Verfestigung, Stabilisierung und Einbindung organischer Schadstoffe aus Deponien

Reinhard Wienberg, Resa Khorasani, Cornelia Schweer, Ulrich Förstner

1. Einleitung 2

2. Verfestigung 3
2.1. Materialien 3
2.1.1. Bindemittel, Füllstoffe und Additive 3
2.1.2. Testöl (Modellabfall) 5
2.2. Versuchsergebnisse 5
2.2.1. Verfestigung von Öl ohne Wasserzugabe 5
2.2.2. Anorganische Bindemittel unter Zusatz von Wasser 8
2.2.3. Anorganische Bindemittel unter Zusatz von Wasser und Tensiden 9
2.2.4. Zusatz anionischer und kationischer Bitumenemulsionen 10

3. Tests und deren Ergebnisse 13
3.1. Mechanische und physikalische Tests zu Verfestigung 13
3.1.1. Ölauspreßtest und Thixotropietest 13
3.1.2. Laststempelversuche und Flügelscherfestigkeiten 13
3.2. Tests zur Stabilisierung/Immobilisierung 14
3.2.1. Wasserschütteltest 14
3.2.2. Elutionsversuche in Anlehnung an DEV S4 (DIN 38 414 Teil 4) 17
3.2.3. Diffusionsversuche in Anlehnung an ANS.16 18

4. Einbindungsmechanismen 20
4.1. Chemisch-physikalische Untersuchungen 20
4.1.1. Sorptions- und Konsekutive Desorptionsversuche 20
4.2. Mineralogische Untersuchungen 24
4.2.1. Röntgenuntersuchungen 24
4.2.2. Elektronenoptische Untersuchungen 25

5. Zusammenfassende Schlußfolgerungen 29
5.1. Verfestigung organischer Abfälle als Abfallbehandlungsmethode 30
5.2. Anforderungen und notwendiger Untersuchungsaufwand für Verfestigungsverfahren 30

6. Literatur 32

1. Einleitung

Die amerikanische Umweltbehörde US EPA definiert in ihrem "Handbuch der Stabilisierung/Verfestigung gefährlicher Abfälle" diese beiden Begriffe gemeinsam als Abfallbehandlungsverfahren, die folgende Ziele haben: (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 Schadstofftransport oder -verlust auftreten kann, zu verringern, und (3) die Löslichkeit gefährlicher Abfallinhaltsstoffe z.B. durch eine pH-Einstellung oder durch Sorptionsprozesse zu begrenzen (1).

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.

Wir gehen davon aus, 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 (2). Die zugehörigen Untersuchungsmethoden entstammen zumeist 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 (2) 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 schließlich beschreibt die wirkenden MECHANISMEN für die Stabilisierung bzw. die Immobilisierung. Die Art der Einbindung wird durch spezielle physikalische (elektronenoptische oder röntgenographische) oder chemische Verfahren (bei Schwermetallen z.B. durch phasenspezifische sequentielle Extraktio-

nen) ermittelt. Hinweise auf Mechanismen ergeben auch konsekutive Desorptionsversuche und weitergehende physikalisch-chemische Untersuchungen, z.B. Bestimmung der Bindungsenthalpien.

Im folgenden wird über Verfestigung von organischen Schadstoffen aus Deponien berichtet, wobei der Systematik der Begriffsentwicklung gefolgt wird.

2. Verfestigung

2.1. Materialien

2.1.1. Bindemittel, Füllstoffe und Additive

Für die Verfestigung öliger Substanzen, die bei der Altdeponiesanierung anfallen, wurden die in Tabelle 1 angegebenen anorganischen und organischen Bindemittel und Füllstoffe sowie deren Kombinationen eingesetzt.

Heidelberger Schnellzement wird aus einem speziellen Zementklinker hergestellt und unterscheidet sich von Portlandzementen durch frühes Erstarren, hohe Frühfestigkeit und steilen Erhärtungsverlauf. Die Beschleunigung der Erhärtung wird durch hohe Tonerde- und Sulfatanteile (11,5 Gew.-% und 10 Gew.-%) erreicht, die zur verstärkten Bildung der Hydratphase Ettringit führen.

Als puzzolanische Bindemittel wurden folgende Flugaschen aus Rauchgasentschwefelungsanlagen eingesetzt: 1. REA Flugasche I (Braunschweig) 2. REA Flugasche II (Wedel) 3. REA Flugasche III (Rheinbraun AG). Weiterhin wurde mit dem latent-hydraulisches Bindemittel Hochofenmehl in Kombination mit REA Flugasche II im Verhältnis 50:50 gearbeitet.

Kombiniert man Kalke mit latent-hydraulischen Komponenten (amorphes SiO_2, 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.-%.

Die Erhärtung von Gips bei 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.

Tabelle 1

Bei den Versuchen eingesetzte Füllstoffe und Bindemittel

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

Als Anorganischer Füllstoff wurde u.a. Naturkreide, überwiegend $CaCO_3$ mit geringen Anteilen an SiO_2, eingesetzt. Weiterhin wurde Meliotonit, ein Smectit und Kaolinit-reicher Ton, gemahlen auf eine Korngröße von 0-1 mm, verarbeitet. Schließlich wurde Meliotonit + 5% Kalksand-Anteil verwendet.

Organische Bindemittel.- Eine ausfühliche Übersicht über bitumenhaltige und kohlige Materialien für die Verfestigung findet sich bei (3). Für die Versuche wurden lösungsmittelfreie, stabile anionische (Feststoffgehalt > 61 Gew.-%) und kationische Bitumenemulsionen (Bitumengehalt ca. 55-57 Gew.-%) verwandt. Der Vorteil wäßriger Bitumenemulsion liegt darin, daß sie zur Verarbeitung nicht erhitzt werden muß, sondern auch imn kaltenm Zustand an Oberflächen aller Art (z.B. Mineralstoffe) "bricht", eine zusammenhängende Deckschicht bildet und zur Verklebung der Mineralteilchen führt.

Neben Emulsionen wurden auch zwei verschiedene Trinidad-Asphalt-Pulver verwandt: 1. Trinidad-Asphalt Pulver 60/40, zusammengesetzt aus 60 Gew.-% fein gemahlenem Naturasphalt + 40 Gew.-% Kieselgur (Diatomeenerde), welche dem Wiederverkleben des feingemahlenen Asphalts entgegenwirkt, und 2. Trinidad-Asphalt Pulver 50/50, zusammengesetzt aus 50 Gew.-% feingemahlenem Naturasphalt + 50 Gew.-% Kalksteinmehl als Trennmittel. Trinidad Naturasphalt wird

aus einem Asphaltsee auf der Insel Trinidad gewonnen und besteht aus je einem Drittel Wasser, Bitumen und Mineralstoffen.

Organische Füllstoffe.- Folgende Braunkohlesorten wurden verwandt: Rohbraunkohle, Trockenbraunkohle, Braunkohlestaub und Feinstkoks. Aufgrund ihrer Aufarbeitung unterscheiden sie sich in Korngröße, Wassergehalt und Kohlenstoffgehalt. Auf ihre Eigenschaften wird genauer in (3) eingegangen.

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).

2.1.2. Testöl (Modellabfall)

Für die Entwicklung von Verfestigungsverfahren wurde ein "Testabfall" zusammengestellt: 65 Gew.-% eines Schmierstoff-Grundöls auf Poly-Ó-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 Ölproben aus einigen Bereichen der Hamburger Altdeponie Georgswerder (ehemalige Ölablagerungsbecken).

