur und Tonmehl können als Primärsorbenten zugesetzt werden, um bestimmte Flüssigkeiten zu binden. Die Einbindung von mehrwertigen Metallionen in Form schwerlöslicher Hydroxide oder basischer Karbonate wird durch den hohen pH-Wert gefördert (allerdings bilden sich bei pH-Werten um 12.5 bei einigen Metallen (Cr, Cu) auch bereits wieder leichter lösliche Hydroxo-Komplexe). Hier ist auch das Haupteinsatzgebiet für diesen vergleichsweise teuren Zuschlagsstoff zu sehen, dessen Vorzüge in der großen Variationsmöglichkeit und der langen methodischen Erfahrung zu sehen

**Tabelle 1: Praktizierte Verfestigungsverfahren (nach US EPA [1986], Wiles [1987], Wiedemann [1982] und Gerschler [1988])**

Bindemittel	Verfahren	Weitere Zuschlagstoffe	Abfallarten (Beispiele)
Zement	diverse	Bentonit, Quarzmehl	Radioaktive Abfälle, Pb-Schlämme, Klärschlämme, Flotationsschlämme
<b>Puzzolan</b>	SEALOSAFE	Portlandzement (Wasserglas, Fe/Al-Hydroxide)	Abfallsäure, Galvanikschlamm
	POZ-O-TEC		Entschwefelungsschlamm (REA)
	PETRIFIX	Activator	Organometallverbindungen
	CALCILOX		Rauchgasreinigungsschlämme
	GFS	organische Binder, Zement, Katalysatoren	Galvanikschlämme, ölhaltige Abfälle
<b>Wasserglas (NA<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)</b>	CHEMIX	Härtmittel (z.B. Zement)	Metallschlämme, Beizereiabfälle
	SOLIROC	Härtmittel (z.B. Zement, Additive)	auch polare organische Verbindungen
<b>Kalk (CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>)</b>	Diverse		Klärschlamm, Baggergut
	DCR	z.T. hydrophobierter Branntkalk	Ölschlämme, Fettsäurederivate
	HDT	hydraulische Bindemittel, hydrophobe Zuschlagstoffe	kontaminierte Böden, Metallschlämme, ölhaltige Abfälle
<b>Gips/ Anhydrit</b>	KFA	Bimstein, Wasserglas	ursprünglich radioaktive Abfälle
	Heide-Werner		Braunkohlen-Kraftwerksasche, -abfälle
<b>organische Polymere</b>	Teledyne Corp.	(Harnstoff-Formaldehyd)	radioaktive Abfälle
	Basinski [1987]	(Organopolysiloxan), Katalysatoren	flüssige Kohlenwasserstoffe
<b>Thermoplaste</b>	VRS	(Bitumen, Asphalt, Polyethylen)	flüssige radioaktive Abfälle

sind. Außerdem kann vorteilhaft sein, daß eine Entwässerung von Schlämmen nicht nötig ist: z.B. führt eine Behandlung von Flotationsschlamm im Ausgangszustand mit Zement zu einem schnellen Absetzen und einer Verfestigung der Partikel; das überstehende Wasser ist klar und absaugbar [Bonzel & Neck 1979].

Schwierigkeiten bei der Zementverfestigung resultieren vor allem aus abfallbürtigen Komponenten wie organischer Substanz und Sulfat, möglicherweise auch aus erhöhten Gehalten von Natrium, Mangan, Blei und Zink, die die Festigkeit der Produkte vermindern. Zudem können Zementverfestigungsprodukte empfindlich gegenüber Säuren reagieren.

Der **Puzzolan**-Effekt, der das spezielle Abbindeverhalten von Flugaschen, Zementstäuben und bestimmten Hüttenwerk-Nebenprodukten umschreibt, beruht auf der Reaktion von silikatischen und aluminatischen Materialien mit "Anregern" wie z.B. gebranntem Kalk. Auch hier stellt sich - wie in dem vorgenannten Zuschlagstoff - ein erhöhter pH-Wert ein, der eine Fällung von Metallhydroxiden und -carbonaten begünstigt. Das britische SEALOSAFE-Verfahren benutzt Flugasche plus Portlandzement, evt. auch Wasserglas und Fe/Al-hydroxide, zur Verfestigung eines breiten Spektrums von Abfallsubstanzen. In dem POZ-O-TEC- und dem CALCILOX-Verfahren werden Abfälle der Rauchgasentschwefelung mit den Rostaschen und Flugaschen verfestigt. Das GFS-Verfahren (Gesellschaft für Flugaschenverwertung und Schadstoffbeseitigung) setzt zusätzlich zur Flugasche auch Zement, organische Binder und Katalysatoren ein. Auf der gleichen Basis arbeiten auch andere Verfahren bzw. Anbieter (z.B. HEN-Umwelttechnik, Chemisches Untersuchungsamt Bochum (Fritsch), FAKMAD (Flugaschekalk mit Additiv), wobei lediglich geringfügige Modifikationen erfolgen, wie z.B. die Zugabe von Kalk, Gips oder anderen Additiven. Die Puzzolan-Verfahren besitzen den Vorteil einer guten Langzeitstabilität, verfestigen jedoch langsam und sind empfindlich gegen Säuren. Allerdings sind die Erfahrungen mit stationären Anlagen nicht sehr günstig. In England sind z.B. zur Zeit beide ehemals betriebenen Anlagen auf behördliche Anordnung mit Ablagerungsverboten belegt. In einem Fall lagern mehr als 1 Mill. t von Abfällen, die sich trotz der Behandlung nicht verfestigt haben, in aufgelassenen Tongruben.

Zwei Reaktionen können **Wasserglas** (Alkalisilikat) zu einer festen Masse machen, mit der schadstoffhaltige Schlämme eingebunden werden:

- (1) Durch Zugabe von Säure unter Bildung von Kieselgel, wobei die Verdunstung des Wassers nicht verhindert wird (Alternative zur Eindampfung) und
- (2) Reaktion mit mehrwertigen Metallionen (z.B.  $\text{Ca}^{2+}$  als Calciumchlorid) unter Bildung eines wasserhaltigen Metallsilikatgels, wobei Schwermetalle gefällt oder in die Gelstruktur eingeschlossen werden.

Das englische CHEMFIIX-Verfahren wird vor allem für anorganische Schadstoffe eingesetzt; das belgische SOLIROC-Verfahren enthält bislang nicht bekannte Zuschlagstoffe, mit denen es angeblich auch für die Verfestigung organischer Abfälle verwendet werden kann.

**Kalk** in Form von Calciumoxid (gebrannter Kalk) oder Calciumhydroxid wird seit längerem dazu verwendet, Böden zu stabilisieren. Einige Reaktionen stellen einen "Puzzolan-Effekt" dar. Insbesondere für die Verfestigung von ölhaltigen Schlämmen und verunreinigten Böden wird gebrannter Kalk eingesetzt, der mit Reaktionsverzögerern behandelt (hydrophobiert) wurde. Ein von Prof. Bölsing in Hannover entwickeltes Verfahren [Bölsing 1986] wird unter der Bezeichnung "Dispersion durch chemische Reaktion" (DCR) von verschiedenen Firmen (Buchen & Leo, Anwendungsgesellschaft für Umweltschutztechniken (AFU)) vermarktet.

Das HDT-Verfahren (Hydrophobierung durch Trägerstoffe), das von den Firmen Leo Consult und GAA (Gesellschaft für Abfallaufbereitung) angeboten wird, verwendet neben Branntkalk auch hydraulische Bindemittel sowie hydrophobe Zuschlagstoffe. Bei allen Verfestigungsverfahren auf der Basis von Branntkalk besteht die Gefahr, daß leichtflüchtige Schadstoffe während der exothermen Hydrationsreaktion infolge der erhöhten Temperaturen freigesetzt werden. Zusätzlich kann sich der hohe Anfangs-pH-Wert, wie bei Zement, negativ auswirken, in dem lösliche Metallhydroxokomplexe und Ammoniak gebildet werden.

Die verstärkte Anwendung der Rauchgaswäsche in Großfeuerungsanlagen, bei der überwiegend calciumhaltige Absorptionsmittel eingesetzt werden, führt zu einem Anfall an **Gips** und **Anhydrit**, der in der Gips- und Zementindustrie zukünftig nicht mehr unterzubringen sein wird. Allein die bei den derzeit gültigen Emissionsbegrenzungen im Bereich der Entschwefelung von Steinkohle zu erwartenden Gipsmengen (bis 1995 ca. 2,7-3,0 Mill. t/a) werden den Verbrauch von Naturgips von z.Z. 2,5 Mill. t/a in der Bundesrepublik Deutschland übertreffen. Bei der Entschwefelung von Braunkohle-Kraftwerken werden bis 1995 ca. 1,9 Mill. t/a Rauchgasgips anfallen; für diese Massen ist ein gemeinsames Deponiekonzept mit Flug- und Naßasche vorgeschlagen worden, das Auflagen hinsichtlich der Wasserdurchlässigkeit zu erfüllen scheint [Bloss 1984]. Dieses Verfahren (Heide-Werner-Verfahren) beruht auf den von der Selbstverfestigung von Braunkohlenflugaschen bekannten Reaktionen: (1) einer Umwandlung von Anhydrit in Gips, (2) Calciumoxid in Calciumhydroxid und (3) einer Zersetzung von Calciumferrit in Calciumhydroxid; der Calciumgehalt der Aschen ist von entscheidender Bedeutung [Heide & Werner 1981]. Eine Vermischung dieser Aschen mit Wasser vor der Ablagerung führt zu dichten Massen (Durchlässigkeitsbeiwert von ca.  $10^{-8}$  m/s), die sich auch zur gemeinsamen Beseitigung anderer Industrie-Rückstände eignen könnten.

Das KFA-Verfahren der Kernforschungsanlage Jülich verwendet Gemische aus Gips und Bimsstein bzw. Gips und Wasserglas zur Verfestigung von radioaktiven Abfällen sowie ölhaltigen Schlämmen.

Generell kann man feststellen, daß bei der Verfestigung von Abfällen, die reich an anorganischen Schadstoffen, z.B. Schwermetallen, sind, eine signifikante Veränderung der Bindungsform erreicht werden kann [Förstner 1986]. Demgegenüber ist bei der Verfestigung von Abfällen, die erhöhte Gehalte an organischen Schadstoffen aufweisen, in den meisten Fällen nur eine Verdünnungsstrategie zu erkennen. Vor allem bei der Anwendung anorganischer Bindemittel findet keine wesentliche Änderung der Eigenschaften des organischen Schadstoffes statt; bei einer Veränderung der Gleichgewichtsbedingungen kann eine Wiederfreisetzung erfolgen, bei der diese Stoffe wieder für die biologischen Systeme verfügbar werden. Dagegen zielt die Anwendung organischer Substrate dahin, über eine chemische Reaktion mit dem organischen Schadstoff diesen in eine solche Verbindung zu überzuführen, die entweder in dieser Form - auch bei wenig veränderter Mobilität - relativ unschädlich ist oder so fest gebunden wird, daß ihre Lösungskonzentration auf einem tolerierbaren Niveau liegt. Aus umweltpolitischer und technischer Sicht erscheint es darüberhinaus anstrebenswert, eine endgültige Beseitigung dieser Stoffe zumindest als zukünftige Option offenzuhalten. Das ist bei der Einbindung in organische Substrate möglich; mit organischen Substraten verfestigte Produkte würden in geeigneter Weise zwischengelagert und nach Bereitstellung umweltverträglicher Verbrennungstechniken endgültig beseitigt.

Als organische Bindemittel kommen bislang vor allem organische Polymere sowie Thermoplaste zum Einsatz. Bei der Verfestigung mit **organischen Polymeren** soll die Einbindung der Schadstoffe in eine geschlossenporige Struktur erreicht werden (Kap. 1.2.). Als derartiges Verfahren wird die Verfestigung mit Formaldehyd-Harnstoff-Polymerisate beschrieben. Andere Entwicklungen nutzen Polymerisationsreaktionen auf der Basis von Monostyrol, Epoxid- und Polyesterharzen [Subramanian & Mahaligam 1979]. Dabei wird eine relativ geringe Menge eines Monomers gründlich mit dem Abfall vermischt und dann ein Katalysator beigegeben. Das entstehende Polymer bildet eine feste Masse von schwammartiger Struktur, welche die Abfallstoffe in den nicht kommunizierenden Poren einschließt (siehe Bild 1) . Einige Verfahren zeigen allerdings erhebliche Schwächen: Katalysatoren, die im Formaldehyd-Harnstoff-Verfahren verwendet werden, erzeugen ein stark saures Milieu, das die Gefahr einer Mobilisierung von Schwermetallen wesentlich erhöht. Überschüssiges Wasser tritt bei einigen Verfahren als möglicherweise stark schadstoffbeladenes Schwitzwasser aus. Außerdem soll z.B. Formaldehyd-Harnstoff biologisch abbaubar sein [Thompson et al. 1979].

Ein anderes Verfahren auf der Basis von Organosilangelen soll in der Lage sein, organische Flüssigkeiten und Schlämme im Verfestigungsmittel vollständig dispergiert zu einem weitgehend homogenen Material zu verfestigen [Basinsky 1987].

Verfahren, die **Thermoplaste** verwenden, nutzen als typische Bindemittel Asphalt, Bitumen, Polyethylen, Polypropylen und Polyamid (Nylon). So werden z.B. "Jacketing" - Verfahren angeboten, die zur Verkittung Polybutadien und zur Ummantelung Hochdruckpolyethylen verwenden [Holcomb 1979; Unger et al. 1987]. Überwiegend werden

Thermoplaste für die Verfestigung in homogenen Abfallverfestigungsphasen (Kap 1.3) eingesetzt. Einen erheblichen Nachteil dieser Verfahren stellt das Arbeiten unter erhöhten Temperaturen dar, was einen großen verfahrenstechnischen Aufwand bedeutet. Eine Alternative in niedrigen Temperaturbereichen bietet dann die Anwendung von Bitumenemulsionen (Kap. 3.3.3.). Hinzu kommt bei Thermoplastverfestigung, daß das Material in der Regel vor der Einbindung entwässert werden muß und leichtflüchtige Schadstoffe - wenn überhaupt - nur durch erheblichen technischen Aufwand unter Kontrolle gebracht werden können. Desweiteren sind thermoplastische Materialien entflammbar und können von organischen Lösemitteln (vergl. Kap. 3.3.3.) sowie stark oxidierenden Verbindungen (z.B. Nitrate, Chlorate, Perchlorate) langsam zersetzt werden [Thompson et al. 1979]. Ungeklärt ist noch die Frage des biologischen Abbaus z.B. von Asphaltverfestigungsprodukten, der das Brookhaven National Laboratorium nachging [Piciulo et al. 1985]. Das Kriterium der biologischen Abbaubarkeit ist nach der "NRC Technical Position on Waste Form" für die Einstufung von Abfallsubstanzen gefordert. Die Prüfmethode sind in der amerikanischen Standardmethode ASTM G21 für Pilze und in der ASTM G22 für Bakterien beschrieben. Für mehrere Beispiele von verfestigten Abfällen wurde sowohl der biologische Abbau als auch die mechanische Festigkeit getestet; die Abfälle umfaßten Borsäure- und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Verdunstungsreste, Mischbett-Harzkügelchen und pulverisierte Harze, die jeweils mit Asphalt, Zement und Vinylester-Styrol verfestigt wurden. Zementverfestigte Produkte zeigten weder Pilz- noch Bakterienwachstum. Von den mit Asphalt verfestigten Abfällen ließen nur die Borsäurereste einen Pilzaufwuchs zu; Bakterien dagegen wuchsen auf allen Asphaltverfestigten Abfallprodukten. Eine Reinigung der Oberfläche beeinflusste das Bakterienwachstum nicht und zeigte nur geringe Effekte auf das Pilzwachstum.

Die praktische Anwendung der Verfestigung mit Hilfe von Thermoplasten - insbesondere die Bitumenverfestigung - konzentrierte sich bislang vor allem auf den Bereich der Entsorgung von radioaktiv belasteten Austauschharzen aus Kernkraftwerken. Hierzu gibt es aus mehreren Ländern Erfahrungen bei der Anwendung von Bitumen, die sich auch auf andere Abfallstoffe übertragen lassen. Seit 1965 wird von der Firma Werner & Pfleiderer Corporation ein Verfahren zur Verfestigung von flüssigen radioaktiven Abfällen durch Bitumierung eingesetzt (Volume Reduction and Solidification Process (VRS)).

Ein weiteres Beispiel zeigt die Möglichkeit, Bitumen als Abdichtung gegen Gasemissionen einzusetzen [Asphalt Inst. 1985]. Bei der Extraktion von Uran-Erzen fallen große Mengen von Abfallprodukten an, die Radium-226 mit einer Halbwertszeit von 1620 Jahren enthalten. Die U.S. Energie-Behörde beauftragte das Battelle-Institut, eine geeignete Sperre für das gefährliche Gas zu finden und zu prüfen. Als ein besonders kostengünstiges System erwiesen sich Asphalt-Abdeckungen. Gasdichte Versiegelungen wurden mit Hilfe hochprozentiger kationischer Bitumenemulsion hergestellt. Solche Asphaltmatten hatten einen sehr hohen Bitumengehalt (18-20 %), keine Hohlräume und waren 5-7,5 cm dick. Sie schirmten die Radonstrahlung zu über 99% ab.

In der finnischen Anlage von Olkiluoto werden sowohl körnige als auch pulverförmige Abfall-Austauscherharze nach Trocknung chargenweise in Bitumen eingegossen und in 200-Liter-Fässern in Untergrund-Silos verbracht. Am Technischen Forschungszentrum von Finnland wurde der Einfluß einer feuchten Umgebung auf die Behandlung mit Bitumen untersucht. Als Hauptkriterien wurden die Auslaugung mit entionisiertem Wasser, Grundwasser und Lösungen im Gleichgewicht mit Zement, sowie das Quellverhalten und die resultierenden Quellungsdrucke überprüft [Valkiainen & Vuorinen 1985].

Die Planung und Konstruktion einer Anlage zur Verfestigung von radioaktiven Abfällen mit einer Kapazität von 100 l/h wurden für die Eignung in tschechoslowakischen Kernkraftwerken getestet [Stuchlik & Brzobohaty 1985]. Verfestigungsprodukte mittels Bitumenemulsionen wurden unter den Kriterien der Druckfestigkeit, Wärmebeständigkeit und Gasbildung geprüft; es ergaben sich positive Befunde im Hinblick auf die Bewirtschaftung und Ablagerung radioaktiver Abfälle.

Auch in der Sowjetunion wurden Verfahren zur Verfestigung von mittel- und gering belasteten flüssigen Abfällen entwickelt, die eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen Methoden aufweisen sollen [Nikiforov et al. 1984]. Bei den Prüfmethode wurde die Strahlenbelastbarkeit, die Resistenz gegen biologischen Abbau und die Sicherheit gegenüber Explosion und Feuer in den Vordergrund gestellt.

Das Institut für Chemie des österreichischen Forschungszentrums Seibersdorf hat Versuche mit einer Trocknungs- und Bituminierungsanlage zur Verfestigung von Sonderabfällen durchgeführt [Knotik & Winkelhofer 1984]. Die Vorteile dieses Verfahrens, das auf der Basis einer Vakuumsedimentation arbeitet, sind die kontaminationsfreie Behandlung in einem geschlossenen System, die separate Trocknung und Einbettung, die Vermeidung einer Dampfphase, bei der auch kein Teerfilter erforderlich ist. Das Verfahren ist für ein breites Spektrum von festen, körnigen Abfällen geeignet, insbesondere für die Einkapselung von Ionenaustauscherharzen.

Die Umweltverträglichkeitsbewertung von Bitumen-verfestigten Abfällen wurde vor allem von U.S.-amerikanischen Großforschungseinrichtungen vorgenommen. In einem Projekt der Battelle Pacific Northwest Laboratorien wurden Verbrennungsreste von allgemeinen radioaktiven Abfällen und Ionenaustauscherharzen mit Zement und Bitumen verfestigt [Westsik et al. 1984]. Die Versuche galten der Frage, ob die so gewonnenen Produkte als gering belastende Abfälle eingestuft werden können. Als Kriterien wurden die Druckfestigkeit und die Auslaugbarkeit benutzt, die für beide Komponenten über den entsprechenden Normen lagen. Bei Bitumenverfestigung war die Eluierbarkeit geringer, während beim Einsatz von Zement die Druckfestigkeit günstigere Werte ergab.

Auch die Bestrahlung mit  $10^8$  rad und die Tests mit thermischen Veränderungen (30 mal von  $+60^\circ\text{C}$  bis  $-30^\circ\text{C}$ ) beeinflussten diese günstigen Eigenschaften nur wenig. Keines der beiden Verfestigungsprodukte zeigte Bakterien- oder Pilzaufwuchs; es gibt jedoch Hinweise auf einen biologischen Abbau, der auf cometabolische Prozesse zurückzuführen ist. Weder bei dem Bitumen- noch Zementprodukt erfolgte eine Korrosion oder ein Abbau von potentiellen Behältermaterialien wie z.B. Stahl, Polyethylen oder Glasfasermaterial. Demgegenüber war bei Stahl eine Korrosion durch feuchte Asche festgestellt worden.

Im Oak Rich National Laboratory wurde mit extrudiertem Bitumen schwach radioaktiver, vor allem nitrathaltiger Abfall verfestigt. Dazu wurden Probenkörper mit einer 53 mm Strangpresse hergestellt. Der Gehalt an Nitratsalzen reichte von 25 bis 65 %, außerdem wurden Schwermetalle und inaktives Caesium und Strontium mit eingebunden. Diese Proben wurden auf Druckfestigkeit und Eluierbarkeit untersucht. Als Elutionstest wurde mit dem EP-Toxicity Test und dem ANS-16.1 Test gearbeitet (vgl. Kap. 5.2.2.). Die Ergebnisse zeigen, daß sich selbst so problematische Abfälle wie Nitratsalze mit Bitumen zu ungefährlichen, stabilen Material verfestigen lassen sollen [Mattus et al. 1989].

Eine weitere amerikanische Arbeit beschäftigt sich mit der Stabilisierung Dioxin-verunreinigter Böden mit Zement und Bitumenemulsion. Es zeigte sich, daß in diesem Fall die Bitumenemulsion allein nicht ausreichte, um genügend stabile Produkte zu erzeugen; dies gelang allerdings bei Zugabe von etwa 1,5 % Kalk. Diese Behandlung erwies sich als sehr effektiv für die Einbindung des Dioxins. Weiterhin zeigten die Proben bei Gefrier/Tau- und anschließenden Trocken/Feucht-Behandlungen (jeweils 12 Zyklen) bei zwei von drei Böden vernachlässigbare Gewichtsverluste ( $< 0,1$  %), beim dritten Boden wurden Verluste von 3,3 % festgestellt. Im Gegensatz dazu betragen die entsprechenden Werte für die Zementverfestigten Böden 12 bis 20%. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß die Verfestigung eingesetzt werden kann, um die Ausbreitung von Dioxinen durch Verwehung von Staub oder Auslaugung durch Wasser zu minimieren. Insbesondere empfehlen sie dies als erste Sofortmaßnahme, um kontaminierte Böden zu stabilisieren und anschließend auszuheben, transportieren, zwischenlagern und schließlich behandeln zu können. Die Kosten werden von ihnen für die Zementbehandlung mit etwa 13-15, für Kalk/Bitumenverfestigung mit etwa 55 \$ pro  $\text{m}^3$  Boden geschätzt [Vick et al. 1988].

## 2. Problemstellung

Wie bereits in der Einführung erwähnt, sollten die bei der Sanierung der Deponie anfallenden, stark kontaminierten Beckenöle und Sickeröle, aber auch die bei der Wasserbehandlung entstehenden Flotationsschlämme verfestigt und stabilisiert werden.

Es war im ersten Schritt zunächst vorgesehen, die Eignung bereits existierender Verfestigungsverfahren im Hinblick auf die für Georgswerder spezifischen Abfälle zu prüfen und gegebenenfalls zu optimieren.

Im zweiten Schritt sollten erforderlichenfalls auch Weiter- bzw. Neuentwicklungen von Verfestigungsverfahren durchgeführt werden.

Als ein Schwerpunkt der Untersuchungen war auch die Einbeziehung organischer Bindemittel bzw. Zuschlagstoffe vorgesehen. Zwei Aspekte spielten dafür eine Rolle:

- Es schien fraglich, ob mit organischen Schadstoffen belastete Abfälle durch rein anorganische Materialien wirksam zu verfestigen und zu stabilisieren sind.
- Aufgrund des noch ungeklärten Entsorgungsweges sollte auch die Möglichkeit der Verbrennung der Verfestigungsprodukte offen bleiben.

Die Bewertung der jeweiligen Verfestigungsprodukte sollte zum einen mit Hilfe von Materialuntersuchungen -und zwar sowohl Baustoffprüfmethoden, als auch mineralogischer Techniken- und zum anderen durch Elutionstests erfolgen.

Angesichts der Tatsache, daß das Hauptdefizit bei der Entwicklung von Verfestigungstechniken in der **Bewertung des Langzeitverhaltens** liegt, wurde als ein wesentliches Ziel angesehen, Beurteilungskriterien und entsprechende Prüfverfahren vorzuschlagen, anhand derer Verfestigungsprodukte verglichen und beurteilt werden können.

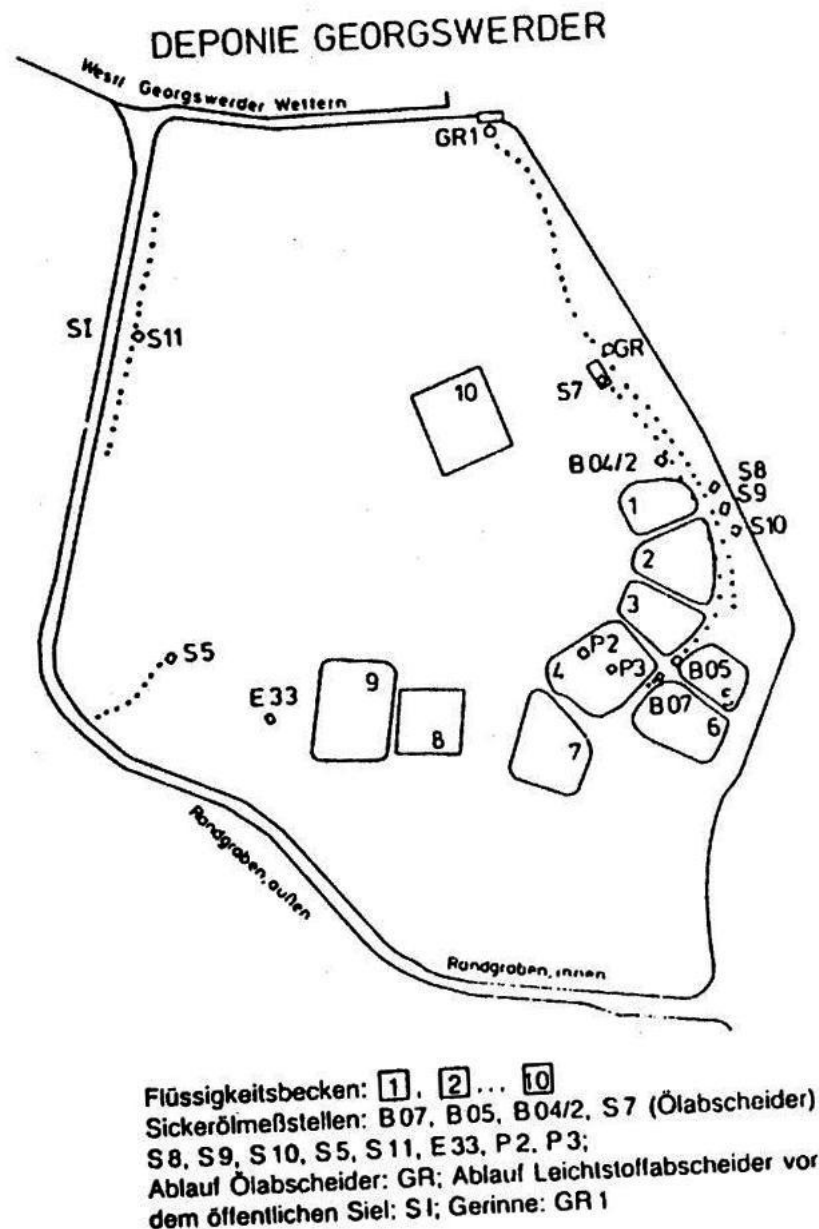
Für die vergleichende Bewertung war vorgesehen, gewerblichen Anbietern die Möglichkeit zu geben, die Einbindung öligler Schadstoffe in ihre Produkte im Rahmen des Projektes mit untersuchen zu lassen.

### 3. Ausgangsmaterialien

Im folgenden sollen nach einer kurzen Beschreibung des zu verfestigenden Abfalls die einzelnen Bindemittel vorgestellt und in ihrer Wirkungsweise kurz diskutiert werden.

#### 3.1. Abfallöle der Deponie Georgswerder

Die Abfallöle der Ölbecken (Beckenöle) innerhalb der Deponie (Bild 4) zeigen folgende Zusammensetzung [Anonym 1986c] (Tabelle 2):



**Bild 4:** Lage der Flüssigkeitsbecken, Entnahmepegel und Sickerölmeßstellen auf der Deponie Georgswerder [nach Götz 1986].

**Tabelle 2:** Physikalische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung von Beckenölen der Deponie Georgswerder

**Chemische Zusammensetzung**

Brunnen / Becken-Nr.	P2/B4	P2/B4	P10/B5	P6/B6	P9/B6
Datum der Probenahme	22.10.84	18.6.85	23.4.85	23.4.85	23.4.85
Organisch gebundenes Chlor TOCL [%]	11,9	11,9	55,8	13,1	6,4
Summe Chlorbenzole [%]	8,7	14,5	83,0	9,8	3,2
Aromatische Lösungsmittel [%]	6,5	4,2	2,8	11,5	15,2
Summe HCH [%]	0,4	0,4	0,2	0,16	0,08
leichtfl.chlorierte Lösungsmittel [%]	0,3	1,0	2,6	5,6	3,6
Summe PAK [ppm]	1000	k.A.	522	938	1743
Summe Chlorphenole [ppm]	321	32	914	335	115
Phenole [ppm]	276	429	321	729	535
Naphthalin [ppm]	147	k.A.	47	183	273
PCB [pm]	k.A.	157	335	68	61
2,3,7,8-TCDD [ppb]	k.A.	8,3	7	9	4
Summe TCDD [ppb]	k.A.	50	147	142	78
Summe PCDD/PCDF [ppb]	k.A.	50514	129500	118500	36493

k.A. - keine Angaben

Fortsetzung der Tabelle 2:

Physikalische Eigenschaften

Brunnen/Becken-Nr.	P2/B4	P2/B4	P10/B5	P6/B6	P9/B6
Datum der Probenahme	22.10.84	18.6.85	23.4.85	23.4.85	23.4.85
Dichte [g/ml]	0,978	0,996	1,192	0,977	0,924
kinematische Viskosität [cST]	k.A.	21,4	10,9	11,9	10,3
dynamische Viskosität [cP]	k.A.	21,3	13,0	11,6	9,5

k.A. - keine Angaben

Die Lage der Probenahmebrunnen bzw. -becken ist dem Bild 4 zu entnehmen.

Jährlich werden seit 1983 rund 10 m<sup>3</sup> Sickeröl in der Hauptsache im Ölabscheider S7 von der wässrigen Phase getrennt. Die physikalischen Eigenschaften sowie die chemische Zusammensetzung des Sickeröls wurden zwischen 1983 und 1986 durch eine Reihe von Analysen ermittelt [Götz 1986; Anonym 1986c] (Tabelle 3).

**Tabelle 3:** Physikalische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung der Sickeröle; Deponie Georgswerder (Entnahmestelle S7)

Physikalische Eigenschaften (Probenahme: 03-02-84)

Siedebereich:	Siedebeginn bei 1010 mbar	Siedeende bei 0.008 mbar	Destillations- rückstand
	98 °C	270 °C	19 %
Viskosität:	99 - 152 cP (dynamische V.)		
Flammpunkt:	130 °C (im offenen Tiegel)		
Dichte:	0,933 - 0,947 g/ml		

Fortsetzung der Tabelle 3:

Chemische Zusammensetzung

Die Auftrennung einer Probe nach ihrer Polarität ergab (S7, Probe-  
nahme vom 3.2.1984):

unlöslicher Rück- stand:	8 %	
Kohlenwasserstoff- Fraktion:	58 %	(n- Alkane von C(10) - C(30) und deren Isomere)
Aromaten- Fraktion:	15 %	(Alkylbenzole von C(2) - C(4), Steinkohlenteerprodukte, Chlor- benzole)
polare Fraktion:	12 %	(Chlorphenole, Phthalate)
Verluste:	7 %	

Entnahmestelle	S7	S7
Datum der Probenahme	20.12.84	16.4.85
org.geb.Chlor TOCL [%]	4,2	4,5
Summe Chlorbenzole [%]	3,1	3,1
aromat. Lösungsm. [%]	0,6	0,5
Summe HCH [%]	0,3	0,5
leichtfl.chlor.Lösungsm. [ppm]	26	63
Summe Chlorphenole [%]	0,1	0,1
Phenole [ppm]	69	44
Naphthalin [ppm]	84	98
PCB [ppm]	188	222
2,3,7,8-TCDD [ppb]	37	36
Summe TCDD [ppb]	102	77
Summe PCDD/PCDF [ppb]	64950	35210

### 3.2. Testöl (Modellabfall)

für die Durchführung der Verfestigungsversuche wurde ein Modell-Abfall zusammengestellt, da das Originalöl zum einen sehr komplex zusammengesetzt ist und zum anderen hochtoxische Schadstoffe enthält. Die Zusammensetzung dieses synthetischen Öl-Wasser-Gemisches orientierte sich an Ölproben aus einigen Bereichen der Deponie Georgswerder (ehemalige Ölablagerungsbecken; vergl. Tabelle 2).

**Tabelle 4:** Zusammensetzung des Testöls [Gew.-%]

65 %	Schmierstoff- Grundöl auf Poly- $\alpha$ -Olefin-Basis mit einer dynamischen Viskosität von 42 cP bei 40 °C
15 %	Trichlorbenzol (TCB)
10 %	Wasser
5 %	Dichlormethan (DCM)
5 %	Toluol

Für die Verfestigungsversuche wurde sowohl das Grundöl ohne die Schadstoffe und ohne Wasser als auch das schadstoffbelastete Testöl verwendet.

### 3.3. Zuschlagstoffe (Bindemittel, Füllstoffe, Additive)

In den Verfestigungsversuchen wurden die in Tabelle 5 angegebenen Bindemittel und Füllstoffe sowie deren Kombinationen eingesetzt.

**Tabelle 5:** Bei den Versuchen eingesetzte Füllstoffe und Bindemittel

<u>anorganische Füllstoffe</u>	Kreide, Rotschlamm, Quarz*, Kieselgur*, Schiefermehl*, Mergel*
<u>Tone</u>	Meliotonit, Kaol.Ton*, Illit.Ton*, Illit.+Smect.Ton*, Na- und Ca-Bentonit*
<u>anorganische Bindemittel</u>	Gips, Weißfeinkalk, Weißkalkhydrat, Zement, Hochofenmehl, Flugasche,
<u>organische Füllstoffe</u>	Braunkohlestaub, Rohbraunkohle, Feinstkoks, Trockenbraunkohle
<u>organische Bindemittel</u>	Trinidad-Asphalt, kationische und anionische Bitumenemulsionen

\* nur in den Sorptionsexperimenten (Kap. 6) zusätzlich eingesetzt

### 3.3.1. Anorganische Bindemittel

#### Zement (hydraulisches Bindemittel)

Die hydraulischen Bindemittel erhärten nach dem Anmachen mit Wasser selbständig und zwar sowohl an der Luft oder unter Wasser, als auch unter Luft- und Wasserabschluß. Bei der Reaktion zwischen den Zementbestandteilen (sog. Klinkerphasen) und dem Anmachwasser entstehen wasserbeständige Hydratphasen (u.a. Calciumsilikathydrat, Calciumaluminathydrat, Ettringit). Neben **Portlandzement (PZ 35F)** kam **Heidelberger Schnellzement** zum Einsatz, der aus einem speziellen Zementklinker hergestellt wird. Heidelberger Schnellzement unterscheidet sich von Portlandzementen durch sein frühes Erstarren, seine hohe Frühfestigkeit und seinen steilen Erhärtungsverlauf. Die Beschleunigung des Erhärtungsprozesses wird durch hohe Tonerde- und Sulfatanteile (11,5 Gew.% und 10 Gew.-%) erreicht, die zur verstärkten Bildung der Hydratphase Ettringit führen. Es handelt sich nicht um einen Zement nach DIN 1164, so daß seine Anwendung auf spezielle Bereiche beschränkt ist. Bei den Sorptionsversuchen (Kap. 6.) wurde auch mit **Hochofenzement Aquafirm (HOZ 35L)** gearbeitet.

#### Flugasche (puzzolanisches Bindemittel)

Die puzzolanischen Bindemittel sind silikatische und aluminatische Stoffe, die nicht selbständig erhärten, weil sie keinen reaktionsfähigen Kalk enthalten. Gibt man jedoch Anreger hinzu, bilden diese mit den in Flugaschen enthaltenen reaktionsfähigen Kieselsäure- und Tonerdeanteilen festigkeitsbildende Calciumsilikathydrate und somit wasserbeständige Verbindungen, die hydraulische Eigenschaften aufweisen.

Als Anreger für die puzzolanische Reaktion kann neben reaktionsfähigem Kalk ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ) auch Gips oder Zement wirken. Bei der Anregung mit Zement reagieren die puzzolanischen Flugaschebestandteile mit dem bei der Hydratation der Klinkerminerale entstandenem  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Für die Verfestigungsversuche wurden Flugaschen aus verschiedenen Steinkohlekraftwerken verwendet, die alle mit Einrichtungen zur Verminderung gasförmiger Schadstoffe ausgerüstet sind. Die entsprechenden Flugaschen bezeichnet man als REA-Flugaschen (Rauchgasentschwefelungsanlage - Flugaschen). In Abhängigkeit vom eingesetzten Verfahren (Trockensorptionsverfahren, Sprühabsorptionsverfahren, Naßwaschverfahren mit Abwassereindampfung) enthalten die REA-Flugaschen unterschiedliche Anteile an unverbrauchten Additiven ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ) und Reaktionsprodukten. Bei Verwendung von Flugaschen, die reaktionsfähigen Kalk enthalten, müssen dann keine zusätzlichen Anreger zugegeben werden, um eine puzzolanische Reaktion mit Wasser auszulösen [Tauber 1988]. Man spricht in diesem Fall von einer Selbstzementierung. Für die Verfestigungsversuche wurden folgende Flugaschen eingesetzt:

1. REA Flugasche I (Braunschweig)
2. REA Flugasch II (Wedel)
3. REA Flugasche III (Rheinbraun AG)

### **Hochofenmehl (latent-hydraulisches Bindemittel)**

Latenthydraulische Bindemittel können aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung zwar selbstständig erhärten, die Reaktion braucht jedoch eine Anregung durch Zugabe von reaktionsfähigem Kalk, Zement oder Gips. Der klassische Vertreter eines latenthydraulischen Bindemittels ist schnell gekühlte Hochofenschlacke mit entsprechend hohem Glasanteil. Der Gehalt an ca. 42 % reaktionsfähigem CaO resultiert aus der Zugabe von Kalkstein als Flußmittel. Hochofenschlacke wurde als feingemahlene Hochofenmehl in Kombination mit REA Flugasche II als Anreger in einem Verhältnis von 50:50 für die Verfestigungsversuche eingesetzt.

### **Weißfeinkalk, Weißkalkhydrat, Gips (nicht-hydraulische Bindemittel)**

Kombiniert man Kalke mit latenthydraulischen Komponenten (amorphes SiO<sub>2</sub>, kolloidale Alumosilikate), so bilden sich Calciumsilikat- und Calciumaluminathydratgele, die bei der Auskristallisation verfestigend wirken. Für die Versuche wurden eingesetzt: Weißfeinkalk (gebrannter Kalk) CaO Gehalt bis zu 96 Gew.-% und Weißkalkhydrat (gelöschter Kalk) CaO Gehalt bis zu 75 Gew.-%.

Für die Verfestigung des Abfallöls der Deponie Georgswerder ist Kalk unter Zusatz von Wasser insofern problematisch, als die starke Wärmeentwicklung bei der exothermen Hydrationsreaktion des CaO zu Ca(OH)<sub>2</sub> leichtflüchtige Bestandteile freisetzt.

Die Erhärtung von Gips als Gipshalbhydrat bei der Umsetzung mit Wasser beruht auf der Bildung von Gips-Dihydratkristallen durch Hydratation. Die sich bildenden eng miteinander verfilzten und verwachsenen Gipskristalle bilden ein festes Gerüst. Das eingelagerte Wasser wird bei Temperaturen < 100°C nicht wieder abgegeben, so daß ein unter natürlichen Bedingungen stabiles Endprodukt entsteht. Neben der reinen Erhärtungsreaktion als Dihydrat kann eine grundsätzlich andere Reaktion zur Verfestigung führen: Durch Reaktion mit latent-hydraulischen Bindemitteln wie Hochofenmehl oder Flugasche entstehen unter alkalischer Anregung Calcium-Aluminat-Sulphatphasen (z.B. Ettringit), welche verfestigend wirken.

### **3.3.2. Anorganische Füllstoffe**

Als anorganischer Füllstoff wurde u.a. Naturkreide, überwiegend CaCO<sub>3</sub> mit geringen Anteilen an SiO<sub>2</sub>, eingesetzt. Weiterhin kam Meliotonit, ein Smectit- und Kaolinitreicher Ton, gemahlen auf eine Korngröße von 0-1 mm, zum Einsatz. Zusätzlich wurde Meliotonit mit 5% Kalksand-Anteil verwendet.

Mehrere vielversprechende Patente für Verfestigungsverfahren nutzen das Abfallprodukt aus der Aluminiumoxidherstellung, Rotschlamm (Eisen-, Aluminium-, Titanoxid/-hydroxidschlamm aus der Bauxitverarbeitung), für die Verfestigung z.B. schwermetallhaltiger Abfälle, und wurde daher auch hier eingesetzt. Die Hauptmineralebestandteile des Rotschlammes sind die Oxide und Hydroxide des Aluminium Böhmit, Diaspor, und Gibbsit, des Eisen Goethit und Hämatit sowie die Titanoxide Rutil und Anatas [Nun 1984].

Für die Sorptionsversuche (Kap. 6.) kamen zusätzlich Schiefermehl, Mergel, Quarz, und weitere Tone wie z.B. Bentonite zum Einsatz (Tabelle 6).

**Tabelle 6:** Physikalische, chemische und mineralogische Daten einiger Füllstoffe

	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	spezifische Oberfläche [cm <sup>2</sup> /g]	Korn- größe [µm]	KAK [mval/ 100g]	C <sub>ges</sub> [%]	OC [%]	pH
Quarz	2,6	527	1,3-90	<1	0,003	0,002	6,2
Schiefermehl	2,7	1552	0,8-70	4	1,63	0,35	7,8
Mergel	2,7	1381	1,1-70	nb	nb	nb	nb
<u>Tone</u>							
Na-Bentonit	2,4	Nb	Nb	56	Nb	Nb	9,6
Ca-Bentonit	Nb	Nb	Nb	46	1,2	0,0	7,1
Kaolinit. Ton	1,5	1151	2,8-150	5	0,11	0,11	6,1
Illitischer Ton	2,4	1948	1,4- 70	22	1,02	0,9	6,2
Illit+Smect.Ton	1,1	1375	6,3-300	45	0,12	0,07	8,0

nb = nicht bestimmt

Mineralogische Zusammensetzung einiger Tone [%]

	Kaol. Ton	Illit. Ton	Ca-Bentonit
Kaolinit	42	40	5-10
Illit	--	28	15-20
Smektit	2	--	40-60
Quarz	29	22	Sp
Glimmer	20	--	Sp
Feldspat	7	5	Sp
Eisenhydroxid	--	1	--

Sp = Spuren

### 3.3.3. Organische Bindemittel

#### 3.3.3.1. Bitumen/Bitumenemulsion

Die Definitionen im Bereich der Bitumen und Steinkohlenteerpeche sind in DIN 55946 festgelegt:

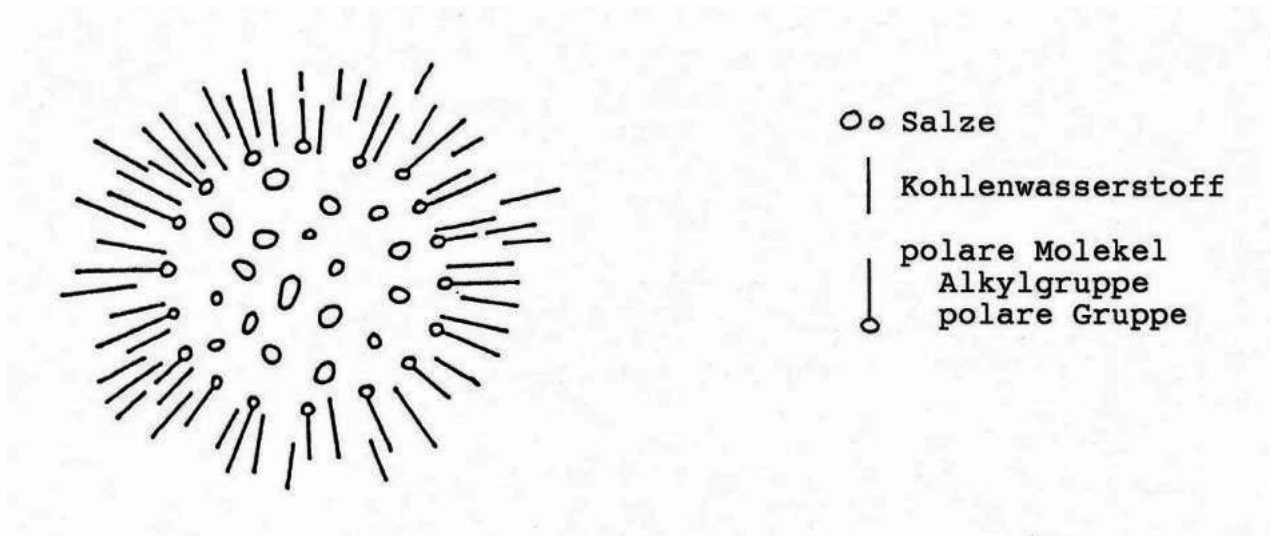
- Bitumen ist das bei der Aufarbeitung geeigneter Erdöle gewonnene schwerflüchtige dunkelfarbige Gemisch verschiedener organischer Substanzen, deren elastoviskoses Verhalten sich mit der Temperatur ändert.
- Asphalt ist ein natürlich vorkommendes oder technisch hergestelltes Gemisch aus Bitumen oder bitumenhaltigen Bindemitteln und Mineralstoffen sowie gegebenenfalls weiteren Zuschlägen und/oder Zusätzen.
- Steinkohlenteerpeche sind die bei Raumtemperatur plastischen bis festen Rückstände der Destillation von Steinkohlenteeren.

Teere - der Begriff ist in der besagten DIN 55946 nicht mehr definiert - werden durch Verkoken von Kohlen gewonnen [Neumann 1985].

Unter Braunkohle-Bitumen ist der Anteil zu verstehen, der mit organischen Lösungsmitteln aus der Braunkohle extrahiert werden kann und bei niedrigen Temperaturen schmilzt; als Extraktionsmittel werden Benzol und sauerstoffhaltige Lösungsmittel benutzt.

Die für **Bitumen** typischen Eigenschaften beruhen auf dem kolloidalen System, in dem eine disperse Phase (Asphaltene) in einer zusammenhängenden (kohärenten) Phase aus hochsiedenden Ölen (Maltenen) in stabiler Verteilung vorliegt. Die Asphaltene sind keine einheitliche Stoffgruppe; sie sind die höhermolekularen Anteile im Bitumen und lassen sich durch geeignete Lösungsmittel ausfällen, wobei die Fällungsausbeute von der Art des verwendeten Lösemittels abhängig ist [DIN 55946]. Als kolloiddisperse Anteile treten neben Asphaltene auch Erdölharze auf [Neumann 1985]. Die Asphaltene und Erdölharze sind polydisperse, spärliche, resoluble, oleophile "Micellkolloide", die in Naphthenkohlenwasserstoffen solubilisiert sind. Ihre Größe liegt an der unteren Grenze der Kolloide, bei < 10 nm für Erdölharze und 10-35 nm für Asphaltene [Neumann 1985]. Die Kolloide reichern sich an Grenzflächen Wasser-Öl unter irreversibler Zerstörung der Micellstruktur als Grenzflächenhäutchen an. Die Eigenschaften dieser Kolloidsysteme folgen weniger aus ihrer Zusammensetzung aus einzelnen Stoffen als vielmehr überwiegend aus ihrer Struktur [Neumann 1981]. Die Asphaltene sind aus verschiedenen polaren Stoffen aufgebaut, von denen die im Innern jedes Assoziat-Teilchens liegenden im Dispersionsmittel nicht löslich sind. Löslich sind jedoch die nach außen gerichteten unpolaren Kohlenwasserstoffgruppen. Der Aufbau der Asphaltmicellen (Bild 5) ist genau umgekehrt wie derjenige von sphärischen Seifenmicellen, bei denen die unpolaren Kohlenwasserstoffgruppen nach innen und die geladenen polaren Gruppen nach außen gerichtet sind. Seifenmicellen sind in Wasser kolloidal löslich, Asphaltmicellen

dagegen in bestimmten Kohlenwasserstoffen, weil bei ihnen die unpolaren Kohlenwasserstoffgruppen nach außen und die polaren Gruppen nach innen gerichtet sind [Brdicka 1978].



**Bild 5:** Schema einer Asphaltmicelle nach Brdicka [1978].

Während die Erdölharze in n-Pentan löslich, kationenaktiv und basisch sind, ist die Reaktion der in n-Pentan unlöslichen, anionenaktiven Asphaltene sauer. Die beiden Micell-Kolloide lagern sich jedoch nicht zu nichtionogenen Komplexen zusammen [Neumann 1981]. Ein typisches Destillationsbitumen aus einem Mittelost Rohöl enthält zum Beispiel 18,5 % Stoffe mit polaren basischen Gruppen, 22,2 % mit polaren sauren Gruppen und 59,3 % neutrale Substanzen.

Die kationenaktiven Verbindungen der Bitumen (u.a. Erdölharze) sind Stickstoffverbindungen, unter denen die stark basischen Stoffe überwiegen. Sie sind stark grenzflächenaktiv gegenüber allen polaren Phasen und reichern sich unter Herabsetzung der Benetzungsspannung auf der Bitumenseite einer Grenzfläche Bitumen/Mineralstoff an. Die anionenaktiven Substanzen sind saure Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen; sie sind in den Asphaltene stark angereichert. An Wasser/Öl-Grenzflächen sind sie grenzflächenaktiv. Insbesondere bedingen sie die Grenzflächenspannung von Bitumen gegen Wasser im Bereich höherer pH-Werte.

Neben der kolloidchemischen Struktur bedingt der Aufbau aus höhermolekularen Kohlenwasserstoffen und polaren Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoff- Heterokomponenten die Gebrauchseigenschaften der Bitumen. Chemisch gesehen stellen die Bitumen Vielstoffsysteme aus hoch- und nichtsiedenden Komponenten dar [Neumann 1981]. Als Komponenten sind folgende Gruppen von Kohlenwasserstoffen nachgewiesen: n-Alkane, i-Alkane, Cycloalkane und Naphthene, Aromaten einschließlich der Alkylaryle sowie Naphthenaromaten.

Hauptbestandteile des Bitumens sind naphthenaromatische Kohlenwasserstoffe. Unter den Heteroverbindungen sind Derivate des Thiophens sowie organische Di- und Polysulfite zu nennen; häufig werden auch Schwefelbrücken beobachtet. Unter den sauerstoffhaltigen Verbindungen finden sich Naphthensäuren sowie Fettsäuren, ferner hochmolekulare Verbindungen mit Oxibenzolringen sowie besonders auch aromatische Oxicarbonsäuren. Die Vermutung, Bitumen könnten kanzerogene aromatische Amine enthalten, hat sich nicht bestätigt [Neumann 1981].

**Wäßrige Bitumen-Emulsionen** haben einer Bitumenschmelze gegenüber den Vorteil, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur auf einen von Wasser benetzten Träger in dünner Schicht aufziehen und unter Ausscheidung des Bitumens eine zusammenhängende Bitumen-Deckschicht liefern. Man unterscheidet:

- (a) die chemische Emulgierung, die sich ohne Zusatz eines Emulgators durch Einrührung der Bitumenschmelze in alkalisches Wasser unter Neutralisation der im Bitumen vorhandenen Naphthensäuren bildet; sie ist stark abhängig von der Bitumenart.
- (b) Die mechanische Emulgierung. Die Bitumenschmelze wird zusammen mit der wäßrigen Lösung eines Emulgators in besonderen Mischmaschinen (Kolloidmühlen) zu einer Emulsion verarbeitet (Tröpfchengröße 2.5-3.0 µm); sie ist weniger stark abhängig von der Bitumenqualität.
- (c) Phasenumkehr-Emulgierung. Man stellt zuerst eine Emulsion einer konzentrierten wäßrigen Emulgatorlösung in Bitumen her, die anschließend durch Verdünnung mit Wasser in eine wäßrige Bitumen-Emulsion übergeht.

In emulgierter Form kann Bitumen gebrauchsfertig gelagert, transportiert und verarbeitet werden. Für die Verarbeitung von Bitumen in Emulsionsform ergeben sich folgende, gerade bei dünnen Schichten wesentlichen Eigenschaften [Holl & Rüttgers 1985]:

- gutes Benetzungsvermögen im kalten Zustand. Ausbildung von Bitumenfilmen an Oberflächen aller Art auch unter schwierigen Bedingungen, wie feuchten Unterlagen, Unterlagen mit Trennschichten (z.B. begrenzte Staubmengen);
- Kombinierbarkeit des Bitumens mit verschiedenartigsten Zusatzstoffen ohne Veränderung der anwendungstechnischen Eigenschaften (z.B. Polymermodifizierung, Modifizierung mit Weichmachern, Bioziden);
- Anpassungsfähigkeit der Verarbeitungsbedingungen an die verschiedensten baulichen Gegebenheiten (z.B. Zähflüssigkeit, Brechzeit);
- geringer Energiebedarf (die Mineralstoffe müssen nicht erwärmt werden und dürfen feucht sein);

- geringe Belastung der Umwelt; Bitumenemulsionen sind geruchsarm, ungiftig und unbrennbar;
- steuerbare Phasentrennung, d.h. das Ausscheiden des Bitumens an der Gesteinsoberfläche läßt sich auf den jeweiligen Verwendungszweck abgestimmt steuern.

Die Bestimmung der Ladungsart von Bitumenteilchen in Bitumenemulsionen ist nach den Untersuchungen u.a. von Albers [1960] in DIN 52044 vereinheitlicht worden. Das Verfahren nach dieser Norm dient zur Feststellung, ob die Bitumenemulsion anionisch oder kationisch ist. Es wird geprüft, ob die Bitumenteilchen einer Emulsion beim Anlegen einer Gleichspannung an der Anode oder Kathode abgeschieden werden (Elektrophorese). Allgemeine Angaben zur Prüfung der Bindemittel Bitumen und Steinkohlenteerpech sind in DIN 52000 enthalten.

Mit Bitumen verträgliche Polymere führen im allgemeinen zur Vergrößerung des Temperaturbereichs, in welchem das **Polymermodifizierte Bitumen** seine Gebrauchseigenschaften besitzt. Die Modifizierung von Bitumen mit Polymeren kann deren Alterungsverhalten verbessern [Fürst & Crott 1986]. Die Erhöhung der elastischen Eigenschaften von Bitumen durch Polymerzusätze führt zu einer deutlichen Verbesserung der Verformungsbeständigkeit von damit hergestellten Asphalten. Eine merkliche Verbesserung dieser Eigenschaften über das Maß hinaus, das durch die Wahl härterer Bitumensorten erreicht wird, ist jedoch nicht bei allen polymermodifizierten Bitumen festgestellt worden [Kolb 1984].

Mit Bitumen verträglich sind hauptsächlich gesättigte und ungesättigte (d.h. doppelbindungshaltige) Kohlenwasserstoffpolymere und Copolymere [Fürst & Crott 1986]. Polare Polymere sind in der Regel mit Bitumen unverträglich. Vernetzte Polymere (z.B. Gummi) zeigen in der Regel nur geringe Wirkungen im Bitumen und wirken hauptsächlich als Füllstoffe. Die Ergiebigkeit von bitumenverträglichen Polymeren wächst mit dem Molekulargewicht der eingesetzten Polymere. Die Verträglichkeit sinkt jedoch mit steigendem Molekulargewicht, d.h. der Mischaufwand wird größer. Eine wirksame Bitumenmodifizierung gelingt nur, wenn die Polymere eine Netzwerkstruktur aufbauen können. Grobdisperse und molekulardisperse polymermodifizierte Bitumen sind in ihrer Wirksamkeit vergleichsweise gering. Anwendungen liegen vor allem bei Dichtungsmaterialien für den Hoch- und Tiefbau.

Zu den Eigenschaften des **geschäumten Bitumen**, bei dem Dampf durch eine Düse in heißes Bitumen eingeführt wird, zählen ihre niedrige scheinbare Viskosität, eine beträchtliche Erhöhung der Oberfläche sowie eine Veränderung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung [Brennen et al. 1983]. Diese Eigenschaften des heißen Schaums ermöglichen es, die feuchten, kalten Oberflächen von Zuschlagstoffen - insbesondere den Feinstoffanteil - zu umhüllen [Kawohl 1977]. Eine Schaumbildungstemperatur von 163°C und ein zugesetzter Wasseranteil von 2 Gew.% ergaben ein optimales Schaumvolumen und günstige Halbwertzeiten.

Für den **Einfluß von Lösungsmitteln**, wie sie in einer Sonderabfalldeponie vorkommen können, auf die Veränderung von Bitumenmassen liegen Daten vor, die für entsprechende Einwirkungen bei Leckagen oder Unfällen von Tankfahrzeugen beim Straßentransport gewonnen wurden.

Bei vergleichenden Modelluntersuchungen mit 75 industrieüblichen organischen Lösungsmitteln gegenüber zwei unterschiedlichen Bitumen ließen sich alle eindeutig als "Löser", "Nicht-Löser" oder "partielle Löser" klassifizieren [Rahimian & Zenke 1986]. Erkennbar ist ferner der Einfluß der Einwirkdauer auf den Schädigungsablauf im Asphalt: "In der Gruppe "A" der starken Löser finden sich vor allem die aromaten- und halogenhaltigen Lösemittel, daneben Naphthenoaromaten und Derivate des Cyclohexans. Die Gruppe "B" umfaßt vorwiegend Lösemittel, die O-haltige Funktionsgruppen neben größeren Kohlenwasserstoff-Molekülteilen enthalten. Ein- und mehrwertige Alkohole, Ester, Ketone sowie viele stickstoffhaltige Lösemittel finden sich in den beiden letztangeführten Gruppen "C" mit nur geringer Löseneigung. Alle Nichtlöser der Gruppe "C 2" enthalten stärker polare O-Funktionsgruppen bei nur geringen Molmassen".

Prognosen für weitere Lösungsmittel ergeben sich nach Rahimian & Zenke [1986] auf der Basis physikochemischer Daten. Das Lösevermögen einfacher Kohlenwasserstoffverbindungen wie der n-Alkane gegenüber Bitumen wird beträchtlich erhöht durch Ringschlüsse der  $-CH_2-$ Ketten zu Cyclo-Alkanen wie Cyclohexan sowie durch zusätzliche Einführung von Doppelbindungen in das Ringsystem zu Naphthenoaromaten wie Tetralin und schließlich zu aromatischen Ringsystemen.

Werden in solche Kohlenwasserstoffgerüste weitere Atome wie Halogen, Sauerstoff oder Stickstoff eingeführt, so verändern diese das Lösungsverhalten gegenüber Bitumen weiter. Die untersuchten halogenierten Kohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und 1,1,1-Trichlorethan) gehören zur Gruppe der stärksten Löser, insbesondere die halogensubstituierten Aromaten. Demgegenüber scheint die Einführung von Sauerstoff oder Stickstoff in das Molekül allgemein das Lösungsvermögen gegenüber Bitumen zu verringern. Unter den verschiedenen Sauerstoff-Funktionen scheinen insbesondere alkoholische sowie saure carboxylische Gruppen ( $-OH$  bzw.  $-COOH$ ) das Lösevermögen am stärksten herabzusetzen, unter den stickstoffhaltigen die Nitro- und die Nitril-Gruppe,  $-NO_2$  und  $-C=N$ .

Bei der Verwendung von Flugaschen in Asphaltbetonen wurde bisher als ein wesentlicher Nachteil die beschleunigte Alterung des Bindemittels hingestellt. Besondere Aufmerksamkeit muß den Oxiden des Aluminiums, Eisens und Siliziums geschenkt werden, da deren gegen Bitumen inaktive Kornoberfläche als positiver Katalysator bei der **Alterung des Bitumens** wirkt und somit die Oxidationsprozesse verstärkt [Feller 1984]. Die Oberfläche von Calcit ist gegenüber Bitumen oberflächenaktiv und kann als Vergleichsmaterial dienen. Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Alterung wird mit dem Koeffizienten der versteifenden Wirkung beurteilt.

### **Gesundheits- und Umweltaspekte bei der Verwendung von Bitumen**

wurden seit Beginn der sechziger Jahre intensiver untersucht. Die Überprüfung der Vegetation in der Nähe von Aufbereitungsanlagen für bituminöse Baustoffe, eine entsprechende Umfrage bei Fachinstituten, Landesanstalten und Pflanzenschutzämtern sowie fachliterarische Erhebungen erbrachten keine Anhaltspunkte für eine Pflanzenschädlichkeit der bei sachgemäßer Aufbereitung auftretenden Bitumen-Emissionen [Rademacher & Knösel 1963].

In einer auf chemischen, biologischen und statistischen Befunden basierenden Studie wurden keine Hinweise auf cancerogene Stoffe in dem durch schonende Destillation hergestellten Bitumen gefunden [Hettche 1963]. Die Vermutung, Bitumen könnten auch kanzerogene aromatische Amine enthalten, hat sich nicht bestätigt [Neumann 1981]. Neuere Arbeiten, (z.B. Neumann & Kaschani [1977]) zeigen, daß Bitumen sich von Teeren insoweit grundsätzlich unterscheiden, als sie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe nur in außerordentlich kleiner Konzentration enthalten. Bitumen sind aus sehr verschiedenen Kohlenwasserstoffen aufgebaut. Ihre "Aromaten" liegen ganz überwiegend als Naphtenaromaten und Alkylaryle vor. Schon aus diesem Grunde sollten weder in technischen Bitumendämpfen noch in Wässern, die in Kontakt mit Bitumen gestanden haben, Aromaten und insbesondere polycyclische Aromaten der Ringzahl 4 bis 6 zu erwarten sein. Auch unter extremen Laboratoriumsbedingungen soll Bitumen keine nennenswerten Anteile polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe an Wasser abgeben [Fuhrmann 1981]. Der natürliche Gehalt des Grundwassers an diesen Stoffen liegt beträchtlich höher.

Von staatlichen Stellen bestehen gegenwärtig keine Bedenken, Bitumen zusammen mit Mineralstoffen als Asphalt in direktem Kontakt mit Oberflächen- und Grundwasser für Bauzwecke einzusetzen. Die gesundheitliche Beurteilung von Bitumen ist also im Gegensatz zu Teeren und Pechen günstig.

Für die Verfestigungsversuche wurden lösungsmittelfreie, stabile anionische (Feststoffgehalt > 61 Gew.-%) und kationische Bitumenemulsionen (Bitumengehalt ca. 55-57 Gew.-%) verwendet. Der Vorteil wäßriger Bitumenemulsionen liegt - wie bereits erwähnt - darin, daß sie zur Verarbeitung nicht erhitzt werden müssen, sondern auch in kaltem Zustand an Oberflächen aller Art (z.B. Mineralstoffe) "bricht", eine zusammenhängende Deckschicht bildet und zur Verklebung der Mineralteilchen führt.

#### **3.3.3.2. Trinidad Asphalt**

Trinidad Asphalt wird aus einem Asphaltsee auf der Insel Trinidad gewonnen und besteht aus je einem Drittel Wasser, Bitumen und Mineralstoffen. Die handelsübliche Form wird als **Trinidad Epure** bezeichnet und setzt sich zusammen aus:

- löslichem Bitumen 53-55 Gew.-%
- Mineralstoffen 36-37 Gew.-%
- und restlichen Bestandteilen 9-10 Gew.-%.

Für die Verfestigungsversuche wurden zwei Sorten verwendet:

1.) **Trinidad Asphalt I:**

Trinidad Asphalt I besteht aus 60 Gew.-% fein gemahlenem Naturasphalt und 40 Gew.-% Kieselgur (Diatomeenerde), welches das Wiederverkleben des feingemahlten Asphalts verhindert.

2.) **Trinidad Asphalt II:**

Trinidad Asphalt II besteht aus 50 Gew.-% feingemahlenem Naturasphalt und 50 Gew.-% Kalksteinmehl als Trennmittel.

### 3.3.4. Organische Füllstoffe

Folgende Braunkohlesorten kamen zum Einsatz: Rohbraunkohle, Trockenbraunkohle, Braunkohlestaub und Feinstkoks. Aufgrund ihrer Aufarbeitung unterscheiden sie sich in Korngröße, Wasser- und Kohlenstoffgehalt:

- **Rohbraunkohle** ist die unbehandelte Förderkohle, die nach dem Abbau noch keine weiteren Trocknungs- und Veredelungsprozesse durchlaufen hat. Die grubenfeuchte Braunkohle ist gekennzeichnet durch ihren hohen Wassergehalt (59 Gew.-%), ihren niedrigen C-Gehalt und einen folglich geringen Heizwert.
- **Trockenbraunkohle** wird hergestellt durch Aufarbeitung grubenfeuchter Braunkohle. Diese wird in Kohleveredelungsbetrieben zerkleinert und der Wassergehalt in dampfbeheizten Röhrentrocknern auf ca. 15 % herabgesetzt. Die Korngröße beträgt  $\frac{3}{4}$  6 mm. Trockenbraunkohle ist das Ausgangsprodukt für weitere Veredelungsprodukte wie Braunkohlestaub, Koks, usw.
- **Braunkohlestaub** fiel ursprünglich bei der Brikettfabrikation als Filterstaub an. Auf Grund erhöhter Nachfrage erfolgt jetzt die Herstellung überwiegend durch Mahlen von Trockenbraunkohle in Schwingmühlen. Braunkohlestaub wird als Erdölersatz in Drehrohröfen der Zement- und Kalkindustrie eingesetzt. Der Braunkohlestaub hat eine Körnung von 0-0,3 mm und einen Wassergehalt von ca. 10 %.
- **Braunkohlekoks** und **Feinstkoks** entstehen durch Verkokung von Trockenbraunkohle bei Temperaturen  $> 99$  °C im Herdofen als hochwertiges Kohlenstoffkonzentrat. Bedingt durch den Herstellungsprozeß fällt Braunkohlenkoks mit einer Korngröße von  $\frac{3}{4}$  4 mm an, durch Mahlen und Siebung erhält man die Fraktion Feinstkoks mit einer Korngröße von  $\frac{3}{4}$  1,5 mm. Der Wassergehalt beträgt maximal 1 Gew.-%.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse für verschiedene Braunkohleprodukte in Gew.-%, sowie zum Vergleich mittlere Angaben für Huminstoffe in % ( $\pm$  prozentualer Schwankung) nach Ziechmann [1980] sind aus der Tabelle 7 ersichtlich.

**Tabelle 7:** Ergebnisse der Elementaranalyse für verschiedene Braunkohleprodukte in Gew.-% nach Produzentenangaben und mittlere Elementgehalte für Huminstoffe ( $\pm$  prozentualer Schwankung) nach Ziechmann [1980]

Braunkohlesorte	C	H	O	N	S	H <sub>2</sub> O
Feinstkoks	87,0	0,7	2,1	0,6	0,45	1,0
Braunkohlestaub	58,8	4,3	21,0	0,7	0,35	11,0
Trockenbraunkohle	55,3	4,1	19,8	0,6	0,35	15,0
Rohbraunkohle	27,1	2,0	10,0	0,3	0,2	59,0
Huminstoffe	54 $\pm$ 10	4,5 $\pm$ 3	33 $\pm$ 8	2,7 $\pm$ 0,9	k.A.	--

k.A. = keine Angaben

Zu den organischen Inhaltsstoffen der Braunkohle zählen u.a. Wachse und Harze, die als Bitumen zusammengefaßt werden, Humussubstanzen einschließlich Huminsäuren, Zellulose, Lignin und deren erste Abbauprodukte und andere, oftmals chemisch intakte Pflanzenbestandteile. Aus der Deutung röntgenographischer Meßwerte ergibt sich für die Kohle ein kristalliner Aufbau; ein Braunkohlekristallit soll aus mehreren Kohlemizellen bestehen, an deren Rändern Wasser gebunden ist. Es finden sich aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Die Aromatizität steigt mit zunehmendem Inkohlungsgrad der Kohle. Torf und jüngere Braunkohle haben keinen aromatischen Charakter, d.h., es ist noch nicht zur Ausbildung von vielkernigen Aromatenkörpern gekommen [Rammler & v.Alberti 1962].

Der Gehalt an gebundenem Sauerstoff wasser- und aschefreier rheinischer Braunkohlen beträgt etwa 25%. Davon sind etwa 10 Gew.-% Carboxylgruppen, etwa 1 Gew.-% Methoxylgruppen, etwa 9 Gew.-% Hydroxylgruppen sowie etwa 5 Gew.-% Ether- und Ketogruppen. Bei Raumtemperatur oxidiert Sauerstoff die äußeren Gruppen des Kohlerückgerüsts, wobei vorwiegend Kohlenmonoxid und Kohlendioxid freigesetzt werden. Darüber hinaus werden während der Oxidation geringe Mengen Wasserstoff gebildet, die mit der Kohle unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung reagieren können [Wolfrum 1983]. Nach Entfernung des Bitumens und der mineralischen Bestandteile verbleibt ein Extraktionsrückstand, der als Restkohle bezeichnet wird; in der Restkohle befinden sich die Huminsäure und die Humine, die eigentlichen Inkohlungsprodukte des prähistorischen Pflanzenmaterials.

Huminstoffe sind extrem heterogene Polymere mit Molekulargewichten von 1.000 bis ca. 1.000.000 [Ziechmann 1980]. Nach der Löslichkeit in Alkalien unterteilt man sie in Huminsäuren (leicht löslich), Huminsäureanhydride (schwerlöslich) und Humine (unlöslich). Huminsäuren sind Verbindungen, die als Oxicarbonensäuren auftreten, die Wasserstoffionen abspalten, und so zur Salzbildung befähigt sind. Ihr saurer Charakter ist auf Carboxyl- und Hydroxylgruppen zurückzuführen. Mit Basen bilden Huminsäuren Salze, die Humate. Ammonium- und Alkalihumate sind in Wasser löslich, dagegen sind die in größeren Mengen in den Kohlen vorkommenden Erdalkali-, Aluminium- und Eisenhumate in Wasser unlöslich [Rammler & v. Alberti 1962].

Beim Huminstoffmolekül unterscheidet man zwischen dem hochgradig verknüpften Kernbereich und den Randbereichen aus Aminosäuren, Peptiden, Kohlehydraten und deren Umwandlungsprodukten. Beide Strukturen sind über eine Vielzahl funktioneller Gruppen miteinander verbunden [Ziechmann 1980]. Für eine Braunkohlen-"Idealhuminsäure" mit Molekulargewicht von 1400 nennen Rammler & v. Alberti [1962] die in der Tabelle 8 aufgeführten Anteile an funktionellen Gruppen. Demnach sind reichlich 25% der am Aufbau eines Huminsäuremoleküls beteiligten Atome in funktionellen Gruppen zu erfassen, während 75% in einem inaktiven Teil des Moleküls gebunden vorliegen müssen. Huminsäuren liegen als "Mizellenkolloide" oder "Assoziationskolloide" vor; in kolloidaler Lösung sind die Huminsäuren negativ geladen; dies ist z.T. auf die Dissoziation der Carboxyl- und Hydroxylgruppen zurückzuführen. Die im Solzustand erhaltenen Huminsäuren lassen sich koagulieren; man versteht darunter eine Ausflockung bei gleichzeitiger Überführung eines kolloiddispersen Systems in ein grobdisperses. Eine Koagulation kann durch Säuren, größere Salzmengen oder durch die Zugabe einer die Kolloidteilchen nicht lösenden Flüssigkeit erreicht werden.

