

INHALTSVERZEICHNIS

I. EINLEITUNG

I.1	Überblick	1
I.2	Begriffsbestimmungen	2

II. VERFESTIGUNG UND IMMOBILISIERUNG MIT ZEMENT, FLUGASCHE, SCHWEFEL, POLYESTER UND ÄHNLICHEN BINDEMITTELN

II.1	Verfestigung mit Zement	7
II.1.1	Zementtechnologie bei der Verfestigung von Abfällen - Überblick	7
II.1.2	Bewertung der Verfestigung mit Zement in der Literatur	9
II.1.3	Physikalische Eigenschaften Zement-verfestigter Abfälle	11
II.1.4	Chemische Immobilisierung bei der Verfestigung mit Zement	16
II.1.5	Schädigungsreaktionen an Beton und Zementmörteln	20
II.1.6	Besondere Verfahren; Zusätze und Technologien	22
II.1.7	Herstellung von Baustoffen durch Verfestigung mit Zement	24
II.1.8	Stand der Verfestigung der Verbrennungsrückstände in Wien	25
II.1.9	Grosstechnische Versuche/Deponien in der Schweiz	28
II.1.10	Untersuchungen zur Verfestigung aus Canada	29
II.2	Selbsterhärtung, Verfestigung mittels Flugaschen und anderen Puzzolanen	30
II.3	Verfestigung/Immobilisierung mit Kalk oder Kalkstein	44
II.3.1	DCR-Verfahren	44
II.3.2	Weitere Verfahren mit Kalk	46
II.3.3	Kalksteinzusatz zur langfristigen geochemischen Pufferung	46
II.4	Verfestigung mit Schwefel	47
II.5	Verfestigung mit anderen anorganischen Bindemitteln	50
II.5.1.1	Soliroc-Verfahren	51
II.6	Einbettung in Bitumen und Thermoplasten	54
II.6.1	Bitumen	54
II.6.2	Polyethylen	54
II.6.3	Thermoplaste aus Abfall	55
II.7	Kunstharze, Polyester und andere organische Bindemittel	56
II.7.1	Epoxiharze	58
II.7.2	Polyesterharze; Vinylester-Styrol	58
II.7.3	Harnstoff-Formaldehyd-Harze	60
II.7.4	Polystyrol-Divinylbenzol	61
II.7.5	Weitere Immobilisierungsmethoden: PVC und andere Polymere	61
II.7.6	Formeln und Reaktionen zu den Abschnitten II.7.1 bis II.7.4	62
II.8	Johne-Verfahren	63
II.9	Herstellung von Presslingen durch Anwendung hoher Drücke	64
II.10	Energiebedarf bei der Herstellung bedeutender Bindemittel	64

Literatur zu den Abschnitten I und II	66
---	----

III. THERMISCHE IMMOBILISIERUNG UND SCHADSTOFFABTRENNUNG

III.1 Oxidierendes Schmelzen.....	76
III.1.1 Klassifikation der oxidierenden Schmelzprozesse.....	79
III.1.2 Integriertes oxidierendes Schmelzen.....	80
III.1.3 Quasiintegriertes oxidierendes Schmelzen.....	85
III.1.4 Nachgeschaltetes oxidierendes Schmelzen.....	95
III.1.5 Integrierte Schmelzprozesse u. Verwertung in der Zementindustrie..	106
III.1.6 Herstellung von Alinitzement	106
III.2 Reduzierendes Schmelzen	107
III.3 Behandlung bei ca. 600 bis 800°C (Verfahrenskonzept von W. WRUSS).....	118
III.4 Korrosion von Silikatgläsern.....	119
III.5 Energiebedarf, Kosten, Verwertung der Rückstände.....	120
III.6 Zusammenfassung / Schlussfolgerungen.....	122
Literatur zum Abschnitt III.....	123

IV. IMMOBILISIERUNG MIT TONMINERALIEN

IV.1 Definition.....	127
IV.2 Verfestigung contra Immobilisierung	127
IV.3 Aufbau der Tonminerale	128
IV.4 Chemische Immobilisierung	131
IV.5 Physikalische Immobilisierung	136
IV.5.1 Wechselwirkungen Tonminerale - anorganische Chemikalien	138
IV.5.2 Wechselwirkungen Tonminerale - organische Chemikalien	139
IV.6 Geotechnische Eigenschaften der immobilisierten Matrix	140
IV.7 Untersuchungen zur Immobilisierung von Abfällen mittels Einbindung in eine tonige Matrix.....	142
IV.7.1 Diagenetische Inertisierung	142
IV.7.2 Immobilisierung von Rauchgasreinigungsrückständen	148
IV.7.3 Deponierung von Kohleasche nach Abmischung mit Tonmergeln	154
IV.7.4 Zement und Tonminerale	155
IV.8 Schlußfolgerungen für die Immobilisierung	156
IV.8.1 Offene Fragen	158
Literatur zum Abschnitt IV.....	159

V. EXTRAKTIONS-; WASCH- UND LAUGUNGSVERFAHREN.....

V.1 Extraktions- und Laugungsverfahren für Rückstände aus der Abgasreinigung und Schwermetallangereicherte Abfälle	162
V.1.1 Extraktions- und Laugungsverfahren für Aschen aus der Abfallbehandlung (MVA-Filterstäube).....	162
V.1.2 Gips aus der 2. Wäscherstufe	168

V.1.3	Extraktions- und Laugungsverfahren primär für Galvanik- und Metallhydroxidschlämme (Hydrometallurgische Trennverfahren) ...	169
V.2	Wasch- und Laugungsverfahren zur Vorbehandlung von Müllschlacke vor deren Verwertung oder Ablagerung	177
V.2.1	Schlacken-Aufbereitung	177
V.2.2	Wasch- u. Laugungsprozesse; Naßaufbereitung; gezielte Alterung...	178
V.3	Extraktions- und Waschprozesse für kontaminierte Böden und kontaminierte Baurestmassen	180
V.3.1	Überblick; grundsätzliche technische Möglichkeiten	181
V.3.2	Bodenreinigungsanlage der ABW / Wien	183
Literatur zum Abschnitt V		184
VI. ANFORDERUNGEN UND TESTMETHODEN FÜR VERFESTIGUNGSPRODUKTE UND IMMOBILISIERTE ABFÄLLE.....		186
VI.1	Historische Entwicklung der Anforderungen an Verfestigungs-Produkten in Österreich.....	186
VI.1.1	Sachverständigenkommission Mainhausen.....	186
VI.1.2	Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen, 1990.....	186
VI.1.3	ÖNORM S 2114 (Entwurf).....	188
VI.1.4	Entwurf einer Verordnung des BMUJF zur Ablagerung von Abf.	188
VI.2	Testmethoden zur Beurteilung des Deponieverhaltens besonders im Hinblick auf verfestigte bzw. immobilisierte Abfälle	189
VI.2.1	Parameterauswahl zur Evaluierung von Immobilisierungsverfahren..	194
VI.2.2	Arbeitsvorschriften ausgewählter Prüfmethode	196
VI.2.3	Schlussfolgerungen; Vorschlag für ein Vorgehen bei der Untersuchung immobilisierter Abfälle	202
Literatur zum Abschnitt VI.....		204
VII. ZUORDNUNG VON ABFÄLLEN ZU IMMOBILISIERUNGSVERFAHREN - NEGATIVKATALOG		
VII.1	Zuordnung von Abfällen bzw. Schadstoffen zu Immobilisierungsverfahren nach Angaben der Literatur, unverbindlichen Empfehlungen etc.....	206
VII.2	Abfallkatalog	212
VII.3	Zuordnung besonderer Abfälle	223
VIII. ZUSAMMENFASSUNG		241

I. EINLEITUNG

I.1 ÜBERBLICK

Das gesamte Feld der Aktivitäten und Methoden der Immobilisierung schadstoffhaltiger Abfälle ist so umfassend, daß eine erschöpfende Bearbeitung nur mit großer Mühe möglich ist. Bereits bei der Darstellung der Übersicht über die bestehenden Behandlungsmethoden stößt man auf größere methodische und begriffliche Schwierigkeiten. Unter „Immobilisierung“ kann praktisch jeder Umgang mit Abfällen verstanden werden, auch das Verpacken, die thermische Behandlung, die stoffliche Verwertung, die energetische Verwertung und die biologische Behandlung.

Einigermaßen eingrenzen kann man, wenn man sich konkret auf eine Abfallklasse konzentriert. So sind z.B. für Reststoffe aus der Abgasreinigung die bestehenden Behandlungs- und Verwertungsmethoden noch überschaubar. Im Jahr 1990 gab man für diese Abfallklasse unter anderem folgende Behandlungs- und Verwertungsmöglichkeiten an (nach REIMANN, modifiziert und gekürzt):

Verfahren	Beschreibung
Waschverfahren	Wasserlösliche Schadstoffe werden ähnlich DEV-S4 ausgewaschen
Auslaugverfahren	Waschverfahren mit Säuren oder Laugen, 3-R-Verfahren, MR-Verfahren
(Auslaug-)verfahren mit PCDD/F-Zerstörung	Auslaugverfahren mit Rückführung gewaschener Produkte in die Feuerung oder Erhitzung unter Sauerstoffausschluß (Hagenmeier)
Verfestigungsverfahren mit oder ohne Additive	Zugabe von Zement, Kalk, aufbereiteter Schlacke, hydraulisch aktiven Aschen und Hochofenschlacken, Weißkalk etc.
Sinter-, Schmelz-, Verglasungsverfahren, Plasmaverfahren	Thermische Prozesse, meist bei 1200 bis 1500°C, bringen die Silikatmatrix zum Schmelzen oder zum Sintern, immobilisieren oder verdampfen die Schwermetallverbindungen und zerstören organische Stoffe

Neuere Entwicklungen haben zusätzliche Perspektiven der Immobilisierung, Behandlung und Verwertung eröffnet, speziell:

- Die Immobilisierung durch Einbinden in eine Tonmatrix
- Die Entwicklung spezieller Additiva zur chemischen Schadstoffeinbindung bzw. die großtechnische Anwendung bereits verfügbarer, neuerer Additiva und Spezialbindemittel
- Weiterentwicklung und großtechnische Umsetzung bei der thermischen Rückstandsbehandlung (= Schmelzbehandlung = „Verglasung“)

- Die selektive Behandlung im Temperaturbereich zwischen etwa 600 und 800°C zur Abtrennung von Quecksilber und Chlororganika.

Primär wird bei der Ablagerung unvermeidbarer anorganischer Reststoffe eine Immobilisierung angestrebt; weniger häufig auch bei der Verwertung. In jedem Fall wird durch „Immobilisierung“ eine zuverlässige und langfristig stabile Einbindung von Schadstoffen im Deponiekörper angestrebt.

I.2 BEGRIFFSBESTIMMUNGEN

Nach CONNER (1990) sind in den USA die Begriffsbestimmungen der EPA weithin anerkannt. Die amerikanische Umweltbehörde EPA definiert:

Immobilisierung ("stabilization" oder "chemical fixation") bedeutet, daß durch geeignete technische Verfahren die einem Abfall enthaltenen Schadstoffe in eine möglichst unlösliche, nicht mobile und nicht toxische Form überführt werden. Dabei werden die physikalischen Eigenschaften des Abfalles nicht notwendigerweise verändert.

Verfestigung ("solidification") bedeutet, daß durch geeignete technische Verfahren der Abfall in einen (monolithischen) Feststoff mit hoher mechanischer Integrität überführt wird. Dabei können feine Abfallpartikel eingeschlossen werden ("microencapsulation") oder große Blöcke oder Behälter ("makroencapsulation"). Die Verfestigung beinhaltet nicht in jedem Fall auch eine chemische Wechselwirkung zwischen Verfestigungsmittel und Abfall, sondern besteht in einer mechanischen Einbindung. Die Migration von Schadstoffen wird dabei durch die verringerte Oberfläche und die geringere Durchlässigkeit des Verfestigungsproduktes herabgesetzt.

Soweit die Begriffsbestimmungen der EPA. Eine erweiterte Auffassung des Begriffes Immobilisierung umschließt nicht nur chemische, sondern auch physikalische Mechanismen des Schadstoffrückhaltes bzw. physikalische Randbedingungen der Verringerung der Schadstoffmigration. Historisch betrachtet stand dabei zunächst die Anhebung der Scher- und Druckfestigkeiten bei nicht deponiefähigen Schlämmen im Vordergrund. Der Begriff "Verfestigung" ist für diese meist historischen Behandlungsmethoden zutreffend, ebenso auch für die Überführung flüssiger Abfälle mittels hydraulischer Bindemittel in einen festen Zustand. Liegen aber trotz Erreichen der mechanischen Anforderungen für die Deponiefähigkeit keine chemischen oder physikalischen Schadstoff-Rückhaltemechanismen vor, dann kann nicht von "Immobilisierung" gesprochen werden.

Weder der Begriff "Immobilisierung" noch die Bezeichnung "Verfestigung" treffen zu, wenn schließlich flüssige Abfälle nur durch poröse oder saugfähige Massen aufgesogen wurden.

CLARK und PERRY (1986) unterscheiden bei ihrer Klassifikation von Immobilisierungsverfahren zwischen solchen Behandlungsmitteln, die eine "anorganische Fixierung (inorganic fixation)" erreichen und anderen, organischen Behandlungsmitteln, die eine "organische Umhüllung (organic encapsulation)" bewirken. Diese Unterscheidung kann aber folgendermaßen ad absurdum geführt werden: Wenn unter Umhüllung neben einem "in-Behälter-Füllen" auch das Auffüllen des Porenraumes in porösen Abfällen verstanden werden kann, dann sollte eigentlich auch ein Auffüllen des Porenraumes mit anorganischen Hydratphasen als "Umhüllung" gelten.