2.2. Versuchsergebnisse

Folgende Versuchsserien wurden durchgeführt: (1) Zunächst wurden dem reinen Schmierstoff-Grundöl (ohne Zusatz von Wasser und Schadstoffen) 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 (3) Zusatz von Tensiden oder von (4) Bitumenemulsion eingesetzt.

Die Ergebnisse der Verfestigungsversuche führten zu einer Auswahl der am besten geeigneten Zuschlagstoffe. Diese wurden daraufhin zur Verfestigung des schadstoff-

belasteten "Testöls" eingesetzt und die Verfestigungsprodukte sowohl chemisch als auch physikalisch untersucht.

2.2.1. Verfestigung von Öl Ohne Wasserzugabe.

Untergrenzen der Zuschlagstoffmengen: In einer ersten Versuchsreihe wurden die jeweiligen Untergrenzen der Zuschlagstoffmengen ermittelt und miteinander verglichen. Zu diesem Zweck wurde einer definierten Menge Öl so viel Material zugegeben, bis eine homogene, stichfeste Masse vorlag, und ein Laststempel mit einem Durchmesser von 2,3 cm weniger als 1 mm einsackte.

Die notwendige Zuschlagstoffmenge variierte beträchtlich. Während sie bei Weißkalkhydrat 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Verfestigungsprodukt, betrug, wurden bei Trinidad-Asphalt (50/50) 82 Gew.-% benötigt. Einige anorganische Füllstoffe und Bindemittel wie Kreide, Weißkalkhydrat, Weißfeinkalk und Gips, schienen zuerst wegen geringen Verbrauchs an Feststoffen (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 Füllstoffen und Bindemitteln war für stichfeste Proben eine Zuschlagstoffmindestmenge von ca. 65 Gew.-% erforderlich. Die Probekörper blieben über eine längere Versuchsdauer stabil, aus Mischungen mit grobkörnigen Materialien (z.B. Feinstkoks, Trockenbraunkohle) trat jedoch nach einigen Tagen relativ viel Öl aus. Beim Einsatz von Braunkohlestaub und Trinidad-Asphalt (60/40), beide feinkörnig, trat dagegen vergleichsweise wenig Öl aus, sie scheinen besser geeignete Zuschlagstoffe zu sein. Eine Ausnahme bildet Trinidad-Asphalt (50/50), der wegen des hohen Kalksteinmehlanteiles weniger Öl aufnimmt.

Untergrenzen der Zuschlagstoffe bei Kombination der Feststoffe: In einer zweiten Versuchsreihe wurden Kombinationen der Feststoffe in ihrer Wirkung getestet. 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 (60/40)/Feinstkoks (feinkörnig/grobkörnig) und Trinidad-Asphalt (60/40)/Braunkohlestaub (feinkörnig-/feinkörnig) erfüllen die deskriptiven Kriterien Festigkeit bei geringer Zuschlagstoffmenge und geringem Ölaustritt am besten.

Die Kombination von grobkörnigen Zuschlagstoffen, z.B. Feinstkoks und Trockenbraunkohle, ist nicht geeignet, da große Ölmengen austreten. Zumischen von geringen Mengen anorganischer Materialien zu den organischen Füllstoffen und Bindemitteln führt zu keiner wesentlichen Verbesserung.

Zuschlagstoffe und ihre Kombinationen zur Verfestigung von 40-20 Gew.-% ÖL.: Aus 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 2)

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.

Tabelle 2

Eingesetzte Zuschlagstoffe und ihre Konbinationen

Einzelstoffe:		
Weißkalkhydrat, Weißfeinkalk, REA Flugasche I und III, Trockenbraunkohle, Braunkohlestaub, Feinstkoks, Trinidad Asphalt 60/40		
Kombinationen (in Gew.-%):		
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 60/40
80 % Feinstkoks	+	20 % Braunkohlestaub
80 % Trinidad-Asphalt 60/40	+	20 % Braunkohlestaub
80 % Trinidad-Asphalt 60/40	+	20 % Feinstkoks
90 % Braunkohlestaub	+	10 % Weißkalkhydrat
90 % Braunkohlestaub	+	10 % REA Flugasche II

Bei einigen Zuschlagstoffen, insbesondere beim Einsatz von Braunkohlestaub, zeigten die Verfestigungsprodukte schon bei 5 Gew.-% Zuschlagstoffdifferenz erhebliche Unterschiede in ihrer Festigkeit und in ihrer Ölaufnahme. Aus Probekörpern mit

60 Gew.-% Braunkohlestaub trat Öl aus, die 65%ige Mischung war dagegen vollkommen trocken und bröckelig.

Die besten Verfestigungsergebnisse wurden mit folgenden Zuschlagstoffen bzw. Zuschlagstoffkombinationen erzielt:

- 65 Gew.-% Feststoff : 100% Braunkohlestaub; 100% Weißkalkhydrat; 90% Braunkohlestaub + 10% Weißkalkhydrat; 90% Braunkohlestaub + 10% REA Flugasche II; 50% Braunkohlestaub + 50% Feinstkoks;

- 70 Gew.-% Feststoff : 80% Trockenbraunkohle + 20% Braunkohlestaub; 80% Trockenbraunkohle + 20% Trinidad-Asphalt 60/40.

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

2.2.2. Anorganische Bindemittel unter Zusatz von Wasser

Als Zuschläge wurden Gips, Weißfeinkalk, Heidelberger Schnellzement, Portlandzement, REA Flugasche I und III und Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50) eingesetzt. Pro Zuschlag wurden drei Proben mit 20 Gew.-% Öl und unterschiedlichen Wassergehalten gemischt, die Wasser/Feststoff-Verhältnisse betrugen 1:2, 1:3 und 1:4. Außerdem wurde die Reihenfolge der Zugabe von Wasser, Öl, Feststoff in allen drei Kombinationsmöglichkeiten variiert, in der Annahme, daß die Reihenfolge einen Einfluß auf das Abbindeverhalten der Zuschläge hat.

Die besten Eigenschaften wiesen Produkte mit den Bindemitteln Portlandzement 35F, Gips, Heidelberger Schnellzement und Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50) bei einem Mischungsverhältnis Wasser/Bindemittel von 1:2 auf.Die Produkte waren kompakt, trocken und so hart, daß sie nur im Mörser zu zerkleinern waren; es trat kein Öl aus. Bei einem Verhältnis Wasser/Bindemittel von 1:3 und 1:4 konnte das Öl allerdings nicht mehr oder nur zum Teil eingebunden werden, es bildeten sich feste Massen mit einem breiten Ölfilm darüber.

Mit Gips bildeten sich 1-5mm große, von Öl überzogene Pellets. Verfestigungsprodukte mit Weißfeinkalk waren trocken, pulvrig und voluminös.

Mischungen mit REA-Flugasche I (Mischungsverhältnis 1:2) waren klumpig und fest, bei Zerkleinerung trat jedoch ein dünner Ölfilm auf der Probenoberfläche auf. Bei Verhältnissen Wasser/REA-Flugasche I von 1:3 und 1:4 entstanden trockene,

pulvrige Proben, z.T. Pellets. Bei Verfestigung mit REA-Flugasche III bildete sich bei Verhältnissen von 1:2 und 1:3 kompakte, harte Massen mit einem breiten Ölfilm darüber; erst bei einem Verhältnis von 1:4 entstanden trockene, harte Pellets, aus denen kein Öl austrat.

