

Immobilisierung organischer Schadstoffe aus Deponien mit Braunkohlenstäuben und Bitumen - Eine Übersicht -

Reinhard Wienberg, Ulrich Förstner

Nach der neuen TA Abfall hat die Behandlung von Abfällen so zu erfolgen, daß schädliche und gefährliche Inhaltsstoffe in den Abfällen durch Verbrennung oder chemisch-physikalische Behandlung zerstört, umgewandelt, abgetrennt, konzentriert und soweit wie möglich immobilisiert werden, so daß möglichst geringe Mengen an Abfällen entstehen, die, soweit nicht anders verwertbar, ohne Beeinträchtigung des Wohls der Allgemeinheit abgelagert werden können (1). Dieser Grundsatz stellt für die Behandlung von solchen Abfällen, wie sie bei der Sanierung von Altdeponien anfallen eine besondere Herausforderung dar: extrem heterogene Zusammensetzung, häufig hohe bis höchste Toxizität und sehr große Mengen der Abfälle einerseits und fehlende oder unzureichende Kapazitäten und Technologien für ihre endgültige Beseitigung andererseits erfordern die Entwicklung und Erforschung auch von Zwischenlösungen, die langfristig durch eine endgültige z.B. thermische Behandlung abzulösen wären. Dies gilt im besonderen Maße für altlastenbürtige organische Abfälle; deren Verfestigung mit Braunkohlenstäuben und Bitumen stellt u.E eine derartige Zwischenlösung dar.

1. Ziel der Immobilisierung/Verfestigung

Die Begriffe Verfestigung, Konditionierung, Stabilisierung, Einbindung, Fixierung, Immobilisierung werden vielfach mit verschiedenen Inhalten, zum Teil aber auch synonym verwandt. Ohne im weiteren differenzieren zu wollen, ist folgendes Gegenstand dieser Arbeit:

- Flüssige bis pastöse und ungenügend tragfähige Abfälle werden in eine Form gebracht, die ein Austreten von Abfallflüssigkeit verhindert und auf Grund der veränderten mechanischen Eigenschaften, vor allem der Festigkeit, eine oberirdische Ablagerung zuläßt.
- Durch die Maßnahme wird die Durchlässigkeit des behandelten Abfalls so verringert, daß der Austrag von Schadstoffen mit Sickerwasser schon allein auf Grund der mechanischen Einbindung der Schadkomponente auf ein akzeptiertes Maß minimiert wird.
- Darüber hinaus wird angestrebt, auch die chemischen Bindungsformen der im Abfall enthaltenen Schadstoffe auf Dauer so zu verändern, daß die Lösungsgleichgewichte möglichst weit auf der feststoffgebundenen Seite liegen.

Die Anforderungen, die an die Art der Schadstoffbindung zu stellen sind, werden auf der Abfallseite bestimmt von den ökotoxikologischen Eigenschaften der Schadstoffe und deren Mobilität in den verschiedenen Teilen der Umwelt. Die Art der Verfestigung gibt vor, mit welchen mechanischen, physikalischen und chemischen Mechanismen der Schadstoffbindung gerechnet werden kann. Das Ziel der Verfestigung definiert schließlich das qualitative und quantitative Ausmaß der Emissionen, die kurz-

oder langfristig toleriert werden können (2). Eine derartige dreidimensionale (Ziel/Verfahren/Abfalleigenschaft) Beurteilungsmatrix macht mit ihrer Vielzahl möglicher Kombinationen deutlich, daß ebenfalls nur eine Vielzahl von angepaßten Lösungen für spezifische Abfälle denkbar ist.

2. Kohlige und bitumenhaltige Materialien

2.1. Struktur und Eigenschaften von Braunkohlen

Rohbraunkohle bzw. ihre Veredelungsprodukte lassen sich folgendermaßen charakterisieren (3):

- 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 Kohleveredlungsbetrieben zerkleinert und der Wassergehalt in dampfbeheizten Röhrentrocknern auf ca. 15 % herabgesetzt. Die Korngröße beträgt 0-6 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 Drehrohrofen der Zement- und Kalkindustrie eingesetzt. Der Braunkohlestaub hat eine Körnung von 0-0,3 mm und einen Wassergehalt von ca. 10 %.