"Fixierung" bzw. chemische Immobilisierung und Umhüllung sind keine Gegensätze, sondern können koexistent auftreten.

Die „Stärke“ und Dauerhaftigkeit chemischer Wechselwirkungen kann am besten beurteilt werden, wenn man die Art der chemischen Wechselbeziehungen zwischen Schadstoff und Bindematrix kennt. Eine Klassifikation von Verfestigungsprodukten anhand von Eluatanalysen ist letzten Endes immer unzureichend.

Vorschlag für Begriffsbestimmungen:

Immobilisierung:

Verringerung der Mobilität von Abfallinhaltsstoffen durch chemische Wechselwirkung und/oder durch eine "innere" hydraulische Barriere (=physikalische Immobilisierung).

Immobilisierung = chemische Immobilisierung oder physikalische Immobilisierung oder beides

Hierbei wird zunächst nicht zwischen Verzögerung des Stofftransportes (=Retardation) und Verhinderung des Stofftransportes (=Retention) unterschieden; anzustreben ist eine dauerhafte Retention oder eine erhebliche Retardation unter Garantie langfristig geringer, umweltverträglicher Stoffströme.

Der organische Anteil und der lösliche Anteil des Abfalles oder Immobilisierungsproduktes ist in jedem Fall zu begrenzen.

Chemische Immobilisierung:

Verringerung der Mobilität der Abfallinhaltsstoffe durch starke oder schwache chemische Wechselwirkung; also z.B. durch kovalente Bindung oder Fällung aber auch z.B. durch Adsorption und Absorption.

Physikalische Immobilisierung ("innere" hydraulische Barriere):

Verringerung der Wasserwegsamkeit bzw. Auslaugung. Eine sehr geringe Durchlässigkeit ($< 10^{-8}$ m/s) ist entweder bereits vorhanden oder entsteht durch Reaktion mit Wasser (=Hydratation) oder wird durch Behandlung und innige Durchmischung mit einem Bindemittel erreicht. Für die zu erreichende Undurchlässigkeit ist je nach Toxizität und Gehalt der toxischen Abfallinhaltsstoffe ein adäquates Anforderungsniveau festzulegen; ein in der Triaxialzelle meßbarer Durchlässigkeitsbeiwert von $< 10^{-8}$ m/s soll lediglich ein Mindestmaß sein, ab dem von "hydraulischer Immobilisierung" gesprochen werden kann. Die Ablagerung erfolgt in Form großer Formstücke (z.B. Blöcke; Dimension $> ca. 1$ m) oder monolithisch (z.B. durch lagenweise Verdichtung).

Verfestigung

Erhöhen der mechanischen Festigkeit, erkennbar durch eine Erhöhung der Druckfestigkeit und/oder der Scherfestigkeit oder durch eine Verringerung des Penetrationsvermögens.

Inertisierung

Dieser Begriff wird oft synonym zum Begriff „Immobilisierung“ verwendet. Es wird allerdings häufig die Auffassung vertreten, daß das Erreichen bestimmter Eluatklassen bereits eine „Inertisierung“ darstellt. Eine fortschrittlichere Deutung des Wortes „inert“ wäre mit der Formel

$\text{„Inertisierung“} = \text{„Immobilisierung“} + \text{„Verringerung des Reaktionsvermögens“}$
--

ausgedrückt. Dies bedeutet in Worten:

- Reduzierung des Reaktionspotentials, z.B. durch thermische Behandlung, Neutralisation oder biologische Abbauprozesse und gleichzeitig physikalischer Einschluß

oder auch

- Reduzierung des Reaktionspotentials, z.B. durch thermische Behandlung, Neutralisation oder biologische Abbauprozesse und gleichzeitig chemische Immobilisierung, also chemische Bindungen zwischen Schadstoffen und der Bindematrix.

Zweifelsohne wird in Abwesenheit reaktiver oder leicht abbaubarer organischer Stoffe der Chemismus der Vorgänge im Deponiekörper insgesamt überschaubarer, eine Remobilisierung unwahrscheinlicher.

Nach dem Verständnis der Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen (1990) und der kommenden Deponie-Verordnung sollte bei „Inertstoffen“ a priori kein Schadstoffpotential vorhanden sein (z.B. strikt begrenzte Schwermetallgehalte). Die in Abschnitt IV.7.1 beschriebene Methode der „diagenetische Inertisierung“ wiederum fußt hauptsächlich auf dem Prinzip des mechanischen Einschlusses. Aufgrund dieser Doppel- und Mehrfachdeutigkeit der Worte „inert“, „Inertstoff“ und „Inertisierung“ werden diese im folgenden Bericht nur im Abschnitt IV.7.1 verwendet.

II. VERFESTIGUNG / IMMOBILISIERUNG MIT ZEMENT, FLUGASCHE, SCHWEFEL, POLYESTER UND ÄHNLICHEN BINDEMITTELN.

II.1. VERFESTIGUNG MIT ZEMENT

II.1.1 ZEMENTTECHNOLOGIE BEI DER VERFESTIGUNG VON ABFÄLLEN - ÜBERBLICK

Die technischen Grundlagen der Herstellung von Zement und die Theorie der Verfestigung bei der Betonherstellung sind in der einschlägigen Literatur ausreichend dargestellt, sodaß hier nur die abfalltechnisch relevanten Fakten in gedrängter Form wiederholt werden.

Zement wird durch Sinterung (Brennen) von Mischungen aus Kalkstein und Ton bei Temperaturen um 1400 bis 1500⁰C hergestellt. Das Sinterungsprodukt - der Klinker - wird gemahlen. Beim Mahlvorgang können Zumahlstoffe - z.B. Flugasche aus Kohlekraftwerken - zugegeben werden. Die Zusammensetzung von Zement ist hinlänglich bekannt; diese entspricht in seinen Elementargehalten dem natürlichen Hintergrund. In der Phasenzusammensetzung dominieren basische Erdalkalisilikate. Daneben ist freies CaO vorhanden.

Phasenzusammensetzung von Portlandzement, vereinfacht (ATKINS und GLASSER, 1992):

Phase mit idealisierter chemischer Formel	Notation in der Baustoffchemie	Anteil näherungsweise	Anmerkung
Ca_3SiO_5	C_3S	60 %	Klinkerbestandteil
Ca_2SiO_4	C_2S	20 %	- „ -
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A	5-8 %	- „ -
$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$	C_4AF	4-8 %	- „ -
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	---	2-4 %	Zumahlstoff
Schlacke a), Flugasche	---	unterschiedlich	Zumahlstoff

a): Hochofenschlacke; in Österreich auch als „Hüttensand“ bezeichnet.

In Österreich wird die Herstellung und Bezeichnung von Zementen durch die ÖNORM B 3310 geregelt. Die neue ÖNORM B 3310 (Vornorm, 1994) unterscheidet insgesamt 10 Zementarten, wobei gegenüber der bisher geltenden Norm die Beimengung von Flugasche (Kohleflugasche) an Bedeutung gewonnen hat (SCHÜTZ, 1994).

Beim Erhärten des Zementes mit Wasser - der sogenannten Zementhydratation - entstehen verschiedene, stark wasserhaltige und voluminöse Mineralphasen. Gleichzeitig wird Ca(OH)_2 freigesetzt; dieses löst sich teilweise im Wasser und verursacht alkalische pH-Werte. Auch der Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) greift in den Abbindeprozeß ein; durch Reaktion mit Ca-Silikaten und Ca-Aluminaten entstehen neue Mineralphasen, die auch die Sulfatgruppe beinhalten, z.B. Ettringit. Die bei der Zementhydratation gebildeten Kristallnadeln verzahnen miteinander zu einem Gefüge mit ausgezeichneten Festigkeitseigenschaften (Zementstein, Beton). Zuschläge (Sand, Kies) haben im Bauwesen die Funktion eines zementsparenden, festigkeitshebendes Mineralgerüsts; für die Verfestigung von Abfällen besteht keine absolute Notwendigkeit der Zugabe von Mineralzuschlägen, es sei denn man strebt eine Verwertung als Baustoff an.

In Bezug auf die Verfestigung/Immobilisierung abzulagernder schadstoffhaltiger Abfälle sind besonders folgende Kriterien zu beachten (ATKINS und GLASSER, 1992):

1. Der Gehalt an organischen Stoffen muß begrenzt werden; diese könnten für anorganische Schadstoffe mobilisierend wirken oder den Erhärtungsvorgang stören.
2. Geringe Hydrationswärme oder langsame Hydratation sind anzustreben: Bei großen, zementreichen monolithischen Körpern ist ein exzessiver Temperaturanstieg möglich. Dadurch wird die Mineralogie und Mikrostruktur des Zementsteines verändert; Risse können entstehen.
Als Problemlösung wird genannt: Zementsorten mit geringer Hydrationswärme, langsamer Hydratation oder Ausbringung in nur dünnen Schichten.
3. Optimierung rheologischer Eigenschaften: Die Fließfähigkeit ist von großer Bedeutung für das Umschließen aller Abfallpartikel und somit für den Erfolg der physikalischen Immobilisierung.
4. Die Unempfindlichkeit gegenüber Abfallbestandteilen wie z.B. Chloriden und Schwankungen in der Abfallzusammensetzung ist bei Zement relativ groß, jedoch nicht unbegrenzt.

Bei Anwesenheit bestimmter anorganischer oder organischer Stoffe, die betonschädigend wirken (siehe Abschnitt II.1.5), ist Zement als Verfestigungsmittel ungeeignet. Bedingt geeignet ist Zement ferner dann, wenn im Abfall Stoffe enthalten sind, die die Erhärtung erheblich verzögern (sogenannte Erstarrungsverzögerer) oder sehr beschleunigen.

Bei der Verfestigung/Immobilisierung mit Zement werden typischerweise hohe Festigkeitswerte erreicht. Im Allgemeinen gilt die Druckfestigkeit der Verfestigungsprodukte immer noch als ein wesentliches Kriterium bei der Bewertung des Erfolges der Verfestigung. Durch die erreichbaren, hohen Festigkeiten sind in einigen Fällen die Verfestigungsprodukte als Baustoffe verwertbar. Für die Ablagerung von Abfällen erscheint eine hohe Festigkeitsanforderung nicht immer sinnvoll zu sein (siehe auch Abschnitte IV und VI.2).

Eine chemische Immobilisierung mehrwertiger Metall-Kationen wird bei der Verfestigung mit Zement ebenfalls erreicht; diese Immobilisierung ist primär auf die

besonders in karbonatisierten Proben günstigen pH-Werte (etwa 9 bis 11) zurückzuführen. Bei frischen Proben wiederum können erhöhte pH-Werte eine vorübergehende Mobilisierung amphoterer Ionen bewirken. Bei nicht sehr hohen Metallkonzentrationen ist neben der immobilisierenden Wirkung der alkalischen Reaktion des Zementsteines auch eine nicht näher definierte chemische Bindung zwischen Zementstein und Metallion nachgewiesen (SPRUNG UND RECHENBERG, zit. in NISCHER, 1989; SPRUNG, 1988).

Schwierigkeiten können durch Abfallbestandteile verursacht werden, die den Erhärtungsvorgang oder die Festigkeit des Zementsteines negativ beeinflussen. Abfälle mit hohem Gips- oder Sulfatgehalt führen zur überproportionalen Ettringitbildung, wobei eine Volumsvergrößerung eintritt, die den Zementstein sprengen kann. Andere Abfallinhaltsstoffe wiederum, z.B. viele organische Stoffe, wirken als Erstarrungsverzögerer. Speziell ölhaltige Stoffe stören die Zementhydratation, da daß der Zement dazu neigt, Kohäsion zu verlieren oder sogar niemals zu erstarren (EPA, 1979). Diese Schwierigkeit kann bei gipshaltigen Abfällen durch Verwendung von aluminiumarmen Spezialzementen überwunden werden; bei Störungen, die durch organische Stoffe verursacht werden, sollte jedoch im Allgemeinen nicht mit Zement verfestigt werden. Die Reaktionen zwischen organischen Stoffen und den Zementklinkerphasen bzw. Hydratationsprodukten sind noch weitgehend ungeklärt. JUNG (1992) empfiehlt gegen "Erhärtungsstörungen" eine Vorbehandlung organisch belasteter Abfälle mit Zementsuspension oder mit Kalkhydrat. Damit ist aber das Problem der Mobilität vieler organischer Stoffe in einer porösen Zementmatrix noch nicht beseitigt. Zu beachten sind diesbezüglich auch die Forschungsergebnisse zum Penetrationsverhalten organischer Stoffe, die im Zusammenhang mit der Lagerung wassergefährdender Flüssigkeiten gewonnen wurden: Die Eindringtiefe reiner, nicht mit Wasser mischbarer organischer Flüssigkeiten ist um den Faktor 2 bis 3 größer als diejenige wäßriger Lösungen (SCHÖNER, 1992).