Die Reihenfolge der Stoffzugabe beim Mischvorgang schien zunächst keinen wesentlichen Einfluß zu haben. Nur bei den Verfestigungsprodukten mit Weißfeinkalk und REA Flugasche III waren makroskopisch Unterschiede, abhängig von der Mischreihenfolge, zu erkennen; die Volumenzunahme und vermutlich damit verbunden auch die Öleinbindung war bei der Reihenfolge Wasser/Zuschlagstoff/Öl am größten. Es trat auch deutlich weniger Öl aus als bei Anmischung in den anderen beiden möglichen Reihenfolgen. Es ist jedoch generell anzunehmen, daß mit anorganischen Bindemitteln unter Zusatz von Wasser bei der Mischreihenfolge 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 und damit die Um- und Neubildung von Mineralen und deren verfestigende Wirkung am wenigsten eingeschränkt. Dies wird durch die röntgenographischen Befunde bestätigt.

2.2.3. 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 2.1.1. angegebenen Emulgatoren erneut hergestellt. Als Zuschlagstoffe wurden eingesetzt: Portlandzement 35 F; Heidelberger Schnellzement; Gips; REA Flugasche I und Gips/Hochofenmehl (50/50)

Die Produkte waren direkt nach dem Mischen gießfähig bis pastös und härteten mit Ausnahme derjenigen mit REA Flugasche I innerhalb von zwei Tagen zu einem festen, kompakten Probekörper aus. Die Mischungen mit REA Flugasche I waren dagegen auch nach zwei Tagen weiche 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 Gips und Heidelberger Schnellzement 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 (0,35/0,7 Gew.-%) hatte keinen erkennbaren Einfluß auf die Festigkeit.

Beim Einsatz von DBS schied sich trotz guter Emulgierung nach der Verfestigung Öl ab. Nach zwei Tagen waren die Proben hart, spröde und sehr ölig.

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

Als Emulgator sind folglich sowohl CTAB, bei der Verwendung von Portlandzement, Heidelberger Schnellzement, Gips und Hochofenmehl/Gips (50/50), als auch Tween 80 bei der Verfestigung mit Portlandzement oder Heidelberger Schnellzement geeignet. Es bilden sich homogene, feste bis harte Produkte, 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 Emulgatoren wurden Ober- und Untergrenzen festgelegt.

CTAB wurde in wässriger Lösung zugesetzt, die Untergrenze liegt bei 0,0025 Gew.%. Die Probe gibt unter Druck Öl ab. Bei 0,0007 Gew.% war keine Emulgierung mehr möglich. Wurde zuviel Emulgator eingesetzt, d.h. mehr als 0,07 Gew.%, so ließ die Festigkeit des Verfestigungsproduktes nach. Verfestigungsmischungen mit DBS 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.% läßt die Festigkeit deutlich nach.

2.2.4. Zusatz anionischer und kationischer Bitumenemulsionen

Zusatz anionischer Bitumenemulsion: Es wurden jeweils 50 Gew.-% Zuschlagstoff und ca. 17 Gew.-% anionischer Bitumenemulsion zur Verfestigung von 33 Gew.-% Öl eingesetzt. Außerdem wurde jeweils eine entsprechende Mischung ohne Bitumenemulsion hergestellt und direkt mit dem Verfestigungsprodukt mit Emulsion verglichen. Die Verfestigungsmischungen wurden, wie bei den Tensiden, in allen drei

möglichen Reihenfolgen gemischt, um festzustellen, ob das Ergebnis nur von den Zuschlagstoffen oder auch von der Reihenfolge abhängt.

Relativ gute Ergebnisse erzielten die Verfestigungsprodukte mit den Zuschlagstoffen Weißfeinkalk, Weißkalkhydrat, und Gips. Gute Ergebnisse wurden außerdem mit Trockenbraunkohle gefunden, deren Körner von 1-2 mm Durchmesser das Öl aufsogen und durch die Emulsion miteinander verklebt wurden. Beim Einsatz dieser Zuschlagstoffe entstanden pastöse bis zähe, teilweise klumpige, feste Massen. Es trat kein Öl aus und es war eine deutliche Verbesserung gegenüber den gleichen Proben ohne Bitumenzusatz erkennbar.

Bei Mischungen mit Heidelberger Schnellzement, Flugaschen, Trinidad-Asphalt 60/40 und Feinstkoks wurde dagegen die Konsistenz durch Zusatz der Bitumenemulsion nur geringfügig verbessert, die Proben waren zähflüssig. Aus Verfestigungsprodukten mit folgenden Zuschlagstoffen trat Öl aus: Braunkohlestaub, Meliotonit, Portlandzement, Kreide, Trinidad-Asphalt 50/50, Rohbraunkohle, REA Flugasche I und Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50).

Während des Mischens scheint die Reihenfolge Emulsion/Öl/Zuschlagstoff noch 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, konnte keine Suspension hergestellt werden, die Emulsion brach schon vor Zusatz der Zuschlagstoffe. Bei der Reihenfolge 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 selbst eine große Rolle zu spielen scheint, waren nach einigen Tagen Aushärtezeit zwischen den Verfestigungsprodukten 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 Weißfeinkalk 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.

Zusatz von Wasser und kationischer Bitumenemulsion: 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.-% kationischer Bitumenemulsion 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 35 F, Heidelberger Schnellzement, Gips, Weißfeinkalk, Rotschlamm, Rotschlamm/5 % Weißfeinkalk und Hochofenmehl/Gips (50/50).

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).

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. 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.-% Emulsion bestätigt. Die Produkte waren nach zwei Tagen schlammig-weich und auch nach 14 Tagen war das Material zwar fest und trocken, aber deutlich weicher und weniger kompakt als Produkte mit geringeren Bitumenanteilen.

3. Tests und deren Ergebnisse

3.1. Mechanische und Physikalische Tests zur Verfestigung

3.1.1. Ölauspresstest und Thixothropietest

Auf den Boden eines Proctortopfes wurden 10 zuvor eingewogene Papierrundfilter (110 mm Druchmesser) 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. In Tabelle 3 finden sich ausgewählte Ergebnisse aus diesen Versuchen.

Zahlreiche Verfestigungsproben waren schon bei leichtem Schütteln thixotrop, dasheißz sie verflüssigten sich beim Schütteln, auch wenn sie von scheinbar fester, stabiler Konsistenz waren. Zur Objektivierung der Eigenschaft "thixotrop" wurde folgender Test entwickelt: durch leichte Verdichtung wurden zylinderförmige Probenkörper der Abmessung 32,5 x 46 mm hergestellt. Diese wurden auf den Teller eines Vibrationsschüttlers gestellt und 5 Minuten mit Frequenzen von 30, 60 und 90, Hub ca. 1 mm, geschüttelt. 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 3).

3.1.2 Laststempelversuche und Flügelscherfestigkeiten

Aus ca. 100 Testmischungen wurde mit Hilfe der deskriptiven Befunde, des Wasser-Schütteltests, des Ölauspreßtests, und des Thixotropietests eine Mischung mit organischen Feststoffen ausgewählt, die die beste Ölaufnahme bei geringstem Zuschlagstoffeinsatz aufweist. Diese Mischung besteht aus 25 Gew.-% Testöl und 75 Gew.-% Zuschlagstoff (80 Gew.-% Trinidadpulver 60/40 + 20 Gew.-% Braunkohlestaub). Der Ölaustritt betrug < 0,1 %.

An dieser Mischung wurden mit Hilfe eines Laststempels (Klärschlammverfestigungstechnik (4)) Tragfähigkeiten um 0,34 N/mm2 gemessen. Die Mindestanforderung für die Deponierbarkeit von kalkstabilisierten Schlämmen liegt weit darunter, bei 0,04-0,05 N/mm^2. Weiterhin wurden mit der Laborflügelsonde (5) Flügelscherfestigkeiten von 0,04 N/mm^2 gemessen. Der Mindestwert für die Standsicherheit von Hausmüll- und Klärschlammdeponien liegt bei 0,01 N/mm^2 (6). Damit erfüllt das Testgemisch die bodenmechanischen Anforderungen für die Deponierbarkeit (Tabelle 4).