- Braunkohlenkoks 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 0-4 mm an, durch Mahlen und Siebung erhält man die Fraktion Feinstkoks mit einer Korngröße von 0-1,5 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 (4) sind aus der Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1: Ergebnisse der Elementaranalyse für verschiedene Braunkohleprodukte in Gew.% nach Produzentenangaben und mittlere Elementgehalte für Huminstoffe (\pm prozentualer Schwankung) nach (4)

| Braunkohlesorte | C | H | O | N | S | H ₂ O |
|-------------------|-------------|-------------|------------|---------------|------|------------------|
| Feinstkoks | 87,0 | 0,7 | 2,1 | 0,6 | 0,45 | 1,0 |
| Braunkohlenstaub | 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. | - |

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 (5).

Der Gehalt an gebundenem Sauerstoff wasser- und aschreifer 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 Kohlegerüsts, wobei vorwiegend Kohlenmonoxid und Kohlendioxid freigesetzt werden. Darüber hinaus werden während der Oxidation geringe Mengen Wasserstoff gebildet, die mit der Kohle unter CO₂-Abspaltung reagieren können (6). Nach Entfernung des Bitumens und der mineralischen Bestandteile verbleibt ein Extraktionsrück-

stand, 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 (4). Nach der Löslichkeit in Alkalien unterteilt man sie in Huminsäuren (leicht löslich), Huminsäureanhydride (schwer löslich) und Humine (unlöslich). Huminsäuren sind Verbindungen, die als Oxiycarbonsäuren 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 Alkaliumhumate sind in Wasser löslich, dagegen sind die in größeren Mengen in den Kohlen vorkommenden Erdalkali-, Aluminium- und Eisenhumate in Wasser unlöslich (5).

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 (4). Für eine Braunkohlen-"Idealhuminsäure" mit Molekulargewicht von 1400 nennen (5) die in der Tabelle 2 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 2: Funktionelle Gruppen in einem Huminsäuremolekül. Molekulargewicht etwa 1400 (Idealhuminsäure nach Fuchs). Aus (5):

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

2.2. Bitumen

Die Definitionen im Bereich der bituminösen Stoffe sind in DIN 55946 (7) festgelegt:

- Bitumen sind die bei der schonenden Aufarbeitung von Erdölen gewonnenen dunkelfarbigem, halbfesten bis

springharten, schmelzbaren, hochmolekularen Kohlenwasserstoffgemische und die in Schwefelkohlenstoff löslichen Anteile der Naturasphalte.

- Asphalte sind Gemische von Bitumen und Mineralstoffen, z.B. Asphaltbeton, Gußasphalt und Asphaltmastix; Naturasphalte sind natürlich vorkommende Gemische von Bitumen und Mineralstoffen.
- Teere sind dagegen durch zersetzende thermische Behandlung organischer Naturstoffe gewonnene flüssige bis halb feste Erzeugnisse, z.B. Steinkohlenteer und Holzteer.
- Peche sind die Rückstände von der Destillation der Teere.

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 (Maltene) in stabiler Verteilung vorliegt. Die Asphaltene sind keine einheitliche Stoffgruppe; sie sind die höhermolekularen Anteile im Bitumen und lassen sich durch geeignete Lösungsmittel ausfällen (7). Die Asphaltene und die 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 (8). Die Kolloide reichern sich an Grenzflächen Wasser-Öl unter irreversibler Zerstörung ihrer Micellstruktur als Grenzflächenhäutchen an.

Die Eigenschaften dieser Kolloidsysteme folgen weniger aus ihrer Zusammensetzung aus einzelnen Stoffen als vielmehr überwiegend aus ihrer Struktur (9). 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 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 (10).

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 nicht-ionogenen Komplexen zusammen (9). 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.

2.2.1. Bitumen-Emulsionen

Wäßrige Bitumen-Emulsionen haben einen 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 Einarbeitung 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 (11):

- 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 verschiedenartigen 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.

2.2.2. Polymermodifizierte Bitumen

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 (12). 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 (13).

Mit Bitumen verträglich sind hauptsächlich gesättigte und ungesättigte (d.h. doppelbindungshaltige) Kohlenwasserstoffpolymere und Copolymere (12). 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.