Da Zement bereits seit Jahrzehnten auch zur Verfestigung radioaktiver Abfälle verwendet wird, weiß man über die Transportmechanismen und Transportgeschwindigkeiten anorganischer Stoffe einigermaßen Bescheid; z.B. liegen auch Untersuchungen zum Verhalten des mobilen Elementes Cäsium vor (FÖRSTER, 1988). Viele Autoren führen den Transport anorganischer Stoffe in Betonkörpern auf Diffusion zurück (z.B. DEMMICH, 1988, STEGEMANN, 1988). Über einen schadstoffspezifischen Diffusionskoeffizienten, der ein Maß für die Mobilität des Stoffes in der jeweiligen Matrix ist, ließe sich somit bei bekannter Geometrie des Betonkörpers auch die langfristig zu erwartende Freisetzungsrates extrapolieren. Derartige Abschätzungen gehen allerdings von der Voraussetzung aus, daß die Integrität des Betonkörpers auch langfristig erhalten bleibt. Sollte ein derartiger Rechenansatz Berechtigung haben, dann nur unter der Voraussetzung, daß keine treibenden Reaktionen auftreten werden. Langzeit-Raumbeständigkeitstests und ähnliche Prüfungen werden also durchzuführen sein; ebenso ist die Zusammensetzung und Abbaubarkeit der in die Betonmatrix eingeschlossenen Stoffe besonders im Hinblick auf den Bruch der Betonkörper zu beachten.

II.1.2 BEWERTUNG DER VERFESTIGUNG MIT ZEMENT IN DER LITERATUR

WIEDEMANN (1982) gibt zusammenfassend folgende Vor- und Nachteile der Verfestigung mit Zement an (wörtlich zitiert):

„a) Vorteile:

- *Die Zuschlagsstoffe sind zu einem annehmbaren Preis beschaffbar*
- *Die Techniken der Mischung und Behandlung von Zement sind gut entwickelt*
- *Die notwendigen Behandlungsvorrichtungen sind ohne weiteres zu beschaffen*
- *Die Techniken sind einigermaßen robust in Bezug auf chemische Unterschiede in Schlämmen*
- *Die Festigkeit und Wasserundurchlässigkeit des Verfestigungsproduktes kann durch die Menge des in den Prozeß gegebenen Zementes gesteuert werden*

.....

b) Nachteile:

- *Zement/Abfall-Mischungen von geringer Festigkeit sind oft durch saure Lösungen angreifbar. Externe Bedingungen können das Verfestigungsprodukt zersetzen, was zu einer rascheren Auslaugung der eingebundenen Schadstoffe führt.*
- *Für die Verfestigung von Abfällen, welche Verunreinigungen enthalten, die das Erstarren und Aushärten von Zement ungünstig beeinflussen, sind unter Umständen Vorbehandlungsschritte, teurere Zementsorten oder kostspielige Zusatzstoffe erforderlich.*
- *Zement und andere Zusätze erhöhen das Gewicht und das Volumen eines Schlammes erheblich.“*

LENGYEL und WRUSS (1990) sehen in der Verfestigung mit Zement auch für Abgasreinigungsprodukte aus der Abfallbehandlung eine vorteilhafte technische Lösung. Die Vorteile einer Verfestigung mit Zement werden in der Studie "Stellenwert der Abfallverbrennung im Entsorgungskonzept einer hochindustrialisierten marktwirtschaftlich orientierten Gesellschaft" folgendermaßen zusammengefasst (Zitat, S.206 der Studie):

"- Weitgehende Immobilisierung der Schadstoffe, d.h. hohe Auslaugbeständigkeit und keine stoßartige Freisetzung der Schadstoffe möglich.

- Alterungsbeständigkeit, daher mechanische und chemische Integrität des Deponiekörpers."

Dabei wird argumentiert, daß neben chemischen Wechselwirkungen

"ein dichtes und weitgehend wasserundurchlässiges Gefüge mit Durchlässigkeitbeiwerten von weniger als 1×10^{-7} m/s bei zementverfestigten Stoffgemischen für eine dauerhafte und auslaugsichere Einbindung" sorgt.

Differenzierter wird die Mobilität von Schadstoffen in einer Zementmatrix z.B. von SPRUNG (1988) betrachtet. Versuche mit Tl-, Hg-, Cd- und Cr- Verbindungen haben gezeigt, daß unterschiedliche Ionenarten auch unterschiedliche Bindungstendenzen im Zement haben. An dünnen Zementsuspensionen konnte demonstriert werden, daß Cd sehr gut, Tl gut, Cr-VI und Hg jedoch nicht gebunden wurde. Dies gilt aber nur für

relativ geringe Schwermetallkonzentrationen; bei hohen Konzentrationen (z.B. Ni, Cd) überwiegt Hydroxidfällung (TAMAS et al., 1992); in Gegenwart von Carbonat auch Carbonatfällung. Die Vorbehandlung und Herkunft von Abfällen vor deren Verfestigung ist demnach immer zu beachten; grundsätzlich wird bei Abfällen, die einem Fällungsprozeß (in wäßriger Lösung) entstammen, die Mobilität vieler anorganischer Schadstoffe ohnehin gering sein; ein darüber hinausgehender Immobilisierungseffekt - wie z.B. beim Element Cd - ist aber stets willkommen. Die Frage der chemischen Immobilisierung durch Zement wird noch im Abschnitt II.1.4 ausführlicher diskutiert (siehe dort).

SPRUNG erwähnt, daß in jenem Fall, in dem keine chemische oder adsorptive Schadstoffeinbindung möglich ist, ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen k-Wert und auslaugbarem Anteil besteht. Technische Möglichkeiten für eine Gefügeabdichtung sind aus der Praxis der Herstellung wasserdichter Spezialbetone bekannt (k-Werte bis $< 10^{-15}$ bzw. unmeßbar geringe k-Werte sind erreichbar) und sollten erforderlichenfalls auch bei der Behandlung abzulagernder Abfälle Anwendung finden. Demzufolge empfiehlt SPRUNG, für die Durchlässigkeit des Gefüges Werte unter 10^{-8} m/s oder - besser - unter 10^{-9} m/s einzustellen und gleichzeitig Probekörper durch längere Witterungstests zu prüfen. Maximale Längenänderungen unter 0,1 % seien bei 12-Frost-Tau-Wechseln fast immer erreichbar; auf der "sicheren Seite" liegt man - so SPRUNG - wenn man auch nach 100 Frost-Tau-Wechseln Längenänderungen unter 0,1 % beobachten kann. Probleme verschafften jedoch dabei solche Abfallbestandteile, die zu Treiberscheinungen führen können, z.B.:

- organische Stoffe, die bei Wasserzugabe quellen
- metallisches Aluminium und Zink(bilden Wasserstoffgas)
- Gips und Sulfate
- Silikagel
- Glas

Bei Rostbettaschen aus der Abfallbehandlung kommt es - allerdings erst nach mehrmonatiger Lagerung - zur Bildung von Alkalisilikatgelen. Der dabei auftretende Quelldruck wird in diesem Fall über den noch vorhandenen Porenraum abgeführt. Metallisches Al und Al-Legierungen führen jedoch durch chemische Reaktion zur Zerstörung der Verfestigungsprodukte. NISCHER (1994) weist darauf hin, daß deswegen im Allgemeinen eine „Feuchtlagerung“ z.B. von Müllverbrennungsschlacken empfohlen wird, damit die betonschädigenden Reaktionen bereits vorher ablaufen können.

Generell ist festzuhalten, daß wegen der Möglichkeit gefügezerstörender Reaktionen die Integrität der Produkte der Verfestigung mit Zement nie ohne eingehende Prüfung garantiert werden kann. Dazu gehört auch ein Raumbeständigkeitstest, der den Zerfall von feucht gelagerten Probekörpern optisch bzw. durch den Massenverlust erkennen läßt. Grundsätzlich ist auch ein zweistufige Verfestigung/Immobilisierung als günstig einzustufen. Dabei wird zunächst nur eine geringe Bindemittelmenge bzw. ein Alkalisierungsmittel eingesetzt. Das „Zwischenprodukt“ wird so lange gelagert, daß gefügezerstörende Reaktionen weitestgehend ablaufen. Erst dann wird durch erneute Aufbereitung und Zugabe von Wasser und Bindemittel das Endprodukt erzeugt.

Um bei der Verfestigung aluminiumhaltiger Schlacke vor der Verfestigung das metallische Al zu entfernen, kann z.B. Schlacke alkalisch vorbehandelt werden, sodaß die Reaktion von Al mit Wasser (es wird Wasserstoff gebildet !) bereits vorher abläuft. Eine Befeuchtung und mehrtägige Lagerung der Schlacke wäre nach Aussagen von JUNG (1992) nicht ausreichend. Alternativ dazu könnte z.B. bei Verwendung als „Deponiebaustoff“ auf hohe Festigkeitsanforderungen und Gefügestabilität verzichtet werden.

Die Gefahr des "Sulfattreibens" wurde in Laborversuchen mit gipshaltigen Abfallstoffen demonstrativ nachgewiesen: Die Probekörper „zerbröckelten“ vollständig. Größere Schadensfälle in der Praxis der Verfestigung von Abfällen mit Zement sind allerdings bisher nicht bekanntgeworden (JUNG, 1992). Das Risiko der Gefügezerstörung durch einen großen Gipsanteil im zementverfestigten Produkt dürfte hinlänglich bekannt sein, sodaß in vielen Fällen bereits trikalziumaluminat-freie Zementsorten verwendet worden waren.

II.1.3 PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN ZEMENT-VERFESTIGTER ABFÄLLE

Die Sieblinie der Zuschläge hat einen entscheidenden Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften von Beton und ungebundenen Straßenbaustoffen; dies gilt auch für die Anwendung von Kalk und Zement bei der Bodenstabilisierung (JUNG, 1992). Fehlende Grobanteile schaffen Probleme bei der Mischung; eine befriedigende Verteilung des Zementes ist häufig nur durch mehr Wasser - also durch Anhebung des W/Z-Wertes - zu erreichen.

Die Anhebung des W/Z-Wertes kann jedoch eine Erhöhung der Auslaugbarkeit nach sich ziehen. Das Problem kann aber auch durch geeignete Zusatzeinrichtungen im Mischer („Wirbler“) gelöst werden; allerdings steigt damit der Energiebedarf der Vermischung. Fehlende Feinstanteile bedeuten eine moderate bis hohe Durchlässigkeit des Verfestigungsproduktes; eine Verbesserung der physikalischen Immobilisierung kann durch höhere Zementanteile oder durch Zusatz von Feinstanteilen erreicht werden. Eine Erhöhung des Zementanteile ist jedoch aus Kostengründen und unter Rücksichtnahme auf die energieintensive Herstellung des Bindemittels Zement nicht erwünscht.

Viele Abfälle weisen ohne gezielten Zusatz von mineralischem Feinstanteil eine derart große Durchlässigkeit auf, daß in der Deponie eine vollständige Dränierung bzw. Durchsickerung eintritt. Dies soll durch folgende Literaturangaben zur Kornverteilung ausgewählter Abfälle demonstriert werden:

Das Kornverteilungsspektrum von Rückständen aus MVA ist hinlänglich bekannt. Flugasche aus der MVA weist eine mittlere Maschenweite (d_{50}) um 0,1 mm; Schlacke dagegen einen mittleren Quadratlochdurchmesser von einigen mm auf, z.B.:

Schlacke aus der KVA Josefstraße, Zürich (HÄMMERLI, 1993)	8 mm
Schlacke aus 4 verschiedenen MVA..... (SCHNEIDER et al., 1993)	3 bis 13 mm
Schlacke aus der MVA Spittelau, Wien..... (MOSTBAUER P., unveröffentlichte Daten, 1991)	4 mm

Selbst wenn man Schlacke, Gipsschlamm und Flugasche aufkommensäquivalent mischt, läßt die graphische Darstellung immer noch erkennen, daß der Schlämmkornanteil (= Korngrößen < 0,06 mm = Ton und Schluff) gering ist.

MVA-Schlacken wie auch Gemische aus MVA-Schlacke und Flugasche sind als "durchlässig" oder als "gering durchlässig" im Sinne der DIN 18.130 (1979) anzusprechen, die für Lockergesteine genormte Bezeichnungen für eine grobe Klassifikation der Durchlässigkeiten vorgibt. (Hydraulische) Abbindevorgänge, die bei diesen Rückständen auch ohne Bindemittelzugabe stets beobachtet werden, verringern die Durchlässigkeit in der Regel nicht wesentlich.

stark durchlässig.....	$> 10^{-4}$ m/s
durchlässig.....	10^{-4} m/s bis 10^{-6} m/s
gering durchlässig.....	10^{-6} m/s bis 10^{-8} m/s
sehr gering durchlässig....	$< 10^{-8}$ m/s

Flug- und Bettaschen aus Kohlekraftwerken weisen ebenfalls Sieblinien auf, die ein Erreichen einer sehr geringen Durchlässigkeit im Sinne der DIN 18.130 ohne Zusätze, z.B. durch alleiniges Verdichten in der Deponie, im Allgemeinen nicht ermöglichen. Die Korngrößenverteilung von Flug- und Bettaschen aus schwedischen Kohlekraftwerken wurde von HARTLEN und LUNDGREN (1983) in einer kleinen Graphik dargestellt; bei allen 10 Proben war der Tonmineralanteil (< 0,002 mm) kleiner als 5 %. Lediglich eine Flugasche-Probe aus einem mit Öl betriebenen Kraftwerk wies einen höheren Feinstanteil auf. DEMMICH (1993 b) unterscheidet zwischen Steinkohlenflugasche, Steinkohlengrobasche und Schmelzkammergranulat; letzteres ist durch die Feuerungstechnik weitaus grobkörniger. Typische Korngrößenverteilungen wurden in der zitierten Arbeit graphisch dargestellt; diese lassen eine Durchsickerung der genannten Abfälle in Monodeponien erwarten. Ähnliches gilt für Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen. REIMANN (1990) gibt für den Filterstaub (Flugasche) der MVA Bamberg einen 50 %-Wert der Körnung von 0,10 mm an; die gesamte Sieblinie verläuft zwischen 0,015 und 0,5 mm. Auch wenn die Sieblinie und Körnung von Flugaschen sehr anlagen- und betriebsspezifisch ist; z.B. von der Geometrie des Brennraumes und der Feinheit des Brennstoffes abhängt, so kann in Flugaschen aus Abfallverbrennungsanlagen ebenfalls kein Feinstanteil erwartet werden, der - ohne Berücksichtigung von Hydratationsprodukten, die sich infolge der Befeuchtung bilden - für eine wesentliche Verringerung der Durchlässigkeit sorgt.