Tabelle 3

Auf den ursprünglichen Ölgehalt bezogener Ölaustritt bei einem Auspreßversuch, thixotropes Verhalten beim Schütteln sowie Konsistenz der Proben bei Versuchen mit verschiedenen Feststoffen undsteigen den Feststoffgehalten

Zuschlagstoff Anteil in %	Ölaustritt %	Thixo-tropie	Konsistenz
Braunkohlenstaub			
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
Trinidad-Asphalt 60/40			
65 %	2,1	schwach	zäh, pastös, starker Ölaustritt
70 %	0,8	schwach	bröckelig, schwach glänzend
75 %	< 0,1	keine	krümelig, trocken
Trinidad-Asphalt 60/40, 80 % + Braunkohlenstaub, 20 %			
65 %	2,8	stark	weich, pastös, starker Ölaustritt
70 %	1,3	schwach	kompakte Masse, glänzend
75 %	< 0,1	keine	krümelig, trocken
Trinidad-Asphalt 60/40, 80 % + Feinstkoks, 20 %			
65 %	1,4	schwach	weich, pastös, starker Ölaustritt
70 %	1,0	schwach	bröckelig, glänzend
75 %	< 0,1	keine	krümelig, trocken
Rea-Flugasche I, Braunschweig			
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
Meliotonit, 75 % + Weißkalkhydrat, 25 %			
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

3.2. Tests zur Stabilisierung/Immobilisierung

3.2.1. Wasserschütteltest

Der folgende Versuch wurde durchgeführt, um das Verhalten der Verfestigungsprodukte im Kontakt mit Wasser zu untersuchen. Jeweils 5-10 g Verfestigungsprodukt 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.

Tabelle 4

Tragfähigkeiten und Flügelsonden-Scherfestigkeiten (beide in N/mm^2) von der Verfestigungsmischung Trinidad-Asphalt I/Braunkohlestaub (80/20) mit Testöl unter Zugabe verschiedener Konzentationen von organischen Kontaminanten

Schadstoffe im Testöl, in Gew.-%	Tragfähigkeit	Flügelsonden-Scherfestigkeit
keine	< 0,85	0,09
5 % Toluol	0,5 - 0,85	0,12
5 % Toluol + 5 % DCM	0,43	0,12
5 % Toluol + 5 % DCM + 15 % TCB	0,34	0,04

Verfestigung von Öl ohne Wasserzugabe: Es zeigte sich, daß die mit anorganischen Materialien verfestigten Produkte im Wasser zerfielen, und es bildeten sich die Phasen Wasser, Feststoff, Öl und/oder Ölteilchenemulsion. Das Öl konnte von diesen Zuschlägen nicht gehalten 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 an Öl frei.

Im Gegensatz dazu banden Mischungen mit nur organischen Zuschlägen das Öl deutlich besser ein. 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 60/40. 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 wie ein anorganischer Feststoff, d.h. mit Wasser erfolgte eine Auftrennung der Phasen.

Anorganische Bindemittel unter Zugabe von Wasser: Alle ausgehärteten Produkte mit Portlandzement, Heidelberger Schnellzement, Gips und Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50) gaben - obwohl die Proben trocken waren und kein Öl sichtbar war - 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, wurde trotz guter Aufnahme des Öls und Aushärtung der Proben also nicht erreicht.

Zugabe von Tensiden: Unabhängig von der Art des Tensides traten aus allen Proben große Mengen Öl aus. Zusätzlich konnten Ausflockungen im Wasser beobachtet werden, die auf die Emulgatoren zurückzuführen sind. 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.

Zugabe anionischer Bitumenemulsion: Die Durchführung und Auswertung des H_2O Schütteltests stieß auf Schwierigkeiten, da viele Verfestigungsprodukte weich und pastös waren und der Zusatz der anionischen Bitumenemulsion nur in wenigen Fällen zu stichfesten oder krümelig-trockenen Massen führte. Verfestigungsprodukte mit überwiegend feinkörnigen, organischen Zuschlagstoffanteilen bildeten beim Schütteln dagegen 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 bilden Produkte mit Weißfeinkalk und Weißkalkhydrat. Die durch die Bitumenemulsion verklebten Feststoffteilchen behielten auch im Wasser ihre krümelige Konsistenz, und im Vergleich mit anderen anorganischen Produkten trat weniger Öl aus.

Bei Rotschlamm wurden die besten Ergebnisse bei Verfestigung 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.

Zugabe kationischer Bitumenemulsion: Alle Proben, die nur 0,07 Gew.-% kationischer 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 Heidelberger Schnellzement und Portlandzement 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 und Weißfeinkalk. Sie zerfiel und es bildeten sich Öltröpfchen an der Wasseroberfläche.

3.2.2. Elutionsversuche in Anlehnung an DEV S4 (DIN 38 414 Teil 4)

50 g des mit Toluol, Dichlormethan und Trichlorbenzol belastete Verfestigungsprodukts wurde im Feststoff/Wasser Verhältnis von 1:10 mit 500 ml entionisiertem Wasser versetzt und schonend bewegt. Nach 24 Stunden wurde das Eluat abgetrennt und auf DCM und TCB hin untersucht. Die Eluatanalyse erfolgte für Dichlormethan und Trichlorbenzol gaschromatographisch (Tabelle 5).

Tabelle 5 zeigt, daß sich die Stoffe zu einem wesentlich geringeren Teil aus dem Feststoff gelöst haben, als es ihrer Wasserlöslichkeit entspricht.

Tabelle 5

DEV-S4: Ergebnisse des Flaschenauslaugtests

Schadstoff	Anteil im Feststoff vor Auslaugtest (mg in 50g)	Anteil im Eluat (mg/l)	Wasserlöslichkeit bei 20° C (mg/l)
Dichlormethan	625	34,7	20 000
Trichlorbenzol	1875	4,0	30

Die Versuche ergaben bei späterer Wiederholung nur sehr schlecht reproduzierbare Werte; die Anteile im Eluat lagen z.T. über eine Zehnerpotenz unter denjenigen in Tabelle 5. Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde daher radioaktiv markiertes Toluol

(C-14-Toluol) eingesetzt und die Toluolkonzentration scintillometrisch gemessen. Auch hier ergab die Mischung mit 80 Gew.-% Trinidadpulver 60/40 und 20 % Braunkohlestaub mit einer Eluatkonzentration von 21,3 mg/l die besten Ergebnisse. Toluol besitzt eine Wasserlöslichkeit von 580 mg/l. Die weiteren Ergebnisse des S4-Tests finden sich in Tabelle 6.

Tabelle 6

C-14-Toluol-Konzentration in den S4-Test-Eluaten der Verfestigungsmischungen

Verfestigungsprodukt	Anteil im Feststoff vor Auslaugtest (mg in 50g)	Anteil im Eluat (mg/l)
Trinidad-Asphalt 60/40	606	40,0
Braunkohlestaub	625	47,5
Trinidadasphalt 60/40 / Braunkohlestaub (80/20)	606	40,0
Trinidadasphalt 60/40 / Feinstkoks (80/20)	625	21,3

3.2.3. Diffusionsversuche in Anlehnung an Ans.16

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. cm^2/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.

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

Der Diffusionskoeffizient D ist abhängig von der Temperatur, der Viscosität der Lösung und der Molekülgröße. Für Wasser und bei 20°C gibt es für viele Substanzen tabellierte Diffusionskonstanten D_o.