2.2.3. Geschäumtes Bitumen

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 (14). Diese Eigenschaften des heißen Schaums ermöglichen es, die feuchten, kalten Oberflächen von Zuschlagstoffen - insbesondere den Feinstoffanteil - zu umhüllen (15). Eine Schaumbildungstemperatur von 163°C und ein zugesetzter Wasseranteil von 2 Gew.% ergaben ein optimales Schaumvolumen und günstige Halbwertzeiten.

2.2.4. Einfluß von Lösungsmitteln

Bei vergleichenden Modelluntersuchungen mit 75 industriellen organischen Lösungsmitteln gegenüber zwei

unterschiedlichen Bitumen ließen sich alle eindeutig als "Löser", "Nicht-Löser" oder "partielle Löser" klassifizieren (16). 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 Naphthenaromaten 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 Löseineigung. Alle Nichtlöser der Gruppe "C 2" enthalten stärker polare O-Funktionsgruppen bei nur geringen Molmassen".

Prognosen für weitere Lösungsmittel ergeben sich nach (16) auf der Basis physikochemischer Daten. Das Lösevermögen einfacher Kohlenwasserstoffverbindungen wie der n-Alkane gegenüber Bitumen wird beträchtlich erhöht durch Ringschlüsse der -CH₂-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, -NO₂ und C=N.

2.2.5. Alterung von Bitumen

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 (17). 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.

2.2.6. Umweltbeeinflussung und Sicherheitsmaßnahmen

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 (18).

In einer auf chemischen, biologischen und statistische Befunden basierenden Studie wurden keine Hinweise auf cancerogene Stoffe in dem durch schonende Destillation hergestellten Bitumen gefunden (19). Auch neuere Arbeiten, (z.B. 20) 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 (21). Der natürliche Gehalt des Grundwassers an diesen Stoffen liegt beträchtlich höher. Die Vermutung, Bitumen könnten auch kanzerogene aromatische Amine enthalten, hat sich nicht bestätigt (9). 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.

3. Praktische Anwendungen, insbesondere Bitumenverfestigungen

Die Immobilisierung und Verfestigung von Abfällen mit kohligem oder bitumenhaltigen Bindemitteln 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.

Ein erstes Beispiel zeigt die Möglichkeit, Bitumen als Abdichtung gegen Gasemissionen einzusetzen (22). Bei der Extraktion von Uran-Erzen fallen große Mengen von Abfallprodukten an, die Radium-226 mit einer Halbwertszeit von 1620 Jahren enthalten. Die US-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 von hochprozentiger kationischer Bitumenemulsion hergestellt. Solche Asphaltmatten hatten einen sehr hohen Bitumengehalt (18 bis 20 %), keine Hohlräume und waren 5 bis 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 (23).

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 (24). 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 (25). 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 (26). 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 Bitumenverfestigten 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 (27). 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 Druckfe-

stigkeit 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°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 co-metabolische Prozesse zurückzuführen ist. Weder bei dem Bitumen- noch Zementprodukt erfolgte eine Korrosion oder ein Abbau von potentiellen Behältermaterialien wie z.B. Stahl, Polyäthylen 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-Test gearbeitet. Ersterer ähnelt dem deutschen DEV S4-Test; das zerkleinerte Material wird allerdings nicht mit entionisiertem Wasser, sondern mit einer Essigsäure/Acetat-Pufferlösung eluiert. Beim ANS.16-Test werden integrale Probenkörper nach einem vorgegebenen Zeitschema mehrfach eluiert. Die Ergebnisse zeigen, daß sich selbst so problematische Abfälle wie Nitratsalze mit Bitumen zu ungefährlichen, stabilen Material verfestigen lassen sollen (28).

Das Brookhaven National Laboratorium (29) ging der Frage des biologischen Abbaus von verfestigten Abfällen nach. Dieses Kriterium ist nach der "NRC Technical Position on Waste Form" für die Einstufung von Abfallsubstanzen gefordert. Die Prüfmethode sind in der ASTM G21 für Pilze und in 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 Na_2SO_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 Asphalt-verfestigten Abfällen ließen nur die Borsäurereste einen Pilzaufwuchs zu; dagegen wuchsen auf allen Asphalt-verfestigten Abfallprodukten Bakterien. Eine Reinigung der Oberfläche beeinflusste das Bakterienwachstum nicht und zeigte nur geringe Effekte auf das Pilzwachstum.