Der Grad der physikalischen Immobilisierung und damit auch der Einfluß der Sieblinie der verfestigten Abfälle bzw. Zuschläge läßt sich am besten bei der Behandlung radioaktiver Abfälle beobachten. Natürliche Feinanteile wie Bentonit, Ton oder Schluff bewirken eindeutig eine zusätzliche Immobilisierung, wie anhand der in folgenden beiden Seiten dargestellten Diagramme demonstriert werden soll. Dargestellt wurde der im Langzeittest insgesamt auslaugbare Cäsium-Anteil, ermittelt im Rahmen der Dissertation von FÖRSTER (1988). Bereits durch Zusatz von Quarzsand werden die Auslaugraten drastisch verringert. Der verwendete Quarzsand wies einen Siebdurchgang von 12,4 % bei Maschenweite 0,063 mm und von 21,3 % bei Maschenweite 0,125 mm auf. Eine eher breite Körnungslinie wird aller Voraussicht nach die physikalische Immobilisierung erhöhen. Nicht abgestufte Zusätze bzw. Zusätze

mit Faserstruktur (Asbest) bleiben diesbezüglich wirkungslos bzw. können sogar die Auslaugbarkeit erhöhen. Geringste Auslaugraten wurden bei den von FÖRSTER (1988) hergestellten Probekörpern bei der Verfestigung mit Flugaschезement unter Zusatz von Bentonit erreicht. Bentonit bewirkt durch seinen hohen Anteil an Montmorillonit (in diesem Fall Ca-Montmorillonit) sowohl eine chemische als auch eine physikalische Immobilisierung.

Abbildung: Auslaugbarkeit eines mobilen Ions (Cs^+) aus einer Portlandzement-Matrix

Datenquelle: FÖRSTER (1988). Graphik: IWGA, Abteilung Abfallwirtschaft

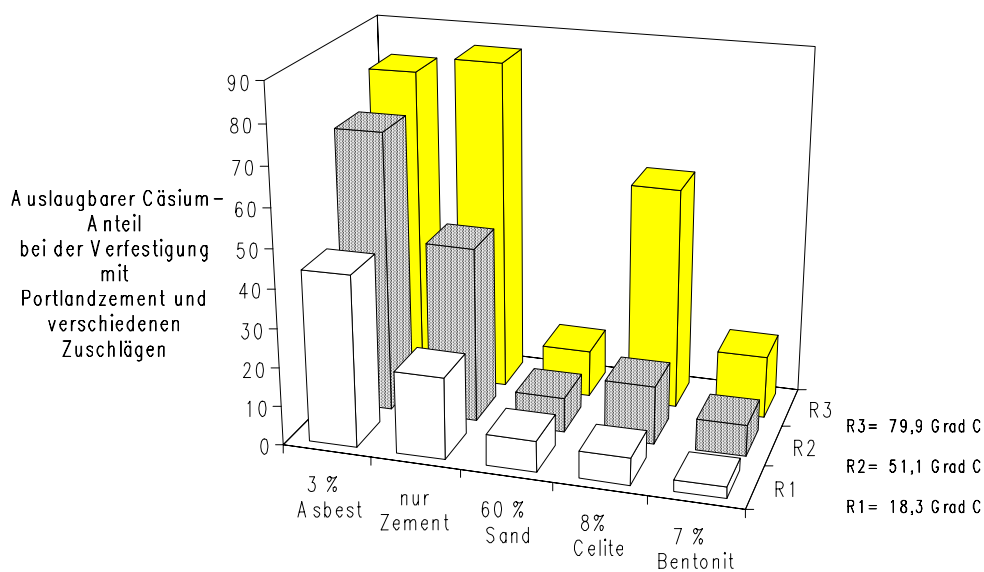
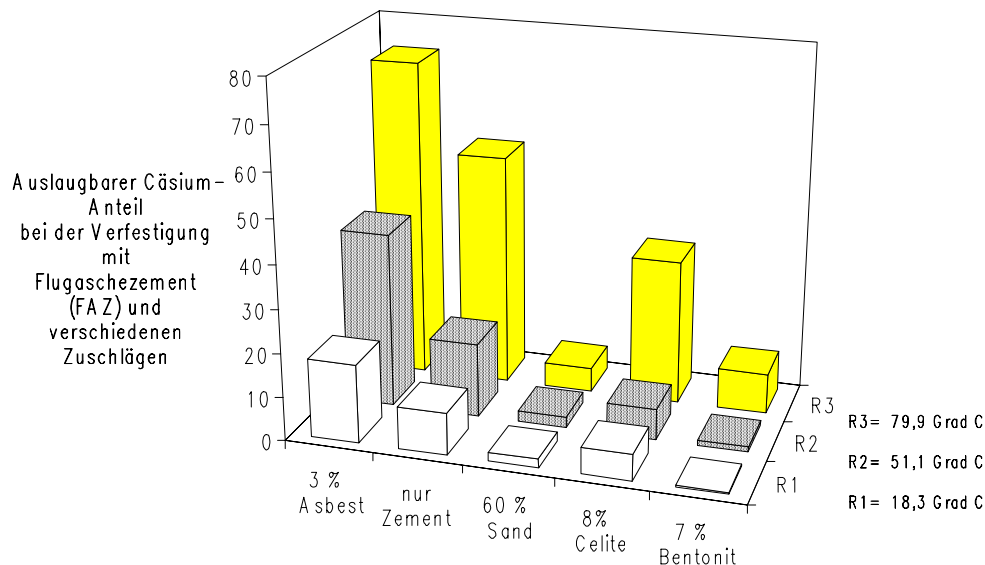


Abbildung: Auslaugbarkeit eines mobilen Ions (Cs^+) aus einer Flugaschезement-Matrix

Datenquelle: FÖRSTER (1988). Graphik: IWGA, Abteilung Abfallwirtschaft



Die bei der Behandlung mit Zement erzielbaren Festigkeiten und die durch Zement bewirkte physikalische Immobilisierung sind auch sehr stark vom Zementeinsatz abhängig. Ein typisches Beispiel wurde von LANDRETH (1980) aus einer japanischen Arbeit zitiert; man beachte vor allem den Anstieg der Druckfestigkeit bei Erhöhung des Zement-Anteiles von 10 auf 15 Massen %:

Tabelle: Druckfestigkeit von Verfestigungsprodukten, abhängig vom Zementeinsatz:

Zementgehalt (% m/V)	Wassergehalt des Schlammes ¹ 45 %	Wassergehalt des Schlammes 50 %	Wassergehalt des Schlammes 55 %	Wassergehalt des Schlammes 62 %
5 %	0,8	1,4	1,4	4,7
10 %	3,7	10,1	20,6	40,1
15 %	11,9	27,2	51,3	68,4
20 %	26,7	47,2	76,5	101,2

Die Tabelle gibt die Druckfestigkeit des Verfestigungsproduktes nach 240 Tagen in kg/cm^2 an.

Wie gesagt handelt es sich hierbei nur um ein Beispiel; die Festigkeitsentwicklung ist stark von der Abfallzusammensetzung abhängig. In neueren Untersuchungen, die derzeit am Institut für Werkstoffkunde, Festigkeitslehre und Materialprüfung der Technischen Universität Graz in Bearbeitung sind, konnte gezeigt werden, daß selbst bei

¹ Industrieller Schlamm

einem Feststoffverhältnis von 4:1 zwischen Bindemittel und Abfall-Trockensubstanz nicht immer ein druckfestes Produkt erzeugt werden kann; Filterstaub aus der Verhüttung (Metalloxide) ergab druckfeste Probekörper; getrocknete, homogenisierte Galvanikschlämme waren aber nach Verfestigung teilweise brüchig (ZINTERL, Diplomarbeit, unveröffentlicht).

Ab welchem Zementgehalt eindeutig ein dichtes, undurchlässiges Gefüge erreicht wird, läßt sich nicht eindeutig sagen, da auch die Korngrößenverteilung des verfestigten Materiales eine entscheidende Rolle spielt. Wie aus der Baustoffkunde bekannt ist, wird bei geringem Zementeinsatz eher eine Mörtel-, Bodenstabilisat- oder Magerbetonstruktur erhalten; erst bei entsprechender Zementdosierung entsteht - bei richtig abgestuften Zuschlägen - ein widerstandsfähiger Beton.

Tabelle: Beispiele für Zementbedarf bei der Herstellung von Baustoffen

Baustoff	Zuschläge bzw. Bodenart	Massenverhältnis Zement/Zuschläge in %
Beton, Festigkeit B 300	Sand und Kies	18 bis 20 %
Magerbeton	Sand und Kies	6 bis 12 %
stabilisierter Boden	Kies, Sand	4 bis 7 % a)
stabilisierter Boden	Sand, schluffiger Sand	6 bis 10 % a)
stabilisierter Boden	gleichförmiger Sand	8 bis 12 % a)
stabilisierter Boden	Schluff oder Ton	7 bis 16 % a)

a) Gemäß der Österreichischen Straßenbau-Richtlinie RVS 8.05.13 (1989)

Soweit häufig im Bauwesen verwendete Rezepturen. Man beachte, daß aber z.B. im Kläranlagenbau ein chemisch widerstandsfähiger, beinahe undurchlässiger Beton hergestellt werden kann. Die Erfahrungen der Betontechnologen bei der Herstellung wasserdichter Betonsorten sollte genutzt werden. Eine geringe Durchlässigkeit ist für die Verzögerung des Schadstoffaustrittes immer noch von großer Bedeutung, auch wenn in einigen Fällen chemische Wechselwirkungen zwischen Zementmatrix und Schadstoffen existieren.

Allein schon durch die Zugabe von Fließmitteln („Betonverflüssiger“) auf der Basis wasserlöslicher organischer Polymere kann der W/Z-Wert und damit die Durchlässigkeit bei sonst gleich bleibendem Bindemittelbedarf verringert werden. Ein unlängst vorgestelltes Konzept zur Rückstandsbehandlung in der ehemaligen Zink-Blei-Hütte Arnoldstein sieht den Einsatz organischer Fließmittel bei der Verfestigung von Schlacken vor (ECKHARD, 1994).

Da zwischen den im Labor gemessenen Durchlässigkeiten (Meßmethode z.B. ÖNORM B 4422) und der „wahren“ Durchlässigkeit im Feldversuch bzw. in der Deponie wesentliche Differenzen auftreten können, sollte vor der großtechnischen Anwendung von Immobilisierungs- bzw. Verfestigungstechnologien die Durchlässigkeit jedenfalls in einem Großversuch geklärt werden. So hat z.B. das Bayrische Landesamt für

Umweltschutz Versuchsfelder mit einem verfestigten Schlacke-Flugasche-Abgasreinigungsprodukt-Gemisch aus einer MVA errichtet und beobachtet (FICHTEL, 1990). Bezogen auf die Endmasse des Gemisches wurden 16 % Zement eingesetzt. Die Gemische wiesen im Labor Permeabilitätskoeffizienten von 1,7 bzw. $0,7 \cdot 10^{-9}$ m/s auf; eine ohne Zement hergestellte Parallelprobe war um über eine Zehnerpotenz durchlässiger und zerfiel beim Laugungsversuch. Interessant war das Verhalten der innerhalb 2 Tagen in einer Schichtstärke von 1 m in die Deponie eingebrachten Mischung: Man konnte trotz kalter Witterung an der Basis der 1 m-Schichte eine Temperatur von 48 bis 58°C feststellen. Nach orientierenden Labor- und Feldversuchen hätte kein Sickerwasser anfallen sollen; dennoch konnte ein Sickerwasseranfall im Großversuch beobachtet werden. FICHTEL führt dies auf Haarrisse zurück, die während der Abbindezeit durch Überhitzung des Deponiekörpers entstanden sein dürften. Der auf die Niederschlagsmenge bezogene Anteil war jedoch gering; nur ca. 1 bis 2 % des Niederschlagswassers konnte durch den Deponiekörper sickern.

II.1.4 CHEMISCHE IMMOBILISIERUNG BEI DER VERFESTIGUNG MIT ZEMENT

Das durch den Zement geschaffene alkalische Milieu und die nicht vorhandene bzw. eher unwahrscheinliche chemische Wechselwirkung zwischen Metallionen und Silikaten (siehe z.B. WHINNEY und COCKE, 1993) des Zementsteines lassen generell folgende Aussagen über die Mobilität anorganischer Stoffe im Zement zu (es existieren Ausnahmen):

1. Einwertige Ionen (Kationen und Anionen) werden nicht bzw. rein physikalisch immobilisiert.
2. Zweiwertige Kationen können mobil sein, wenn es sich um amphotere Elemente handelt, die vor allem bei pH-Werten über 12 in Lösung gehen. Durch Alterung oder CO₂-Behandlung ist aber auch in diesem Fall eine chemische Immobilisierung möglich.
3. Anionen, die mit Ca⁺⁺ schwerlösliche Verbindungen bilden, werden dadurch immobilisiert (Sulfat, Phosphat).
4. Der Transport von Schadstoffen in gelöster, molekularer Form bzw. in gelöster, komplex gebundener Form wird nur wenig behindert. Ferner ist ein Transport gasförmiger Schadstoffe möglich.