**Tabelle 8:** Funktionelle Gruppen in einem Humussäuremolekül. Molekulargewicht etwa 1400 (Idealhuminsäure nach Fuchs). Aus Rammler & v. Alberti [1962]

Bezeichnung		Zahl	Gehalt
-COOH	Carboxyl	4	13%
-OH	Hydroxyl	4	5%
> CO	Carbonyl	1	3%
-O-CH <sub>3</sub>	Methoxyl	1	3 - 4 %
-O-	O-Brückenverb.	2	2%
-CH=CH-	ungesättigte C-C-Verbind.	1	2%
-H	H (subst.)	1	0,1%
-H	H (dehydr.)	4-8	0,4%

### 3.3.5. Additive

Bei einer Reihe von Versuchen wurden als Additive grenzflächenaktive Substanzen eingesetzt. Dabei wurde jeweils ein Vertreter aus den drei Hauptgruppen, den kationenaktiven, den anionenaktiven und den nicht ionogenen Tensiden ausgewählt. Bei ersteren wurde mit N-Cetyl-N,N,N-Trimethylammoniumbromid (CTAB) gearbeitet, anionisch ist Dodecylbenzolsulfonat (DBS) und nicht ionisch schließlich Polyoxy[20]ethylensorbitanmonooleat (TWEEN-80).

### 3.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Abfallkomponenten und Zuschlagsstoffe beschrieben, mit denen die Verfestigungs- und Stabilisierungsversuche durchgeführt wurden. Die Abfallöle der Deponie Georgswerder sind sehr komplex zusammengesetzt und enthalten hochtoxische Komponenten. Für die Durchführung der Verfestigungsversuche wurde deshalb ein Modellabfall zusammengestellt, dessen synthetisches Öl-Wasser-Gemisch sich an der Zusammensetzung des Abfall aus den ehemaligen Ölablagerungsbecken orientierte. Die Experimente wurden sowohl mit dem Grundöl ohne Schadstoffe/Wasser als auch mit schadstoffbeaufschlagten Testöl durchgeführt. Die Palette der Zuschlagsstoffe enthielt Bindemittel, Füllstoffe und in einigen Versuchen grenzflächenaktive Substanzen. Die anorganischen Bindemittel waren Gips, Weißfeinkalk, Weißkalkhydrat, Zement, Hochofenmehl und Kohleflugasche, die organischen Bindemittel waren Trinidad-Asphalt sowie kationische und anionische Bitumenemulsionen. Die anorganischen Füllstoffe bestanden in den Verfestigungsversuchen aus Kreide, Rotschlamm und Meliotonit (ein Smektit- und Kaolinit-reicher Ton), die organischen Füllstoffe aus Braunkohlestaub, Rohbraunkohle, Feinstkoks und Trockenbraunkohle. Es wurden zusätzliche Sorptionsexperimente mit anorganischen Füllstoffen wie Quarz, Kieselgur, Schiefermehl, Mergel und verschiedenen Tonmineralen durchgeführt.

#### **4. Verfestigungs- und Stabilisierungsversuche**

Folgende Versuchsserien wurden durchgeführt:

- (1) Zunächst wurden dem reinen Schmierstoff-Grundöl (ohne Zusatz von Wasser und Schadstoffen; vgl. Kap. 3.2.) die genannten Bindemittel und Füllstoffe in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Kombinationen zugegeben. Es wurden Feststoffanteile von 40-80 Gew.-% (bezogen auf das Verfestigungsprodukt) zugesetzt. Dies entspricht umgekehrt einem Ölgehalt von 20-60 Gew.-%.
- (2) Anorganische Bindemittel wurden unter Zusatz von Wasser sowie in weiteren Versuchen mit verschiedenen Zuschlägen unter Zusatz von Tensiden oder von Bitumenemulsion eingesetzt.

Die Ergebnisse der Verfestigungsversuche führten zu einer Auswahl der am besten geeigneten Zuschlagstoffe. Diese wurden daraufhin zur Verfestigung des schadstoffbelasteten Testöls eingesetzt und die Verfestigungsprodukte sowohl chemisch als auch physikalisch untersucht.

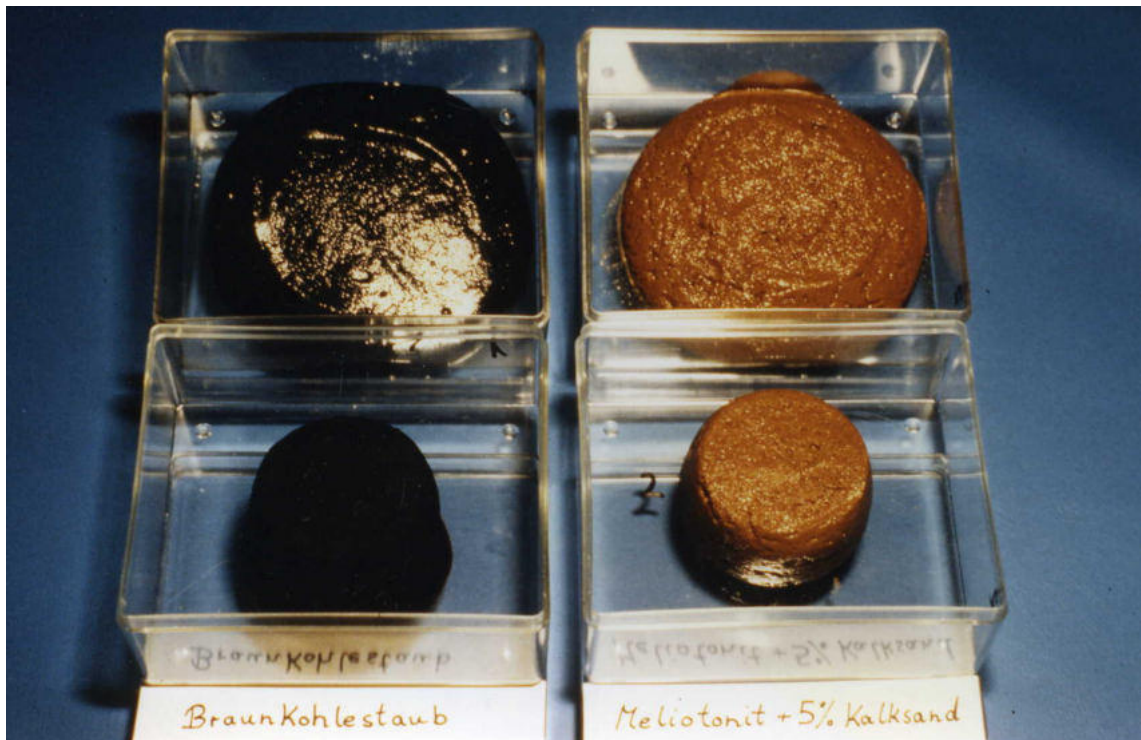
##### **4.1. Herstellung und Lagerung der Verfestigungskörper**

Für die Untersuchungen und die Entwicklung einer für schadstoffbelastete Sickeröle geeigneten Verfestigungsmethode wurden über 400 verschiedene Verfestigungsmischungen hergestellt. Die Mischung mit unbelastetem Grundöl erfolgte in einem offenem, weithalsigen Kunststoffgefäß mit einem elektrischen Haushaltsrührgerät, in dem die Feststoffe dem Öl löffelweise zugegeben wurden. Die Rührzeit betrug jeweils 5 Minuten. Zur Formung wurden die pastös bis stichfesten Massen in 32,5 x 46 mm große Plexiglasringe gefüllt, leicht verdichtet, an der Oberseite bündig abgestrichen und wieder aus dem Plexiglasring entfernt. Es wurden jeweils 2 zylinderförmige Probekörper hergestellt. Ein Probekörper wurde in einem offenen Plexiglasgefäß, der andere Probekörper in einem geschlossenen Plexiglasgefäß bei Raumtemperatur mit Schutz vor direkter Sonneneinstrahlung im Laborschrank gelagert (Bild 6).

Mischungen mit Bitumenemulsion wurden aufgrund des starken Verschmutzens und Verklebens der Laborgeräte durch das Bitumen in Blechdosen gemischt und darin offen gelagert (Bild 7). Gleiches gilt für Verfestigungsmischungen mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Wasser .

Verfestigungsmischungen mit schadstoffbelastetem Testöl wurden in einem Dreihalskolben hergestellt. Für die Durchführung dieser speziellen Mischungen wurde eine Mischapparatur verwendet, die die Verflüchtungsverluste beim Mischvorgang soweit wie möglich einschränken sollte. Als Rührapparat wurde ein Ika Rührwerk Typ RW 18 mit einem Knethaken als Rührer eingesetzt.

Die Verfestigungsmischungen wurden je nach Bedarf in einem 100 oder 250 ml Dreihalsrundkolben mit einem Gewinderohraufsatz



**Bild 6:** Zylinderförmige Verfestigungskörper in Plexiglasgefäßen.



**Bild 7:** In Dosen angemischte und gelagerte Verfestigungsprodukte mit anionischer Bitumenemulsion.

(Schliffverbindung) mit Schraubkappe (Bohrung für den Rührer) angemischt (Bild 8). Die Verbindungen zwischen Deckel/Gewinderohr und Deckel/Rührer wurden mit Silicondichtungen und Parafilm abgedichtet. Das Testöl wurde eingewogen, der Dreihalskolben in die Rührapparatur eingebaut und der Zuschlagstoff während des Rührens langsam durch einen Trichter auf einem der Seitenhalse hinzugegeben. Sobald dieser Vorgang beendet war, wurde der Seitenhals mit einem Glasstopfen verschlossen, die Mischung noch ca. 1 min lang gut durchgeknetet und anschließend in einen Kolben mit Schliffstopfen zur Aufbewahrung im Kühlschrank umgefüllt. Obwohl die Verflüchtigung der Schadstoffe während des Rührvorganges so weit wie möglich reduziert wurde, konnten Verluste bei der Herstellung der Verfestigungsmischung nicht ausgeschlossen werden. Die Verflüchtigungsverluste entstehen:

1. durch Öffnen des Kolbens bei der Einwaage der Schadstoffe
2. durch Einbau des Dreihalskolbens in die Rührapparatur
3. während der Zugabe der Zuschlagstoffe und
4. beim Umfüllen der Verfestigungsmischung.



**Bild 8:** Mischapparatur für Verfestigungsversuche mit schadstoffbelastetem Testöl.

Die schadstoffbelasteten Verfestigungsprodukte wurden direkt nach dem Mischen extrahiert, um festzustellen, wie hoch der Schadstoffanteil ist, der sich trotz Optimierung des Mischverfahrens verflüchtigt hat und um bei chemischen Versuchen zum Schadstoffaustrag eine Stoffbilanz aufstellen zu können (vgl. Kap. 5.2.2.6.).

#### 4.2. Versuchsergebnisse

Es wurden sieben Versuchsreihen durchgeführt.

- In einer ersten Versuchsreihe wurde der Zuschlagstoffbedarf einzelner Zuschlagstoffe, die zur Herstellung stichfester Verfestigungsprodukte benötigt werden, ermittelt und miteinander verglichen.
- In einer zweiten Versuchsreihe wurden Kombinationen der Feststoffe in ihrer Wirkung getestet. Die Zuschlagstoffe wurden in trockenem Zustand zu einem homogenen Feststoffgemisch vermengt und anschließend zur Verfestigung einer definierten Menge Öls eingesetzt, bis die Proben eine stichfeste Konsistenz hatten.
- Aus den beiden vorangegangenen Versuchsreihen wurden verschiedene Zuschlagstoffe und ihre Kombinationen ausgewählt und zu 60, 65, 70, 75 und 80 Gew.-% zur Verfestigung von dementsprechend 40-20 Gew.-% Öl eingesetzt.
- In einer vierten Versuchsreihe wurden anorganische Bindemittel unter Zusatz von verschiedenen Anteilen an Wasser zur Verfestigung von 20 Gew.-% Öl eingesetzt. Außerdem wurde die Reihenfolge der Zugabe von Wasser, Öl, und Feststoff variiert.
- Bei einigen Versuchen setzte sich das Öl beim Mischvorgang ab. Um dies zu verhindern und eine homogene Verteilung zwischen Wasser und Öl zu erreichen, wurden die Verfestigungsmischungen unter Zusatz von Emulgatoren hergestellt.
- Die Kombination von Zuschlagstoffen mit anionischer Bitumenemulsion wurde in der sechsten Versuchsserie untersucht. Um festzustellen wie die verschiedenen Zuschlagstoffe mit anionischer Bitumenemulsion reagieren, wurden zunächst alle Zuschlagstoffe ohne weitere Zusätze mit ihr angemischt. Anschließend wurden jeweils 50 Gew.-% Zuschlagstoff und ca. 17 Gew.-% Bitumenemulsion zur Verfestigung von 33 Gew.-% Öl eingesetzt. Die Verfestigungsmischungen wurden in den drei möglichen verschiedenen Reihenfolgen gemischt.
- Die siebente Versuchsserie umfaßte Versuche mit Kombinationen von anorganischen Bindemitteln mit kationischer Bitumenemulsion unter Zusatz von Wasser zur Verfestigung von ca. 20 Gew.-% Öl eingesetzt.

#### 4.2.1. Zuschlagstoffbedarf einzelner Zuschlagstoffe

In dieser Versuchsreihe wurden die Zuschlagstoffmengen, die zur Herstellung stichfester Verfestigungsprodukte benötigt werden, ermittelt und miteinander verglichen.

Zu diesem Zweck wurde zu einer definierten Menge Grundöl so viel Material zugegeben, bis eine homogene, stichfeste Masse vorlag und ein Gewicht von 100 g ( $\gamma = 2,3 \text{ cm}$ ) weniger als 1 mm einsackte.

Die notwendige Zuschlagstoffmenge variierte beträchtlich (Tabelle 9). Während sie bei Weißkalkhydrat 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Verfestigungsprodukt, betrug, wurden bei Trinidad Asphalt II über 80 Gew.-% benötigt.

**Tabelle 9:** Zuschlagstoffbedarf der verschiedenen Feststoffe zur Herstellung stichfester Verfestigungsprodukte

Zuschlagstoff	Zuschlagstoff in Gew.-% bezogen auf 100 % Ver- festigungsprodukt
Weißkalkhydrat	40
Kreidekalk	50
Gips	55
Weißfeinkalk	60
Heidelberger Schnellzement	65
REA Flugasche II	65
Hochofenmehl / REA Flugasche (50/50)	65
Portlandzement	70
Meliotonit	70
Meliotonit + 5 % Kalksand	75
Trockenbraunkohle	55
Braunkohlestaub	60
Feinstkoks	60
Trinidad Asphalt	65
Rohbraunkohle	65
Trinidad Asphalt II	80

Einige anorganische Bindemittel und Füllstoffe wie **Gips, Weißfeinkalk, Weißkalkhydrat** und **Kreidekalk**, schienen zuerst wegen geringen Verbrauchs (40-60 Gew.-%) geeignet zu sein, aber nach einigen Tagen traten große Mengen Öl aus oder die Probekörper verloren an Festigkeit und Form.

Bei der Verfestigung mit organischen Bindemitteln und Füllstoffen war für stichfeste Proben eine Zuschlagstoffmindestmenge von ca. 60-65 Gew.-% erforderlich.

Die angefertigten Probekörper blieben über eine längere Versuchsdauer stabil, aus Verfestigungsmischungen mit grobkörnigen Mate-

rialien (z.B. **Feinstkoks, Trockenbraunkohle**) trat jedoch nach einigen Tagen relativ viel Öl aus.

Beim Einsatz von **Trinidad Asphalt I** und **Braunkohlestaub**, beide feinkörnig, trat dagegen vergleichsweise wenig Öl aus den Verfestigungsprodukten aus, sie scheinen geeignete Zuschlagstoffe zur Verfestigung von Öl zu sein. Eine Ausnahme bildet **Trinidad Asphalt II**, der wegen des hohen Kalksteinmehlanteiles weniger Öl aufnimmt.

**Tabelle 10:** Zuschlagstoffbedarf zur Herstellung stichfester Verfestigungsprodukte bei Kombination der Feststoffe

Zuschlagstoffgemisch	Zuschlagstoffgehalt in Gew.-% bezogen auf 100 % Verfestigungsprodukt
Meliotonit / Weißkalkhydrat (75/25) <sup>1</sup>	60
Feinstkoks / Trockenbraunkohle (50/50)	60
Feinstkoks / Braunkohlestaub (50/50)	65
Feinstkoks / Rohbraunkohle (50/50)	65
Feinstkoks / Trinidad Asphalt I (50/50)	65
Rohbraunkohle / Braunkohlestaub (50/50)	65
Trockenbraunkohle / Braunkohlestaub (80/20)	60
Trockenbraunkohle / Trinidad Asphalt I (80/20)	65
Feinstkoks / Braunkohlestaub (80/20)	65
Feinstkoks / Trinidad Asphalt I (80/20)	65
Trinidad Asphalt I / Feinstkoks (80/20)	65
Trinidad Asphalt I / Braunkohlestaub (80/20)	65
Braunkohlestaub / Meliotonit (85/15)	60
Braunkohlestaub / Weißkalkhydrat (90/10)	60
Braunkohlestaub / Flugasche (90/10)	60

<sup>1</sup>: Bei den Zahlenangaben in Klammern handelt es sich um Prozent Angaben, z.B. die Zuschlagkombination Braunkohlestaub / Weißkalkhydrat (90/10) besteht aus 90 Gew.-% Braunkohlestaub und 10 Gew.-% Weißkalkhydrat. Im folgenden werden alle Zuschlagstoffkombinationen, die aus bestimmten Anteilen (Gew.-%) der verschiedenen Zuschlagstoffe zusammengesetzt sind, auf diese Weise dargestellt.

#### 4.2.2. Zuschlagstoffbedarf bei Kombination der Zuschlagstoffe

In einer zweiten Versuchsreihe wurden Kombinationen der Feststoffe in ihrer Wirkung getestet. Die Zuschlagstoffe wurden in trockenem Zustand zu einem homogenen Feststoffgemisch vermengt und anschließend zur Verfestigung einer definierten Menge Öls eingesetzt, bis die Proben eine stichfeste Konsistenz hatten (Prüfmethode siehe Kap. 4.2.1.). Die Ergebnisse sind der Tabelle 10 (siehe oben) zu entnehmen.

Es zeigte sich, daß durch die Kombination feinkörnig/grobkörnig und feinkörnig/feinkörnig gute Ergebnisse erzielt werden, womit die Wirkung der Korngröße auf die Ölaufnahme unterstrichen wird.

Verfestigungsprodukte mit den Zuschlagstoffkombinationen **Braunkohlestaub/Feinstkoks** (feinkörnig/grobkörnig), **Trinidad Asphalt I/Feinstkoks** (feinkörnig/grobkörnig) und **Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub** (feinkörnig/feinkörnig) erfüllen die deskriptiven Kriterien Festigkeit bei geringer Zuschlagstoffmenge (65 Gew.-%) und geringem Ölaustritt am besten.

Obwohl bei der Kombination von grobkörnigen Zuschlagstoffen (z.B. Feinstkoks und Trockenbraunkohle) der Zuschlagstoffbedarf häufig nur bei 60 Gew.-% liegt, sind diese nicht geeignet, da aus den Verfestigungsprodukten große Ölmengen austreten. Dies gilt ebenso für Verfestigungsprodukte mit geringen Weißfeinkalkanteilen. Auch das Zumischen von geringen Mengen anderer anorganischer Materialien zu den organischen Füllstoffen und Bindemitteln führt zu keiner wesentlichen Verbesserung.

#### 4.2.3. Zuschlagstoffe und ihre Kombinationen zur Verfestigung von 40-20 Gew.-% Öl

Aus den vorangegangenen Versuchsreihen wurden verschiedene Zuschlagstoffe und ihre Kombinationen ausgewählt und zu 60, 65, 70, 75 und 80 Gew.-% zur Verfestigung von dementsprechend 40-20 Gew.-% Öl eingesetzt (Tabelle 11).

**Tabelle 11:** Eingesetzte Zuschlagstoffe und ihre Kombinationen

<u>Einzelstoffe:</u>			
Weißkalkhydrat, Weißfeinkalk, REA Flugasche I und III, Trockenbraunkohle, Braunkohlestaub, Feinstkoks, Trinidad-Asphalt I			
<u>Kombinationen (in Gew.-%):</u>			
50 %	Hochofenmehl	+	50 % REA Flugasche II
75 %	Meliotonit	+	25 % Weißkalkhydrat
50 %	Braunkohlestaub	+	50 % Feinstkoks
50 %	Braunkohlestaub	+	50 % Rohbraunkohle
50 %	Feinstkoks	+	50 % Trockenbraunkohle
80 %	Trockenbraunkohle	+	20 % Braunkohlestaub
80 %	Trockenbraunkohle	+	20 % Trinidad-Asphalt I
80 %	Feinstkoks	+	20 % Braunkohlestaub
80 %	Trinidad-Asphalt I	+	20 % Braunkohlestaub
80 %	Trinidad-Asphalt I	+	20 % Feinstkoks
90 %	Braunkohlestaub	+	10 % Weißkalkhydrat
90 %	Braunkohlestaub	+	10 % REA Flugasche II

Diese Versuchsreihe wurde aus zwei Gründen durchgeführt :

1. um die Eigenschaften der Verfestigungsprodukte bei gleicher Zuschlagstoffmenge direkt miteinander zu vergleichen,
2. um das beste Mischungsverhältnis (Festigkeit, geringe Zuschlagstoffmenge) mit Öl für den jeweiligen Zuschlagstoff oder die Zuschlagstoffkombination festzustellen.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

Ab 75 Gew.-% Zuschlagstoff hatten alle Verfestigungsprodukte eine bröckelige bis krümelige Konsistenz, und es trat kein Öl aus.

Für Mischungen mit hohen Braunkohlestaubgehalten traf dies schon ab 70 Gew.-% Zuschlagstoff zu.

Bei einigen Zuschlagstoffen (z.B. Weißkalkhydrat, Bild 9) zeigten die Verfestigungsprodukte schon bei 5 Gew.-% Zuschlagstoffdifferenz erhebliche Unterschiede in ihrer Festigkeit und in ihrer Ölaufnahme. Am deutlichsten trat dies beim Einsatz von **Braunkohlestaub** auf: aus Probekörpern mit 60 Gew.-% Braunkohlestaub trat Öl aus, wohingegen eine Mischung mit 65 Gew.-% Braunkohlestaub vollkommen trocken und bröckelig war.

Die besten Verfestigungsergebnisse beim Einsatz vergleichsweise niedriger Feststoffmengen (65 und 70 Gew.-%) wurden mit folgenden Zuschlagstoffen bzw. Zuschlagstoffkombinationen erzielt:

65 Gew.-% Feststoff: Weißkalkhydrat  
 Braunkohlestaub  
 Braunkohlestaub / Weißkalkhydrat (90/10)  
 Braunkohlestaub / REA Flugasche II (90/10)  
 Braunkohlestaub / Feinstkoks (50/50);

70 Gew.-% Feststoff: Trockenbraunkohle / Braunkohlestaub (80/20)  
 Trockenbraunkohle / Trinidad Asphalt I  
 (80/20)

Alle anderen Proben mit weniger als 75 Gew.-% Zuschlagstoff waren sehr weich, und/oder es trat Öl aus.

#### 4.2.4. Anorganische Bindemittel unter Zusatz von Wasser

In einer vierten Versuchsreihe wurden anorganische Bindemittel unter Zusatz von Wasser zur Verfestigung von 20 Gew.-% Öl eingesetzt. Pro Zuschlagstoff wurden 3 Proben mit unterschiedlichen Wassergehalten gemischt, die Wasser/Feststoff-Verhältnisse betragen 1:2, 1:3 und 1:4. Außerdem wurde die Reihenfolge der Zugabe von Wasser, Öl, Feststoff variiert (Tabelle 12) in der Annahme, daß die Mischreihenfolge einen entscheidenden Einfluß auf das Abbindeverhalten der Zuschlagstoffe hat.



**Bild 9:** Verfestigungsprodukte mit 75, 70 und 65 Gew.-% Weißkalkhydrat.

Als Zuschlagstoffe wurden Portlandzement, Heidelberger Schnellzement, Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50), REA Flugasche I, III, Gips und Weißfeinkalk eingesetzt.

Die besten Eigenschaften wiesen Verfestigungsprodukte mit den Bindemitteln **Portlandzement, Heidelberger Schnellzement, Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50)** und **Gips**, bei einem Mischungsverhältnis Wasser/Bindemittel von 1:2 auf. Die Verfestigungsprodukte waren kompakt, trocken und so hart, daß sie nur im Mörser zu zerkleinern waren; es trat kein Öl aus (Bild 10).

In den Verfestigungsprodukten mit einem Mischungsverhältnis Wasser/Bindemittel von 1:3 und 1:4 konnte das Öl nicht oder nur

**Tabelle 12:** Reihenfolge der Stoffzugaben bei Herstellung der Verfestigungsmischungen

Mischreihenfolge	1	2	3
A :	Wasser	Zuschlagstoff	Öl
B :	Wasser	Öl	Zuschlagstoff
C :	Öl	Zuschlagstoff	Wasser

Zunächst wurde ein homogenes Gemisch aus **1** und **2** hergestellt und anschließend **3** hinzugegeben.

zum Teil eingebunden werden, es bildeten sich feste Massen mit einem breiten Ölfilm darüber. Beim Einsatz von **Gips** bildeten sich 1-5 mm große, von Öl überzogene Pellets (Bild 11, dritte Dose von links obere Reihe).

Bei Verwendung von **Weißfeinkalk** entstanden dagegen bei allen Wasser/Bindemittel-Verhältnissen trockene, pulverförmige, feinkörnige Proben, die eine starke Volumenzunahme zeigten.

Verfestigungsprodukte mit **REA Flugasche I** (Mischungsverhältnis 1:2) waren klumpig und fest, bei Zerkleinerung trat jedoch ein dünner Ölfilm auf den Probenoberflächen auf. Bei Mischungsverhältnissen Wasser/REA Flugasche I von 1:3 und 1:4 entstanden trockene, pulvrige Proben, z.T. Pellets.

Bei Verfestigung mit **REA Flugasche III** bildeten sich erst bei einem Mischungsverhältnis von 1:4 trockene, harte Pellets, aus denen kein Öl austrat. Bei Mischungsverhältnissen von 1:3 und 1:2 entstanden kompakte, harte Massen mit einem breiten Ölfilm darüber.

Die Reihenfolge der Stoffzugabe beim Mischvorgang schien zunächst keinen wesentlichen Einfluß zu haben. Zwischen Proben gleicher Zusammensetzung, die sich nur in der Mischreihenfolge unterschieden, waren makroskopisch keine Unterschiede erkennbar mit Ausnahme der Verfestigungsprodukte mit Weißfeinkalk und REA Flugasche III. Beim Einsatz von **Weißfeinkalk** war die Volumenzunahme und vermutlich damit verbunden auch die Ölaufnahme bei der Mischreihenfolge A (Wasser + Zuschlagstoff + Öl) am größten.

Das gleiche gilt für Verfestigungsprodukte mit **REA Flugasche III** bei Wasser/Bindemittel-Verhältnissen von 1:3 und 1:4. Aus diesen Verfestigungsmischungen trat deutlich weniger Öl aus als aus den entsprechenden Mischungen die nach den anderen beiden Mischreihenfolgen B oder C (Tabelle 12) hergestellt wurden.

Obwohl nur bei diesen beiden Proben makroskopisch Unterschiede zu erkennen waren, ist generell anzunehmen, daß bei der Herstellung von Verfestigungsprodukten mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Wasser grundsätzlich bei Anwendung der Mischreihenfolge A (Wasser + Zuschlagstoff + Öl) die besten Verfestigungsergebnisse erzielt werden. Gibt man als letztes das Öl zur Mischung hinzu, so wird die Reaktion zwischen den anorganischen Bindemitteln und dem Anmachwasser damit die Um- und Neubildung von Mineralen und deren verfestigende Wirkung am wenigsten eingeschränkt. Diese Vermutung wird bestätigt durch die röntgenographischen Befunde (Kap. 7.1.).



**Bild 10:** Verfestigungsprodukte mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Wasser, Wasser/Feststoff-Verhältnis 1:2, im Vordergrund von links nach rechts: Portlandzement, Gips, im Hintergrund von links nach rechts: Heidelberger Schnellzement, Hochofenmehl/REA Flugasche (50/50).



**Bild 11:** Verfestigungsprodukte mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Wasser, im Vordergrund Wasser/Feststoff-Verhältnis 1:2, im Hintergrund 1:3. Zuschlagstoffe von links nach rechts: Heidelberger Schnellzement, Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50), Gips und Portlandzement.

#### 4.2.5. Anorganische Bindemittel unter Zusatz von Wasser und Tensiden

Bei erneutem Mischen der Verfestigungsmischungen mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Wasser erwiesen sich die Verfestigungsergebnisse als nicht bzw. nur zum Teil reproduzierbar. Das Öl setzte sich beim Mischvorgang ab. Um die Absonderung des Öls zu verhindern und eine homogene Verteilung zwischen Wasser und Öl zu erreichen, wurden die Verfestigungsmischungen mit einem Bindemittel/Wasser-Verhältnis von 2:1 und einem Ölgehalt von 20 Gew.-% unter Zusatz der in Kapitel 3.3.5. angegebenen Emulgatoren erneut hergestellt. Als Zuschlagstoffe wurden eingesetzt : Portlandzement, Heidelberger Schnellzement, Gips, REA Flugasche I und Gips/Hochofenmehl (50/50).

Das Öl wurde zunächst mit Wasser und Tensid emulgiert bis Schaumbildung auftrat. Anschließend wurde der Zuschlagstoff zügig mit dem elektrischen Haushaltsrührgerät unter die Emulsion gerührt, um ein Zerfallen der Emulsion und Abbinden der anorganischen Bindemittel (z.B. Heidelberger Schnellzement und Gips) während des Mischens zu verhindern. Die Proben wurden in kleine Plexiglasbehälter gefüllt (Bild 12) und sowohl direkt nach dem Einfüllen als auch nach zwei Tagen Lagerung an der Luft makroskopisch beurteilt.

Ergebnisse: alle Verfestigungsprodukte hatten direkt nach dem Mischen eine gießfähige bis pastöse Konsistenz und härteten, mit Ausnahme der Verfestigungsprodukte mit REA Flugasche I, innerhalb von 2 Tagen zu festen, kompakten Probekörpern aus (Bild 12). Die Verfestigungsmischungen mit **REA Flugasche I** waren dagegen auch nach zwei Tagen weich bis pastös.

Bei Zusatz von 0,35 und 0,7 Gew.-% **CTAB** (bezogen auf das gesamte Verfestigungsprodukt) wurde das Öl gut eingebunden. Die Mischungen mit **Heidelberger Schnellzement** und **Gips** banden sehr schnell ab, wobei die Reaktion mit Gips exotherm verlief. Nach zwei Tagen Aushärtungszeit waren die Proben fest und unter Druck leicht ölig. Der Unterschied im Tensidgehalt (0,35 oder 0,7 Gew.-%) hatte keinen erkennbaren Einfluß auf die Festigkeit der Proben.

Beim Einsatz von **DBS** als Emulgator schied sich trotz guter Emulgierung nach der Verfestigung Öl ab. Nach zwei Tagen waren die Proben hart, spröde und sehr ölig. Lediglich die Verfestigungsmischungen mit Portlandzement und Heidelberger Schnellzement ergaben nach der Aushärtung trockene Proben.

Die Verfestigungsmischungen mit **TWEEN-80** waren nach zwei Tagen härter als bei Verwendung von DBS; es trat weniger Öl aus, die Proben waren jedoch, mit Ausnahme wiederum der Mischungen mit Portlandzement und Heidelberger Schnellzement, ölig.

Als Emulgator sind folglich sowohl **CTAB**, bei der Verwendung der Zuschlagstoffe **Portlandzement**, **Heidelberger Schnellzement**, **Gips** und **Hochofenmehl/Gips (50/50)**, als auch **TWEEN 80**, bei der Verfestigung mit **Portlandzement** oder **Heidelberger Schnellzement**,



**Bild 12:** Verfestigungsprodukte mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Wasser und Tensiden, Reihenfolge der Zuschlagstoffe von vorn nach hinten: Hochofenmehl/Gips (50/50), REA Flugasche I, Gips, Heidelberger Schnellzement und Portlandzement. Tenside von links nach rechts jeweils DBS, TWEEN 80, CTAB.

geeignet. Es bilden sich homogene, feste bis harte Verfestigungsprodukte, aus denen kein Öl austritt.

Verfestigungsprodukte mit Portlandzement oder Heidelberger Schnellzement und TWEEN 80 sind härter als solche mit CTAB.

Der Bedarf an Tensiden (DBS, TWEEN 80, CTAB), um eine gute Emulgierung und gleichzeitig möglichst harte Verfestigungsprodukte zu erhalten, wurde durch einen Serienversuch mit **Heidelberger Schnellzement** unter Zusatz unterschiedlicher Konzentrationen der verschiedenen Emulgatoren ermittelt. Für die einzelnen Tenside wurden Ober- und Untergrenzen festgelegt.

**CTAB** wurde in wässriger Lösung zugesetzt, die Untergrenze lag bei 0,0025 Gew.-% (bezogen auf das gesamte Verfestigungsprodukt). Die Probe gab unter Druck Öl ab. Bei 0,0007 Gew.-% war keine Emulgierung mehr möglich. Wurde zuviel Tensid eingesetzt, d.h. mehr als 0,07 Gew.-%, so ließ die Festigkeit des Verfestigungsproduktes nach.

Verfestigungsmischungen mit **DBS**-Gehalten im Bereich von 0,007-0,2 Gew.-% (bezogen auf das gesamte Verfestigungsprodukt) erhärteten gut.

**TWEEN 80** wurde in öliger Lösung zugegeben. Die größte Festigkeit wurde beim Zusatz von 0,0036 Gew.-% erreicht, ab 0,1 Gew.-% ließ die Festigkeit deutlich nach.

#### 4.2.6. Kombination von Zuschlagstoffen mit anionischer Bitumenemulsion

##### 4.2.6.1. Vorversuch: Kombination von Zuschlagstoffen mit anionischer Bitumenemulsion ohne Öl

Um festzustellen wie die verschiedenen Zuschlagstoffe mit anionischer Bitumenemulsion reagieren, wurden zunächst alle Zuschlagstoffe (vergl. Tabelle 9 und 10) mit anionischer Bitumenemulsion jeweils im Verhältnis 1:1, ohne weitere Zusätze, gemischt.

Der Brechvorgang der Bitumenemulsion setzte häufig schon während des Mischvorganges ein. Der Zeitpunkt ist von der Art und Menge des Zuschlags abhängig. Alle Proben hatten nach 2 Tagen Aushärtezeit eine trockene, elastische, feste oder krümelige Konsistenz.

Gute Ergebnisse wurden erzielt mit **REA Flugasche I, Gips, Weißfeinkalk, Weißkalkhydrat** und **Trinidad Asphalt I**; es entstanden trockene, pulvrige Substanzen mit Pellets von 1-2 mm Durchmesser. Beim Mischen von **Flugasche, Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50), Meliotonit, Braunkohlestaub** und **Feinstkoks** mit anionischer Bitumenemulsion bildeten sich durch Zusammenkleben einzelner Pellets krümelige bis klumpige Massen.

**Zemente, Kreidekalk, Trinidad Asphalt II, Trockenbraunkohle** und **Rohbraunkohle** reagierten vergleichsweise schlecht und scheinen als Zuschlagstoff unter Zusatz von anionischer Bitumenemulsion nicht geeignet zu sein. Es bildeten sich bröckelige bis zähflüssige Massen, die nur langsam trockneten. Der Zuschlagstoffbedarf mußte deutlich erhöht werden, um Verfestigungsergebnisse zu erzielen, die mit denen der erstgenannten Stoffe vergleichbar sind.

##### 4.2.6.2. Verfestigung des Öls mit Zuschlagstoffen unter Zusatz anionischer Bitumenemulsion

Es wurden jeweils 50 Gew.-% Zuschlagstoff und ca. 17 Gew.-% Bitumenemulsion zur Verfestigung von 33 Gew.-% Öl eingesetzt. Zum Vergleich wurde außerdem jeweils eine entsprechende Verfestigungsmischung ohne Bitumenemulsion hergestellt und direkt mit dem Verfestigungsprodukt mit Bitumenemulsion verglichen. Zum Einsatz kamen sämtliche Zuschlagstoffe und deren Kombinationen, die bereits im Vorversuch (Kap. 4.2.6.1) untersucht wurden. Die Verfestigungsmischungen wurden in 3 verschiedenen Reihenfolgen gemischt, um festzustellen, ob das Verfestigungsergebnis nur von den beteiligten Zuschlagstoffen oder auch von der Reihenfolge abhängt (Tabelle 13).

Als gut geeignet erwiesen sich die Zuschlagstoffe Gips, Weißfeinkalk und Weißkalkhydrat (Bild 13). Gute Ergebnisse wurden außerdem mit Trockenbraunkohle erzielt, deren Körner von 1-2 mm Durchmesser das Öl aufsaugen und durch die Bitumenemulsion miteinander verklebt werden. Beim Einsatz dieser Zuschlagstoffe entstanden pastöse bis zähe, teilweise klumpige, feste Massen, es

**Tabelle 13:** Reihenfolge der Stoffzugabe bei Herstellung der Verfestigungsmischungen

Mischreihenfolge*	1	2	3
A :	Öl	Zuschlagstoff	Bitumenemulsion
B :	Bitumenemulsion	Öl	Zuschlagstoff
C :	Öl	Bitumenemulsion	Zuschlagstoff

\* Zunächst wurde ein homogenes Gemisch aus **1** und **2** hergestellt und anschließend **3** hinzugegeben.

trat kein Öl aus und es war eine deutliche Verbesserung gegenüber den entsprechenden Proben ohne Bitumenzusatz erkennbar.

Bei Verfestigungsmischungen mit **Heidelberger Schnellzement** (Bild 13), **Flugaschen**, **Trinidad Asphalt I** (Bild 13) und **Feinstkoks** wurde dagegen die Konsistenz durch Zusatz von anionischer Bitumenemulsion nur geringfügig verbessert, die Proben waren zähflüssig.

Aus Verfestigungsprodukten mit folgenden Zuschlagstoffen trat Öl aus: **Portlandzement**, **REA Flugasche I**, **Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50)**, **Meliotonit**, **Kreidekalk**, **Trinidad Asphalt II**, **Braunkohlestaub** und **Rohbraunkohle**.

Die Reihenfolge B (Emulsion/Öl/Zuschlagstoff; Tabelle 13), schien während des Mischens am besten geeignet zu sein. Das Öl wurde langsam in die Bitumenemulsion gegeben, so daß eine Suspension entstand. Während dieses Vorganges brach die Bitumenemulsion nicht und es bildete sich, nach Zugabe des Zuschlagstoffes, eine homogene Masse.

Wurde die Bitumenemulsion dagegen direkt in die gesamte Ölmenge gegeben (Reihenfolge C), konnte keine Suspension hergestellt werden, die Emulsion brach schon vor Zusatz der Zuschlagstoffe. Bei der Reihenfolge A (Öl + Zuschlagstoff + Bitumenemulsion) entstand eine homogene Masse, die Reaktion zwischen Zuschlagstoff und Bitumen wurde jedoch vermutlich durch das Öl stark eingeschränkt.

Obwohl die Mischreihenfolge während des Mischvorganges eine große Rolle zu spielen schien, waren nach einigen Tagen Aushärtezeit zwischen den Verfestigungsprodukten gleicher Zusammensetzung keine Unterschiede mehr erkennbar.

Zusätzlich zu den genannten Zuschlagstoffen wurde **Rotschlamm** unter Zusatz von anionischer Bitumenemulsion und Wasser zur Verfestigung von ca. 20 Gew.-% Öl eingesetzt. Das Rotschlamm/Wasser-Verhältnis betrug 3:1. Der Anteil der anionischen Bitumenemulsion variierte von ca. 7 bis 25 Gew.-% bezogen auf das gesamte Verfestigungsprodukt. Zu dem Rotschlamm wurde zum Teil Weißfein-

kalk als weiterer Reaktionspartner (7 oder 14 Gew.-%) zugesetzt. Die Verfestigungsprodukte waren weich; eine Mischung mit 7 Gew.-% Bitumenemulsion und 7 Gew.-% Weißfeinkalk gab unter leichtem mechanischen Druck Öl frei. Durch Erhöhung des Weißfeinkalkanteils wurde die Festigkeit der Probe verbessert, es trat jedoch ebenfalls Öl aus. Bei einer Erhöhung des Emulsionsanteils (ohne Wasserzusatz) entstand dagegen eine trockene, lehmige Masse. Nach einigen Tagen waren alle Proben bröckelig und trocken, Unterschiede in Bezug auf die Festigkeit waren nicht mehr festzustellen. Ein Zusatz von jeweils 7 Gew.-% Bitumenemulsion bzw. Weißfeinkalk ist folglich ausreichend, um trockene, bröckelige Verfestigungsprodukte mit Rotschlamm herzustellen.



**Bild 13:** Verfestigungsprodukte mit anionischer Bitumenemulsion mit folgenden Zuschlagstoffen: im Vordergrund von links nach rechts Braunkohlestaub, Heidelberger Schnellzement, Weißfeinkalk; im Hintergrund Weißkalkhydrat, Trinidad Asphalt I, Feinstkoks.

#### 4.2.7 Kombination von anorganischen Bindemitteln mit kationischer Bitumenemulsion unter Zusatz von Wasser

Anorganische Bindemittel wurden unter Zusatz von Wasser und kationischer Bitumenemulsion zur Verfestigung von ca. 20 Gew.-% Öl eingesetzt. Das Bindemittel/Wasser-Verhältnis betrug 2:1.

Der Bitumengehalt wurde in 3 Serien variiert, von 0,07 über 0,7 zu 7 Gew.-% bezogen auf das gesamte Verfestigungsprodukt.

Beim Zusatz von 7 Gew.-% wurde aufgrund des hohen Wasseranteiles der Bitumenemulsion der Wasserzusatz erniedrigt, so daß das Bindemittel/Wasser-Verhältnis von 2:1 sich nicht veränderte.

Folgende Bindemittel wurden eingesetzt:

- Portlandzement
- Heidelberger Schnellzement
- Hochofenmehl/Gips (50/50)
- Gips
- Weißfeinkalk
- Rotschlamm
- Rotschlamm + 5 % Weißfeinkalk

Die Verfestigungsprodukte mit 0,07 Gew.-% kationischer Bitumenemulsion und mit **Portlandzement**, **Heidelberger Schnellzement**, **Gips** und **Hochofenmehl/Gips (50/50)** hatten nach zwei Tagen eine stichfeste bis harte Konsistenz, auf Druck trat jedoch Öl aus. Nach 14 Tagen Aushärtezeit waren die Verfestigungsprodukte hart und kompakt. Ausnahmen bildeten Verfestigungsprodukte mit **Weißfeinkalk (100%)** und **Rotschlamm (100%)**. Beim Einsatz von Weißfeinkalk entstand ein trockenes, flockiges, voluminöses Pulver (stark exotherme Reaktion).



**Bild 14:** Verfestigungsprodukte mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von 0,7 Gew.-% kationischer Bitumenemulsion. Im Vordergrund von links nach rechts Portlandzement, Gips, Hochofenmehl/Gips (50/50); im Hintergrund Weißfeinkalk, Heidelberger Schnellzement, Rotschlamm + 5 % Weißfeinkalk.

Durch **Rotschlamm** ohne Weißfeinkalk-Zusatz wurde keine Verfestigung erreicht. Kombinierte man jedoch **Rotschlamm mit 5 % Weißfeinkalk**, hatten die Proben dagegen eine trockene, bröckelige Konsistenz; auf ihnen bildeten sich Salzausblühungen (Bild 14).

Durch Erhöhung des Bitumenmulsionsanteiles auf 0,7 Gew.-% konnte keine Verbesserung der Festigkeit oder Ölaufnahme erreicht werden. Die Proben waren nach zwei Tagen stichfest bis hart, gaben aber unter Druck Öl ab und waren nach 14 Tagen etwas weniger fest als Proben mit einem Anteil kationischer Bitumenemulsion von 0,07 Gew.-%.

Der Eindruck, daß die Erhöhung des kationischen Bitumenemulsionsanteils das Verfestigungsergebnis verschlechtert, wurde bei Versuchen mit 7 Gew.-% Bitumenemulsion bestätigt. Der hohe Bitumenanteil schränkt die Erhärtung der Bindemittel so stark ein, daß die Verfestigungsprodukte nach zwei Tagen eine schlammigweiche Konsistenz hatten und auch nach 14 Tagen Aushärtezeit zwar trocken, aber deutlich weicher und weniger kompakt waren als Verfestigungsprodukte mit geringeren Bitumenanteilen.

Bei Proben mit Weißfeinkalk, Rotschlamm (100 %) und Rotschlamm + 5 % Weißfeinkalk konnte keine Veränderung der Festigkeit durch Erhöhung des Bitumenanteiles beobachtet werden.

#### **4.3. Zusammenfassung**

In diesem Kapitel wurden die Experimente mit Mischungen aus verschiedenen Zuschlagstoffen dargestellt. Mit orientierenden Versuchsserien wurde eine Auswahl der am besten geeigneten Zuschlagstoffe getroffen. Für das eigentliche Testprogramm wurden über 400 verschiedene Verfestigungsmischungen hergestellt. In sieben Versuchsserien wurden - nach makroskopischen Kriterien - folgende Ergebnisse erzielt:

- (1) Der Mengenbedarf an Zuschlagstoffen lag zwischen 40% (Weißkalkhydrat) und 80% (Trinidad Asphalt II) und variierte beträchtlich; der Zeitverlauf der Verfestigung/Stabilisierung ist zu beachten; Trinidad Asphalt I und Braunkohlestaub sind besonders gut geeignet.
- (2) Die Kombination von Zuschlagstoffen wirkt sich vor allem bei den organischen Bindemitteln günstig, d.h. materialsparend, aus.
- (3) Die Optimierungsversuche von Mengen und Kombinationen der Zuschlagstoffe zeigen bereits bei Veränderungen im 5%-Bereich beträchtliche Unterschiede hinsichtlich der Festigkeit und Ölaufnahme, insbesondere beim Einsatz von Braunkohlestaub.
- (4) Bei den Versuchen mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Wasser war die Mischreihenfolge Wasser - Zuschlagstoff - Öl vorteilhaft. Die besten Eigenschaften bei einem Wasser/Bindemittelverhältnis von 1:2 wiesen Verfestigungsprodukte mit den Bindemitteln Portlandzement, Heidelberger Schnellzement, Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50) und Gips auf;

bei Verwendung von Weißfeinkalk entstanden bei allen Wasser/Bindemittelverhältnissen trockene, pulverförmige, feinkörnige Proben, die eine starke Volumenzunahme zeigten.

- (5) Als Emulgatoren zugesetzte Tenside bewirken mit jeweils unterschiedlichen anorganischen Zuschlagstoffen eine Verbesserung der Öleinbindung in die Probekörper; nicht-ionische und kationenaktive Tenside zeigten mit Portlandzement/Heidelberger Schnellzement bzw. Heidelberger Schnellzement, Gips und Hochofenmehl/Gips (50/50) die besten Resultate.
- (6) Die Kombination mit anionischer Bitumenemulsion in der Reihenfolge Emulsion - Öl - Zuschlagstoff ergab eine gute Eignung der Zuschlagstoffe Gips, Weißfeinkalk und Weißkalkhydrat sowie von Trockenbraunkohle, deren Körner von 1-2 mm Durchmesser das Öl aufsaugen und durch die Bitumenemulsion miteinander verklebt werden.
- (7) Die Kombination mit kationischer Bitumenemulsion unter Zusatz von Wasser brachte mit Portlandzement, Heidelberger Schnellzement, Gips und Hochofenmehl/Gips (50/50) gute Festigkeit und Ölfixierung; es zeigte sich jedoch daß eine Erhöhung des kationischen Bitumenemulsionsanteils das Verfestigungsergebnis verschlechtern kann, weil dadurch die Erhärtung des Bindemitteln verzögert wird.

## 5. Testverfahren und deren Ergebnisse

Zum Zwecke der Erfolgskontrolle und Vergleichbarkeit von verschiedenen Verfestigungsverfahren sind einheitliche Beurteilungskriterien und standardisierte Testmethoden notwendig, die bislang allerdings nicht existieren bzw. nicht einheitlich angewandt werden. Das trifft besonders für die Beurteilung der langfristigen Wirksamkeit von Verfestigungsmaßnahmen zu, die nur mit komplexen Beurteilungsverfahren unter Heranziehung baustoffphysikalischer, mineralogischer, chemischer und biologischer Methoden zu bewältigen ist.

Die TA-Sonderabfall [Anonym 1990a] sieht im Rahmen der Deklarationsanalyse für Abfälle (Anhang D und B) lediglich Untersuchungen zur Festigkeit, zum Elutionsverhalten sowie die Bestimmung des Glühverlustes und der extrahierbaren lipophilen Stoffe vor. Für den Festigkeitstest ist das Untersuchungsverfahren der Flügelscherfestigkeit [DIN 4096] oder alternativ der axialen Verformung [DIN 18127] in Kombination mit der Bruchfestigkeit [Fließwert; DIN 18136] vorgesehen; das Auslaugverhalten wird nach DIN 38414-S4 mit geringfügigen Abweichungen/Ergänzungen untersucht. Für die Elution von Verfestigungsprodukten ist die Behandlung eines zylinderförmigen Körpers der Ausmaße 7 x 7 cm vorgesehen (Anonym 1990b).

Weitergehende Tests werden von verschiedenen Autoren angewandt bzw. vorgeschlagen [US EPA 1986; Anonym 1986a; Anonym 1986b; Poon et al. 1985; Bambauer et al. 1990; Förstner et al. 1988; van der Sloot & Wijkstra 1984]:

### A) Tests zur Verfestigung (physikalische Methoden)

- Bestimmung der Korngrößenverteilung, Porösität, Dichte, des Gehaltes an freien Flüssigkeiten;
- Durchlässigkeit (Triaxialzelle)
- Beständigkeit:
  - \* Zerfallsziffer nach Endell
  - \* Frier/Tau-Verhalten (Temperaturbeständigkeit)
  - \* Naß/Trocken-Verhalten (Feuchtebeständigkeit)
- Verhalten gegenüber Belastung:
  - \* Druckfestigkeit z.B. nach DIN 51067 oder DIN 1045 bzw. DIN 1048
  - \* Einachsiale Druckfestigkeit nach DIN 18136
  - \* Nadelpenetration nach DIN 52010
  - \* Hildesheimer Prüfstempel [Gerschler 1988]
  - \* Scherfestigkeit, gemessen mit der Flügelsonde nach DIN 4096

Bei der Prüfung der mechanischen Festigkeit besteht das Problem, daß je nach Verfahren unterschiedliche Verfestigungsprodukte entstehen und zwar von lockergesteinsähnlicher bis hin zu betonähnlicher, monolithischer Beschaffenheit. Entsprechend angepasste Tests sind dann zu verwenden [US EPA 1982].

## B) Tests zur Stabilisierung/Immobilisierung

- Elutionstests verschiedenster Prägung einschließlich Diffusionstests (vgl. Kap. 5.2.2.)
- Bestimmung der Säureneutralisationskapazität

## C) Untersuchung der Einbindung

- Bestimmung der Bindungsverhältnisse mit Hilfe sequentieller chemischer Extraktion
- Sorptions- und Desorptionsversuche
- Mineralogische Methoden
  - \* Röntgenpulverdiffraktometrie
  - \* Polarisationsmikroskopie
  - \* Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersivem Röntgenfluoreszenz-Analysensystem (EDAX)
  - \* Elektronenstrahlmikrosonde
  - \* Protonenmikrosonde (PIXE)

Außerdem werden noch Untersuchungen zur Reaktivität, Brennbarkeit und Gefahr des biologischen Abbaus für Verfestigungsprodukte vorgeschlagen [EPA 1986].

Zur Prüfung der Ölverfestigungsprodukte die in Rahmen dieses Projektes hergestellt wurden, erfolgte eine Auswahl verschiedener Testverfahren, die zum Teil modifiziert wurden. Einige Tests wurden neu entwickelt.

### **5.1. Physikalische Tests**

Die folgenden Tests wurden an den Verfestigungsprodukten aus dem vorliegenden Teilvorhaben durchgeführt, um die mechanische Festigkeit, die Öleinbindung bei Belastung und das Verhalten bei Erschütterung zu prüfen.

#### **5.1.1. Ölauspreßtest**

Mit Hilfe des Ölauspreßtests sollte geprüft werden, ob aus trockenen Verfestigungsprodukten -nach deskriptivem Befund- bei Druckbelastung Öl austritt und wie hoch die Ölaustrittsmenge bezogen auf den ursprünglichen Ölgehalt der Probe ist. Der Test wurde mit den Verfestigungsprodukten durchgeführt, die bei der Verfestigung von 40-20 Gew.-% Öl mit ausgewählten Zuschlagstoffen und ihren Kombinationen entstanden (Kap. 4.2.3.).

Um reproduzierbare Ölaustrittsergebnisse bei einer einheitlichen mechanischen Belastung der zu untersuchenden Verfestigungsprodukte zu erhalten, wurden diese Versuche in Anlehnung an bodenmechanische Untersuchungstechniken mit Hilfe eines Proctortopfes nach DIN 18127 durchgeführt.

Auf den Boden des Proctortopfes wurden 10 zuvor eingewogene Papierrundfilter ( $\bar{Y} = 110$  mm) gelegt. Der Proctortopf wurde dann mit einer definierten Menge des Verfestigungsmaterials gefüllt.

Durch zehnmaliges Fallen eines 2,5 kg schweren Proctorhammers wurde die Probe verdichtet. Nach 30 minütigem Stehenlassen wurden die Filterpapiere erneut gewogen und die prozentuale Ölaustrittsmenge in Bezug auf den Anfangsölgehalt errechnet.

### Ergebnisse:

Die Verfestigungsmischungen mit den benötigten Zuschlagstoffmindestmengen, die unter Druckbelastung weniger als 0,1 Gew.-% Öl der Einwaage abgaben, sind in Tabelle 14 angegeben.

Die Ergebnisse des Ölauspreßtests zeigen, daß die organischen Zuschlagstoffe und Zuschlagstoff-Kombinationen **Trinidad Asphalt I**, **Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20)** und **Trinidad Asphalt I/Feinstkoks (80/20)** bei einem Zuschlagstoff/Öl-Verhältnis von 3:1 das Öl auch bei Druckbelastung einbinden.

Aus den Verfestigungsmischungen mit anorganischen Zuschlagstoffen tritt dagegen bei Druckbelastung sehr viel Öl aus; die einzigen Ausnahmen bilden Verfestigungsprodukte mit **Weißfeinkalk** und **REA Flugasche I**.

**Tabelle 14:** Verfestigungsprodukte, aus denen weniger als 0,1 Gew.-% Öl austrat

Zuschlagstoff	Zuschlagstoffmindestmenge in Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% Verfestigungsprodukt
Weißkalkhydrat	70
Trinidad Asphalt I	75
Trinidad Asphalt I / Feinstkoks (80/20)	75
Trinidad Asphalt I / Braunkohlestaub (80/20)	75
REA Flugasche I	75
Weißfeinkalk	80
Weißkalkhydrat / Meliotonit (25/75)	80
REA Flugasche II	80
Trockenbraunkohle / Braunkohlestaub (80/20)	80
Trockenbraunkohle / Trinidad Asphalt I (80/20)	80

Mit Hilfe dieses Testverfahrens, des Thixotropie- und des Wasserschütteltests (Kap. 5.1.2. bzw. 5.2.1.) wurde aus ca. 100 Testmischungen eine Mischung mit den Zuschlagstoffen ausgewählt, die die beste Ölaufnahme bei geringstem Zuschlagstoffeinsatz aufweist, das Öl auch bei Druckbelastung einbindet (Tabelle 16) und die im Kontakt mit Wasser nur geringfügig Öl freigibt (vgl. Kap. 5.1.2.). Dieser Anforderung genügte vor allem folgende Mischungsrezeptur:

75 Gew.-% Zuschlagstoff (Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20)) und 25 Gew.-% Öl.

Um festzustellen welchen Einfluß die Schadstoffe im Testöl auf das Schadstoffeinbindungsvermögen der Verfestigungsprodukte unter Druckbelastung haben, wurde die ausgewählte Mischung mit 25 Gew.-% des schadstoffbelasteten Testöls hergestellt und auf Ölaustritt geprüft. Die Schadstoffgehalte des Testöls wurden folgendermaßen variiert (Angaben in Gew.-%):

- 1.) Öl, ohne Schadstoffe (Grundöl)
- 2.) 85% Öl, 10% H<sub>2</sub>O, 5% Toluol
- 3.) 80% Öl, 10% H<sub>2</sub>O, 5% Toluol, 5% Dichlormethan
- 4.) 65% Öl, 10% H<sub>2</sub>O, 5% Toluol, 5% Dichlormethan, 15% Trichlorbenzol.

In allen Fällen trat weniger als 0,1 Gew.-% Öl bzw. schadstoffhaltiges Testöl, bezogen auf den Anfangsölgehalt, aus.

### 5.1.2. Thixotropietest

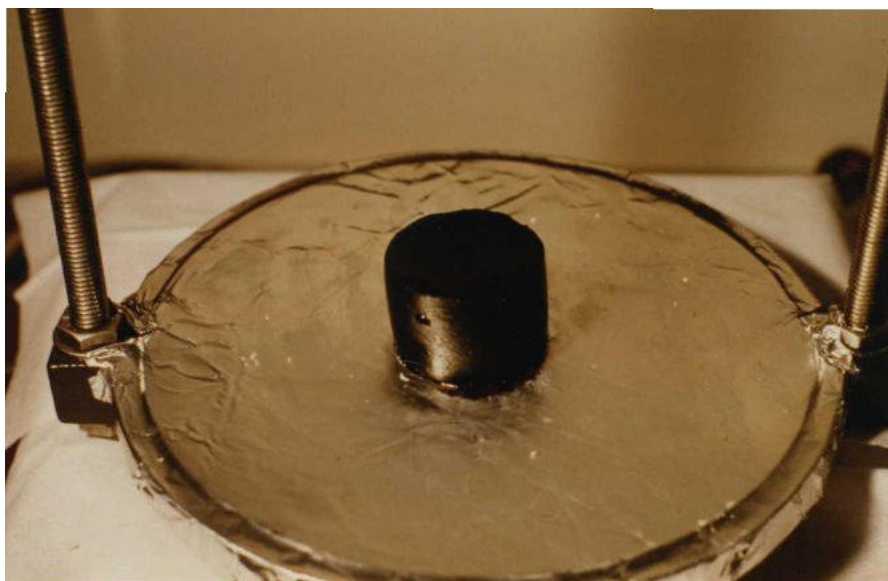
Zahlreiche Verfestigungsproben waren schon bei leichtem Schütteln thixotrop, d.h. sie verflüssigten sich beim Schütteln, auch wenn sie von scheinbar fester, stabiler Konsistenz waren. Zur Objektivierung der Eigenschaft "thixotrop" wurde folgender Test entwickelt: Zylinderförmige Probekörper wurden hergestellt, indem die Mischung in 32,5 x 46 mm große Plexiglaszylinder gefüllt, leicht verdichtet, an der Oberfläche bündig abgestrichen und dann wieder aus dem Zylinder entfernt wurde. Diese Probekörper wurden auf den Teller eines Vibrationsschüttlers gestellt und 5 Minuten mit Frequenzen von 30, 60 und 90, Hub ca. 1 mm, geschüttelt (Bild 15, 16 und 17). Der Durchmesser der Probe wurde vor und nach dem Schütteln gemessen. Aufgrund dieser Werte wurden die zuschlagspezifischen Mindestmengen festgelegt, die erforderlich sind, um nicht thixotrope Produkte zu erhalten (Tabelle 15). Dieser Thixotropietest wurde an Verfestigungsprodukten von Zuschlagstoffen und ihren Kombinationen zur Verfestigung von 40-20 Gew.-% Öl durchgeführt (vgl. Kap. 4.2.3.).

Anhand der Ergebnisse des Thixotropietests, des Ölauspreßtests (Kap. 5.1.1) und der deskriptiven Konsistenz (Tabelle 16) wurde eine Mischung ausgewählt, die das Öl am besten einbindet (vergl. Kap. 5.1.1.). Zur Bewertung wurde auch der Wasserschütteltest (Kap. 5.2.1) herangezogen. Mit der Rezeptur (75 Gew.-% Zuschlagstoff (Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20)) und 25 Gew.-% Öl) wurden dann weitere Versuche durchgeführt.

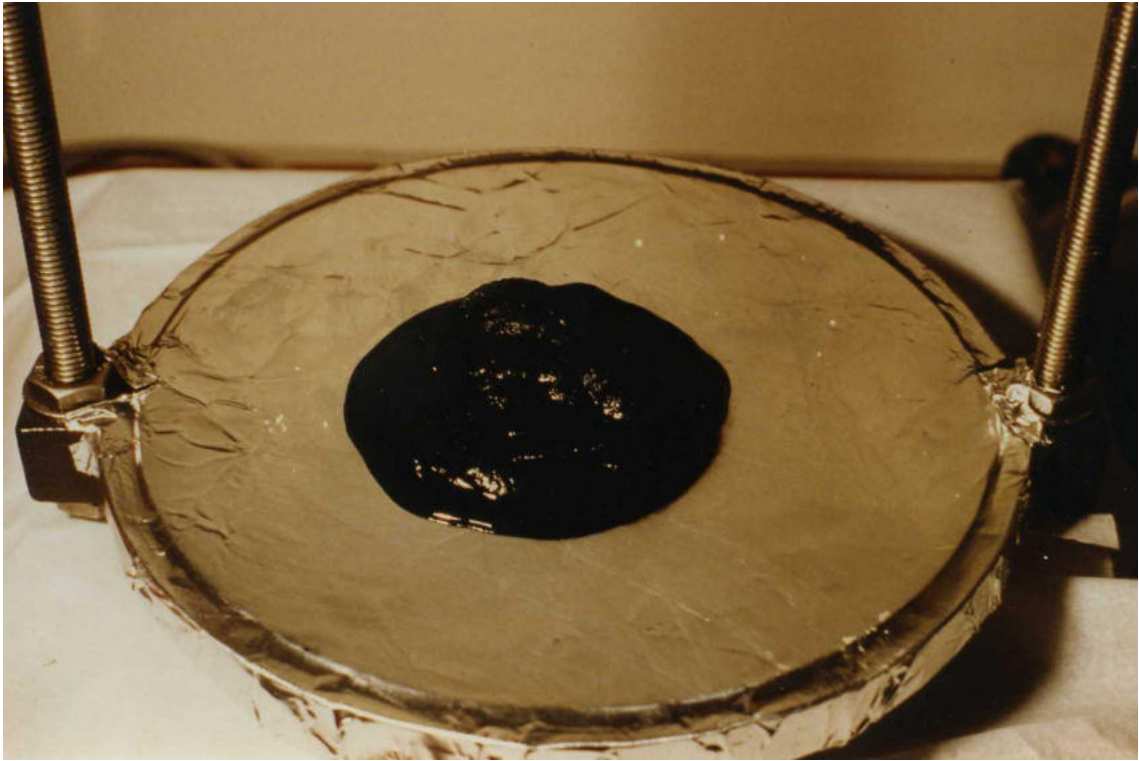
**Tabelle 15:** Mindestmengen der einzelnen Zuschlagstoffe und Zuschlagstoff-Kombinationen, die zur Herstellung nicht thixotroper Verfestigungsprodukte benötigt werden

Zuschlagstoff	Zuschlagstoffmindestmenge in Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% Verfestigungsprodukt
Weißkalkhydrat	60
Braunkohlestaub	65
Feinstkoks	65
Trockenbraunkohle	65
Trockenbraunkohle / Braunkohlestaub (80/20)	65
REA Flugasche I	70
Feinstkoks / Braunkohlestaub (80/20)	70
Braunkohlestaub / Weißkalkhydrat (90/10)	70
Braunkohlestaub / REA Flugasche II (90/10)	70
Trockenbraunkohle / Trinidad Asphalt I (80/20)	70
Weißfeinkalk	75
REA Flugasche II	75
Meliotonit / Weißkalkhydrat (75/25)	75
Trinidad Asphalt I*	75
Trinidad Asphalt I / Feinstkoks (80/20)	75
Rohbraunkohle / Braunkohlestaub (50/50)	75
Trinidad Asphalt I / Braunkohlestaub (80/20)	75
Hochofenmehl / REA Flugasche (50/50)	75
Trinidad Asphalt II	>75

\* siehe Bild 17



**Bild 15:** Verfestigungskörper mit 60 Gew.-% Braunkohlestaub vor Schütteln.



**Bild 16:** Verfestigungskörper mit 60 Gew.-% Braunkohlestaub nach Schütteln.



**Bild 17:** Verfestigungskörper mit 75 Gew.-% Trinidad Asphalt I nach Schütteln.

**Tabelle 16:** Auf den ursprünglichen Ölgehalt bezogener Ölaustritt bei dem Ölauspreßtest, thixotropes Verhalten beim Schütteln sowie Konsistenz (deskriptiv) ausgewählter Zuschlagstoffe bei steigenden Feststoffgehalten.

Zuschlagstoff Anteil [Gew.-%]	% Ölaustritt	Thixotropie	Konsistenz
<u>Braunkohlenstaub</u>			
60 %	5,7	stark	zäh, pastös, starker Ölaustritt
65 %	1,0	Keine	krümelig, trocken, schwach glänzend
70 %	0,6	Keine	krümelig, trocken
75 %	0,5	keine	krümelig, trocken
<u>Trinidad-Asphalt I</u>			
65 %	2,1	schwach	zäh, pastös, starker Ölaustritt
70 %	0,8	schwach	bröckelig, schwach glänzend
75 %	<0,1	keine	krümelig, trocken
<u>Trinidad-Asphalt I, 80 % + Braunkohlenstaub, 20 %</u>			
65 %	2,8	stark	weich, pastös, starker Ölaustritt
70 %	1,3	schwach	kompakte Masse, glänzend
75 %	<0,1	keine	krümelig, trocken
<u>Trinidad-Asphalt I, 80 % + Feinstkoks, 20 %</u>			
65 %	1,4	schwach	weich, pastös, starker Ölaustritt
70 %	1,0	schwach	bröckelig, glänzend
75 %	<0,1	keine	krümelig, trocken
<u>Rea-Flugasche I, Braunschweig</u>			
60 %	2,9	schwach	weich, glänzend, gering. Ölaustritt
65 %	1,7	schwach	weiche Masse, schwach glänzend
70 %	0,3	keine	pulvrig, krümelig, trocken
75 %	<0,1	keine	pulvrig, trocken
<u>Meliotonit, 75 % + Weißkalkhydrat 25 %</u>			
65 %	1,3	schwach	weiche Masse, glänzend
70 %	1,1	schwach	kompakte Masse, kein Ölaustritt
75 %	0,4	keine	krümelig, trocken
80 %	<0,1	keine	krümelig, trocken
<u>Weißfeinkalk</u>			
65 %	6,5	stark	sehr weich, starker Ölaustritt
70 %	2,4	schwach	weich, trocken
75 %	0,8	keine	krümelig, trocken
80 %	<0,1	keine	krümelig, trocken
<u>Weißkalkhydrat</u>			
60 %	0,4	keine	krümelig, trocken
65 %	0,3	keine	krümelig, trocken
70 %	<0,1	keine	krümelig, trocken
<u>Hochofenmehl 50 % + REA Flugasche, 50 %</u>			
70 %	2,7	schwach	weich, glänzend

Fortsetzung der Tabelle 16:

<u>REA Flugasche II, Wedel</u>			
65 %	2,4	Schwach	weich, glänzend
70 %	0,2	schwach	bröckelig, trocken
75 %	0,4	keine	krümelig, trocken
80 %	<0,1	keine	krümelig, trocken
<u>Braunkohlestaub, 90 % + Weißkalkhydrat 10 %</u>			
60 %	5,2	Stark	sehr weich, starker Ölaustritt
65 %	3,2	schwach	bröckelig, trocken
70 %	1,2	keine	krümelig, trocken
75 %	0,5	keine	krümelig, pulvrig, trocken
<u>Braunkohlestaub, 90 % + REA Flugasche II, 10 %</u>			
60 %	7,6	Stark	sehr weich, starker Ölaustritt
65 %	2,6	schwach	bröckelig, trocken
70 %	1,7	keine	pulvrig, trocken
75 %	1,6	keine	pulvrig, trocken
<u>Feinstkoks</u>			
60 %	>9,2	schwach	bröckelig, schwach glänzend
65 %	8,3	keine	bröckelig, trocken
70 %	2,5	keine	bröckelig, trocken
75 %	1,3	keine	bröckelig, trocken
<u>Trockenbraunkohle</u>			
60 %	7,3	schwach	bröckelig, trocken
65 %	5,1	keine	bröckelig, trocken
70 %	2,8	keine	bröckelig, trocken
75 %	1,1	keine	bröckelig, trocken
<u>Rohbraunkohle, 50 % + Braunkohlestaub, 0 5%</u>			
65 %	7,5	Stark	weich, Ölaustritt
70 %	2,8	schwach	krümelig, pulvrig, trocken
75 %	2,4	keine	krümelig, pulvrig, trocken
80 %	0,2	keine	pulvrig, trocken
<u>Trockenbraunkohle, 80 % + Braunkohlestaub, 20 %</u>			
65 %	5,3	keine	bröckelig, trocken
70 %	2,6	keine	krümelig, trocken
75 %	0,6	keine	krümelig, trocken
80 %	<0,1	keine	krümelig, trocken
<u>Trockenbraunkohle, 80 % + Trinidad Asphalt, 20 %</u>			
65 %	3,0	schwach	bröckelig, trocken
70 %	1,4	keine	bröckelig, trocken
75 %	0,6	keine	krümelig, trocken
80 %	<0,1	keine	krümelig, trocken
<u>Trinidad Asphalt II</u>			
83 %	2,0	schwach	Weich, starker Ölaustritt
85 %	1,2	schwach	bröckelig, trocken
90 %	<0,1	keine	pulvrig, trocken

### 5.1.3. Bodenmechanische Untersuchungen

Für die Untersuchungen zur mechanischen Festigkeit ausgewählter Verfestigungsprodukte wurden zwei Methoden aus dem Bereich der Klärschlammverfestigungstechnik und zwar der Laststempel- und der Laborflügelsondentest herangezogen.

#### 5.1.3.1. Probenvorbereitung

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, war es notwendig auch die Probenvorbereitung nach einer reproduzierbaren Methode durchzuführen.