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_{eff}, ist bei nicht sorptiven Substanzen proportional der Diffusion im freien Wasser; der Proportionalitätsfaktor τ wird als Impedanzfaktor bezeichnet. Neben anderem ist hier vor allem die Tortuosität, d.h. die geometrische Behinderung der Moleküle ("Umwegfaktor") wirksam:

$$D_{eff} = D_o \cdot \tau .$$

Bei sorptiven Stoffen ist D_{eff} beim Vorliegen einer linearen Sorptionsisotherme annähernd umgekehrt proportional dem Sorptionskoeffizienten K_p (siehe Kapitel 4.1.1). Es gilt (mit Θ als Porenanteil und ρ als Raumdichte in t/m^3):

$$D_{eff} = \frac{D\ \Theta\ \tau}{\rho K_p + \Theta}$$

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 Stoffaustrag lassen sich zwei Wege beschreiten. Zum einen kann der Porenraum (und als damit gekoppelte Größe auch der Impedanzfaktor τ) minimiert werden, zum anderen kann ein Material mit möglichst hoher Sorptivität gewählt werden.

Zur Erfassung des Diffusiven Schadstofftransportes wurde in Hinblick auf radioaktive (7) und andere verfestigte Sonderabfälle (8) der amerikanische Test ANS.16 entwickelt. Dabei wird ein integrer Probekörper in einer definierten Wassermenge gelagert. Das Wasser wird nach folgendem Zeitschema gegen unbelastetes ausgetauscht: 2h; 5h; 16h; 24h; 24h; 24h; 3 Tage; 3 Tage; 3 Tage und jeweils die Schadstoffkonzentration im Wasser ermittelt; die rechnerische Auswertung ergibt den effektiven Diffusionskoeffizienten. Der Quotient aus dem effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} und dem Diffusionskoeffizienten bei 20° C in reinem Wasser D_o und ergibt den Auslaugfaktor LF.

Beim ANS.16 wird mit integren Probekörpern gearbeitet, bei unseren Mischungen mit organischen Zuschlagstoffen erhielten wir jedoch überwiegend erdähnliches Material. Daher wurde der Test - in Anlehnung an seine ursprüngliche Form (9) - so abgewandelt, daß das Material in mehreren Schichten unter leichter Verdichtung in ein Glasgefäß (ϕ = 5,7 cm, h = 3,5 cm) bis zum Rand gefüllt wurde und mit einer grobporigen Glasfritte abgedeckt wurde. Der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei der diffusive Transport über die Oberfläche des Verfestigungsproduktes; der Ausgleich Glasfritte/Wasser erfolgt im Vergleich dazu um mehrer Zehnerpotenzen schneller.

Als Modellschadstoff wurde in diesem Fall mit C-14-markierten Toluol gearbeitet. Die Versuchsergebnisse finden sich in Tabelle 7. 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 7

Massenfluß von C-14-Toluol über die Oberfläche aus verschiedenen Verfestigungsmischungen sowie das Verhältnis effektiver Diffusionskoeffizient/Diffusionskoeffizient im Wasser bei 20° C (LF)

Verfestigungsprodukte	Massenfluß (effektiver Diffusionskoeffizient) [* 10^{-7} cm^2/s]	LF (Deff/Do) [* 10^{-4}]
Braunkohlestaub	0,0034	0,43
Trinidad-Asphalt 60/40	0,011	1,36
Trinidad-Asphalt 60/40/ Braunkohlestaub (80/20)	0,0039	0,49
Trinidad-Asphalt 60/40/ Feinstkoks (80/20)	0,0079	1,00

4. Einbindungsmechanismen

4.1. Chemisch-Phisikalische Untersuchungen

4.1.1. Sorptions- und Konsekutive Desorptionsuntersuchungen

Bei der Auslaugung der einzubindenden organischen Stoffe mit Wasser interessiert auch das Verhalten organischer Spurenkontaminanten an den Feststoffen, insbesondere solcher Kontaminanten, die sich chemisch-physikalisch ähnlich wie die Dioxine und ähnliche hydrophobe und gering wasserlösliche Substanzen verhalten. Dabei sind verschiedene Arten der Einbindung denkbar, die die Verteilungsgleichgewichte Feststoff/Wasser 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 wie z.B. Wasserstoffbrücken, kovalente Bindungen, Bindungen durch Reaktionen unter Ò-Elektronenaustausch. 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.

Bei den Untersuchungen zur Einbindung organischer Spurenstoffe wird üblicherweise so vorgegangen, daß bekannte Feststoffmengen mit wäßrigen Lösungen der Schadstoffe equilibriert werden. Jeweils der Anteil, der an dem Feststoff gebunden vorliegt und derjenige, der sich in Lösung befindet, wird unter Gleichgewichtsbedingungen bestimmt. Die Beziehung der beiden Fraktionen wird als Sorptionsisotherme bezeichnet. Im Allgemeinen beschreibt die empirische Freundlich-Isotherme $S = K_f C^{1/n}$ das Verhalten hydrophober organischer Schadstoffe an Feststoffphasen recht gut; meistens ist 1/n nahe bei oder gleich 1, so daß die Isotherme die Form $S = K_p C$ erhält, wobei K_p als linearer Verteilungskoeffizient bezeichnet wird (S: feststoffgebundener Anteil, C: Konzentration in der Lösung, K_f, K_p und 1/n : empirische Konstanten).

Die Remobilisierbarkeit organischer Spurenstoffe von den Einbindungsphasen hängt von der Bindungsform und der Stärke der Bindung ab. Die Molekeln, die nur über schwache physisorptive Kräfte assoziiert sind, gelten als vollständig reversibel gebunden. Jeder Gleichgewichtszustand muß also sowohl über die Sorption als auch über die Desorption erreicht werden, Sorptions- und Desorptionsisothermen sind in diesem Fall also identisch. Weichen beide jedoch voneinander ab, so kann dies entweder kinetische Ursachen haben, oder auf starken chemischen Bindungen beruhen (Bindungen des Typs 3). In ersterem Fall, wenn z.B. die Desorption wesentlich langsamer als die Sorption verläuft, führt dies zu Hystereseerscheinungen. In sehr langen Zeiträumen nähern sich dann die Desorptionsgleichgewichte wieder denen der Sorption an.

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. Die Methodik orientiert sich an der vorgeschlagenen OECD-Norm für die Untersuchung der Sorption von Agrochemikalien an Böden (10) und ist ausführlich bei (11) dargestellt.

Die Ergebnisse der Feststoff/Wasser-Gleichgewichtsbestimmungen finden sich in der Tabelle 8. Die Verteilungskoeffizienten sind außerordentlich verschieden und reichen von etwa 3 für das äußerst schwach sorptive Quarzmehl bis hinauf zu 87 000 für feinkörnigen Feinstkoks. 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. In beiden Fällen war die Isotherme im übrigen nicht linear, weshalb in der Tabelle 8 nur die Spanne gemessener Verteilungskoeffizienten angegeben sind. 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 Testölgemisches zeigte diese extrem hohen Sorptivitäten.