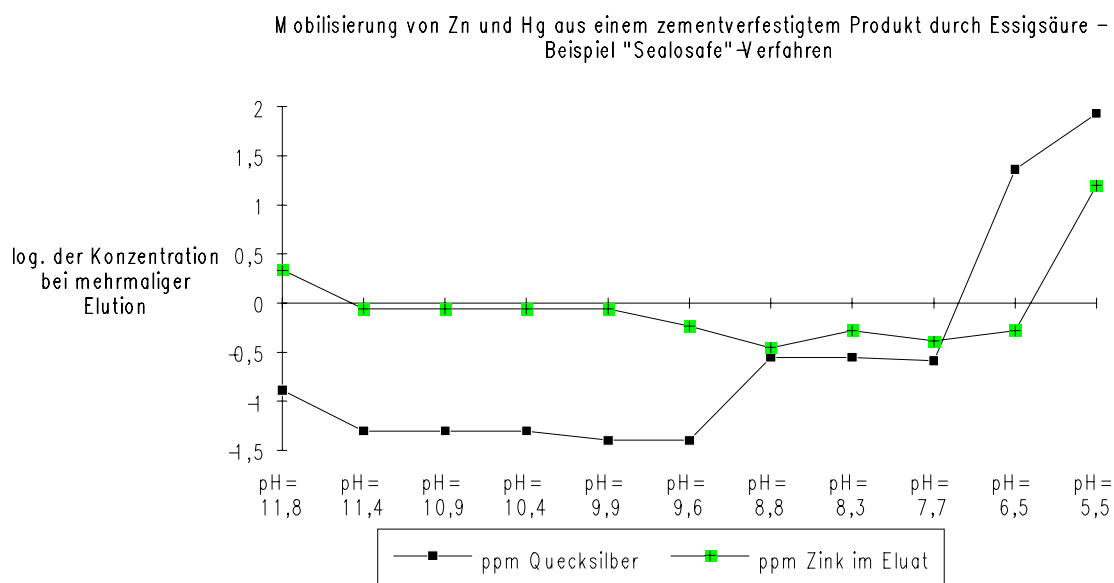
Neuere lichtmikroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchungen haben aufgezeigt, daß Galvanikschlamm in der Zementmatrix nicht vollständig homogen verteilt wird. Ellipsoidale Einschlüsse in einer Dimension von mehreren hundert Mikrometern konnten beobachtet werden, ebenso eine Inhomogenität im submikroskopischen Bereich bei Vergrößerungen über 1:10000 im Elektronenmikroskop (ROY et al., 1992). Sogar bei homogenen Ausgangslösungen (Zn-Nitrat, Cd-Nitrat, Hg-Nitrat) wird nach Verfestigung mit Zement eine Bildung von „Inseln“ beobachtet, in denen zweiwertiges Hg in konzentrierter Form vorliegt (Mc WHINNEY und COCKE, 1993). Mittels Röntgenstrahl-Photoelektronenspektroskopie gewonnene Meßwerte der Bindungsenergien lassen erkennen, daß höchstwahrscheinlich keine Zn-, Cd- und Hg-Silikate bzw. -aluminate gebildet werden, sondern daß die chemische Immobilisierung

dieser 3 Elemente auf der Bildung von Oxiden, Carbonaten und Hydroxiden beruht. Auch andere Autoren kommen zur Aussage, daß Zn-, Cd- und Ni-Konzentrationen in der Porenlösung vorwiegend durch Hydroxidfällung kontrolliert werden (TAMAS et al., 1992). Damit ist auch eine Remobilisierung bei Zutritt von saurem Sickerwasser leicht möglich. Bei Galvanikschlamm tritt somit, auch wenn er mit Zement verfestigt wurde, im TCLP-Test oberflächlich eine Umkehrung der vorher in der CP-Anlage durchgeführten Fällungsreaktion auf. Bei der Lagerung von Proben in Essigsäure bzw. beim TCLP-Test können in Proben an der Oberfläche „saure“ Bereiche und im Probeninneren „basische“ Bereiche unterschieden werden, die durch eine scharfe Grenze voneinander getrennt sind (Ye CHENG und BISHOP, 1992; CHEESEMAN et al., 1993).

Längerandauernde Einwirkung saurer Sickerwässer führt sicherlich zu Schadstofffreisetzungen und muß daher vermieden werden. Auch bei einem relativ undurchlässigen Produkt (Sealosafe-Verfahren) widersteht der Zementstein keinem längeren Angriff durch Säure; die chemischen Gleichgewichte stellen sich zwangsweise ein und führen - sobald die Säureneutralisierungskapazität des Verfestigungsproduktes überschritten wird - zu massiven Freisetzungen, z.B. bei den Elementen Zink, Cadmium und Quecksilber. Das folgende Diagramm veranschaulicht diesen Vorgang, zeigt aber auch gleichzeitig auf, daß das Neutralisierungsvermögen der Zement-Matrix nicht unerheblich ist. Grundsätzlich aber sollte der Kontakt von saurem Sickerwasser mit schwermetallhaltigen Immobilisierungs- und Verfestigungsprodukten durch getrennte Ablagerung vermieden werden - z.B. indem man eigene Kompartiment oder eigenen Abschnitte der Deponie einrichtet oder nur anorganische Stoffe gemeinsam deponiert.

Diagramm: Mobilisierung von Zn und Hg durch saures Auslaugmedium

(nach Daten von CLARK und PERRY, 1986)



Eine chemische Immobilisierung organischer Stoffe wird bei der Verfestigung mit Zement ohne spezifische, schadstoffbindende Zusätze nicht zu erwarten sein, da weder

kovalente Schadstoff-Matrix-Bindungen noch eine dauerhafte Einbindung durch schwache chemische Wechselwirkungen wahrscheinlich sind.

Dazu ein Beispiel:

RECHENBERG et al.(1993) berichten in einer vom Forschungsinstitut der Zementindustrie herausgegebenen Zeitschrift in 2 Artikeln von Versuchen zur Verfestigung von Teerstraßenaufbruch. Mit Phenolen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen kontaminierter Straßenaufbruch wurde unter Zusatz von 6, 9 und 12 Masse % Zement verfestigt. PAK sind bekanntlich nur in sehr geringem Ausmaß in Wasser löslich und neigen sehr zur Adsorption bzw. Absorption an hydrophoben Feststoffen. Es ist daher verständlich, daß ein physikalischer Einschluß der beladenen Feststoffe auch eine Verringerung der Freisetzungsraten nach sich zieht. Bei der Elution des unverfestigten Produktes wird eher noch ein Lösegleichgewicht erreicht als bei der Elution von Probewürfeln bzw. Probezylindern. Die von RECHENBERG et al. beobachtete Abnahme der Eluierbarkeit betrug bei Zementgehalten unter 10 % weniger als eine Zehnerpotenz. Dies kann nach unserer Auffassung nicht als Nachweis für chemische Wechselwirkungen angesehen werden; man bedenke den physikalischen Einschluß und den in jedem Fall enormen stöchiometrischen Überschuß zwischen dem geringen, wasserlöslichen PAK-Anteil und den Verbindungen der Zementmatrix.

Noch deutlicher zeigte die Elution zerkleinerter Verfestigungsprodukte, daß Phenole keinesfalls durch Verfestigung mit Zement chemisch immobilisiert werden. Im Gegenteil, die in den Eluatenvorgefundenen Konzentrationen waren sogar im Durchschnitt etwas größer als die korrespondierenden Konzentrationen des unverfestigten Teerstraßenaufbruchs. Übrigens wurde über die Mobilisierung von Phenolen aus teerhaltigem Straßenaufbruch durch alkalische Zusätze an anderer Stelle bereits berichtet (GLET, 1991).

Auch die physikalischen Eigenschaften des Verfestigungsproduktes können durch die Anwesenheit organischer Stoffe negativ beeinflußt werden. Nach CONNER (1990, Seite 303) führen organische Stoffe zu einem Rückgang der nach 28 Tagen gemessenen Druckfestigkeit. Dies gilt sowohl für Portlandzement als auch für Zement und Flugasche bzw. Kalk und Flugasche als Verfestigungsmittel. CONNER nennt dabei z.B. Öl, Schmierfett, Trichlorethylen, Phenol bei Zudosierung von 2 bis 8 % bezogen auf die Summe aus Bindemittel und dem zu verfestigenden Abfall. Die Anwesenheit der genannten organischen Stoffe in Neutralisationsschlämmen aus der Oberflächenbehandlung ist nicht immer auszuschließen, z.B. durch Vermischung mit Betriebsmitteln auf Mineralölbasis oder gebrauchten Entfettungsbädern.

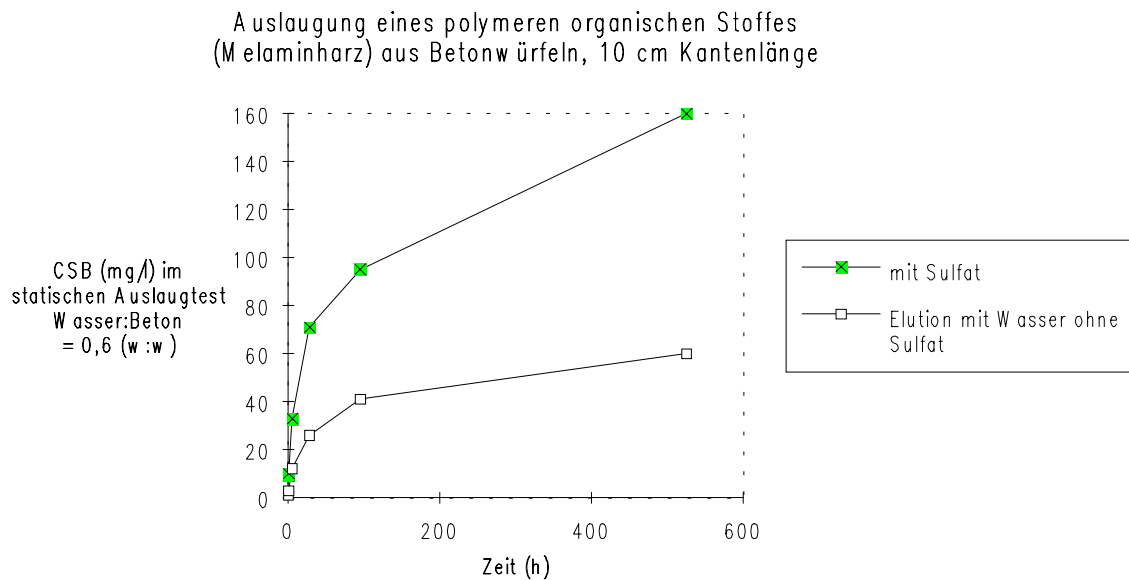
Die alkalische Reaktion des Zementsteines könnte ferner in komplexen, anorganisch-organischen Gemischen auch chemische Reaktionen hervorrufen, deren Verlauf und Wirkung auf die eingebundenen Schadstoffe unvorhersehbar ist. TOSTE und LECHNER-FISH (1993) zeigten dies am Beispiel einer alkalischen, komplex zusammengesetzten Abfallmischung. Nur durch Lagerung bei Raumtemperatur (über 19 bis 171 Tage) wurden aus 4 Ausgangssubstanzen (Komplexbildner, z.B. Citronensäure) viele neue, in der ursprünglichen Mischung nicht enthaltene organische

„Bruchstücke“ gebildet. Nicht einfacher wird der Fall, wenn nach Carbonatisierung der pH-Wert so weit absinkt, daß biologischer Abbau organischer Stoffe möglich wird.

Organische Stoffe können ferner auch den Bindemittelbedarf für die Immobilisierung von Schwermetallverbindungen mit Zement einfach durch Neutralisation empfindlich erhöhen. Dies wurde z.B. bei der Verfestigung eines mit Pb kontaminierten Bodens beobachtet. Als Erklärung wurde in diesem Fall die Vermutung angeführt, daß die in der Bindematrix vorhandenen Hydroxidionen die Oxidation von Huminstoffen durch Luftsauerstoff katalysieren. Dabei würden Säuregruppen entstehen, die einen Teil des Bindemittels durch Neutralisation abbinden (HESSLING, 1993).

Eine eher geringfügige Änderung der chemisch-physikalischen Behandlungstechnologie kann bereits wesentliche Auswirkungen auf den Erfolg einer daran anschließenden Verfestigung haben. Man bedenke z.B. daß die aus der Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen stammenden flüssigen Abfälle oft Sulfat bzw. Schwefelsäure enthalten. Die Wahl des Neutralisationsmittels entscheidet dann darüber, ob die in diesen Flüssigkeiten enthaltene Sulfatfracht eher ins Abwasser oder in den Filterkuchen bzw. Galvanikschlamm gelangt. Um den Einleitebedingungen in die Kanalisation zu entsprechen, wird oft der zweite Weg beschritten - es wird also mit Kalk oder Kalksteinmehl neutralisiert und nicht mit Soda oder Natronlauge. Dadurch enthalten die Neutralisationsprodukte oft Gips, was eine Verfestigung mit Zement erschwert. Ein zweites Beispiel für die Veränderungen, die auf der Wahl der vorangehenden chemisch-physikalischen Behandlung beruht, ist die Reduktion von Chrom-VI zu Chrom-III. Nimmt man die Druckfestigkeit des Verfestigungsproduktes als Maßstab für die Qualität der Verfestigung, dann ist es eindeutig besser, wenn FeSO_4 als Reduktionsmittel eingesetzt wird und Ca(OH)_2 als Neutralisationmittel. Bisulfit (NaHSO_3) als Reduktionsmittel liefert dagegen - wiederum mit Ca(OH)_2 als Neutralisationmittel - Schlämme, deren Druckfestigkeit durch Verfestigung nicht im selben Ausmaß gesteigert werden kann (LIN et al., 1992).