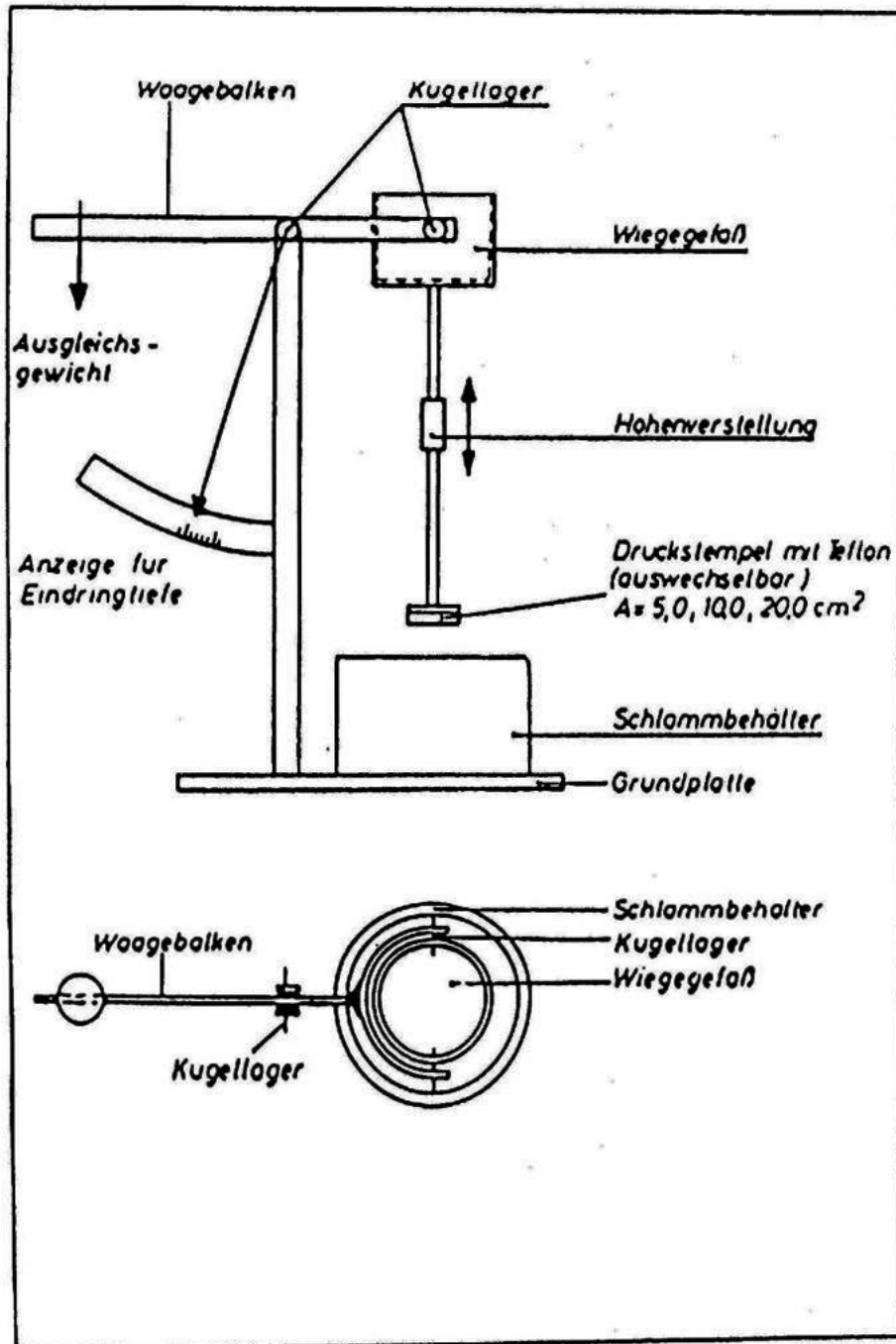
Die Verfestigungsmischungen wurden in vier Schichten in einen Proctorzylinder nach DIN 18127 mit Aufsatzring eingefüllt und jede Schicht mittels eines Proctorhammers ( $\dot{Y} = 50$  mm, Fallhöhe 30 cm), der 10 mal zentrisch auf eine runde Ausgleichsplatte fällt, verdichtet. Die Dicke der verdichteten Schicht sollte mindestens 30 mm betragen. Nach der Verdichtung der letzten Schicht wurde der Aufsatzring abgenommen und das überstehende Material abgeschnitten. Der fertige Prüfkörper wurde zunächst mit dem Laststempelgerät gemessen, dann wurde die gleiche Probe für die Messungen mit der Laborflügelsonde verwendet.

#### 5.1.3.2. Laststempeltest

Der Laststempeltest nach Gehrke [1978] dient der Ermittlung der Tragfähigkeit von Materialien, die ein wichtiges Kriterium für die Deponiefähigkeit ist. Der Laststempel (Bild 18) hat verschiedene austauschbare Stempel mit definierter Auflagefläche. Das Gewicht des jeweiligen Stempels wird mit Ausgleichsgewichten vor Versuchsbeginn ausbalanciert, damit beim senkrechten Aufsetzen des Stempels keine Auflast auf die Probe wirkt.

In den Versuchen wurde ein Stempel mit einem Durchmesser von 10 cm verwendet. Nach dem Aufsetzen des Stempels auf den Prüfkörper werden, je nach Konsistenz des zu untersuchenden Materials, Gewichte von 0,1 - 10 kg eingesetzt, die direkt auf den Stempel wirken. Nach jeweils 30 sec. Belastungszeit wird die Eindringtiefe an einer Skala, die mit dem Stempel verbunden ist, abgelesen. Trägt man die Eindringtiefe gegen die Belastung auf, erhält man Belastungskurven. Die Belastung, bei der der Stempel 4 mm tief in den Probekörper eindringt, wird als Tragfähigkeit des Materials definiert [Möller et al. 1984].

Es wurde die Tragfähigkeit der nach dem Ölauspreß-, Thixotropie- und Wasserschütteltest (Kap. 5.1.2.) ausgewählten Mischung (75 Gew.-% Trinidad Asphalt I / Braunkohlestaub (80/20) zur Verfestigung von 25 Gew.-% Öl), wiederum mit unterschiedlichen Schadstoffgehalten des Testöls (vgl. Kap. 5.1.1.), bestimmt. Nach Möller et al. [1984] sind mit dem Laststempel gemessene Tragfähigkeiten gut mit Flügelscherfestigkeiten korreliert: einer Scherfestigkeit von  $10,0 \pm 2,0$  KN/m<sup>2</sup> entspricht im statistischen Mittel einer Tragfähigkeit  $23,5 \pm 2,3$  KN/m<sup>2</sup>. Ausgehend von dem im



**Bild 18:** Laststempel zur Messung der Tragfähigkeit nach Gehrke [1978] und Möller et al. [1984].

folgenden Kapitel (Kap. 5.1.3.3.) angegebenen Scherfestigkeitsgrenzwert für die Ablagerung konditionierter Schlämme auf Deponien von 20 oder 25 KN/m<sup>2</sup>, entspricht dies also einer Tragfähigkeit von ca. 40-50 KN/m<sup>2</sup>. Die von uns an o.g. Testmischung gemessenen Tragfähigkeiten (Tabelle 17) liegen sämtlich unter diesem Grenzwert.

**Tabelle 17:** Tragfähigkeiten der Mischungsprodukte mit 75 Gew.-% Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20) und 25 Gew.-% der Öl/Schadstoffkomponente mit unterschiedlichen Schadstoffgehalten

Probe	Zusammensetzung des Testöls [Gew.-%]	Tragfähigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]
1.)	100% Öl	>0,85
2.)	85% Öl+10% H <sub>2</sub> O+5% Toluol	0,5-0,85
3.)	80% Öl+10% H <sub>2</sub> O+5% Toluol+5% DCM	0,43
4.)	65% Öl+10% H <sub>2</sub> O+5% Toluol+5% DCM+15% TCB	0,34

### 5.1.3.3. Laborflügelsondentest

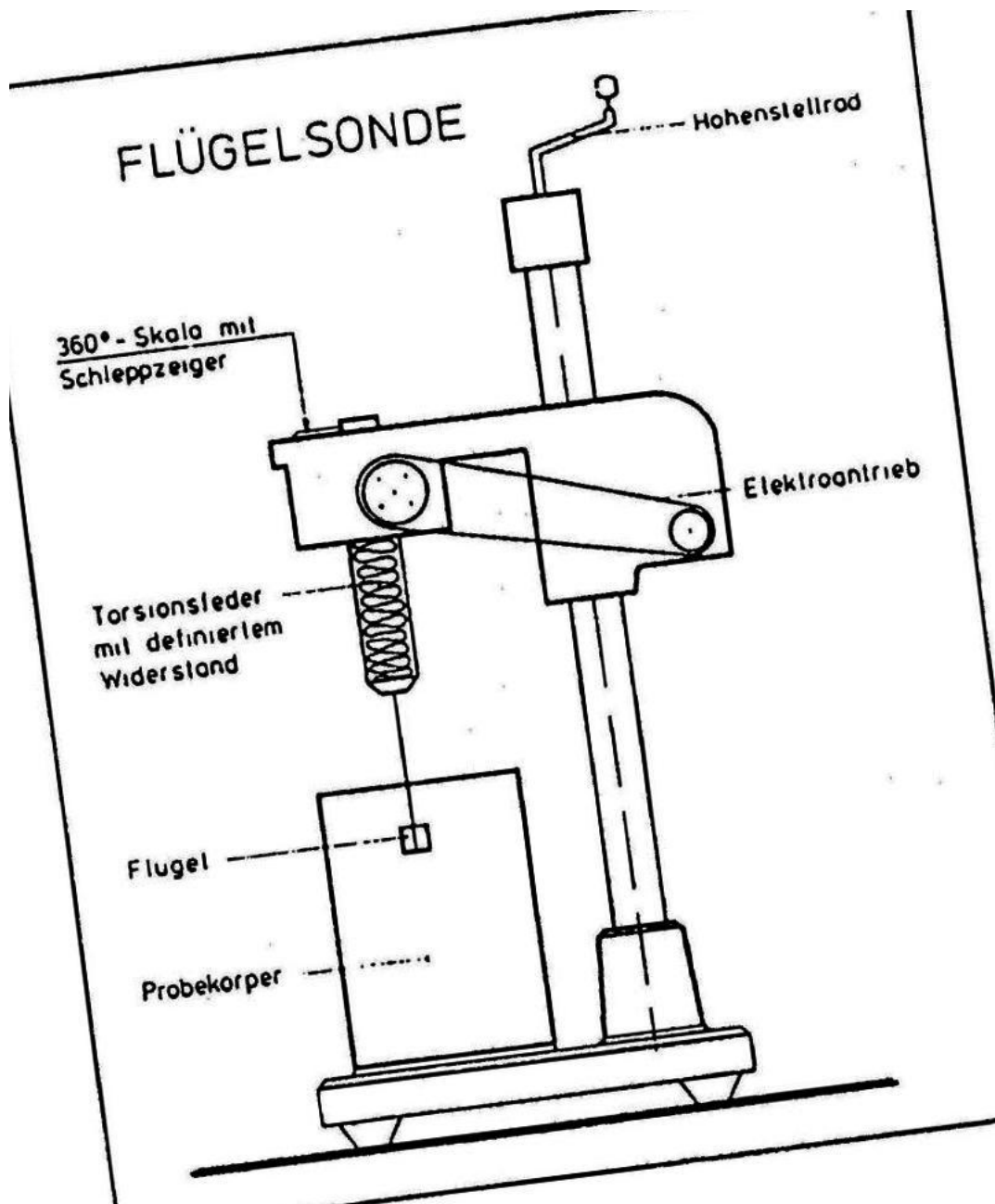
Mit der Laborflügelsonde wird der Scherwiederstand eines Materials als Maß für die Festigkeit gemäß DIN 4096 gemessen. Praktikabel sind Messungen dieser Art nur in weichen bis steifen Materialien, die keine faserigen Bestandteile enthalten. Bei der Laborflügelsonde (Bild 19) wird mittels eines Elektromotors der Flügel, der über eine Torsionsfeder mit der Anzeige verbunden ist, gedreht. Das Drehmoment vergrößert sich mit zunehmender Drehung der Sonde. Wenn die Probe abschert, wird der Drehwinkel und damit das in diesem Augenblick aufgewendete maximale Drehmoment auf der Anzeigeskala festgehalten. Das Drehmoment berechnet sich aus dem Drehwinkel und der Federkonstanten. Die Flügelscherfestigkeit wird aus dem Drehmoment beim Abscheren des Prüfkörpers und den vorgegebenen geometrischen Daten des Flügels ermittelt.

Die Scherfestigkeiten wurden an Produkten der Verfestigungsmischung gemessen, die bereits auch dem Laststempeltest unterzogen wurde (Kap. 5.1.3.2.): 75 Gew.-% Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20) zur Verfestigung von 25 Gew.-% Testöl mit unterschiedlichen Schadstoffgehalten.

Es wurden vier verschiedene Stellen an der Oberfläche der Probe sowie in ca. 5 cm Tiefe pro Probekörper gemessen und die Mittelwerte errechnet (Tabelle 18).

**Tabelle 18:** Flügelscherfestigkeiten der Mischungsprodukte mit 75 Gew.-% Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20) und 25 Gew.-% der Öl/Schadstoffkomponente mit unterschiedlichen Schadstoffgehalten

Probe	Zusammensetzung des Testöls [Gew.-%]	Flügelscherfestigkeiten [N/mm <sup>2</sup> ]
1.)	100% Öl	>0,85
2.)	85% Öl+10% H <sub>2</sub> O+5% Toluol	0,5-0,85
3.)	80% Öl+10% H <sub>2</sub> O+5% Toluol+5% DCM	0,43
4.)	65% Öl+10% H <sub>2</sub> O+5% Toluol+5% DCM+15% TCB	0,34



**Bild 19:** Laborflügelsonde für Scherfestigkeitsmessungen nach Möller et al. [1984]

Der Mindestwert der Scherfestigkeit für die Standsicherheit von Deponien liegt deutlich unter den gemessenen Werten bei 20 KN/m<sup>2</sup> [Loll, 1989] bzw. 25 KN/m<sup>2</sup> [Anonym, 1989].

Die Ergebnisse beider Festigkeitstests zeigen, daß Verfestigungsprodukte, bestehend aus 25 Gew.-% Testöl + 75 Gew.-% Zuschlagstoff (**Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20)**), die bodenmechanischen Anforderungen für die Deponierbarkeit erfüllen. Unterschiedliche Schadstoffgehalte haben bei unverändertem Zuschlagstoff/Testöl-Verhältnis nur einen geringen Einfluß auf die bodenmechanischen Eigenschaften der Verfestigungsprodukte.

## 5.2. Tests zur Stabilisierung/Immobilisierung

Die folgenden Tests sollten prüfen, in wie weit durch die Verfestigung eine Einbindung des Öls bzw. der Schadstoffe erfolgte. Dabei müssen die verschiedenen potentiellen Emissionen sowohl staub- und gasförmiger Art über die Luft, als auch in Form gelöster oder partikulärer Verbindungen über die Hydrosphäre in entsprechenden Testverfahren berücksichtigt werden. Das Ziel ist mit möglichst geringem verfahrenstechnischen und instrumentellen Aufwand Aussagen über das Verhalten der Schadstoffe - möglichst auch für mittel- und langfristige Zeiträume - machen zu können.

### 5.2.1. Wasserschütteltest

Der Wasserschütteltest wurde durchgeführt, um das Verhalten der Verfestigungsprodukte im Kontakt mit Wasser zu untersuchen. Jeweils 5-10 g Verfestigungsprodukt (Grundöl + Zuschlagstoff) wurden in einem Zentrifugenglas mit 10 bis 20 ml destilliertem Wasser im Verhältnis 1:2 versetzt und 10 sec auf einem Vibrationsschüttler aufgeschüttelt. Anschließend wurden die Proben 24 Stunden im Flügelrotationsschüttler schonend bewegt und nach einem Tag Ruhezeit auf Ölaustritt und Auftrennung in mehrere Phasen untersucht.

Der Test mit Verfestigungsprodukten von **Zuschlagstoffen bzw. Zuschlagstoffgemischen ohne Zugabe von Wasser** (Kap. 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3) zeigte, daß die mit anorganischen Materialien verfestigten Produkte im Wasser zerfallen (Bild 20).



**Bild 20:** Wasserschütteltest an Verfestigungsprodukten mit anorganischen Zuschlagstoffen, von links nach rechts: Portlandzement, Kreidekalk, Weißfeinkalk, Gips, Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50). Aus allen Proben tritt Öl aus, besonders gut ist der Ölfilm auf den Proben mit Portlandzement (1) und Gips (4) zu erkennen.

In Bild 20 ist insbesondere bei der Verfestigungsmischung mit Gips (4) deutlich zu erkennen, daß sich das Öl vom Zuschlagstoff getrennt hat. Es bildeten sich die Phasen Wasser, Feststoff, Öl und/oder Ölteilchenemulsion. Das Öl konnte von den anorganischen Zuschlagstoffen nicht festgehalten werden und schwamm als dicker Ölfilm von 1-4 mm auf dem Wasser. Auch Produkte mit überwiegend organischen und geringen anorganischen Zuschlägen gaben große Mengen Öl frei.

Im Gegensatz dazu banden Mischungen mit nur organischen Zuschlägen das Öl deutlich besser ein (Bild 21). Die Proben bildeten im Wasser eine zusammenhängende Masse (einen oder mehrere Klumpen). Besonders gut waren Mischungen mit einem Gehalt von > 50 Gew.-% Braunkohlestaub oder Trinidad-Asphalt I sowie die Mischungen mit Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20) und Trinidad Asphalt I/Feinstkoks (75 Gew.-% Zuschlagstoffanteil). Bei solchen Mischungen konnte ein Ölaustritt entweder gar nicht beobachtet werden oder es bildeten sich dünne, gerade noch erkennbare Ölfilme auf dem Wasser. Ein dünner Ölfilm war auf Proben erkennbar, die mindestens 50 Gew.-% grobkörnige, organische Zuschlagstoffe wie Feinstkoks, Trockenbraunkohle oder Rohbraunkohle enthielten. Es traten jedoch im Vergleich zu anorganischen Produkten nur geringe Mengen Öl aus. Als einzige Ausnahme verhielt sich Rohbraunkohle - als alleiniger Zuschlagstoff - wie ein anorganischer Feststoff, d.h. mit Wasser erfolgte eine Auftrennung der Phasen.



**Bild 21:** Wasserschütteltest an Verfestigungsprodukten mit organischen Zuschlagstoffen und Zuschlagstoffkombinationen, Zuschlagstoffe von links nach rechts: Trinidad Asphalt II, Feinstkoks, Trockenbraunkohle/Braunkohlestaub (80/20), Feinstkoks/Braunkohlestaub (50/50), Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20). Es tritt kaum Öl aus.

Bei dem Wasserschütteltest von Verfestigungsprodukten **anorganischer Bindemittel und zwar Portlandzement, Heidelberger Schnellzement, Gips und Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50) unter Zugabe von Wasser** (Bindemittel/Wasser-Verhältniss 2:1) zur Verfestigung von 20 Gew.-% Öl (Kap. 4.2.4) gaben alle Proben, sobald sie in Wasser getaucht wurden, das Öl nahezu vollständig frei. Dies läßt darauf schließen, daß das Öl, trotz hydraulischer Reaktionen, die zur Erhärtung der Verfestigungsmischungen durch Mineralneubildung führten, nicht fest eingebunden werden konnte. Es ist anzunehmen, daß das Öl in ein kommunizierendes Porensystem eingelagert wurde, so daß es beim Eintauchen des Verfestigungsproduktes in Wasser nicht nur aus den Randporen sondern über das Porensystem auch aus dem Inneren des Körpers austritt. Eine feste, dauerhafte Einbindung des Öls durch Einlagerung in geschlossene Poren oder in Zwickelräume, die von neugebildeten Mineralen versperrt werden, konnte trotz guter Aufnahme des Öls und Aushärtung der Proben also nicht erreicht werden.

Bei den Tests **unter Zusatz von Wasser und Tensiden mit Verfestigungsprodukten anorganischer Zuschlagstoffe (Portlandzement, Heidelberger Schnellzement, Hochofenmehl/Gips (50/50), REA Flugasche I, Gips)** (Bindemittel/Wasser-Verhältnis 2:1, Verfestigung von 20 Gew.-% Öl); Kap. 4.2.5) traten unabhängig von der Art des Tensides aus allen Proben große Mengen Öl aus. Zusätzlich konnten Ausflockungen im Wasser beobachtet werden, die auf die



**Bild 22:** Ölaustritt aus Verfestigungsprodukten mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Tensiden in Wasser; auf der Wasseroberfläche sind deutlich Öltröpfchen zu erkennen. Im Vordergrund von links nach rechts: Portlandzement, Heidelberger Schnellzement, Gips; im Hintergrund REA Flugasche I, Hochofenmehl/Gips (50/50).

Emulgatoren zurückzuführen sind (Bild 22). Der Zusatz der Emulgatoren ermöglicht zwar eine reproduzierbare homogene Verfestigung des Öls mit anorganischen Bindemitteln, das Öl wird jedoch trotz feiner Verteilung im Verfestigungsprodukt nicht fest eingebunden. Es wird stattdessen ebenfalls in ein kommunizierendes Porensystem eingelagert und tritt beim Kontakt des Verfestigungsproduktes mit Wasser fast vollständig aus.

Verfestigungsprodukte von **Zuschlagstoffen in Kombination mit anionischer Bitumenemulsion** (50 Gew.-% Zuschlagstoff, 17 Gew.-% Bitumenemulsion zur Verfestigung von 33 Gew.-% Öl; Kap. 4.2.6.) wurden ebenfalls diesem Test unterzogen.

Die Durchführung und Auswertung des Wasserschütteltests stieß auf Schwierigkeiten, da viele Verfestigungsprodukte weich und pastös waren und der Zusatz der anionischen Bitumenemulsion nur in wenigen Fällen zu stichfesten oder krümeligtrockenen Massen führte. Beim Schütteln der weichen Verfestigungsprodukte in Wasser setzte sich die Bitumen/Feststoff-Masse am Rand des Zentrifugenglases ab und verklebte ihn, so daß eine makroskopische Beurteilung des Ölaustritts stark erschwert oder unmöglich war.

Verfestigungsprodukte mit überwiegend feinkörnigen, organischen Zuschlagstoffanteilen bildeten beim Schütteln Klumpen, und es trat nur wenig Öl aus. Im Gegensatz dazu trat aus Verfestigungsmischungen mit grobkörnigen organischen Zuschlagstoffen mehr Öl aus und das Feststoff/Bitumen-Gemisch lagerte sich am Glasrand ab. Es kam nur in wenigen Fällen zur Klumpenbildung. Gleiches gilt auch aufgrund der weichen Konsistenz für Verfestigungsprodukte mit anorganischen Zuschlagstoffen. Die einzigen Ausnahmen bildeten Verfestigungsprodukte mit Weißfeinkalk und Weißkalkhydrat. Die durch die Bitumenemulsion verklebten Feststoffteilchen behielten auch im Wasser ihre krümelige Konsistenz, und im Vergleich zu anderen anorganischen Verfestigungsprodukten trat weniger Öl aus.

Bei den **Verfestigungsprodukten mit Rotschlamm** unter Zusatz von anionischer Bitumenemulsionen, Wasser und Weißfeinkalk (Kap. 4.2.6.) wurden die besten Ergebnisse bei Mischungen mit 7 Gew.-% Weißfeinkalk und 7 Gew.-% oder 25 Gew.-% Bitumenemulsion erzielt; es trat kaum Öl aus. Ein Unterschied im Öleinbindungsvermögen war nicht festzustellen, so daß 7 Gew.-% Bitumenemulsion ausreichen und eine Erhöhung auf 25 Gew.-% unnötig ist. Eine Erhöhung des Weißfeinkalk-Anteiles führte zu einem stärkeren Ölaustritt, es bildeten sich Ölschlieren auf der Wasseroberfläche.

Auch die Produkte der Versuchsreihe unter Zusatz von **kationischer Bitumenemulsion und Wasser, in der anorganische Bindemittel (Portlandzement, Heidelberger Schnellzement, Hochofenmehl/ Gips (50/50), Gips, Weißfeinkalk, Rotschlamm, Rotschlamm + 5% Weißfeinkalk)** zur Verfestigung von 20 Gew.-% Öl eingesetzt wurden (Kap. 4.2.7), wurden dem Wasserschütteltest unterzogen.

Alle Proben, die nur 0,07 Gew.-% **kationische Bitumenemulsion** enthielten, zerfielen teilweise oder vollständig in Wasser, und es bildeten sich bis zu 1 mm dicke, geschlossene Ölfilme auf den

Proben. Bei einem Anteil von 0,7 Gew.-% kationischer Bitumenemulsion traten geringere Mengen an Öl aus, es waren jedoch auf allen Proben Ölfilme vorhanden. Erst bei Erhöhung des Bitumenzusatzes auf 7 Gew.-% konnte eine deutliche Verbesserung erzielt werden. Es bildeten sich beim Schütteln kompakte Massen, die kaum Öl freigaben.

Aus Verfestigungsprodukten mit Portlandzement und Heidelberger Schnellzement trat am wenigsten Öl aus, es bildeten sich kaum erkennbare Öl-Schlieren auf der Probe und am Zentrifugenglasrand. Die einzige Ausnahme bildete die Probe mit Rotschlamm + 5 % Weißfeinkalk. Sie zerfiel und es bildeten sich Öltröpfchen an der Wasseroberfläche.

### 5.2.2. Elutionstests

Für einen Großteil der Schadstoffe ist primär der Transportweg über die Lösungsphase von Bedeutung. Die Entwicklung von Tests, die das Auslaugverhalten schadstoffhaltiger Feststoffe beschreiben, nimmt daher einen breiten Raum im Bereich der Testverfahren für Verfestigungsprodukte ein. Die Anforderungen, die an Elutionstests zu stellen sind, werden von Stegmann [1979], Ham et al. [1979] und van der Sloot et al. [1984] formuliert: folgende Informationen sollten ermittelt werden:

- maximale Schadstoffkonzentration in der Lösungsphase,
- kontrollierende Faktoren für die Mobilisation der einzelnen Schadstoffe und damit für die Konzentrationen in der Lösung,
- zeitlicher Ablauf (Kinetik) der Schadstoffemission,
- Auswirkungen von Änderungen der physikalischen und chemischen Bedingungen auf die Freisetzung und den Transport der Schadstoffe,
- freisetzbare Gesamtschadstoffmenge,
- Zeiträume, in denen mit einer Freisetzung von Schadstoffen gerechnet werden muß.

Zusätzlich sollten Auslaugtests auf verschiedenste Feststoffe (lockergesteinsähnlich bis monolithisch) anwendbar sein und die Deponiebedingungen berücksichtigen. Entsprechend übertragbar sollten die Ergebnisse auch sein. Andererseits muß der Auslaugtest auch gewisse "Zeitraffereffekte" bzw. den sogenannten schlimmsten Fall ("worst case") beinhalten, um bei Prognosen auf der sicheren Seite zu sein [US EPA 1982].

Die notwendige Reproduzierbarkeit erfordert eine gewisse Standardisierung der Testverfahren. Standardisierte Testverfahren müssen dann allerdings so flexibel sein, daß sich die Testbedingungen nach der Art der Feststoffe und den spezifischen, zu erwartenden Umweltsituation (z.B. Deponiebedingungen, Anforderungen an Verfestigungsprodukte bei Verwendung als Wirtschaftsgut etc.) richten. Unter diesen Bedingungen kann kein "einfacher Routinetest"

allein in der Lage sein, den Anforderungen standzuhalten. Selbst aufwendige Verfahren können die voraussichtlichen Umwelteinflüsse, denen die Abfallmaterialien ausgesetzt sein werden, lediglich annäherungsweise simulieren. Dann wären für jedes Material intensive Studien der Auslaugbarkeit vorzunehmen, die sowohl die Schadstofffreisetzung als auch den Schadstofftransport berücksichtigen. Insofern steht der geforderten Praktikabilität und Einfachheit eines Routinetests auf der einen Seite die Notwendigkeit eines erheblichen arbeitstechnischen und kostenmäßigen Aufwandes, der vor allem für Prognosen des längerfristigen Schadstoffaustragungspotentials unumgänglich scheint, auf der anderen Seite gegenüber.

#### 5.2.2.1. Für die Freisetzung der Schadstoffe relevante Faktoren

Einen Überblick über relevante chemische, physikalische und biologische Faktoren in Abhängigkeit zu den Schadstoffen (Schwermetalle oder organische Schadstoffe) geben u.a. Ham et al. [1979], van der Sloot et al. [1987] und van der Sloot & de Groot [1988].

Unter den **chemischen Faktoren** spielt die Zusammensetzung des Auslaugmediums eine Hauptrolle. Dazu gehört der Gehalt an Salzen oder organischen Verbindungen als potentielle Komplexliganden, sowie die Ionenkonzentration. Ebenso beeinflussen die Eh/pH-Verhältnisse die Mobilisierung von Schadstoffen. Das pH des Auslaugmilieus, das neben dem pH der Auslauglösung auch von der Pufferkapazität des Abfallmaterials bestimmt wird, hat bezüglich der Mobilisierung von Schwermetallen den stärksten Einfluß. Bezogen auf das Abfallmaterial wird die Schadstofffreisetzung in großem Maße von den Bindungsformen der Schadstoffe bestimmt, dh. davon, ob die Schadstoffe beispielsweise an Oberflächen sorbiert oder in kristalline Phasen wie z.B. Sulfiden oder Silikaten eingebaut vorliegen. Eine Auftrennung in verschieden stark lösliche Fraktionen erfolgt für Schwermetalle durch die sequentielle Extraktion (Kap. 5.2.2.4.). Chemische Wechselwirkungen zwischen Auslaugflüssigkeit und Feststoff sowohl in den Poren als auch an der Feststoffoberfläche können ebenfalls Einfluß auf die Schadstofffreisetzung haben, indem sorbierte oder gefällte Schadstoffe durch den Kontakt zur Auslaugflüssigkeit desorbiert bzw. aufgelöst werden. Außerdem ist die Reaktionskinetik von Bedeutung, die beispielsweise - u.a. abhängig von der Temperatur - die Freisetzung sorbierter Schadstoffe in die Lösung bestimmt.

An **physikalischen Faktoren** sind vor allem das Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis (solid/liquid = S/L) und die Dauer des Kontaktes zwischen Abfall und Auslaugmedium von Bedeutung. Da die Wirkung eines angreifenden Auslaugmediums immer auch von der Angriffsfläche abhängt, sind neben der spezifischen Oberfläche des Abfalls, der Porosität und der Porenstruktur auch die Haltbarkeit des Materials gegenüber mechanischer Belastung und Verwitterung (Frost, Feuchtigkeit) zu berücksichtigen, die eine Zerkleinerung und damit Oberflächenvergrößerung bewirken können. Die Temperatur hat auch für die Geschwindigkeit der ablaufenden chemischen Reaktionen eine Bedeutung (Kinetik).

Bei den **biologischen Faktoren** spielen bezüglich organischer Schadstoffe biochemische Abbauprozesse eine wichtige Rolle. Aber auch für schwermetallhaltige Abfälle können biologische Faktoren in Form von Bewuchs (z.B. durch bohrende Organismen) oder biologischer Aktivität und damit ausgelösten Milieuveränderungen (pH, Redoxspannung) mobilisierend wirken. Hinzu kommt eine potentielle Verstopfung der Poren durch biologische Substanzen, die Auswirkungen auf den Schadstofftransport hat.

#### 5.2.2.2. Mechanismen des Schadstofftransportes

Nach erfolgter Mobilisierung können Schadstoffe, sofern sie in gelöster Form vorliegen, innerhalb der flüssigen Phase transportiert werden oder in die Gasphase übertreten. Für nicht- bzw. schwerflüchtige Stoffe setzt sich der Transport innerhalb einer flüssigen Phase zusammen aus der Konvektion, der Dispersion und der Diffusion.

Unter der Konvektion versteht man die passive Bewegung von gelösten Teilchen mit der sich bewegenden flüssigen Phase. Innerhalb eines porösen Feststoffes ist eine gewisse Permeabilität für die Wasserbewegung und damit auch für die Konvektion Voraussetzung.

Die Diffusion ist von der Wasserbewegung unabhängig und umfaßt den durch die molekulare Wärmebewegung (Brownsche Molekularbewegung) hervorgerufenen Ortswechsel von Molekülen, Atomen und Ionen (vgl. Kap. 5.2.2.7.1.) Dadurch erfolgt der Ausgleich eines Konzentrationsgefälles. Nach dem Fick'schen Diffusionsgesetz ergibt sich der diffusive Massenfluß ( $f_{Dif}$ ) aus:

$$f_{Dif} = - d_o * i_c.$$

$f_{Dif}$  diffusiver Massenfluß der gelösten Wasserinhaltsstoffe im freien Flüssigkeitsraum [ $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$ ]  
 $d_o$  Diffusionskoeffizient im freien Flüssigkeitsraum [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]  
 $i_c$  Konzentrationsgradient senkrecht zur gedachten Einheitsgrenzfläche [ $\text{kg}/\text{m}^3 \text{ m}$ ].

Der Diffusionskoeffizient ist abhängig von der Teilchengröße, der Temperatur und Viskosität des flüssigen Mediums. In einem porösen Medium ist gegenüber der Diffusion im freien Flüssigkeitsraum eine zusätzliche Behinderung zu verzeichnen, die als Impedanzfaktor zusammengefaßt wird (Kap. 5.2.2.7.1.). Dieser Impedanzfaktor ist u.a. abhängig von der Größe der Porenradien, der Tortuosität (Umfwegfaktor) und den Wechselwirkungen zwischen Feststoff und gelösten Teilchen (Sorptions/Desorption, Fällung/ Lösung).

Die Dispersion, unter der man die Verteilung bzw. Vermischung von gelösten Stoffen in bewegtem Wasser versteht, ist ebenso von der Strömung der fluiden Phase abhängig, wie die Konvektion. Hervorgerufen wird diese Verteilung durch unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten einzelner Wasservolumina. Unter dem Begriff hydrodynamische Dispersion werden die Dispersion und Diffusion zusammengefaßt.

Ein Übertritt von der flüssigen in die Gasphase, der insbesondere für leichtflüchtige organische Schadstoffe von großer Bedeutung ist, kann im Rahmen von Elutionsverfahren nur dann erfaßt werden, wenn die Auslaugung in geschlossenen Behältern stattfindet. Dann stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem im flüssigen und im gasförmigen Medium gelösten Schadstoffanteil entsprechend der Henry-Konstanten ein.

### 5.2.2.3. Testspezifische Faktoren

Im Rahmen eines Elutionstests müssen bestimmte testspezifische Faktoren definiert werden, die für den Auslaugprozeß von entscheidender Bedeutung sind [Stegmann 1979; US EPA 1982; van der Sloot et al. 1987]

Bezüglich des Feststoffes ist vor allem die Probenvorbereitung von Bedeutung und zwar hinsichtlich der Korngröße und der damit angreifbaren Oberfläche. Im allgemeinen ist davon auszugehen, daß sehr feinkörnige Materialien eine größere Angriffsfläche bieten und die Geschwindigkeit bis zum Erreichen von Gleichgewichtsbedingungen zwischen Feststoff und Flüssigkeit verringern [Coté et al. 1986]. Die Elution von verschiedenen Verfestigungsprodukten unterschiedlicher Korngröße ergab allerdings keine Tendenz zu erhöhter Schadstoffauslaugung bei stärkerer Zerkleinerung [Anonym 1986b]. Bishop [1988] fand für zementverfestigte Produkte sogar eine Abnahme der Metallauslaugung, die er mit verstärkter Sorption infolge größerer Oberflächen erklärt. Beim Test von Verfestigungsprodukten wird in der Regel ein Körper bzw. Monolith bestimmter Ausmaße eluiert. Van der Sloot & Wijkstra [1984] halten zusätzlich auch die Auslaugung von zerkleinertem Material für notwendig, um so Informationen über Langzeiteffekte im Falle der Zerstörung z.B. durch Verwitterung zu erhalten.

Die Zusammensetzung der Auslaugflüssigkeit wird in der Regel lediglich nach der Deponiesituation und nicht schadstoffspezifisch ausgewählt. So empfehlen Ham et al. [1979] für den Fall der Ablagerung auf einer Monodeponie destilliertes Wasser oder synthetisches Regenwasser (saures Medium) zu verwenden, während ein synthetisches Sickerwasser die Ablagerung auf einer Hausmülldeponie repräsentieren soll. Die Sickerwasserrezeptur orientiert sich dabei an dem Sickerwasser einer jungen anaeroben Hausmülldeponie, die sich in der sauren Phase befindet, um den "worst case" zu erfassen. Außerdem kommen als Auslaugmedium diverse andere Flüssigkeiten wie z.B. mit CO<sub>2</sub> gesättigtes Wasser oder Essigsäure zum Einsatz (Kap. 5.2.2.4.).

Auch das Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis (S/L) bzw. die Durchflußgeschwindigkeit bei Säulentests muß als wichtiger testspezifischer Faktor genannt werden. Das S/L-Verhältnis repräsentiert dabei eine relative Zeitskala [van der Sloot et al. 1984]. Je kleiner das S/L-Verhältnis gewählt wird, desto stärker ist die Auslaugung in Abhängigkeit zur Schadstofflöslichkeit. Zu beachten ist, daß das S/L-Verhältnis nicht zu groß sein darf, um durch zu geringe Lösungskonzentrationen bedingte analytische Probleme zu vermeiden.

Die Dauer der Auslaugung im Falle von Flaschentests wird neben den Schadstoffeigenschaften auch vom S/L-Verhältnis diktiert. Die Elution sollte zumindest solange dauern, bis die Gleichgewichtseinstellung zwischen Feststoff und Lösung erfolgt ist. Bei dynamischen Flaschentests und Sättigungstests ist die Anzahl der Auslaugungsschritte von Bedeutung. Sehr verschieden gehandhabt wird die Art des Kontaktes zwischen Feststoff und Flüssigkeit, wobei neben dem Stillstand wie z.B. beim Stand- oder Diffusionstest diverse Möglichkeiten des Schüttelns z.B. per Hand, Überkopfdrehen, Rotieren, Vibrieren etc. zur Anwendung kommen. Eine Probenzerstörung sollte möglichst (im Diffusionstest unbedingt) vermieden werden.

Für die Feststoff/Flüssigkeitstrennung existieren ebenfalls die verschiedensten Methoden wie z.B. Filtration, Sedimentation, Zentrifugation usw.. Als Temperatur, bei der die Testprozedur stattfindet, wird der Praktikabilität halber in der Regel Zimmertemperatur angesetzt.

#### 5.2.2.4. Elutionsverfahren im Überblick

Entsprechend der diversen Anforderungen existiert bereits eine Fülle von Elutionsverfahren, die grundsätzlich folgendermaßen systematisiert werden können [McLellan & Cote 1989]:

##### 1) Statische Tests (Gleichgewichtstests):

- Schütteltest
- Standtest
- Sequentielle Extraktion

##### 2) Dynamische Tests (Lösungserneuerung):

- Flaschentest (batch-test)
  - a) geschüttelt
  - b) nicht geschüttelt (Diffusionstest)
- Säulentest/ Lysimetertest

##### 3) Sonstige Tests:

- Soxhlet-Extraktion
- Sättigungstest (Feststofferneuerung)

Innerhalb der großen Anzahl an Auslaugverfahren, die unter den Begriff "Elutionstest" fallen, befinden sich sowohl Tests, die zur Untersuchung der Stabilisierung/Immobilisierung dienen, als auch Verfahren, die Informationen über Mechanismen der Einbindung liefern (z.B. sequentielle Extraktion). Eine strikte Trennung ist hier nicht durchzuführen und wäre auch nicht sinnvoll, da Elutionstests, die Einbindungsmechanismen untersuchen gleichzeitig auch Aussagen über die Stabilisierung/Immobilisierung machen.

Während bei den **statischen Tests**, die - die sequentielle Extraktion ausgenommen - nach der Art des Kontaktes in Schüttel- und Standtests untergliedert werden, eine Gleichgewichtseinstellung

zwischen Feststoff und Lösung erfolgt, liefert ein **dynamischer Test** durch mehrmalige bzw. kontinuierliche Erneuerung der Flüssigkeit Informationen über die maximal auslaugbare Schadstoffmenge und den zeitlichen Verlauf der Auslaugung. Diffusionstests an einem Probekörper kommen vor allem bei der Untersuchung von Verfestigungsprodukten zum Einsatz, da deren Elution bei Integrität des Körpers in erster Linie diffusionskontrolliert ist [van der Sloot & Wijkstra 1984].

Im Vergleich zu den **Flaschentests** haben die **Säulentests** den Vorteil einer "realistischeren Simulierung von Deponieverhältnissen" [Jackson et al. 1984]. Dem steht aber entgegen, daß durch Wandeffekte und Ausbildung bevorzugter Sickerwege die Reproduzierbarkeit von Säulentests zu wünschen übrig läßt [Stegmann 1979]. Außerdem müssen in Abhängigkeit zum untersuchten Material z.T. sehr lange Zeiträume für den Test angesetzt werden, eventuell kann sich das Material sogar dicht setzen [Anonym 1986b]. Lysimetertests können bei Anwendung über längere Zeiträume auch mikrobielle Umsetzungen und Einflüsse erfassen [Hühnert 1986].

Die **sequentielle Extraktion** dient zur Bestimmung der Schwermetallbindungsanteile in Feststoffen. Förstner & Calmano [1982] schlagen für kontaminierte Feststoffe folgende nach Tessier et al. [1979] modifizierte sechsstufige Sequenz vor:

#### 1. Austauschbare Kationen

1 M Ammoniumacetat, pH 7, Feststoff/Lösung 1:20, Schüttelzeit 2h;

#### 2. Karbonate

1 M Natriumacetat, pH 5, Feststoff/Lösung 1:20, Schüttelzeit 5h;

#### 3. Leicht reduzierbare Phasen (z.B. Manganoxide)

0,1 M Hydroxylammoniumchlorid + HNO<sub>3</sub>, pH 2, Feststoff/Lösung 1:100, Schüttelzeit 12h;

#### 4. Mäßig reduzierbare Phasen (z.B. amorphe Eisenoxide)

0,2 M Ammoniumoxalat + 0,2 M Oxalsäure, pH 3, Feststoff/Lösung 1:100, Schüttelzeit 24h;

#### 5. Organische Substanzen und Sulfide

30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub>, pH 2, bei 85 °C, extrahiert mit 1 M Ammoniumacetat, Feststoff/Lösung 1:100, Schüttelzeit 12h;

#### 6. Residualfraktion (z.B. silikatische Komponenten)

Behandlung mit heißen, konzentrierten Säuren (z.B. HF/HClO<sub>4</sub>).

Bei der **Soxhlet-Extraktion** handelt es sich um ein Verfahren, bei dem die maximal aus einer Abfallprobe auslaugbare Schadstoffmenge ermittelt wird. Das Eluat wird durch Erhitzen verdampft, kondensiert anschliessend wieder als reines Lösungsmittel und wird dann der Probe erneut zugeführt. Leichterflüchtige Bestandteile des Abfalls werden bei diesem Verfahren ausgetrieben.

Der **Sättigungstest** ermittelt durch Erneuerung des Feststoffes die Sättigungskonzentration der Auslaugflüssigkeit.

Einen ersten Überblick über existierende Auslaugverfahren geben 1978 Lowenbach und 1979 Stegmann. Weitere Entwicklungen orientieren sich jeweils an bestimmten Abfallarten und Ablagerungsverhältnissen. Eine gewisse Vereinheitlichung hat erst in jüngerer Zeit durch intensive vergleichende Untersuchungen, gefördert durch die amerikanische Umweltbehörde, stattgefunden.

Ham et al. [1979] entwickelten im Auftrag der US EPA den sogenannten Wisconsin-Test (auch Kaskadenschütteltest, "Standard leaching test") für Abfälle, die auf Hausmülldeponien zur Ablagerung kommen. Innerhalb dieses Verfahrens wird der zu prüfende Abfall sowohl einem dynamischen Flaschentest als auch einem Sättigungstest unterzogen. Als Auslaugflüssigkeit kam unter anderem auch ein zu diesem Zweck entwickeltes synthetisches Sickerwasser aus einer Mischung von Natriumacetat, Essigsäure, Glyzin, Pyrogallol und Eisensulfat zum Einsatz, das das Sickerwasser einer jungen anaeroben Deponie (saure Phase) simulieren sollte. Die Instabilität, zu große Komplexierungskapazität und starke Toxizität dieser Sickerwasserrezeptur führte allerdings dazu, daß die US EPA diesen Test nicht akzeptierte. Stattdessen wurde seit 1980 von der US EPA der Toxizitätsauslaugtest (EP-Test nach "extraction procedure") [Francis et al. 1988] vorgeschrieben, bei dem der Abfall innerhalb eines statischen Schütteltests mit Essigsäure bei pH 5 ausgelaugt wurde. Die Probe konnte nur als monolithischer Körper ausgelaugt werden, wenn sie zuvor einer Festigkeitsprüfung standgehalten hatte; ansonsten erfolgte die Zerkleinerung. Im Eluat wurde dann die Bestimmung der Konzentration von 14 Schadstoffen vorgenommen. Der EP-Test wird mittlerweile durch den seit 1986 existierenden TCLP-Test ("toxicity characterizing leaching procedure") ersetzt [Francis et al. 1988]. Der TCLP-Test unterscheidet sich von dem EP-Test insofern, als daß grundsätzlich zerkleinerte Abfallmaterialien durch eine saure Auslaugflüssigkeit, deren pH sich nach der Alkalinität der Abfallprobe richtet, eluiert werden. Außerdem erfolgte eine Erweiterung der im Eluat zu überprüfenden Schwermetalle bzw. organischen Verbindungen auf 52 Schadstoffe, deren Bewertungskriterien sich bei organischen Schadstoffen nicht nur auf Grenzwerte sondern zusätzlich auch auf toxikologische Daten stützen. Flüchtige Schadstoffe können durch die Verwendung einer Head Space-Einrichtung erfaßt werden.

Des weiteren existieren in den USA noch andere Auslaugtests, wie z.B. der ASTM D3987 [ASTM 1987], ein EPA-Säulentest [US EPA 1982a], der in Californien angewandte WET-Test ("waste extraction test") [Francis et al. 1988], ein MEP-Test ("multiple extraction procedure") [Francis et al. 1988] oder auch der in Canada in Anlehnung an den EP-Test entwickelte WTC-Test ("multiple batch

leaching procedure" des Wastewater Technology Center) [Constable & Coté 1986], die aber alle keine breite Anwendung gefunden haben und sich gegen den TCLP-Test nicht durchsetzen konnten.

Während beim amerikanischen Auslaugtest mit Essigsäure angesäuert wird, um somit den ungünstigsten Fall eines "Codisposal" mit hausmüllartigen Abfällen nachzubilden, geht die Schweiz nach [Farni 1988] von der Deponie als Endlager ohne Kontakt zu biologisch aktivem Material aus. Zur Simulation von Langzeiteffekten wird das Elutionswasser kontinuierlich mit Kohlensäure angesäuert.

In den Niederlanden wurde in der Netherlands Energy Research Foundation (Energie on der Zoek Centrum Nederland (ECN), Petten) ein Auslaugverfahren für Kohleverbrennungsrückstände entwickelt (SOU-SUV-Test nach Studiegroep Outwickeling Standard Uitloogtesten Verbrandingsresiduen) [van der Sloot et al. 1984], das aber auch auf andere Abfallmaterialien anwendbar ist. Es handelt sich dabei um ein Verfahren, das einen Säulentest mit einem fünfstufigen dynamischen Flaschentest kombiniert.

Hühnert [1986] entwickelte Großlysimeter, deren Auslaugergebnisse er anhand von Kohleverbrennungsrückständen mit dem Kaskadenschütteltest und einem Säulentest vergleicht.

In einem Gutachten der TU-Braunschweig über Testverfahren zur Prüfung von Verfestigungsprodukten [Anonym 1986b] wird unter anderem auch ein Durchströmungsversuch innerhalb der für Durchlässigkeitsbestimmungen konzipierten Triaxialzelle zum Zwecke der Eluatbestimmung vorgeschlagen.

Zur Beurteilung der Langzeitfreisetzung von Metallen aus Feststoffen wurde von Schoer & Förstner [1987] ein Test vorgestellt. Bei diesem aus einem Zirkulationssystem und einer vierstufigen sequentiellen Extraktion kombinierten Verfahren kann vor allen Dingen auch der Zeitfaktor berücksichtigt werden. Durch Intensivierung der mobilisierenden Parameter (Säurekonzentration, Redoxspannung, Temperatur usw.) und gleichzeitige Identifikation der Verschiebung der Metallbindungsformen durch den Zirkulationsversuch ist auch das Metallfreisetzungspotential über den von dem Experiment repräsentierten Zeitraum hinaus abschätzbar.

Zur Zeit laufen an der Universität Bochum Untersuchungen zur Entwicklung eines Routinetests zur Elution von Schwermetallen, wobei besonders die Möglichkeit der Kontrolle des pH-Wertes und des Redoxpotentials während des Elutionsversuches näher untersucht werden [Cremer 1988].

Auf dem Gebiet der Abfallverfestigung wurde speziell für Verfestigungsprodukte radioaktiver Abfälle Elutionstests in Form von **Diffusionstests** entwickelt, die aber auch auf andere Verfestigungsprodukte übertragbar sind. Dazu gehören der IAEA-Test (International Atomic Energy Agency) [Hespe 1986], der aus dem IAEA-hervorgegangene ANS-16.1 Test (American Nuclear Society) [ANS 1984], sowie seine Anwendung auf Verfestigungsprodukte nicht radioaktiver Abfälle, der ULP-Test ("uniform leach procedure") [US EPA 1982], der "dynamic leaching" Test [Cote & Isabel 1984],

die verschiedenen MCC-Tests (Material Characterization Center) [MCC 1983] und der Test ISO 6961 [Anonym 1982]. Sämtliche Diffusionstests unterscheiden sich nur geringfügig untereinander, mit Ausnahme der MCC-Tests, die einen statischen Test ohne Erneuerung der Auslaugflüssigkeit repräsentieren. Die Tests ISO 6961 und MCC berücksichtigen als einzige Diffusionstests auch erhöhte Versuchstemperaturen. In allen Fällen werden die effektiven Diffusionskoeffizienten der eingesetzten Schadstoffe ermittelt. Der effektive Diffusionskoeffizient ist eine chemisch-physikalische Größe, die von der Feststoffstruktur und -zusammensetzung sowie der Diffusivität der Chemikalie im Wasser abhängt. Diese Größe ist neben den Sorptionskoeffizienten Eingangsgröße für die rechnerische Modellierung von Langzeit-Schadstoffströmen. Eine Übersicht über Diffusionstests und Möglichkeiten der mathematischen Modellierung gab der Kongreß der "American Chemical Society" in Dallas vom 9-14 April 1989. In mehr als 20 Arbeiten wurde über die Anwendung der verschiedenen Verfahren berichtet, wobei sich der ANS-16.1 Test als die am gründlichsten evaluierte Methode herausstellte. Da dieses Verfahren auch im Rahmen dieses Projekts verwendet wurde, erfolgt die Beschreibung an entsprechender Stelle (Kap. 5.2.2.7.2.).

Van der Sloot et al. haben zwei Verfahren für die Elution von Verfestigungsprodukten vorgeschlagen. Bei dem sogenannten "tank leaching"-Verfahren handelt es sich um einen Diffusionstest, der sowohl eine statische als auch eine dynamische Auslaugung je nach Fragestellung ermöglicht [van der Sloot et al. 1987; van der Sloot & de Groot 1988]. Eine Unterscheidung des effektiven Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Formen eines Schadstoffes (z.B. Metallspezies) erlaubt das zweite Verfahren, auch als Röhrenverfahren bezeichnet [van der Sloot et al. 1987; van der Sloot & de Groot 1988]. Außerdem lassen sich detailliert Prozesse erfassen, die an der Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Materialien (z.B. Abfall/Boden) stattfinden. Dabei wird das zu untersuchende Material mit Radionukliden (Schwermetalle oder  $^{14}\text{C}$ -markierte organische Schadstoffe) versetzt und zusammen mit nicht markiertem Material zwischen zwei Stempel in die Diffusionsröhre aus Polyethylen ( $\text{r} = 8\text{mm}$ ,  $l = 70\text{mm}$ ) eingeführt. Die Kontaktfläche zwischen den Materialien bildet eine Grenzschicht aus Tm-170 (T=128a). Thulium zeigt als Element der Seltenen Erden nur geringe Mobilität und ist somit als "Interface Marker" auch für Langzeitexperimente gut geeignet. Die Röhre wird während des Experimentes in einer wasserdampfgesättigten Umgebung gelagert zur Vermeidung der Austrocknung. Für redoxsensitive Proben müssen entsprechende Vorkehrungen getroffen werden, um eine Oxidation durch eindringende Luft oder Reduktion durch biologische Aktivität zu verhindern. Nach geeigneter Reaktionszeit, die von der Mobilität der Radionuklide abhängt, werden die Segmente an der nicht markierten Seite herausgepreßt und scheinchenweise die Gammalinien der Schwermetallradionuklide mit einem GeLi-Detektor in Verbindung mit einem Mehrkanalanalysator gemessen. Bei Einsatz von  $^{14}\text{C}$ -markierten organischen Schadstoffen [van der Sloot et al. 1988] wird die  $\beta$ -Strahlung mit Hilfe der  $\beta$ -Szintillometrie detektiert (vgl. Kap. 6.4.2.). Die effektiven Diffusionskoeffizienten der Radionuklide werden anhand der gemessenen Aktivitäts- bzw. Konzentrationsprofile ermittelt.

Durch den Einsatz von Radionukliden in einer spezifischen chemischen Form (z.B. Cr(III), Cr(VI)) kann bei Metallen der Einfluß der chemischen Spezies auf die Mobilität untersucht werden. Die Wechselwirkungen an der Kontaktfläche in Bezug auf differierende chemische Verhältnisse für die diffundierenden Schadstoffe (z.B. Fällung oder Lösung bei Änderung der pH/Eh-Verhältnisse) lassen sich bei Verwendung von unterschiedlichen Materialien (z.B. Abfall und Boden) verfolgen.

#### 5.2.2.5. Die deutsche Norm DEV S4 (DIN 38 414 S4) im Kontext der Elutionsverfahren - Grundlagenkritik

Der deutsche Auslaugtest DEV S4 (DIN 38 414 S4) ist ein konventionelles Verfahren; physikalisch-chemisch stellt er einen unkontrollierten Diffusionstest mit Sorptions- und Sättigungsanteilen dar; eine auf der Kenntnis von ablaufenden Prozessen beruhende Langzeitabschätzung der Mobilität von Schadkomponenten ist nicht möglich; als alleiniger Test ist er nicht geeignet, Aussagen über die "Immobilisierung" zu machen. Andererseits soll er als konventionelles Verfahren in seiner DIN gemäßen Form, also mit Zerkleinerung des Materials, mit eingesetzt werden.

Die Grundsatzkritik am DEV S4-Test soll anhand der ablaufenden Feststoff-Lösungs-Interaktionen aufgezeigt werden. Die wichtigsten ablaufenden Prozesse, Lösung/Fällung, Verteilung, und Sorption/Desorption sind in Bild 23 schematisch als Lösungs/Feststoff-Beziehung dargestellt. Es lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

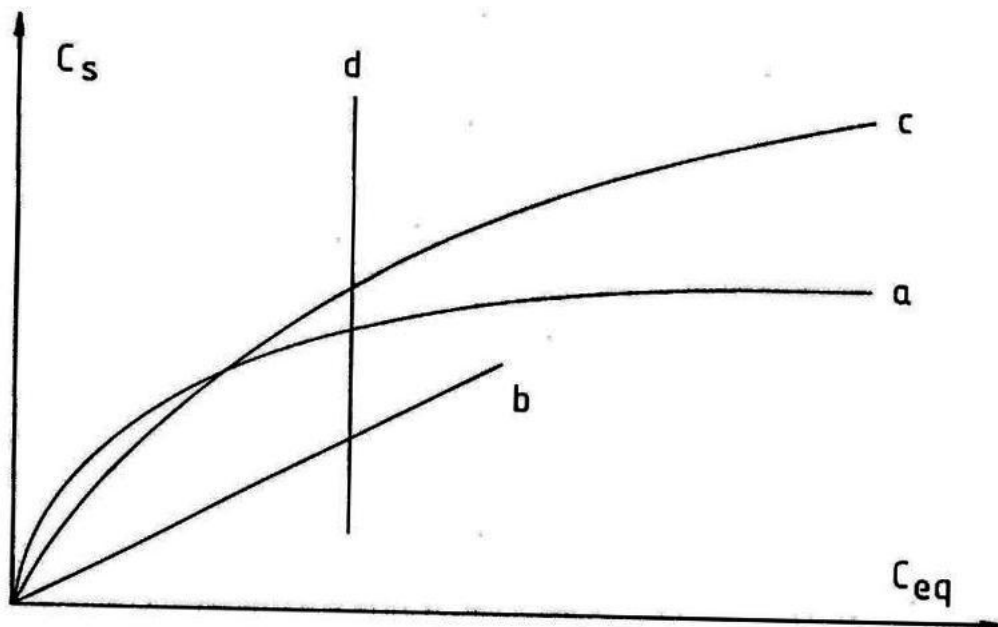
1. Im einfachsten Fall handelt es sich bei den Schadstoffen um leicht wasserlösliche Substanzen wie z.B. Kochsalz. Hier ist zu erwarten, daß die Lösungskonzentration proportional der Feststoffkonzentration ist (Fall b). In diesem Fall ist der DEV Test ein geeignetes Verfahren. Der Fall b ergibt sich ebenfalls bei Verteilungen zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten (z.B. ein an ein Feststoff gebundenes Öl und Wasser) und wurde in vielen Fällen auch bei der Sorption/ Desorption organischer Schadstoffe an Verfestigungsmaterialien beobachtet (Kap. 6.) Der letzte Fall setzt insbesondere bei sehr sorptiven Stoffen sorgfältiges Experimentieren voraus, sämtliche benutzten Gefäße sind so zu wählen, daß keine Adsorption an den Gefäßwandungen bzw. beim Filtrieren der Lösung die Ergebnisse verfälscht.
2. Der Fall c stellt die Freundlich-Isotherme dar; rechnerisch gilt folgender Zusammenhang:

$$C_s = K_f C_{eq}^{1/n}$$

mit  $K_f$  und  $1/n$  als sog. Freundlich-Konstanten. Dieses Sorptionsverhalten findet sich häufig dann, wenn in die Untersuchung auch relativ hohe Konzentrationen einbezogen werden. Mit zunehmender Konzentration in den Verfestigungsprodukten nehmen also die Eluatkonzentrationen exponentiell stark zu; da in diesem Fall geringe Unterschiede in der

Feststoffkonzentration zu sehr großen Unterschieden in der-Lösung führen, ist eine reproduzierbare und representative Überprüfung im DEV S4 Versuch kaum möglich.

3. Im sehr viel stärkerem Maße gilt dies noch im Fall a (Langmuir-Isotherme). Diese Feststoff/Lösungs-Beziehung findet sich vor allem dann, wenn die Zahl der Bindungsplätze begrenzt ist, und darüber hinaus keine Bindung erfolgt. Sie ist z.B. typisch für die Sorption durch Kationenaustausch; ist die Kationenaustauschkapazität erschöpft, findet keine weitere Sorption statt. Mit steigender Konzentration nähert sich die feststoffgebundene Fraktion asymptotisch einem Plateaubereich, der maximal möglichen Bindung. Wenn im Plateaubereich eluiert wird, wird man keine reproduzierbaren Werte erwarten können.
4. Die Anwendung zementöser Binder führt in der Regel zu hohen pH-Werten in der Lösung. Schwermetalle liegen hier meist als schwerlösliche Hydroxide (aber in einigen Fällen auch bereits wieder als relativ mobile Hydroxokomplexe) vor. Bei solchen schwerlöslichen Stoffen bestimmt ausschließlich die in Fall d gezeigte Lösungs/Fällungs-Beziehung die Eluatkonzentration, d.h. diese ist unabhängig von der Konzentration der Schadstoffe im Verfestigungsprodukt. Eine Abschätzung eines Langzeit-Gefährdungspotentials durch Schwermetalle ist in diesem Fall durch den DEV S4-Test nicht möglich.



**Bild 23:** a: Sorptionsisotherme nach Langmuir;  
 b: konstante Verteilung oder lineare Sorption;  
 c: Sorptionsisotherme nach Freundlich;  
 d: Fällungs/Auflösungsbeziehung.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß nur in einem einzigen Fall (Fall b) das DEV S4-Verfahren zuverlässige Aussagen über das Gefährdungspotential zuläßt. Erschwerend kommt hinzu, daß auf der Grundlage dieses Verfahrens keine Aussage darüber, welcher der genannten Wechselwirkungstypen nun vorliegt, möglich ist. Dazu ist die Kenntnis der Chemie der einzelnen Schadstoffe bzw. sind weitergehende Untersuchungen zum Verhalten der Schadstoffe erforderlich.

Der DEV S4 Test (DIN 38 414 Teil S4) sieht eine Zerkleinerung des Materials vor. Andererseits ist in der LAGA-Richtlinie EW/77 vorgesehen, mit unzerkleinertem Material zu arbeiten. Dies führte zum Vorschlag von Gerschler [1988], mit einem zylindrischen Probekörper in 2 l demineralisiertem Wasser unter vorsichtigem Rühren zu eluieren. In diesem Zusammenhang wurde argumentiert, daß es nicht sinnvoll sei, mit hohem Aufwand ein mechanisch stabiles Produkt herzustellen, um es in einem praxisfernen Test zerkleinert zu prüfen.

Dieses Argument beruht auf einem grundsätzlichen Mißverständnis: der DEV S4-Test ist - in welcher Form auch immer - weit von den Vorgängen in der Deponie entfernt. Er wurde weder als "Auslaugmodell" für die Abschätzung des Langzeitverhaltens von Schadstoffen in der Deponie entwickelt, noch ist er dazu geeignet. Dieses Mißverständnis verkennt den Charakter von wissenschaftlichen Modellen; nicht das Modell, welches die "Natur" möglichst weitgehend nachbildet, ergibt die besten Ergebnisse, im Gegenteil, es reproduziert mit zunehmender Annäherung die Rätsel der Natur. Im Gegensatz dazu reduziert ein gutes Modell die Natur bis auf die relevantesten Randbedingungen, um zu ermöglichen, auf eine gezielte Frage eine hinreichend genaue und zuverlässige Antwort zu erhalten.

Mit den Versuchsanordnungen "zerkleinert" oder "monolith" sind zwei ganz unterschiedliche Einzelfragen verbunden. Die übergeordnete Frage nach dem Schadstofftransport aus dem verfestigtem Material in die umgebene Umwelt läßt sich auflösen entsprechend den wirkenden Mechanismen, und diese sind im wesentlichen:

- die Retardation der Schadstoffe beim konvektiven Transport durch Lösung/Fällung bzw. Sorption/Desorption und
- der diffusive Stofftransport.

Beide Mechanismen sind miteinander verknüpft; in der Porenlösung kann nur das diffusiv transportiert werden, was nicht sorbiert oder gefällt vorliegt. Der Zusammenhang lautet im einfachsten Fall (Bild 23, Fall b):

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_0 \cdot \Theta \cdot \tau}{\rho K_p + \Theta}$$

mit  $D_{\text{eff}}$  als effektivem Diffusionskoeffizienten,  $D_0$  als Diffusionskoeffizient der Substanz in reinem Wasser,  $\Theta$  als Porosität,  $\rho$  als Schüttdichte und  $\tau$  als Impedanzfaktor (im wesentlichen Tortuosität = "Umwegfaktor") sowie  $K_p$  als linearem Verteilungskoeffizienten.

Die Erfassung der beiden Faktoren erfordert aber zwei getrennte Versuchsanordnungen; im ersten Fall (Retardation durch Lösung/Fällung bzw. Sorption/Desorption) wird man das Material so weit zerkleinern müssen, daß diffusive Wirkungen im Ergebnis nur eine irrelevante Rolle spielen. Im zweiten Fall wird man die Diffusion über die Oberfläche integrierender Probekörper erfassen wollen. Beide Versuchsanordnungen sind also zur Abschätzung des Langzeittransportes von Schadstoffen aus verfestigtem Material erforderlich.

#### **5.2.2.6. Elutionsversuche mit schadstoffhaltigen Verfestigungsprodukten in Anlehnung an DIN 38 414 S4**

Eine Modifikation des Tests nach DIN 38 414 S4 erfolgte dahingehend, daß Gasproben aus dem Dampfraum der Elutionsbehälter entnommen werden können, um auch leichtflüchtige Schadstoffe zu erfassen. Die Behälter wurden mit einem Gasentnahmeventil ausgerüstet.

Folgende Zuschlagstoffe bzw. Zuschlagstoffkombinationen wurden zur Verfestigung des schadstoffhaltigen Testöls (Zuschlagstoff/ Öl - Verhältnis 3:1) ausgewählt:

1. Trinidad Asphalt I
2. Braunkohlestaub
3. Trinidad Asphalt I / Braunkohlestaub (80/20)
4. Trinidad Asphalt I / Feinstkoks (80/20).

Jeweils 50 g des mit Toluol, Dichlormethan und Trichlorbenzol belasteten Verfestigungsproduktes wurden in 1000 ml Vierkantweithalsflaschen aus Glas mit 500 ml entionisiertem Wasser versetzt (Feststoff/Wasser-Verhältnis 1:10). Die Probe wurde 24 Stunden in einem Rotationsschwenker mit ca. 3 Umdrehungen pro Minute schonend bewegt. Nach der Elution wurde zunächst eine Gasprobe aus dem Dampfraum der Versuchsflaschen entnommen, um den Schadstoffaustrag in die Gasphase und entsprechende Verflüchtigungsverluste bestimmen zu können, die beim Öffnen der Versuchsflaschen entstehen. Anschließend wurde das Eluat durch Vakuumfiltration (Druckfiltration) mit Glasfaserfiltern vom Feststoff getrennt.

Die Analyse der Schadstoffe im Eluat erfolgte nach Hexanextraktion gaschromatographisch. Die Verfestigungsprodukte (vor Ansatz des S4-Tests) und die Feststoffrückstände nach Abtrennung des Eluats wurden extrahiert, um Verflüchtigungsverluste beim Mischvorgang zu erfassen und eine Bilanz aufstellen zu können.

#### Ergebnisse:

Mit jeder Verfestigungsmischung wurden mindestens zwei Auslaugversuche nach dem beschriebenen Verfahren durchgeführt und die Durchschnittswerte des Schadstoffaustrages ermittelt. In den Eluaten wurden folgende Schadstoffkonzentrationen ermittelt (Tabelle 19; es wurden nur die chlorierten Schadstoffe berücksichtigt):

**Tabelle 19:** Schadstoffkonzentrationen im S4-Test-Eluat (Durchschnittswerte)

Schadstoff	Konzentration in Gew.-% der eingesetzten Menge	Konzentration in mg/l	maximale Wasserlöslichkeit des Schadstoffs in mg/l bei 20 °C
Dichlormethan	2,8	34,7	20 000
Trichlorbenzol	0,1	4,0	30

Alle eingesetzten Schadstoffe wurden in wesentlich geringeren Konzentrationen im Eluat nachgewiesen als es ihrer jeweiligen Sättigungskonzentration entspricht (Tabelle 19). Die Schadstoffkonzentrationen in den Eluaten der verschiedenen Verfestigungsmischungen unterscheiden sich dabei nur geringfügig, so daß zwischen den eingesetzten Zuschlagstoffen in Bezug auf die Stärke der Schadstoffeinbindung nicht differenziert werden kann. Aufgrund dieser Ergebnisse ist anzunehmen, daß fast der gesamte Schadstoff im Feststoff verblieben ist und nur ein geringer Anteil ausgelaugt wurde. Das sollte durch Extraktion der Feststoffe überprüft werden (Kap. 5.2.2.6.1), zumal spätere Wiederholungen des Versuches Schadstoffanteile im Eluat ergaben, die z.T. über eine Zehnerpotenz unter denjenigen in Tabelle 19 liegen.

Die Untersuchung des Dampfraumes stieß auf Schwierigkeiten, da sich am Gasentnahmeventil verunreinigtes Wasser und Feststoffpartikelchen absetzten, so daß nur in wenigen Fällen eine wasser- und feststofffreie Gasprobe mit einer Spritze entnommen werden konnte. Die Schadstoffgehalte im Dampfraum waren sehr niedrig und betragen bei allen Schadstoffen weniger als 2 Gew.-% der eingesetzten Menge (Tabelle 20).

**Tabelle 20:** Schadstoffkonzentration im Dampfraum über den S4-Test-Eluaten (Durchschnittswerte)

Schadstoff	Konzentration in Gew.-% der eingesetzten Menge	Konzentration in mg/l
Dichlormethan	0,16	2,0
Toluol	1,36	17,0
Trichlorbenzol	0,16	6,0

### 5.2.2.6.1. Extraktion der Feststoffe

Sowohl die Verfestigungsprodukte vor der Elution als auch die Feststoffrückstände nach Abtrennung des Eluats wurden einer Extraktion in Anlehnung an die Methode nach Ballschmiter [Buchert et al. 1982] unterzogen.

Es wurden jeweils 3 g Probe und 2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 200 ml Hexan/ Aceton (70:30)-Gemisch 16 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Die Hülse (mit Watte gefüllt) wurde zuvor zur Reinigung zwei Stunden mit Hexan extrahiert und anschließend getrocknet.

Die Flüssigkeit wurde in einen 50 ml Kolben überführt und mit Hexan nachgespült. Für die gaschromatographische Bestimmung wurde die nochmals stark eingeengte Lösung zur Reinigung über eine mit folgenden Substanzen gefüllte Säule gegeben:

- 1.) Fluorisil 13 g, vorher 6 Stunden bei 650 °C gegläht und anschließend mit 12,5 % dest. Wasser (im Schüttler) aktiviert.
- 2.) Cu-Pulver 5 g, vorher mit Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und bis zur Neutralisation mit dest. Wasser gewaschen (Cu hält Schwefelverbindungen zurück).
- 3) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ca. 1 cm Schicht.

Die Säule wurde zunächst mit 80 ml Hexan und anschließend mit 100 ml eines Hexan/Ether-Gemisches (80:20) eluiert. Das Eluat wurde bis auf 25 ml eingedampft, in einen 25 ml Kolben überführt, mit Hexan nachgespült, bis auf 5 ml eingedampft und anschließend mit Stickstoff trockengeblasen. Der Rückstand wurde jeweils mit 1 ml Isooctan aufgenommen und gaschromatographisch untersucht.

Da im Zuge der Extraktion besonders bei den leichtflüchtigen Schadstoffen Toluol und Dichlormethan sehr hohe Verluste auftraten, wurde die Extraktionsmethode an radioaktiv markierten Verfestigungsprodukten mit Hilfe der  $\beta$ -Szintillometrie (Kap. 6.4.2.) überprüft. Zusätzlich zu Trichlorbenzol und Toluol wurde als weiterer Modellschadstoff Hexachlorbenzol eingesetzt, da diese Substanz einen hohen Siedepunkt (322°C) und einen niedrigen Dampfdruck ( $1,089 \cdot 10^{-5}$  mbar, bei 20°C) hat, so daß nur mit geringen Verflüchtigungsverlusten zu rechnen ist. Nach jedem Extraktionsschritt wurde die Schadstoffkonzentration im Extrakt überprüft.

Folgende Verfestigungsmischungen mit jeweils 75 Gew.-% Zuschlagstoff und 25 Gew.-% Testöl kamen zum Einsatz:

- |                      |   |                                 |
|----------------------|---|---------------------------------|
| - Braunkohlestaub    | + | <sup>14</sup> C-Hexachlorbenzol |
| - Braunkohlestaub    | + | <sup>14</sup> C-Trichlorbenzol  |
| - Braunkohlestaub    | + | <sup>14</sup> C-Toluol          |
| - Trinidad Asphalt I | + | <sup>14</sup> C-Toluol          |

Die **Gesamtverluste** bei der Durchführung der Extraktion waren beträchtlich. Die Extraktion der Schadstoffe aus den Feststoffen

gelang nahezu zu 100 Gew.-%. Die nachfolgende Aufbereitung (Einengung und Reinigung) führte jedoch zu großen Verlusten

- Braunkohlestaub	+	$^{14}\text{C}$ -Hexachlorbenzol	30	Gew.-%
- Braunkohlestaub	+	$^{14}\text{C}$ -Trichlorbenzol	58	Gew.-%
- Braunkohlestaub	+	$^{14}\text{C}$ -Toluol	46	Gew.-%
- Trinidad Asphalt I	+	$^{14}\text{C}$ -Toluol	36	Gew.-%

Die Verluste beim **Mischvorgang** beliefen sich bei Toluol auf bis zu 50 Gew.-%, bei Trichlorbenzol liegen sie aufgrund des höheren Siedepunktes (213,5 °C) und niedrigeren Dampfdruckes (0,666 mbar) deutlich niedriger (2,7 Gew.-%).

Die Extraktionsmethode wurde daraufhin zur Einschränkung der Verluste folgendermaßen abgewandelt. Auf die zusätzliche Reinigung des Eluates mit Hilfe einer Fluorisilsäule wurde verzichtet, da bei diesem Schritt die größten Verluste auftraten und da sich die Reinigung über einen mit Cu und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefüllten Filter als ausreichend erwies. Auf die Einengung konnte aufgrund der hohen Schadstoffgehalte, mit denen gearbeitet wurde, ebenfalls verzichtet werden. Mit dieser abgewandelten Extraktionsmethode wurden Wiederfindungsraten von rund 80 Gew.-% erreicht. Nachdem nun die Extraktionsmethode mit Hilfe radioaktiv markierter Schadstoffe optimiert worden war, sollte mit radioaktiv markiertem Toluol auch der Versuch einer Bilanzierung erfolgen.