Tabelle 8

Verteilungskoeffizienten Feststoff/Wasser (K_p) für Hexachlorbenzol an verschiedenen für die Verfestigung von Sonderabfällen geprüften Feststoffphasen
(Mittelwerte aus mindestens drei Einzelversuchen)

Festoffphasen			K_p ± s Verteilungskoeffizienten		
Anorganische Füller					
Quarz			2,8	±	0,6
Kieselgur	0,015 - 0,040 mm		113	±	6
	0,040 - 0,063 mm		25	±	3
	0,063 - 0,200 mm		23	±	5
Schiefermehl			5.200	bis	12.500*
Mergel			31	±	7
Kreide			33	±	6
Tone					
kaolinitischer Ton			88	±	18
illitischer Ton			1.320	±	150
illit. und smectitischer Ton			990	±	80
Meliotonit			35	±	6
Na-Bentonit			132	±	70
Ca-Bentonit			68	±	5
Bindemittel anorganische			29	±	4
Hochofenzement (HOZ 35)			36	±	10
Aquafirm			75	±	6
Hochofenmehl			14.000	±	3.100
Hochofenmehl + Flugasche (50 / 50)			6.100	bis	15.890*
Organische Sorbenten					
Feinstkoks, gesamt			36.000	±	6.000
Feinstkoks	< 0,2 mm		870.000	±	220.000
	0,20 - 0,63 mm		9.100	±	1.300
	0,63 - 1,0 mm		6.000	±	460
	1,00 - 1,5 mm		5.100	±	390
Rohbraunkohle			26.000	±	7.100
Trockenbraunkohle			37.400	±	4.800
Braunkohlenstaub			80.000	±	1.500
Naturasphalte					
Trinidad 60/40			65.000	±	9.500
Trinidad 50/50			22.000	±	3.000
Organische Verfestigungsmischungen					
Trinidad 50/50	80 %				
Braunkohlenstaub 20 %	75 %				
Maschinenöl	65 %		73.000	±	22 000
Trichlorbenzol	15%				
Dichlormethan	5 %	25 %			
Toluol	5 %				
Wasser	10 %				

* :Sorptionsisotherme nicht linear

Während Hexachlorbenzol an Gewässersedimenten (11) oder an Dichtwandbaustoffen (12) reversibel sorbiert wird, zeigten die Versuche mit Trinidadasphalt und Rohbraunkohle (Bild 1) ausgeprägt resistierende Anteile der Sorption: die Verteilungskoeffizienten stiegen bis zur dritten Desorption, wie aus den Abbildungen ersichtlich, um mehr als das fünffache an. 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.

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 Hystereseerscheinungen Hinweise für andere als nur rein sorptive (z.B. chemische) Bindungen vorliegen.

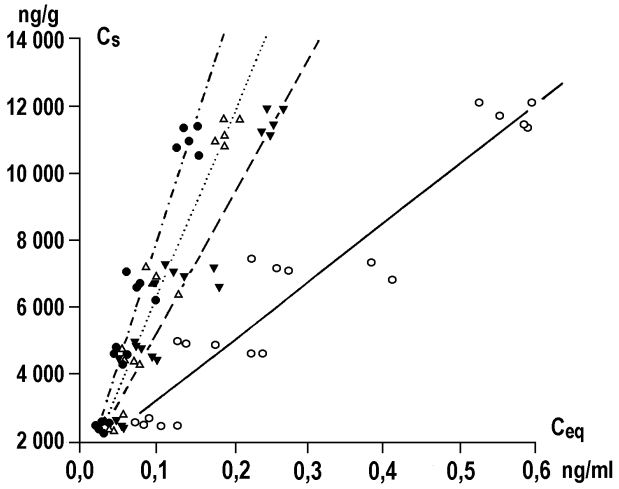

Bild 1

Sorptions- und Desorptionsisothermen für Hexachlorbenzol an Rohbraunkohle

4.2 Mineralogische Untersuchungen

Um Hinweise auf Verfestigungsmechanismen zu erhalten, wurden alle Bindemittel und Füllstoffe auf ihre Oberflächentopographie untersucht. Durch Feststellung und Vergleich des Mineralbestandes der Zuschlagstoffe und der Produkte wurden am Verfestigungsprozeß beteiligte Mineralum- und -neubildungen identifiziert. Weiterhin wurde der Einfluß des Öls auf den Mineralbestand untersucht.

4.2.1 Röntgendiffraktometrie

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. Dabei läßt sich mit Hilfe der Identifizierung von Mineralum- und -neubildungen feststellen, welche Phasen aktiv und welche passiv am Verfestigungsprozeß beteiligt sind.

Gab man den Feststoffen lediglich Öl, nicht jedoch Wasser zu, 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.

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, da der nichtkristalline Anteil dieser Zuschlagstoffe einen hohen Untergrund verursacht, der viele Mineralpeaks überdeckt. Dieser Effekt wird durch die Anwesenheit von Öl noch verstärkt.

Beim Einsatz hydraulischer, puzzolanischer und nicht-hydraulischer Bindemittel zur Verfestigung des Öls unter Zusatz von Wasser war zu erwarten, daß das Öl den Abbindeprozeß einschränken oder sogar verhindern würde. Bei allen Verfestigungsprodukten bildeten sich trotz Zugabe des Öls jedoch die gleichen Mineralphasen, die beim Anmachen der anorganischen Bindemittel mit Wasser ohne Ölzusatz zur Verfestigung führen. Es konnten keine qualitativen Unterschiede im Mineralbestand nachgewiesen werden. Dennoch hat 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 unterscheiden, 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 erstgenannten Verfahren gemischt wurden, konnten zusätzlich zu den umgewandelten Phasen die nicht hydratisierten bzw. nicht umgewandelten Phasen CaO (in REA Flugasche) und Dicalciumsilikat (in Zementen) nachgewiesen werden.

Bei den Verfestigungsprodukten unter Zusatz von Tensiden wurden nur Mischungen mit CTAB und DBS röntgenographisch untersucht, da aus denen mit Tween 80, trotz guter Erhärtung, Öl austrat. Die Zugabe von Tensiden hatte in der Regel keinen Einfluß auf die qualitative Mineralzusammensetzung der Verfestigungsprodukte. Nur bei Verfestigung mit Portlandzement kommt es aufgrund der Emulgierung von Öl in Wasser zu verstärkter Portlandit- und Ettringitbildung.

Die wesentlich verbesserte Festigkeit der tensidhaltigen Proben 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 feinster Verteilung im Verfestigungsprodukt zwischen den Hydratphasen.

4.2.2. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM)

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie wurde die Oberflächentopographie der Zuschlagstoffe und einiger Verfestigungsprodukte sowie deren Gefüge untersucht, um Hinweise auf Verfestigungsmechanismen zu erhalten.

Um einer Verschmutzung des Rasterelektronenmikroskops durch Öl vorzubeugen, wurde das Öl aus den vorbereiteten Proben herausgezogen, ohne das Gefüge zu verändern. Sie wurden ca. 72 Stunden dem Vakuum einer Kohlenstoffbedampfungsanlage ausgesetzt, bis das Öl ausgetreten und ein gutes Vakuum erreicht war.

Zuschlagstoffe: Die beste Einkapselung des Öls wird mit dem Zuschlagstoff Trinidad-Asphalt 60/40 (Bild 2) erzielt. Das Öl wird vermutlich in erster Linie von den im Trinidad-Asphalt enthaltenen Diatomeen unterschiedlichster Form aufgesogen bzw. festgehalten indem es an den Oberflächen der Teilchen haftet und in die zahlreichen Hohlräume in den Diatomeen eingelagert wird. Wahrscheinlich verkleben die Bitumenteilchen des Trinidad-Asphalts die einzelnen Bestandteile miteinander, so daß eine sperrige Anordnung entsteht. In solch einer Kartenhausstruktur, die auch bei Belastung erhalten bleibt, können Öltröpfchen eingekapselt werden.