Im Zusammenhang mit Fragen der Mobilität organischer Stoffe in Beton wurden von unserer Abteilung nun auch die bereits 1990/1991 an der Technischen Universität Wien durchgeführten Auslaugtest neu ausgewertet (LECHNER; MOSTBAUER, SCHACHERMAYER et al., 1991): Ein bei der Herstellung von Beton-Probekörpern als „Betonverflüssiger“ verwendetes Melaminharz erwies sich in den folgenden Auslaugtests, die als Datengrundlage zur Beurteilung der Deponiefähigkeit nicht kontaminierter Abbruchmaterialien dienten, als geringfügig auslaugbar. Bei längerandauernder Auslaugung wird jedoch mehr und mehr des wasserlöslichen Melaminharzes in die wäßrige Phase transferiert; der Betonangriff durch Sulfat verstärkt die Mobilisierung (Siehe folgendes Diagramm). Es liegt nahe, daß nach der Verfestigung organischer Abfälle die Mobilisierung von Fulvo- oder Huminsäuren aus Beton ähnlich verlaufen würde; damit ist auch ein Transport adsorbierter Schadstoffe als Huminsäure- oder Fulvosäurekomplex in die wäßrige Phase möglich. Huminsäuren werden inzwischen sogar als Transportmedium für Aromaten bei der Sanierung von Altlasten propagiert (ABDUL et al., 1990). Diese und andere „Lösevermittler“ können mittelfristig zur Schadstofffreisetzung beitragen.



Die verstärkte Freisetzung des polymeren Melaminharzes bei Laugung in sulfathaltigem Medium (gesättigte Gipslösung) zeigt, daß Erfahrungen aus der Zementtechnologie zur Korrosion von Betonbauwerken teilweise Schlüsse auf Vorgänge im Deponiekörper zulassen. Die wichtigsten Korrosionsvorgänge für Beton werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

Ergänzend darf sicherlich der Aspekt nicht vergessen werden, daß durch Verfestigung die Verteilung bzw. der Austrag von Stoffen, die partikulär gebunden sind, stark vermindert wird. Dies gilt sowohl für die Freisetzung in die Atmosphäre (und damit in Böden) als auch in die Hydrosphäre bzw. Lithosphäre. An Partikel gebundene, sehr schwer lösliche Organika - z.B. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe an Rußpartikeln oder PCDD und PCDF in Flugasche - könnten in unverfestigter Form leichter in der Umwelt verteilt werden; als Spätfolge ist eine Mobilisierung - z.B. im Benthos-Milieu oder in gedüngten Böden - nicht auszuschließen. Wenn dagegen die Integrität des Verfestigungsproduktes erhalten bleibt, dann ist selbst im Laugungstest über längere Zeit keine Freisetzung in Gewässer und auch keine Aufnahme durch Lebewesen zu beobachten. So wurden z.B. zementverfestigte Probekörper, die MVA-Flugasche enthielten, über Monate im Labor und im Feldversuch im Meerwasser gelagert. Die erzeugten Blöcke blieben intakt; PCDD/PCDF wurden nicht ausgelaugt. Sogar der an ihrer Oberfläche haftende marine Bewuchs wies keine PCDD/PCDF-Anreicherung auf (WILES, 1992). Die Frage nach der Langzeitstabilität der Betonkörper in der Zeitskala Jahrzehnte-Jahrhunderte - man bedenke die ständige mechanische Beanspruchung künstlich geschütteter Riffe und Dämme - ist allerdings noch offen.

II.1.5 SCHÄDIGUNGSREAKTIONEN AN BETON UND ZEMENTMÖRTELN

Im Zusammenhang mit der Frage der (Raum-)Beständigkeit von Verfestigungsprodukten ist es unerlässlich, auf die Kenntnisse der Bauchemie über betonschädigende bzw. betonangreifende Reaktionen hinzuweisen. Diese, die

Tragfähigkeit und Integrität von Bauwerkselementen gefährdenden Reaktionen sind in der Bauchemie-Literatur ausreichend beschrieben. Mörtel und Beton können durch Herauslösen von Bindemittel oder durch Neubildung chemischer Verbindungen mit Sprengwirkung („Treiben“) geschädigt werden. Die möglichen (zerstörenden) Reaktionen lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen (KARSTEN, 1992):

- Schäden durch mangelhaft gelöschten Baukalk. Wenn im Beton CaO (Branntkalk) eingeschlossen wird, kann dieses CaO nachträglich mit Wasser zu Ca(OH)_2 reagieren. Die dabei eintretende Volumsvergrößerung sprengt den Beton. Ebenso reagiert zu hoch gebranntes CaO beim Löschen zu langsam; auch hier ist eine spätere Reaktion mit Wasser und eine Betonschädigung möglich.
- Magnesiumoxid (MgO) zeigt ebenfalls Treiberscheinungen durch Hydratation; Magnesiumsalze z.B. MgCl_2 und MgSO_4 reagieren mit Ca(OH)_2 zu Mg(OH)_2 und zerstören dadurch den Beton.
- Sulfate und Gips wirken in größerer Menge sehr stark betonschädigend. Einerseits kann nämlich wasserfreier Gips (Anhydrit) bzw. gebrannter Gips (Anhydrit, Alpha-Halbhydrat, Beta-Halbhydrat) durch Wasseraufnahme unter Volumsvergrößerung zum Gipsstein (Dihydrat) reagieren, andererseits reagiert bekanntlich auch das im Zement enthaltene Trikalziumaluminat mit Gips unter Bildung des voluminösen Ettringites. In beiden Fällen tritt eine beträchtliche Volumsvergrößerung ein, die eine sprengende Wirkung ausübt. Alkalisulfate, wie z.B. Na_2SO_4 , reagieren zunächst unter Gipsbildung und wirken schließlich in gleicher Weise wie Gips zerstörend (siehe Abbildung „Ettringit“)
- Säuren sind betonangreifend, indem sie mit basischen Bindemittelanteilen reagieren. Dies gilt vor allem für anorganische Säuren, aber auch für organische Säuren wie Milchsäure, Huminsäuren, Fruchtsäuren und Gerbsäure.
- Somit zählt auch Kohlensäure bzw. gelöstes CO_2 zu den betonschädigenden Stoffen. Die Karbonatisierung von Beton bewirkt zunächst einen Anstieg der Festigkeit; bei längerandauernder Einwirkung von CO_2 oder von stark CO_2 -angereicherter Luft werden jedoch Bindemittelanteile aufgelöst und das Gefüge zerstört.
- Chloride schädigen unbewehrten Beton nur, wenn sie in relativ konzentrierter Lösung einwirken. Dabei kann Friedel'sches Salz in einem Ausmaß gebildet werden, daß eine Gefügeschädigung durch Sprengwirkung eintritt. Eine gleichzeitige Frosteinwirkung fördert die Schädigung.
- Ammoniumsalze reagieren mit den basischen Anteilen des Betons unter Bildung von Ammoniakgas. Gefährlich für den Beton ist jedoch vor allem die Nitrifikation von Ammoniumverbindungen in älterem, karbonatisiertem Beton. Bei der Nitrifikation wird Salpetersäure und salpetrige Säure gebildet; diese greifen den Beton vor allem dann an, wenn aufgrund vorangehender Karbonatisierung keine Alkaliereserve mehr vorhanden ist.
- Schwefelwasserstoff wirkt ebenfalls betonangreifend; diese Wirkung wurde z.B. in Beton-Abwasserleitungen beobachtet. Dabei dürfte auch die mikrobielle Oxidation von H_2S zu Schwefelsäure eine entscheidende Rolle spielen.
- Ester, insbesondere pflanzliche und tierische Öle und Fette, reagieren mit Ca(OH)_2 unter Ausbildung von „Kalkseifen“. Kalkseifen sind zwar wasserunlöslich, jedoch quellfähig. Das Beton- oder Mörtelgefüge wird allmählich gelockert. Dagegen sind säurefreie Mineralöle nicht betonschädigend.
- Kohlehydrate, z.B. Zucker, wirken ebenfalls betonangreifend.

Die Beurteilung der Betonaggressivität gelöster Bestandteile ist Gegenstand der DIN 4030 und der ÖNORM B 3305. Diese Normen unterscheiden zwischen „schwach“, „stark“, „sehr stark“ und nicht angreifenden Wässern. Für diese Angriffsgrade werden in grober Näherung folgende Konzentrationen angegeben (Auszug aus ÖNORM B 3305):

Parameter	nicht angreifend	schwach angreifend	stark angreifend	sehr stark angreifend
pH-Wert	> 6,5	6,5 - 5,5	5,5 - 4,5	< 4,5
kalkaggressive Kohlensäure mg/l	< 15	15 - 30	30 - 60	> 60
Gesamthärte °DH	> 3	0 - 3	tritt nicht auf	tritt nicht auf
Ammonium mg/l NH_4^+	< 15	15 - 30	30 - 60	> 60
Magnesium mg/l Mg	< 100	100 - 300	300 - 1500	> 1500
Sulfat mg/l ^{x)}	< 200	200 - 300	300 - 400	> 400

^{x)} Gilt für Portlandzement und Eisenportlandzement; Hochofenzement und erhöht sulfatbeständige Zemente sind widerstandsfähiger.

Zu beachten ist, daß die Betonkorrosion auch von der Temperatur abhängig ist. Ebenso werden Synergismen in der obigen Tabelle nicht ausreichend berücksichtigt.

Die oben angeführte Liste der betonschädigenden Stoffe ist sicherlich noch unvollständig. Prinzipiell kann jede quellende Substanz oder jeder Volumszuwachs zum Bruch der Betonkörper führen. Beispielsweise hat man zunächst vergeblich versucht, mit radioaktiven Ionen belegte Ionenaustauscherharze mit Zement zu verfestigen (RIETMANN, 1984). Die Ionenaustauscherharze besaßen nämlich ein ausgesprochen starkes Quell- und Schrumpfvermögen. Ionenaustauscherharze können erst nach einer speziellen Behandlung, die den Volumszuwachs beim Quellen auf unter 10 % absenkt, mit Zement verfestigt werden. In Österreich anfallende, unbrauchbar gewordene Ionenaustauscherharze stammen z.B. aus der Wasserenthärtung und sind fast immer nicht radioaktiv belastet. Eine thermische Behandlung und Verwertung ist aufgrund des Brennwertes dieser Abfälle ohnehin naheliegend.

Zuletzt soll auch nicht unerwähnt bleiben, daß sehr weiches Wasser Kalk aus dem Betonstein herauslöst. Dadurch ist selbst dann, wenn keine mechanische Beanspruchung der Betonoberfläche vorliegt, ein langsamer Abtrag (etwa 0,3 mm/Jahr) zu erwarten.

II.1.6 BESONDERE VERFAHREN; ZUSÄTZE UND TECHNOLOGIEN

NUKEM-Verfahren für salzhaltige Abfälle

Zement soll nach Angaben der deutschen NUKEM GmbH. sogar für die Behandlung salzhaltiger Abfälle geeignet sein (GERSCHLER, 1988). Wasserfeste, druckbeständige Produkte mit einem Salzgehalt von 40 bis 55 Masse % können z.B. aus dem

Abgasreinigungsprodukt einer Sonderabfallverbrennungsanlage hergestellt werden. Beim Einbau in Deponien wird allerdings nach Angaben des Verfahrensentwicklers eine "Zwischenschichtversiegelung" erforderlich sein. Über eine praktische Umsetzung mit Abfällen mit derartig hohem Salzgehalt ist nichts bekannt.

Zum NUKEM-Verfahren und zum Vorschlag einer "Sandwich-Deponietechnik" für derartige Verfestigungsprodukte merkt BOSSE (1985) an, daß nicht zu erwarten ist, daß die mit dieser Technik festgelegten Salze über geologische Zeiträume stabil eingebunden bleiben. BOSSE empfiehlt daher, nasse Abgasreinigungssysteme, die keine so hohe Salzbelastung der Abgasreinigungsprodukte nach sich ziehen, zu bevorzugen.

Vom Betrieb einer Versuchsanlage mit Durchsätzen um 2 t/h wurde 1990 berichtet (WEWER und MAURER, 1990). Abgasreinigungsprodukte mit unterschiedlichen, teilweise hohen Salzgehalten wurden mit Zement unter Zusatz eines nicht näher genannten Additives verfestigt. In den Eluaten wurden sehr hohe Chloridgehalte festgestellt, was den Schluß nahelegt, daß das Verfestigungsprodukt langfristig nicht stabil ist. Die von WEVER und MAURER abgeschätzte Schadstoff-Freisetzungsraten könnten unrichtig sein, wenn man bedenkt, daß sie von einem zeitlich unveränderten Diffusionskoeffizienten im Deponiekörper ausgehen. Peripheres bzw. oberflächliches „Anlaugen“ kann dagegen bei stark salzhaltigen Produkten Veränderungen - z.B. der Durchlässigkeiten - verursachen, die in ihrer Auswirkung unüberschaubar sind.

GEODUR- Betonzusatzmittel

Die GEODUR-Gesellschaft in Dänemark bietet ein Betonzusatzmittel an, das für die Bodenstabilisierung nicht kontaminierter Böden und auch bei der Behandlung folgender Abfälle mit Portlandzement eingesetzt werden kann (Firmenprospekt GEODUR ApS, 1988):

- verunreinigtes Sediment
- schwermetallhaltige Schlämme
- ölgesättigte oder kontaminierte Böden
- Flugaschen

Dem kontaminierten Material werden 1-2 % des in flüssiger Form vorliegenden GEODUR-Betonzusatzmittels zugegeben, dann erst wird mit Portlandzement und Wasser verfestigt. Durch die Zugabe des Betonzusatzmittels werden bei Böden mit organischen (natürlichen oder anthropogenen) Beimengungen höhere Festigkeiten erreicht als ohne Betonzusatzmittel. Die GEODUR-Lösung hebt den pH-Wert an und verringert die Oberflächenspannung.