#### 5.2.2.6.2. Elutionsversuche mit $^{14}\text{C}$ -markierten Verfestigungsprodukten

Zur Überprüfung der Elutionsergebnisse wurden die gleichen Verfestigungsmischungen (Kap. 5.2.2.6.) mit  $^{14}\text{C}$ -Toluol (1.25 Gew.% des Testöls) markiert und die Toluolkonzentrationen im Eluat szintillometrisch bestimmt. Die Extraktion der Feststoffe erfolgte mit dem Szintillatortegel Quickzint 100. Die Aktivitäten der Extrakte wurden ebenfalls mit Hilfe der  $\beta$ -Szintillometrie bestimmt (Kap. 6.4.2.).

#### Ergebnisse:

Es zeigten sich nur geringe Toluol-Konzentrationsunterschiede in den Eluaten der drei erstgenannten Mischungen (Tabelle 21). Aus der Verfestigungsmischung **Trinidad Asphalt I/Feinstkoks (80/20)** wurde dagegen wesentlich weniger Toluol ausgelaugt.

Die Schadstoffkonzentrationen liegen sehr viel höher als die vergleichbaren Werte, die gaschromatographisch bestimmt wurden (Tabelle 19). Es wurde jedoch aus allen Proben erneut sehr viel weniger Toluol herausgelöst als es seiner maximalen Wasserlöslichkeit bei 20 °C von 580 mg/l entspricht.

Die Extraktionen der Verfestigungsprodukte vor der Elution ergaben Wiederfindungsraten von 90 Gew.% der eingewogenen Toluolmenge. Die sehr viel niedrigeren Werte der gaschromatisch bestimmten Eluatkonzentrationen für Toluol können demnach nur

**Tabelle 21:**  $^{14}\text{C}$ -Toluol-Konzentration in den S4-Test-Eluaten der verschiedenen Verfestigungsmischungen

Verfestigungsprodukt	$^{14}\text{C}$ -Toluol Konzentration in Gew.-% der eingesetzten Menge	$^{14}\text{C}$ -Toluol Konzentration in mg/l
Trinidad Asphalt I	3,3	40,0
Braunkohlestaub	3,8	47,5
Trinidad Asphalt I / Braunkohlestaub (80/20)	3,3	40,0
Trinidad Asphalt I / Feinstkoks (80/20)	1,7	21,3

durch Verluste während der Probenvorbereitung für die Gaschromatographieanalytik (z.B. Verflüchtigung beim Einengen der Proben) erklärt werden. Nach diesen Erfahrungen sollten Elutionstests mit Verfestigungsprodukten organischer Schadstoffe wenn möglich anhand von radioaktiv markierten Schadstoffen durchgeführt werden, da ansonsten - analytisch bedingt - relativ große Verluste auftreten.

Extraktionen der Feststoffrückstände nach der Auslaugung ergaben Toluol-Gehalte von 60 Gew.-% der eingewogenen Menge. Bei maximal 4-5 Gew.-% an ausgelaugtem Toluolanteil und einer Wiederfindungsrate von 90 Gew.-% bei der Extraktion der Verfestigungsprodukte bleibt eine Differenz von rund 25 Gew.-%. Diese Differenz von 25 Gew.-% liegt in der Größenordnung des Restwassergehaltes der eluierten Feststoffprobe.

#### 5.2.2.7. Diffusionsversuche in Anlehnung an ANS-16.1

##### 5.2.2.7.1. Theorie der Diffusion

Durch die Brown'sche Molekularbewegung befinden sich gelöste Moleküle in stetiger, ungerichteter Bewegung. Sobald Konzentrationsgradienten auftreten, besteht das Bestreben, diese vollständig auszugleichen. Die Geschwindigkeit dieses diffusiven Ausgleichs läßt sich durch die Stoffmenge  $n$  ausdrücken, die in der Zeiteinheit  $t$  durch die Fläche  $F$  hindurchgeht. Die Stoffflußdichte  $dn/Fdt$  ist dem Konzentrationsgradienten proportional; die Proportionalitätskonstante  $D$  (Einheit: Fläche/Zeit, also z.B.  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) ist der Diffusionskoeffizient (1. Ficksches Gesetz). Während des Diffusionsvorganges ändert sich die Konzentration  $C$  an der jeweiligen Stelle  $x$ , so daß für die Konzentration  $C$  zur Zeit  $t$  das 2. Ficksche Gesetz zutrifft.

$$\frac{dn}{dt} = -FD \frac{dC}{dx} \quad (1. \text{ Ficksches Gesetz}); \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2. \text{ Ficksches Gesetz})$$

Der Diffusionskoeffizient  $D$  ist abhängig von der Temperatur, der Viskosität der Lösung und der Molekülgröße. Für Wasser und bei  $20^\circ\text{C}$  gibt es für viele Substanzen tabellierte Diffusionskonstanten  $D_0$ .

In porösen, wassererfüllten Feststoffen wird der diffusive Stofftransport durch die Feststoffteilchen und ihre Wechselwirkungen mit den Molekülen behindert. Die in einem Lockergestein gemessene effektive Diffusion,  $D_{\text{eff}}$ , ist bei nicht sorptiven Substanzen proportional der Diffusion im freien Wasser; der Proportionalitätsfaktor  $\beta$  wird als Impedanzfaktor bezeichnet. Neben anderem ist hier vor allem die Tortuosität, d.h. die geometrische Behinderung der Moleküle ("Umwegfaktor") wirksam:

$$D_{\text{eff}} = D_0 \tau \quad .$$

Bei sorptiven Stoffen ist  $D_{\text{eff}}$  beim Vorliegen einer linearen Sorptionsisotherme annähernd umgekehrt proportional dem Sorptionskoeffizienten  $K_p$  (siehe Kap. 6.1.). Es gilt (mit  $\bar{U}$  als Porenanteil und  $\rho$  als Raumdichte in  $\text{t/m}^3$ ):

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_0 \bar{U} \tau}{\rho K_p + \bar{U}} \quad .$$

Insgesamt ergeben sich für Verfestigungsprodukte zwei wichtige Schlußfolgerungen:

1. der diffusive Schadstofftransport läßt sich allein durch Unterbinden des Wassertransportes nicht verhindern,
2. für die Immobilisierung in Bezug auf diffusiven Stoffaustausch lassen sich zwei Wege beschreiten. Zum einen kann der Porenraum  $\bar{U}$  (und als damit gekoppelte Größe auch der Impedanzfaktor  $\beta$ ) minimiert werden, zum anderen kann ein Material mit möglichst hoher Sorptivität gewählt werden.

#### 5.2.2.7.2. Versuchsdurchführung

Zur Erfassung des diffusiven Schadstofftransportes wurde in Hinblick auf radioaktive verfestigte Sonderabfälle der amerikanische Test ANS-16.1 entwickelt [ANS 1984]. Der ULP-Test (Kap. 5.2.2.4.) stellt seine Anwendung auf nicht-radioaktive Abfallverfestigungsprodukte dar, wobei er als Auslaugmedium mit Luft gesättigtes demineralisiertes Wasser (pH 4-4,5) vorsieht [US EPA 1982]. Da demineralisiertes Wasser nur eine geringe Pufferkapazität aufweist und keine kontinuierliche pH-Einstellung im sauren Bereich erfolgt, wird das pH trotz anfänglich saurer Einstellung in der Hauptsache vom Elutionsverhalten des Auslaugkörpers bestimmt. Aus diesem Grunde wurde bei den folgenden Versuchen Wasser mit einem pH im Neutralbereich als Auslaugmedium verwendet.

Ein integrierter Probekörper wird in einer definierten Wassermenge gelagert. Das Wasser wird nach folgendem Zeitschema gegen unbelastetes ausgetauscht ( $t$ ): 2h; 5h; 17h; 24h; 24h; 24h; 24h; 24h; 72h; 72h; 72h, und jeweils die Schadstoffkonzentration im Wasser ermittelt; die rechnerische Auswertung ergibt den effektiven Diffusionskoeffizienten. Der Quotient aus dem effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  und dem Diffusionskoeffizienten bei 20° C in reinem Wasser  $D_0$  ergibt den "Diffusiven Auslaugfaktor"  $D_a$ .

Beim ANS-16.1/ULP wird mit integren Probekörpern gearbeitet, bei unseren Mischungen mit organischen Zuschlagstoffen erhielten wir jedoch überwiegend lockergesteinsähnliches Material. Daher wurde der Test - in Anlehnung an seine ursprüngliche Form [Hespe 1986] - so abgewandelt, daß das Material (jeweils 60 - 80g) in mehreren Schichten in ein Glasgefäß ( $\bar{Y} = 5,7$  cm,  $h = 3,5$  cm) unter leichter Verdichtung gegeben wurde. Um eine reproduzierbare Verdichtung zu erhalten, erfolgte diese, in dem ein Gewicht von 1Kg ( $\bar{Y} = 5,3$  cm) aus einer Höhe von 3 cm auf die Probe fallengelassen wurde.

Auf das verdichtete Material wurde eine grobporige Glasfritte ( $\bar{Y} = 5,6$  cm,  $h = 0,6$  cm) gelegt, um das Aufschwimmen von Feststoffteilchen zu verhindern. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei der diffusive Transport über die Oberfläche des Verfestigungsproduktes; der Ausgleich Glasfritte/ Wasser erfolgt im Vergleich dazu um mehrere Zehnerpotenzen schneller, so daß die Diffusionsoberfläche keine Einschränkung durch die Glasfritte erfährt.

Die bis zum Rand gefüllten Glasgefäße wurden in Silberdrahtkäfige gestellt, um sie ohne seitliches Kippen der Probe transportieren können. Der Probekörper (im Silberdrahtkäfig) wurde direkt nach der Verdichtung 30 sec in ein mit Wasser gefülltes Gefäß getaucht, um die an der Oberfläche haftenden Schadstoffteilchen und Feststoffpartikel abzuspülen. Die Diffusionsversuche erfolgten in gasdicht verschließbaren, mit jeweils 500ml destilliertem Wasser gefüllten Schraubdeckelgläsern. Die Erneuerung des destillierten Wassers wurde in folgenden Intervallen vorgenommen: 2h, 5h, 16h, 24h, 24h, 24h, 24h, 3 Tage. Der Versuch wurde nach einer Woche solange im 3-Tages-Rhythmus fortgesetzt, bis im Wasser keine Aktivität mehr nachgewiesen werden konnte, d.h. bis kein Schadstofftransport mehr meßbar war. In der Regel genügte eine Versuchsdauer von 14 Tagen.

Nach dem Herausnehmen der Probekörper wurde das entsprechende Glas mit dem schadstoffbelasteten Wasser 10 min ins Ultraschallbad gestellt, um an der Glaswand haftende Schadstoffteilchen zu lösen und eine homogene Verteilung des Schadstoffes im Wasser zu erreichen. Als Modellschadstoff wurde in diesem Fall mit  $^{14}\text{C}$  - markiertem Toluol gearbeitet, wobei die Messung der Konzentration szintillometrisch erfolgte (vgl. Kap. 6.4.2.). Die untersuchten Verfestigungsmischungen sind aus Tabelle 22 ersichtlich.

## Ergebnisse

In den ersten Proben (30sec, 2h, 5h, 16h, 24h, 24h, 24h) wurden sehr niedrige Schadstoffkonzentrationen nachgewiesen. Die Ursache waren vermutlich Luftblasen, die sowohl zwischen Probenoberfläche und Glasfritte als auch an der Oberfläche der Glasfritte hafteten und die Diffusionsoberfläche der Probe stark verkleinerten.

Daraufhin wurden die Proben im Diffusionsgefäß nach Entnahme und Messen einer Wasserprobe 30 sec im Ultraschallbad behandelt und die Glasfritten mit einem Spatel fest auf die Oberflächen der Verfestigungsprodukte gedrückt. Der überwiegende Anteil an Luftblasen konnte auf diese Weise herausgepreßt werden. Anschließend wurden erneut Wasserproben entnommen und gemessen, da durch die Ultraschallbehandlung mit einem erhöhten Schadstoffaustrag zu rechnen war. Die Proben wurden gewechselt und der Versuch im 24-Stunden- bzw. 3-Tage-Rhythmus fortgesetzt. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Verfestigungsmischungen sind in Tabelle 22 dargestellt.

Demnach wird der diffusive Transport über die Feststoffoberfläche ins Wasser bei den organischen Verfestigungsprodukten im Vergleich zur Diffusion im reinen Wasser um etwa den Faktor  $10^{-4}$  eingeschränkt.

**Tabelle 22:** Massenfluß von 14C-Toluol über die Oberfläche aus verschiedenen Verfestigungsmischungen sowie das Verhältnis effektiver Diffusionskoeffizient ( $D_{eff}$ )/Diffusionskoeffizient im Wasser ( $D_0$ ) bei 20°C (Diffusiver Auslaugfaktor,  $D_a$ )

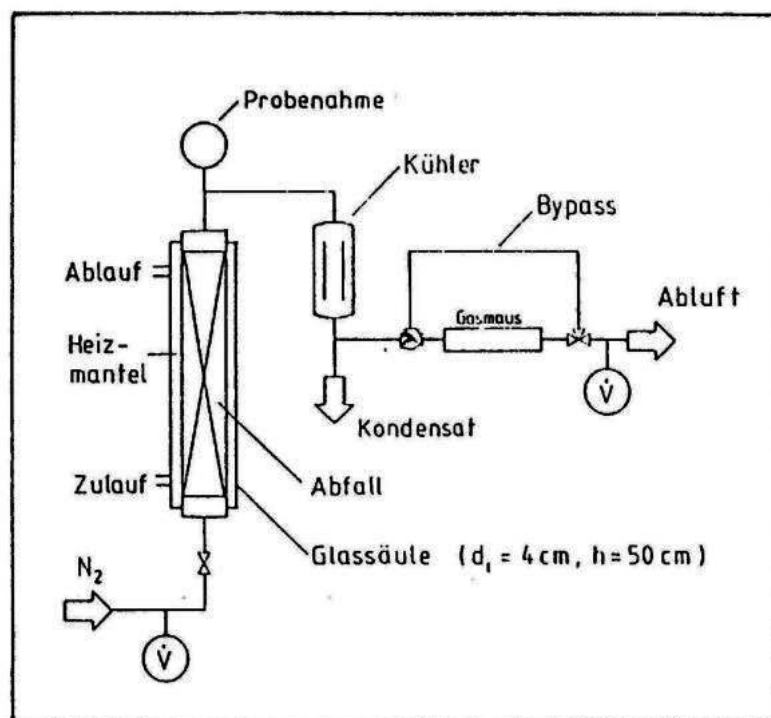
Verfestigungsprodukt (Zuschlagstoff/Öl - Verhältnis: 3:1)	effektiver Diffusi- onskoeffizient [ $\cdot 10^{-7}$ $\text{cm}^2\text{s}$ ]	$D_a$ ( $D_{eff}/D_0$ ) [ $\cdot 10^{-4}$ ]
Braunkohlestaub	0,0034	0,43
Trinidad Asphalt I	0,011	1,36
Trinidad Asphalt I / Braunkohlestaub (80/20)	0,0039	0,49
Trinidad Asphalt I / Feinstkoks (80/20)	0,0079	1,00

### 5.2.3. Strippversuche

Die Strippanalyse wurde entwickelt zur Ermittlung des Schadstoffaustrages über die Gasphase. Dabei strömt ein Trägergas (Stickstoff) über die Probenoberfläche, so daß die aus einer Probe austretenden Schadstoffe aufgenommen und mitgerissen werden. Das Trägergas wird anschließend in Gasbehältern zur gaschromatographischen Bestimmung der Schadstoffkonzentrationen aufgefangen. Zur Bestimmung des Austrages von Dichlormethan, Toluol und Trichlorbenzol aus den Verfestigungsprodukten wurden in einer Strippapparatur (Bild 24; Fassungsvermögen ca. 450 g) Versuche mit unterschiedlichen Randbedingungen durchgeführt. Sowohl die Temperatur (30 °C bis 60 °C) als auch der Stickstoffstrom (1 bis 2 l/h) wurde variiert. Die Versuchsdauer der Strippversuche betrug je nach Temperatureinstellung und Stickstoffdurchflußmenge ein bis zwei Wochen pro Versuch.

Vor Einfüllen des Verfestigungsmaterials in die Strippapparatur wurde der Dampfraum über der Probe im Probengefäß bestimmt, um Verluste beim Umfüllen zu erfassen. Die Konzentrationen der Schadstoffe im Dampfraum waren jedoch im Vergleich mit der eingesetzten Menge vernachlässigbar gering.

Folgendes Temperaturprogramm wurde für die Versuche eingesetzt: von einer Anfangstemperatur von 25°C beim Ansatz des Strippversuches wurde im Laufe von 5 Tagen 2 mal pro Tag um jeweils 5°C bis auf 60°C erhöht. Es wurden jeweils fünf Gasproben pro Tag und am letzten Tag bei 60°C zwei Proben genommen. Der Stickstoffdurchfluß betrug während der gesamten Versuchsdauer 1,5 l/h.



**Bild 24:** Strippapparatur zur Ermittlung des Schadstoffaustrages über die Gasphase.

Die Verfestigungsprodukte folgender Zuschlagstoffe (75 Gew.-% Feststoff zur Verfestigung von 25 Gew.-% Testöl) kamen zum Einsatz:

- Braunkohlestaub
- Trinidad Asphalt I
- Trinidad Asphalt I / Braunkohlestaub (80/20)
- Trinidad Asphalt I / Feinstkoks (80/20).

#### Ergebnisse:

Die Schadstofffrachten für **Dichlormethan** lagen zwischen 2,0-5,2 Gew.-% der Ausgangsmenge. Die niedrigen Werte sind vermutlich auf Verflüchtigungsverluste beim Mischen und Umfüllen des Verfestigungsmaterials sowie Verflüchtigungsverluste aus den Gasbehältern zurückzuführen, da Dichlormethan aufgrund seines niedrigen Siedepunktes (ca. 40°C) und seines hohen Dampfdruckes (453 mbar bei 20°C) sehr leichtflüchtig ist.

Die Meßwerte für **Toluol** variierten sehr stark, was vermutlich neben Verlusten beim Mischen auch in meßtechnischen Problemen begründet ist.

Der Schadstoffaustrag von **Trichlorbenzol** betrug zwischen 3,0 und 8,7 Gew.-% der eingesetzten Menge, wobei die Verfestigungsmischungen mit Trinidad Asphalt I (3,0 Gew.-%) und Braunkohlestaub (3,8 Gew.-%) Trichlorbenzol am wirksamsten zurückhalten konnten.

Um das Ausmaß der Verluste beim Mischvorgang eingrenzen und eine Bilanz aufstellen zu können, wurde eine Extraktion (vgl. Kap. 5.2.2.6.1.) sowohl der Verfestigungsprodukte vor dem Ausstripfen als auch der ausgestrippten Feststoffrückstände durchgeführt. Ähnlich den Extraktionen für die Elutionsversuche lagen auch hier die ermittelten Schadstoffgehalte erheblich unter den eingesetzten Schadstoffmengen, und variierten sehr stark. Eine Bilanz konnte somit nicht aufgestellt werden. Im Gegensatz zu den Elutionsversuchen ist die Durchführung der Stripppversuche unter Einsatz radioaktiv markierter Schadstoffe allerdings aufgrund des hohen Materialeinsatzes und technischer Schwierigkeiten beim Messen radioaktiv markierter Gase nicht geeignet.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Ergebnissen der Stripppversuche, daß diese Versuchsanordnung nicht geeignet ist, den Schadstoffaustrag über die Gasphase quantitativ zu erfassen. Es läßt sich lediglich zu der Aussage kommen, daß Trichlorbenzol von den gewählten Verfestigungsmischungen in stärkerem Ausmaß eingebunden wird, als die leichterflüchtigen Schadstoffe Dichlormethan und Toluol. Erhebliche Unterschiede im Einbindungsvermögen zwischen den getesteten Mischungen sind nicht feststellbar.

#### **5.2.4. Headspace Untersuchungen**

Die Headspace-Analysen wurden mit verschiedenen Verfestigungsmischungen durchgeführt, um den Schadstoffaustrag aus diesen in

den Dampfraum bei unterschiedlichen Verdampfungstemperaturen zu bestimmen und zu vergleichen. Es wurden zwei Versuchsreihen mit unterschiedlichen Randbedingungen durchgeführt:

#### Versuch 1:

In der ersten Versuchsreihe wurden zur Bestimmung des Schadstoffaustrags unter Gleichgewichtsbedingungen vier Verfestigungsprodukte mit jeweils 75 Gew.-% Zuschlagstoff und 25 Gew.-% Testöl untersucht. Folgende Zuschlagstoffe kamen zum Einsatz:

- 1.) Braunkohlestaub
- 2.) Trinidad Asphalt I
- 3.) Trinidad Asphalt I / Braunkohlestaub (80/20)
- 4.) Trinidad Asphalt I / Feinstkoks (80/20)

Jeweils ca. 5 g der mit Dichlormethan, Toluol und Trichlorbenzol belasteten Verfestigungsmischungen wurden eingewogen (2 Parallelproben). Anschließend wurden die Konzentrationen von Dichlormethan und Toluol im Dampfraum bei 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C und 80 °C gaschromatographisch (Headspace-Gaschromatograph) ermittelt. Trichlorbenzol konnte aufgrund seines hohen Siedepunktes und der schlechten Verdampfbarkeit mit der Headspace-Analytik nicht reproduzierbar bestimmt werden.

#### Versuch 2:

In dieser Versuchsreihe erfolgte nicht die Messung der Schadstoffkonzentrationen über den Verfestigungsprodukten in einem geschlossenen Dampfraum, sondern die Proben wurden eine Stunde lang bei einer bestimmten Temperatur geöffnet, um den maximalen Schadstoffaustrag in die Dampfphase zu bestimmen. Drei Verfestigungsmischungen mit jeweils 75 Gew.-% Zuschlagstoff und 25 Gew.-% Testöl wurden untersucht:

- Trinidad Asphalt I / Braunkohlestaub (80/20)
- Trinidad Asphalt I / Feinstkoks (80/20)
- Meliotonit (anorganischer Zuschlagstoff)

In dieser Versuchsreihe wurden nur die Schadstoffe Dichlormethan und Toluol eingesetzt. Jeweils ca. 0,5 g Material wurde in die Headspace-Gläschen eingewogen, so daß der Boden gerade bedeckt war. Die offenen Proben wurden je eine Stunde im Wasserbad bei Temperaturen von 40°C, 60 °C und 80 °C erhitzt, so daß die Schadstoffe entweichen konnten. Nach Abkühlung erfolgte die Extraktion der Proben in Benzylalkohol, um damit die von den Verfestigungsprodukten festgehaltenen Schadstoffgehalte zu ermitteln.

Um den Einfluß des Öls auf die Schadstoffeinbindung zu erfassen, erfolgte bei beiden Versuchsreihen auch der Test von schadstoffhaltigen Verfestigungsprodukten ohne Öl.

Schließlich wurde noch Meliotonit als Zuschlagstoff eingesetzt, um seine Fähigkeit zur Schadstoffeinbindung zu prüfen.

Ergebnisse:

Faßt man die Ergebnisse beider Versuchsreihen zusammen, so ist folgendes festzustellen:

1. Der Schadstoffaustrag aus Verfestigungsprodukten und aus Proben ohne Öl nimmt in der Regel mit steigender Temperatur zu.
2. Die Verflüchtigungsverluste aus den Verfestigungsprodukten sind, mit Ausnahme der Mischung **Trinidad Asphalt I/Feinstkoks** (80/20), wesentlich geringer als aus ölfreien Proben. Im Falle der letztgenannten Mischung scheint das Öl bei der Schadstoff einbindung im Vergleich zu anderen Zuschlagstoffen eine geringere Rolle zu spielen.
3. Mit der Verfestigungsmischung **Trinidad Asphalt I/Feinstkoks** (80/20) wurden bei beiden Versuchen die besten Ergebnisse in Bezug auf die Schadstoffeinbindung, besonders bei hohen Temperaturen, erreicht.
4. Mit dem anorganischen Zuschlagstoff **Meliotonit** konnte keine Einbindung der Schadstoffe erreicht werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist anzunehmen, daß die Schadstoffe nur zum Teil direkt vom Feststoff (insbesondere von Feinstkoks) sorbiert werden und die Einbindung der Schadstoffe zusätzlich als im Öl gelöste Bestandteile über die Einbindung des Öls erfolgt (z.B. bei Trinidad Asphalt I/ Braunkohlestaub (80/20)). Quantitative Aussagen zu diesem Sachverhalt können nur Sorptions- und Desorptionsversuche liefern, die ebenfalls durchgeführt wurden (Kap. 6.5.).

### 5.3. Zusammenfassung

Im diesem Kapitel wurden die Testverfahren beschrieben, mit denen die Verfestigungsprodukte geprüft und miteinander verglichen werden konnten. Für die Prüfung der mechanischen Stabilität wurden ein Ölauspreßtest, Laststempeltest, Laborflügelsondentest sowie ein Thixotropietest angewandt. Eine ausführliche Darstellung und Diskussion von Elutionstests bildet einen zentralen Aspekt dieser Studie. Mit diesen Verfahren soll geprüft werden: (1) Die maximale Schadstoffkonzentration in der Lösungsphase, (2) kontrollierende Faktoren für die Mobilisation der einzelnen Schadstoffe und damit für die Konzentrationen in der Lösung, (3) zeitlicher Ablauf (Kinetik) der Schadstoffemission, (4) Auswirkungen von von Änderungen der physikalischen und chemischen Bedingungen auf die Freisetzung und den Transport der Schadstoffe, (5) freisetzbare Gesamtschadstoffmenge, und (6) Zeiträume, in denen mit einer Freisetzung von Schadstoffen gerechnet werden muß. Außerdem sollten Auslaugtests auf verschiedenste Feststoffe - von "lockergesteinsähnlich" bis "monolithisch" - anwendbar sein. Die derzeitigen Schwierigkeiten liegen darin, daß die Ergebnisse sowohl auf die aktuellen Deponiebedingungen abgestimmt sein müssen als auch gewisse "Zeitrafferrefekte" bzw. den sogenannten schlimmsten Fall beinhalten sollen.

Folgende Testverfahren wurden herangezogen, um den Grad der Stabilisierung/Immobilisierung zu untersuchen: Wasserschütteltest, Elutionstest nach DIN 38414 S4 (DEV S4), Diffusionstest nach ANS-16.1, Strippversuch und Headspace Untersuchung. Sorptions- und konsekutive Desorptionsversuche sowie mineralogische Untersuchungsverfahren (Röntgenpulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie) konnten schließlich Hinweise auf die Art der Einbindungsmechanismen geben.

Nach Ergebnissen der Thixotropie-, Ölauspreß- und Wasser-Schütteltests zeigte sich, daß generell organische Stoffe wesentlich besser für die Verfestigung des Öls geeignet sind, als anorganische Materialien. Die besten Verfestigungsergebnisse konnten mit den Zuschlagstoffen Trinidad Asphalt I, Trinidad Asphalt I/ Braunkohlestaub (80/20) und Trinidad Asphalt I/Feinstkoks (80/20) bei Zuschlagstoffmindestanteilen von 75 Gew.-% des Gesamtverfestigungsproduktes erzielt werden. Eine Verfestigung des Öls mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Wasser bzw. Wasser und Tensiden ist zwar möglich, doch obwohl sich feste, harte Verfestigungsprodukte bilden, tritt das Öl bei Kontakt des Verfestigungsproduktes mit Wasser nahezu vollständig aus.

Die Laststempel- und Laborflügelsondentests ergaben, daß die ausgewählte Verfestigungsmischung Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20) (Zuschlagstoff-Testölverhältnis = 75:25) die bodenmechanischen Anforderungen für die Deponierbarkeit erfüllt. Es handelt sich um ein Material lockergesteins- bzw. erdähnlicher Konsistenz.

Bei den Elutionstests nach DIN 38414 S4 wurde Toluol als Modellschadstoff in sehr viel geringeren Anteilen aus verschiedenen Verfestigungsprodukten mit organischen Zuschlagstoffen (Braunkohlestaub, Trinidad Asphalt I, Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20) und Trinidad Asphalt I/Feinstkoks (80/20)) ausgelaugt als es seiner maximalen Wasserlöslichkeit unter diesen Bedingungen entspricht.

Diffusionsversuche in Anlehnung an ANS-16.1 zeigten, daß der diffusive Schadstofftransport über die Feststoffoberfläche ins Wasser bei Verfestigungsprodukten mit den Zuschlagstoffen Braunkohlestaub, Trinidad Asphalt I, Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20) und Trinidad Asphalt I/Feinstkoks (80/20) im Vergleich zur Diffusion im reinen Wasser um etwa den Faktor  $10^{-4}$  eingeschränkt wird.

Eine Einbindung der leichterflüchtigen Schadstoffe (z.B. Dichlormethan) konnte nicht erreicht werden; das ergaben die Strippversuche und Headspace-Untersuchungen. Da diese beiden zuletzt genannten Untersuchungsmethoden allerdings keine quantitativen Aussagen über den Schadstoffaustrag erlauben, können sie z.Zt. als Testverfahren für Verfestigungsprodukte noch nicht empfohlen werden. Eine Standardisierung dieser Testverfahren wird jedoch für erforderlich gehalten.

## 6. Chemisch-physikalische Untersuchungen zu den Einbindungsmechanismen

Prognosen des Langzeitverhaltens von Verfestigungsprodukten in Bezug auf die Schadstoffstabilisierung können nur in Kenntnis der Einbindungsmechanismen erfolgen. Die folgenden Untersuchungen sollen Aufschluß über die Art der Schadstoffeinbindung geben. Dazu soll zunächst eine Grundlagendarstellung zur Theorie der Sorption/Desorption erfolgen. Es werden Sorptionsmechanismen und -modelle dargestellt und es wird auf die Sorptionskinetik eingegangen; weiterhin wird die Desorption abgehandelt. Sorptionsprozesse werden anschließend aus zwei Aspekten abgehandelt: zum einen werden die verschiedenen organischen Substanzen in ihrer Eigenschaft als Sorbate betrachtet, zum anderen werden die Sorbentien, also die unterschiedlichen Feststoffe, an denen die Sorption stattfindet, besprochen. Die anschließenden praktischen Untersuchungen werden mit den bereits behandelten Einzelsubstraten bzw. mit Verfestigungsmischungen durchgeführt. Als Modellschadstoffe wird zum einen Toluol (Modell für ein relativ flüchtiges lipophiles Lösemittel), zum anderen Hexachlorbenzol (Modell für lipophile, schwer flüchtige und gering wasserlösliche Substanzen; in diese Stoffgruppe gehören z.B. auch die PCB sowie die Dibenzodioxine und -furane) in <sup>14</sup>C-markierter Form eingesetzt. Der praktische Teil behandelt Sorptions- und Desorptionsversuche einschließlich der Bestimmung von Isothermen, Untersuchungen zur Sorptions- und Desorptionskinetik sowie die Bestimmung von Temperatureffekten (SorptionSENTHALPIEN). Letztere, sowie insbesondere die konsekutiven Desorptionsversuche geben Hinweise darauf, ob über eine rein sorptive Bindung hinaus eine weitergehende Einbindung der Schadstoffmoleküle in der Verfestigungsmischung stattfindet; dies ist die zentrale Frage des folgenden Kapitels.

### 6.1. Theorie zur Sorption/Desorption

#### 6.1.1. Sorptionsmechanismen

Da insbesondere die Wechselwirkungen und Austauschprozesse, die im System wäßrige Lösung/Feststoffphase wirken, von Bedeutung sind, sollte dementsprechend für die Bewertung von Verfestigungsprodukten eine sowohl qualitative als auch quantitative Beschreibung der Bindungsprozesse erfolgen.

Grundsätzlich werden zwei Arten der Sorption unterschieden: die Chemisorption und die physikalische Sorption, die in ihrer Bindungsenergie wesentlich differieren.

Die **Chemisorption** ist charakterisiert durch hohe Enthalpien von 60 bis 200 kJ/mol. Als Bindungsmechanismen kommen ionische, und koordinative Bindungen sowie Kation-Dipol-Bindungen in Betracht. Die Desorption erfordert Aktivierungsenergien, die die Sorptionsenthalpien überschreiten. Steht diese Energie nicht zur Verfügung, ist die Bindung irreversibel.

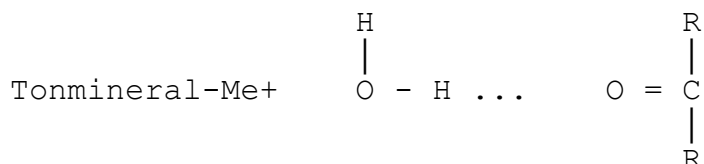
Die Stärke von Ion-Dipol-Bindungen ist abhängig von der Ladung der Oberfläche und von der Stärke der Dipole des Sorbates [Voice &

Weber 1983]. So können zwischen Metallkationen mit hoher Elektronenaffinität (z.B. Übergangsmetalle mit unaufgefüllten dOrbitalen) und polaren, organischen Molekülen mit elektronenliefernden Gruppen Ion-Dipol-Bindungen entstehen [Huang 1980]. Ion-Dipol-Kräfte hängen stark von der räumlichen Orientierung der Dipole ab. In wäßriger Lösung steht die direkte Ion-Dipol-Beziehung in Konkurrenz zur starken Ion-Wasser-Wechselwirkung. Mortland [Mortland 1970] schreibt, daß Moleküle von Harnstoff- oder Amidderivaten in der Regel wenig oder gar nicht an die Mineralphase einer Ton-suspension sorbiert werden. In wäßriger Lösung werden Tonmineralpartikel von einer Hydrathülle umgeben, austauschbare Kationen liegen mit Wasser assoziiert vor. Diese Hydrathülle kann nur unter Einsatz von Energie aufgebrochen werden, wozu die im Vergleich zum Wasser im allgemeinen viel schwächeren organischen Dipolenergien nicht ausreichen. Eine Bindung wird - wenn überhaupt - am Wassermolekül der ersten Hydrathülle stattfinden, jedoch keine direkten Bindungen zum Ion ausbilden können. Dementsprechend werden viele Schadstoffe von "trockenen" Böden erheblich stärker sorbiert, da sie nicht mit Wasser um Sorptionsplätze konkurrieren müssen. So wird Parathion (das unter dem Handelsnamen E 605 bekannte Pflanzenschutzmittel) im Gewässersediment locker über Wasserstoffbrücken an das Hydratationswasser von Austausch-kationen gebunden; in trockenen Böden wiesen dagegen Yaron & Saltzman [Yaron & Saltzman 1979] die viel festere direkte Kation-Dipol-Bindung nach.

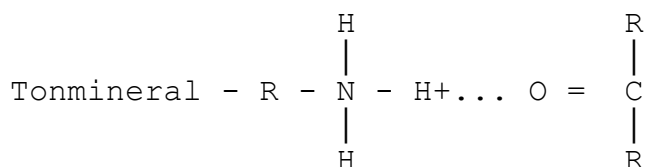
Die **Wasserstoffbrückenbindungen** nehmen mit Bindungsenthalpien um 12 - 40 kJ/mol eine Zwischenstellung zwischen Chemisorption und physikalischer Sorption ein. Der Effekt wird durch stark elektronenziehende Atome wie Fluor, Sauerstoff und Stickstoff verursacht, die einen starken Elektronensog auf den gebundenen Wasserstoff ausüben. Dieses erhält einen positiven Ladungsschwerpunkt; durch seinen kleinen Radius ist es bei Dipol-Dipol-Reaktionen sterisch nicht gehindert und wird bevorzugt gebunden. Im wäßrigen Milieu liegt die Energie einer O-H-Wasserstoffbrücke bei 25 kJ/mol [Staab 1975].

Bei der Bindung von organischen Molekeln an Tonminerale unterscheidet Mortland [1970] drei Mechanismen der Wasserstoffbrückenbindung:

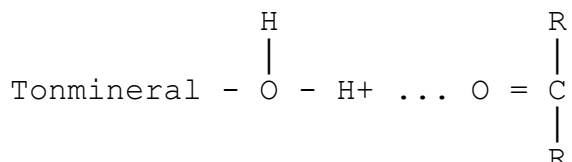
1. die oben bereits erwähnte Wasserbrücke mit einem Wasserstoffatom der Hydrathülle eines austauschbaren Metallkations



2. die "organic-organic hydrogen bonding", bei der ein austauschbares organisches Kation, wie z.B. ein kationisches Tensid, ein geringer basisches Molekel direkt zu binden vermag



3. die Bindung des organischen Moleküls am Tonmineral-Sauerstoff oder -Hydroxyl



Die **physikalische Sorption** ist viel schwächer als die Chemisorption, die Enthalpien liegen im Bereich von 4 bis 8 kJ/mol. Sie ist das Ergebnis der Wirkung von der Waals'schen Kräfte, elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen dauernden oder zeitweiligen Dipolmolekülen. Bei den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ziehen sich zwei gleich gerichtete, nebeneinander liegende Dipole elektrostatisch an. Die Anziehung zwischen zwei Punktladungen ist, vergleichbar mit zwei Magneten, stark von der räumlichen Orientierung der Dipole beeinflusst, und wird als Richteffekt bezeichnet. Die Kraft ist temperaturabhängig und nimmt mit der Distanz der Ladungen stark ab. Der Richteffekt gewinnt bei Molekeln mit großem Dipolmoment und sehr kleiner Polarisierbarkeit, wie z.B. einfachen Aldehyden und Ketonen, an Bedeutung [Allinger 1980].

Die Wechselwirkungen zwischen Dipol und induziertem Dipol beruhen darauf, daß ein Dipolmolekel in einem polarisierbaren Molekel ein elektrisches Feld induzieren kann. Diese elektrostatische Kraft ist im Gegensatz zum Richteffekt unabhängig von der Orientierung und immer anziehend. Diese Wechselwirkung wird als Induktionseffekt bezeichnet. Sie gilt als temperaturabhängig. Die Bedeutung unter den van der Waals'schen Kräften soll gering sein.

Außer diesen elektrostatischen Kräften zählen zu den van der Waals Kräften die elektrokinetischen Wechselwirkungen, die London Dispersionskräfte. Die Theorie von London [London 1930] beschreibt die Existenz oszillierender, temporärer Dipol- und Quadrupolmomente durch resonant schwingende Elektronenwolken: Atome und dipollose Molekeln sind wegen der ständigen Elektronenbewegung in jedem Augenblick elektrisch unsymmetrisch und haben Dipolmomente, die sich nur im zeitlichen und räumlichen Mittel aufheben. Jedes derartige Elektronensystem wirkt als fluktuierender Dipol polarisierend auf die Elektronensysteme seiner Nachbaratome oder molekeln. Nähert sich also ein Molekül aus der Lösung der Oberfläche eines Feststoffes, kommt es durch die Wechselwirkungen der Elektronen zur Induzierung zusätzlicher Dipol- bzw. Quadrupolmomente, die sich so ordnen, daß ein optimaler energetischer Zustand entsteht; dadurch bilden sich an den Phasengrenz-

flächen Anziehungskräfte aus. Diese Wechselwirkung ist temperaturunabhängig und nicht absättigbar, sie addiert sich auf und nimmt mit größer werdendem Abstand der beiden Interagenten rasch ab. Je unpolarer das nichtionische Molekül ist, desto größer wird der Anteil dieses Dispersionseffektes.

Obwohl die van der Waals'schen Kräfte sehr schwach sind, kommt es durch ihre additive Wirkung bei größeren Molekülen doch zu erheblicher Bindungsstärke. So werden beispielsweise bei Paraffinen mit Kettenlängen von 70 und mehr C-Atomen die Hauptvalenzkräfte übertroffen [Staab 1975]. Greenland [Greenland 1965] nimmt an, daß van der Waals'sche Kräfte bei langkettigen kationischen Tensiden den Sorptionsprozeß dominieren.

Bei der **hydrophoben Wechselwirkung** im System Feststoff/wäßrige Lösung handelt es sich um keinen neuen Bindungstyp. Diese Wechselwirkung, von Hamaker & Thompson [1972] ausführlich beschrieben, beruht auf der Tendenz von nicht- oder nur leicht polaren Molekülen, aus wäßriger Lösung zu "entfliehen" und sich mittels Dispersionskräften an hydrophobe Bereiche des Sorbenten zu binden; dabei spielt die Struktur des Wassers eine wesentliche Rolle. Im flüssigen Zustand soll einerseits wie beim Eis ein H<sub>2</sub>O-Molekül tetraedrisch über Wasserstoffbrücken an vier weitere H<sub>2</sub>O-Moleküle gebunden sein. In den Zwischenräumen dieser lockeren Struktur sind andererseits ungeordnete, dichter gepackte H<sub>2</sub>O-Agglomerate eingelagert. Werden hydrophobe Substanzen gelöst,

ordnen sich mehr H<sub>2</sub>O-Moleküle zu einer anderen, auch tetraedrischen, aber höher ausgebildeten Struktur und können diese Stoffe in den entstehenden Zwischenräumen einlagern. Der Lösungsenthalpie steht eine durch höhere Strukturierung negative Entropie gegenüber. Werden die Moleküle aus dem Wasserverband "herausgequetscht" und über die Feststoffoberfläche verteilt, wird die Sorption thermodynamisch durch den Entropiegewinn begünstigt, wobei hydrophobe Anlagerungsplätze des Sorbenten bevorzugt werden.

Mortland [1970] erwähnt einen zweiten, thermodynamischen Prozeß, der die Sorption, insbesondere großer Moleküle (Molekulargewicht > 200) begünstigt: für die Anlagerung eines Polymers müssen viele kleine Wassermoleküle desorbieren. Durch Zunahme der Bewegungsfreiheitsgrade der H<sub>2</sub>O-Moleküle und allgemein der Transversalenergie kommt es zu einer thermodynamischen Begünstigung des Prozesses. Greenland [1965] konnte einen solchen Entropieeffekt für die Anlagerung eines Glycerinpolymers an einem smectitischen Ton feststellen. Als Reaktionspartner für hydrophobe Moleküle dienen z.B. in Böden und Sedimenten hydrophobe Feststoffoberflächen wie Wachse, Fette, Harze, aliphatische Seitenketten von Humin- und Fulvinsäuren sowie Ligninderivate mit hohem Kohlenstoffgehalt und wenigen polaren Gruppen [Weed & Weber 1974]. Die hydrophobe Sorption ist pH-unabhängig [Walker & Crawford 1968; Hance 1969] und steigt mit der Molekülgröße, einer abnehmenden Wasserlöslichkeit, dem Methylierungsgrad und dem Molekulargewicht des organischen Materialanteils des Sorbenten [Huang 1980].

### 6.1.2. Sorptionskinetik

Das Sorptionsgleichgewicht von hydrophoben Verbindungen an Feststoffphasen stellt sich in den meisten Fällen schnell ein. Laboruntersuchungen an Böden und Sedimenten haben gezeigt, daß die Sorptionseinstellung zu 90 % in weniger als einer Stunde und oftmals innerhalb von Minuten verläuft [Voice & Weber, 1983; Wienberg et al., 1987]. Das gleiche wurde auch für eine Reihe von anorganischen Deponie-Baustoffen (Quarz, Flugaschen, Zement, verschiedene Industrietone, Bentonite, Schiefermehl) gefunden, die z.T. auch für die Verfestigung des Sickeröls Verwendung fanden (Kap. 3.3.). Grund für dieses Verhalten sind die schwachen physisorptiven Kräfte organischer Molekeln an Partikeloberflächen [Hamaker & Thompson, 1972]. Im Gegensatz dazu fand Wirth [1985] daß die Sorption von  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan (dem Pflanzenschutzmittel Lindan) an Natrium-Bentonit, einem smectitischen Tonmineral, sehr langsam verläuft, und ein Gleichgewicht auch nach 20 Tagen nicht erreicht war.

Die Sorptionskinetik von PCB an aufweitbaren Smectiten wurde von Di Toro et al. [1982] aufgenommen: ein schnelles Erreichen eines Gleichgewichtszustandes wird innerhalb der ersten 15 Minuten erreicht, im Verlauf weiterer 2 Stunden steigt es langsam weiter an. Hamaker & Thompson [1972] verweisen darauf, daß ein stationärer Zustand, der mit einem Gleichgewicht verwechselt werden könnte ("a steady state, which can be mistaken for equilibrium"), sehr schnell erreicht werden kann, wenn der Sorptionsprozeß langsam ablaufende Phasen enthält oder das Sorbens feinporöse Strukturen besitzt. Als Ursache für diesen "zweistufigen" Mechanismus nehmen Huang & Liao [1970] und Karickhoff [1980] an, daß die Sorption an äußeren Oberflächen schnell verläuft, während die Anlagerung von Molekeln an inneren Flächen bedeutend langsamer erfolgt.

### 6.1.3. Desorption

Die Reversibilität einer Sorption, also die Desorbierbarkeit von den Feststoffen, hängt von der Stärke der Bindung zum Sorbenten ab. Die Molekeln, die nur über schwache physisorptive Kräfte assoziiert sind, gelten im allgemeinen als vollständig reversibel gebunden. Somit muß sich jeder Gleichgewichtszustand sowohl durch Sorption als auch durch Desorption erreichen lassen können; weichen beide Punkte jedoch voneinander ab, so kann dies entweder kinetische Ursachen haben oder auf starken chemischen Bindungen beruhen. In ersterem Fall, wenn z.B. die Desorption wesentlich langsamer als die Sorption verläuft, kann dies zu **Hysterese**-Erscheinungen führen. Das Gleichgewicht ist zur Zeit der Messung noch nicht erreicht, da noch vermehrte Anteile im Sorbens gebunden sind. Eine Hysterese beinhaltet, daß ein ursprünglicher, bei der Sorption schon einmal erreichter Gleichgewichtszustand sich wieder bei der Desorption einstellt, d.h. die Desorptionsisotherme erreicht wieder den Ausgangspunkt der Sorptionsisotherme, spätestens am Nullpunkt, wenn weder in der wäßrigen Phase noch in der Feststoffphase Schadstoff enthalten ist. Im zweiten Fall kann es durch milieubedingte Veränderungen zu Verschiebungen des Sorptionsverhaltens von Stoffen kommen. Stärkere Bindungen in

Richtung Chemiesorption können sich ergeben [Hamaker & Thompson 1972], so daß " chemical bound residues " entstehen.

Eine Voraussage für das Verhalten hydrophober Sorbate fällt schwer. Während sich flüchtige, aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe [Haug 1985] sowie Toluol [Wienberg et al. 1985] in Desorptionsversuchen als völlig reversibel zeigten, stellten Di Toro et al. [1982] für Hexachlorbiphenyl signifikante irreversible Anteile an marinen Sedimenten fest. Über die ermittelten Verteilungskoeffizienten für die Sorption  $K_{p(s)}$  und Desorption  $K_{p(d)}$  wurde das reversible Verhältnis über  $K_{p(d)}/K_{p(s)}$  bestimmt. Die berechneten Werte lagen zwischen 1,4 und 3,4 und zeigten damit deutlich irreversible Anteile. Wirth [1985] kommt für -HCH (Lindan) an verschiedenen Tonmineralen ebenfalls zu nicht-reversiblen Anteilen der Sorption.

#### 6.1.4. Sorptionsmodelle

Bei Sorptionsuntersuchungen wird üblicherweise so vorgegangen, daß bekannte Feststoffmengen mit wäßrigen Lösungen des Sorbats equilibriert werden. Jeweils der Anteil, der an den Feststoffen sorbiert vorliegt, und derjenige, der sich in Lösung befindet, wird unter Gleichgewichtsbedingungen bestimmt. Die Darstellung der Beziehung der beiden Fraktionen wird als Sorptionsisotherme bezeichnet. Mehrere mathematische Modelle beschreiben diese Beziehungen, keines ist jedoch generell anwendbar, da sie von unterschiedlichen Voraussetzungen ausgehen (Tabelle 23).

Das **Langmuir-Modell** wurde ursprünglich zur Beschreibung des Verhaltens von Gasen an Feststoffen entwickelt, und geht davon aus, daß (1) die Sorptionsenergie konstant und unabhängig von der Oberflächenbedeckung ist, (2) nur an lokalisierbaren Stellen stattfindet, (3) keine Interaktionen zwischen sorbierten Molekülen wirken und (4) die höchstmögliche Sorption die mit einer monomolekularen Belegung der Sorptionsplätze darstellt [Langmuir 1918]. Dementsprechend nähert sich die sorbierte Menge unter Gleichgewichtsbedingungen mit steigender Sorbatmenge asymptotisch einem Maximalwert. Die Langmuir-Isotherme ist besonders dann adäquat, wenn Ionenaustausch der vorherrschende Mechanismus und die Sorption durch die Austauschkapazität beschränkt ist oder wenn sehr hohe Sorbatkonzentrationen in die Untersuchung mit einbezogen werden. Bei Sorbatkonzentrationen bis zur halben Wasserlöslichkeit (bzw. bis maximal etwa 30 mg/l) beschreibt jedoch in den meisten Fällen die **Freundlich-Isotherme** das Sorptionsverhalten besser [Freundlich 1926]. Es handelt sich dabei um ein rein empirisches Modell ohne theoretische Begründung; der Term  $K_f$  kann allerdings als Maß für die Sorptionskapazität,  $1/n$  als Hinweis für die Reaktionsintensität herangezogen werden. In vielen Fällen ist  $1/n$  etwa 1, und man erhält somit das Modell der **linearen Sorption** oder **konstanten Verteilung**.  $K_f$  wird dabei zum "linearen Verteilungskoeffizienten"  $K_p$ . Als weitere Modelle sind in Tabelle 23 noch die BET-Isotherme und die Sorptionsberechnung nach Gibbs aufgeführt. Brunauer et al. [1938] erweiterten mit ihrem **BET-Modell** die Langmuir-Isotherme, indem auch mehrschichtige Sorption zugelassen wird. Dabei kann eine weitere Schicht bereits aufgebaut werden, bevor die erste

**Tabelle 23:** Sorptionsmodelle. Isothermen für die Sorption organischer Substanzen an Feststoffphasen.

Art der Isotherme	Gleichung
Langmuir [1918]  in linearisierter Form:	$q_e = \frac{Q^\circ \cdot b C_e}{1 + b C_e}$ $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^\circ b} + \frac{C_e}{Q^\circ}$
Freundlich [1926]  lineare Sorption:	$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$ $q_e = K_p \cdot C_e$
BET [Brunauer et al. 1938]	$\frac{C_e}{(C_s - C_e) q_e} = \frac{1}{BQ^\circ} + \frac{B-1}{BQ^\circ} \cdot \frac{C_e}{C_s}$
Gibbs [1878]	$\Gamma_i = \frac{a_i}{RT} \cdot \frac{d\tau}{da_i}$

$C_e$	Konzentration des Stoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen
$q_e$	am Feststoff sorbierter Anteil
$Q^\circ$	maximal mögliche Sorption (vollständige, monomolekulare Belegung; bei der BET-Isotherme ist eine weitere Sorption in mehreren Schichten möglich)
$b$	Sorptionskoeffizient; Ausdruck für Sorptionsenthalpie
$K_f; 1/n$	empirische Konstanten
$K_p$	linearer Verteilungskoeffizient
$C_s$	Konzentration der gesättigten Lösung
$B$	Konstante, Ausdruck für die Sorptionsenergie
$\Gamma_i$	"surface excess", grenzflächengebundener Teil des Sorbats
$a_i$	Aktivität des Sorbates $i$
$\tau$	Oberflächenspannung
$R$	Gaskonstante
$T$	absolute Temperatur

vollständig ist. Die **Gibbs-Isotherme** geht von der Beobachtung aus, daß viele Stoffe die Oberflächenspannung des Wassers durch Anreicherung an den Grenzflächen reduzieren und damit die Grenzflächen vergrößern [Gibbs 1878]. Dieses Modell erfordert exakte Messungen der Oberflächenspannung und ist für die Bestimmung von Sorptionsgleichgewichten schwer anwendbar.

## 6.2. Sorbenten

Über Böden, Sedimente und andere geogene Sorbenten, sowie z.T. über Zuschlagstoffe, wie sie für die Verfestigung verwendet werden, liegen bereits Erfahrungen und Ergebnisse vor.

### 6.2.1. Tonminerale, Oxide und Hydroxide

Das Verhalten der Tonminerale wird vor allem durch die negativen Schichtladungen, Aufweitbarkeit und Oberfläche, Art der Zwischenschichtkationen und die Austauschkapazität bestimmt. Dementsprechend sind starke Wechselwirkungen mit ionischen und stark polaren Stoffen zu erwarten, am stärksten, wie bei den Schwermetallen, wenn sie als Kationen vorliegen. Daneben treten an den seitlichen Bruchstellen der Tonplättchen positive Ladungen auf, so daß auch eine schwächere, pH-abhängige Anionenaustauschkapazität vorliegt; dies erklärt zum Teil die Sorption organischer Säuren an Tonteilchen. Sowohl das Verhalten der Tonminerale als auch der Sorbatmoleküle wird vom pH bestimmt: mit abnehmendem pH und zunehmender Protonierung der Tonoberflächen werden Anionen und Säuren besser gebunden. Den pH-Wert, bei dem die Anzahl negativer und positiver Ladungen gleich und die Nettoladung somit 0 wird, bezeichnet man als Ladungsnullpunkt oder isoelektrischen Punkt. Dieser liegt, wie Tabelle 24 zeigt, für die Tonminerale im allgemeinen recht niedrig. Für einige amorphe **Oxide und Hydroxide** von Silizium, Eisen und Aluminium liegt der Ladungsnullpunkt dagegen im neutralen oder basischen Bereich. Nach White [1976] kommen sie in der Natur als separate Phasen oder als Überzüge (coatings) an den Oberflächen von Schichtsilikaten vor.

**Tabelle 24:** Ladungsnullpunkte verbreiteter geogener Sorbenten (aus Stumm & Morgan [1970]; Calcit-Werte aus Somasundaram & Agar [1967])

Material	Ladungsnullpunkt
$\alpha$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,1
$\alpha$ Al(OH) <sub>3</sub>	5,0
$\lambda$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7
Fe(OH) <sub>3</sub> ; amorph	8,5
MnO <sub>2</sub>	2-4,5
SiO <sub>2</sub>	2,0
Kaolinit	4,6
Montmorillonit	2,5
Calcit	8-9,5

Sie sind sehr verbreitet, werden aber wenig beachtet. Einige der kristallinen Substanzen besitzen eine geringe Oberfläche, während z.B. die des amorphen Allophans sehr groß ( $500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und positiv geladen ist. Daher ist zu erwarten, daß diese Gruppe von Sorbenten wichtige Interaktionspartner für saure und anionische Substanzen darstellen.

### 6.2.2. Organisches Material (Huminstoffe)

Die Huminstoffe der Böden und Sedimente haben in ihrer Genese und ihrem Verhalten viele Gemeinsamkeiten mit denen der Braunkohlen (vgl. Kap. 3.3.4.). Bei den Sedimenten und Böden ist der Huminstoffgehalt der wichtigste und sorptionsbestimmende Anteil. Das Sorptionsverhalten wird geprägt:

1. durch die große Oberfläche der Huminstoffe. Gapon [1947] gibt für Huminstoffe aus Böden etwa  $1900 \text{ m}^2/\text{g}$  an, mehr als das Zehnfache eines vollständig aufgeweiteten Montmorillonits;
2. durch die hohe Kationenaustauschkapazität (170 bis 590 meq/100g [Marshall 1964] und daneben auch durch ein erhebliches Vermögen zum Anionenaustausch, z.B. für organische Säuren wie 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure oder 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure [Wershaw et al. 1969; Haque 1975].
3. durch zahlreiche hydrophobe Sorptionsplätze für schwach oder nicht polare organische Moleküle.

Die überragende Bedeutung des organischen Materials für die hydrophobe Sorption wurde von Lambert [1966; 1967; 1968; Lambert et al. 1965] durch die Untersuchung zahlreicher Böden und Sedimente gezeigt. Er definierte einen auf das organische Material ( $K_{om}$ ) bzw. auf den organischen Kohlenstoff ( $K_{oc}$ ) normierten, linearen Verteilungskoeffizienten:

$$K_{om} = \frac{K_p}{f_{om}} \qquad K_{oc} = \frac{K_p}{f_{oc}}$$

( $f_{om}$  bzw.  $f_{oc}$  : Anteil des organischen Materials bzw. des organischen Kohlenstoffes am Sediment). Diese Verteilungskoeffizienten waren für viele Substanzen und einen weiten Bereich von  $f$  Werten recht konstant. Abweichungen überschritten in der Regel nicht den Faktor 2, Differenzen, wie sie methodisch bedingt auch zwischen verschiedenen Bearbeitern auftreten. Im Gegensatz dazu finden sich in der neueren Literatur doch einige Einschränkungen. Bei sehr niedrigen Gehalten der Böden an organischem Material scheint z.B. nach Hasset [Hasset et al. 1981] die Sorption von  $\hat{O}$ -Naphtol vor allem von der Tonfraktion abhängig zu sein. Auch nimmt die Sorption von DDT nach Shin et al. [1970] zu und nicht ab, wenn man den organischen Anteil des Bodens teilweise entfernt. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt Pierce et al. [1974]. Er folgert, daß von dem gesamten organischen Material die unlösliche Huminstofffraktion

(die nur unter extrem oxidierenden Bedingungen zu entfernen ist) die höchste Bedeutung hat. Wilken & Wirth [1985] bestimmten für Torf, Klärschlamm und Elbe-Schwebstoffe bei Hexachlorbenzol  $K_{oc}$  Werte zwischen 39 000 und 87 000, während sie bei den Tonen Kaolinit, Illit und Na-Bentonit mit  $oc$ -Werten ("organic carbon") von nur 0,18 bis 1,13 % weit darüber (100 000 bis 250 000) lagen.

Bei der Untersuchung einer Reihe von Tonen als Deponiebaustoffe ( $oc$  Gehalte von 0,0 bis 0,86 %) fanden Wienberg et al. [1985] keine Abhängigkeit der Sorption hydrophober Schadstoffe (Hexachlorbenzol, Parathion, Toluol, 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure) vom Gehalt an organischem Material. Eine mögliche Erklärung lieferte Stevenson [1972]: in natürlichen,  $oc$ -reichen Sedimenten liegen die Tone überwiegend als **Organo-Ton-Komplexe** mit organischen Überzügen (coatings) an äußeren und z.T. auch an inneren Oberflächen vor. Das Sorptionsverhalten dieser Komplexe wird ausschließlich von der organischen Substanz bestimmt; der Einfluß der Tonminerale ist "maskiert". Unterschreitet der  $f_{oc}$  jedoch etwa 1-2 % bei gleichzeitig hohem Tongehalt, wird die Sorption von den Tonoberflächen bestimmt, die keine Überzüge tragen.

Diese Befunde haben für die Optimierung von Verfestigungsmassen mit dem Ziel höchstmöglicher Sorptivität erhebliche Bedeutung: Srinivasan & Fogler [1985a; b] berichteten über die Sorption von chlorierten Dioxinen an Ton. In Laborexperimenten gelang es, mit Hilfe von Aluminaten Huminsäure-Filme auf die Tonoberflächen zu binden. Diese Überzüge reagieren mit bzw. sorbieren chlorierte Dioxine. Dieser sog. "hydralclay" soll hochwirksam sein. Eigene Untersuchungen gehen in eine ähnliche Richtung: silikatische Oberflächen wurden durch Organo-Silane derart modifiziert, daß sie wie organische Adsorber wirken. In der chemischen Analytik spielen silanbehandelte chemisch gebundene organische Phasen als sog. RP-Phasen (reversed phase) eine große Rolle. Die Sorptivität eines derart behandelten Quarzmehles übertraf diejenige des unbehandelten Materials um mehr als das 20fache [Wienberg et al. 1985] (Tabelle 25).

### 6.2.3. Verschiedene Zuschlagstoffe und Bindermischungen

Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens von einer Reihe von Schwermetallen und von Phenol wurde von Poon et al. [1984] eine aus der Bodenkunde stammende dünnschichtchromatographische Methode angewandt: Glasplatten (20 x 20 cm) wurden mit einer dünnen Schicht der "Chemfix"Bindermischung (eine Formulierung, die auf der Basis von Zement und Na-Silikat beruht) belegt und die Schadstoffe, wie bei der Dünnschichtchromatographie üblich, im kapillar aufsteigenden Wasserstrom chromatographiert. Als Maß für das Sorptionsverhalten wurden  $R_L$ -Werte erhalten:

$$R_L\text{-Wert} = \frac{\text{Größte Distanz des Schadstoffspots vom Start}}{\text{Distanz der Laufmittelfront vom Start}}$$

Dabei zeigte Phenol mit einem  $R_L$ -Wert von 0,47 nur geringe Sorption. Wurde allerdings 1 % Aktivkohle der Formulierung zugesetzt,

nahm die Sorption erheblich zu (d.h. der  $R_L$ -Wert nimmt ab : 0,19). Ebenso hatte die Zugabe von Zeoliten erhebliche Sorptionssteigerung für Schwermetalle zur Folge.

Nach der gleichen Methode wurde eine Reihe von Zuschlagstoffen für die Herstellung von Deponiedichtwänden untersucht (Quarzmehl und verschiedene modifizierte Quarzmehle, Flugasche, Zement, Schiefermehl, verschiedene Tone sowie Dichtwandformulierungen) [Heinze 1985]. Unter diesen Versuchsbedingungen zeigten unter den für den Versuch herangezogenen Pflanzenschutzmitteln die unpolaren Schadstoffe pp'DDT, Hexachlorbenzol (HCB), HCH und Parathion keine erkennbare Wanderung. Andererseits wanderten die organischen Säuren 2,4-D und 2,4,5-T sowie Picloram sehr stark: lediglich von den Zuschlagstoffen "gemahlener Schiefer" und "weißer Ton" wurden sie mit  $R_L$ -Werten um 0,5 etwas zurückgehalten. Dagegen wurden diese Schadstoffe durch alle Materialien, die als Additive Aluminat oder Organosilane enthielten, sehr viel stärker retardiert.

**Tabelle 25:** Sorption von Hexachlorbenzol an Deponie-Dichtwandbaustoffen: Verteilungskoeffizienten Feststoff/ Wasser ( $\mu\text{g HCB/g Feststoff}$  bezogen auf  $\mu\text{g HCB/ml wässriger Lösung}$  bei Gleichgewichtseinstellung). HCB-Konzentration: 0,1 bis 5  $\mu\text{g/l}$ ; "n.l.": die Sorptionsisotherme ist nicht linear

Sorbens	Sorbens Konzentr. [g/l]	Kp min	Kp max	$\overline{Kp} \pm s$	
Quarz	1000	1,2	4,3	2,8	0,6
Quarz + 1 % Na-Aluminat	40	2,7	8,5	4,4	1,8
Quarz + 1 % DYNAGROUT T	40	2,8	6,2	4,2	1,1
Quarz + 1 % DYNAGROUT SP	40	63	96	73	10
Schiefermehl	2,5	5200	12500	n.l.	
Flugasche	4	6150	15890	n.l.	
Zement, HOZ 35	40	24	35	29	4
Na-Bentonit	25	47	350	132	70
Ca-Bentonit	25	61	79	68	5
Tonmehl, "weiß"	25	50	114	88	18
Tonmehl, "grün"	40	1060	1640	1320	150
Tonmehl, "blau"	40	860	1130	990	80
Formulierung DW 2	40	1040	2410	1750	530
Formulierung DW 4	40	26	64	n.l.	
Formulierung DW 11	4	830	2480	n.l.	
Formulierung DW 13	40	412	736	n.l.	
Formulierung DW 22	4	760	1040	940	100
Formulierung DW 23	4	904	1574	1248	241
Formulierung DN 05 A	4	47	70	55	7

Mit den gleichen Zuschlagstoffen wurden auch Equilibriumsversuche wie in Kap. 6.4.4. beschrieben, durchgeführt [Wienberg et al. 1985] (Tabelle 25). Dabei erwiesen sich Quarz, Zement, Bentonite und ein überwiegend kaolinitischer Ton für die hydrophoben Schadstoffe als außerordentlich gering sorptiv: eine Sorption von Toluol war nicht mehr nachweisbar, und selbst HCB erbrachte  $K_p$ -Werte unter 100. Bei zwei anderen Tonen mit größeren Illit und Smectitanteilen war die Sorption von HCB etwas höher ( $K_p$  ca. 10,03), während gemahlener Schiefer und Flugasche die besten Sorptionseigenschaften besaßen ( $K_p$  um 104). Die verschiedenen Baustoffmischungen zeigten Sorptivitäten, wie sie bei der einfachen Summation ihrer jeweiligen Komponenten zu erwarten waren: lediglich diejenigen Mischungen, die Schiefermehl oder Flugasche enthielten, erreichten  $K_p$ -Werte um 103. Eine irreversible Fixierung eines Schadstoffes wurde nicht erreicht. Vergleicht man diese Zuschlagstoffe mit Braunkohlenstäuben die bisherigen Ergebnisse lassen für HCB  $K_p$ -Werte um 104 bis 105 erwarten so sind sie, zumindest für hydrophobe und saure Schadstoffe, als gering sorptiv einzustufen.

### **6.3. Sorbate**

#### **6.3.1. Organische Moleküle als Sorbate**

Die Sorptionseigenschaften der organischen Sorbatmoleküle werden nach Baily & White [1970] von folgenden Eigenschaften gesteuert: chemisches Verhalten, Konfiguration und Konstitution, Azidität und Basizität (ausgedrückt als der jeweilige  $pK_a$  bzw.  $pK_b$ ), Ladungsverteilung, Wasserlöslichkeit, Polarität, Polarisierbarkeit und Molekülgröße.

##### **6.3.1.1. Chemisches Verhalten**

Das chemische Verhalten ist bestimmt durch die Art, Anordnung und Zahl der Substituenten, funktionellen Gruppen und ungesättigten Bindungen im Molekül. Die funktionellen Gruppen bestimmen, ob eine Substanz sauer oder basisch reagiert oder einen amphoteren Charakter besitzt. Von ihnen ist es abhängig, ob Wasserstoffbrückenbindungen oder koordinative Bindungen - chelatartige Bindungen mit Übergangsmetallen gebildet werden. Von der Art und Anordnung der Substituenten werden diese Eigenschaften verstärkt oder abgeschwächt. Der aromatische Charakter einer Verbindung beeinflusst die Sorbateigenschaften durch die Ausbildung unterschiedlicher Resonanzstrukturen. Die molekulare Konfiguration bestimmt die Orientierung der Moleküle an äußeren und inneren Sorbentoberflächen, insbesondere zu den Kraftfeldern der Tonoberflächen. Sterische Anordnungen bestimmen mit, wie H-Brückenfähige funktionelle Gruppen z.B. mit silikatischen Oberflächen in Wechselwirkung treten.

### 6.3.1.2. Azidität und Basizität

Die sorptionsaktivsten Bestandteile von Bindermischungen sind offensichtlich vorwiegend geladene Kolloidteilchen. Daher ist zu erwarten, daß besonders starke Wechselwirkungen mit ebenfalls geladenen Sorbatmolekülen zu beobachten sind. Dabei spielen für den Sorbenten die Art der Ladung und der Ladungsnullpunkt, für die Sorbatmoleküle ihre Säuren bzw. Basenstärke, ausgedrückt als ihr jeweiliger  $pK_a$  bzw.  $pK_b$ , die entscheidende Rolle.

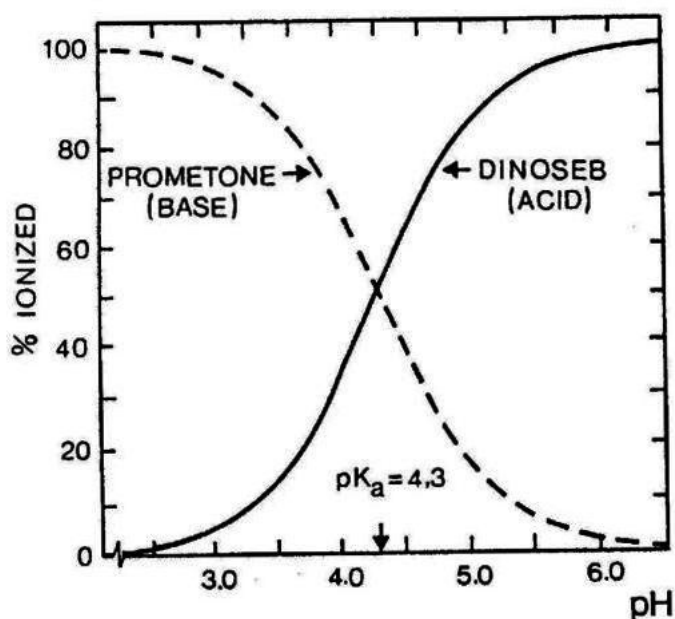
Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt die Dissoziationskonstanten von Säuren,  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[H^+] [A]}{[HA]}$$

Entsprechend wird für die konjugierte Säure einer Base,  $H^+B$ , die Dissoziationskonstante  $K_a$  berechnet:

$$K_a = \frac{[H^+] [B]}{[H^+B]}$$

Analog zum pH wird der  $pK_a$  als negativer, dekadischer Logarithmus der Dissoziationskonstanten einer Säure definiert. Wenn der  $pK_a$  einer Säure oder Base gleich dem pH der Lösung ist, liegen 50 % der Moleküle ionisiert vor. Das Bild 25 (aus Green [1974]) verdeutlicht dies am Beispiel zweier Pestizide, der Base Prometron und der Säure Dinoseb. Der  $pK_a$  beträgt 4,28 bzw. 4,40. Es zeigt sich, daß bei der Base mit Abnahme des pH durch zunehmende Protonierung der Anteil der ionischen Form ansteigt; umgekehrt steigt bei der Säure der Anteil undissoziierter Moleküle.



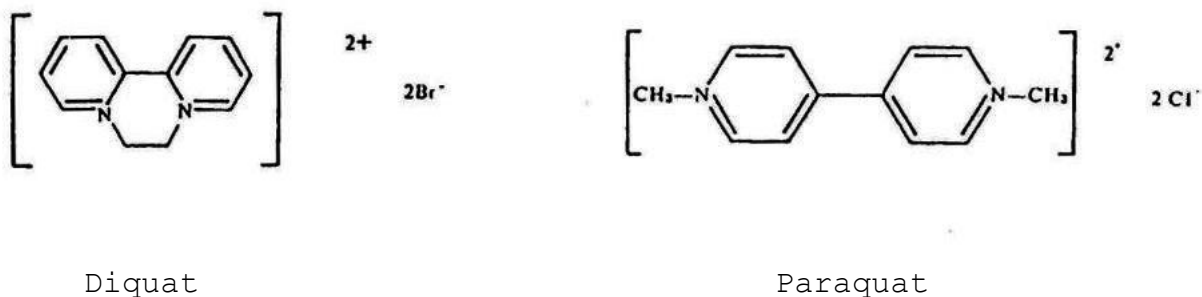
**Bild 25:** Ionisierung von Prometron und Dinoseb in Abhängigkeit vom pH [Green 1974]

Am Beispiel von Prometron und Dinoseb soll der Einfluß von Ladungsnullpunkt,  $pK_a$  und pH näher erklärt werden. Dazu soll angenommen werden, daß der Ladungsnullpunkt der Feststoffteilchen unterhalb des  $pK_a$  liege, also z.B. bei pH 2. Dann lassen sich folgende pH-Bereiche abgrenzen: Bei der **Base** Prometron liegen oberhalb von pH 4,3 die Moleküle zunehmend ungeladen vor; die Sorption erfolgt auf Grund der schwachen van der Waals'schen Kräfte. Unterhalb von pH 4,3 können die zunehmend protonierten Moleküle sehr stark durch Coulombsche Bindung sorbiert werden. Mit weiter sinkendem pH konkurriert die Base jedoch mit den Hydroniumionen und wird unterhalb des Ladungsnullpunktes von ihnen verdrängt.

Bei der **Säure** Dinoseb wird oberhalb des  $pK_a$  wegen der gleichen (negativen) Ladung von Sorbent und Sorbat keine Sorption oder sogar negative Sorption (die Sorbatkonzentration in der Doppelschicht ist niedriger als in der Lösung) zu finden sein. Allenfalls in Fällen hoher Anionenaustauschkapazität (z.B. bei amorphen Eisenhydroxiden) ist eine gewisse Sorption feststellbar. Unterhalb des  $pK_a$  die Säure liegt zunehmend undissoziiert vor wird sie durch polarisierte Ladungen (H-Brückenbindung) und van der Waals'sche Kräfte gebunden. Am stärksten ist die Sorption, wenn auch der Sorbent ungeladen ist, also im Bereich des Ladungsnullpunktes. Im darunter liegenden pH-Bereich müssen die ungeladenen Säuremoleküle mit Anionen aus der Lösung um Sorptionsplätze konkurrieren. Es zeigt sich also, daß sich sowohl die organischen Säuren als auch die Basen auf Grund unterschiedlicher Mechanismen pH-abhängig gleichsinnig verhalten. Dies wird auch von zahlreichen Autoren z.B. für Sedimente und Böden bestätigt. Beobachtete Abweichungen sind nach Weber [1972] durch zusätzlich wirkende Einflußgrößen wie Löslichkeit, Polarität, Molekülgröße oder sterische Verhältnisse zu erklären.