Braunkohlestaub kann aufgrund seiner Feinkörnigkeit und der großen blättrigen Oberfläche der Teilchen (Bild 3) ebenfalls viel Öl aufnehmen, wobei das Öl zwischen den blättrigen Teilchen und an ihre Oberfläche gelagert wird. Schüttelt man jedoch scheinbar "trockene" Massen mit überwiegendem Braunkohlestaub- Anteil, so verschieben sich die Plättchen zueinander und das Öl wird wieder herausgepreßt, die Verfestigungsmischung ist also thixotrop.

Die schlechten Verfestigungsergebnisse mit grobkörnigen organischen Zuschlagstoffen sind darauf zurückzuführen, daß die Oberflächen dieser Zuschlagstoffe und damit verbunden die Anlagerungsmöglichkeiten für Öl vergleichsweise gering sind.

Bei Rohbraunkohle sind die vorhandenen Poren- und Zwickelräume vermutlich mit Wasser gefüllt (Rohbraunkohle hat einen Wassergehalt von 60 Gew.-%), so daß die Einlagerung von Öl sehr stark eingeschränkt ist.

Bei der Verfestigung mit Flugaschen ist eine Anlagerung des Öls an die Oberfläche der Flugaschekörner möglich. Die Oberflächen, insbesondere der Glashohlkugeln, sind jedoch relativ "glatt", so daß das Öl schon bei geringer mechanischer Beanspruchung, z.B. beim Ölauspreßtest, austritt. 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.

Vergleicht man die Ergebnisse der Verfestigungsversuche mit verschiedenen Kalken mit der Korngröße und der Oberflächentopographie der Bestandteile dieser Stoffe, so zeigt sich, daß Weißkalkhydrat aufgrund seiner Feinkörnigkeit (große Oberfläche), gefolgt von Kreide (etwas grobkörniger), am meisten Öl aufnehmen kann.

Die Ölaufnahme von Gips ist im Vergleich zu Weißkalkhydrat und Kreide geringer, da die Gipskristalle relativ groß sind, so daß die Oberfläche und damit die Anlagerungsmöglichkeit abnimmt. Weißfeinkalk kann zwar Öl aufnehmen, es wird jedoch, bei mechanischer Beanspruchung und im Kontakt des Verfestigungsproduktes mit Wasser wieder freigesetzt (Ölauspreßtest, H_2O-Schütteltest). Dennoch können sowohl Weißfeinkalk als auch Gips aufgrund ihrer Feinkörnigkeit bzw. der rauhen Oberfläche der Teilchen deutlich mehr Öl aufnehmen als Zemente und Flugaschen.

Meliotonit ist für die Verfestigung nicht geeignet. Das Öl wird zunächst zwischen die Tonplättchen eingelagert, durch mechanische Beanspruchung verschieben sich jedoch die Tonteilchen gegeneinander und das Öl wird wieder herausgepreßt (Thixotropietest, Ölauspreßtest).

Versfestigungsprodukte.

Es wurden zwei verschiedene Gruppen von Verfestigungsprodukten untersucht:

- Vier Verfestigungsmischungen mit organischen Zuschlagstoffen,die sich in den Verfestigungsversuchen als besonders geeigneterwiesen haben und anschließend für chemische Untersuchungeneingesetzt wurden: (1) Braunkohlestaub, (2) Trinidad-Asphalt 60/40 (3) 80 Gew.-% Trinidad-Asphalt (60/40)/20 Gew.-% Braunkohlestaub und (4) 80 Gew.-% Trinidad-Asphalt (60/40)/20 Gew.-% Feinstkoks. Zusätzlich wurde zu Vergleichszwecken (5) eine weitere Verfestigungsmischung mit Feinstkoks untersucht.

- Fünf Verfestigungsmischungen mit anorganischen Bindemitteln + Wasser + Öl. Die Verfestigungsprodukte waren fest bis hart und trocken. Dennoch trat beim H_2O-Schütteltest fast das gesamte Öl aus. Die REM-Untersuchungen sollten zeigen, wie das Öl in diese Proben eingebunden oder eingelagert wurde. Es handelte sich um:(1) Portlandzement, (2) Heidelberger Schnellzement, (3) Gips, (4) Hochofenmehl/REA Flugasche II (50/50) und (5) REA Flugasche I.

Zu 1.

Die Aufnahmen der Verfestigungsprodukte wurden mit den Aufnahmen der entsprechenden reinen Zuschlagstoffe verglichen. Die organischen Verfestigungsprodukte haben ein dichtes Gefüge. Die Komponenten liegen als runde Körner dicht nebeneinander vor, so daß wenig Zwickelräume vorhanden sind. Ob die einzelnen Teilchen sogar miteinander verwachsen sind ist nicht klar zu erkennen, da die Aufnahmen bei starker Vergrößerung aufgrund des Öls häufig unscharf oder in Teilbereichen verschwommen sind.

Bei Produkten mit Trinidad-Asphalt 60/40 ist die Siebstruktur der Diatomeen nur noch selten zu erkennen. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Öl bevorzugt in die Hohlräume in den Diatomeen eingelagert wird und die deren Oberflächen und Hohlräume mit einem Ölfilm überzogen werden. In der Mischung mit

Braunkohlestaub ist die ursprünglich blättrige Struktur der Teilchen nicht mehr zu erkennen, möglicherweise haften die Teilchen durch das Öl aneinander. Im Verfestigungsprodukt mit Feinstkoks ist dagegen keine Veränderung der Feinstkoksteilchen festzustellen.

Die beschriebenen Erscheinungen treten genauso auch bei kombinierten Zuschlagstoffen, z.B. Trinidad-Asphalt 60/40 und Braunkohlestaub auf (Bild 4). Dabei verkleben offensichtlich die Braunkohlestaub- bzw. Feinstkoksteilchen und die Diatomeenreste durch das Bitumen und das Öl miteinander.

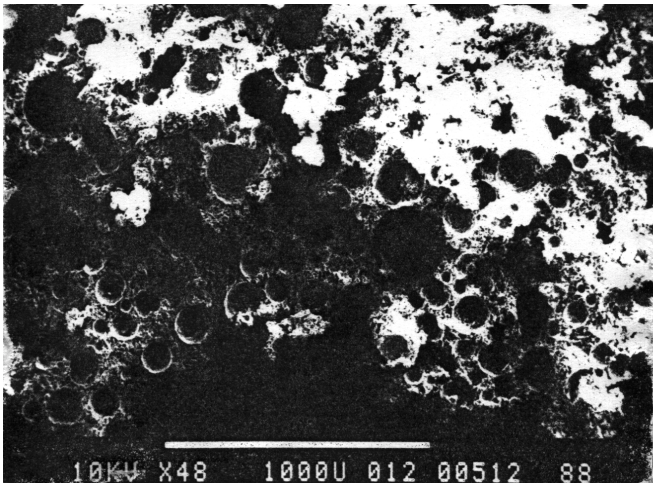

Bild 2

Verfestigungsprodukt: Portland Zement + Öl + Wasser. Die Produkte zeigen eine schwammartige Struktur mit zahlreichen kreisrunden Löchern (ϕ 200 m)

Zu 2.

Anorganische Verfestigungsmischungen. Die REM-Aufnahmen zeigen, daß diese Verfestigungsprodukte eine schwammartige Struktur haben. Bei 50 facher Vergrößerung ist eine Vielzahl von kreisrunden Hohlräumen und Löchern zu erkennen deren Durchmesser maximal 200 µm betragen (Bild 5). Dies läßt darauf schließen, daß das Öl, bevor es durch das Vakuum bei der Probenvorbereitung herausgeholt wurde, in diesen Hohlräumen eingelagert war. In den unbehandelten Verfestigungsprodukten umschließen die neugebildeten Mineralphasen diese Öltröpfchen und bilden die Wandung der Hohlräume. Sie wachsen jedoch nicht in die Hohlräume hinein, so daß die Wandungen relativ glatt sind. Offenbar wird das Wachstum der Hydratphasen an der Grenze zu den Öltröpfchen durch das Öl sehr stark eingeschränkt oder sogar verhindert. Die Minerale sind dagegen in der Grundmasse sehr gut ausgebildet.