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 Fixierung des Dioxins. Weiterhin zeigten die Proben bei Gefrier/Tau- und anschließenden Trocken/Feucht-Behandlungen (jeweils 12 Zyklen) bei zwei von drei Böden vernachlässig-

bare Gewichtsverluste ($< 0,1$ %), beim dritten Boden betrug die Verluste 3,3 %. Im Gegensatz dazu betrug 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, zwischengelagern und schließlich behandeln zu können. Die Kosten werden von ihnen für die Zementbehandlung mit etwa 13-15, für Kalk/Bitumenverfestigung mit etwa 55 \$ pro m^3 Boden geschätzt (30).

4. Verfestigungsversuche mit Braunkohle und Bitumen

Umfangreiche Versuche zur Verfestigung von öligen Substanzen wurden an der TU Hamburg-Harburg durchgeführt. Für die Verfestigung wurden die in Tabelle 3 angegebenen anorganischen und organischen Füllstoffe und Bindemittel sowie deren Kombinationen untersucht. Für die Entwicklung von Verfestigungsverfahren wurde ein "Testabfall" zusammengestellt: 65 Gew. % eines Schmierstoff-Grundöls auf Poly-Ö-Olefin-Basis mit einer dynamischen Viskosität von 42 cP bei 40°C , 5 Gew. % Dichlormethan (DCM), 15 Gew. % Trichlorbenzol (TCB), 5 Gew. % Toluol und 10 Gew. % Wasser. Die Zusammensetzung dieses synthetischen Öl-Wasser-Gemisches orientiert sich an den Ölproben aus einigen Bereichen der Deponie Georgswerder (ehemalige Ölablagerungsbecken).

Tabelle 3: Bei den Verfestigungsversuchen eingesetzte Füllstoffe und Bindemittel

| | |
|--------------------------|---|
| anorganische Füllstoffe | Quarzmehl, Schiefermehl, Bentonit, verschiedene andere Tone, Kreide |
| anorganische Bindemittel | Gips, Weißfeinkalk, Zement, Hochofenmehl, Flugasche, Rotschlamm |
| organische Füllstoffe | Braunkohlenstaub, Rohbraunkohle, Feinkoks, Trockenbraunkohle |
| organische Bindemittel | Trinidad Asphalt (50/50; 60/40), kationische und anionische Bitumenemulsionen |

Die engere Auswahl geeigneter Materialien bzw. ihrer Kombinationen erfolgte sowohl nach deskriptiven Kriterien (Konsistenz, thixotropes Verhalten, Verhalten in Wasser) als auch aufgrund von Ölauspreßversuchen, Laststempel- und Laborflügelsondentests, Auslaugtests in Anlehnung an DEV S4 sowie eines Stripptests zur Flüchtigkeit eingebundener Schadstoffe (31). Weiterhin wurden Sorptions- und Desorptionsversuche mit Hexachlorbenzol als einem hydrophoben organischen Modellschadstoff durchgeführt. In Anlehnung an den amerikanischen Test ANS.16 wurde der diffusive Transport von Einzelkomponenten über die Feststoffoberflächen in das umgebene Wasser bestimmt (3). Schließlich wurden mit Hilfe der

Röntgendiffraktometrie und Elektronenmikroskopie mineralogische Untersuchungen zu Phasenneu- bzw. -umbildungen bei den Verfestigungsvorgängen gemacht. Die Darstellung aktueller Ergebnisse erfolgt ausführlich in (32); Im Rahmen dieser Übersicht sollen folgende Ergebnisse kurz zusammengefaßt werden:

Die getesteten anorganischen Feststoffe brachten allein eingesetzt nur geringen Erfolg: mit Wasser kam es z.B. zur Auftrennung der Phasen. Gute Erfolge ergaben sich dagegen bei organischen Bindemitteln und Füllstoffen, insbesondere bei Naturasphalt und Braunkohlenstaub; die Menge der nötigen Zuschlagstoffe war allerdings beträchtlich (um 75 %). Von über 100 verschiedenen Testmischungen wurde eine herausgesucht, die die beste Öleinbindung bei geringster Zuschlagstoffmenge zeigte. Sie bestand aus 25 % Öl und 75 % Feststoff, von letzterem waren 80 % Trinidad 60/40-Pulver und 20 % Braunkohlenstaub. Die Mischung hatte eine erdähnliche Konsistenz, war krümelig und trocken. Der Ölauspreßversuch verlief negativ, d.h. weniger als 0,1 % des Öls war unter Druck freizusetzen. Messungen mit dem Laststempel ergaben eine Druckfestigkeit von 0,34 N/mm². Als Minimum wird für die Ablagerung stabilisierten Klärschlammes auf Deponien nach (33) 0,04 - 0,05 N/mm² gefordert. Die Flügelscherfestigkeit erreichte 0,04 mm² und übertrifft auch die nach (33) geforderten 0,01 N/mm²; somit erfüllt das Material die Voraussetzungen für eine Deponierung verfestigten Klärschlammes.

Bei der Immobilisierung organischer Spurenstoffe sind verschiedene Arten der Einbindung denkbar, die die Verteilungsgleichgewichte Feststoff/Wasser bei der Auslaugung bestimmen: (Typ 1) Lösungsgleichgewicht zwischen der an die Feststoffe gebundenen Öl- Flüssigphase und dem Wasser; (Typ 2) Sorptionsgleichgewichte Feststoff/Wasser; (Typ 3) Bindungsgleichgewichte Öl und/oder Feststoff einerseits und Wasser andererseits unter Ausbildung verschiedener chemischer Bindungsformen. Das Ziel ist es in jedem Fall, die Gleichgewichte so auf die Seite der Feststoff- bzw. Feststoffgebundenen Ölphase zu verschieben, daß keine oder nur sehr geringe Konzentrationen in der wäßrigen Phase auftreten.

Zur Bestimmung dieser Gleichgewichte wurden in Sorptionsversuchen bekannte Feststoffmengen mit wäßrigen Lösungen der Schadstoffe geschüttelt; jeweils der Anteil, der an dem Feststoff gebunden vorlag und derjenige, der sich in Lösung befand, wurde bestimmt. Die Verhältnis der beiden Fraktionen ist im einfachsten Falle konstant, wobei der Proportionalitätsfaktor K_p als linearer Verteilungskoeffizient bezeichnet wird.

Als Modellschadstoff für einen hydrophoben und äußerst gering wasserlöslichen Schadstoff wurde C-14 markiertes Hexachlorbenzol eingesetzt. In einigen Fällen wurden nach der Sorption bis zu drei konsekutive Desorptionsversuche durchgeführt.

Tabelle 4: Verteilungskoeffizienten Feststoff/Wasser (K_p) für Hexachlorbenzol an verschiedenen für die Verfestigung von Sonderabfällen ge-

prüfte Feststoffphasen (Mittelwerte aus mindestens drei Einzelversuchen)

| Feststoffphasen | K_p | \pm | s |
|---|--------------------------|-----------|---------|
| | Verteilungskoeffizienten | | |
| anorganische Füller | | | |
| Quarz | 2,8 | \pm | 0,6 |
| Kieselgur | 113 | \pm | 6 |
| | 25 | \pm | 3 |
| | 23 | \pm | 5 |
| Schiefermehl* | 5.200 | bis \pm | 12.500 |
| Mergel | 31 | \pm | 7 |
| Kreide | 33 | \pm | 6 |
| Tone | | | |
| kaolinitischer Ton | 88 | \pm | 18 |
| illitischer Ton | 1.320 | \pm | 150 |
| illit. und smectitischer Ton | 990 | \pm | 80 |
| Meliotonit | 35 | \pm | 6 |
| Na-Bentonit | 132 | \pm | 70 |
| Ca-Bentonit | 68 | \pm | 5 |
| Bindemittel anorganische | | | |
| Hochofenzement (HOZ 35) | 29 | \pm | 4 |
| Aquafirm | 36 | \pm | 10 |
| Hochofenmehl | 75 | \pm | 6 |
| Hochofenmehl + Flugasche (50 / 50) | 14.000 | \pm | 3.100 |
| Flugasche* | 6.100 | bis | 15.890 |
| Organische Sorbenten | | | |
| Feinstkoks, gesamt | 36.000 | \pm | 6.000 |
| Feinstkoks | 870.000 | \pm | 220.000 |
| | 9.100 | \pm | 1.300 |
| | 6.000 | \pm | 460 |
| | 5.100 | \pm | 390 |
| Rohbraunkohle | 26.000 | \pm | 7.100 |
| Trockenbraunkohle | 37.400 | \pm | 4.800 |
| Braunkohlenstaub | 80.000 | \pm | 1.5000 |
| Naturasphalte | | | |
| Trinidad 60/40 | 65.000 | \pm | 9.500 |
| Trinidad 50/50 | 22.000 | \pm | 3.000 |
| Organische Verfestigungsmischungen | | | |
| Trinidad 50/50 | 80 % | | |
| Braunkohlenstaub | 20 % | 75 % | |
| Maschinenöl | 65 % | | |
| Trichlorbenzol | 15 % | | |
| Dichlormethan | 5 % | 25 % | |
| Toluol | 5 % | | |
| Wasser | 10 % | | |
| | 73.000 | \pm | 22.000 |