Eng mit den Ladungsverhältnissen und dem pH verknüpft ist die **Kationenaustauschkapazität**. Sie nimmt mit abnehmenden pH ebenfalls ab, bei den verschiedenen Sorbenten in stark unterschiedlichem Maße. Soweit Kationenaustausch als wirksamer Sorptionsmechanismus fungiert, ist die stärkste Sorption in einem pH-Bereich zu erwarten, bei dem einerseits genügend protonierte Sorbatmoleküle vorhanden sind, andererseits jedoch noch genügend viele Austauschplätze zur Verfügung stehen. Ist die Austauschkapazität der sorptionsbegrenzende Faktor, so wird ein relativ scharf abgegrenztes Sorptionsmaximum in der Nähe des  $pK_a$ -Wertes erwartet. Stehen dagegen Austauschplätze im Überschuß zur Verfügung, wird sich dieses Maximum auf einen breiten Bereich zwischen Ladungsnullpunkt und  $pK_a$  erstrecken.

**Kationische Substanzen.** - Einige quarternäre Ammoniumverbindungen sind starke Basen und im Wasser vollständig ionisiert. Am besten untersucht sind die beiden Bipyridylium-Herbizide Paraquat und Diquat, die divalente Kationen bilden. Zusammenfassende Darstellungen über ihr Verhalten an Böden und Sedimenten finden sich bei Hayes et al. [1975], Burns & Hayes [1974] sowie Khan [1974]. Als divalente Kationen werden sie an Tonen sehr stark entsprechend der Kationenaustauschkapazität sorbiert. Die Bindung ist auf Grund der Molekülgröße und zusätzlich wirkender van der Waals'scher Kräfte besonders fest an inneren Tonoberflächen; die



Paraquat/Tonmineral-Wechselwirkungen sind so stark, daß beim Montmorillonit die Zwischenschichten bis auf die Molekülgröße des Sorbates kollabieren, und das Hydratationswasser aus den Zwischenschichten entweicht. Die so gebundenen Moleküle sind auch durch konzentrierte Lösungen anorganischer Austauschkationen nur im geringen Maße rücktauschbar, lediglich von den Außenflächen von Tonpartikeln läßt sich Paraquat durch eine konzentrierte Ammoniumchloridlösung entfernen. Auch an das organische Material von Böden und Sedimenten werden Paraquat und Diquat durch Kationenaustausch stark gebunden. Tucker et al. [1967] unterschieden bei Paraquat und Diquat zwei Formen der Bindung an Bodenteilchen: mit Ammoniumchlorid austauschbare (= loosely bound) und fest gebundene Substanz. Letztere läßt sich erst durch mehrstündiges Kochen mit 18 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> am Rückfluß gewinnen. Die lose gebundene Fraktion ist offenbar überwiegend identisch mit dem huminstoffgebundenen Anteil.

### 6.3.1.3. Wasserlöslichkeit

Bei den unpolaren bzw. gering polaren flüchtigen bis nicht flüchtigen Stoffen ist das organische Material des Feststoffes Hauptsorbens. Als wichtigste Stoffeigenschaft bestimmt die Lipophilie, oder umgekehrt, die Wasserlöslichkeit das Maß der Sorption; je geringer die Wasserlöslichkeit, desto stärker die Sorption. Die **flüchtigen** unpolaren Stoffe (z.B. die Lösemittel Methylenchlorid, Trichlorethen und Tetrachlorethen) sind relativ gut wasserlöslich und dementsprechend gering sorbiert. Sie sind im Sickerwasser und Grundwasserstrom gut beweglich. Eine Zwischenstellung nehmen z.B. Trichlorbenzole und -Hexachlorcyclohexan ("Lindan") mit Wasserlöslichkeiten zwischen 50 und 7 ppm ein. Die immobilsten Stoffe sind die schwer flüchtigen und gering wasserlöslichen, wie z.B. die PAH, die hoch chlorierten PCB, PCDD und PCDF sowie HCB.

Die hohe (negative) Korrelation der Sorption lipophiler Substanzen mit ihren Wasserlöslichkeiten läßt sich als empirische logarithmische Gleichung gut darstellen. Dabei ergaben sich auch bei verschiedenen Bearbeitern recht gute Übereinstimmungen (Tabelle 26). Ausgehend von der Wasserlöslichkeit können die Verteilungskoeffizienten für die meisten unpolaren Chemikalien mit einer Genauigkeit von etwa ein bis zwei Zehnerpotenzen vorausgesagt werden,

allerdings gelegentlich mit erheblichen Abweichungen. Smith und Bomberger [1979, zit. nach Mill 1980] haben eigene, sowie Daten von Karickhoff et al. [1979] und Kenaga und Goring [1979] zusammengefaßt (Bild 26). Dort sind zwei Stoffe mit gleichem Verteilungskoeffizienten (ca.  $5 \cdot 10^2$ ), die sich in ihrer Wasserlöslichkeit um mehr als 6 Zehnerpotenzen unterscheiden. Solche Unterschiede weisen darauf hin, daß hier offensichtlich sehr unterschiedliche Stoffe erfaßt wurden. Bailey und White [1970] zeigten ebenfalls eine starke Abhängigkeit der Sorption von der Wasserlöslichkeit, beschränkten dies jedoch jeweils auf einzelne Stoffklassen. Dabei ergeben die nicht ionischen unpolaren Substanzen ganz allgemein gute inverse Sorptions-Wasserlöslichkeitsbeziehungen.

Bei den polaren, nicht ionischen Stoffen sind die Literaturdaten widersprüchlich. So fanden zahlreiche Bearbeiter bei der Gruppe der Phenylharnstoffherbizide ebenfalls eine inverse Sorptions-Wasserlöslichkeitsbeziehung, während Baily und White [1970] eine

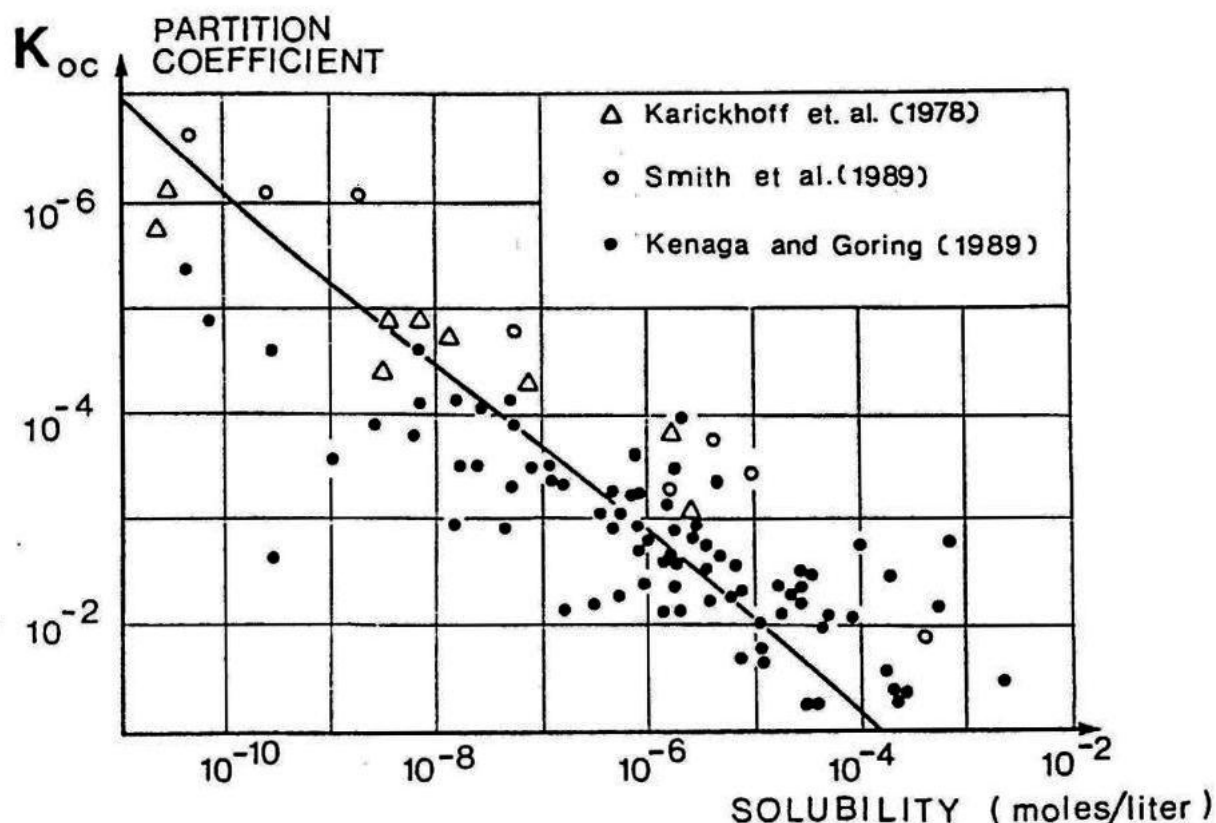
**Tabelle 26:** Empirisch ermittelte Beziehungen zwischen den Sediment/Wasser-Verteilungskoeffizienten und der Wasserlöslichkeit bzw. den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten nicht ionischer organischer Schadstoffe

Autor	empirische Beziehung
<u>Wasserlöslichkeit</u>	
Briggs et al. [1981]	$\log K_{om} = 0,9 - 0,52 \log WS_{mol}$
Chiou et al. [1979]	$\log K_{om} = 0,74 - 0,55 \log WS_{mol}$
Briggs et al. [1981]	$\log K_{om} = 0,8 - 0,51 (\log WS_{mol} + (0,01 T_m - 0,25))$
Kenaga & Goring [1979]	$\log K_{oc} = 3,64 - 0,55 \log WS_{mg}$
	$\log K_{om} = 1,13 - 0,55 \log WS_{mol} \quad ^1)$
<u>Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten</u>	
Briggs et al. [1981]	$\log K_{om} = 0,52 \log K_{ow} + 0,66$
Schwarzenbach et al. [1981]	$\log K_{oc} = 0,72 \log K_{ow} + 0,49$
Karickhoff et al. [1979]	$\log K_{oc} = 1 \log K_{ow} - 0,21$

- K = Sediment-Wasser-Verteilungskoeffizienten  
 $om$  = Organisches Material des Bodens bzw Sediments  
 $oc$  = Organischer Kohlenstoffanteil des Bodens bzw. Sediments  
 $K_{ow}$  = Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient  
 $WS_{mg}$  = Wasserlöslichkeit in mg/l  
 $WS_{mol}$  = Wasserlöslichkeit in mol/l  
 $T_m$  = Schmelzpunkt, angegeben in °C

direkte Abhängigkeit nachwiesen. Hance [1969] wiederum konnte keinerlei Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen finden. Ward und Upchurch [1965] untersuchten 52 strukturell ähnliche N-Phenyl-carbamate, Acetanilide und Aniline an Modelladsorbentien. Eine statistische Analyse zeigte steigende Sorption mit sinkender Wasserlöslichkeit, jedoch nur 60 % der Variation wurde durch die Löslichkeit bestimmt. Die übrigen 40 % bezogen die Autoren auf solche Faktoren wie spezifische sterische oder elektronische Unterschiede im Molekulaufbau.

Bei **ionischen Sorbaten** spielt die Ladung, der  $pK_a$  und der pH eine weit wichtigere Rolle als die Wasserlöslichkeit, und eindeutige Beziehungen sind bei ihnen selten. Wasser ist ein gutes Lösungsmittel für diese Stoffklassen; so ist Paraquat, wie oben berichtet, sehr gut wasserlöslich, wird aber auf Grund seiner Ladung im starken Maße vom Sediment sorbiert. Sorption ist also das "Netto-Resultat" der Sorbat-Wasser, Sorbat-Sediment und Wasser-Sediment Wechselbeziehungen. Die relativen Anteile aller Komponenten des Systems sind also mehr zu beachten als allein solche Größen wie die Wasserlöslichkeit.



**Bild 26:** Auf den organischen Kohlenstoff bezogene Verteilungskoeffizienten Boden/ bzw. Sediment/Wasser,  $K_{oc}$ , für verschiedene organische Substanzen in Abhängigkeit von ihrer Wasserlöslichkeit (Smith und Bomberger [1979], entnommen bei Mill [1980]).

#### 6.3.1.4. Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient

Ein anderer Weg, sorptionsbestimmende chemische Eigenschaften mit einem einfachen Zahlenwert zu charakterisieren, wurde von Leo und Hansch [1971] beschrrieben: um die sogenannte hydrophilhydrophobe Balance eines Stoffes zu bestimmen, wird seine Verteilung zwischen Wasser und einer nicht mischbaren organischen Phase gemessen. Als besonders geeignet erwies sich dabei n-Oktanol. Verteilungskoeffizienten n-Oktanol/Wasser  $K_{ow}$  liegen inzwischen in großer Zahl vor, und wurden von Hansch und Leo [1979] in einer Übersichtsarbeit zusammengetragen.

Ebenfalls in Tabelle 26 sind empirisch ermittelte Beziehungen zwischen den Verteilungskoeffizienten  $K_{om}$  bzw.  $K_{oc}$  und den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten,  $K_{ow}$  angegeben. In der Regel korreliert der  $K_{ow}$  noch besser mit dem  $K_{om}$  bzw.  $K_{oc}$  Werten als die Wasserlöslichkeit. In der Tabelle 27 sind die von Briggs [1981] ermittelten entsprechenden empirischen Gleichungen für 13 einzelne Stoffklassen angegeben.

**Tabelle 27:** Beziehungen zwischen den Verteilungskoeffizienten Boden/Wasser bzw. Sediment/Wasser (bezogen auf das organische Material),  $K_{om}$ , und den entsprechenden Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten,  $K_{ow}$ , für 13 einzelne Stoffklassen. Aus: Briggs [1981], berechnet nach folgender Beziehung:

$$\log K_{om} = a \log K_{ow} + b$$

chemical group	a	b	n	r	range, log $K_{ow}$
anilines	0.48	0.80	8	0.94	0.90 - 2.78
anilides	0.52	0.62	14	0.86	1.16 - 2.54
nitrobenzenes	0.45	0.93	6	0.98	1.37 - 3.25
dimethylphenylureas	0.53	0.57	14	0.94	0.96 - 2.92
methylmethoxyphenylureas	0.92	0.44	4	0.97	2.30 - 3.09
methylphenylureas	0.59	0.42	5	0.97	1.17 - 2.94
cycloalkylphenylureas	0.40	0.77	4	0.86	1.65 - 2.95
phenylureas	0.57	0.68	15	0.95	0.80 - 2.80
N-phenylcarbamates	0.48	0.59	8	0.84	1.76 - 3.80
N-alkylcarbamates	0.50	0.62	5	0.99	0.57 - 2.92
organophosphates	0.58	0.32	7	0.97	0.79 - 4.26
halogenated compounds	0.54	0.76	10	0.96	1.11 - 7.40
remaining compounds	0.57	0.60	5	0.99	1.46 - 3.82
all compounds	0.53	0.64	105	0.95	0.57 - 7.40

### 6.3.2. Sorbateigenschaften ausgewählter Stoffe

#### 6.3.2.1. Hexachlorbenzol (HCB)

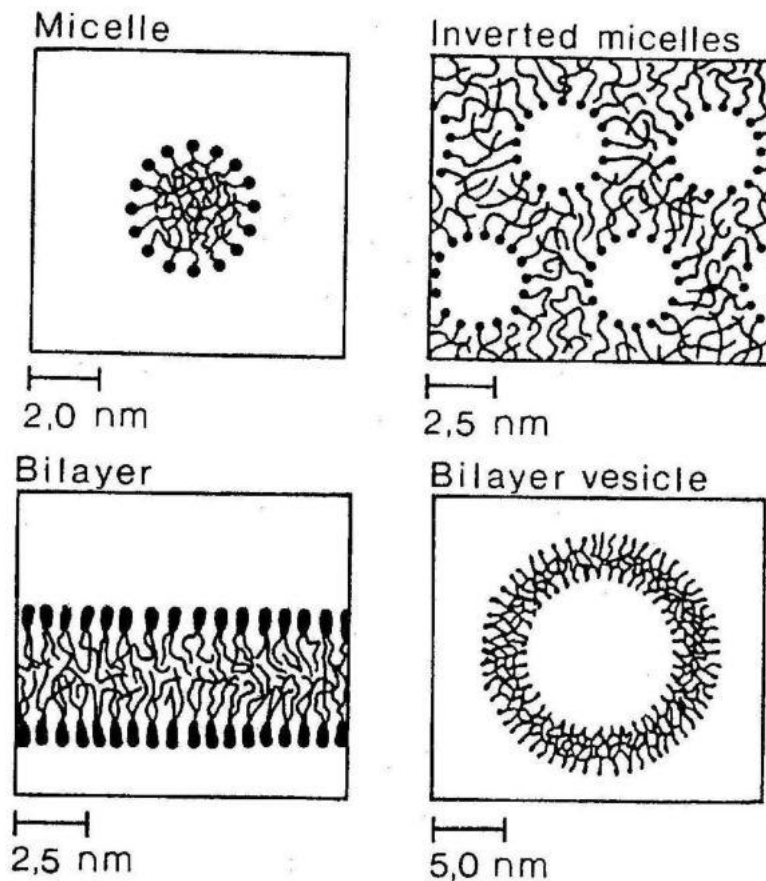
Hexachlorbenzol wurde als Modellsubstanz für eine unpolare, äußerst gering wasserlösliche ( $0,6 \mu\text{g/l}$ ) und sehr lipophile Substanz ( $\log K_{ow}$ : 5,44) herangezogen. In Wasserlöslichkeit und Lipophilie ist es vergleichbar mit Pentachlorbiphenyl und DDT. Geht man von der empirischen Beziehung zwischen Wasserlöslichkeit und  $K_{oc}$  nach Kenaga und Goring [1979] aus Tabelle 26, ergibt sich ein Erwartungswert für den  $\log K_{oc}$  von 4,9. Tatsächlich gibt Briggs [1981] einen  $\log K_{om}$  von 4,25 (entspr.  $\log K_{oc}$ : 4,48) an. Im Gegensatz dazu finden Rippen et al. [1982] nur Werte zwischen  $K_{oc}$  400 bis 500; allerdings wurden im OECD-Labor-Ringtest nach Rippen et al. [1981] Werte um 21 000 bis 35 000 ( $= \log K_{om}$ : 4,32 bis 4,54) erhalten. An Torf, Klärschlamm und Elbeschwebstoffen fanden Wilken und Wirth [1985]  $K_{oc}$ -Werte zwischen 39 000 und 87 000 (entsprechend  $\log K_{om} = 4,59$  bis 4,94).

#### 6.3.2.2. Amphiphile Substanzen (Tenside, Emulgatoren)

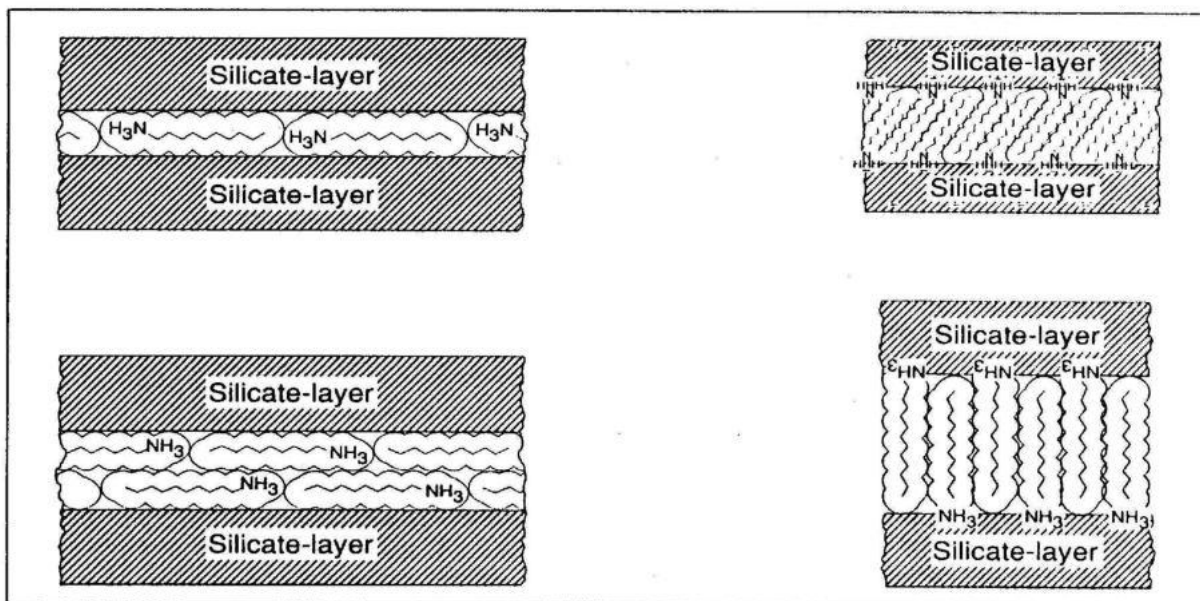
Tenside und Emulgatoren sind für die Verfestigung von Sonderabfällen von besonderer Bedeutung. Zum einen enthalten viele Sonderabfälle (z.B. Schneidöle und andere Ölemulsionen) beträchtliche Konzentrationen dieser Stoffe, zum anderen sind sie auch für die Herstellung von Bitumenemulsionen erforderlich (vgl. Kap. 3.3.3.1.).

Tenside sind niedermolekulare Verbindungen, deren Moleküle einen hydrophilen (polaren oder ionischen) und hydrophoben Teil besitzen. Infolge ihres amphiphilen Charakters reichern sie sich in den Grenzflächen der wäßrigen Phase an. An den Grenzflächen bilden sie molekulare Filme, wodurch die Eigenschaften der Systeme nachhaltig beeinflußt werden. Bei niedrigen Konzentrationen liegen die Moleküle als Monomere oder Dimere vor. Überschreitet ihre Konzentration eine bestimmte Höhe (die "kritische Mizellarkonzentration", cmc), so treten sie zu größeren Molekülverbänden, den Mizellen (Bild 27), zusammen, die mit den Monomeren bzw. Dimeren im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Diese Eigenschaften bestimmen auch das Sorptionsverhalten der Tenside. Sie können sowohl mit polaren, ionischen und unpolaren zusätzlichen Sorbatmolekülen, als auch mit hydrophilen und hydrophoben Feststoffoberflächen in Wechselwirkung treten [Hoffmann & Ulbricht 1982].

Erfahrungen zum Sorptionsverhalten liegen aus verschiedenen Anwendungsbereichen mit einer Reihe von Sorbenten vor: Textilfasern, Waschmittelhilfsstoffen, mit Zeoliten und Bentoniten (die auch für die Verfestigung von Sonderabfällen von Interesse sind), sowie Arzneimittelhilfsstoffen. Zu letzteren liegt eine umfangreiche Übersichtsarbeit von Rupprecht [1978] vor, bei der die Sorption von Tensiden aus wäßrigen Lösungen an hydrophoben und hydrophil modifizierten Kieselgelen behandelt wird. Die Sorption von Tensiden an Gewässersedimenten wurde von Matthijs & De Henau [1985] untersucht.



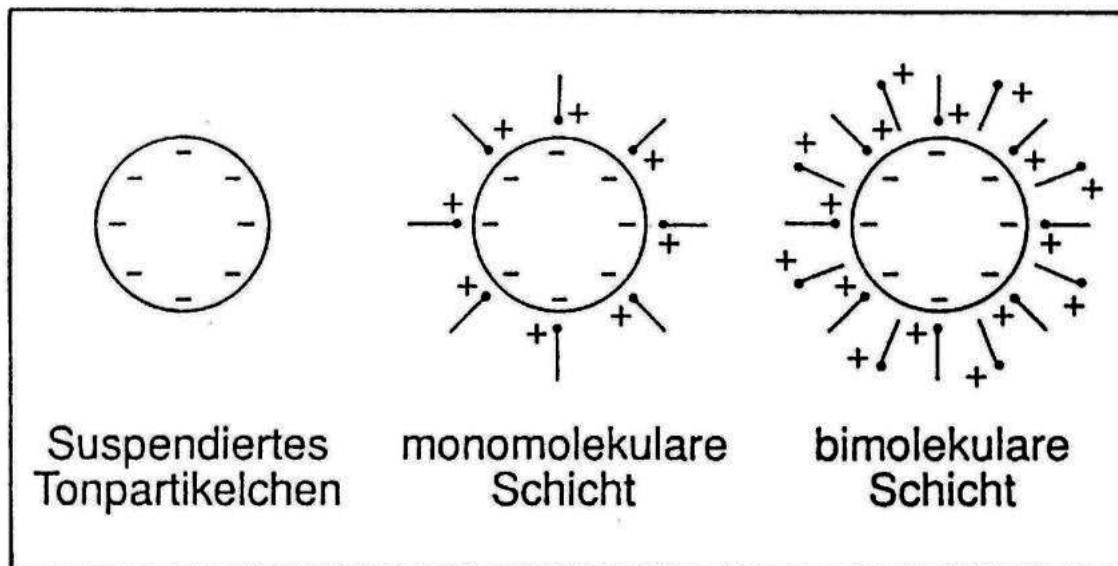
**Bild 27:** Verschiedene mögliche Mizellenstrukturen (nach Israelachvili & Ninham 1977).



**Bild 28:** Einlagerungsmöglichkeiten von Alkylammoniumionen in den Zwischenschichten aufweitbarer Tonminerale (aus Weiss: [1969]).

**Kationische Tenside**, wie zum Beispiel das Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) (Kap. 3.3.5.), werden vor allem über Kationenaustausch durch negativ geladene Kolloidteilchen wie Tonminerale oder Humussubstanzen gebunden. Schematische Darstellungen über die mögliche Anordnung von Alkylammoniumionen an aufweitbaren Tonmineralen gibt Weiss [1969]. Die Form der Ausbildung ist dabei abhängig von der Art des Tonminerals, der Kettenlänge des Alkylrestes, der Verzweigung und Anwesenheit sowie Eigenschaften weiterer Alkylreste (Bild 28).

Dabei werden die hydrophoben Kohlenwasserstoffreste durch die zusätzlich wirkenden van der Waals'schen Kräfte stark aneinander gebunden und liegen untereinander dicht gepackt vor. Auch an den äußeren Sorptionsplätzen lagern sich die kationischen Tenside an, den kationischen "Kopf" zur negativ geladenen Oberfläche gerichtet, der hydrophobe "Schwanz" ragt in die Lösung. Mit steigender Tensidkonzentration wird die Oberfläche zunehmend hydrophober, bis die Austauschkapazität erreicht ist. Bei weiter steigender Tensidkonzentration können weitere Moleküle in einer Doppelschicht durch hydrophobe Interaktion gebunden werden. In diesem Fall wird der "Schwanz" zur Feststoffoberfläche gerichtet, der hydrophile "Kopf" ragt ins Wasser. Die Oberfläche des Feststoffes wird auf diese Weise positiv umgeladen [Wienberg et al. 1987; Kalb & Curry 1969; Wienberg & Heinze 1986] und wieder hydrophil (Bild 29).



**Bild 29:** Sorptionsmöglichkeiten von kationischen Tensiden an äußeren Tonoberflächen (aus: Kalb & Curry [1969]).

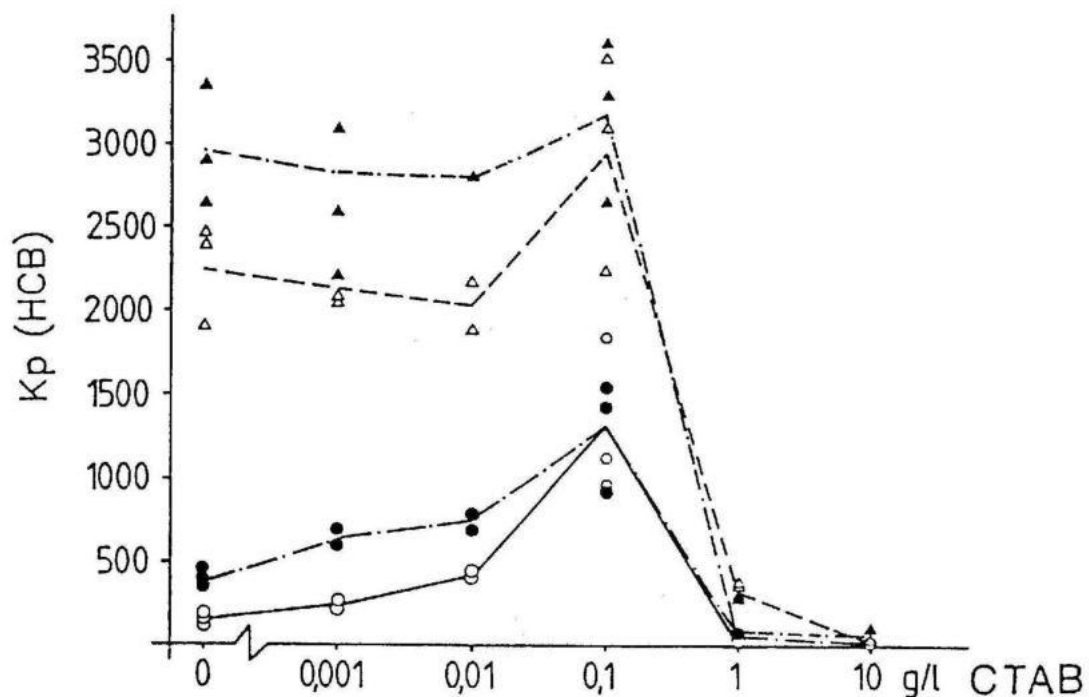
Eigene Arbeiten beschäftigen sich mit dem Einfluß von Tensiden auf die Sorption weiterer hydrophober Schadstoffe (1,3-Dichlorbenzol, Toluol, Hexachlorbenzol und Parathion) an Gewässersedimenten [Wienberg et al. 1987] sowie an Zuschlagstoffen, u.a. Flugaschen und Schiefermehl sowie bestimmten Dichtwand-Baustoff

mischungen [Wienberg & Heinze 1986]. Das kationische Tensid CTAB verursachte bei allen Sedimenten und Sorbaten ab 100 mg/l Tensid zunächst einen deutlichen Anstieg der Sorptivität. Ein Maximum stellte sich bei etwa 100 bis 1000 mg/l CTAB ein. Darüber hinaus nahmen die  $K_p$ -Werte rasch sehr stark ab (Bild 30). Bei den Dichtwandbaustoffen zeigte sich bei Parathion das gleiche Bild (Bild 31), während bei Hexachlorbenzol und bei Toluol kein derartiger Tensideinfluß nachweisen ließ. Die Erklärung für den Einfluß von CTAB auf die hydrophobe Sorption liefern die oben genannten Tensid-Sorptionsphänomene. Demnach wird CTAB durch Ionenaustausch sehr stark von den negativ geladenen Sorbarteilchen gebunden. Die Oberflächen werden hydrophobiert und bieten zusätzliche Anlagerungsplätze für hydrophobe Sorbate.

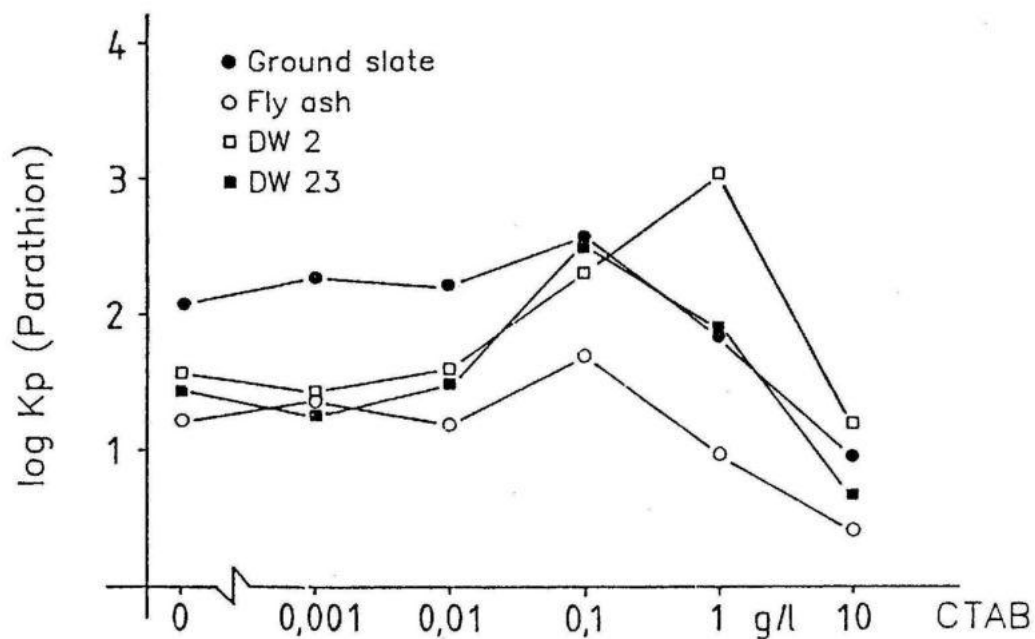
Überschreitet jedoch die CTAB-Konzentration die kritische Mizellkonzentration (für CTAB gibt Mukerjee & Mysels [1971] 335 mg/l an), findet als gegenläufiger Prozeß eine Einbindung der hydrophoben Sorbenten in die Tensidmizellen und damit also eine Solubilisierung statt. Die Sorption an den Feststoffen nimmt sehr stark ab.

Unsere Untersuchungen an **anionischen Tensiden** wie z.B. Tetrapropylbenzolsulfonat (TBS) ergaben ein etwas anderes Bild: Mit steigender Menge des Tensids wurden HCB, 1,3-Dichlorbenzol und Parathion ab etwa 100 mg/l TBS immer schwächer gebunden. Die Verteilungskoeffizienten nahmen leicht, im darüber liegendem TBS-Konzentrationsbereich stark ab. Bei 10 bzw. 50 g/l war eine Sorption kaum noch feststellbar. Ähnlich wie beim kationischen Tensid tritt die Sorptionsminderung erst im Bereich der cmc auf. Mukerjee et al. [1971] geben für TBS 105 mg/l an. Allerdings verhielt sich DCB an einem sauren Schlick (pH 3,5) völlig anders: die Sorption nahm ab 1000 mg/l stark zu. Dieser saure Schlick besaß als weitere Besonderheit einen isoelektrischen Punkt im gleichen pH-Bereich. Damit kann er im Gegensatz zu den anderen geprüften Sedimenten und Zuschlagstoffen über eine beträchtliche Anionenaustauschkapazität verfügen. In diesem Fall wird das Tensid durch Coulombsche Kräfte wie das kationische Tensid mit dem Kopf zum Sediment gebunden; somit werden vormals hydrophile Anlagerungsplätze hydrophobiert, und die Sorption nimmt stark zu. Besitzen dagegen die Sorbenten nur geringe oder keine Anionen oder Kationenaustauschkapazität, so werden die anionischen bzw. kationischen Tenside mit ihrem hydrophoben "Schwanz" gebunden, und zwar um so stärker, je länger die Kohlenwasserstoffkette ist [Hon Nami et al. 1980, zit. nach Matthijs & de Henau 1985]. So sorbiert nach Rupprecht [1978] eine hydrophob modifizierte Kieselsäure sowohl anionische als auch kationische Tenside, wobei stets die jeweiligen Gegenionen mit gebunden werden. Er zieht ebenfalls daraus den Schluß, daß die Bindung der Tensidionen in diesem Fall unmittelbar durch Anlagerung der Kohlenwasserstoffketten an die Grenzflächen erfolgt und die polaren Gruppen der Tenside zur Wasserphase orientiert sind.

**Nichtionogene Tenside**, wie z.B. Polyethylenglycol-sorbitanfett-säureester, werden nach Rupprecht [1978] stärker an unpolare als an polare Oberflächen gebunden (Bild 32). Die bei Sättigung maximal sorbierte Menge nimmt mit Verlängerung des polaren Polyethylenglycol-Anteils ab, da der Platzbedarf vom Polyglycolrest entscheidend bestimmt wird. Im Falle hydrophiler Kieselsäure



**Bild 30:** Einfluß des kationischen Tensids CTAB auf die Sorption von Hexachlorbenzol an Schlick II (▲), Schlick I (△), schlickigem Sand (●) und Sand (○) (aus: Wienberg et al. [1987]).

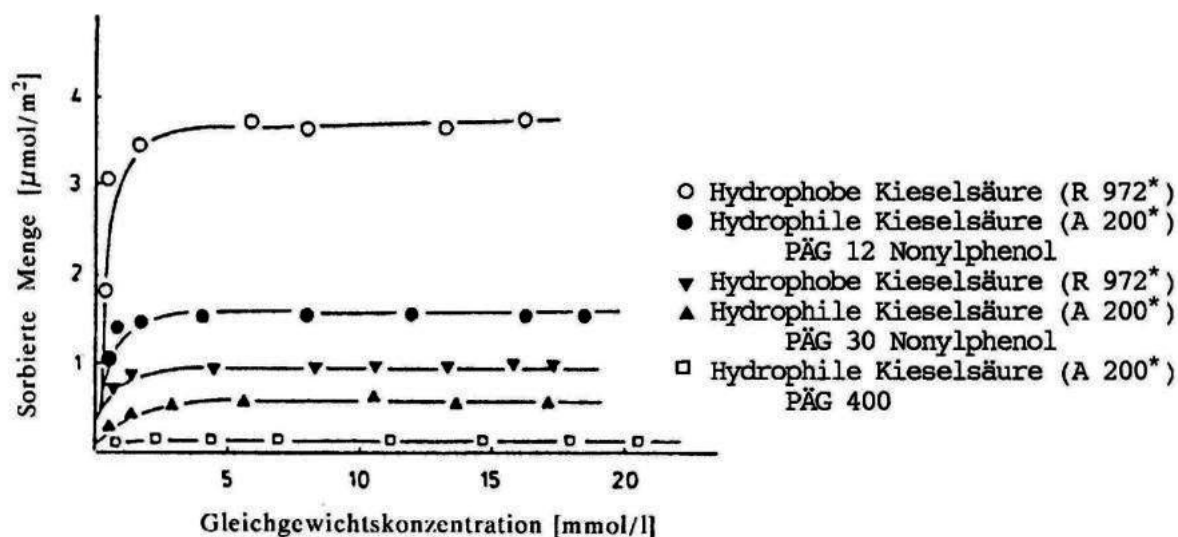


**Bild 31:** Einfluß des kationischen Tensids CTAB auf die Sorption von Parathion an Flugasche (○), Schiefermehl (●), Dichtwandformulierung DW 2 (□), Dichtwandformulierung DW 23 (■) (aus: Wienberg & Heinze [159]).

kommt es wahrscheinlich zu einer ZweischichtSORPTION: Die erste Schicht ist mit dem Polyglycolrest über Wasserstoffbrücken mit der Kieselsäureoberfläche verbunden, die zweite Schicht wird über hydrophobe Bindung aus der Wasserphase angelagert.

Bei unseren Untersuchungen zum Einfluß von Tensiden auf die Sorption hydrophober Schadstoffe [Wienberg et al. 1987; Wienberg & Heinze 1986] übte das nichtionische Syndet TWEEN 20 bis zu etwa 100 mg/l keinen Einfluß aus. Ab 100 bis 1000 mg/l erniedrigten sich die Verteilungskoeffizienten  $K_p$  sehr stark. Auch in diesem Fall entspricht dies dem Bereich der kritischen Mizellarkonzentration (cmc) welche nach Mukerjee et al. [1971] für TWEEN 20 - 140 mg/l beträgt.

Die Befunde zum Sorptionsverhalten von Tensiden haben für die Optimierung von Verfestigungsverfahren -insbesondere wenn Bitumen in emulgierter Form eingesetzt wird- in mehrerer Hinsicht Bedeutung: Zum einen wäre eine sorgfältige Abstimmung der Emulsionszusammensetzung und -menge auf die Austauschkapazität bzw. Sorptionskapazität der Füllstoffe oder der Primärsorbenten (z.B. Braunkohlentäube) erforderlich. Dazu muß u.a. die Oberflächenladung der Feststoffpartikel z.B. über deren Ladungsnullpunkte und Zeta-Potentiale ermittelt werden. Auf jeden Fall wäre zu vermeiden, daß in einer Tensid/Sorbent-Gleichgewichtslösung die kritische Mizellarkonzentration überschritten wird und eine Solubilisierung der gebundenen Schadstoffe erfolgen kann. Zum anderen wäre zu beachten, daß, anders als bei der hydrophoben Sorption allein, in einem Tensid/hydrophobes Sorbat/Feststoff-System der pH über seinen Einfluß auf die Austauschkapazität eine erhebliche Bedeutung für die Schadstofffixierung erhalten kann und daher sorgfältig zu kontrollieren ist.



**Bild 32:** Sorption von PÄG-Nonylphenolen an modifizierte kolloide Kieselsäure aus wäßrigem Milieu (\* : Handelsprodukte der Firma Degussa) (aus: Rupprecht [1978]).

## 6.4. Material und allgemeine Methoden

### 6.4.1. Sorbenten und Sorbate

Als Sorbenten wurden einige der bereits in Kap. 3.3. vorgestellten anorganischen und organischen Bindemittel sowie Füllstoffe eingesetzt. Zusätzlich kam auch die Verfestigungsmischung zum Einsatz, die sich nach verschiedenen Tests (Ölauspreßtest, Thixotropietest, Wasserschütteltest) als eine geeignete Mischung herausgestellt hat: Trinidad Asphalt I / Braunkohlestaub (80/20) zur Verfestigung von 25 Gew.-% schadstoffhaltigem Testöl (Kap. 5.1.).

Als Sorbate wurden Hexachlorbenzol (HCB), Trichlorbenzol (TCB) und Toluol verwendet. Dabei erfolgten die Versuche mit  $^{14}\text{C}$ -markierten Sorbaten: ( $\text{U-}^{14}\text{C}$ )-Hexachlorbenzol (spezifische Aktivität 62 mCi/mmol), ( $\text{U-}^{14}\text{C}$ )-1,2,4,-Trichlorbenzol (spezifische Aktivität 12,8 mCi/mmol) und (Methyl- $^{14}\text{C}$ )-Toluol (spezifische Aktivität 46 mCi/mmol).

### 6.4.2. $\beta$ -Szintillometrie

Für die Messung der  $^{14}\text{C}$ -Aktivitäten der radioaktiv markierten Schadstoffe stand ein Flüssigszintillationsmeßgerät der Firma Searle, das Mark II Liquid Scintillation System Model 6880, zur Verfügung. Für die Quench-Korrektur wurde mit einer Serie von 11 unterschiedlich gelöschten Proben gleicher und bekannter Aktivität eine Eichung durchgeführt. Die Löschkorrektur wurde daneben auch über einen externen Standard vorgenommen.

Als Szintillatorgele wurden Instantgel II der Fa. Packard, ein Flüssigszintillator für wäßrige Proben auf Dioxanbasis, und Quickszint 100 der Fa. Zinsser Analytik, eine nicht gelbildende Szintillationslösung auf Pseudocumolbasis, eingesetzt.

Durch einen internen Rechner im Szintillationsmeßgerät wurden die gemessenen Impulse entsprechend der Eichung und des Ergebnisses der Messung mit dem internen Standard in Zerfälle pro Minute, dpm, umgerechnet ( $60 \text{ Bq} = 1 \text{ dpm}$ ). Der Hintergrund (vor allem durch Eigenimpulse des Gerätes oder natürliche Zerfälle) betrug etwa 25-40 dpm. Jede Messung dauerte solange, bis 800 000 dpm gemessen wurden, oder höchstens 10 Minuten. Für einwandfreie Messungen soll die Aktivität zumindest dreimal dem Untergrund entsprechen.

Im Vergleich zur Gaschromatographie sind die Szintillationsmessungen wesentlich weniger aufwendig und genauer. Bei der Analyse ist die Genauigkeit im wesentlichen durch Pipett- und Wägefehler bestimmt. Die Abweichungen von Mehrfachproben betragen weniger als 1% (Reproduzierbarkeit > 99%).

### 6.4.3. Die Verbrennung

Mit einer Verbrennungsapparatur wurden  $^{14}\text{C}$ -markierte Feststoffe und Flüssigkeiten im Sauerstoffstrom verbrannt werden, die wegen

ihres hohen Quench nicht direkt mit dem  $\beta$ -Flüssigszintillationszähler gemessen werden konnten. Das entstandene aktive  $\text{CO}_2$  wurde mit einem flüssigen  $\text{CO}_2$ -Absorber aufgefangen und ließ sich anschließend szintillatorisch vermessen.

Für die Verbrennungen standen Verbrennungsöfen der Firma Ströhlein zur Verfügung. Die Verbrennungsapparatur enthält eine Brennröhre, die von 3 Ofeneinheiten umgeben ist. Der erste Teil ist für das Vorglühen und Verbrennen der Probe vorgesehen und ragt mit seinem offenen Ende aus den Heizeinheiten heraus. Hier kann die Probe unter einem Sauerstoffstrom in einem Wägeschiffchen in die Brennröhre hineingegeben werden. Mit einem Zeitgeber 1 zum Vorheizen und einem Zeitgeber 2 zum Glühen läßt sich ein gewünschtes Temperaturprogramm bis  $1000^\circ \text{C}$  einstellen. Die nächsten Teile der Röhre enthalten einen  $\text{CuO}$ -Katalysator, der bei  $900^\circ \text{C}$  betrieben wird, und einen Platin-Asbest-Katalysator, der dauernd auf  $1050^\circ \text{C}$  geheizt wird. Der Gasstrom wird mittels einer Pumpe am Ende der Apparatur durch alle Teile gesaugt, wobei darauf zu achten ist, daß der Sauerstoffstrom am Eingang  $1/3$  größer ist, als der Gasstrom am Ende der Apparatur, so daß keine Luft an die Probe gelangen kann. Den Katalysatoren ist ein Kühler und ein Waschfläschchen mit konzentrierter Schwefelsäure nachgeschaltet. Anschließend wird der  $\text{CO}_2$ -Strom durch 2 Szintillationsfläschchen geleitet, die je 5 ml Carbosorb enthalten, und in 2 hintereinander geschalteten Planschliffreaktionsgefäßen stehen. Carbosorb ist ein speziell für die anschließende Szintillationsmessung entwickelter  $\text{CO}_2$ -Absorber, der laut Herstellerangaben (Firma Packard) ein Methoxyalkylamin enthält. Nach der Verbrennung kann man die Szintillationsfläschchen den Planschliffreaktionsgefäßen entnehmen, mit 10 ml Szintillationsgel auffüllen und die Aktivität im  $\beta$ -Szintillationszähler messen.

#### **6.4.4. Allgemeine Versuchsdurchführung**

Die Durchführung der Sorptions- und Desorptionsversuche orientierte sich an einer vorgeschlagenen OECD-Norm zum Testen des Sorptionsverhaltens von Agrochemikalien an Böden [OECD 1979]. Dabei werden bekannte Feststoffmengen mit wäßrigen Lösungen der Schadstoffe equilibriert und anschließend die jeweiligen Konzentrationen im Feststoff und im Wasser ermittelt. Die Herstellung der wäßrigen Lösungen erfolgte folgendermaßen:

Das  $^{14}\text{C}$ -HCB wurde in einem Meßkolben mit Hexan bis auf 100 ml aufgefüllt. Aus der so erhaltenen Stammlösung konnten nun die wäßrigen HCB-Lösungen hergestellt werden:

In eine liegende 1 l Braunglasflasche wurden 10 ml n-Hexan und 2 ml der HCB-Stammlösung pipettiert. Es wurde darauf geachtet, daß der Flaschenboden nicht benetzt wird. Durch horizontales Drehen um die Längsachse der Flasche in einem Schüttler wurde das Hexan abgedampft und das HCB auf die Flaschenwände aufgetragen.

Nach Zugabe von 1000 ml zweimal entionisierten Wassers (Milli-Q-Wasser) wurde die Lösung über Nacht auf dem Magnetrührer leicht gerührt und vor Gebrauch mindestens einige Stunden absitzen

gelassen. Die Überprüfung der Lösung auf Homogenität und Konzentration -Sollkonzentration 5-6  $\mu\text{g/l}$ , Sollaktivität 4000- 5000 dpm/ml- erfolgte durch szintillatorische Messung der Aktivität.

Das  $^{14}\text{C}$ -**1,2,4-Trichlorbenzol** wurde in einem Meßkolben mit Aceton bis auf 100 ml aufgefüllt. Aus dieser Stammlösung wurde nun nach Messung der Aktivität eine 2,86  $\mu\text{Ci}$  = 6,3 Millionen dpm entsprechende Menge entnommen und in 10 ml Aceton gegeben. Da die gewünschte Konzentration an TCB noch nicht erreicht war, wurde inaktives 1,2,4-TCB zusätzlich in die Acetonlösung hinzugegeben. Die 10 ml Acetonlösung, die jetzt 1 mg aktives und nicht aktives TCB enthielt, wurde in eine 1l-Braunglasflasche mit Glasschliffstopfen in 1000 ml Milli-Q-Wasser gegeben und über Nacht leicht gerührt. 1 mg 1,2,4-TCB hatten jetzt eine spezifische Aktivität von 2,86  $\mu\text{Ci}$ . Die genaue Konzentration der Lösung wurde szintillometrisch überprüft.

Das  $^{14}\text{C}$ -**Toluol** wurde in einem Meßkolben bis auf 25 ml mit inaktivem Toluol aufgefüllt, bzw. verdünnt. Dadurch bekam die Toluolstammlösung eine spezifische Aktivität von 1  $\mu\text{Ci}$  pro 0,087 g. Die  $^{14}\text{C}$ -Toluolstammlösung wurde direkt zur Herstellung aktiver Verfestigungsmischungen eingesetzt.

Für die **Sorptions- und Desorptionsversuche** wurden 30 ml Zentrifugengläser aus Duranglas benutzt, die mit Glasschliffstopfen und Teflonmanschette versehen waren. Die Verwendung von Zentrifugengläsern erlaubte ein Schütteln und Zentrifugieren der Probe ohne Umfüllen. Die Sorbenteinwaage lag zwischen 0,01 und 1g. Sie richtete sich nach der zu erwartenden Sorptivität des jeweiligen Sorbenten. Bei der Gleichgewichtseinstellung mußte noch eine gut reproduzierbare, meßbare Aktivität in der wäßrigen Phase vorhanden sein. Anschließend erfolgte die Zugabe von 25 ml wässriger Schadstofflösung. Die verschlossenen Gläser wurden dann 20 Stunden mit einem Flügelrotationsschüttler bei ca. 4 U/min bewegt. Gelegentlich wurde auch ein Überkopfschüttler eingesetzt.

Die **Trennung des Feststoffes von der Lösung** erfolgte durch 20 minütiges Zentrifugieren bei 3000 U/min. Die Zentrifuge war auf 20°C thermostatisiert.

Nur der Braunkohlestaub haftete wegen seiner geringen Korngröße und seiner Oberflächenladung an den Glaswandungen und schwamm zum größten Teil auf der Wasseroberfläche. Eine Abtrennung der wäßrigen Lösung konnte nicht durch Zentrifugieren erreicht werden, sondern mußte durch eine Filtration geschehen. Dabei zeigten Filtrationsversuche mit einer Vakuumfiltrationsapparatur unter Verwendung einer extra angefertigten, beidseitig geschliffenen Glaslochplatte die besten Ergebnisse.

Die **Bestimmung der Aktivität in der wässrigen Phase** erfolgte im klaren Überstand szintillometrisch.

Für **Desorptionsmessungen** wurde nach dem Sorptionsversuch der Überstand bis auf eine Restwassermenge von maximal 5 ml abpipettiert (Kontrolle durch Wägung) und mit schadstofffreiem Wasser wieder auf insgesamt 25 ml aufgefüllt. Nach 20 Stunden Schütteln erfolgte die Bestimmung der Equilibriumkonzentration der Lösung.

Bis zu drei aufeinanderfolgende Desorptionsschritte wurden ausgeführt. Die Extraktion des Feststoffes erfolgte nach dem letzten Desorptionsversuch.

Zur **Bestimmung der Aktivität in der Feststoffphase** wurde die überstehende Lösung auf der Analysenwaage bis auf 5 ml Überstand abpipetiert und das Zentrifugenglas mit 20 ml Szintillatorlösung Quickszint 100 zur Extraktion des Feststoffes gefüllt. Die Probe mußte daraufhin mit dem Extraktionsmittel gut durchmischt, 10 Minuten ins Ultraschallbad gegeben und anschließend bei 3000 Umdrehungen 20 Minuten zentrifugiert werden. Danach wurden 5 ml des überstehenden Gels abpipetiert, in ein Polyethylenzählfläschchen auf einer Analysenwaage eingewogen, anschließend mit 10 ml desselben Gels vermischt und die Aktivität szintillatorisch bestimmt. Die Wiederfindungsrate dieser Extraktionsmethode liegt bei > 90%.

Abschließend muß noch erwähnt werden, daß bei der Messung von  $^{14}\text{C}$ -markierten Substanzen nur die Konzentration des Isotops  $^{14}\text{C}$ , nicht jedoch die Konzentration des markierten Schadstoffes wie z.B. HCB ermittelt wird. Chemische Veränderungen (biologischer Abbau, Zerfall o.ä.) können also mit dieser Methode nicht erfaßt werden.

Zur chemischen Stabilität von Chlorbenzolen unter Umweltbedingungen wurden von Scheunert und Korte [1986] Untersuchungen durchgeführt. Hexachlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol erwiesen sich im Boden unter anaeroben Bedingungen als sehr abbauresistent. Die HCB-Abbaurrate innerhalb von 7 Tagen betrug weniger als 0,01 %. TCB wurde in etwas stärkerem Maße (0,7 %) abgebaut. In einem Versuch außerhalb des Labors wurde HCB nach 2 Jahren noch quantitativ im Boden wiedergefunden. Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde deshalb davon ausgegangen, daß sich die eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -markierten Substanzen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit bei der Equilibration mit den vorgesehenen Feststoffen während der Versuchsdauer nicht chemisch veränderten.

## **6.5. Ergebnisse der Versuche**

### **6.5.1. Sorption und Desorption von $^{14}\text{C}$ -Hexachlorbenzol ( $^{14}\text{C}$ -HCB)**

#### **6.5.1.1. Verteilungskoeffizienten für die Sorption von $^{14}\text{C}$ -HCB an verschiedenen Sorbenten**

Die Sorptionskoeffizienten lassen sich nach verschiedenen Methoden ermitteln, wobei methodisch bedingte Unterschiede vor allem bei sehr niedrigen Sorptionswerten auftreten. Zum einen läßt sich der feststoffgebundene Anteil aus einer Bilanz der Schadstoffe in der Lösungsphase errechnen; besser ist es jedoch, ihn durch Extraktion direkt zu ermitteln und zu berechnen. Letzteres setzt voraus, daß der Extraktionserfolg bekannt und gut reproduzierbar ist, bei einer unvollständigen Extraktion werden zu geringe Verteilungskoeffizienten erhalten. Da bei dem angewendeten Extraktionsverfahren Wiederfindungsraten von rund 90 % ermittelt wurden,

erfolgte die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten durch Extraktion.

Die Ergebnisse der Feststoff/Wasser-Gleichgewichtsbestimmungen mit  $^{14}\text{C}$ -Hexachlorbenzol (5-7  $\mu\text{g/l}$  HCB-Ausgangskonzentration) finden sich in Tabelle 28.

Anorganische Füller und Bindemittel wie **Zement, Hochofenmehl und Kieselgur** erweisen sich als nur schwach sorptiv für Hexachlorbenzol. Geringes Sorptivitätsvermögen zeigen auch die quellfähigen Tone trotz ihrer sehr großen Oberfläche. Ausnahmen machen die Mischungen **Hochofenmehl/Flugasche** (50/50) mit einem  $K_p$ -Wert von 14 000, sowie **Schiefermehl und Flugasche**, beide mit  $K_p$ -Werten von  $10^4$ . Bei Schiefermehl und Flugasche war die Isotherme im übrigen nicht linear, weshalb in der Tabelle 28 nur die Spanne gemessener Verteilungskoeffizienten angegeben ist. Die verwendete Flugasche enthält etwa 3% organischen Kohlenstoff in Form von hochsorptiven feinsten Koksteilchen und Rußpartikelchen.

Stark sorptiv sind, mit Ausnahme von **grobkörnigem Feinstkoks**, dagegen organische Sorbenten wie **Trinidad Asphalt I** und verschiedene Braunkohlesorten mit  $K_p$ -Werten zwischen 26 000 für **Rohbraunkohle** und 870 000 für **feinstkörnigen Feinstkoks**. Die hergestellte **Verfestigungsmischung** hat ebenfalls einen Verteilungskoeffizienten für  $^{14}\text{C}$ -HCB von 73 000.

#### 6.5.1.2. Sorptionsisothermen und konsekutive Desorptionsisothermen mit $^{14}\text{C}$ -HCB

Für die Bestimmung von **Sorptions- und Desorptionsisothermen** wurden die Feststoffe in jeweils 5 Parallelansätzen mit den Schadstofflösungen unterschiedlicher Konzentrationen (z.B. Verdünnungsstufen: 1:1, 667:2, 5:5) equilibriert und anschließend die entsprechenden Desorptionsversuche durchgeführt.

Die Sorptionsisotherme für Hochofenmehl/Flugasche (50/50) verläuft bei kleinen HCB-Konzentrationen linear und knickt dann etwas ab (Bild 33). Sie kann mit einer Korrelation  $R = 0,98$  nach Freundlich beschrieben werden. Sorptionsdaten folgen der Freundlich-Gleichung, wenn die einzelnen Meßpunkte bei doppelt-logarithmischer Auftragung auf einer Geraden liegen ( $\log C_s = \log K_f + 1/n \log C_{eq}$ ;  $C_{eq}$  = Konzentration des Schadstoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen;  $C_s$  = am Feststoff sorbierter Anteil des Schadstoffes).

Für Trinidad Asphalt I und Rohbraunkohle steigen die Verteilungskoeffizienten von der Sorption bis zur 3. Desorption, wie aus Tabelle 29 und Bild 33-35 ersichtlich ist, um mehr als das 3,5-fache an. Besser noch als nach dem Modell der konstanten Verteilung (lineare Sorption) lassen sich die Isothermen nach Freundlich beschreiben. Die Freundlich-Parameter sind in Tabelle 30 festgehalten (N ist die Anzahl der Proben).

**Tabelle 28:** Feststoff-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_p$ ) für  $^{14}\text{C}$ -HCB an verschiedenen für die Verfestigung von Sonderabfällen getesteten Feststoffphasen (Mittelwerte aus mindestens 3 Einzelversuchen).

Feststoffphasen	Sorbenteinwaage [g/25ml H <sub>2</sub> O]	Verteilungskoeffizienten $K_p$ [ml/g] ± s
<u>Anorganische Füller</u>		
Quarz	25,0	2,8 ± 1
Kieselgur		
0,015 - 0,04 mm	0,1	113 ± 6
0,04 - 0,063 mm	0,1	25 ± 3
0,063 - 0,2 mm	0,1	23 ± 5
Schiefermehl	0,062	5 200 bis 12 500*
Mergel		31 ± 7
Kreide		33 ± 6
<u>Tone</u>		
Kaol. Ton		88 ± 18
Illit. Ton		1 320 ± 150
Illit. + Smect. Ton		990 ± 80
Meliotonit	1,0	35 ± 6
Na-Bentonit	0,625	132 ± 70
Ca-Bentonit	0,625	68 ± 5
<u>Anorgan. Bindemittel</u>		
Hochofenzement (HOZ35 NW HS)	1,0	29 ± 4
Hochofenzement (Aquafirm HOZ 35L)	1,0	36 ± 10
Hochofenmehl	1,0	75 ± 6
Hochofenmehl/Flugasche (50/50)	0,1	14 000 ± 3 100
Flugasche	0,1	6 100 bis 15 890*
<u>Organische Sorbenten</u>		
Feinstkoks, gesamt		36 000 ± 6 000
Feinstkoks		
< 0,2 mm	0,01	870 000 ± 22 000
0,2 - 0,63 mm	0,01	9 100 ± 1 300
0,63 - 1,0 mm	0,01	6 000 ± 460
1,0 - 1,5 mm	0,01	5 100 ± 390
Trockenbraunkohle	0,1	37 400 ± 4 800
Rohbraunkohle	0,01	26 000 ± 7 100
Braunkohlestaub	0,01	80 000 ± 15 000
Trinidad Asphalt I	0,01	65 000 ± 9 500
Trinidad Asphalt II	0,02	22 000 ± 3 000
<u>Verfestigungsmischung</u>		
Trinidad Asphalt I 80 %		
Braunkohlestaub 20 %   75%		
Grundöl 65 %		
Trichlorbenzol 15 %		
Dichlormethan 5 %   25%		
Toluol 5 %		
Wasser 10 %		
	0,02	73 000 ± 22 000

\* Sorptionsisotherme nicht linear

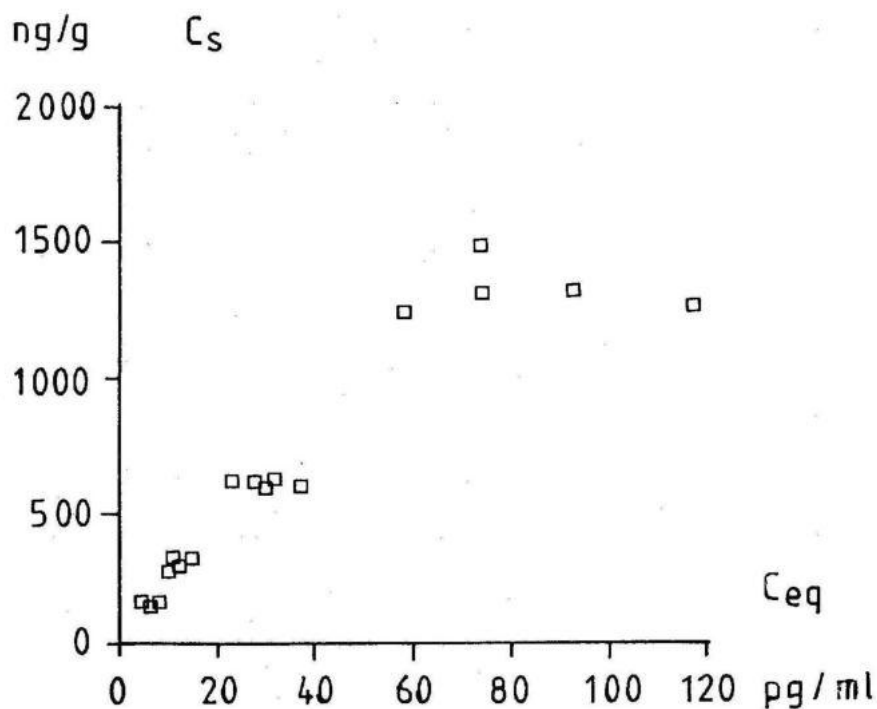
**Tabelle 29:** Verteilungskoeffizienten bei der Sorption und 3 konsekutiven Desorptionen von  $^{14}\text{C}$ -HCB

Feststoffe	Sorbent- einwaage	HCB-Konz. [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ] <sup>*</sup>	Sorp. $K_p \pm s$	1.Des. $K_p \pm s$	2.Des. $K_p \pm s$	3.Des. $K_p \pm s$
Hochofenmehl: FA 50:50	0,1 g	0,72-6	20800 $\pm 5000$	n.b.	n.b.	n.b.
Trinidad Asphalt I	0,02 g	1-5	65400 $\pm 9400$	149800 $\pm 23500$	213500 $\pm 37500$	252100 $\pm 48700$
Rohbraun- kohle	0,01 g	1-5	25700 $\pm 7100$	56300 $\pm 13400$	72700 $\pm 14600$	92900 $\pm 16700$
Verfestigungs- mischung	0,02 g	5	73400 $\pm 22100$	138100 $\pm 36100$	193900 $\pm 59900$	214100 $\pm 26400$
Trockenbraun- Kohle	0,02 g	1-5	15600 $\pm 7100$	61900 $\pm 21600$	100900 $\pm 30700$	149000 $\pm 33200$
je nach Korngröße			4400 $-32300$	26900 $-104600$	58700 $-170300$	96300 $-211300$

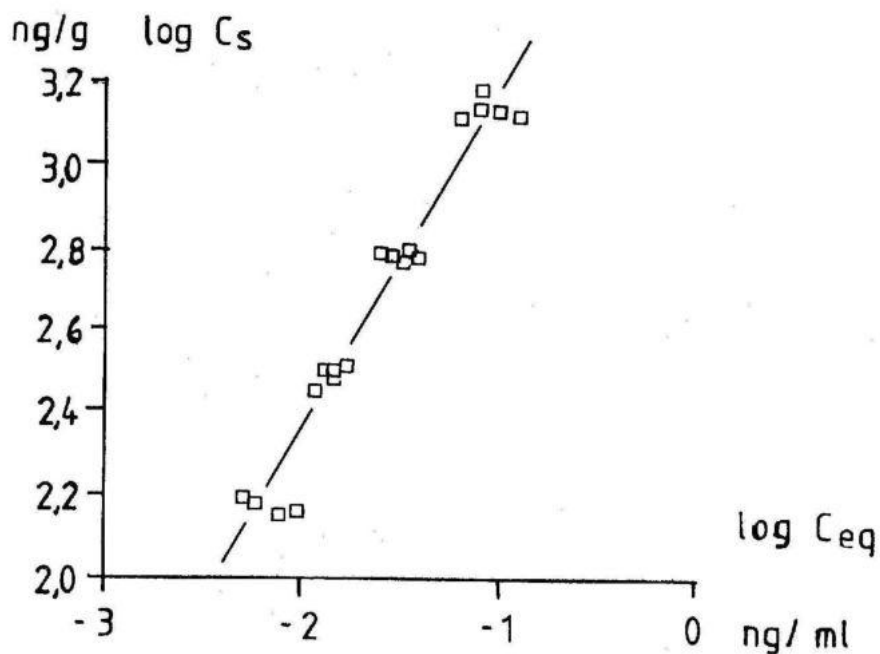
\*HCB-Ausgangskonzentration vor der Equilibrierung

**Tabelle 30:** Die Freundlich-Parameter der Isothermen

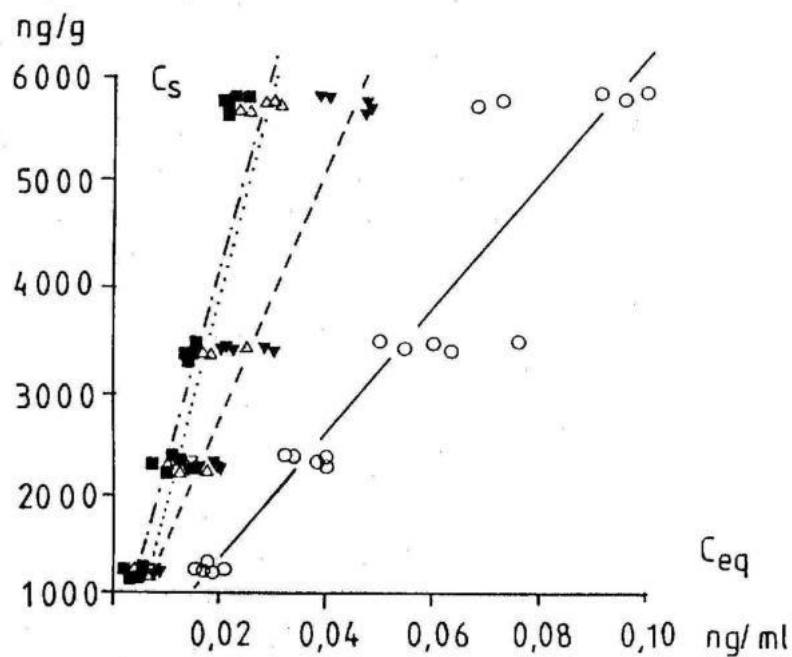
Feststoff	$K_f$	1/n	R	N
<u>Hochofenmehl/ Flugasche (50/50)</u> Sorption	10200	0,823	0,98	20
<u>Trinidad Asphalt I</u> Sorption	52700	0,935	0,97	20
1. Desorption	80400	0,846	0,98	19
2. Desorption	135400	0,898	0,96	18
3. Desorption	110400	0,821	0,94	18
<u>Rohbraunkohle</u> Sorption	17300			
1. Desorption	33200	0,762	0,94	20
2. Desorption	42500	0,785	0,96	20
3. Desorption	56700	0,802	0,97	20
		0,834	0,97	20



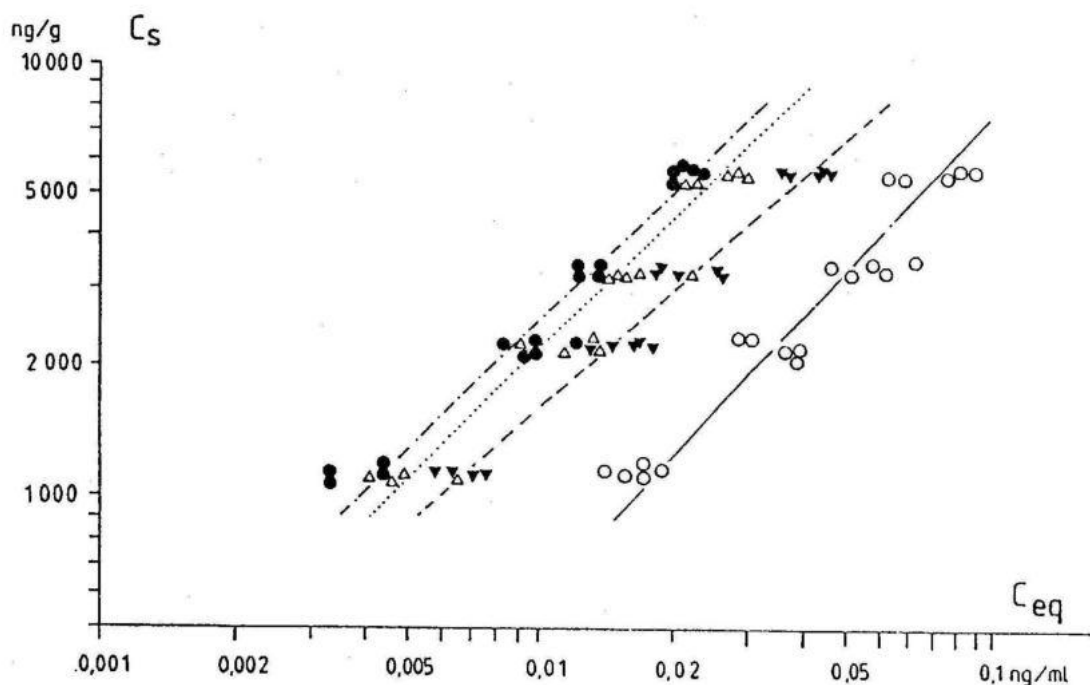
**Bild 33a:** Lineare Darstellung der Sorptionsisotherme von Hochofenmehl/Flugasche (50/50), Sorbat:  $^{14}\text{C}$ -HCB- (Ausgangskonzentration 0,72 - 6  $\mu\text{g/l}$ )



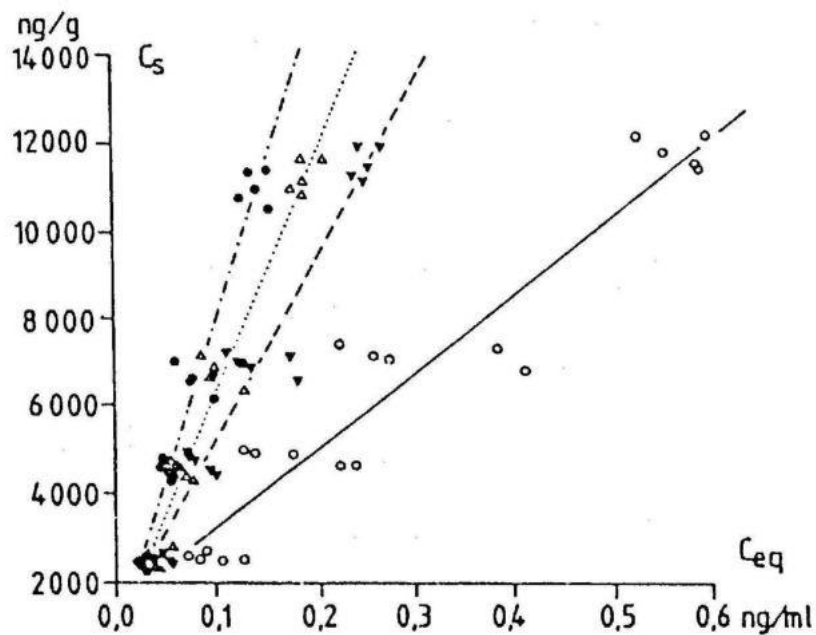
**Bild 33b:** Logarithmische Auftragung der Sorptionsisotherme von Hochofenmehl/Flugasche (50/50), Sorbat:  $^{14}\text{C}$ -HCB (0,72 - 6  $\mu\text{g/l}$ );  $C_{eq}$  = Konzentration des Schadstoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen;  $C_s$  = am Feststoff sorbierter Anteil des Schadstoffes



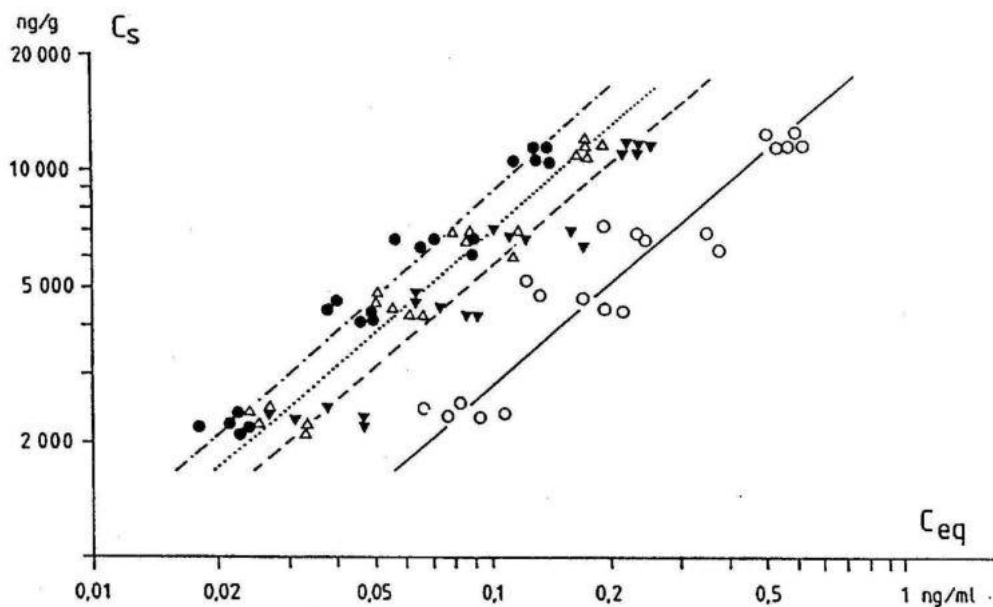
**Bild 34a:** Lineare Darstellung der Sorptionsisotherme und der konsekutiven Desorptionsisothermen von Trinidad Asphalt I; Sorbat:  $^{14}\text{C}$ -HCB (1 - 5  $\mu\text{g/l}$ );  $\circ$  : Sorption;  $\blacktriangledown$  : 1. Desorption;  $\triangle$  : 2. Desorption;  $\bullet$  : 3. Desorption



**Bild 34b:** Logarithmische Auftragung der Sorptionsisotherme und der konsekutiven Desorptionsisothermen von Trinidad Asphalt 60:40, Sorbat:  $^{14}\text{C}$ -HCB (1 - 5  $\mu\text{g/l}$ ).  $C_{eq}$  = Konzentration des Schadstoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen;  $C_s$  = am Feststoff sorbierter Anteil des Schadstoffes



**Bild 35a:** Lineare Darstellung der Sorptionsisotherme und der konsekutiven Desorptionsisothermen von Rohbraunkohle, Sorbat:  $^{14}\text{C}$ -HCB (1-5  $\mu\text{g/l}$ ). ○ : Sorption; ▼ : 1. Desorption; △ : 2. Desorption; ● ; 3. Desorption



**Bild 35b:** Logarithmische Auftragung der Sorptionsisotherme und der konsekutiven Desorptionsisothermen von Rohbraunkohle, Sorbat:  $^{14}\text{C}$ -HCB: (1-5  $\mu\text{g/l}$ ).  $C_{eq}$  = Konzentration des Schadstoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen;  $C_s$  = am Feststoff sorbierter Anteil des Schadstoffes

Von der Trockenbraunkohle konnten keine Isothermen aufgenommen werden, da bei einer Einwaage von 0,02 g (entspricht 3 bis 20 Stückchen Kohle) die Korngröße einen sehr großen Einfluß auf den Verteilungskoeffizienten hatte. Die Werte streuten sehr stark, weil das Hexachlorbenzol von der Trockenbraunkohle mit kleinerer Korngröße stärker sorbiert wurde. Die Gleichgewichtsverteilungen in den einzelnen Gläsern zeigten aber von der Sorption bis zur 3. Desorption die gleiche Tendenz wie der Trinidad Asphalt I und die Rohbraunkohle.