Dies ist besonders bei den Verfestigungsprodukten mit Zementen zu beobachten. Die Minerale an der Wandung der Hohlräume sind im Vergleich sehr klein und stark gerundet, während sich direkt am Rand der Hohlräume, wo kein direkter Kontakt zum Öl bestand, leisten- und säulenförmige Calciumsilikathydrate gebildet haben. In Aufnahmen mit Heidelberger Schnellzement konnte sogar eine stetige Abnahme der Kristallgröße und Kristallausbildung vom Rand eines Hohlraumes bis zur Mitte hin beobachtet werden.

Bei der Verfestigung mit Gips bilden die umkristallisierten, leistenförmigen Gipskristalle in der Grundmasse ein sperriges Gefüge. In den Hohlräumen sind die Kristalle dagegen sehr stark gerundet und dicht miteinander verwachsen.

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 der Hohlräume zeigen deren Wände ebenfalls eine löchrige Struktur, die vermutlich durch Einlagerung kleinerer Öltröpfchen entstanden ist. Diese Beobachtungen und die Ergebnisse des H_2O-Schütteltests lassen darauf schließen, daß die Hohlräume miteinander verbunden sind und ein kommunizierendes Porensystem bilden, so daß das Öl unter veränderten Bedingungen (z.B. beim H_2O-Schütteltest) sowohl am Rand als auch aus dem Inneren des Probekörpers heraus nahezu vollständig austreten kann.

5. Zusammenfassende Schlussfolgerungen

5.1. Versfestigung 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 Methylenchlorid 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 anderenorts kein Verfahren bekannt, bei welchem eine sichere dauerhafte Einbindung dieser Stoffe nachgewiesen wäre.

Zwei weitere Probleme sollen 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. 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 unseren Erachtens eine brauchbare Zwischenlösung dar; die Abfälle können mittelfristig an geeigneter Stelle abgelagert werden bis entsprechende Endbehandlungsmöglichkeiten bereit stehen. Das Material wäre durch seine Brennbarkeit und Struktur besonders gut für eine thermische Behandlung geeignet. Als endgültige Abfallbehandlung für organische Abfälle hat uns die Erfahrung der mehrjährigen Forschungsarbeiten aber eher Skepsis gelehrt; hier glauben wir, daß die Forderung der neuen TA Sonderabfall, der Abfallvermeidung Priorität einzuräumen, aber ggf. organische Abfälle (z.B. durch Verbrennung) zu vernichten, den richtigen Weg weist.

5.2 Anforderungen und notwendiger Untersuchungsaufwand für Verfestigungsverfahren

In der Diskussion zu den mechanischen Anforderungen an Verfestigungsprodukten gibt es erhebliche Meinungsunterschiede. Wie fest ist wirklich fest? Gelegentlich wurde lediglich die Herstellung monolithischer Körper als Verfestigung akzeptiert. Im Gegensatz dazu hatten wir die besten Ergebnisse bei Mischungen, 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 ist 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, die Systemundurchlässigkeit als Folge besser, u.U. kann bei starken Setzungsrissen eine "Selbstheilung" erfolgen. Schließlich sehen wir eine Reihe von Vorteilen beim Transport eines nicht monolithischen Körpers, der es erleichtern dürfte, mit dem Abfallbehandlungsverfahren bis an die Quelle (Abfallerzeuger) zu gehen, was eine gezielte Behandlung erleichtert. Fatal wären Regelungen in der TA Sonderabfall, die mit zu hoch angesetzten Festigkeiten und unangemessenen Testverfahren derartige Verfestigungsprodukte ausschließen würden.

Der deutsche Auslaugtest DEV S4 (=DIN 38 414 Teil 4) 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 "Schadstoffixierung" zu machen. Von daher kann auch das Argument der Schnelligkeit, Einfachheit und Praktikabilität nicht überzeugen. Andererseits sollte er als konventionelles Verfahren - dann aber wirklich in seiner DIN gemäßen Form, also mit Zerkleinerung des Materials - mit eingesetzt werden.

An dieser Stelle erhebt sich die Frage nach dem Untersuchungsaufwand für Eignungsverfahren für Verfestigungsmethoden. Nach unserem Verständnis 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 integrer Probenkörper. Hier liegt mit der amerikanischen "Standard leach procedure", der ANS.16, ein Verfahren vor, welches so intensiv durch zahlreiche Forschungsarbeiten evaluiert wurde, wie kein anderes uns bekanntes Verfahren. Als Ergebnis erhält man beim ANS.16 einen "effektiven Diffusionskoeffizienten", 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.

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 auch dem Stand von Wissenschaft und Technik entsprechen.

Danksagung: Die Ergebnisse stammen aus dem Verbundprojekt "Sanierung der Deponie Georgswerder", Teil "Weiterentwicklung und vergleichende Bewertung von Verfestigungsverfahren für Sonderabfälle". Wir danken für die Förderung mit Bundesmitteln (BMFT/UBA) sowie mit Mitteln der Freien und Hansestadt Hamburg, Umweltbehörde, Amt für Altlastensanierung.

6. Literatur

(1) US EPA: Handbook for stabilization/solidification of hazardous waste, EPA/540/2-86/001, Cincinnati, 1986

(2) Wiles, C.C.: A review of solidification/stabilization technology, J. Hazard.Mater., 14, 5-21, 1987

(3) Wienberg, R., Förstner, U.: Immobilisierung organischer Schadstoffe aus Deponien mit Braunkohlenstäuben und Bitumen.- Eine Übersicht, Abfallwirtschafts-Journal 10/89, im Druck, 1989

(4) Gehrke, R.: Anwendung von Kalk in kommunalen Kläranlagen, Korrespondenz Abwasser, 25 (11), 375-389, 1978

(5) Möller, U., Kassner, W., Köhlhoff, D., Loll, U., Otte-Witte, R.: Neudefinition der Deponiefähigkeit von Klärschlämmen, Korrespondenz Abwasser, 31 (11), 928-933, 1984

(6) Gay, Ch.G.W., Henke, K.F., Rettenberger, G., Tabasaran, O.: Standsicherheit von Deponien für Hausmüll und Klärschlamm, Stuttgarter Ber. Abfallwirtsch., 14, Erich Schmidt Verl., Bielefeld, 1981

(7) American Nuclear Society (ANS): Measurement of Leachability of solidified low-level radioactive wastes, 1984

(8) US EPA: Guide to the disposal of chemically stabilized and solidified waste, EPA SW-872, Cincinnati, 1982

(9) Hespe, E.D. (Hrsg.) (International Atomic Energy Agency): Leach testing of immobilized radioactive waste solids, a proposal for a new standard method, in: Atomic Energy Review 9, 195-207, 1971

(10) OECD: Test guideline for adsorption/desorption, 1. Entwurf 1979, z.Zt. in weiterer Bearbeitung

(11) Wienberg, R., Förstner, U., Haug, T., Kienz, W.: Sediment- Wasser- Gleichgewichte. Verhalten flüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe und der Dichlorbenzole an Gewässersedimenten. Berichte des Arbeitsbereichs Umweltschutztechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg 1, 117 S. Hamburg, 1988

(12) 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., Sterrit, R.M. (Eds): Chemicals in the environment, 733-744, London, 1986