* Sorptionsisotherme nicht linear

Die Ergebnisse zeigen, daß die Verteilungskoeffizienten außerordentlich verschieden sind und von etwa 3 für das äußerst schwach sorptive Quarzmehl bis hinauf zu 870 000 für feinkörnigen Feinstkoks reichen (Tabelle 4). Ganz allgemein sind die rein anorganischen Feststoffe gering sorptiv; dies gilt auch für die aufweitbaren Tone trotz ihrer sehr großen Oberfläche. Ausnahmen machen Schiefermehl und Flugasche, beide mit K_p -Werten um 10^4 . Die verwendete Flugasche enthielt etwa 3 % organischen Kohlenstoff, wahrscheinlich in Form hochsorptiver Kokspartikelchen. Im Gegensatz zu den anorganischen, zeigten die organischen Feststoffe sehr hohe Verteilungskoeffizienten; mit Ausnahme von grobkörnigen Feinstkoks lagen sie über 10^4 . Auch die Verfestigungsmischung unter Verwendung des Versuchs- ölgemisches zeigte diese extrem hohen Sorptivitäten.

Die Versuche mit mehreren aufeinanderfolgenden Desorptionsschritten zeigten z.B. bei Trinidadasphalt und Rohbraunkohle daß die Verteilungskoeffizienten bis zur dritten Desorption um mehr als das fünffache anstiegen. Das gleiche Verhalten zeigte sich auch bei dem Verfestigungsgemisch mit Ölmischung: die Verteilungskoeffizienten stiegen von 73 000 bei der Sorption über 140 000

(1.Desorption), 190 000 (2.Desorption) bis zu 210 000 (3.Desorption) an. Derartige Sorptions/Desorptionsungleichgewichte sind im allgemeinen charakteristisch für die Ausbildung chemischer und nicht nur physisorptiver Bindungsformen.

Zusammenfassend kann aus den Versuchen zur Einbindung von 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 Sorptions-Desorptions Ungleichgewichte Hinweise für eine chemische Bindung (Typ 3) vorliegen.