1 Sorptions- und 3 konsekutive Desorptionsschritte mit der Verfestigungsmischung bei einer HCB- Ausgangskonzentration von 5 µg/l ergaben wieder Verteilungskoeffizienten, die von ca 73 000 bei der Sorption bis 214 000 bei der 3. Desorption anstiegen. In allen Fällen ließen sich die Werte wesentlich schlechter nach Langmuir absichern.

Die Tatsache, daß die Verteilungskoeffizienten im Falle des Trinidad Asphalt I, der Rohbraunkohle und der Verfestigungsmischung bis zur 3. Desorption stark ansteigen, deutet auf ausgeprägt resistierende Anteile der Sorption (vgl. Kap. 6.1.3.).

Der Anstieg der Verteilungskoeffizienten bei der Desorption ist dabei nicht in einem Versuchsartefakt z.B. Verunreinigung begründet. Bei einer HPLC-Analyse des eingesetzten <sup>14</sup>C-HCB wurden lediglich 0.4% Verunreinigungen mit aktiven Substanzen (hauptsächlich <sup>14</sup>C-Trichlorbenzol) gefunden.

Eine Modellrechnung über den Einfluß der Verunreinigung des <sup>14</sup>C-HCB bei der Sorption an Rohbraunkohle ( $K_p=25\ 700$ , gemessen) durch diese 0,4 % <sup>14</sup>C-Trichlorbenzol ( $K_p=530$ , gemessen) unter Voraussetzung der Versuchsbedingungen ergab, daß maximal 6 % der gemessenen Aktivität in der wässrigen Phase bei der Sorption von Verunreinigungen stammen können. Da das im Bereich des für diese Versuche üblichen Gesamtfehlers liegt, muß der gefundene Anstieg der Verteilungskoeffizienten bei der konsekutiven Desorption physikalische und/oder chemische Ursachen haben.

### 6.5.1.3. Sorptions- und Desorptionskinetik

Bei der Bestimmung der **Sorptionskinetik** von Hexachlorbenzol wurden 36 Zentrifugengläser mit 0,01 g Trinidad Asphalt I und 25 ml HCB-Ausgangslösung (Konzentration. 5-6 µg/l) in den Flügelrotations-schüttler gestellt und geschüttelt. Nach 2, 4, 8, 16, 24, 48 Stunden und 1, 2 und 4 Wochen wurden jeweils 4 Gläser entnommen und die Hexachlorbenzolkonzentrationen in der wässrigen Phase und im Feststoff bestimmt.

Bei der Bestimmung der **Desorptionskinetik** von Hexachlorbenzol wurde mit 36 Zentrifugengläsern mit 0,01 g Trinidad Pulver 60:40 und 25 ml HCB-Ausgangslösung ein gewöhnlicher Sorptionsschritt wie beschrieben durchgeführt und die HCB-Konzentration in der wässrigen Phase bestimmt. Anschließend folgte ein Desorptionsschritt mit Schüttelzeiten von 2, 4, 8, 16, 24, 48 Stunden und 1, 2 und 4 Wochen bei jeweils 4 Parallelproben. Es wurden wieder die

HCB-Konzentrationen in wässriger Lösung und Feststoff bestimmt.

Tabelle 31 zeigt die Verteilungen des Hexachlorbenzols, die sich nach der entsprechenden Zeit einstellten.

An den Verteilungskoeffizienten (Tabelle 31) ist zu erkennen, daß sich bei 24 bis 48 Stunden ein erstes "Gleichgewicht" eingependelt hat, dem ein weiterer Anstieg der Verteilungskoeffizienten bei Sorption und Desorption folgt. Somit haben sowohl Sorption als auch Desorption bei Trinidad Asphalt I etwa den gleichen zeitlichen Verlauf.

**Tabelle 31:** Sorption und Desorption von  $^{14}\text{C}$ -HCB nach Variation der Schüttelzeiten

Zeit	Sorption $K_p \pm s$	1. Desorption $K_p \pm s$
2 Stunden	21300 $\pm$ 1800	151400 $\pm$ 8300
4 Stunden	31900 $\pm$ 4300	122800 $\pm$ 9100
8 Stunden	38900 $\pm$ 13600	118100 $\pm$ 9400
16 Stunden	60800 $\pm$ 13800	118300 $\pm$ 11800
24 Stunden	79300 $\pm$ 20700	163300 $\pm$ 30300
48 Stunden	87800 $\pm$ 11700	169000 $\pm$ 10000
1 Woche	174100 $\pm$ 25100	244600 $\pm$ 11400
2 Wochen	183600 $\pm$ 39800	282700 $\pm$ 31300
4 Wochen	196000 $\pm$ 59400	308300 $\pm$ 20500

### 6.5.2. Desorption von $^{14}\text{C}$ -Toluol aus der Verfestigungsmischung

Im Falle der Verfestigungsmischung (System Feststoff/Öl/Wasser) sind verschiedene Arten der Einbindung von organischen Schadstoffen denkbar, die die Verteilungsgleichgewichte Feststoff/ Wasser bestimmen:

- Lösungsgleichgewicht zwischen der an die Feststoffe gebundenen Öl-Flüssig-Phase und dem Wasser;
- Sorptionsgleichgewichte Feststoff/Wasser;
- Bindungsgleichgewichte Öl und/oder Feststoff einerseits und Wasser andererseits unter Ausbildung verschiedener chemischer Bindungsformen (vgl. Kap. 6.1.1.).

Für mehrere reine Desorptionsversuche ohne vorangegangene Sorptionsmessung wurde die Verfestigungsmischung angerührt, indem dem inaktiven Toluol geringe bekannte Mengen aktives Toluol beige-mischt wurden. Die Bestimmung der Aktivität in der Feststoffphase konnte in diesem Falle nicht direkt im  $\beta$ -Szintillationszähler vermessen werden, da das überstehende Szintillationsgel nach der Extraktion einen zu hohen Quench aufwies. Der organische Anteil des Trinidad Asphalts löste sich in dem Extraktionsmittel auf und

führte zu einer starken Braunfärbung der Lösung. Die Aktivitätsbestimmung erfolgte dann mit Hilfe der Verbrennung (Kap. 6.4.3.). Jeweils 1 g der so hergestellten Verfestigungsmischung wurde mit 25 ml 2-fach destilliertem Wasser equilibriert (Kap. 6.4.4.).

Die Verteilungskoeffizienten (Tabelle 32) bei der Desorption des  $^{14}\text{C}$ -Toluols zwischen der Verfestigungsmischung (1g Einwaage) und

**Tabelle 32:** Verteilungskoeffizienten von  $^{14}\text{C}$ -Toluol bei Desorptionszeiten von 1 bis 3 Tagen aus der Verfestigungsmischung

Zeit	Desorption $K_p \pm s$
1 Tag	161 $\pm$ 18
2 Tage	105 $\pm$ 35
3 Tage	170 $\pm$ 39

Wasser zeigten nach 1,2 und 3 Tagen Schüttelzeit keinen signifikanten Unterschied. Die Werte liegen im Mittel um 150. Bei 3 konsekutiven Desorptionsschritten aus der Verfestigungsmischung wurde im 2. und 3. Schritt weniger  $^{14}\text{C}$ -Toluol desorbiert als im 1. Schritt (Tabelle 33).

**Tabelle 33:** Verteilungskoeffizienten von  $^{14}\text{C}$ -Toluol bei 3 konsekutiven Desorptionsschritten aus der Verfestigungsmischung (1 g Sorbenteinwaage/25 ml  $\text{H}_2\text{O}$ )

Desorption	Verteilungskoeffizient $K_p \pm s$
1 Desorp.	156 $\pm$ 36
2 Desorp.	245 $\pm$ 60
3 Desorp.	246 $\pm$ 79

### 6.5.3. Einfluß der Temperatur auf die Sorption

Die Sorption eines Spurenstoffes an einem Feststoff ist ein freiwillig ablaufender Prozeß, die freie Adsorptionsenthalpie  $G$  ist also negativ. Nach der Gibbs-Helmholtz Gleichung

$$H = G + T S$$

(  $H$ : Sorptionswärme,  $T$ : Temperatur,  $S$ : Entropieänderung bei der Adsorption) findet Adsorption nur statt, wenn die Adsorptionswärme  $H$  einen größeren negativen Wert als  $T S$  besitzt. Der adsorbierte Zustand ist in der Regel geordneter als der nicht adsorbierte. Die

Entropieänderung  $S$  ist negativ. Demnach müssen Adsorptionswärmen immer negativ sein.

Dem exothermen Verlauf der Sorption entspricht, daß die Sorption mit sinkender Temperatur des Systems zunimmt. Je geringer der Temperatureinfluß ist, desto schwächere Bindungskräfte liegen nach Hamaker und Thompson [1972] vor.

Die Sorptionswärmen lassen sich mit den, über die Sorptionsdaten bei verschiedenen Temperaturen ermittelten, linearen Verteilungskoeffizienten  $K_p$  über die Clausius-Clapeyron-Gleichung (= Vant Hoff'sche Gleichung) berechnen. Die Gültigkeit der Beziehung setzt reversibel ablaufende Prozesse voraus.

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{H}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T2} - \frac{1}{T1} \right]$$

$H$	isosterische Sorptionswärme (J/mol)
$K_{p1}$	$K_p$ -Wert bei $T1$
$K_{p2}$	$K_p$ -Wert bei $T2$
$T1/T2$	Temperatur in Kelvin
$R$	ideale Gaskonstante

Wegen der Beeinflussung des Systems durch das Wasser erscheinen die berechneten Enthalpien als Nettobilanz von drei Teilprozessen, den Reaktionen zwischen 1) organischer Verbindung und dem Feststoff, 2) organischer Verbindung und dem Wasser und 3) dem Wasser und dem Feststoff.

#### 6.5.3.1. Verteilungskoeffizienten bei der Sorption von $^{14}\text{C}$ -HCB bei verschiedenen Temperaturen; Reaktionsenthalpien.

Zu einem Sorptionsversuch bei verschiedenen Temperaturen wurden 0.02g Mischung bei 5°C, 20°C und 40°C, sowie 0.01g Trinidad I und 0.01g Rohbraunkohle bei 7°C und 45°C über Nacht mit 25 ml Hexachlorbenzol-Ausgangslösung geschüttelt, entsprechend temperiert zentrifugiert und wie üblich aufgearbeitet. Dazu wurde ein Überkopfschüttler entweder im Kühlschrank oder im Trockenschrank installiert.

Aus Tabelle 34 ist ersichtlich, daß die Mittelwerte der Verteilungskoeffizienten mit zunehmender Temperatur steigen. Bei einer statistischen Betrachtung nach dem U-Test von Wilcoxon, Mann und Whitney aus Sachs [1974] ließ sich die Alternativhypothese, daß die Verteilungskoeffizienten von 5° C auf 20° C und von 20° C auf 40° C steigen, bei Trinidad Asphalt I mit einem Sicherungsniveau von 1% statistisch absichern. Dagegen war bei Rohbraunkohle keine statistische Absicherung auf einem vertretbaren Niveau möglich. Bei der Verfestigungsmischung streuen die Werte stark. Dennoch ist ein tendentieller Anstieg der Mittelwerte der Verteilungskoeffizienten von 5° C auf 40° C auch hier (mit einer Abnahme bei 20° C) zu beobachten.

Die Reaktionsenthalpien - nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung berechnet - ergeben für Trinidad Asphalt I eine Enthalpieänderung von + 15 KJ/mol und für Rohbraunkohle eine Enthalpieänderung von + 5 KJ/mol.

**Tabelle 34:** Verteilungskoeffizienten von  $^{14}\text{C}$ -HCB für die Sorption (Ausgangskonzentration 5  $\mu\text{g/l}$ ) bei verschiedenen Temperaturen

Sorbent Einwaage [g]/25 ml $\text{H}_2\text{O}$	Temperatur [° C]	$K_p \pm s$ [ml/g]
<u>Rohbraunkohle</u> (0,01 g)	7	22500 $\pm$ 8500
	20	25700 $\pm$ 7100
	45	29300 $\pm$ 5400
<u>Trinidad Asphalt I</u> (0,01 g)	7	37400 $\pm$ 11100
	20	65400 $\pm$ 9400
	45	87200 $\pm$ 24100
<u>Verfestigungsmischung</u> (0,02 g)	5	95600 $\pm$ 45000
	20	76500 $\pm$ 31900
	40	137000 $\pm$ 15800

#### 6.5.3.2. Desorption von $^{14}\text{C}$ -Toluol aus der Verfestigungsmischung bei verschiedenen Temperaturen

Tabelle 35 zeigt die Verteilung für  $^{14}\text{C}$ -Toluol bei der Desorption in der Verfestigungsmischung und im Wasser bei 5 und 20° C. Die Verteilungskoeffizienten unterscheiden sich kaum, so daß kein Temperatureffekt erkennbar ist. Das wird besonders deutlich, wenn man die gemessenen Verteilungskoeffizienten aus diesem Versuch mit anderen Desorptionsverteilungen von  $^{14}\text{C}$ -Toluol bei 20° C vergleicht (Kap. 6.5.2.).

**Tabelle 35:** Verteilungskoeffizienten von  $^{14}\text{C}$ -Toluol bei der Desorption aus der Verfestigungsmischung bei verschiedenen Temperaturen (1 g Sorbenteinwaage/ 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$ )

Temperatur [° C]	Desorption $K_p \pm s$
5	161 $\pm$ 9
20	181 $\pm$ 19

#### 6.5.4. Der Grundöl-Wasser-Verteilungskoeffizient für $^{14}\text{C}$ - Toluol

Für  $^{14}\text{C}$ - Toluol erfolgte zusätzlich die Bestimmung des **Grundöl/Wasser-Verteilungskoeffizienten**. Dazu wurden 10 ml Grundöl (Kap. 3.2.) und 15 ml Milli-Q-Wasser in Zentrifugengläser gegeben und mit 100  $\mu\text{l}$   $^{14}\text{C}$ - Toluolstammlösung versetzt.

Die Zugabe der Toluolmenge wurde so gewählt, daß sich in der wäßrigen Phase im Gleichgewicht eine meßbare Aktivität einstellen sollte. Allerdings durfte die Löslichkeitsgrenze des Toluols in derselben auch nicht überschritten werden, weil sonst keine Verteilung, sondern nur die Löslichkeit des Toluols in Wasser gemessen worden wäre. Die Zentrifugengläser wurden 20 Stunden im Überkopfschüttler bei 5° C, 20° C und 45° C geschüttelt.

Anschließend erfolgte eine Abtrennung der wäßrigen Phase im Scheidetrichter, von der 5 ml im  $\beta$ -Szintillationszähler vermessen wurden. Dann wurden 5 ml der öligen Phase in ein Szintillationsfläschchen pipettiert, mit 10 ml Instant-Szint-Gel II aufgefüllt und szintillatorisch vermessen.

Bei diesem Versuch wurde nur  $^{14}\text{C}$ -Toluol verwendet, da bei 1,2,4-Trichlorbenzol und Hexachlorbenzol die erwarteten Verteilungsgleichgewichte zu weit auf der Seite der öligen Phase gelegen hätten und die Menge der einzusetzenden Aktivität zu groß geworden wäre, um diese reproduzierbar in der wäßrigen Phase messen zu können.

**Tabelle 36:** Grundöl/Wasser-Verteilungskoeffizienten für  $^{14}\text{C}$ -Toluol bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [° C]	Verteilungskoeffizient KÖl/W $\pm$ s
5	88 $\pm$ 5
20	103 $\pm$ 3
40	89 $\pm$ 1

Die Verfestigungsmischung enthielt 25 Gew.% Testöl, dessen Grundölgehalt 65 Gew.% betrug. Tabelle 36 zeigt, daß die Grundöl-Wasser-Verteilungskoeffizienten (KÖl/W) für das  $^{14}\text{C}$ -Toluol um  $93 \pm 8$  liegen und sich bei den vorgegebenen Temperaturen nicht unterscheiden. Die Wiederfindungsrate für das  $^{14}\text{C}$ -Toluol betrug 92 %.

#### 6.5.5. Die Änderung der Verteilungskoeffizienten bei der Sorption mit der Variation der Sorbenteinwaage

Um zu untersuchen, welchen Einfluß die Sorbenteneinwaage auf den Verteilungskoeffizienten hat, wurden Feststoffmengen (Sorbenten: Trinidad Asphalt I, Rohbraunkohle, Verfestigungsmischung) von

0,02g, 0,1g, 0,2g, 0,5g und 1g (3 bis 5 Parallellproben) mit 1,2,4-Trichlorbenzolausgangslösung equilibriert. Dieses Sorbat bietet den Vorteil, daß -anders als bei HCB- auch bei hohen Sorbenteinwaagen erfolgreich in der wässrigen Phase gemessen werden kann. Der Überstand nach der Extraktion der Feststoffphase beim Trinidad Asphalt I und bei der Verfestigungsmischung wurde wegen der starken Braunfärbung wieder über die Verbrennung szintillatorisch vermessen.

Die Verteilungskoeffizienten von  $^{14}\text{C}$ -1,2,4-Trichlorbenzol (Tabelle 37) bei der Rohbraunkohle fallen in einem eher exponentiellen Verlauf schnell mit der Erhöhung der Sorbenteinwaage auf 53 % des maximal ermittelten Wertes (Bild 36). Die Auftragung der logarithmierten  $K_p$ -Werte gegen den Logarithmus der Sorbenteinwaagen ergibt eine Gerade mit einer Anpassung von  $R=0,99$ .

Die Verteilungskoeffizienten von  $^{14}\text{C}$ -1,2,4-TCB bei Trinidad Asphalt I und der Verfestigungsmischung verhalten sich ähnlich wie die bei der Rohbraunkohle. Sie sinken mit steigender Sorbenteinwaage ähnlich einem exponentiellen Verlauf auf 45 % und 41 % des maximalen  $K_p$ -Wertes. Die logarithmischen Auftragungen der  $K_p$ -Werte gegen die Sorbenteinwaagen ergeben in beiden Fällen jeweils eine Gerade durch die Mittelwerte der Meßpunkte mit einer Anpassung  $R = 0,94$  und  $R=0,97$ .

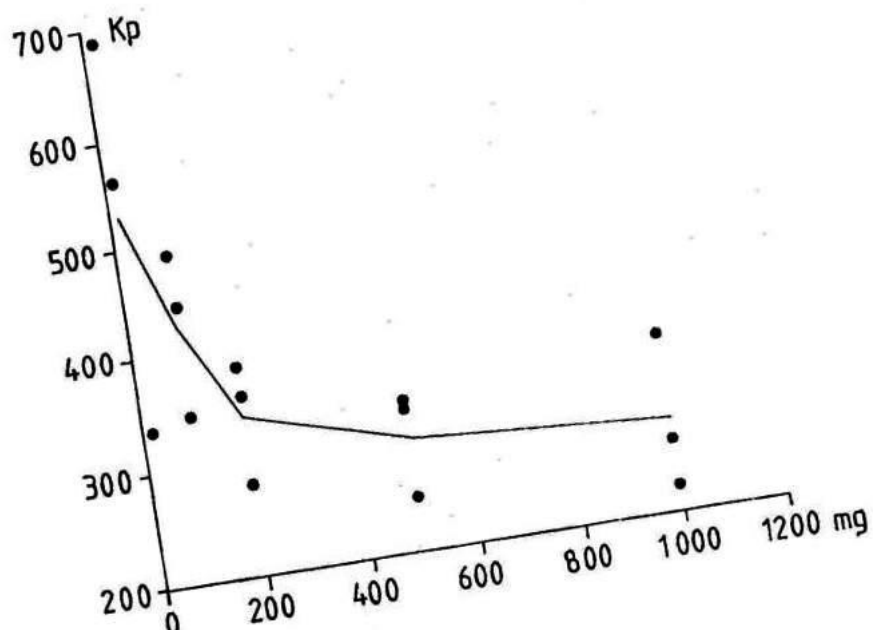
Die ermittelten Verteilungskoeffizienten zeigen, daß  $^{14}\text{C}$ -1,2,4-Trichlorbenzol bei einer Sorbentkonzentration von 0,8 g/l am stärksten von Rohbraunkohle, Trinidad Asphalt I und der Verfestigungsmischung sorbiert wurde. Mit bis zu 40 g/l zunehmender Sorbentkonzentration nahm die Sorption schnell exponentiell ab. Nach dem Kurvenverlauf, der beispielhaft an Rohbraunkohle in Bild 31 dargestellt wurde ist eine Annäherung des Verteilungskoeffizienten bei einem weiteren Anstieg der Sorbentkonzentration an einen Grenzwert, der bei ca 40% des Maximalwertes liegt, wahrscheinlich.

Der beobachtete Einfluß der Sorbentkonzentration auf die Verteilungskoeffizienten stimmt mit Ergebnissen von Voice et al. [1983] überein. Diese machten Sorptionsversuche mit Sedimenten bei Sorbentkonzentrationen zwischen 10 mg/l und 400 mg/l und mit in Wasser gelöstem C-14- markiertem Chlorbenzol, Naphtalin, 2,5,2-Trichlorobiphenyl und mit 2,4,5,2',4',5'-Hexachlorobiphenyl. Sie beobachteten eine exponentielle Abnahme der Verteilungskoeffizienten bei einem Anstieg der Sorbentkonzentrationen.

Mackay und Powers [1987] stellten eine Hypothese für den Mechanismus des Partikel-Konzentrations-Effektes auf: Sie vermuteten, daß der erste Prozeß eine "lockere" Sorption ist, bei der die hydrophobe organische Verbindung die gesamte Berührungsfläche des natürlichen organischen Feststoffes mit Wasser und die Moleküloberfläche der organischen Schadstoffe, die mit Wasser in Berührung kommt, verkleinert. Dabei wird Energie frei und der organische Schadstoff wird locker an der Feststoffoberfläche assoziiert. Dieser Prozeß ist leicht rückgängig zu machen als Folge von Teilchenzusammenstößen. Daraus folgt, daß die Größe des gemessenen Verteilungskoeffizienten sinkt, wenn die Teilchenkonzentration und die Kollisionsrate anwächst.

**Tabelle 37:** Verteilungskoeffizienten von  $^{14}\text{C}$ -1,2,4-Trichlorbenzol [Ausgangskonzentration 1) 825  $\mu\text{g/l}$  und 3) 883  $\mu\text{g/l}$ ] bei der Sorption mit verschiedenen Sorbenteinwaagen

Sorbent	Einwaage [g/25 ml $\text{H}_2\text{O}$ ]	Sorption $K_p \pm s$
1) <u>Rohbraunkohle</u>	0,02	530 $\pm$ 180
	0,1	430 $\pm$ 70
	0,2	340 $\pm$ 50
	0,5	300 $\pm$ 40
	1,0	280 $\pm$ 70
2) <u>Trinidad Asphalt I</u>	0,02	2900 $\pm$ 320
	0,1	2400 $\pm$ 160
	0,2	2300 $\pm$ 130
	0,5	1800 $\pm$ 50
	1,0	1300 $\pm$ 330
3) <u>Verfestigungsmischung</u>	0,02	4900 $\pm$ 140
	0,1	3800 $\pm$ 380
	0,2	3500 $\pm$ 220
	0,5	2800 $\pm$ 63
	1,0	2000 $\pm$ 79



**Bild 36:** Lineare Darstellung der Verteilungskoeffizienten bei der Sorption von  $^{14}\text{C}$ -1,2,4-Trichlorbenzol (Ausgangskonzentration 825  $\mu\text{g/l}$ ) an Rohbraunkohle gegen die Sorbenteinwaagen (mg/ 25 ml Lösung)

### 6.5.6. $K_{oc}$ -Werte

Die häufig beobachtete Korrelation des Sorptionsvermögens mit dem organischen Kohlenstoffgehalt ( $f_{oc}$ ) des Sorbenten sollte anhand der eigenen, experimentell ermittelten  $K_p$ -Werte überprüft werden (Tabelle 38).

**Tabelle 38:** Experimentell ermittelte  $K_{oc}$ -Werte für die Sorption von  $^{14}\text{C}$ -HCB an verschiedenen Sorbenten mit organischem Kohlenstoffgehalt

Sorbenten	$K_p$	$f_{oc}$	$K_{oc}$	$\log K_{oc}$
Braunkohlestaub	84500	58,8%	143700	5,16
Trockenbraunkohle	37400	55,3%	67600	4,83
Rohbraunkohle	25700	27,1%	94800	4,98
Flugasche	24700	3,0%	823300	5,92
Hochofenmehl/Flugasche (50/50)	14100	1,5%	940000	5,97

Es zeigt sich, daß eine eindeutige Beziehung zwischen dem Verteilungskoeffizienten und dem organischen Kohlenstoffgehalt wie bei Böden und Sedimenten nicht existiert.

Die chemische und physikalische Beschaffenheit des Sorbenten ist von großer Bedeutung. Für die Sorption von HCB an Flugasche liegt der  $K_{oc}$ -Wert bei 900 000, an Braunkohlestaub bei 150 000 und an Trocken- und Rohbraunkohle zwischen 70 000 und 95 000.

Bei der Flugasche findet die Sorption vermutlich an hochsorptiven Restkoks- und Rußpartikelchen (reiner Kohlenstoff) statt. Die aufgrund ihrer Carbonyl- und Carboxylgruppen polareren Huminstoffe sind etwas weniger sorptiv für Hexachlorbenzol. Die Sorptivität der Braunkohlesorten wird außerdem noch durch ihre Korngrößen bestimmt.

Diese Beobachtung, daß die chemische Zusammensetzung des organischen Sorbenten bei der Sorption von organischen unpolaren Spurenstoffen von Bedeutung ist, stimmt mit den Ergebnissen von Stauffer et al. [1988] überein. Das unpolare organische Hexachlorbenzol wird am besten von einem unpolaren organischen Feststoff sorbiert. Sind an dem organischen Sorbenten polarere funktionelle Gruppen vorhanden, nimmt die Sorption ab.

## 6.6. Resistierende Schadstoffanteile an Sorbenten

### 6.6.1. Resistierende Komponenten bei der Sorption und konsekutiven Desorption von $^{14}\text{C}$ -HCB bei Rohbraunkohle und Trinidad Asphalt I

In Anlehnung an eine Methode von Di Toro & Horzempa [1982] wurde der unter den Versuchsbedingungen von Rohbraunkohle und Trinidad Asphalt I nicht desorbierbare Hexachlorbenzolanteil bestimmt.

Zunächst soll diese Methode nach Di Toro & Horzempa [1982], mit der der nicht desorbierbare Schadstoffanteil quantitativ bestimmt werden kann, kurz erläutert werden. Das Prinzip des Verfahrens ist in Bild 37 skizziert.

Im linearen Maßstab sind für einen Gleichgewichtszustand der Adsorptionsisotherme die ermittelten konsekutiven Desorptionsgleichgewichte aufgetragen. Bei weiterer konsekutiver Desorption würde irgendwann  $C_{eq} = 0$  erreicht ( $C_{eq}$  = Konzentration des Schadstoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen;  $C_s$  = am Feststoff sorbierter Anteil des Schadstoffes). Zu diesem Zeitpunkt liegt jedoch noch nicht remobilisiertes Sorbat am Sorbenten vor. Verbindet man die Punkte, die die Gleichgewichtseinstellungen bei den konsekutiven Desorptionen markieren und die zu einem korrespondierenden Adsorptionspunkt gehören, miteinander, erhält man nach Extrapolation der resultierenden Gerade, aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate den resistierend sorbierten Anteil  $C_{s_0}$ . Die entstandene Isotherme wird konsekutive Desorptionsisotherme genannt und kann als Freundlich-Isotherme angesehen werden, die wiederum von den entsprechenden Adsorptionskonzentrationen abhängig ist.

Die konsekutive Desorptionsisotherme, die das Verhalten des reversiblen Anteils beschreibt, mußte extrapoliert werden, da sehr niedrige Konzentrationen in der wässrigen Phase unter der Nachweisgrenze der Analysenmethode liegen.

Die reversiblen Komponenten (mit dem Index  $x$ ) bei der Adsorption  $C_{s_{xa}}$  und bei der ersten Desorption  $C_{s_{xd}}$  werden durch die Differenz der gemessenen Adsorptions- und Desorptions- Sedimentkonzentrationen und der durch Extrapolation bestimmten, resistierenden Konzentrationen  $C_{s_0}$  ermittelt.

$$C_{s_{xa}} = C_{s_a} - C_{s_0} \quad (1)$$

$$C_{s_{xd}} = C_{s_d} - C_{s_0} \quad (2)$$

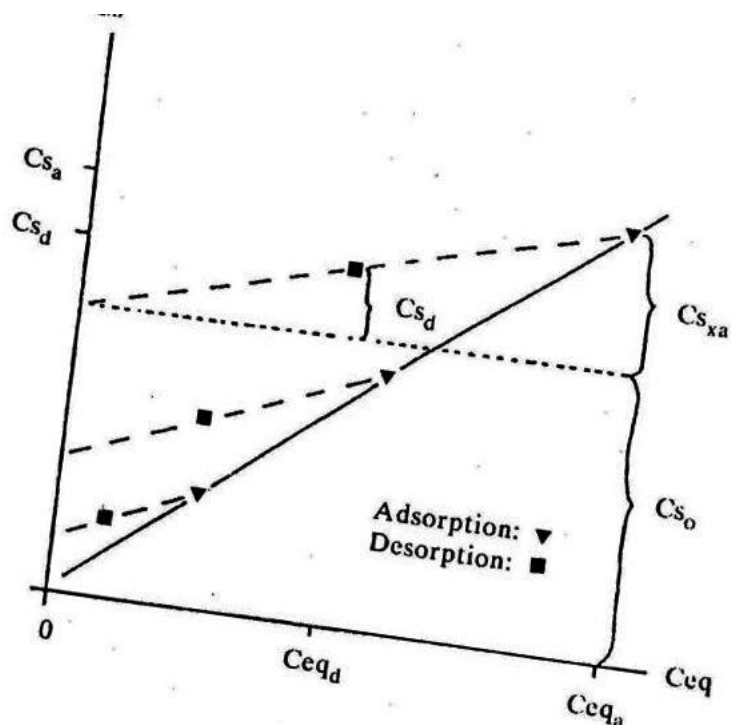
Die reversible Komponentenkonzentration  $C_{s_x}$  und die resistierende Komponentenkonzentration  $C_{s_0}$  kann auch aus jedem einzelnen Adsorptionspaar ( $C_{eq_a}, C_{s_a}$ ) und dem dazugehörigem Desorptionspaar ( $C_{eq_d}/C_{s_d}$ ) berechnet werden. Für die resistierende Komponentenkonzentration  $C_{s_0}$  stellten Di Toro & Horzempa [1982] folgende Gleichung auf:

$$C_{s_0} = (C_{s_d} - \beta C_{s_a}) / (1 - \beta) \quad (3)$$

wobei  $\beta = C_{eq_d} / C_{eq_a}$  ist.

Die reversiblen Komponentenkonzentrationen ließen sich mit den Gleichungen (1) und (2) berechnen.

Alle reversiblen Adsorptions- und Desorptionspunkte konnten mit



**Bild 37:** Schematische Illustration der Definitionen der resistierenden,  $C_{s_o}$ , und der reversiblen Komponenten der Adsorption,  $C_{s_{xa}}$ , und Desorption,  $C_{s_{xd}}$ , unter Voraussetzung einer linearen konsekutiven Desorptionsisotherme, Hexachlorobiphenyl an Sediment, aus Di Toro & Horzempa [1982].

einer einzigen, in diesem Fall linearen Isotherme beschrieben werden:

$$C_{s_x} = K_{p_x} C_{eq} \quad (4)$$

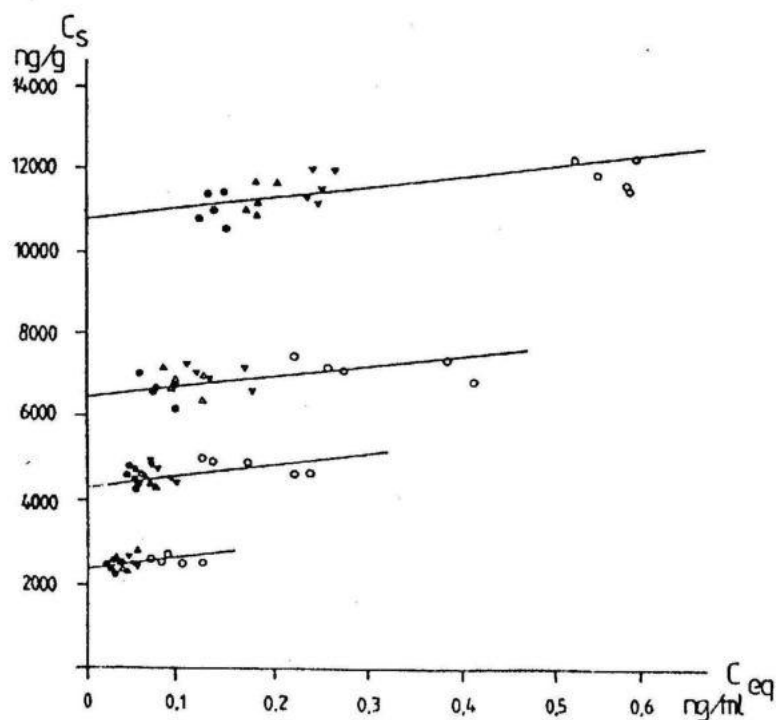
Die ermittelten resistierenden Komponenten  $C_{s_o}$  dieser Daten zeigten sich als Funktion der Gleichgewichtskonzentrationen in der wässrigen Phase bei der Adsorption.

$$C_{s_o} = K_{p_o} C_{eq_a} \quad (5)$$

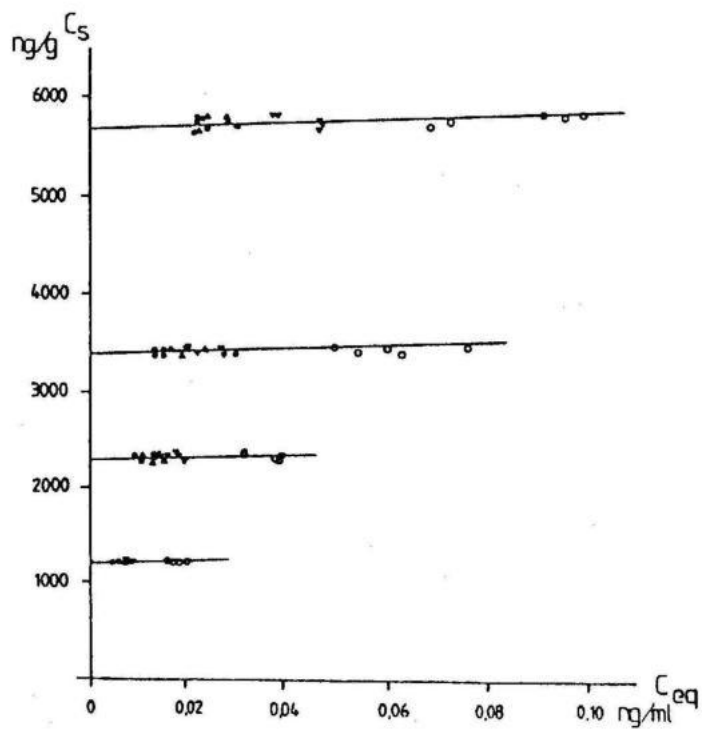
wobei  $K_{p_x}$  der reversible Verteilungskoeffizient und  $K_{p_o}$  der resistierende Verteilungskoeffizient sein soll.

Bei den Berechnungen mit den eigenen Versuchsergebnissen ergab sich der resistierende Hexachlorbenzol-Anteil aus dem Schnittpunkt der konsekutiven Desorptionsisothermen für die einzelnen Verdünnungen der Hexachlorbenzolausgangslösung mit der Ordinate (Bild 38 und 39).

Die reversibel sorbierten HCB-Anteile,  $C_{s_x}$ , bei den jeweiligen Adsorptions- und Desorptionsschritten, wurden aus der Differenz der Mittelwerte der gemessenen HCB-Konzentrationen am Feststoff,  $C_s$ , und  $C_{s_o}$  bestimmt.



**Bild 38:** Konsekutive Desorptionsisothermen für die Sorption und konsekutive Desorption von  $^{14}\text{C}$ -HCB an Rohbraunkohle.



**Bild 39:** Konsekutive Desorptionsisothermen für die Sorption und konsekutive Desorption von  $^{14}\text{C}$ -HCB an Trinidad Asphalt I;  $C_{eq}$  = Konzentration des Schadstoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen ;  $C_s$  = am Feststoff sorbierter Anteil des Schadstoffes.

Die Berechnung des resistierenden HCB-Anteils über ein Adsorptionspaar  $C_{eq_a}, C_{s_a}$  und einem dazugehörigen Desorptionspaar  $C_{eq_d}, C_{s_d}$  nach Di Toro & Horzempa [1982] über die Gleichung

$$C_{s_o} = (C_{s_d} - \beta C_{s_a}) / (1 - \beta)$$

( $\beta = C_{eq_d}/C_{eq_a}$ ) brachte im Vergleich zu der Berechnung über die Isothermen für Rohbraunkohle und Trinidad Asphalt I ein gutes Ergebnis. Die Größenordnung des reversiblen HCB-Anteils ließ sich ebenfalls gut abschätzen. Deshalb wurde für die Sorption und die konsekutiven Desorptionsschritte von  $^{14}\text{C}$ -HCB bei der Verfestigungsmischung eine Berechnung des resistierenden HCB-Anteils über das Adsorptionspaar und die Desorptionspaare vorgenommen.

Nach einer Equilibrierungsdauer von ca 24 Stunden wurde für Rohbraunkohle ein Verteilungskoeffizient für  $^{14}\text{C}$ -HCB von 25700 und für Trinidad Asphalt I sogar von 65 400 erreicht. Damit liegt schon das 1.Gleichgewicht nach 1 Tag weit auf der Seite des Sorbenten.

Wie aus Bild 38 und 39 ersichtlich ist, ließ sich nur ein geringer Teil des sorbierten  $^{14}\text{C}$ -Hexachlorbenzols von den Feststoffen unter den Versuchsbedingungen remobilisieren. Es waren nur 6 % - 7 % des sorbierten HCB's von Rohbraunkohle und 1 % - 2 % von Trinidad Asphalt I nach 3 konsekutiven Desorptionsschritten, die jeweils 24 Stunden dauerten, desorbierbar. Extrapoliert man die konsekutiven Desorptionsisothermen linear bis zu einer HCB-Konzentration von Null in der wäßrigen Phase, kommt man zu dem Ergebnis, daß maximal 8 % des sorbierten HCB's von Rohbraunkohle und maximal 2 % von Trinidad Asphalt I unter den Versuchsbedingungen remobilisierbar sind. Die Richtigkeit der Vorgehensweise der linearen Extrapolation ist noch weiter zu überprüfen. Allerdings konnte bei dem Versuch zur Desorptionskinetik für HCB an Trinidad Asphalt I beobachtet werden, daß sich nach der Einstellung eines ersten Gleichgewichtszustandes nach 1 Tag das Gleichgewicht bei längerer Versuchsdauer weiter auf die Seite des Sorbenten verschob. Das weist auf eine stärkere Bindung des Hexachlorbenzols am Sorbenten hin, wodurch tatsächlich ein resistierender Anteil von mehr als 90 % sorbierten Hexachlorbenzols an der Rohbraunkohle und am Trinidad Asphalt I unter den Versuchsbedingungen gebunden bleibt.

### 6.6.2. Einbindung der Schadstoffe in der Verfestigungsmischung

Die konsekutiven Desorptionsversuche bei der Verfestigungsmischung (Tabelle 39) zeigten einen resistierenden Anteil des sorbierten  $^{14}\text{C}$ -HCB's von über 98 % unter den gegebenen Versuchsbedingungen.

Nicht so eindeutig war die Fixierung des  $^{14}\text{C}$ -Toluols bei den reinen Desorptionsversuchen ohne vorherige Sorptionsmessung bei der Verfestigungsmischung. Vom 1. zum 2. Desorptionsschritt stieg der Verteilungskoeffizient an, blieb aber beim 3. Desorptionsschritt genauso groß wie beim 2.. Eine Schütteldauer von 3 Tagen brachte keine Änderung der Verteilung des  $^{14}\text{C}$ -Toluols in Wasser und Verfestigungsmischung. Da die Verfestigungsmischung 25 Gew.% Testöl enthält, handelt es sich hier nicht nur um eine Verteilung zwischen einer Feststoffphase und einer wäßrigen Phase, sondern es kommt noch das Öl als 3. Komponente hinzu (vgl. Kap. 6.1.5.2.).

**Tabelle 39:** Reversible und resistierende Komponenten des sorbierten  $^{14}\text{C}$ -Hexachlorbenzols an der Verfestigungsmischung, berechnet nach Di Toro & Horzempa [1982], HCB-Ausgangskonzentration  $5 \mu\text{g/l}$ ,  $C_{\text{eq}}$  und  $C_{\text{s}}$  sind gerundete Mittelwerte aus jeweils 5 Parallelproben

	$C_{\text{eq}}$ [ng/ml]	$C_{\text{s}}$ [ng/g]	$C_{\text{s}_0}$ [ng/g]
Sorption	0,0835	5681	--
1. Desorption	0,0445	5640	5593
2. Desorption	0,0314	5608	5564
3. Desorption	0,0264	5580	5533

$C_{\text{s}_0} = 5563 \pm 30 \text{ ng/g}$

$C_{\text{s}_x} = 17 - 77 \text{ ng/g}$

Für  $^{14}\text{C}$ -Toluol wurde ein Grundöl/Wasser-Verteilungskoeffizient,  $K_{\text{öl/w}}$ , von  $93 \pm 8$  gemessen, der durch eine Lösungsverteilung nach Nernst zwischen 2 unmischbaren Phasen bestimmt wird.

Bei der Desorption aus der Verfestigungsmischung werden noch zusätzlich die Wechselwirkungen des  $^{14}\text{C}$ -Toluols mit den Feststoffen Braunkohlestaub und Trinidad Asphalt I wirksam. Der bei der 1. Desorption von  $^{14}\text{C}$ -Toluol aus der Verfestigungsmischung bestimmte Verteilungskoeffizient ist ungefähr 160. Würde die Gleichgewichtseinstellung nur vom Grundöl bestimmt, hätte sich bei der Desorption wieder der gleiche Verteilungskoeffizient  $K_{\text{öl/w}}$  um 93 einstellen müssen. Die Feststoffe wirken zusätzlich dahingehend, das Gleichgewicht weiter auf die Seite der Verfestigungsmischung zu verschieben.

### 6.6.3. Interaktionen der Schadstoffmoleküle mit dem Sorbenten

Der organische Teil des Trinidad Asphalts I scheint Sorptionsplätze unterschiedlicher Verfügbarkeit zu besitzen. Nach 24 Stunden hatte sich bei den Versuchen zur Kinetik ein 1. Gleichgewichtszustand sowohl bei der Sorption als auch bei der Desorption von Hexachlorbenzol beim Naturasphalt eingestellt. Es folgte ein langsamerer, Wochen andauernder Prozeß, dessen Ende nach 4 Wochen noch nicht erreicht wurde.

Bei den Interaktionen hydrophober organischer Moleküle mit einem natürlichen organischen Feststoff handelt es sich nicht um einzeln hintereinander ablaufende, überschaubare Prozesse, die sich mit einfachen Modellen beschreiben lassen. Es können sich Sorptions-, Kapillarkondensations- und Lösungsvorgänge überlagern.

Die Einstellung eines ersten Gleichgewichtszustandes nach 24 Stunden bei einer geringen Enthalpieänderung von  $+15 \text{ kJ/mol}$  spricht für eine lockere Bindung des Hexachlorbenzols an der Feststoffoberfläche des Naturasphalts. Dabei kann es sich um Sorption oder eine Lösung des Hexachlorbenzols in der Feststoff-

oberfläche handeln. Nach 2 Tagen scheint eine langsame Wanderung der HCB-Moleküle in das Feststoffinnere zu beginnen, die Wochen andauert. Nach 4 Wochen wurde noch kein 2. Gleichgewichtszustand erreicht. Im Inneren des Feststoffes kann das Hexachlorbenzol durch Kondensation in Kapillaren oder sogar durch chemische Bindung an aktiven Zentren festgehalten werden.

Für einen zweistufig ablaufenden Prozeß spricht auch die Desorptionskinetik. An der Oberfläche des Naturasphalts locker sorbierte oder gelöste HCB-Moleküle ließen sich innerhalb eines Tages desorbieren. Nach 2 Tagen konnte allerdings mit steigender Versuchsdauer immer weniger HCB desorbiert werden, da die Moleküle wahrscheinlich in tiefere Schichten des Naturasphalts gewandert waren.

Die Reaktionsenthalpie des Gesamtprozesses, der innerhalb eines Tages ablief, ist experimentell bestimmt worden. Die geringen positiven Enthalpieänderungen von 5 und 15 KJ/mol für die Sorption von HCB an Rohbraunkohle und Naturasphalt weisen auf schwache physikalische Kräfte zwischen den HCB-Molekülen und der organischen Feststoffoberfläche hin. Bei der Bewertung der bestimmten Enthalpieänderungen ist zu berücksichtigen, daß die Clausius-Clapeyron-Gleichung, nach der die Enthalpien berechnet wurden, nur bei reversibel ablaufenden Prozessen gültig ist. Es sei darauf hingewiesen, daß der Sorption von HCB-Molekülen eine Desorption von H<sub>2</sub>O-Molekülen vorausgeht. Folglich sind die gemessenen H-Werte um die Desorptionswärme von H<sub>2</sub>O verringert. Liegen überschaubar ablaufende Prozesse vor, nimmt die Sorption mit steigender Temperatur ab. Die gefundenen positiven Reaktionsenthalpien können mit einer Lösung des Hexachlorbenzols in der Feststoffoberfläche oder einfach mit der Überlagerung mehrerer Prozesse erklärt werden. Der Anstieg der Sorption mit steigender Temperatur kann auch auf die Überwindung einer Aktivierungsenergie bei einer chemischen Sorption hindeuten. Es kann aber ebenfalls ein Hinweis auf die bessere Löslichkeit des Hexachlorbenzols bei höheren Temperaturen in der organischen Feststoffmatrix sein.

Für einen Lösungsprozeß würde sprechen, daß das Hexachlorbenzol unabhängig von den anderen, in großen Konzentrationen vorhandenen, organischen Schadstoffen von der Verfestigungsmischung aufgenommen wurde.

Die großen resistierenden Anteile des Hexachlorbenzols nach den konsekutiven Desorptionen weisen allerdings mehr auf eine Sorption, Kapillarkondensation oder sogar chemische Bindung des Hexachlorbenzols im Feststoffinneren hin. Bei einer einfachen Lösungsverteilung zwischen zwei nicht mischbaren Phasen müßte sich dagegen immer wieder das gleiche Gleichgewicht nach einer Nernst'schen Verteilung einstellen.

## 6.7. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zunächst grundsätzliche Überlegungen zur Bedeutung von Sorptionsexperimenten bei der qualitativen und quantitativen Beschreibung der Prozesse zur Schadstoffeinbindung angestellt.

Die Sorptions- und Desorptionsversuche mit radioaktiv markiertem Hexachlorbenzol als Modellsubstanz für unpolare, gering wasserlösliche, lipophile organische Schadstoffe an verschiedenen Zuschlagstoffen zeigten, daß organische Sorbenten wie Trinidad Asphalt und verschiedene Braunkohlesorten sehr stark sorptiv sind. Darüber hinaus liegen Hinweise für andere als nur rein sorptive (z.B. chemische) Bindungen von Hexachlorbenzol an diesen organischen Zuschlagstoffen vor. Im Falle der ausgewählten Verfestigungsmischung (Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20) zur Verfestigung von 25 Gew.-% Öl) wirken die organischen Zuschlagstoffe zusätzlich zu dem Öl dahingehend, daß das Gleichgewicht weiter auf die Seite der Verfestigungsmischung verschoben wird, d.h. der Schadstoffaustrag aus der Verfestigungsmischung in Wasser ist gegenüber dem direkten Austrag aus dem unverfestigten Öl in Wasser deutlich geringer.

Somit kann aus den Sorptionsversuchen mit hydrophoben organischen Spurenstoffen gefolgert werden, daß sich organische Füllstoffe und Bindemittel wegen ihrer hohen Sorptivität besonders für die Verfestigung eignen und darüber hinaus aufgrund der Hystereseerscheinungen Hinweise für andere als nur rein sorptive (z.B. chemische) Bindungen vorliegen.

## 7. Mineralogische Untersuchungen

Wie im vorangegangenen Kapitel, sollen auch die folgenden Untersuchungen Aufschluß über die Art der Schadstoffeinbindung geben; während allerdings dort die molekularen Wechselwirkungen mit den Feststoffoberflächen behandelt wurden, soll nun untersucht werden, inwieweit eine Einbindung in kristalline Phasenum- oder -neubildungen stattfindet. Dazu werden folgende Untersuchungen beschrieben: einerseits wird mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie der Mineralbestand der Zuschlagstoffe und der Verfestigungsprodukte verglichen und Mineralum- und -neubildungen verfolgt, sowie andererseits mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) die Oberflächentopographie sowie das Gefüge bestimmt.

### 7.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Ein Vergleich der Diffraktogramme der Ausgangsstoffe und der Verfestigungsprodukte soll an Hand von Phasenverschiebungen und dem Auftreten und Verschwinden von Phasen zeigen, ob und in welchem Maße es zu Reaktionen zwischen Öl, Wasser und Bindemittel- sowie Füllstoffkomponenten in den Verfestigungsprodukten gekommen ist bzw. wie weit das Öl die Mineralbildung und demzufolge die Erhärtungs- und Verfestigungsvorgänge beeinflusst. Dabei läßt sich mit Hilfe der Identifizierung von Mineralum- und -neubildungen feststellen, welche Phasen aktiv und welche passiv am Verfestigungsprozeß beteiligt sind.

Die Untersuchungen wurden in der Regel an texturfreien Pulverpräparaten durchgeführt. Nur bei den Untersuchungen der Tone wurden zur weiteren Spezifizierung der Tonminerale Texturpräparate hergestellt.

Die Auswertung der Röntgendiagramme der Verfestigungsprodukte sowie einiger Zuschlagstoffe stieß aus verschiedenen Gründen auf Schwierigkeiten:

- Der nichtkristalline Anteil einiger Zuschlagstoffe (organische Verbindungen, amorphe Phasen) verursacht einen hohen Untergrund, der viele Mineralpeaks überdeckt.
- In den Röntgendiagrammen der Verfestigungsprodukte verursacht das Öl einen hohen Untergrund, so daß Diagramme von Verfestigungsprodukten mit organischen Zuschlagstoffen und/oder Bitumenanteilen, die diesen Effekt noch verstärken, in der Regel nicht ausgewertet werden konnten.

Gab man den Feststoffen lediglich Öl, nicht jedoch Wasser zu (Kap. 4.2.1., 4.2.2. und 4.2.3.), konnten bei einem Vergleich der entsprechenden Diffraktogramme mit den Aufnahmen reiner Zuschlagstoffe keine Änderungen im Mineralbestand festgestellt werden. Dies bedeutet, daß durch die Kombination von Zuschlagstoffen mit Öl (ohne weitere Zusätze wie z.B. Wasser) keine chemischen Reaktionen ausgelöst werden, die eine Einkapselung des Öls in Zwischenräumen neugebildeter Minerale zur Folge haben könnten. Dennoch wurde das Öl in einigen Verfestigungsmischungen festgehalten. Es ist anzunehmen, daß die verfestigende Wirkung der

Zuschlagstoffe auf Anlagerung der Ölteilchen an die Feststoffpartikel zurückzuführen ist und damit im wesentlichen von der Oberfläche der verschiedenen Zuschlagstoffe abhängt. Diese Annahme wird bestätigt durch die Ergebnisse der Verfestigungsversuche: je geringer die Korngröße der Zuschlagstoffteilchen, desto besser die Ölaufnahme. Dies bestätigt die Ergebnisse des Wasserschütteltestes (Kap. 5.2.1.).

Mischungen mit überwiegend organischen Zuschlagstoffen gaben im Vergleich zu Mischungen mit anorganischen Zuschlagstoffen wesentlich weniger oder kein Öl frei. Mit Hilfe der Röntgenographie sind jedoch bei organischen Zuschlagstoffen ebenso wie beim Einsatz von Bitumenemulsionen keine Hinweise auf Verfestigungsmechanismen zu gewinnen (s.o.).

Beim Einsatz hydraulischer, puzzolanischer und nicht-hydraulischer Bindemittel zur Verfestigung des Öls unter Zusatz von Wasser (Kap.4.2.4.) war zu erwarten, daß das Öl den Abbindeprozeß einschränken oder sogar verhindern würde. Es wurden nur Verfestigungsprodukte untersucht, die "trocken" waren, d.h. bei denen makroskopisch kein Öl auf den Proben erkennbar war.

In Verfestigungsprodukten mit **Zementen** konnten sowohl nicht-hydratisierte Klinkerphasen wie Dicalciumsilikat (Belit,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) als auch Calciumsilikathydrate, Calcit und Portlandit nachgewiesen werden. Je höher der Wasseranteil, desto mehr Portlandit und Calciumsilikathydrate wurden gebildet. Dabei nahm der Dicalciumsilikatanteil ab.

In den Verfestigungsprodukten mit **Heidelberger Schnellzement** trat zusätzlich Ettringit/Thaumasit (hoher Anteil) auf. Die Ettringit/Thaumasit-Bildung ist für das frühe Erstarren dieses Spezialzementes verantwortlich. Unterschiede im Mineralbestand im Vergleich zu Proben ohne Öl konnten nicht festgestellt werden. Aus den Röntgen-  
daten einer Verfestigungsmischung mit **REA Flugasche I** konnte wegen des hohen Untergrundes nur Portlandit ermittelt werden.

In der Verfestigungsmischung mit **REA Flugasche III** konnten die Minerale Portlandit, Gips, geringe Mengen von Calcit und z.T., abhängig von der Mischreihenfolge, nicht-hydratisiertes freies Calciumoxid bestimmt werden.

In der Verfestigungsmischung mit **Hochofenmehl/REA Flugasche (50/50)** fand aufgrund des Calciumoxid-, Calciumsulfat- und Mullitanteiles ( $\text{Al}_6\text{SiO}_2\text{O}_{13}$ ) der Flugasche Ettringitbildung statt. Zusätzlich treten Calcit und Portlandit auf. Zum Teil, abhängig von der Mischreihenfolge, konnten noch geringe Anteile von Gips und Calciumsilikathydrat bestimmt werden. Weiterhin tritt Dicalciumsilikat auf, welches sich durch Reaktion der Bindemittel miteinander gebildet aber noch nicht mit Wasser reagiert hat.

Auch in den Verfestigungsprodukten mit Gips und Weißfeinkalk konnten keine Unterschiede im Mineralbestand im Vergleich zu Proben ohne Öl festgestellt werden. Bei der Verfestigung mit Gips unter Zusatz von Wasser bildete sich aus Gipshalbhydrat durch Aufnahme des Wassers das Gipsdihydrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Bei der

Verfestigung des Öls mit **Weißfeinkalk** wurde Calciumoxid vollständig zu Portlandit umgewandelt.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich bei allen Verfestigungsprodukten trotz Zugabe des Öls die gleichen Mineralphasen bildeten, die beim Anmachen der anorganischen Bindemittel mit Wasser ohne Ölzusatz zur Verfestigung führen. Es konnten keine qualitativen Unterschiede im Mineralbestand nachgewiesen werden. Dennoch hatte die Zugabe des Öls einen Einfluß auf das Ausmaß der Mineralum- und -neubildungen. Bei Auswertung der Röntgendiagramme von Verfestigungsprodukten mit gleichen Anteilen an Wasser, Öl und Zuschlagstoff, die sich nur durch die Reihenfolge der Zugabe dieser Stoffe beim Mischvorgang unterschieden, war folgendes festzustellen:

- Wurde zuerst Wasser mit dem Zuschlagstoff vermischt und anschließend Öl untergerührt, so wurde der größte Anteil reaktionsfähiger Minerale hydratisiert bzw. umgewandelt.
- Wurde hingegen zuerst Wasser mit Öl vermischt und zuletzt der Zuschlagstoff zugegeben, so behinderte das Öl die Reaktion zwischen Bindemittel und Wasser.

In den Verfestigungsprodukten, die nach dem letztgenannten Verfahren gemischt wurden, konnten zusätzlich zu den umgewandelten Phasen die nicht-hydratisierten bzw. nicht-umgewandelten Phasen Calciumoxid (in REA Flugasche III) und ein höherer Dicalciumsilikatanteil (in Zementen) nachgewiesen werden.

Bei den Verfestigungsprodukten unter Zusatz von Tensiden (Kap. 4.2.5.) wurden nur Verfestigungsmischungen mit CTAB und DBS röntgenographisch untersucht, da aus Verfestigungsprodukten mit TWEEN 80, trotz guter Erhärtung Öl austrat. Die Zugabe von Tensiden hatte in der Regel keinen Einfluß auf die qualitative Mineralzusammensetzung der Verfestigungsprodukte. Infolge der Tensidzusätze und der dadurch hervorgerufenen Emulgierung von Öl in Wasser kam es aber zu geringfügigen Veränderungen der quantitativen Zusammensetzung. Der Anteil nicht-hydratisierter Phasen war gegenüber dem in Verfestigungsprodukten ohne Tenside in einigen Fällen geringer.

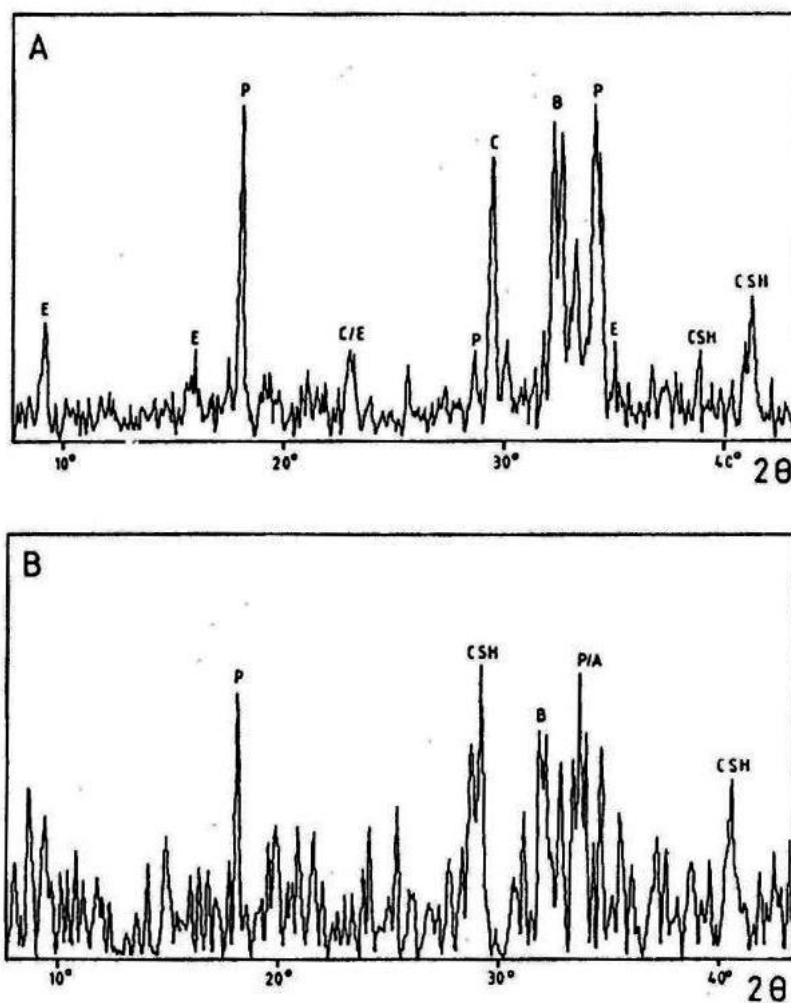
In den Verfestigungsprodukten mit **Portlandzement** konnten erneut die Minerale Portlandit, Calcit und Calciumsilikathydrat, aber auch geringe Mengen von Dicalciumsilikat (Belit,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu Verfestigungsprodukten ohne Tenside konnten aber zusätzlich geringe Gehalte von Ettringit bestimmt werden (Bild 40).

Es ist anzunehmen, daß diese Verschiebung in der Zusammensetzung der Mineralneubildungen darauf zurückzuführen ist, daß die Zuschlagstoffe in eine Öl-Wasser-Emulsion gegeben wurden. Ist überall Wasser verfügbar, so reagiert offenbar ein größerer Anteil der Aluminate mit dem Sulfatanteil im Portlandzement zu Ettringit, als wenn nur an wenigen Punkten Wasser vorhanden ist. Möglicherweise ist der Unterschied in der Mineralzusammensetzung auch nur darauf zurückzuführen, daß im Falle eines Wassermangels die Hydratisie-

nung aller Minerale eingeschränkt ist. Dies könnte dazu führen, daß der ohnehin geringe Anteil an Ettringit in den Röntgenaufnahmen so stark von neugebildeten Calciumsilikathydraten überdeckt wird, daß eine Identifizierung nicht mehr möglich ist. Bei allen anderen Verfestigungsprodukten (Zuschlagstoffe: Heidelberger Schnellzement, Gips, Hochofenmehl/Gips (50/50), REA Flugasche I) konnten keine Veränderungen des Mineralbestandes festgestellt werden.

Die wesentlich verbesserte Festigkeit der tensidhaltigen Proben (Kap. 4.2.5.) ist also nicht auf besondere Mineralneubildungen und Einkapselung des Öls zwischen diesen Mineralen zurückzuführen, sondern auf die feine Verteilung des Öls in der Wasser-Öl-Emulsion und damit feinsten Verteilung im Verfestigungsprodukt zwischen den Hydratphasen.

In den Verfestigungsprodukten ohne Tenside sind die Öltröpfchen vermutlich so groß, daß sie den Zusammenhalt der Hydratphasen über relativ große Bereiche verhindern und die Hydratphasen somit kein festes Gerüst bilden können.



**Bild 40:** Vergleich der Diffraktogramme der Verfestigungsprodukte A: mit Portlandzement unter Zugabe von Wasser und Tensid und B: mit Portlandzement unter Zugabe von Wasser; Ettringit (E), Portlandit (P), Calcit (C), Calciumsilikathydrat (CSH), Belit (B), Alit (A).

Die Auswertung der Röntgendiagramme von Verfestigungsprodukten mit Bitumenemulsion (Kap. 4.2.6., 4.2.7.) stieß auf große Schwierigkeiten. Die hohen organischen Anteile der Proben (Öl und Bitumen) verursachen einen hohen Untergrund, so daß nur die Hauptminerale der jeweiligen Zuschlagstoffe identifiziert werden konnten. Diagramme von Verfestigungsprodukten mit organischen Zuschlagstoffen konnten in der Regel nicht ausgewertet werden.

## 7.2. Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie wurde die Oberflächentopographie der Zuschlagstoffe und einiger Verfestigungsprodukte sowie deren Gefüge untersucht, um Hinweise auf Verfestigungsmechanismen zu erhalten. Das energiedisperse Röntgenfluoreszenz-Analysensystem (EDAX) ermittelte einzelne Bestandteile der Zuschlagstoffe sowie der Verfestigungsprodukte.

Die reinen Zuschlagstoffe wurden zur Herstellung von Streupräparaten für die Untersuchungen ohne zusätzliche Behandlung als Pulver oder grobkörniges Material verwendet. Untersuchungen an Verfestigungsprodukten wurden dagegen erst nach spezieller Vorbehandlung der Proben an frischen Bruchflächen durchgeführt.

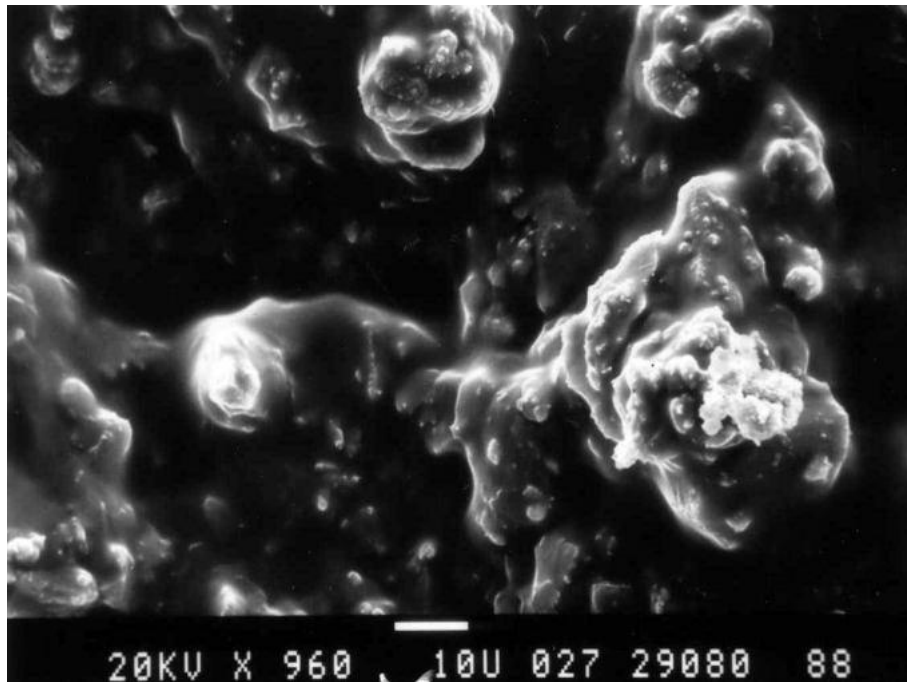
Um einer Verschmutzung des Rasterelektronenmikroskops durch Ölaustritt aus den Verfestigungsprodukten im Vakuum vorzubeugen, wurde das Öl aus den Proben herausgezogen ohne das Gefüge, so weit wie möglich, zu verändern. Zu diesem Zweck wurden die vorbereiteten Proben ca. 72 Stunden dem Vakuum einer Kohlenstoffbedampfanlage ausgesetzt, bis das Öl ausgetreten und ein gutes Vakuum erreicht war.

Die Probenoberflächen der reinen Zuschlagstoffe wurden für die Untersuchung der Oberflächentopographie mit Gold besputtert, um eine möglichst gute Auflösung zu erhalten. Für EDAX-Analysen wurden die Proben dagegen mit Kohlenstoff bedampft, um Elementüberlagerungen bei der Untersuchung des Mineralchemismus zu vermeiden.

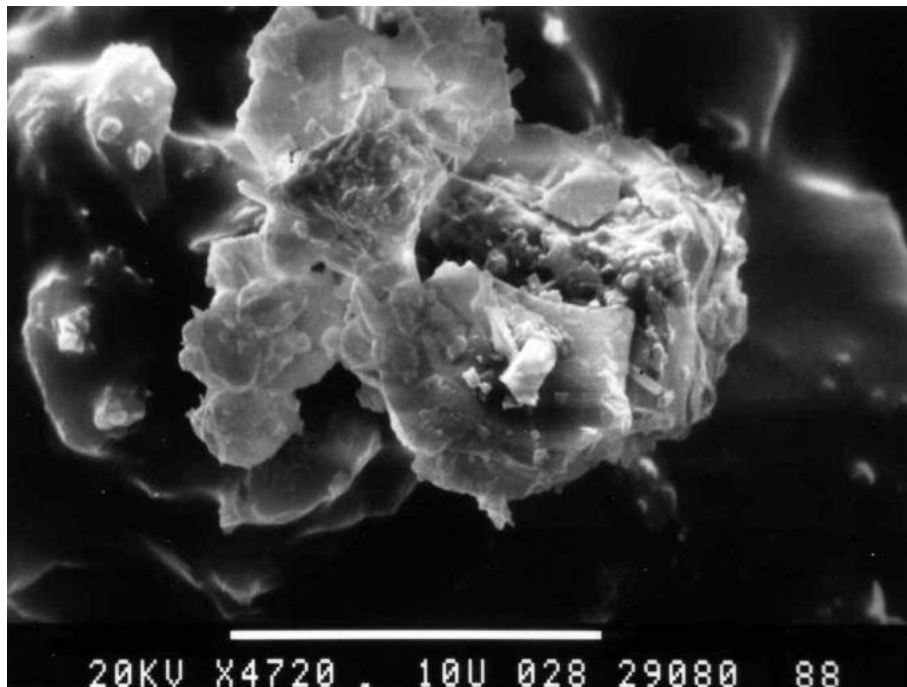
Bei Untersuchung der Verfestigungsproduktproben war festzustellen, daß die Qualität der Aufnahmen durch das Öl stark herabgesetzt wird. Diese wurden daraufhin grundsätzlich mit Gold besputtert.