Ergebnisse von Verfestigungsversuchen mit dem sulfithaltigen Abgasreinigungsprodukt des Kohlekraftwerkes Dürnröhr liegen vor; die dadurch beschleunigte Immobilisierung von Schwermetallen dürfte aber vorwiegend auf den hohen pH-Wert des Behandlungsproduktes zurückzuführen sein. Rezepturen sowie Angaben über mechanische Eigenschaften des Produktes sind nicht bekannt.

HDT-Verfahren

Ein dem DCR-Verfahren (siehe Abschnitt III.3.1) ähnliches Verfahren wurde unter der Kurzbezeichnung "HDT"-Verfahren (Hydrophobisierung durch Trägerstoffe) angeboten. Das dabei verwendete Immobilisierungsmittel wurde als "LETO" bezeichnet; seine Zusammensetzung ist nicht bekannt. Wegen der hohen pH-Werte und dem hydrophoben Anteil ist jedoch anzunehmen, daß es entweder aus Zement und Hydrophobisierungsmittel oder auch aus Kalk, Zement und Hydrophobisierungsmittel besteht. Druckfeste Verfestigungsprodukte, die mit dem Schlamm aus der Sickerwasserbehandlung der Sonderabfalldeponie Münchehagen hergestellt wurden, zeigten auch bei mehrmaligem Frost-Tau-Wechseln bei Lagerung im Freien keine Zerfallserscheinungen (GERSCHLER, 1988).

DEPOCRETE-System der HEIDELBERGER Zement AG.

Die Heidelberger Zement AG in Leimen (Deutschland) bietet hydraulisch erhärtende Spezialbindemittel speziell für folgende Anwendungen an (1994):

- Verfestigung schwemetallhaltiger Böden, Schlämme und Stäube. Das Spezialbindemittel erreicht für Zink und Blei eine im Vergleich zu Portlandzement bessere chemisch Immobilisierung. Eine erhöhte Beständigkeit gegenüber saurer Einflüsse ist vorhanden.
- Verfestigung von Abgasreinigungsrückständen aus MVA: Hier sorgt ein „optimierter Kornaufbau für die Ausbildung eines dichten Mikrogefüges“. Bei entsprechender Verdichtung wird ein hochdichtes Gefüge mit Kf-Werten ähnlich wie bei Basisabdichtungen erreicht.
- Verfestigung ölkontaminierter Schlämme und Böden mit einem Bindemittel, das ausgewählte mineralische Zusätze mit hoher Adsorptionsfähigkeit enthält.
- Verfestigung und Konditionierung von Klärschlämmen; vor allem kann hier eine langfristig wirksame Erhöhung der Scherfestigkeit bewirkt werden.

Die Zusammensetzung und die immobilisierend wirkenden Zusätze der „DEPOCRETE“-Serie sind nicht bekannt; aus den Angaben des Herstellers über Auslaugverhalten (DEV S4-Tests) können daher keine Aussagen über das Langzeitverhalten abgeleitet werden. Die Behandlungskosten betragen ca. 170 bis 250 DM/t; ohne Kosten für Transport, Gütesicherungsmaßnahmen und Ablagerung des Verfestigungsproduktes.

In Österreich werden am Markt vermutlich nur bei den VORARLBERGER Zementwerken LORÜNS für die Abfallbehandlung zugeschnittenen Zementrezepturen angeboten (Pers. Mittlg. Hr. KITZWEGER, PERLMOOSER Zementwerke, Wien, 1994). Für die Behandlung der in Wien anfallenden Verbrennungsrückstände wurde bisher von der Österreichischen Zementindustrie keine besonderen Zementzusätze entwickelt; Hilfestellungen bei abfalltechnischen Problemstellungen werden aber verständlicherweise angeboten.

„SOILSORB“-Bindemittel der Silicate Technology Corporation (STC)

Vermutlich bestehen auch die Bindemittel der STC im Wesentlichen aus Zement; nähere Angaben zur Zusammensetzung liegen nicht vor. Somit sind leider auch die in der Literatur (EPA, 1992) vorhandenen Details zum Auslaugverhalten der Verfestigungsprodukte unbrauchbar. Es dürfte jedoch hier ähnlich wie beim Heidelberger Zement gelungen sein, durch eine spezielle Rezeptur auch organische Stoffe in eine adsorptive Bindung zu überführen.

II.1.7 HERSTELLUNG VON BAUSTOFFEN DURCH VERFESTIGUNG MIT ZEMENT

Grundsätzlich ist eine Herstellung von Baustoffen nur dann vernünftig, wenn eine den natürlichen Baustoffen ähnliche Zusammensetzung erreicht werden kann und wenn die bautechnische Eignung der Materialien geprüft wurde. Keinesfalls dürfen Abfälle mit hohem Gefährdungspotential durch Verfestigung alleine in „Baustoffe“ verwandelt werden, die flächig oder durch den Baustoffhandel verteilt werden.

Ein unter Zementzusatz hergestellter „Baustoff“ mag zunächst aufgrund seiner Festigkeit und eines Auslaugtestes die bautechnischen und ökologischen Anforderungen erfüllen. Bei genauerem Prüfen des Verfestigungsproduktes oder bei Freilandversuchen stellt sich jedoch oft heraus, daß die erwartete Beständigkeit nicht gegeben ist und daß auch Schadstofffreisetzungen möglich sind. Ein Beispiel dafür sind Versuche mit der Verfestigung eines Sprühabsorptions-Abgasreinigungsproduktes (KEMPF W.D., DEMMICH J., 1990): Das Abgasreinigungsprodukt eines deutschen Kohlekraftwerkes wurde im Gemisch mit Flugasche nach Verfestigung mit 10 % Zement zur Herstellung einer hydraulisch stabilisierten Tragschichte (HGT) im Straßenbau verwendet. Nach den Ergebnissen von Laborversuchen war eine Zunahme der Festigkeit der Mischung auch nach dem 28. Tag zu erwarten; der Festigkeitswert war nach 180 Tagen etwa auf das dreifache angestiegen. Jedoch der Freilandversuch fiel in einen Zeitraum, in dem es nebelig-regnerisches Wetter und gleichzeitig die ersten Nachtfroste gab (Ende November). Diese Witterung hatte große Auswirkungen auf das Langzeitverhalten der eingebrachten HGT, die jedoch nicht gleich erkannt wurden. Die niedrigen Temperaturen verzögerten den Abbindeprozeß. Weiters konnte Regenwasser und Frostschäden verursachen. Es kam zu Quell- und Treiberscheinungen, die leichte Fahrbahnhebungen bzw.-senkungen und daran anschließend Rißbildungen zur Folge hatten.

KEMPF und DEMMICH schließen daraus, daß die Verwendung des Abgasreinigungsproduktes im Straßenbau „allenfalls saisonal begrenzt, d.h. im Frühjahr oder Sommer, möglich und zu empfehlen sein“ wird. Nicht diskutiert wurde dagegen das Verhalten des im Abgasreinigungsprodukt reichlich (38 Masse %) vorhandenen Kalziumsulfithemihydrates ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$). Letzteres ist in Wasser relativ gut löslich und kann zu einer Sauerstoffzehrung im Grundwasser führen. Eine Beeinträchtigung der Grundwasserqualität ist somit nicht ausgeschlossen.

Nach AL-MAHMOUD (1986) können Frostschäden an Baustoffen, die aus Steinkohleflugasche durch Verfestigung mit 4 bis 6 % Zement hergestellt werden, durch sorgfältige Auswahl des Wassergehaltes und durch ausreichende Verdichtung vermieden werden. Zementgebundene Steinkohle-Flugschen wären demnach als Bodenverfestigungsmittel geeignet.

Die Österreichische Draukraftwerke AG hat in Zusammenarbeit mit der Drauconsulting GmbH. ein Material mit der Bezeichnung „SAM“ entwickelt, das zum Verfüllen von Leitungsgräben - vor allem im Fernwärmenetz - Einsatz findet. Die fließ- und pumpfähige Mischung umhüllt die Leitungen vollständig, kann aber auch später wieder leicht vom Fernwärmerohr gelöst werden. (GRUBER und SCHRÖFELBAUER, 1991). Die zur Erzeugung von „SAM“ eingesetzte Kohle-Aschen sind relativ schadstoffarm; sehr geringe Auslaugraten wurden nachgewiesen.

II.1.8 STAND DER VERFESTIGUNG DER VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDE IN WIEN

Die im Bereich der Stadt Wien anfallenden Verbrennungsrückstände aus der Müll-, Klärschlamm- und „Sonderabfall“-verbrennung werden derzeit unter Zementzusatz verfestigt und auf der einzig dafür verfügbaren Deponie (Rautenweg) am nördlichen Stadtrand abgelagert.

Die Stadt Wien hatte neben Altstoffen und biogenen Abfällen, die einer Verwertung zugeführt werden, im Jahr 1993 insgesamt 580.000 t Restmüll und hausmüllähnliche Gewerbeabfälle zu entsorgen. Von diesen 580.000 t wurden 160.000 t unbehandelt deponiert. 420.000 t wurden in 2 MVA verbrannt; dazu kommen ca. 60.000 t gewerblicher, teilweise gefährlicher Abfälle, aus Wien und anderen Bundesländern, die einer „Sonderabfall“-Verbrennungsanlage entsorgt werden und schließlich auch der gesamte Überschuß-Klärschlamm der Stadt. An Verbrennungsrückstände fallen somit Aschen und Schlacken aus folgenden Verbrennungsanlagen an:

- Flötzersteig(Restmüll)
- Spittelau(Restmüll) und
- Entsorgungsbetriebe Simmering (Klärschlamm und vorwiegend gefährlicher Abfall)

Die Gesamtmenge der in der Verfestigungsanlage behandelten Aschen und Schlacken betrug im Jahr 1993 143.000 t (LÖFFLER, 1994). Zusammen mit 18.600 t Zement, 4.400 t Streusplitt und 10.000 t Wasser ergab (1993) sich eine Masse von 176.000 t, die schichtenweise eingebaut und verdichtet wurde.

Ziele der verfestigenden Behandlung der Verbrennungsrückstände sind bei der Stadt Wien eine Schadstoffimmobilisierung und auch ein Gewinn an Deponievolumen. Dieser Gewinn wird durch ein innovatives Deponiekonzept erreicht (GILNREINER, 1992): Die verfestigten Verbrennungsrückstände werden zu einem Randwall verdichtet, der aufgrund der Scher- und Druckfestigkeiten des Verfestigungsproduktes steiler gestaltet werden kann als die bisherige Schüttung, die im Wesentlichen aus (Rest)müll, unverfestigter Schlacke, Baustellenabfällen und hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen bestand.

Derzeitige Verfahrenstechnik / Verfestigung am Rautenweg

Die derzeitige Anlage nahm im Juni 1991 ihren Betrieb auf; sie besteht aus folgenden Aggregaten:

Flächen zur sortenreinen Lagerung der Schlacke
Aufgabe und Siebtrommel
Überband-Magnet für die Fraktion < 50 mm

Schlackensilo (5 Kammern)
Flugaschesilos
Zementsilo
Mischanlage (Tellermischer)

Die Schlacken werden zwischengelagert und in einem Trommelsieb auf < 50 mm abgesiebt. Die Fraktion > 50 mm wird je nach Metallgehalt unverfestigt deponiert oder auch als Schrott verwertet. Die Fraktion < 50 mm wird von Eisenmetallen befreit und gelangt über ein Förderband in den Schlackensilo. Die Vorratshaltung in einem Schlackensilo hat sich als nicht unproblematisch herausgestellt, da die (feuchte) Schlacke bereits ohne Zementzusatz hydraulisch abbindet. Es mussten daher nachträglich Änderungen am Schlackensilo angebracht werden, und zwar eine Vergrößerung der Trichterneigung und sogenannte Preßluftkanonen zur Auflockerung von „Schlackenkonglomeraten“.

Von der Lager- und Fördertechnik dagegen problemloser sind die weitgehend trocken angelieferten Flugaschen; gegen Staubemissionen wurden Gewebefilter angebracht. Für die Herstellung des Verfestigungsproduktes wird eine Chargen-Mischanlage verwendet; hierbei hat sich ein Tellermischer sehr bewährt. Derzeit werden folgende Rezepturen verwendet:

Rezeptur für 1 m ³ Schlackenbeton (ohne Streusplitt):			
Variante 1		Variante 2	
aufbereitete Schlacke, inklusive Gips-Schlamm	1,3 t	aufbereitete Schlacke, inklusive Gips-Schlamm	1,6 t
Zement	0,2 t	Zement	0,25 t
Asche	0,35 t	Wasser	< 0,05 t
Wasser	0,1 bis 0,15 t	-----	

(persönl. Mitteilung Hr. SIEBENHANDEL, MA 48, 1994)

Das Verfestigungsprodukt wird in der Deponie mittels Gräder und Vibrowalze verteilt und verdichtet; der Erhärtungsvorgang läuft überwiegend erst nach dem Einbau ab. An Bohrkernproben wurden Festigkeitswerte zwischen 6 und 8 N/mm² gemessen.