Literaturhinweise

- (1) Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Entwurf: Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz.- TA Sonderabfall, zitiert nach dem Stand vom 23. Nov. 1988, Punkt 4.1 "Grundsatz"
- (2) Wienberg, R.; Calmano, W.: Grundlagen der Schadstoffbindung bei Verfestigungsverfahren, in: Franziskus, V.; Stegmann, R.; Wolf, K. (Hrsg.): Handbuch Altlastensanierung, 3. Lfg., Teil 5.4.2.0.2, S. 1 - 22 (1989)
- (3) Schweer, C.: Mineralogisch-chemische Untersuchungen zu Stabilisierungs- und Verfestigungsmaßnahmen von organischen Schadstoffen an Feststoffphasen am Beispiel der Mülldeponie Georgswerder. Diplomarbeit, Universität Hamburg, 162 S., (1989)
- (4) Ziechmann, W.: Huminstoffe. Verlag Chemie, Weinheim 408 S. (1980)
- (5) Rammler, E.; v. Alberti, H.-J.: Technologie und Chemie der Braunkohleverwertung. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 624 S. (1962)
- (6) Wolfrum, E.: Physikalische und chemische Kenndaten von Kohlenstäuben und deren Bestimmungsmethoden. Braunkohle, Band 35, S. 299- 303 (1983)
- (7) DIN 55 946. Bituminöse Stoffe. Begriffe. Sept. 1957.- Bitumen und Stoffe aus Bitumen sowie Stoffe aus Steinkohlenteerpech. Bitumen und Stoffe aus Bitumen - Begriffe. Entwurf Febr. 1982.
- (8) Neumann, H.-J.: Bitumen und seine Anwendung. Kontakt und Studium Bauwesen, Band 63. Expert-Verlag (1985)
- (9) 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)
- (10) Brdicka, R.: Grundlagen der physikalischen Chemie. Kap. 10 Kolloide Systeme. 15. Aufl., DVW Berlin (1988)
- (11) Holl, A.; Rüttgers, G.: Bitumenemulsion für den Straßenbau. Bitumen, Heft 2/1985, S. 55-62 (1985)
- (12) Fürst, W.; Crott, F.: Polymermodifizierte Bitumen. Straße und Autobahn, Heft 1/1986, S. 3-9 (1986)
- (13) Kolb, H.K.: Die Beurteilung von polymermodifizierten Bitumen und polymermodifiziertem Asphalt im Laboratorium. Dissertation TH Darmstadt (1984)
- (14) 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)
- (15) Kawohl, W.J.: Geschäumtes Bitumen im Straßenbau Australiens. Bitumen, Heft 3/1977, S. 3-7 (1977)
- (16) Rahimian, I.; Zenke, G.: Zum Verhalten organischer Lösemittel gegenüber Bitumen. Bitumen, Heft 1/1986, S. 2-8 (1986)
- (17) Feller, M.: Einfluß der chemischen Zusammensetzung von Flugaschen auf die Alterung von Bitumen. Die Straße, Band 24, S. 154-155 (1984)
- (18) 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)
- (19) 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)
- (20) Neumann, H.J.; Kaschani, D.T.: Bestimmung und Gehalt von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Bitumen. Wasser Luft Betrieb, Band 21, Heft 12 (1977)
- (21) Fuhrmann, W.: Auswirkungen von Bitumen und Asphalt auf das Wasser aus Sicht des Umweltschutzes. Wasser und Boden, Heft 12/1981, S. 572- 574 (1981)
- (22) Asphalt-Institute, U.S.A.: Asphalt emulsion sealands for gas containment. Asphalt News Nr. 8, S. 1 (1985)
- (23) 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)
- (24) 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)
- (25) Nikiforov, A.S.; Zakharova, K.P.; Zhikharev, M.I.; Sobolev, I.A.; Khomchik, L.M.; Davydov, 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)
- (26) Knotik, K.; Winkelhofer, W.: Immobilization of toxic waste by embedding into bitumen. Report OEFZS-4277, CH-331/84, 20 S. (1984)

-
- (27) 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)
- (28) 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: Hazardous and industrial solid waste testing, Band 7, ASTM STP 1033, im Druck (1989)
- (29) Piciulo, P.L.; Shea, C.E.; Barletta, R.E.: Biodegradation of solidified low-level waste streams. Report BNL-NUREG-51868, 44 S. (1985)
- (30) 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)
- (31) Khorasani, R.; Wienberg, R.; Förstner, U.: Verfestigung, Stabilisierung und Einbindung organischer Schadstoffe aus Deponien unter besonderer Berücksichtigung anorganischer und organischer Füllstoffe und Bindemittel, in: Wolf, K.; van den Brink, W.J.; Colon, F.J.: Altlastensanierung '88, S. 987-996 (1988)
- (32) Wienberg, R.; Khorasani, R.; Förstner, U.: Verfestigung, Stabilisierung und Einbindung organischer Schadstoffe aus Deponien, 6. Intern. Recycling Congress, Berlin (1989) (in Vorbereitung)
- (33) Möller, U.; Kassner, W.; Köhlhoff, D.; Loll, U.; Otte-Witte, R.: Neudefinition der Deponiefähigkeit von Klärschlämmen. Korrespondenz Abwasser, Band 31, Heft 11, S. 928-933 (1984)

Verfasser

Dr. Reinhard Wienberg
Chemie und Biologie der Altlasten
Hamburg

Prof. Dr. Ulrich Förstner
Technische Universität Hamburg Harburg
Arbeitsbereich Umweltschutztechnik