### 7.2.1. Zuschlagstoffe

Die einzelnen Körner der Zemente, **Portlandzement** und **Heidelberger Schnellzement**, haben eine relativ glatte Oberfläche. Die Klinkerphasen sind häufig rosettenartig ausgebildet und die Umrisse und Kanten der einzelnen Körner sind gerundet (Bild 41). Erst bei 2000 und 5000 facher Vergrößerung sind beim Portlandzement blättrige Minerale auf den Oberflächen der Körner zu erkennen (Bild 42). Handelt es sich bei diesen um Aufwachsungen, so ist ihre Entstehung vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Klinkerphasen, da sie hygroskopisch sind, zum Teil bereits mit der Luftfeuchtigkeit reagiert haben.



**Bild 41:** Portlandzement - Rosettenartig ausgebildete Klinkerminerale, die eine "glatte" Oberfläche haben, die Umrise der Körner sind gerundet. Rechts unten im Bild sind blättrige "Aufwachsungen" zu erkennen, die in Bild 41 stark vergrößert dargestellt sind.

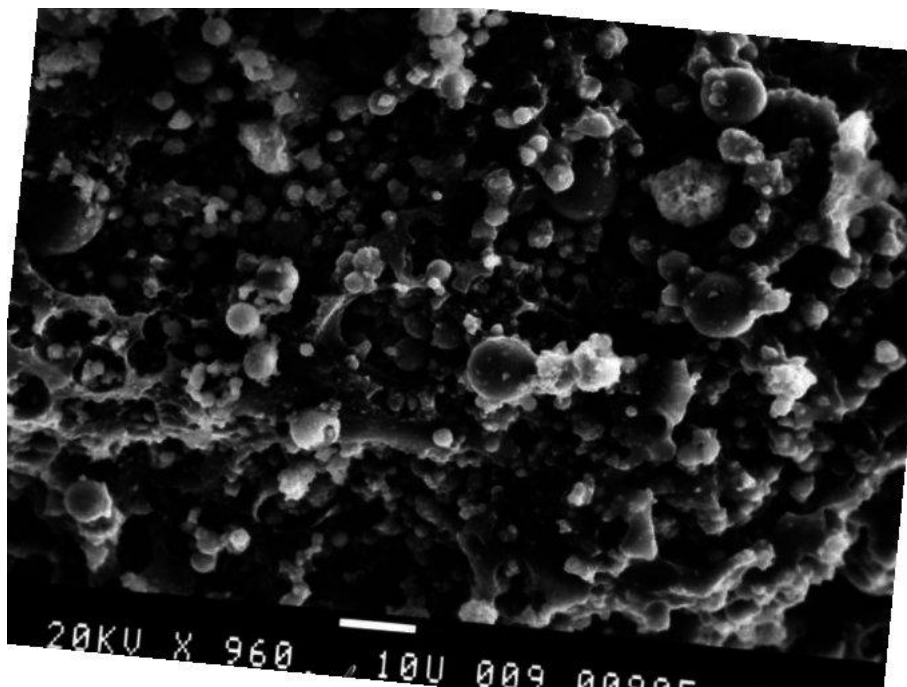


**Bild 42:** Portlandzement - Blättrige "Aufwachsungen" auf den Oberflächen der Zementkörner, die vermutlich durch Reaktion der Klinkerminerale mit der Luftfeuchtigkeit gebildet wurden; vergrößerter Ausschnitt aus Bild 41.

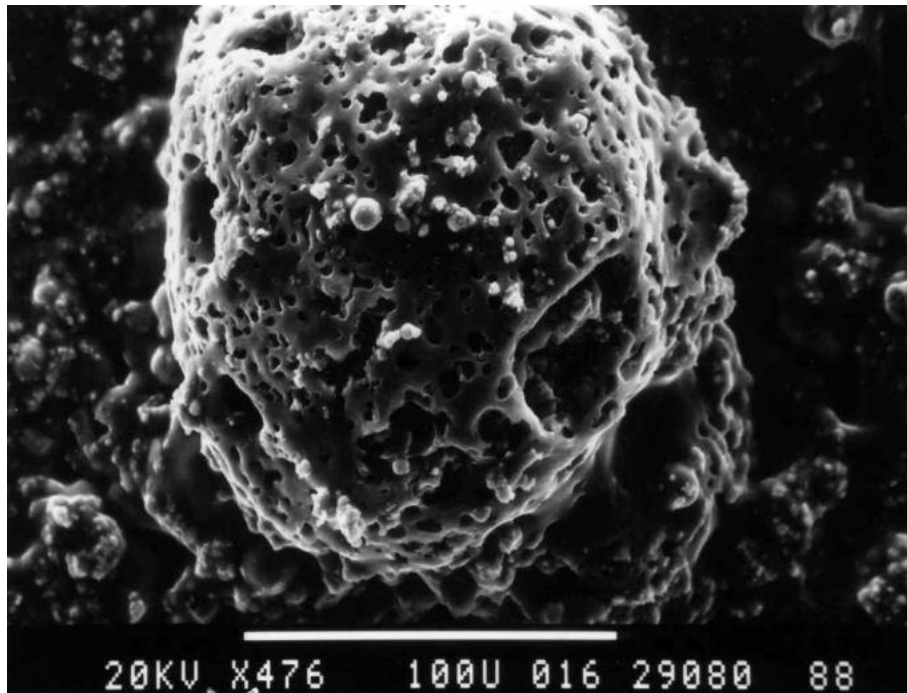
Vergleicht man die Ergebnisse der Verfestigungsversuche mit der Oberflächentopographie der anorganischen hydraulischen Bindemittel **Portlandzement** und **Heidelberger Schnellzement**, so zeigt sich, daß diese, aufgrund der glatten Oberfläche der Klinkerminerale, zur Verfestigung von Öl ohne Zusatz von Wasser nicht geeignet sind. Das Öl kann sich an die Klinkerminerale nicht anlagern und tritt bei schwacher mechanischer Belastung wieder aus.

Die **Flugaschen** enthalten einen hohen Anteil an charakteristischen Glashohlkugeln, sogenannte Cenosphären. Sie entstehen, nach dem Aufschmelzen mineralischer Bestandteile der Kohle und der Agglomeration der Ascheschmelztröpfchen, durch Gasbildung innerhalb dieser Schmelztröpfchen. Die Glashohlkugeln haben eine glatte Oberfläche und sind zum Teil durch zunächst aufgeschmolzene und anschließend glasartig erstarrte Minerale miteinander verbunden.

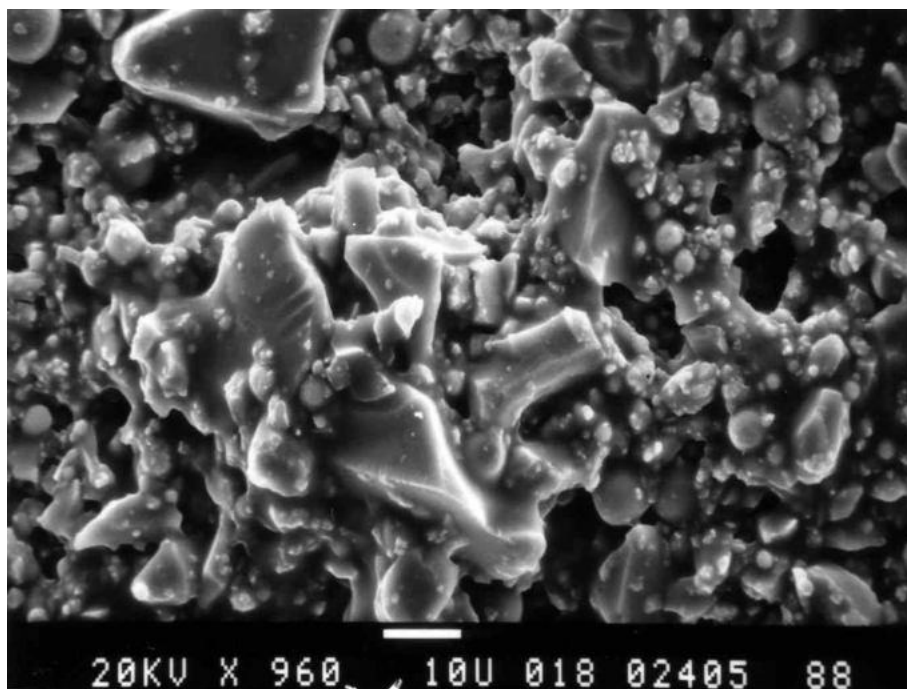
Weiterhin sind "löchrige" Strukturen zu beobachten, die vermutlich durch Herauslösen kleinerer Glashohlkugeln aus bereits erstarrten Ascheschmelztröpfchen oder Entgasungsprozesse - analog dem Entstehen des vulkanischen Bimsstein - entstanden sind (Bild 43 und 44).



**Bild 43:** REA Flugasche I - Überwiegend Glashohlkugeln, die zum Teil durch aufgeschmolzene und anschließend glasartig erstarrte Minerale miteinander verbunden werden. Am linken Bildrand sind löchrige Strukturen zu erkennen, die vermutlich durch Herauslösen von Glashohlkugeln aus bereits erstarrter Mineralschmelze entstanden sind.



**Bild 44:** REA Flugasche II - Die löchrige Oberfläche ist ebenso wie die Entstehung der Glashohlkugeln auf Entgasungsprozesse aus dem Inneren des Kornes zurückzuführen.



**Bild 45:** Hochofenmehl / REA Flugasche II - Überwiegend ecken und kantengerundete Körner, die eine relativ glatte Oberfläche aufweisen. Es sind nur vereinzelt Glashohlkugeln zu erkennen.

In **REA Flugasche I** sind häufig Aufwachsungen kleinerer Hohlkugeln und blättriger Kristalle auf den Hohlkugeln zu erkennen, so daß die Oberfläche der Kugeln relativ unregelmäßig und rauh ist. Bei diesen Belägen handelt es sich, wie schon bei Tauber [1988] beschrieben, u.a. um Calciumsulfat.

In der **REA Flugasche II** treten häufig Glashohlkugeln und Körner mit glatter Oberfläche auf, aber auch Teilchen die von Löchern durchsetzt sind. Aufwachsungen auf den Glashohlkugeln sind dagegen nicht zu beobachten.

Vergleicht man die Struktur der verschiedenen Flugaschen mit den Verfestigungsergebnissen, so ist REA Flugasche I (30 Gew.-% Flugasche + 70 Gew.-% REA Produkt) am besten zur Verfestigung geeignet. Dies ist darauf zurückzuführen, daß in dieser Flugasche der Anteil an REA Produkt sehr hoch ist und die Oberflächen der REA Produkt-Bestandteile im Vergleich zu denen der Glashohlkugeln "rauh" sind. Die glatten Oberflächen der Glashohlkugeln sorgen dafür, daß das Öl schon bei geringer mechanischer Beanspruchung wieder austritt; das zeigen die Ergebnisse des Wasserschütteltests mit Produkten der REA Flugasche II (Kap. 5.2.1.).

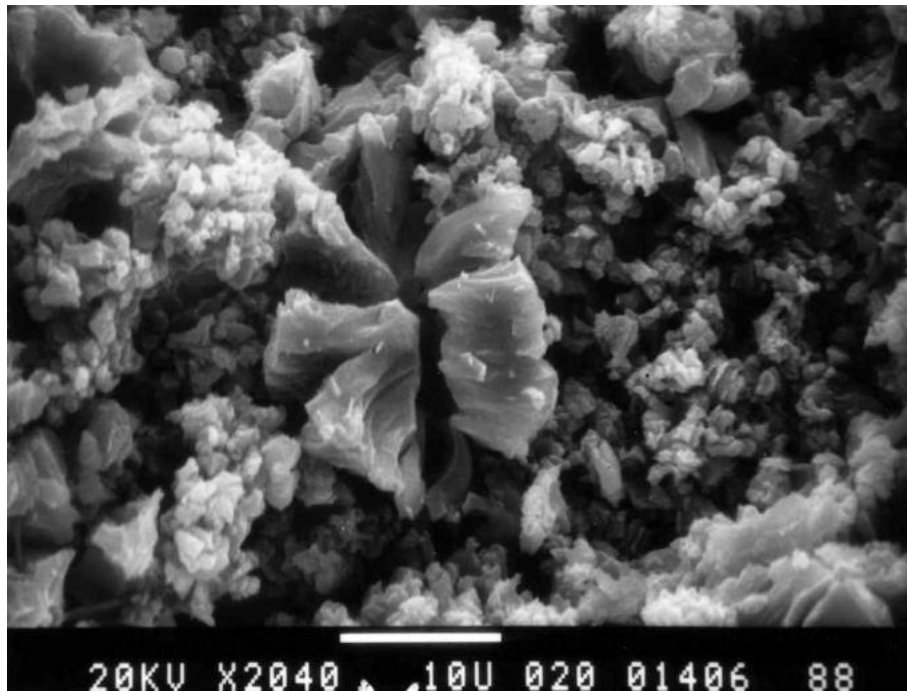
Bei dem Zuschlagstoffgemisch Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50) tritt zwar der Anteil an Glashohlkugeln aufgrund des Hochofenmehlgehalts zurück, aber die Mischung ist trotzdem nicht zur Ölverfestigung geeignet, da die Körner ecken- und kantengerundet sind und eine glatte Oberfläche haben (Bild 45).

**Weißfeinkalk** hat aufgrund seiner Feinkörnigkeit eine relativ große Oberfläche. Die einzelnen Körner sind kantig ausgebildet und haben eine unregelmäßige Oberfläche. Vereinzelt treten vergleichsweise große fächerförmige, rosettenartige Portlanditkristalle (Durchmesser 15 µm) auf, die durch Reaktion des Calciumoxids mit der Luftfeuchtigkeit gebildet wurden (Bild 46).

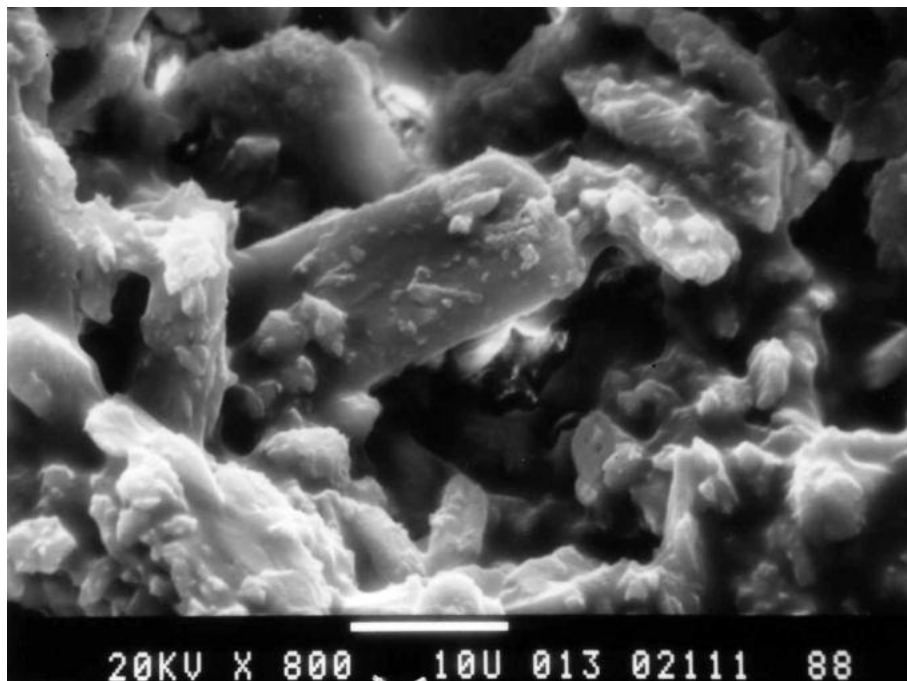
**Weißkalkhydrat** besteht überwiegend aus fächerförmigen, unregelmäßig ausgebildeten Portlanditkristallen. Diese sind jedoch wesentlich kleiner als die vereinzelt Kristalle im Weißfeinkalk, so daß Weißkalkhydrat ebenfalls sehr feinkörnig ist.

Die Zuschlagstoffe **Kreidekalk** und **Gips** (Gipshalbhydrat) sind dagegen etwas grobkörniger. Sowohl die Calcitkristalle im Kreidekalk als auch die Gipshalbhydratkristalle im Gips sind sehr unterschiedlich ausgebildet. Die Calcitkristalle sind zum Teil blättrig, zum Teil aber auch länglich und variieren stark in ihrer Korngröße. Im Gips sind die Kristalle in der Regel klein und gedrungen ausgebildet, die Oberflächen sind rauh und unregelmäßig. Vereinzelt treten auch leistenförmige Kristalle auf. Es ist zu vermuten, daß es sich bei diesen um Gipskristalle ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) handelt, die durch Alterungsprozesse gebildet wurden (Bild 47).

Vergleicht man die Verfestigungsergebnisse bezüglich der Kalke mit der Korngröße und der Oberflächentopographie dieser Stoffe, so zeigt sich, daß **Weißkalkhydrat** aufgrund seiner Feinkörnigkeit (große Oberfläche) gefolgt von **Kreidekalk** (etwas grobkörniger) am meisten Öl aufnehmen kann. Die Ölaufnahme von **Gips** ist im



**Bild 46:** Weißfeinkalk - Fächerförmige, rosettenartige Portlanditkristalle inmitten einer Vielzahl deutlich kleinerer Calciumoxidkristalle.

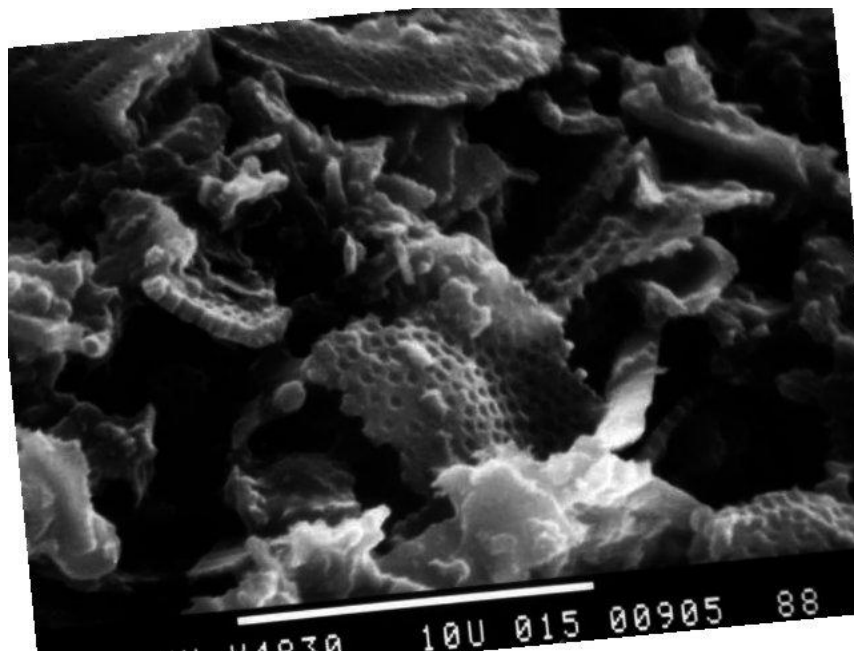


**Bild 47:** Gips - Überwiegend kleine, gedrungene Gipshalbhydrat-kristalle ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ). In der Bildmitte vereinzelter leistenförmiger Kristall (möglicherweise  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Vergleich zu Weißkalkhydrat und Kreidekalk geringer, da die Gips-halbhydratkristalle relativ groß sind, so daß die Oberfläche und damit die Anlagerungsmöglichkeit abnimmt. **Weißfeinkalk** kann zwar Öl aufnehmen, es wird jedoch ebenso wie bei Verfestigungsprodukten mit **Kreidekalk** und **Gips**, bei mechanischer Beanspruchung und im Kontakt des Verfestigungsproduktes mit Wasser wieder freigesetzt (siehe H<sub>2</sub>O-Schütteltest (Kap. 5.2.1.) und Ölauspreßtest (Kap. 5.1.1.)).

Das Tongemisch **Meliotonit** besteht überwiegend aus tafeligen, blättchenförmigen, sehr feinkörnigen Tonmineralien, die eine rauhe Oberfläche aufweisen. Dennoch zeigte sich in den Verfestigungsversuchen, daß **Meliotonit** nicht geeignet ist. Das Öl wird zwar zunächst zwischen die Tonplättchen eingelagert, durch mechanische Beanspruchung verschieben sich jedoch die Tonteilchen gegeneinander und das Öl wird wieder herausgepreßt (siehe Ölauspreßtest (Kap. 5.1.1.) und Thixotropietest (Kap. 5.1.3.)).

**Trinidad Asphalt I** besteht zu großen Anteilen aus Diatomeenresten unterschiedlichster Form, die von regelmäßig angeordneten Löchern durchsetzt sind (Bild 48). Diese Siebstruktur erklärt die gute Aufnahme und Einkapselung des Öls in Verfestigungsprodukten mit überwiegend Trinidad Asphalt I. Das Öl wird vermutlich in erster Linie von den Kieselalgenskeletten aufgesogen bzw. festgehalten indem es an den Oberflächen der Teilchen haftet und in die zahlreichen Hohlräume eingelagert wird. Wahrscheinlich verkleben die Bitumenteilchen des Trinidadasphalts die einzelnen Bestandteile miteinander, so daß eine sperrige Anordnung entsteht. In



**Bild 48:** Trinidad Asphalt I - Runde, aber auch kantige und längliche, z.T. schalenartige Diatomeenreste, die von regelmäßig angeordneten Löchern durchsetzt sind. Trinidad Asphalt I enthält 40 Gew.-% Diatomeenreste, die dem feingemahlten Naturasphalt als Trennmittel zugesetzt werden.

solch eine Kartenhausstruktur, die auch bei Belastung erhalten bleibt, können Öltröpfchen eingekapselt werden.

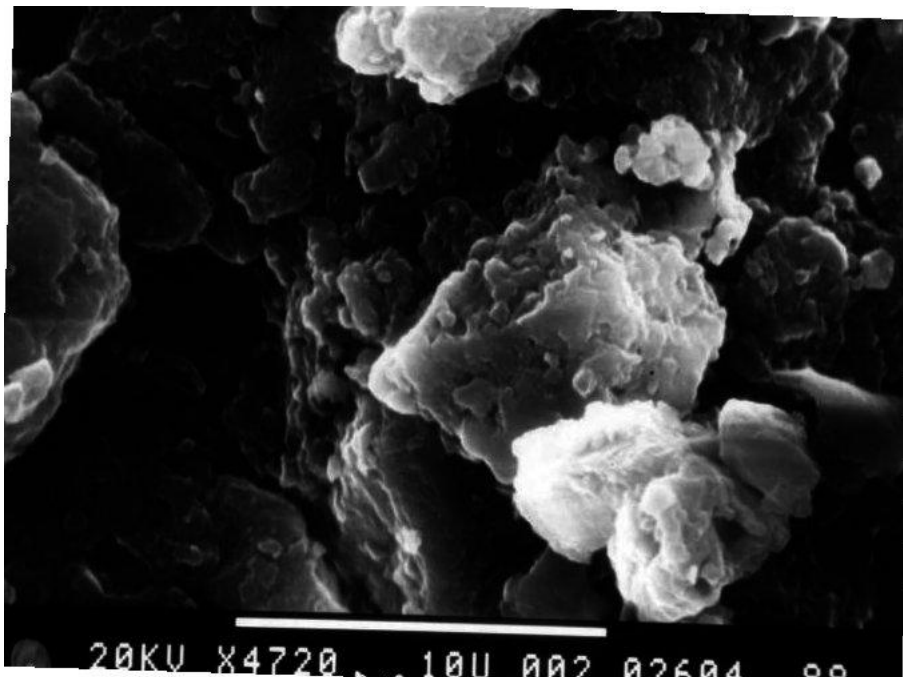
**Feinstkoks** besteht aus einzelnen Körnern mit einer Korngröße bis zu 1,5 mm, die zum Teil Aufwachsungen auf den Kornoberflächen haben. Mit Hilfe von EDAX wurden die Elemente Calcium und Schwefel in diesen Aufwachsungen bestimmt, woraus zu entnehmen ist, daß es sich um Gips- oder Anhydritkristalle handelt.

Die Oberflächen der einzelnen Körner sind sehr unterschiedlich; einige sind relativ glatt, andere haben u.a. aufgrund der Aufwachsungen eine unregelmäßige Oberfläche mit Hohlräumen.

Dennoch ist die Gesamtoberfläche des Feinstkoks aufgrund des großen Durchmessers der einzelnen Körner sehr gering.

Die Körner der Trockenbraunkohle sind ebenfalls sehr groß, sie haben eine rauhe Oberfläche und es wurden Risse in einigen Körnern beobachtet, die möglicherweise beim Trocknen der Rohbraunkohle entstanden sind. Aufgrund der Risse und der rauhen Oberfläche könnte man annehmen, daß **Trockenbraunkohle** zur Verfestigung geeignet ist und Öl aufnehmen kann. Betrachtet man jedoch die Ergebnisse der Verfestigungsversuche, so zeigt sich, daß dies nicht der Fall ist, vermutlich aufgrund der Korngröße.

Im Gegensatz zu Feinstkoks und Trockenbraunkohle besteht **Rohbraunkohle** überwiegend aus blättrigen Teilchen, es treten jedoch auch stengelige, längliche Pflanzenreste und kugelförmige Komponenten auf. Die Oberflächen der Körner, mit Ausnahme der kugelförmigen Teilchen, sind rau. Die schlechten Verfestigungsergebnisse mit diesen grobkörnigen organischen Zuschlagstoffen Feinstkoks, Trockenbraunkohle und Rohbraunkohle sind darauf zurückzuführen, daß die Oberflächen dieser Zuschlagstoffe und damit verbunden die Anlagerungsmöglichkeiten für Öl



**Bild 49:** Braunkohlestaub - Braunkohleteilchen mit blättriger Struktur.

vergleichsweise gering sind. Im Fall der Rohbraunkohle kommt hinzu, daß die Poren- und Zwickelräume vermutlich mit Wasser gefüllt sind (Wassergehalt der Rohbraunkohle : 60 Gew.-%) und somit die Einlagerung von Öl zusätzlich stark eingeschränkt ist.

**Braunkohlestaub** kann aufgrund seiner Feinkörnigkeit und der großen blättrigen Oberfläche der Teilchen (Bild 49) viel Öl aufnehmen (Kap. 4.2.1.), wobei das Öl zwischen den blättrigen Teilchen und an ihre Oberfläche gelagert wird. Schüttelt man jedoch "trockene" Verfestigungsprodukte die überwiegend Braunkohlestaub enthalten, so verschieben sich die Plättchen zueinander und das Öl wird wieder herausgepreßt, die Verfestigungsmischung ist also thixotrop.

### 7.2.2. Verfestigungsprodukte

Es wurden zwei verschiedene Gruppen von Verfestigungsprodukten untersucht:

**A.** Fünf Verfestigungsmischungen mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Wasser (Kap. 4.2.4.); folgende Bindemittel kamen zum Einsatz:

1. Portlandzement
2. Heidelberger Schnellzement
3. REA Flugasche I
4. Hochofenmehl / REA Flugasche II (50/50)
5. Gips

Die Verfestigungsprodukte waren fest bis hart und trocken. Trotzdem trat beim H<sub>2</sub>O-Schütteltest fast das gesamte Öl aus. Die REM-Untersuchungen sollten zeigen, wie das Öl in den genannten Verfestigungsprodukten eingelagert wurde.

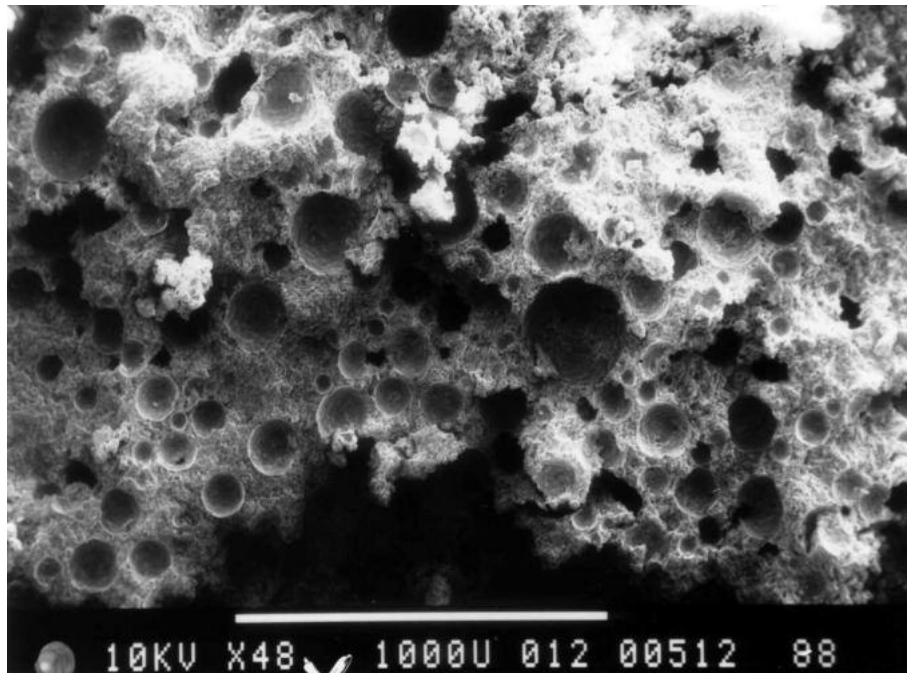
**B.** Vier Verfestigungsmischungen mit organischen Zuschlagstoffen, die sich in den Verfestigungsversuchen als besonders geeignet erwiesen haben und anschließend für chemische Untersuchungen eingesetzt wurden:

1. Braunkohlestaub
2. Trinidad Asphalt I
3. Trinidad Asphalt I / Braunkohlestaub (80/20)
4. Trinidad Asphalt I / Feinstkoks (80/20)

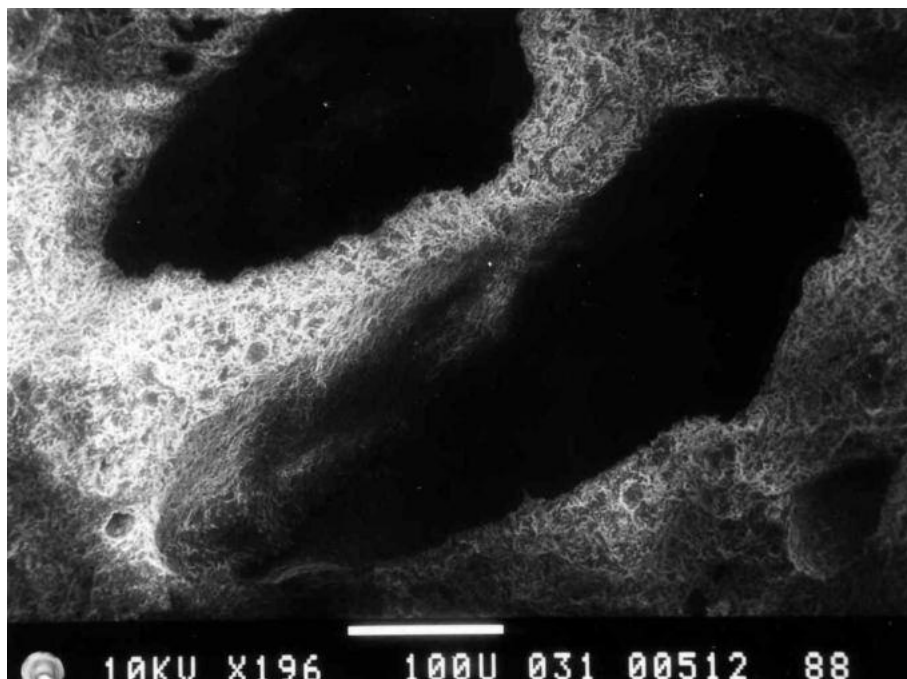
Zusätzlich wurde zu Vergleichszwecken eine weitere Verfestigungsmischung mit Feinstkoks untersucht.

#### 7.2.2.1. Verfestigungsprodukte mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Wasser

Alle untersuchten Verfestigungsprodukte mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Wasser haben eine schwammartige Struktur. Bei 50 facher Vergrößerung ist eine Vielzahl von kreisrunden Hohlräumen und Löchern zu erkennen, deren Durchmesser maximal 200 µm betragen (Bild 50).



**Bild 50:** Verfestigungsprodukt: Portlandzement + Öl + Wasser. Die Verfestigungsprodukte weisen eine Vielzahl von kreisrunden Löchern auf, deren Durchmesser maximal 200  $\mu\text{m}$  betragen.



**Bild 51:** Verfestigungsprodukt: Gips + Öl + Wasser. Ellipsenförmige Hohlräume, die Längen bis zu 400  $\mu\text{m}$  erreichen.

In den Verfestigungsprodukten mit **Gips** sind die Hohlräume dagegen ellipsenförmig ausgebildet (Bild 51) und erreichen Längen bis zu 400 µm. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß das Gips-halhydrat schon beim Mischvorgang Wasser aufnahm und demzufolge auch die Erstarrung kurz nach Beendigung des Rührvorganges begann. Es ist anzunehmen, daß die Hohlräume beim Umfüllen oder beim Transport der Verfestigungsmischung leicht verzerrt wurden und anschließend, da die Abbindereaktion sehr schnell einsetzt, in dieser Form zunächst erstarrten und dann erhärteten.

Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, daß das Öl, bevor es durch das Vakuum aus den Proben herausgeholt wurde, in diese Hohlräume eingelagert war. Vor der Aufbereitung der Proben umschlossen also die neugebildeten Mineralphasen das in Form von Tröpfchen eingelagerte Öl und bildeten die Wandung der Hohlräume. Das auf diese Weise entstandene Gefüge der Verfestigungsprodukte ist auch nach der Probenvorbereitung gut erhalten.

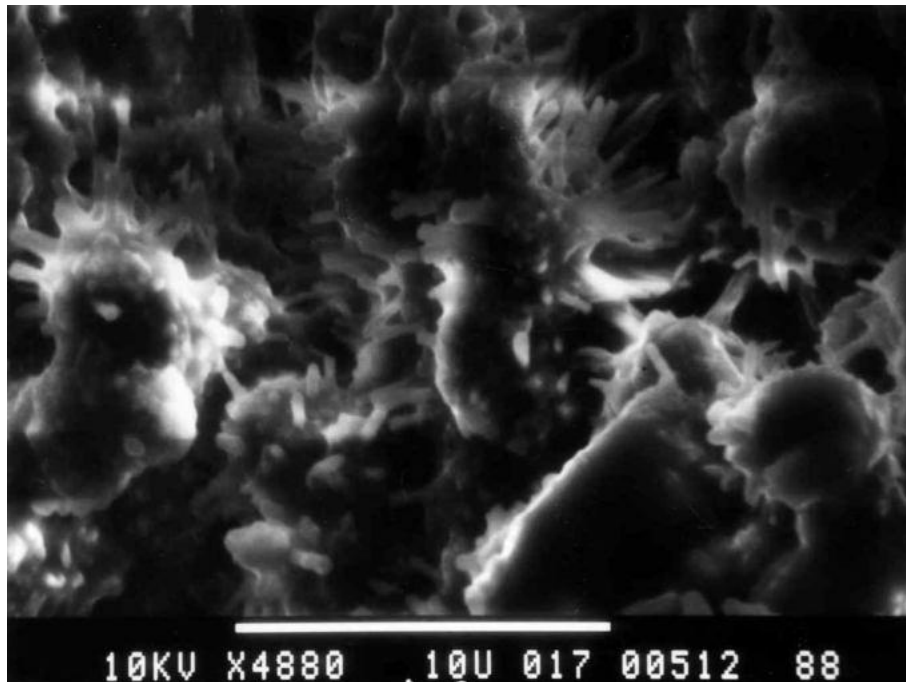
Betrachtet man die Ausbildung der Minerale in den verschiedenen Verfestigungsprodukten, so ist festzustellen, daß die Hydratkristalle nicht in die Hohlräume hinein wachsen, so daß die Wandungen der Hohlräume relativ glatt sind. Offenbar wird das Wachstum der Hydratphasen an der Grenze zu den Öltröpfchen durch das Öl stark eingeschränkt oder sogar verhindert.

In der Grundmasse sind die Minerale dagegen sehr gut ausgebildet. Dies ist besonders gut bei den Verfestigungsprodukten mit **Zementen** zu beobachten. Direkt am Rand der Hohlräume, wo kein direkter Kontakt zum Öl bestand, haben sich nadelige Calciumsilikathydrate gebildet (Bild 52), während die Minerale an der Wandung der Hohlräume im Vergleich klein, gedrungen sowie ecken- und kantengerundet sind (Bild 53).

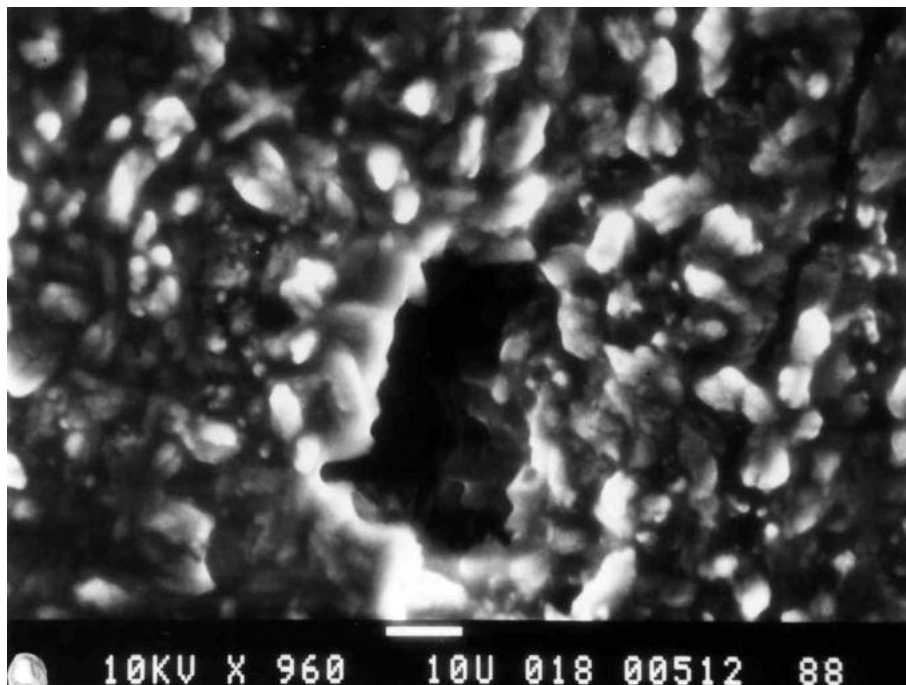
In Aufnahmen des Verfestigungsproduktes mit **Heidelberger Schnellzement** kann sogar eine stetige Abnahme der Kristallgröße und eine zunehmende Verschlechterung der Kristallausbildung vom Rand eines Hohlräumens bis zur Mitte hin beobachtet werden (Bild 54).

Bei der Verfestigung mit **Gips** bilden die umkristallisierten, leistenförmigen Gipskristalle in der Matrix ein sperriges Gefüge. In den Hohlräumen sind die Gipskristalle dagegen ecken- und kantengerundet und dicht miteinander verwachsen (Bild 55).

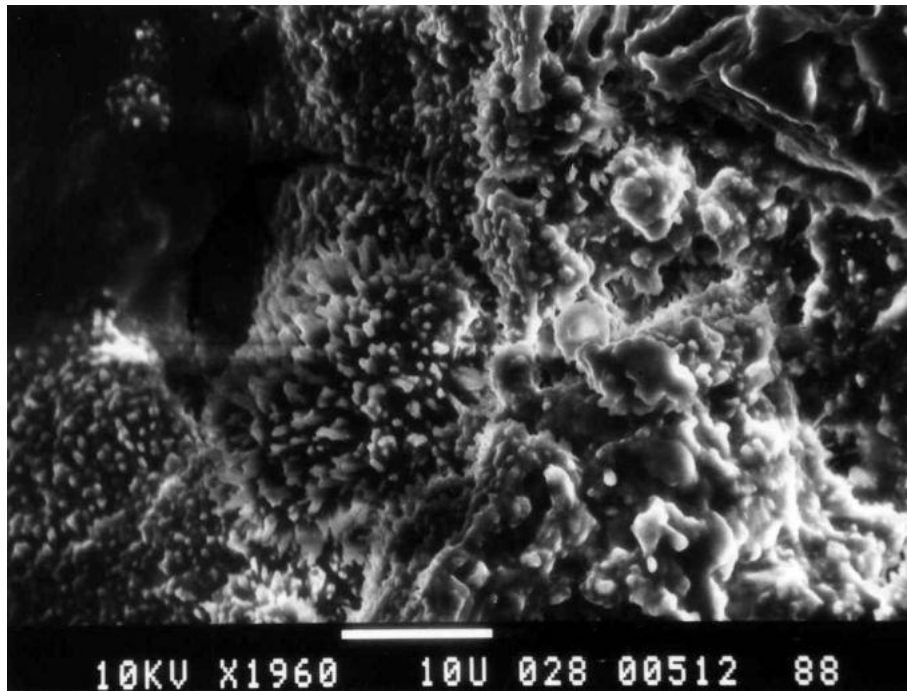
In Verfestigungsprodukten mit **REA Flugasche I** und **Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50)** ist die Anzahl der Hohlräume vergleichsweise gering. Es treten jedoch die gleichen Erscheinungen wie bei den bisher genannten Verfestigungsprodukten auf. Bei starker Vergrößerung zeigen die Wandungen der Hohlräume, wie bei allen Verfestigungsprodukten anorganischer Bindemittel ebenfalls eine löchrige Struktur, die vermutlich durch Einlagerung kleinerer Öltröpfchen entstanden ist (Bild 56). Diese Beobachtungen und die Ergebnisse des H<sub>2</sub>O-Schütteltests (siehe Kap. 5.2.1.) lassen darauf schließen, daß die Hohlräume miteinander verbunden sind. Sie bilden ein kommunizierendes Porensystem, so daß das Öl unter veränderten Bedingungen (z.B. beim H<sub>2</sub>O-Schütteltest) sowohl am Rand als auch aus dem Inneren des Probekörpers nahezu vollständig austreten kann.



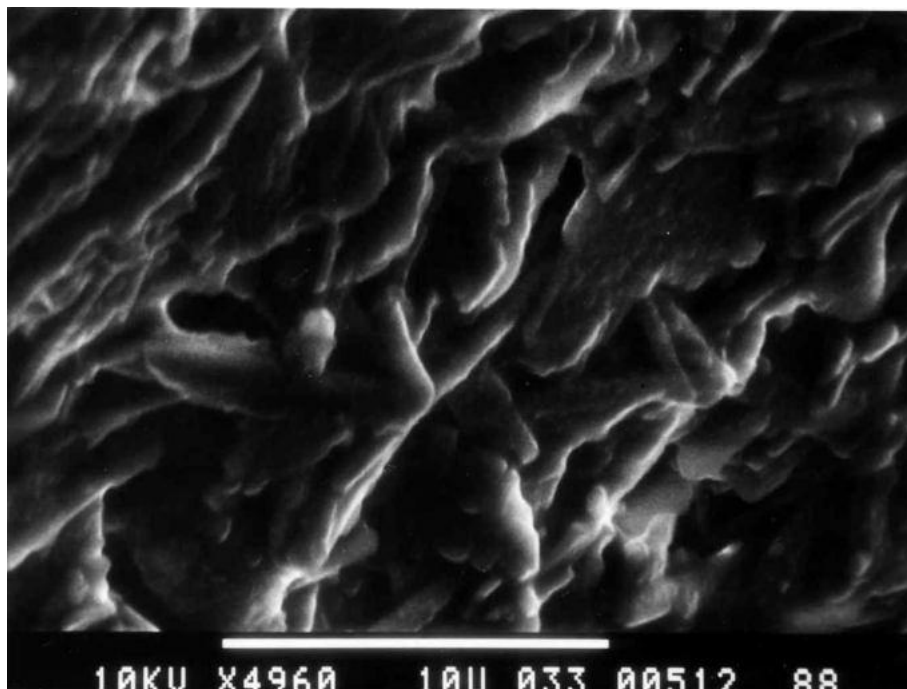
**Bild 52:** Verfestigungsprodukt: Portlandzement + Öl + Wasser. Nadelige Calciumsilikathydrate, die sich direkt am Rand eines Hohlraumes gebildet haben.



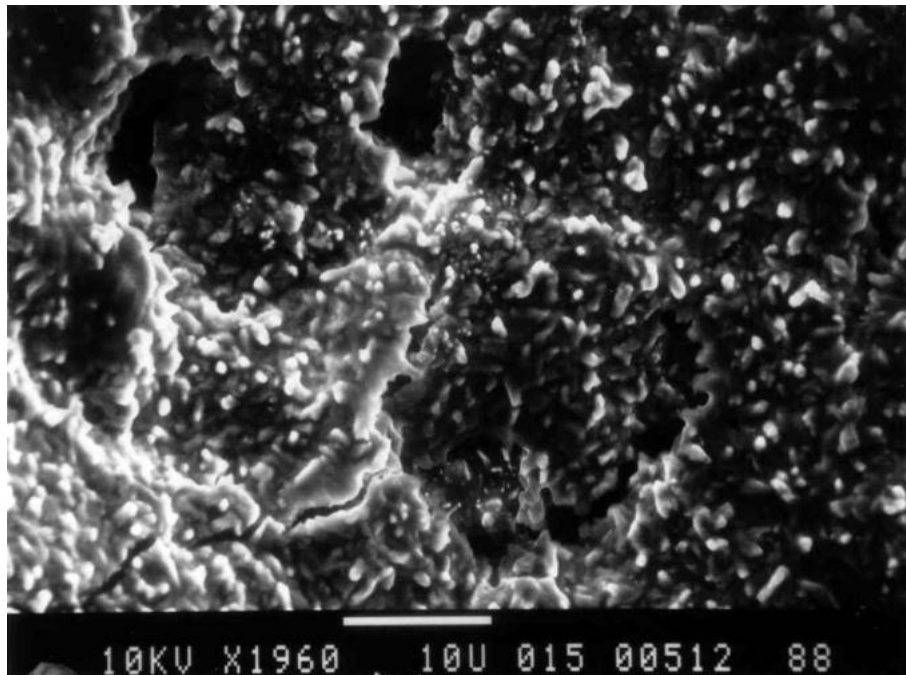
**Bild 53:** Verfestigungsprodukt: Portlandzement + Öl + Wasser. Kleine, ecken- und kantengerundete Calciumsilikathydrate an der Wandung eines Hohlraumes, deren Wachstum durch das ursprünglich (d.h. vor Aufbereitung der Probe) eingelagerte Öl behindert wurde. Es sind keine nadeligen Kristalle wie in Bild 52 zu erkennen.



**Bild 54:** Verfestigungsprodukt: Heidelberger Schnellzement + Öl + Wasser. Abnahme der Kristallgröße und Verschlechterung der Kristallausbildung vom Rand eines Hohlraumes zur Mitte hin.



**Bild 55:** Verfestigungsprodukt: Gips + Öl + Wasser. Ecken- und kantengerundete Gipskristalle an der Wandung eines Hohlraumes, deren Wachstum durch das Öl behindert wurde.



**Bild 56:** Verfestigungsprodukt: Portlandzement + Öl + Wasser. Wandung eines Hohlraumes mit Löchern und Rissen, die vermuten lassen, daß eine Verbindung dieses Hohlraumes zu weiteren Hohlräumen besteht.

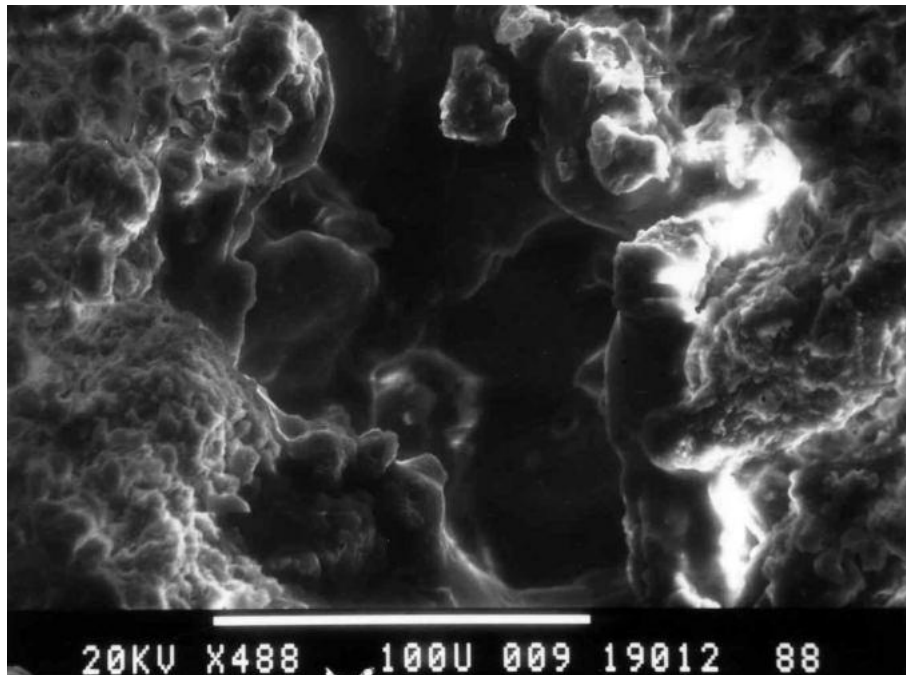
#### 7.2.2.2. Verfestigungsprodukte mit organischen Zuschlagstoffen

Die Aufnahmen der Verfestigungsprodukte wurden mit den Aufnahmen der entsprechenden reinen Zuschlagstoffe verglichen. Obwohl der überwiegende Teil des Öls durch die Vorbehandlung aus den Proben herausgezogen wurde, sind die Feststoffpartikel und insbesondere die Wandungen der Zwickelräume von einem dünnen Ölfilm überzogen. Die REM-Aufnahmen der Verfestigungsprodukte sind daher bei starker Vergrößerung häufig unscharf oder in Teilbereichen verschwommen.

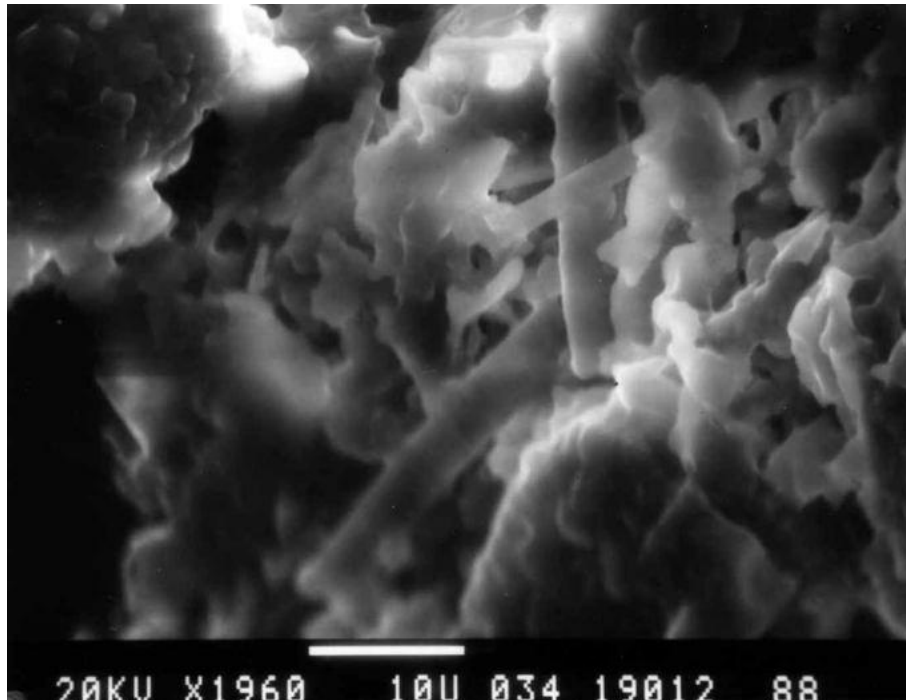
Betrachtet man die Aufnahmen der Verfestigungsprodukte, so erhält man den Eindruck eines dichten Gefüges, da die Komponenten als runde Körner dicht nebeneinander vorliegen, so daß wenig Zwickelräume vorhanden sind.

In den Verfestigungsprodukten mit **Trinidad Asphalt I** ist die Siebstruktur der Diatomeen nur noch selten zu erkennen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das Öl bevorzugt in die Hohlräume in den Diatomeen eingelagert wird und die Diatomeenoberflächen mit einem Ölfilm überzogen werden.

In den Verfestigungsprodukten mit **Braunkohlestaub** ist die ursprünglich blättrige Struktur der Teilchen nicht mehr zu erkennen, möglicherweise haften die Teilchen durch das Öl aneinander (Bild 57).



**Bild 57:** Verfestigungsprodukt: Braunkohlestaub + Öl. Die Abbildung zeigt einen Hohlraum (Bildmitte), in dem Öl eingelagert war. Die blättrige Struktur der Braunkohlestaubteilchen ist in diesem Hohlraum nicht mehr zu erkennen, da die Wandung von einem Ölfilm überzogen ist.



**Bild 58:** Verfestigungsprodukt: Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20) + Öl. Die Komponenten sind dicht angeordnet, die Diatomeenreste und die Braunkohlestaubteilchen werden vermutlich durch das Bitumen und das Öl miteinander verklebt. Siebstrukturen in den Diatomeen sind nicht zu erkennen.

Im Verfestigungsprodukt mit **Feinstkoks** ist dagegen keine Veränderung der Feinstkoksteilchen festzustellen. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Feinstkoksteilchen sehr grobkörnig und rund sind, so daß sie nicht wie z.B. die blättrigen Braunkohlestaubteilchen durch das Öl miteinander verklebt werden können. Außerdem sind kaum Einlagerungsmöglichkeiten für das Öl in Form von Hohlräumen an den Kornoberflächen der Körner vorhanden.

Die beschriebenen Erscheinungen treten auch bei Verfestigungsprodukten mit kombinierten Zuschlagstoffen auf. In der Verfestigungsmischung mit **Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20)** sind die Komponenten ebenfalls dicht angeordnet, so daß kaum Zwischenräume vorhanden sind (Bild 58).

Bei den Verfestigungsmischungen mit **Trinidad Asphalt I** kombiniert mit **Braunkohlestaub** bzw. **Feinstkoks** ist anzunehmen, daß die Braunkohlestaub- bzw. Feinstkoksteilchen und die Diatomeenreste durch das Bitumen und das Öl miteinander verklebt werden. Die Siebstrukturen der Diatomeen sind ebenfalls nicht zu erkennen (Bild 58).

### 7.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zwei mineralogische Untersuchungsmethoden beschrieben, die sich besonders gut für die Charakterisierung der Art der Schadstoffeinbindung eignen.

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie konnte ermittelt werden, inwieweit das Öl die Reaktionen zwischen den anorganischen Bindemitteln und dem Anmachwasser in Abhängigkeit von der Mischreihenfolge und dem Zusatz von Tensiden einschränkt. Für die Untersuchung von Verfestigungsprodukten mit hohen Ölanteilen und organischen Zuschlagstoffanteilen ist dieses Verfahren allerdings nicht geeignet.

Die Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop konnten dagegen wichtige Hinweise auf die Einbindungsmechanismen liefern. In Verfestigungsprodukten mit anorganischen Zuschlagstoffen wird das Öl tropfenförmig in Hohlräume eingelagert, die miteinander ein kommunizierendes Porensystem bilden. Daher tritt das Öl im Kontakt dieser Verfestigungsprodukte mit Wasser nahezu vollständig aus. Die gute Einbindung des Öls in Verfestigungsprodukten mit Trinidad Asphalt I ist dadurch zu erklären, daß das Öl bevorzugt in die Hohlräume der Diatomeen eingelagert wird. Ein Verkleben der Diatomeenskelette durch den Bitumenanteil, der von dem Öl-Schadstoffgemisch angelöst wird, führt teilweise zum Verschließen der Hohlräume und damit zur wirksamen Einkapselung des Öls.

## 8. Verfestigungsverfahren von Firmen im Vergleich (Firmentestprogramm)

Im Rahmen dieses Projektes sollten auch die Produkte kommerzieller Anbieter von Verfestigungsverfahren für die vergleichende Untersuchung und Bewertung mit einbezogen werden. Allerdings waren innerhalb dieses "Firmentestprogrammes" nur zwei Anbieter bereit sich zu beteiligen.

Zum einen (Anbieter A) handelt es sich um die Proben 10159M (grau, pulvrig) und 10160M (rot, pulvrig), sowie um vorgefertigte zylinderförmige Probekörper (Durchmesser 3,5 cm, Höhe 4 cm) mit den Bezeichnungen 10159 und 10159M sowie 10160 und 10160M. Laut Hersteller handelt es sich bei dem Bindemittel um ein Gemisch aus hydraulischem Bindemittel (Zement), Flugstaub und in Wasser gelöstem Polymer. Der Zusatz M deutet auf den Einsatz von zwei organischen Bindemitteln hin, während im anderen Fall nur ein organisches Bindemittel enthalten ist.

Der zweite Anbieter (B) lieferte nur den Zuschlagstoff WD (laut Hersteller ein Material auf Kieselsäurebasis, ohne Quarz) mit der Vorgabe, das Testöl mit dem Zuschlagstoff im Verhältnis 1:1 zu mischen.

Die in unserem Labor hergestellte Testmischung WD/Öl im Verhältnis 50/50 ergab ein zähplastisches Produkt mit grobkrümeliger Konsistenz und einigen feuchten Anteilen. Bei Versuchen mit höherem Ölanteil (45/55 und 40/60) entstanden feuchte, formbare Massen. Kleine Probekörper aller drei Testmischungen mit WD wurden in ein mit Wasser gefülltes Becherglas getaucht. Innerhalb kürzester Zeit konnte bei allen drei Probekörpern das Herausperlen von Öltropfen beobachtet werden, die sich an der Wasseroberfläche absetzten. Es kam zu Ribbildungen und anschließend zum völligen Zerfall der Probekörper (Bild 59).

Im folgenden Testprogramm wurde nur mit der Testmischung WD/Öl (50/50) (Probe WD) weitergearbeitet.

### 8.1. Durchführung von Tests zur Stabilisierung/Immobilisierung

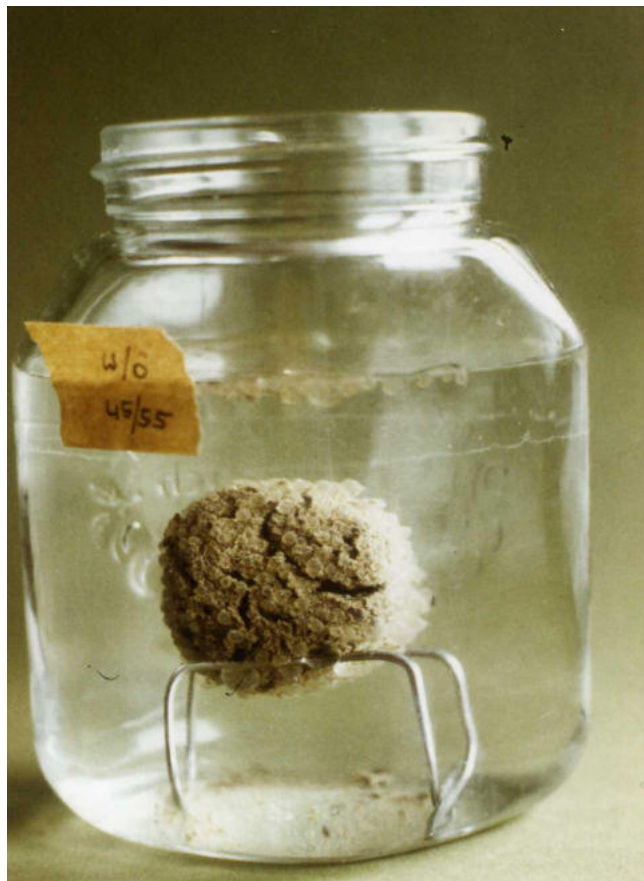
Im Rahmen des Firmentestprogrammes wurden in Anlehnung an die zuvor beschriebenen chemischen Untersuchungen der Verfestigungsprodukte (siehe Kap. 5.2.) und in Absprache mit der Umweltbehörde, Hamburg, jeweils drei Auslaugtests durchgeführt:

- 1) **Extraktion** des verfestigten Materials in einer Soxhletapparatur mit 200 ml n-Hexan 16 h unter Rückfluß.
- 2) **Elutionstest nach DIN 38414 S4 (DEV S4)**: verfestigtes Material wird in einem Verhältnis 1:10 mit destilliertem Wasser 24 h geschüttelt.
- 3) Übergang der Schadstoffe aus dem verfestigten Material in Wasser durch **Diffusion** (Diffusionstest nach ANS-16.1 (Kap. 5.2.2.7)).

a)



b)



c)



**Bild 59:** Verhalten des Probekörpers WD/Öl(45/55) (Anbieter B in Wasser. Das Öl tritt blasenförmig aus (a). Nach einigen Sekunden treten Risse auf (b) und das Öl setzt sich als Schicht an der Wasseroberfläche ab. Einige Minuten später ist der Körper vollständig zerfallen (c).

#### 8.1.1. Extraktion

Bei der Extraktion wurden 10-20 g des verfestigten und mit Dichlormethan, Toluol und 1,2,4-Trichlorbenzol dotierten Materials mit 200 ml n-Hexan in einer Soxhletapparatur 16 h unter Rückfluß extrahiert. Das Eluat wurde eingengt und die Schadstoffkonzentrationen gaschromatographisch bestimmt (Tabelle 40).

Die Proben des Anbieters A mit den Bezeichnungen 10159 und 10160 (nur **ein** organisches Bindemittel) wurden in Form fertiger, für den Diffusionsversuch zu verwendender Probekörper geliefert, so daß eine vorherige Extraktion des Materials nicht möglich war.

Die Verfestigungsmischung mit dem Zuschlagstoff WD (Anbieter B) wurde ausschließlich mit Toluol dotiert.

**Tabelle 40:** Schadstoffkonzentration in mg/g Feststoff des verfestigten Materials vor den Auslaugtests.

Probenbez.	Dichlormethan	Toluol	1,2,4-Trichlorbenzol
10159M	0,02	1,10	127,00
10160M	0,11	0,20	216,00
WD	--	12,00	--

Bei der Mischung mit WD wurde das Öl im Verhältnis 1:1 zugegeben. Da das Öl zu 5 % aus Toluol besteht (siehe Kap. 3.2.: Zusammensetzung des Testöles), sollten in 1 g Feststoff 25 mg Toluol enthalten sein. Es wurden aber nur 12 mg wiedergefunden. Dieser Verlust von ca. 50 % tritt sehr wahrscheinlich während des Anmischens aufgrund der relativ hohen Flüchtigkeit von Toluol auf.

Für die Herstellung der Proben 10159M und 10160M ist von unserer Seite nur das Grundöl ohne Zusatz von Schadstoffen oder Wasser geliefert worden, so daß über eine genaue Einwaage der verwendeten Chemikalien keine Aussage gemacht werden kann. Deutlich wird aber der Unterschied zwischen den Widerfindungsraten des sehr leicht flüchtigen Dichlormethans und dem schwerflüchtigen Trichlorbenzol. Hier sind sicherlich auch bei der Anmischung große Verluste von Dichlormethan und Toluol aufgetreten.

Bei den weiteren Berechnungen wird von den in Tabelle 40 genannten Schadstoffkonzentrationen ausgegangen.

### 8.1.2. Elutionstest nach DIN 38414 S4

Dieser schon in Kap. 5.2.2.6. beschriebene Auslaugtest wurde mit den drei Verfestigungsmischungen 10159M, 10160M und WD/Öl (50/50) durchgeführt und die Schadstoffkonzentration im Elutionswasser bestimmt. Dazu wurde das Eluat mit Hexan extrahiert und die organische Phase gaschromatographisch untersucht.

Aufgrund der Ergebnisse aus Tabelle 41 kann man davon ausgehen, daß das leichtflüchtige und gut wasserlösliche Dichlormethan vollständig aus den Verfestigungsprodukten eluiert wird. Dagegen wird Toluol zu einem wesentlich geringeren Teil aus dem Feststoff ausgelaugt (20-50 %). Der niedrige Wert bei der Probe WD hat seine Ursache in dem umfangreichen Ölaustritt aus dem Verfestigungsprodukt. Während sich das Toluol wahrscheinlich fast vollständig in dieser Ölphase befindet, konnte in der wässrigen Phase nur sehr wenig Toluol nachgewiesen werden. Das 1,2,4-Trichlorbenzol wurde aufgrund seiner sehr geringen Wasserlöslichkeit (bei 20°C ca. 30 g/l) kaum in dem wässrigen Eluat nachgewiesen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß aus allen Verfestigungsprodukten bei der Durchführung des DEV-S4-Testes ein optisch sichtbarer Ölaustritt stattfindet und damit gleichzeitig auch ein

**Tabelle 41:** Schadstoffgehalte im Elutionswasser (nach DEV-S4) in mg pro 1 g Feststoff (F). Die Prozentzahl in Klammern bezieht sich auf die in dem verfestigten Material eingesetzte Schadstoffkonzentration (siehe Tabelle 40).

Probe-Nr.	Dichlormethan		Toluol		1,2,4-Trichlorbenzol	
	mg/g F	%	mg/g	(%)	mg/g	(%)
10159M	0,06	300 <sup>1)</sup>	0,23	21	1,28	1
10160M	0,11	100	0,06	30	5,04	2
WD	--	--	0,14	1 <sup>2)</sup>	--	--

- 1) Der in Tabelle 40 aufgeführte Wert für die Ausgangskonzentration der Probe 10159M (0,02 mg/g Feststoff) ist wahrscheinlich aufgrund von Inhomogenitäten der Verfestigungsmischung als zu niedrig einzuschätzen.
- 2) Auf der Wasseroberfläche befand sich eine große Ölblase; die Toluolkonzentration wurde aber nur der wässrigen Phase bestimmt.

Schadstoffaustritt aus dem Feststoff verbunden ist. Dies gilt im besonderen Maße für die Probe WD, bei der innerhalb kürzester Zeit das Öl herausperlt und sich an der Wasseroberfläche sammelt (vgl. Bild 59).

### 8.1.3. Diffusionstest nach ANS-16.1.

Die Diffusionsversuche wurden in Anlehnung an die in Kap.5.2.2.7. beschriebene Methode durchgeführt. Nach 5h, 24h, 72h und 90h (jeweils bezogen auf die vorherige Probenahme) wurden die Probekörper in Gefäße mit jeweils 600 ml destilliertem Wasser umgesetzt. Der nur durch diffusiven Austrag entstandene Schadstoffgehalt wurde dann in den entsprechenden wäßrigen Lösungen durch vorherige Hexan-Extraktion gaschromatographisch bestimmt (Tabelle 42). Anschließend sollten, zur Bestimmung der Restschadstoffkonzentration in den Verfestigungsmischungen, die Probekörper mit Salzsäure zerstört werden und die wäßrigen Phasen mit Hexan extrahiert werden. Dies war bei allen vier Proben von Anbieter A (10159 und 10160 sowie 10159M und 10160M) nicht möglich, da die betonharten Probekörper nur in einem sehr geringen Umfang zerstört werden konnten. Eine vollständige Schadstoffbilanzierung konnte deshalb nicht aufgestellt werden.

Mit der Probe WD des Anbieters B wurden keine entsprechenden Diffusionsversuche durchgeführt, da keine festen Probekörper hergestellt werden konnten.

**Tabelle 42:** Schadstoffgehalte in den wäßrigen Lösungen nach Entnahme der Probekörper in mg/g Feststoff.

Schadstoff	Probenahmezeit (h)	Schadstoffgehalt (mg/g Feststoff)			
		10159	10159M	10160	10160M
Dichlormethan	5	0,01	0,02	0,01	0,02
	24	0,07	0,06	0,04	0,03
	72	0,07	0,08	0,06	0,11
	90	0,05	0,06	0,04	0,03
	Σ	191	0,20	0,22	0,15
Toluol	5	0,01	0,04	<0,01	0,02
	24	0,50	0,10	0,05	0,11
	72	0,02	0,02	0,01	0,01
	90	0,01	0,01	0,01	0,01
	Σ	191	0,54	0,17	<0,07
1,2,4-Tri-chlorbenzol	5	0,07	0,07	0,06	0,49
	24	18,00	0,07	0,13	0,93
	72	0,48	0,14	0,11	1,39
	90	0,13	0,12	0,12	1,16
	Σ	191	18,68	0,40	0,42

Bei dem Vergleich des gesamten Schadstoffaustrages nach 191 Stunden Versuchsdauer und den in Tabelle 39 aufgeführten Ausgangskonzentrationen der verfestigten Materialien (dies gilt nur für die Proben 10159M und 10160M) wird deutlich, daß Dichlormethan nahezu vollständig in diesem Zeitraum durch diffusiven Austrag aus den Probekörpern in das umgebende Wasser gelangt. Hierbei lassen sich keine deutlichen Unterschiede zwischen den Mischungen mit **einem** (Proben 10159 und 10160) oder **zwei** organischen Zuschlagstoffen (Proben 10159M und 10160M) erkennen.

Bei dem diffusiven Austrag von Toluol aus den verschiedenen Verfestigungsmischungen ergibt sich ein uneinheitliches Bild. Während bei der Probe 10159M innerhalb von 191 Stunden nur 15 % der Ausgangskonzentration (siehe Tabelle 40) ausgetragen wurde, beträgt der Anteil bei der Probe 10160M immerhin 75 %. Große Unterschiede ergeben sich auch bei dem Vergleich der Proben mit jeweils nur einem organischen Zuschlagstoff, wobei hier allerdings nicht die Ausgangskonzentrationen bekannt sind. Bei der Probe 10160 geht im gleichen Zeitraum nur etwa ein achtel der Toluolmenge, die bei der Probe 10159 austritt, in die wäßrige Phase über.

Auffällig ist bei allen vier Proben, daß während der ersten 29 Stunden ein Maximum des Toluolaustrages zu beobachten ist.

Dies gilt, mit Ausnahme der Probe 10159, nicht für den diffusiven Austrag von 1,2,4-Trichlorbenzol. Hier ist die Versuchsdauer von 191 Stunden zu kurz, um ein eventuell auftretendes Maximum des Schadstoffaustrages erkennen zu können. Der Gesamtaustrag nach 191 Stunden beträgt für die Proben 10159M und 10160M zwischen 0,3 und 1,8 % der jeweiligen Ausgangskonzentration (siehe Tabelle 40). Diese Werte liegen ungefähr in der gleichen Größenordnung wie die Werte für 1,2,4-Trichlorbenzol bei dem DEV-S4-Test (siehe Tabelle 41). Wie zu erwarten, wird das 1,2,4-Trichlorbenzol schon aufgrund seiner relativ geringen Wasserlöslichkeit im Vergleich zu den leichter flüchtigen Dichlormethan und Toluol besser im verfestigten Material zurückgehalten, sodaß nur ein geringer Austrag durch Auslaugung mit Wasser oder durch Diffusion in die wäßrige Phase zu beobachten ist. Aufgrund der relativ kurzen Versuchsdauer kann über das Langzeitverhalten des 1,2,4-Trichlorbenzol in den Verfestigungsmischungen keine Aussage gemacht werden.

Zusammenfassend lässt sich folgendes feststellen: Im Gegensatz zu der Probe WD des Anbieters B konnten bei den vier Proben von Anbieter A stichfeste Probekörper hergestellt werden. Bei allen zuvor untersuchten Firmenproben konnte das Öl bei Kontakt der Verfestigungsprodukte mit Wasser nicht vollständig festgehalten werden, und es kam zu einem mehr oder weniger starken, sichtbaren Ölaustritt. Infolge dieses Ölaustrittes kam es auch zu einem Austrag der im Öl gelösten Schadstoffe in die wäßrige Phase. Während das leichtflüchtige Dichlormethan jeweils fast vollständig eluiert wurde, gelangte das weniger gut wasserlösliche 1,2,4-Trichlorbenzol beim DEV-S4-Test ebenso wie bei dem Diffusionstest (während des relativ kurzen Versuchzeitraumes) nur in sehr geringem Umfang in die Wasserphase. Mit allen von uns untersuchten Firmenproben kann langfristig keine Stabilisierung im Sinne einer dauerhaften Einbindung von organischen Schadstoffen (s. Kap. 1.1.) erreicht werden.

Im Rahmen des Firmentestprogramms, bei dem sich bedauerlicherweise lediglich zwei Anbieter von Verfestigungsverfahren für eine Teilnahme entschieden, konnte kein getestetes Verfahren eine wirksame Einbindung des schadstoffhaltigen Öls erreichen.

## 9. Verfestigung des Zentrifugenschlammes der Flotationsanlage auf der Deponie Georgswerder

Neben den Experimenten zur Verfestigung der Sickeröle wurden zusätzlich Versuche zur Verfestigung des Zentrifugenschlammes durchgeführt.

Bei dem Zentrifugenschlamm handelt es sich um einen Eisen/Aluminiumschlamm, der bei der Reinigung der wässrigen Phase nach Abtrennung der Ölphase von der Sickerflüssigkeit der Deponie Georgswerder entsteht. Der nach der Flockung und Flotation anfallende Schlamm wird dann zentrifugiert. Dieser Zentrifugenschlamm mit einem Wassergehalt von 70-80 Gew.% enthält neben Schwermetallverbindungen vor allem auch organische Schadstoffe (Gehalt an Kohlenwasserstoffen 0,4 mg/l). Die Analyse des durch eine Kammerfilterpresse erzeugten Filterkuchens ergab eine Belastung mit polyaromatischen Kohlenwasserstoffen, chlorierten Aromaten sowie Dioxinen und Furanen. Der Gehalt an 2,3,7,8-TCDD betrug maximal 0,21 µg/kg.

Als eine Entsorgungsvariante des Zentrifugenschlammes wurde die Verfestigung und anschließende Ablagerung in geschlossenen Behältern auf einer Sonderabfalldeponie in Erwägung gezogen. Das Hauptinteresse bei der Verfestigung war dabei, einen stichfesten Schlamm zu erhalten, auf dem sich kein Wasser absetzen darf. Entsprechend dieser Aufgabenstellung wurden trotz des Gehaltes an organischen Schadstoffen, die nach den bisher gewonnenen Erfahrungen nicht durch rein anorganische Bindemittel stabilisiert - schon gar nicht chemisch gebunden - werden können, anorganische Bindemittel für eine erste Versuchsreihe ausgewählt (Tabelle 43 A). Die einzelnen Mischungsrezepturen können aus Tabelle 43 B entnommen werden.

Die Verfestigungskörper wurden nach dem bereits beschriebenen Verfahren hergestellt (Kap. 4.1.).

Obwohl vorgesehen war, die Verfestigung auf der Deponie später innerhalb von geschlossenen Behältern durchzuführen, wurde bei den Vorversuchen im Labor davon abgesehen. Bei bestimmten Bindemitteln wäre eine Verfestigung in geschlossenen Behältern innerhalb des vorgegebenen Zeitrahmens völlig unrealistisch gewesen. Zusätzlich hätte auch eine erhebliche Gefahr bestanden: Die Verfestigung mit den Zuschlagstoffen CaO (Weißfeinkalk) und Ca(OH)<sub>2</sub> (Weißkalkhydrat) führt zu einer stark exothermen Reaktion, die Temperaturen bis zu 100°C erreicht. Zudem benötigten nicht-hydraulische Bindemittel CO<sub>2</sub> der Luft zum Abbinden. Überschüssiger Wasserdampf muß bei nicht-hydraulischen und hydraulischen Bindemitteln entweichen können, ansonsten hätten sehr hohe Zuschlagstoffmengen zugegeben werden müssen, um eine vollständige Wasserbindung in den Hydratphasen zu erreichen. Diese Versuchsreihe sollte demnach ausschließlich dazu dienen, die Wahl der Bindemittel durch Vergleich der Ergebnisse hinsichtlich der mechanischen Festigkeit einzugrenzen. Es war beabsichtigt, eine Grundlage für Kostenvergleiche zu alternativen Entsorgungs- bzw. Konditionierungsmaßnahmen (Kammerfilterpresse) zu schaffen.

Die Mischung und Erhärtung der Körper fand aus Sicherheitsgründen unter einem Abzug statt. Infolge des beträchtlichen Luftstroms unter den Auszug ist von einer stark erhöhten Wasserverdunstung auszugehen.

### Ergebnisse

Die Verfestigungskörper waren nach einigen Tagen alle ausnahmslos kompakt, trocken und hart. Die Vorgabe, eine stichfeste Konsistenz zu erreichen, ist somit in jedem Fall erfüllt.

Mit Ausnahme eines Probekörpers der Mischung mit Weißfeinkalk + Kieselgur (Pr.-Nr. F5) zeigten sämtliche Körper eine konische Form. In zwei Fällen war eine starke Verbreiterung der Basis im Verhältnis zur Höhe zu beobachten (Pr.-Nr. B1 und D1). Entweder setzte dort die Erhärtung erst nach einiger Zeit ein, so daß die Körper noch Gelegenheit hatten zu "zerfließen", oder diese Mischungen hatten eine weniger feste Konsistenz vor Beginn der Erhärtung.

Bemerkenswert ist die starke Volumenabnahme von z.T. mehr als 70% des Ausgangsvolumens der Probekörper (Tabelle 44). Das muß auf die Verdunstung des überschüssigen, also nicht für die Verfestigungsreaktion verbrauchten, Wassers des Zentrifugenschlamms zurückgeführt werden. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse ist zu vermuten, daß eine Verfestigung in geschlossenen Behältern bei diesen Mischungsrezepturen mit relativ geringen Bindemittelanteilen innerhalb eines akzeptablen Zeitrahmens überhaupt nicht erfolgt wäre.

**Tabelle 43:** Zentrifugenschlammverfestigung

#### **A:** Verwendete Bindemittel

nicht-hydraulisch	Weißfeinkalk (WFK) Weißkalkhydrat (WKH)
hydraulisch	Portlandzement PZ 35F
latent-hydraulisch	Hochofenmehl (HOM)
puzzolanisch	REA-Flugasche der Rheinbraun AG (CaO-haltig) Kieselgur (amorphe Kieselsäure)

**B: Rezepturen**

Probekörper-Nr.	Mischungsverhältnis (in Gew.-% )		
<b>A</b>	<b>ZS</b>	<b>WKH</b>	
1	97,5	2,5	
2	95	5	
3	92,5	7,5	
4	90	10	
5	85	15	
<b>B</b>	<b>ZS</b>	<b>WFK</b>	
1	97,5	2,5	
2	95	5	
3	92,5	7,5	
4	90	10	
5	85	15	
<b>C</b>	<b>ZS</b>	<b>Zement</b>	
1	97,5	2,5	
2	95	5	
3	92,5	7,5	
4	90	10	
5	85	15	
<b>D</b>	<b>ZS</b>	<b>HOM</b>	<b>Zement</b>
1	97,5	1,5	1
2	95	3	2
3	92,5	5	2,5
4	90	7	3
5	85	10	5
<b>E</b>	<b>ZS</b>	<b>Flugasche</b>	<b>WFK</b>
1	97,5	1,5	1
2	95	3	2
3	92,5	5	2,5
4	90	7	3
5	85	10	5
<b>F</b>	<b>ZS</b>	<b>WFK</b>	<b>Kieselgur</b>
1	97,5	1,25	1,25
2	95	2,5	2,5
3	92,5	4	3,5
4	90	5	5
5	85	7,5	7,5

ZS - Zentrifugenschlamm

WKH - Weißkalkhydrat

WFK - Weißfeinkalk

HOM - Hochofenmehl

**Tabelle 44:** Makroskopische Auswertung der Verfestigungskörper

Probekörper-Nr.	Volumenabnahme	starke Rissbildung	hohe Porosität	Einschlüsse von unverbr. Zuschlagst.
A 1	IV	x	x	
2	III	x	x	x
3	III		x	x
4	III		x	
5	II		x	
B 1	IV	x	x	x
2	IV	x	x	x
3	III	x	x	x
4	III	x	x	x
5	II	x	x	x
C 1	IV	x	(x)	
2	IV	x	(x)	
3	IV		(x)	
4	IV		(x)	
5	IV		(x)	
D 1	IV	x	(x)	
2	IV	x	(x)	
3	IV		(x)	
4	IV		(x)	
5	III		(x)	
E 1	IV	x	x	x
2	IV	x	x	x
3	IV	x	x	x
4	III	x	x	x
5	III	x	x	x
F 1	IV		(x)	x
2	IV		(x)	x
3	III	x	x	x
4	III	x	x	x
5	I	x	x	x

Volumenabnahme:      > 70% - IV  
                               50 - 70% - III  
                               30 - 50% - II  
                               < 30% - I

X - zutreffend  
 (X) - mittlere Porosität

Die Probekörper der Mischungsreihen mit Zement sowie Hochofenmehl + Zement (Pr.-Nr. C1-5; D1-5) waren ausgesprochen hart, so daß die Oberfläche nur schwer mit einer Spatelspitze eingedrückt werden konnte. Dagegen bröckelten die Probekörper Nr. B1-5, E3-5 und F3-5 bei Berührung relativ stark ab.

Risse traten in allen Probekörpern auf. Die Körper B1-5 und F5 waren von feinen Rissen durchsetzt. Ansonsten konnten konzentrische Risse beobachtet werden, die von der Basis ausgehen. Bei diesen Rissen handelt es sich um Schwundrisse infolge der starken und schnellen Austrocknung im Luftstrom des Abzuges. Die Probekörper Nr. A1, A3, A5, B1, B2, C2 und D1 zerbrachen bereits bei Berührung entlang der Risse. Eine gewisse mechanische Stabilität konnte nur mit den Zuschlagstoffen Zement und Zement + Hochofenmehl ab Zuschlagstoffanteilen von  $> 5$  Gew.-% erreicht werden.

Makroskopisch deutlich sichtbare Poren wiesen besonders die Probekörper der Mischungsreihen mit Weißkalkhydrat, Weißfeinkalk und Flugasche + Weißfeinkalk auf. Eine Zonierung bezüglich der Porosität war in den Probekörpern der Mischungen mit Zement und Hochofenmehl + Zement zu beobachten, wobei der Randbereich stärkere Porosität zeigte als der Kern.

Weißer Einschlüsse von zum Teil mehreren mm Durchmesser in den Probekörpern Nr. A1-5, B1-5, E1-5 und F1-5 können darauf zurückgeführt werden, daß das Zuschlagsmaterial nicht vollständig umgesetzt wurde aufgrund der starken und schnellen Austrocknung.

Auf diese Einschlüsse sind auch die z.T. rauhen Oberflächen zurückzuführen. Unvollständige Umsetzung des Zuschlagstoffes bestätigen auch röntgenographische Untersuchungen, die neben den Hydratphasen auch die Ausgangsmaterialien identifizierten.

Eine zusammenfassende Übersicht über die makroskopische Begutachtung der Probekörper gibt Tabelle 44.

Nach den Ergebnissen dieser Versuchsreihe sind sämtliche verwendeten Mischungsrezepturen in der Lage, den Zentrifugenschlamm zu einer stichfesten Konsistenz zu verfestigen. Dazu reichen bereits Zuschlagstoffmengen von 2,5 Gew.-% aus. Aufgrund der entstehenden Reaktionstemperaturen und dem damit verbundenen Entweichen leichtflüchtiger Schadstoffe muß von den Zuschlagstoffen bzw. Zuschlagstoffgemischen mit Weißfeinkalk und Weißkalkhydrat für die Zentrifugenschlammverfestigung abgeraten werden. Als geeignet bezüglich der Festigkeit und des Handlings sind somit die Zuschlagstoffe Portlandzement sowie Hochofenmehl + Portlandzement einzustufen.

Ob zumindest eine kurzfristige Stabilisierung der im Zentrifugenschlamm enthaltenen organischen Schadstoffe, z.B. in Form einer Einkapselung in die sperrige Matrix der Hydratphasen und damit verbunden verringerter Wasserdurchlässigkeit, durch diese Zuschlagstoffe erreicht wird, kann allein durch makroskopische Beobachtungen nicht beurteilt werden. Aufgrund der in fast allen Proben festgestellten Risse und Poren sind allerdings sehr geringe Wasserdurchlässigkeiten der Verfestigungsprodukte nicht

zu erwarten. Um aber zu einer einigermaßen abgesicherten Bewertung hinsichtlich des Schadstoffaustragungspotentials zu gelangen, wären weitere Untersuchungen notwendig (z.B. Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit, Diffusionsversuche, Extraktionsversuche, Untersuchungen zur mechanischen Stabilität, Untersuchung der Rissbildung durch weitere Verfestigungsversuche unter anderen Aushärtungsbedingungen), die angesichts der Gehalte des Schlammes an Dioxinen nicht im zur Verfügung stehenden Labor durchgeführt werden konnten und auch nicht Gegenstand der Aufgabenstellung waren.

## 10. Kurzfassung und Schlußfolgerungen

### 10.1. Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen der Sanierung bzw. Sicherung der Deponie Hamburg- Georgswerder stellen sowohl die in ehemaligen Ölbecken enthaltenen Öle (Beckenöle) als auch die an den Böschungen austretenden Flüssigkeiten (Sickeröle) aufgrund ihrer Belastung mit organischen Schadstoffen (u.a. 2,3,7,8-TCDD) ein Hauptproblem dar. Die ölige Phase der Sickeröle soll zunächst durch einen Ölabscheider von der wässrigen Phase getrennt werden. Für die Beckenöle - im Falle einer Entnahme - und die ölige Phase der Sickeröle steht auch die Verfestigung als zu prüfende Sanierungstechnik zur Diskussion. Die Verfestigung soll nicht nur eine Verbesserung der Transport- und Lagerfähigkeit zum Ziel haben, sondern auch die Möglichkeit einer Endlagerung der Verfestigungsprodukte - z.B. in der Untertagedeponie Herfa-Neurode - berücksichtigen. Entsprechend der Toxizität, heterogenen Zusammensetzung und Mobilität der Ölphase einerseits, sowie der Zielsetzung einer eventuellen Deponierung andererseits, waren die Anforderungen an das Verfahren und die Verfestigungsprodukte innerhalb einer dreidimensionalen Beurteilungsmatrix (Ziel/Verfahren/Abfalleigenschaften) zu definieren. Neben einer mechanischen Verfestigung sollte im vorliegenden Fall möglichst auch eine weitergehende Stabilisierung der organischen Schadstoffe der Öle erreicht werden.

In diesem Projekt wurde ein Modellöl einer analogen Zusammensetzung der Sickeröle der Altdeponie Hamburg-Georgswerder verfestigt. Die Abfallöle der Deponie Georgswerder sind sehr komplex zusammengesetzt und enthalten hochtoxische Komponenten. Für die Durchführung der Verfestigungsversuche wurde deshalb ein Modellabfall zusammengestellt, dessen synthetisches Öl-Wasser-Gemisch sich an der Zusammensetzung des Abfall aus den ehemaligen Ölablagerungsbecken orientierte. Die Experimente wurden sowohl mit dem Grundöl ohne Schadstoffe/Wasser als auch mit schadstoffbeaufschlagten Testöl durchgeführt. Die Palette der Zuschlagstoffe enthielt Bindemittel, Füllstoffe und in einigen Versuchen grenzflächenaktive Substanzen. Die anorganischen Bindemittel waren Gips, Weißfeinkalk, Weißkalkhydrat, Zement, Hochofenmehl und Kohleflugasche, die organischen Bindemittel waren Trinidad-Asphalt sowie kationische und anionische Bitumenemulsionen. Die anorganischen Füllstoffe bestanden in den Verfestigungsversuchen aus Kreide und Rotschlamm. Weiterhin wurden eingesetzt Meliotonit (ein Smektit- und Kaolinit-reicher Ton) und organische Füllstoffe, darunter Braunkohlestaub, Rohbraunkohle, Feinstkoks und Trockenbraunkohle. Es wurden zusätzliche Sorptionsexperimente mit anorganischen Füllstoffen wie Quarz, Kieselgur, Schiefermehl, Mergel und verschiedenen Tonmineralen durchgeführt.

In verschiedenen Versuchsreihen wurde, nach Ermittlung der für eine stichfeste Konsistenz notwendigen Zuschlagstoffmengen, die Verfestigung mit den verschiedenen Zuschlagstoffen und deren Kombinationen untersucht. Anorganische Bindemittel kamen unter Zusatz von Wasser sowie Wasser/Tensid-Gemischen zum Einsatz. Zusätzlich erfolgte die Kombination von Zuschlagstoffen mit anionischen Bitumenemulsionen und von anorganischen Bindemitteln mit kationischer Bitumenemulsion unter Zusatz von Wasser.

Mit orientierenden Versuchsserien wurde eine **Auswahl der am besten geeigneten Zuschlagstoffe** getroffen. Für das eigentliche Testprogramm wurden über 400 verschiedene Verfestigungsmischungen hergestellt. In sieben Versuchsserien wurden - nach makroskopischen Kriterien - folgende Ergebnisse erzielt:

- (1) Der Mengenbedarf an Zuschlagstoffen lag zwischen 40% (Weißkalkhydrat) und 80% (Trinidad Asphalt II) variierte beträchtlich; der Zeitverlauf der Verfestigung/Stabilisierung ist zu beachten; Trinidad Asphalt I und Braunkohlestaub sind besonders gut geeignet.
- (2) Die Kombination von Zuschlagstoffen wirkt sich vor allem bei den organischen Bindemitteln günstig, d.h. materialsparend, aus.
- (3) Die Optimierungsversuche von Mengen und Kombinationen der Zuschlagstoffe zeigen bereits bei Veränderungen im 5%-Bereich beträchtliche Unterschiede hinsichtlich der Festigkeit und Ölaufnahme, insbesondere beim Einsatz von Braunkohlestaub.
- (4) Bei den Versuchen mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Wasser war die Mischreihenfolge Wasser - Zuschlagstoff - Öl vorteilhaft. Die besten Eigenschaften bei einem Wasser/Bindemittelverhältnis von 1:2 wiesen Verfestigungsprodukte mit den Bindemitteln Portlandzement, Heidelberger Schnellzement, Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50) und Gips auf; bei Verwendung von Weißfeinkalk entstanden bei allen Wasser/Bindemittelverhältnissen trockene, pulverförmige, feinkörnige Proben, die eine starke Volumenzunahme zeigten.
- (5) Als Emulgatoren zugesetzte Tenside bewirken mit jeweils unterschiedlichen anorganischen Zuschlagstoffen eine Verbesserung der Öleinbindung in die Probekörper; nicht-ionische und kationenaktive Tenside zeigten mit Portlandzement/Heidelberger Schnellzement bzw. Heidelberger Schnellzement, Gips und Hochofenmehl/Gips (50/50) die besten Resultate.
- (6) Die Kombination mit anionischer Bitumenemulsion in der Mischreihenfolge Emulsion - Öl - Zuschlagstoff ergab eine gute Eignung der Zuschlagstoffe Gips, Weißfeinkalk und Weißkalkhydrat sowie von Trockenbraunkohle, deren Körner von 1-2 mm Durchmesser das Öl aufsaugen und durch die Bitumenemulsion miteinander verklebt werden.
- (7) Die Kombination mit kationischer Bitumenemulsion unter Zusatz von Wasser brachte mit Portlandzement, Heidelberger Schnellzement, Gips und Hochofenmehl/Gips (50/50) gute Festigkeit und Ölfixierung; es zeigte sich jedoch daß eine Erhöhung des kationischen Bitumenemulsionsanteils das Verfestigungsergebnis verschlechtern kann, weil dadurch die Erhärtung des Bindemitteln verzögert wird.

Die jeweiligen Verfestigungsprodukte wurden verschiedenen **Tests** unterzogen. Für die Prüfung der mechanischen Stabilität wurden

ein Ölauspreßtest, Laststempeltest, Laborflügelsondentest sowie ein Thixotropietest angewandt. Eine ausführliche Darstellung und Diskussion von Elutionstests bildet einen zentralen Aspekt dieser Studie. Mit diesen Verfahren soll geprüft werden:

- (1) Die maximale Schadstoffkonzentration in der Lösungsphase,
- (2) kontrollierende Faktoren für die Mobilisation der einzelnen Schadstoffe und damit für die Konzentrationen in der Lösung,
- (3) zeitlicher Ablauf (Kinetik) der Schadstoffemission,
- (4) Auswirkungen von von Änderungen der physikalischen und chemischen Bedingungen auf die Freisetzung und den Transport der Schadstoffe,
- (5) freisetzbare Gesamtschadstoffmenge, und
- (6) Zeiträume, in denen mit einer Freisetzung von Schadstoffen gerechnet werden muß.

Außerdem sollten Auslaugtests auf verschiedenste Feststoffe - von "lockergesteinsähnlich" bis "monolithisch" - anwendbar sein. Die derzeitigen Schwierigkeiten liegen darin, daß die Ergebnisse sowohl auf die aktuellen Deponiebedingungen abgestimmt sein müssen als auch gewisse "Zeitraffereffekte" bzw. den sogenannten schlimmsten Fall beinhalten sollen.

Folgende Testverfahren wurden herangezogen, um den Grad der Stabilisierung/Immobilisierung zu untersuchen: Wasserschütteltest, Elutionstest nach DIN 38414 S4 (DEV S4), Diffusionstest nach ANS-16.1, Strippversuch und Headspace Untersuchung. Sorptions- und konsekutive Desorptionsversuche sowie mineralogische Untersuchungsverfahren (Röntgenpulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie) konnten schließlich Hinweise auf die Art der Einbindungsmechanismen geben.

Nach Ergebnissen der Thixotropie-, Ölauspreß- und Wasser-Schütteltests zeigte sich, daß generell organische Stoffe wesentlich besser für die Verfestigung des Öls geeignet sind, als anorganische Materialien. Die besten Verfestigungsergebnisse konnten mit den Zuschlagstoffen Trinidad Asphalt I, Trinidad Asphalt I/ Braunkohlestaub (80/20) und Trinidad Asphalt I/Feinstkoks (80/20) bei Zuschlagstoffmindestanteilen von 75 Gew.-% des Gesamtverfestigungsproduktes erzielt werden. Eine Verfestigung des Öls mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Wasser bzw. Wasser und Tensiden ist zwar möglich, doch obwohl sich feste, harte Verfestigungsprodukte bilden, tritt das Öl bei Kontakt des Verfestigungsproduktes mit Wasser nahezu vollständig aus.

Die Laststempel- und Laborflügelsondentests ergaben, daß die ausgewählte Verfestigungsmischung Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20) (Zuschlagstoff-Testölverhältnis = 75:25) die bodenmechanischen Anforderungen für die Deponierbarkeit erfüllt. Es handelt sich um ein Material lockergesteins- bzw. erdähnlicher Konsistenz.

Bei den Elutionstests nach DIN 38414 S4 wurde Toluol als Modellschadstoff in sehr viel geringeren Anteilen aus verschiedenen Verfestigungsprodukten mit organischen Zuschlagstoffen (Braunkohlestaub, Trinidad Asphalt I, Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20) und Trinidad Asphalt I/Feinstkoks (80/20)) ausgelaugt als es seiner maximalen Wasserlöslichkeit unter diesen Bedingungen entspricht.

**Diffusionsversuche** in Anlehnung an ANS-16.1 zeigten, daß der diffusive Schadstofftransport über die Feststoffoberfläche ins Wasser bei Verfestigungsprodukten mit den Zuschlagstoffen Braunkohlestaub, Trinidad Asphalt I, Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20) und Trinidad Asphalt I/Feinstkoks (80/20) im Vergleich zur Diffusion im reinen Wasser um etwa den Faktor  $10^{-4}$  eingeschränkt wird.

Eine **Einbindung der leichterflüchtigen Schadstoffe** (z.B. Dichlormethan) konnte **nicht erreicht** werden; das ergaben die Strippversuche und Headspace-Untersuchungen. Da diese beiden zuletzt genannten Untersuchungsmethoden allerdings keine quantitativen Aussagen über den Schadstoffaustrag erlauben, können sie z.Zt. als Testverfahren für Verfestigungsprodukte noch nicht empfohlen werden. Eine Standardisierung dieser Testverfahren wird jedoch für erforderlich gehalten.

In dem Teil "Chemisch-Physikalische Untersuchungen an den Verfestigungsprodukten" wurden zunächst grundsätzliche Überlegungen zur Bedeutung von Sorptionsexperimenten bei der qualitativen und quantitativen Beschreibung der Prozesse zur **Schadstoffeinbindung** ange stellt.

Die **Sorptions- und Desorptionsversuche** mit radioaktiv markiertem Hexachlorbenzol als Modellschadstoff für unpolare, gering wasserlösliche, lipophile organische Schadstoffe an verschiedenen Zuschlagstoffen zeigten, daß organische Sorbenten wie Trinidad Asphalt und verschiedene Braunkohlesorten sehr stark sorptiv sind. Darüber hinaus liegen Hinweise für andere als nur rein sorptive (z.B. chemische) Bindungen von Hexachlorbenzol an diesen organischen Zuschlagstoffen vor. Im Falle der ausgewählten Verfestigungsmischung (Trinidad Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20) zur Verfestigung von 25 Gew.-% Öl) wirken die organischen Zuschlagstoffe zusätzlich zu dem Öl dahingehend, daß das Gleichgewicht weiter auf die Seite der Verfestigungsmischung verschoben wird, d.h. der Schadstoffaustrag aus der Verfestigungsmischung in Wasser ist gegenüber dem direkten Austrag aus dem unverfestigten Öl in Wasser deutlich geringer.

Somit kann aus den Sorptionsversuchen mit hydrophoben organischen Spurenstoffen gefolgert werden, daß sich organische Füllstoffe und Bindemittel wegen ihrer hohen Sorptivität besonders für die Verfestigung eignen und darüber hinaus aufgrund der Hystereseerscheinungen Hinweise für andere als nur rein sorptive (z.B. chemische) Bindungen vorliegen.

Bei den **mineralogischen Untersuchungen** an den Verfestigungsprodukten wurden zwei Methoden angewandt, die sich besonders gut für die Charakterisierung der Art der Schadstoffbindung eignen.

Mit Hilfe der **Röntgenpulverdiffraktometrie** konnte ermittelt werden, inwieweit das Öl die Reaktionen zwischen den anorganischen Bindemitteln und dem Anmachwasser in Abhängigkeit von der Mischreihenfolge und dem Zusatz von Tensiden einschränkt. Für die Untersuchung von Verfestigungsprodukten mit hohen Ölanteilen und organischen Zuschlagstoffanteilen ist dieses Verfahren allerdings nicht geeignet.

Die Untersuchungen mit dem **Rasterelektronenmikroskop** konnten dagegen wichtige Hinweise auf die Einbindungsmechanismen liefern. In Verfestigungsprodukten mit anorganischen Zuschlagstoffen wird das Öl tropfenförmig in Hohlräume eingelagert, die miteinander ein kommunizierendes Porensystem bilden. Daher tritt das Öl im Kontakt dieser Verfestigungsprodukte mit Wasser nahezu vollständig aus. Die gute Einbindung des Öls in Verfestigungsprodukten mit Trinidad Asphalt I ist dadurch zu erklären, daß das Öl bevorzugt in die Hohlräume der Diatomeen eingelagert wird. Ein Verkleben der Diatomeenskelette durch den Bitumenanteil, der von dem Öl-Schadstoffgemisch angelöst wird, führt teilweise zum Verschließen der Hohlräume und damit zur Einkapselung des Öls.

Für die Verfestigung schadstoffhaltiger Öle sind daher besonders organische Stoffe geeignet, die einerseits hochsorbentiv sind und andererseits große Mengen an Öl einbinden können wie z.B. Trinidad Asphalt I bzw. Mischungen von Trinidad Asphalt I mit Feinstkoks oder Braunkohlestaub.

Im Rahmen des **Firmentestprogramms**, bei dem sich bedauerlicherweise lediglich zwei Anbieter von Verfestigungsverfahren für eine Teilnahme entschieden, konnte kein getestetes Verfahren eine wirksame Einbindung des schadstoffhaltigen Öls erreichen.

Zusätzlich wurden Versuche zur mechanischen Verfestigung des **Zentrifugenschlammes der Flotationsanlage** der Deponie Georgswerder mit anorganischen Bindemitteln durchgeführt.

## **10.2. Verfestigung organischer Abfälle als Abfallbehandlungsmethode ?**

Bei unseren Untersuchungen zeigte sich, daß es möglich ist, ein Modellöl derart in Braunkohlenstäuben und Bitumen einzubinden, daß eine Wiederfreisetzung der höher siedenden Ölanteile und problematischen lipophilen organischen Schadstoffe nicht zu erwarten ist und auch bei Elutionstests und bei Desorptionstests die Gleichgewichte weit auf der feststoffgebundenen Seite liegen. Darüber hinaus gibt es Hinweise auf nicht nur sorptive Bindungen, sondern weitergehende (z.B. chemische) Bindungskräfte. Das Material hatte eine erdähnliche Konsistenz, und erfüllte die mechanischen Voraussetzungen für eine Deponierung. Im Gegensatz dazu gelang es uns in keinem Fall, mit anorganischen Füllstoffen oder Bindemitteln eine befriedigende Einbindung zu erhalten, auch wenn im Einzelfall - insbesondere bei Zugabe von grenzflächenaktiven Additiven oder Bitumenemulsionen - auf dem ersten Blick sehr feste "trockene" monolithische Körper hergestellt werden konnten.

Allerdings muß auf die Grenzen einer solchen Abfallbehandlung hingewiesen werden: In keinem Fall gelang eine befriedigende Einbindung flüchtiger organischer Komponenten wie z.B. von Dichlormethan oder Toluol. Dies gilt im besonderem Maße für alle Verfahren, bei denen exotherme Reaktionen ablaufen, also insbesondere diejenigen mit Kalkzuschlägen. Bei der Verfestigung mit organischen Füllstoffen und Bindemitteln war die Einbindung zwar besser - die Eluatkonzentrationen lagen weit unter den jeweiligen Wasserlöslichkeiten und die effektiven Diffusionswerte lagen um 4 Zehnerpotenzen niedriger als im reinen Wasser - befriedigend waren die Ergebnisse aber u.E. dennoch nicht. Uns ist aber auch andersorts kein Verfahren bekannt, bei welchem eine sichere dauerhafte Einbindung dieser Stoffe nachgewiesen wäre. Im Gegenteil, Tittlebaum et al. [1985] kommen nach ausgiebigem Literaturstudium ebenfalls zu dem Schluß, daß nur wenige Untersuchungen über den Stabilisierungserfolg und weitgehend keine Informationen über die Einbindungsart von Schadstoffen in Verfestigungsprodukten organischer Abfälle publiziert wurden.

Zwei weitere Probleme sollen außerdem benannt werden: die Zuschlagstoffmenge für eine sichere Einbindung der nichtflüchtigen Komponenten waren beträchtlich, mit 70 bis 75 Gew.-% verursachen sie eine erhebliche Volumenvergrößerung des Abfalls (Abfallproduktion). Darüber hinaus handelt es sich bei den Naturasphalten um hochwertige und teure Baustoffe. Angesichts großer Mengen deponiebürtiger öliger Abfälle, häufig hoher bis höchster Toxizität und unzureichenden Technologien bzw. Kapazitäten stellt ihre Verfestigung mit Braunkohlen und Bitumina unseres Erachtens eine in besonderen Fällen mögliche Zwischenlösung dar; die Abfälle könnten mittelfristig an geeigneter Stelle zwischengelagert werden bis entsprechende Endbehandlungsmöglichkeiten bereit stehen. Das Material ist aufgrund seiner Brennbarkeit und Struktur besonders gut für eine thermische Behandlung geeignet. Die Verfestigung als Verfahren zur Vorbehandlung organischer Abfälle für eine Endlagerung scheint uns aufgrund der mehrjährigen Forschungsarbeiten nicht der richtige Weg zu sein. Wenn eine Vermeidung der Abfälle nicht möglich ist, sollte - wie auch in der TA-Sonderabfall gefordert - eine thermische Behandlung erfolgen.

### **10.3. Anforderungen und notwendiger Untersuchungsaufwand für Verfestigungsverfahren**

In der Diskussion zu den mechanischen Anforderungen an Verfestigungsprodukte gibt es erhebliche Meinungsunterschiede. Wie fest ist wirklich fest? In einigen Fällen wurde lediglich die Herstellung monolithischer Körper als Verfestigung akzeptiert. Im Gegensatz dazu wurden die besten Ergebnisse bei Mischungen erzielt, die das Material zu einer Art Lockergestein (erdähnlich) verfestigen. Vorausgesetzt, das Material verfügt über die notwendige Undurchlässigkeit, - z.B. zu erreichen durch eine Körnigkeit, die dem Fuller-Prinzip - folgt und geringe Eluierbarkeit, so sind hier eine Reihe von Vorteilen zu sehen, die den Nachteil erheblich geringerer Festigkeit aufwiegen: durch seine Dauerplastizität könnte es Setzungen in der Ablagerung besser folgen. Die Gefahr der Riß- und Kluftbildung wäre somit geringer

und die Systemundurchlässigkeit als Folge besser, da u.U. bei starken Setzungsrisen eine "Selbstheilung" erfolgen kann. Schließlich werden eine Reihe von Vorteilen beim Transport eines nicht monolithischen Körpers gesehen. Dadurch dürfte es einfacher möglich sein, mit dem Abfallbehandlungsverfahren zum Abfallerzeuger zu gehen, wodurch eine gezielte Behandlung erleichtert werden würde. Problematisch wären unangemessene Forderungen in der TA-Sonderabfall an die Festigkeiten der verfestigten Produkte sowie an die einzusetzenden Testverfahren; dadurch könnte die Verfestigung als Verfahren nur in sehr seltenen Fällen eingesetzt werden. Es sind demnach an die Verfestigungsprodukte angepaßte Testverfahren zu fordern.

Der deutsche Auslaugtest DEV S4 (DIN 38 414 S4) ist ein konventionelles Verfahren; physikalisch-chemisch stellt er einen unkontrollierten Diffusionstest mit Sorptions- und Sättigungsanteilen dar; eine auf der Kenntnis von ablaufenden Prozessen beruhende Langzeitabschätzung ist nicht möglich; als alleiniger Test ist er nicht geeignet, Aussagen über die Schadstoffeinbindung zu machen (Kap. 5.2.2.5.). Von daher kann auch das Argument der Schnelligkeit, Einfachheit und Praktikabilität nicht überzeugen. Andererseits sollte er als konventionelles Verfahren - dann aber tatsächlich in seiner DIN gemäßen Form, also mit Zerkleinerung des Materials - mit eingesetzt werden. Die Amerikaner schreiben im Rahmen des TCLP-Elutionstests generell eine Zerkleinerung des zu untersuchenden Abfallmaterials vor (Kap. 5.2.2.4.; Francis et al. [1988]).

Nur die Anwendung verschiedener Elutionstests in Abhängigkeit zur Fragestellung können zuverlässige Aussagen über das längerfristige Schadstoffaustragungspotential liefern. Dabei sind zunehmend auch mathematische Modelle zum Schadstofftransport mit einzubeziehen, die die Ermittlung chemisch-physikalischer Kenngrößen erfordern, wie z.B. effektive Diffusionskoeffizienten. Die entscheidende Rolle bei der Beurteilung des Langzeitverhaltens von Verfestigungsprodukten spielt die Kenntnis der Einbindungsmechanismen. Untersuchungen, die dazu einen Beitrag leisten können (z.B. Sorptionsversuche, Mineralogische Untersuchungsmethoden) werden bislang zu wenig angewendet.

An dieser Stelle erhebt sich die Frage nach dem Untersuchungsaufwand für Eignungstests für Verfestigungsverfahren. Dabei ist zu trennen von den Eingangsuntersuchungen auf der Deponie (hier ist evtl. der Aufwand selbst für den S4-Test noch zu hoch). Bei Nachuntersuchungen dürfte auch der S4 Test ein gutes Instrument sein, um vergleichbares Verhalten des fraglichen Materials mit dem aus der Eignungsuntersuchung nachzuweisen.

**Die Eignungsuntersuchungen selbst aber müssen sich dagegen an dem nötigen Aufwand für Sanierungen nach vorangegangenen Fehleinschätzungen messen lassen.**

Sie erfordern Aussagen - ermittelt nach dem Stand von Wissenschaft und Technik - über das Langzeitverhalten der Schadstoffe aus dem Abfall. DEV S4 als alleiniger Test entspricht aber in keiner Weise diesem Stand. Zur Beurteilung des Langzeitverhaltens sind Aussagen erforderlich über:

- Bindungsformen der Schadstoffe. Die Art der Einbindung wird durch spezielle physikalische (elektronenoptische oder röntgenographische) oder chemische Verfahren (bei Schwermetallen z.B. durch phasenspezifische sequentielle Extraktionen) ermittelt. Hinweise auf Mechanismen ergeben auch konsekutive Desorptionsversuche und weitergehende physikalisch-chemische Untersuchungen, z.B. Bestimmung der Bindungsenthalpien.
- Lösungs- und Ausfällungs- bzw. Sorptions- und Desorptionsverhalten der Schadstoffe unter verschiedenen deponierelevanten Bedingungen, ermittelt für organische Spurenstoffe z.B. in analoger Weise zur OECD-Norm "Adsorption" für Agrochemikalien an Böden. Bei Schwermetallen wären als "Meistervariable" der pH für Sorptions/Desorptionsversuche zu variieren.
- Diffusionsverhalten der Verfestigungsprodukte. Hier liegt für monolithische Körper mit der amerikanischen "Standard leach procedure", der ANS-16.1 bzw. ULP- Methode (Kap. 5.2.2.4.), ein Verfahren vor, welches so intensiv durch zahlreiche Forschungsarbeiten evaluiert wurde, wie kein anderes uns bekanntes Verfahren. Für lockergesteinsähnliche Materialien wurde der Röhrentest (Kap. 5.2.2.4.; Van der Sloot et al. [1984]) entwickelt.
- Emission gasförmige Stoffe. Es sollte der hier initiierte Stripp-test bis zur Standardisierung weiterentwickelt werden.

Um zu einer zuverlässigen Aussage über das Langzeitverhalten zu gelangen sind sehr komplexe Beurteilungsverfahren unter Heranziehung baustoffphysikalischer, mineralogischer, chemischer und biologischer Methoden erforderlich.

Die Erfahrungen mit der Abfallbeseitigungspraxis der Vergangenheit haben zur Forderung der TA Sonderabfall geführt, nur solche Behandlungsverfahren zuzulassen, die sich nach dem Stand der Technik richten. Dies schließt unseren Erachtens die Forderung nach Untersuchungsprogrammen und -methoden für behandelte Abfälle ein, die ebenfalls dem Stand von Wissenschaft und Technik entsprechen.

## Literatur

Albers, P.: Elektrophoretische Bestimmung des Ladungscharakters der Bitumenteilchen in Emulsionen. Bitumen Teere Asphalte Peche und verwandte Stoffe, H.1 (1960)

Allinger, N.L. et al.: Organische Chemie. De Gruyter, Berlin, 1618 S.(1980)

American Nuclear Society (ANS): Measurement of the Leachability of solidified low level radioactive wastes. ANSI/ANS-16.1 (1984)

American Society for Testing and Materials (ASTM): Shake extraction of solid waste with water. Method D3987, Sec.11, Vol. 1104, (1987)

Anonym: Zweite allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall), Teil 1: Technische Anleitung zur Lagerung, chemisch/physikalischen und biologischen Behandlung und Verbrennung von besonders überwachungsdürftigen Abfällen. Gemeinsames Ministerialblatt des BMI Nr. 11 vom 23.04.1990, S.169-224 (1990a).

Anonym: Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Zweiten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall), Entwurf vom 2-7-90- als Vorlage zur Verabschiedung im Bundesrat (1990b)

Anonym: Entwurf der dritten allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Sonderabfall), Technische Anleitung zur Lagerung, chemisch-physikalischen Behandlung, Verbrennung und Ablagerung von Sonderabfällen, Stand 28. 06. 1989.

Anonym: Gutachten der Sachverständigenkommission Sonderabfalldeponie Mainhausen. Wiesbaden, 19.12.1986 (1986a)

Anonym: Entwicklung von Untersuchungsverfahren zur Beurteilung des Verhaltens von verfestigten Abfällen bei der Ablagerung auf Deponien und zur Festlegung von Güteanforderungen. Institut für Siedlungswirtschaft und Institut für Grundbau und Bodenmechanik der Technischen Universität Braunschweig, Gutachten im Auftrag des Regierungspräsidenten Münster, nicht veröffentlicht (1986b)

Anonym: Physikalische und chemische Zusammensetzung der Sickeröle, Deponie Georgswerder. Interne schriftliche Mitteilung der Baubehörde der Freien und Hansestadt Hamburg , Sept.(1986c)

Anonym: International Standard ISO 6961: Long-term leach testing of solidified radioactive waste forms (1982)

Asphalt-Institute, U.S.A.: Asphalt emulsion sealands for gas containment. Asphalt News Nr. 8, Heft 1 (1985)

Bailey, G.W., White, J.L.: Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. Residue Rev. 32, 30-92 (1970)

Bambauer, H.U., Gebhard, G., Holzapfel, Th., Krause, Ch., Willner, G.: Schadstoff-Immobilisierung in Stabilisanten aus Braunkohleaschen und REA-Produkten - Teil I und II. Fortschr. Min. 66: 253-279 u. 281-290 (1990)

Basinsky, G.: Verfahren zur Verfestigung von flüssigen Kohlenwasserstoffen. Zum Patent angemeldetes Verfahren (1987)

Bishop, P.L.: Leaching of inorganic hazardous constituents from stabilized/solidified hazardous wastes. Hazardous Waste & Hazardous Material 5, 129-143 (1988)

Bloss, W.: Die Problematik der Entsorgung von Rauchgasgips am Beispiel des rheinischen Braunkohlenreviers. Zement- Kalk-Gips 37, 540-546 (1984)

Bölsing, F.: Bodenaufbereitung mit Hilfe dispergierender chemischer Reaktionen. In: Fachseminar zur Bodensanierung und Grundwasserreinigung Wiedernutzung von Altstandorten. S. 277-310. Zentrum für Abfallforschung, Technische Universität Braunschweig (1986)

Bonzel, J., Neck, U.: Schlamm Entsorgung mit Zement. Beton 29, 396-398 u. 441-443 (1979)

Brdicka, R.: Grundlagen der physikalischen Chemie. Kap. 10 Kolloide Systeme. 15. Aufl., DVW Berlin (1978)

Brennen, M., Tia, M., Altschaeffl, A., Wood, L.E.: Laboratory investigations of the use of foamed asphalt for recycled bituminous pavements. Transportation Research Record 911, TRB, Washington, S. 80 (1983)

Briggs, G.G.: Theoretical and experimental relationship between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor.- J. Agric. Food Chem. 29: 1050-1059 (1981)

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Amer. Chem. Soc. 60, 309-319 (1938)

Buchert, H., Bihler, S., Ballschmiter, K.: Untersuchungen zur globalen Grundbelastung mit Umweltchemikalien. Kap.7: Hochauflösende Gaschromatographie persistenter Chlorkohlenwasserstoffe und Polyaromaten in limnischen Sedimenten unterschiedlicher Belastung. Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie 313:1/20 (1982)

Burns, I.G., Hayes, H.B.: Some physico-chemical principles involved in the adsorption of the organic cation paraquat by soil humic materials. Residue Rev. 52, 117-146 (1974)

Chiou, C.T., Peters, L.J., Freed, V.H.: A physical concept of soil water equilibria for nonionic organic compounds.- Science 206: 831-832. (1979)

- Constable, T.W., Coté, P.L.: Development and Applications of a Multiple Batch Leaching Procedure Wastewater Technology Centre, Environmental Protection Service, Environment Canada, Report EPS 3/AT/1 (1986)
- Coté, P., Bridle, T.R., Benedek, A.: An approach for evaluating long-term leachability from measurement of intrinsic waste properties. In: Lorenzen, Conway, Jackson, Hamza, Perket, Lacy (Hrsg.), Hazardous and industrial solid waste testing and disposal, 6. Vol., ASTM STP 933, 63-78 (1986)
- Coté, P.L., Isabel, D.: Application of a dynamic leaching test to solidified hazardous wastes; In: ASTM Special Techniques Publication (STP) 851, 48-60 (1984)
- Cremer, S.; Zwischenbericht des Instituts für Geologie III der Ruhruniversität Bochum im Auftrag des Landesamtes für Wasser und Abfall (Nordrheinwestfalen) (1988)
- Di Toro, D.M., Horzempa, L.M., Casey, M.C.: Adsorption and desorption of hexachlorobiphenyl. Environ. Engin. Sci. Progr., Manhattan College Bronx, New York, 217 S. (1982)
- Di Toro, D.M., Horzempa, L.M.: Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption Isotherms. Environ. Sci. Technol., 16, 594-602 (1982)
- Farni, H.P.: Methodical guidelines in federal ordinances to assign wastes to treatment and final storage. In: Baccini, P. (Hrsg.): The Landfill, Springer Verlag, Heidelberg, 363-369 (1988)
- Feller, M.: Einfluß der chemischen Zusammensetzung von Flugaschen auf die Alterung von Bitumen. Die Straße, Band 24, S. 154-155 (1984)
- Förstner, U., Khorasani, R., Calmano, W., Gottschalk, F.: Behandlung von Baggergut zur Festlegung von Schadstoffen - Entwicklung von chemischen, mineralogischen und biologischen Testverfahren zur Bewertung der Stabilisierungsmaßnahmen. BMFT - Forschungsabschlußbericht, FKZ 1430337 9 30751-3/68 8324, 105 S. (1988)
- Förstner, U.: Schadstoffaustausch zwischen Boden und Grundwasser Problemlösungen für kontaminierte Standorte. Chemiker-Zeitung 110, 345-355 (1986)
- Förstner, U., Calmano, W.: Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlamm. Vom Wasser 59, 83-92 (1982)
- Fürst, W., Crott, F.: Polymermodifizierte Bitumen. Straße und Autobahn, Heft 1/1986, S. 3-9 (1986)
- Fuhrmann, W.: Auswirkungen von Bitumen und Asphalt auf das Wasser aus Sicht des Umweltschutzes. Wasser und Boden, Heft 12/1981, S. 572-574 (1981)

- Francis, C.W., Maskarinec, M.P., Lee, D.W.: Physical and chemical Methods for the Characterization of Hazardous Waste; In: Baccini, P. (Hrsg.): The Landfill, Springer Verlag, Heidelberg, 371-398 (1988)
- Freundlich, H.: Colloid and capillary chemistry. London, 883 S. (1926)
- Gapon, J.N.: Specific surface area of soil humus. Kolloid Z. 9, 329-334 (1947)
- Gehrke, R.: Anwendung von Kalk in kommunalen Kläranlagen. Korrespondenz Abwasser 25 (11), S. 375-389 (1978)
- Gerschler, L. J.: Neue Entwicklungen bei der Verfestigung von Sonderabfällen. Müll und Abfall 7, S.307-319 (1988)
- Gibbs, J.W.: On the equilibrium of heterogeneous substances. Trans. Conn. Acad. 3, 108-248 und 343-524 (1878)
- Götz, R.: Chemismus der dioxinhaltigen Sickeröle der Deponie Georgswerder/Hamburg. Müll und Abfall 1, S. 2-8 (1986)
- Green, R.E.: Pesticide clay water interactions. In: Guenzi, W.D. (Hrsg.): Pesticides in soil and water. Soil Sci. Soc. Amer. Inc., Publ., Madison, Wisconsin, S.3-37 (1974)
- Greenland, D.J.: Interactions between clays and organic compounds in soils, Part I: Mechanisms of interaction between clays and defined organic compounds. Soil Fert. 28,415-425 (1965)
- Hahn, J.: Behandlung und Lagerung von Abfällen. Mitt. Inst. Grundbau Bodenmech., T.U. Braunschweig 20 (1985)
- Ham, R., Andeson, M.A., Stegmann, R., Stanforth, R.: Background Study on the Development of a Standart Leaching Test. EPA 600/2-79-109 (1979)
- Hamaker, J.W., Thompson, J.M.: Adsorption. In: Goring, C.A.I., Hamaker, J.W. (Hrsg.): Organic chemicals in the soil environment, Vol I. Marcel Dekker, New York, S. 49- 143 (1972)
- Hance, R.J.: The adsorption of urea and some of its derivatives by a variety of soils. Weed Res. 5, 98-107 (1969)
- Hansch, C., Leo, A.J.: Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology.- New York (Wiley) (1979)
- Haque, R.: Role of adsorption in studying the dynamics of pesticides in a soil environment. In: Haque, R., Freed, V.H. (Hrsg.): Environmental dynamics of pesticides. Plenum Press, New York, London, S. 97-114 (1975)
- Hassett, J.J., Bauwart, W.L., Wood, S.G., Means, J.C.: Sorption of -Naphthol: Implications concerning the limits of hydrophobic sorption. Soil Sci. Soc. Amer., J. 45, 38-42 (1981)

- Haug, Th.: Sediment-Wasser-Gleichgewichte. Versuche zum Sorptionsverhalten flüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe. Dipl. Arbeit, Fachhochschule Hamburg, Hamburg, 70 S. (1985)
- Hayes, M.H.B., Pick, M.E., Toms, B.A.: Interactions between clay minerals and bipyridylum herbicides. Residue Rev. 57,1-25 (1975)
- Heide, G., Werner, H.: Verfahren zur schadlosen Deponierung von sulfathaltigen Kraftwerksaschen im rheinischen Braunkohlenrevier. Braunkohle 33, 7-11 (1981)
- Heinze, E.: Versuche zum Wanderungsverhalten organischer Umweltchemikalien an verschiedenen Dichtwandmischungen. Dipl.-Arbeit Fachhochschule Hamburg, Hamburg, 108 S. (1985)
- Hespe, E.D.: Leach Testing of Immobilized radioactive Waste Solids; Atomic Energy Rev.9, No.1, 195-207 (1986)
- Hettche, H.O.: Zur Frage der Auswirkungen von Bitumen und seinen Dämpfen auf die Gesundheit des Menschen. Städtehygiene, Heft 4/1963, S. 783-784 (1963)
- Hoffmann, H., Ulbricht, W.: Physikalische Chemie der Tenside. In: Stache, H. (Hrsg.): Tensidtaschenbuch. Carl Hanser Verlag. München, Wien, S. 1-68 (1982)
- Holcomb, W.F.: An overview on the available methods of solidification for radioactive wastes. In: Pojasek, R.B. (Hrsg.): Toxic and hazardous waste disposal. Vol. 23-64, Ann Arbor Science. Ann Arbor, (1979)
- Holl, A., Rüttgers, G.: Bitumenemulsion für den Straßenbau. Bitumen, Heft 2/1985, S. 55-62 (1985)
- Hon Nami, H., Hanya, T.: Jap. J. Limnol. 41, 1 (1980) (Zit. n. Matthijs & de Henau [1985])
- Huang, P.M.: Adsorption processes in soil.- In: Hutzinger, O. (Hrsg.): Handbook of environmental chemistry, Vol 2 Part A: Reactions and processes. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, S.47-59 (1980)
- Huang, P.M., Liao, C.S.: Adsorption of pesticides by clay minerals. J. Sanit. Eng. Dev., ASCE 96, 1057-1078 (1970)
- Hünert, R.: Entwicklung von Verfahren zur Beurteilung des Deponieverhaltens; Dissertation Universität Paderborn (1986)
- Israelachvili, J.N., Ninham, B.W.: Intermolecular forces -the long and the short of it. J. Colloid Interface Sci. 58,14-25 (1977)
- Jackson, D.R., Garrett, B.C., Bishop, T.A.: Comparison of batch and column methods for assessing leachability of hazardous waste. Environ. Sci. Technol. 18, 668-679 (1984)

- Kalb, G.W., Curry, R.B.: Determination of surface area by surfactant adsorption in aqueous suspension. I. Dodecylamine hydrochloride. *Clays Clay Minerals* 17, 47-57 (1969)
- Karickhoff, S.M.: Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments. *J. Environ. Qual.* 7, 246-252 (1980)
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A.: Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments.- *Water Resources Res.* 13: 241-248 (1979)
- Kawohl, W.J.: Geschäumtes Bitumen im Straßenbau Australiens. *Bitumen*, Heft 3/1977, S. 3-7 (1977)
- Kenaga, E.E., Goring, C.A.I. (1979): Relationship between water and solubility, soil sorption, octanol-water partitioning and bio-concentration of chemicals in biota.- 3rd Symp. Aquatic Toxicology, New Orleans, 17.-18. Okt. 1978 Philadelphia, (ASTM Publ.)
- Khan, S.U.: Humic substances reactions involving bipyridylum herbicides in soil and aquatic environments. *Residue Rev.* 52, 1-26 (1974)
- Khorasani, R., Förstner, U., Calmano, W., Gottschalk, F.: Verfestigung von Baggergut sowie Untersuchung von Verfestigungsprodukten mit mineralogischen, chemischen und bauphysikalischen Methoden. *Ber. Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, TU Hamburg-Harburg Nr. 4*, 132 S. (1989)
- Knotik, K., Winkelhofer, W.: Immobilization of toxic waste by embedding into bitumen. Report OEFZS-4277, CH-331/84, 20 S. (1984)
- Kolb, H.K.: Die Beurteilung von polymermodifizierten Bitumen und polymermodifiziertem Asphalt im Laboratorium. Dissertation TH Darmstadt (1984)
- Lambert, S.M.: Omega ( $\hat{U}$ ), a useful index of soil sorption equilibria. *J. Agric. Food Chem.* 16, 340-343 (1968)
- Lambert, S.: Functional relationship between sorption in soil and chemical structure. *J. Agric. Food Chem.* 15, 572-576 (1967)
- Lambert, S.M.: The influence of soil moisture on herbicidal response. *Weeds* 14, 273-275 (1966)
- Lambert, S.M., Porter, E.P., Schieferstein, H.: Movement and sorption of chemicals applied to the soil. *Weeds* 13, 185-190 (1965)
- Langmuir, I.: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* 40, 1361-1402 (1918)
- Leo, A.J., Hansch, C., Elkins, D.: Partition coefficients and their uses.- *Chem. Rev.* 71: 525-616 (1971)

- Loll, U.: Messung der Laborflügelscherfestigkeit als EG-Standard oder Referenzmethode zur Bestimmung der Deponiefähigkeit entwässerter Schlämme. in: Loll, U. (Hrsg.), Recycling von Klärschlämmen, Berlin, 185-192 (1989).
- London, F.: Theory and system of molecular forces. Z. phys. Chem. 63, 245 (1930)
- Lowenbach, W.: Compilation and evaluation of leaching test methods; EPA-600/2-78-095 (1978)
- Mackay, D., Powers, B.: Sorption of hydrophobic chemicals from water: A hypothesis for the mechanism of the particle concentration effect. Chemosphere, 16, 745-757 (1987)
- Marshall, C.E.: The physical chemistry and mineralogy of soils, Vol I: Soil materials. Wiley, New York, London, Sidney, (1964)
- Materials Characterization Center (MCC): MCC-1P static leach test method, MRB0326 (1983)
- Matthijs, E., de Henau, H.: Adsorption and desorption of LAS.- The adsorption and desorption of linear alkylbenzenesulfonate on river sediments. Tenside Detergents 22, 299- 304 (1985)
- Mattus, A.J., Kaczmarzky, M.M., Cofer, C.K.: Leaching and comprehensive, regulatory performance testing of an extruded bitumen fixation medium containing a surrogate, sodium nitrate based, low-level Waste at the oak Ridge National Laboratory, in: Coté, P., Gilliam, M. (Hrsg.), Hazardous and industrial solid waste testing, ASTM STP 1033, 28-39 (1989)
- McLellan, J.E. & Cote, D.L.: Guide for the selection of leaching tests; Abstract presented before the Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society, Dallas, Texas, 4-9 April 1989, 168-171
- Mill, T. (1980): Data needed to predict the environmental fate of organic chemicals.- In: Haque, R. (ed.): Dynamics, exposure and hazard assessment of toxic chemicals.: 297- 322; Ann Arbor Sci. Publ. (Ann Arbor)
- Möller, U., Kassner, W., Loll, U., Otte-Witte, R.: Neudefinition der Deponiefähigkeit von Klärschlamm. Korrespondenz Abwasser 31 (11), S. 928-933 (1984)
- Mortland, M.M.: Clay organic complexes and interactions. Adv. Agron. 22, 75-117 (1970)
- Mukerjee, P., Mysels, K.J.: Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems. Nat. Bur. Stand., NSRDS-NBS 36 (1971)
- Neumann, H.J., Kaschani, D.T.: Bestimmung und Gehalt von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Bitumen. Wasser Luft Betrieb 21, Nr. 12 (1977)

- Neumann, H.-J.: Bitumen und seine Anwendung. Kontakt und Studium Bauwesen, Band 63. Expert-Verlag (1985)
- Neumann, H.-J.: Erdöl und Kohle Erdgas Petrochemie, Band 34, S. 336 (1981) ref. CLB Chemie für Labor und Betrieb, Band 33, Heft 2, S. 73 (1982)
- Nikiforov, A.S., Zakharova, K.P., Zhikharev, M.I., Sobolev, I.A., Khomchik, L.M., Davidov, V.I.: Bituminization of low- and medium-level liquid wastes. Radiact. Waste Manage., Proc. Int. Conf. 1983, Band 2, S.95-108. IAEA Wien (1984) (Russisch)
- Nun, N.: Mineralogische Untersuchungen zur Verfestigung von Rot-schlamm-Kalk-Gemischen. Diss. Univ. Hamburg, Hamburg (1984)
- Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD): Test guideline for adsorption/desorption. Determination of the A 79.38 D/A 79.76 D, USA, CDN, B, USA (1979)
- Piciulo, P.L., Shea, C.E., Barletta, R.E.: Biodegradation of solidified low-level waste streams. Report BNL-NUREG-51868, 44 S. (1985)
- Pierce, R.H.jr., Olney, C.E., Felbeck, G.T.jr.: pp'DDT sorption to suspended particular matter in sea water. Geochim. Cosmochim. Acta 38, 1061-1073 (1974)
- Poon, C.S., Peters, C.J., Perry, R., Knight, C.P.V.: Assessing the leaching characteristics of stabilized toxic waste by use of thin layer chromatography. Environ. Technol. Letters 5, 1-6 (1984)
- Poon, C.S., Clark, A.J., Peters, C.J., Perry, R.: Mechanismus of metal fixation and leaching by cement based fixation processes, Waste Manag. Res. 3, 127-142 (1985)
- Rademacher, B., Knösel, D.: Bericht zur Frage der Pflanzenschädlichkeit von Bitumen, insbesondere seiner Dämpfe und Aerosole. Der Straßenbau, Heft 12/1963, S. 783-784 (1963)
- Rahimian, I., Zenke, G.: Zum Verhalten organischer Lösemittel gegenüber Bitumen. Bitumen, Heft 1/1986, S. 2-8 (1986)
- Rammler, E., v.Alberti, H.-J.: Technologie und Chemie der Braunkohleverwertung. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 624 S. (1962)
- Rippen, G. et al.: Screening of the Adsorption Behavior of New Chemicals: Natural Soils and Model Adsorbents.- Ecotox. Environ. Safety 6: 236-245 (1982)
- Rupprecht, H.: Sorption von Tensiden an Festkörperoberflächen und ihre Bedeutung im Bereich der Arzneiformen. Progr. Colloid Polymer Sci. 65, 29-44 (1978)
- Sachs, L.: Angewandte Statistik.- 4. Aufl., 546 S., Berlin, Heidelberg, New York (1974)

Scheunert, I., Korte, F.: Comparative laboratory and outdoor studies on the behavior of  $^{14}\text{C}$ -labelled chlorinated benzenes in soil. In: Assink, J.W., Van den Brink, W.J. (Hrsg.) Contaminated soil, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 141-143 (1986)

Schoer, J., Förstner, U.: Abschätzung der Langzeitbelastung von Grundwasser durch die Ablagerung metallhaltiger Feststoffe. Vom Wasser 69: 23-32 (1987)

Schwarzenbach, R.P., Westall, J.: Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies.- Environ. Sci. Technol.15: 1360-1367 (1981)

Shin, Y.O., Chodan, J.J., Wolcott, A.R.: Adsorption of DDT by soils, soil fractions and biological methods. J. Agric. Food Chem. 18, 1129-1133 (1970)

Smith, J.H., Bomberger, D.C.: unpublished data, 1979 (zitiert nach Mill, 1980)

Somasundaram, P., Agar, G.E.: The zero point of charge of calcite. J, Colloid Interface Sci. 24, 433-438 (1967)

Srinivasan, K.R., Fogler, H.S.: Removal of trace levels of 2,3,7,8,-TCDD from industrial waters by sorption on clay based sorbents.- Part I: Preparation and characterization of clay based sorbents. Am Chem. Soc., Div Environ. Chem. 25,90-94 (1985a)

Srinivasan, K.R., Fogler, H.S.: Part II: Binding of OCDD to clay based sorbents. Am. Chem. Soc., Div Environ. Chem. 25, 95-98 (1985b)

Staab, H.A.: Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim, 760 S. (1975)

Stauffer, T.B., Wickmann, D.C., Macintyre, W.G., Burris, D.R.: Grenzen des  $K_{oc}$ -Konzepts Folgerungen aus der Sorption von 1-Methylnaphthalen durch organisch beschichtete Mineralien. In: Wolf, K., Van den Brink, W.J., Colon, F.J. (Hrsg.): Altlastensanierung '88, 1, 115-118 (1988)

Stegmann, R.: Dokumentation und kritische Bewertung von Auslaugtests. UBA Forschungsbericht Nr. 10305019/02 (1979)

Stevenson, F.J.: Organic matter reactions involving herbicides in soil. J. Environ. Qual. 1, 333-343 (1972)

Stuchlik, S., Brzobohaty, J.: Solidification of radioactive waste by bituminous technology. II. Experimental bituminization unit of Riche Brno. Jad. Energ. Band 31, S. 290-293 (1985) (Tschechisch)

Stumm, W., Morgan, J.J.: Aquatic chemistry. Wiley & sons, New York, 780 S. (1970)

- Subramanian, R.V., Mahaligam, R.: Immobilization of hazardous residuals by polyester encapsulation. In: Pojasek, R.B. (Hrsg.): Toxic and hazardous waste disposal, Vol. 1, 247-296, Ann Arbor Science, Ann Arbor (1979)
- Tauber, C.: Spurenelemente in Flugaschen. Verlag TÜV Rheinland GmbH, Köln (1988)
- Tessier, A., Campbell, P.J.C., Bisson, M.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51, 884-851 (1979)
- Thies, A.: Verfestigung von Sonderabfällen. Diplomarbeit aus dem Gebiet der Siedlungswasserwirtschaft, Braunschweig, 213 S. (1986)
- Thompson, D.W., Malone, P.G., Jones, L.W.: Survey of available stabilization technology. In: Pojasek, R.B. (Hrsg.): Toxic and hazardous waste disposal, Vol. 9- 22, Ann Arbor Science, Ann Arbor (1979)
- Tittlebaum, M.E., Seals, R.K., Cartledge, F.K. & Engels, S.: State of the art on stabilization of hazardous organic liquid wastes and sludges.- Critical Rev. in Environ. Control 15/2, 179-211 (1985)
- Tucker, B.V., Pack, D.E., Ospenson, J.N.: Adsorption of bipyridium herbicides in soil. J. Agric. Food Chem. 15, 1005-1008 (1967)
- Unger, S.L., Telles, R.W., Lubowitz, H.R.: Surface encapsulation process for stabilizing intractable contaminants. 4<sup>th</sup> Intern. Hazardous Waste Conf., Atlanta, 3. -6. Mai 1987, Abstracts S. 13. ASTM. Philadelphia (1987)
- US EPA: Guide to the disposal of chemically stabilized and solidified waste, EPA SW-872, Cincinnati (1982)
- US EPA: Handbook for stabilization/solidification of hazardous waste, EPA/540/2-86/001, Cincinnati (1986)
- US EPA: Physical properties and leach testing of solidified/ stabilized industrial waste; EPA-600/2-82-099 (1982a)
- Valkiainen, M., Vuorinen, U.: Properties of bituminous products from the Olkiluoto power plant. Proc. Int. Seminar Radioactive Waste Products, Jülich, S.399-413. Kernforschungsanlage Jülich (1985)
- van der Sloot, H.A., de Groot, G.J.: Mobility of trace elements derived from combustion residues and products containing these residues in soil and groundwater; Report for the period 1.7.1986 to 31.12.1987, Commission of the European Communities, Directorate-General for Science, Research and Development XII/E-6, Contract Nr. EN3F-0032 (NL) (1988)

van der Sloot, H.A., Wijkstra, J.: Short and long term-effects in the leaching of trace elements from stabilized waste products, Proc. 5th Int. Ocean Disposal Symposium, Corvallis, Oregon (U.S.A.), 10-14 Sept.(1984)

van der Sloot, H.A., Wijkstra, J., de Groot, G.J.: Schadstoffdiffusion in Sedimenten, Böden und Abfällen; In: Wolf, K., van den Brink, W.J. & Colon, F.J. (Hrsg.): Altlastensanierung 88, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 69-73 (1988)

van der Sloot, H.A., de Groot, G.J., Wijkstra, J.: Leaching characteristics of construction materials and stabilization products containing waste materials. 4th Int. Hazardous Waste Symposium on Environmental Aspects of Stabilization/Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes, Atlanta (U.S.A.), May (1987)

van der Sloot, H.A., Piepers, O., Kok, A.: A standard leaching test for combustion residues. Studiegroup Ontwikkeling Standaard Uitlogtesten Verbrandingsresiduen, Petten, Nederlande, BEOP-25. Englische Übersetzung durch Shell Laboratorien, Amsterdam (1984)

van der Sloot, H.A., de Groot, G.J., Eggenkamp, H.G.M., Tielen, J.A.L.W., Wijkstra, J.: Versatile method for the measurement of the trace element mobilities in waste materials, soils and bottom-sediments; Stichting Energie-onderzoek Centrum, Petten, Nederlande, ECN-87-085 (1987)

Vick, W.H., Ellis, W.D., Sanning, D.E., Opatken, E.J.: Physical stabilization techniques for mitigation of environmental pollution from Dioxin contaminated soils. J. Hazard. Materials, Band 18, S. 189-206 (1988)

Voice, T.C., Weber, W.J.: Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soil and suspended solids. Water Res. 17, 1433-1441 (1983)

Voice, T.C., Rice, C.P., Weber, W.J.Jr.: Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. Environ. Sci. Technol., 17, 513-518 (1983)

Walker, A., Crawford, D.V.: The role of organic matter in adsorption of the triazine herbicides by soils. Proc. 2nd. Symp. IAEA: Isotopes and radiation in soil organic matter Studies. IAEA, Wien, (1968)

Ward, T.M., Upchurch, R.P.: Role of the amino group in adsorption mechanisms.- J. Agric. Food Chem. 13: 334-338 (1965)

Weber, J.B.: Interaction of organic pesticides with particulate matter in aquatic and soil systems. In: Gould, R.F. (Hrsg.): Fate of organic pesticides in the aquatic environment. Amer. Chem. Soc., Washington, DC, S.55-120 (1972)

- Weed, S.B., Weber, J.B.: Pesticide organic matter interactions. In: Guenzi, W.D. (Hrsg.): Pesticides in soil and water. Soil Sci. Soc. Amer. Inc., Publ., Madison, Wisconsin, S. 39-66 (1974)
- Weiss, A.: Organic derivatives of clay minerals, zeolites, and related minerals. In: Eglinton, G., Murphy, M.T.J. (Hrsg.): Organic geochemistry. Springer Verlag, Berlin, S. 737-781 (1969)
- Wershaw, R.L., Burcar, P.J., Goldberg, M.C.: Interactions of pesticides with natural organic material.- Environ. Sci. Technol. 3, 271-278 (1969)
- Westsik, J.H. jr., Buschbom, R.L., Divine, J.R., Harvey, C.O., Lokken, R.O.: Characterization of cement and bitumen waste forms containing simulated low-level waste incinerator ash. Battelle Pac. Northwest Lab., Richland, WA, Report PNL-5153, 97 S. (1984)
- White, J.L.: Clay pesticides interactions.- In: Kaufman, D.D. et al. (ed.): Bound and conjugated pesticide residues, ACS Symp. Ser. 1., 208-218 (1976)
- Wiedemann, U.: Verfahren zur Verfestigung von Sonderabfällen und Stabilisierung von verunreinigten Böden - Stand der Erkenntnisse und Anwendungsmöglichkeiten. UBA Berichte 1/82, Erich Schmidt Verlag GmbH Berlin, 149 S. (1982)
- Wienberg, R., Heinze, E.: Spread of organic contaminants in remedial construction materials as effected by dissolving agents and surfactants. In: Lester, J.N., Perry, R., Sterritt, R.M. (Hrsg.): Proc. Int. Conf. on Chemicals in the Environment, Lisboa, 1.-3. Juli 1986, Selper Ltd., London, S. 733-744 (1986)
- Wienberg, R., Heinze, E., Förstner, U.: Experiments on specific retardation of some organic contaminants by slurry trench materials. In: Assink, J.W., van den Brink, J.W. (Hrsg.): Contaminated soil. Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, S. 849-857 (1985)
- Wienberg, R., Förstner, U., Haug, Th., Kienz, W.: Sediment- Wasser Gleichgewichte. Verhalten flüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe und der Dichlorbenzole an Gewässersedimenten. Schriftenreihe des Arbeitsbereiches Umweltschutztechnik der TU Hamburg Harburg, 1, 113 S., Hamburg (1987)
- Wiles, C.C.: A review of solidification/stabilization technology, J. Hazard. Mater. 14, 5-21 (1987)
- Wilken, R.D., Wirth, H.: The adsorption of hexachlorobenzene (HCB) on naturally occurring adsorbents in water. 1st Intern. Symp. Hexachlorobenzene, Lyon, 24.-28 Juni 1985, 14 S. (1985)
- Wirth, H.: Zur Sorption von <sup>14</sup>C-markierten Hexachlorocyclohexan (Lindan) im ng/l- Bereich an geogenen Sorbenten. Dissertation Universität Hamburg, Hamburg, 135 S. (1985)

Wolfrum, E.: Physikalische und chemische Kenndaten von Kohlenstäuben und deren Bestimmungsmethoden. Braunkohle, Band 35, S. 299-303 (1983)

Yaron, B., Saltzman, S.: Soil parathion surface interactions. Residue Rev. 69, 1-34 (1979)

Ziechmann, W.: Huminstoffe. Verlag Chemie, Weinheim 408 S. (1980)

#### Zitierte Normen und Richtlinien:

DIN 1045: Beton und Stahlbeton, Bemessung und Ausführung, Juli 1988

DIN 1048: Teil 2, Prüfverfahren für Beton, Druckfestigkeit von Festbeton, Februar 1976

DIN 1164: Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement, Begriffe, Bestandteile, Anforderungen, Lieferung, Dezember 1986

DIN 4096: Baugrund, Flügelsondierung, Mai 1980

DIN 18127: Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte: Procterversuch, Mai 1987

DIN 18136: Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte: Bestimmung der einaxialen Druckfestigkeit, März 1987

DIN 38414 Teil 4: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4); Ausgabe 1984.

DIN 51067, Teil 1 und 2: Bestimmung der Druckfestigkeit bei Raumtemperatur (KDF) an feuerfesten Werkstoffen mit einer Gesamtporosität bis 45 % (Teil 1) und über 45% (Teil 2)

DIN 52000: Bitumen und Steinkohlenteerpech, Prüfung der Bindemittel, Juni 1989.

DIN 52010: Prüfung von Bitumen, Bestimmung der Nadelpenetration, Dezember 1983.

DIN 52044: Prüfung von Bitumen, Bestimmung der Ladungsart von Bitumenteilchen, Dezember 1982.

DIN 55946 T1 und T2: Bitumen und Steinkohlenteerpech, Begriffe, Dezember 1983.

LAGA Richtlinie EW/77: Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Beseitigung von Abfällen. Bestimmung der Eluierbarkeit von festen und schlammigen Abfällen mit Wasser (1977).