Die oben beschriebenen Mischungen enthalten auch den Gipsschlamm aus der zweiten Wäscherstufe der Abgasreinigung der beiden Wiener MVA (ZECHNER, 1994). In der Verbrennungsanlage „Spittelau“ wird die überschüssige Waschlösung aus dem 2. Wäscher, die als Hauptkomponenten Natriumsulfat und Natriumsulfit enthält, durch Umfällung mit Kalkhydrat zu Gips bzw. Kalziumsulfit umgewandelt. Dadurch wird Natriumhydroxid für die Abgaswäsche regeneriert. Eine nähere Beschreibung und eine Verfahrensskizze findet man bei ZECHNER (1994) und im Abschnitt V.1.2. Der Gipsschlamm enthält im Vergleich zu Naturgips und REA-Gips aus Kohlekraftwerken erhöhte Cd- und Hg- Gehalte und dürfte daher ohne weitere Aufbereitung trotz sonst geringer Schwermetallbelastung auch in Zukunft kaum verwertbar sein. Derzeit wird der Gipsschlamm gemeinsam mit der Schlacke ausgetragen; das Massenverhältnis Schlacke:Asche:Gipsschlamm beträgt etwa 10:1:1. Am „Flötzersteig“ ist eine einfachere Version der Umfällung der Waschlösung aus dem 2. Wäscher installiert; die Gipsfällung wird direkt im Naßentschlacker durchgeführt.

Der Neutralisationsschlamm („Abgasreinigungsprodukt“, „Filterkuchen“) aus der ersten Wäscherstufe enthält etwa 0,1 % Quecksilber; dieser wird in beiden MVA von den übrigen Reststoffströmen getrennt gelagert und entsorgt (derzeit Export).

Geplanter Neubau (persönl. Mitteilung Hr. SIEBENHANDEL, MA 48, Stand: Sept. 1994)

Steigende Asche- und Schlackemengen und der Bedarf nach einer weitestgehenden Miteinbindung von Streusplitt haben eine Kapazitätserweiterung und damit einen Neubau der Anlage zur Folge. Derzeit sind gegenüber der bisherigen Anlage folgende Änderungen bzw. Erweiterungen geplant:

- Auch der Siebüberlauf soll in eine metallische und inerte Fraktion getrennt werden
- Erweiterung der Kapazität etwa um den Faktor 2
- Der Schlackenbunker und die Beschickung des Schlackenbunkers wird neu gestaltet. Der Schlackenbunker wird nur senkrechte Wände besitzen, mit Austrag über ein Förderband.
- Zusätzliche Silos werden die getrennte Lagerung der farblich und chemisch unterschiedlichen Flugaschen ermöglichen; eventuell wird in Zukunft auch ein Rückstand des kalorischen Kraftwerkes Simmering in die Behandlung integriert.
- Waschwässer werden gesammelt, zwischengelagert und als Prozeßwasser zur Einstellung des optimalen Wassergehaltes eingesetzt.

Die Frage der Standfestigkeit des Randwalles bzw. des Deponiekörpers ist derzeit Gegenstand von Untersuchungen (pers. Mitteilung, Prof. PREGL). Ein automatisches Meßsystem wird zur Überwachung und Kontrolle von Setzungen installiert werden.

Perspektiven

siehe Abschnitt VII.4

II.1.9 GROSSTECHNISCHE VERSUCHE/DEPONIE IN DER SCHWEIZ

Das Amt für Gewässerschutz und Wasserbau der Stadt Zürich hat gemeinsam mit anderen Auftraggebern bereits 1991 ein Konzept für die Errichtung einer Versuchsdeponie publiziert (IMRA, 1991). Inzwischen wurde diese Versuchsdeponie errichtet und mit verfestigten Abgasreinigungsprodukten aus MVA verfüllt. Durch Verfestigung mit Zement wurden Würfel und Pellets erzeugt und der natürlichen Witterung ausgesetzt. Die Versuchsergebnisse sind derzeit noch nicht vollständig ausgewertet; die Ergebnisse sollen etwa im 2. Halbjahr des kommenden Jahres (1995) veröffentlicht werden. Laut mündlicher Mitteilung (Kontaktperson: Beat Stäubli) ist ein „wash-off-Effekt“ zu beobachten, d.h. die elektrische Leitfähigkeit, der pH-Wert und einige Schwermetallkonzentrationen waren im Sickerwasser anfänglich erhöht, nehmen aber verhältnismäßig rasch ab. Zwischen Pellets und Würfeln besteht kein wesentlicher Qualitätsunterschied im Sickerwasser. Anzeichen für mikrobielle Aktivität konnten nicht beobachtet werden. Der pH-Wert des Sickerwassers beträgt nach ca. 3 Jahren immer noch rund pH=12. Interpretationsschwierigkeiten gibt es derzeit noch beim Sickerwasserhaushalt: Bei Versuchsfeldern mit vergleichbarem Inhalt traten unterschiedliche Sickerwassermengen aus. Unterschiede im Wasserhaushalt konnten bisher nicht erklärt werden.

Erfahrungen mit der Ablagerung von Filterstäuben (mit Wasser gewaschen) und Abgasreinigungsprodukt nach einer Verfestigung/Immobilisierung mit einem Spezialzement liegen auch bei der Stadt Winterthur vor. Die Deponie wird derzeit mit Würfeln als „verlorene Schalung“ aufgebaut; in der Mitte wird pastöses Material verfüllt, das anschließend dort aushärtet. Nach COURAD (persönliche Mitteilung, Dez. 1994) werden etwa folgende Massenverhältnisse eingestellt (Rezeptur für 1 m³=1600 kg):

- Filterkuchen aus Neutralisation des ersten Wäscher-Wassers: 150 - 200 kg
- Gewaschener Elektrofilterstaub, Wassergehalt ca. 40 %: 1000 - 1100 kg
- Bindemittel (aus Vorarlberg): 400 kg

Das Bindemittel wird von den VORARLBERGER Zementwerken LORÜNS erzeugt. Es besteht aus Zement und einer latent hydraulischen Komponente. Nähere Angaben über die Bindemittelzusammensetzung waren auch auf Anfrage nicht erhalten.

Mit Portlandzement hergestellte Probekörper erfüllten nicht die Eluat-Anforderungen der Schweizer TVA; Zn- und Cd-Konzentrationen bei Elution unter ständiger Nachlieferung von Kohlendioxid waren erhöht. Entscheidend ist auch, daß die Abbindezeit nicht zu kurz sein darf. Günstig erwiesen sich Abbindezeiten von ca. 8-10 Tagen (für eine Befahrbarkeit der Mischung). Druckfestigkeiten über 20 N/mm² können so auch über längere Zeiträume hinweg erreicht werden.

Es wurde ein eigenes Kompartiment für das Verfestigungsprodukt errichtet; seit 1990 wurden jährlich zwischen 5000 t und 7000 t des Produktes abgelagert. Das Sickerwasser dieser Deponie ist nur gering belastet; die Dimension der Trinkwasserqualität kann annähernd erreicht werden.

II.1.10 UNTERSUCHUNGEN ZUR VERFESTIGUNG AUS CANADA

Diese Untersuchungen sollen hier nicht unerwähnt bleiben, da mit ähnlicher Zementdosierung wie bei der Stadt Wien gearbeitet wurde, jedoch mit dem Unterschied, daß auch z.B. Flugasche aus Kohlekraftwerken als zusätzliches Bindemittel beigegeben wurde.

Von SAWELL und CONSTABLE (1993) wurden Flugaschen aus Kanadischen Abfallverbrennungsanlagen - es handelt sich dabei teilweise auch um Stäube aus mechanischen Filtereinheiten - mit Zement unter Zusatz von Puzzolanen verfestigt. Dabei wurden für eine nähere Prüfung insgesamt 12 Rezepturen verwendet. Dabei bewegte man sich innerhalb folgender Mischungsverhältnisse:

Asche	35,0 bis 42,5 %
Puzzolane	10,0 bis 17,5 %
Zement	10,0 bis 17,5 %
Wasser	30,0 bis 37,5 %

Als puzzolanischer Bindemittelanteil wurden Staub aus der Zementindustrie, gemahlene Hochofenschlacke und Kohleflugasche verwendet, also jeweils Abfallstoffe mit hohem Silikatanteil eingesetzt. An den Probekörpern wurden folgende Parameter bestimmt:

Einachsiale Druckfestigkeit
Durchlässigkeit
Frost/Tauverhalten
Auslaugbarkeit

Die Auslaugbarkeit der unverfestigten und verfestigten Proben wurde mit folgenden Methoden geprüft:

- ASTM "Sequential Batch Extraction": Bei dieser Methode wird die Auslaugbarkeit der Proben über einen weiten Bereich veränderlicher Flüssig/Fest-Quotienten geprüft.
- ein spezifisch kanadischer Auslaugtest, dabei wird ähnlich wie beim TCLP-Test der EPA mit verdünnter Essigsäure eluiert.
- ein dynamischer Auslaugtest ("ANS 16.1"), wobei ein unzerkleinerter Probekörper untersucht wird. Der Auslaugtest wurde von der "American Nuclear Society" entwickelt.

Erwartungsgemäß waren die auslaugbaren Anteile bei den Elementen As, Ba, Cd, Cr und Hg sehr gering. Die in Canada geltenden gesetzlichen Auflagen für die obertägige Ablagerung konnten erfüllt werden. Überschritten wurde lediglich der für Pb im Eluat festgelegte Grenzwert (5,0 mg/l) bei einer der 4 Proben.

Der feinkörnige, puzzolanische Anteil wirkt sich positiv auf die Dichtheit der Bindematrix aus. Bei 6 der 12 Probekörper wurde sogar Durchlässigkeiten unter $1 \cdot 10^{-9}$ m/s erreicht. Besonders wirksam waren in dieser Hinsicht die Kohle-Flugasche und der Staub aus der Zementindustrie.

Beachtenswert ist, daß SAWELL und CONSTABLE auch das organische Stoffinventar mehrere Proben der 4 Rückstände aus der Abfallbehandlung untersuchten. Die starken Streuungen sind vorwiegend auf unterschiedliche Betriebszustände und Brennstoffe zurückzuführen:

PCDD's	n.n. bis	1040 ppb
PCDF's	n.n. bis	370 ppb
PAK's	n.n. bis	19.000 ppb
PCB's	n.n. bis	270 ppb
Chlorphenole	n.n. bis	9600 ppb
Chlorbenzole	n.n. bis	4200 ppb

Rein theoretisch wäre aufgrund der Struktur der unterschiedlichen organischen Spurenbestandteile zu erwarten, daß z.B. Chlorphenole lösliche Phenolate bilden. SAWELL und CONSTABLE sprechen dagegen davon, daß die organischen Bestandteile partikulär gebunden und daher immobil sind. Nur in einigen Eluaten konnten Spuren PAK und Chlorphenole nachgewiesen werden. Die Autoren vermuten, daß diese Spuren aber ebenfalls an feinste Partikel gebunden sind, die bei der Filtration die Filterporen passieren können. Eine Klärung der Mobilität toxischer organischer Spurenbestandteile ist jedenfalls notwendig.

Es bestehen mehrere Möglichkeiten, insbesondere bei Filterstaub und Abgasreinigungsprodukten aus MVA durch Zugabe von Additiven der Gefahr einer Remobilisierung entgegenzuwirken bzw. eine chemische Schadstoffixierung zu erreichen.

II.2. SELBSTERHÄRTUNG, VERFESTIGUNG MITTELS FLUGASCHEN UND ANDEREN „PUZZOLANEN“

Bereits die Römer kannten die hydraulische Abbindung bestimmter vulkanischer Sedimente und Kalk-Sediment-Gemische. Als „Puzzolanerde“ wird die Erde von Potuoli bezeichnet, welche im Gemisch mit Kalk schon damals für Bauzwecke verwendet wurde. Später stellte sich heraus, daß auch andere natürliche oder anthropogene silikatreiche Stoffe dem Kalk hydraulische Eigenschaften verleihen; diese werden nun ebenfalls „Puzzolane“ genannt. Darüber hinaus sind manche Rückstände aus thermischen Prozessen per se - also auch ohne Kalkzugabe - hydraulisch aktiv.

Das Prinzip der hydraulischen Bindung besteht darin, daß beim Brennen oder Erhitzen bestimmter anorganischer Materialien Mineralphasen gebildet werden, die nach Abkühlung - und erforderlichenfalls Zerkleinerung - Wasser in chemischer Reaktion aufnehmen können. Neben den gegenwärtig bautechnisch bedeutenden hydraulischen Bindemitteln wie Zement, hydraulischer Kalk und Gips haben auch Nebenprodukte und Abfälle aus thermischen Prozessen oft hydraulische Bindefähigkeit. Bekannt sind hydraulische oder latent hydraulische oder puzzolanische Effekte vor allem bei folgenden Stoffen:

- Flugaschen aus der Kohlefeuerung

- CaO- und CaSO₄-haltige Trockenadditiv-Produkte aus der Abgasreinigung diverser Anlagen
- Hochofenschlacke (gemahlen)
- Gießereischlacken (gemahlen)
- Staub aus der Abgasreinigung von Zementwerken

Diese Abfallstoffe besitzen also teilweise hydraulisch hochwirksame Mineralphasen, z.B. CaO (Freikalk); Anhydrit (CaSO₄) oder Hemihydrat (CaSO₄*1/2 H₂O). Bei der Reaktion mit Wasser werden neue, voluminösere Phasen gebildet, sodaß eine Verzahnung und Verdichtung des Gefüges eintritt. CaO- und Ca(OH)₂-haltige Materialien reagieren in „puzzolanischer“ Reaktion ebenfalls unter Verfestigung mit Silikaten und Wasser; dabei können sogenannte „Speicherminerale“ gebildet werden, die in begrenztem Ausmaß auch eine chemische Immobilisierung anorganischer Schadstoffe bewirken (BAMBAUER, 1993).

Da Flugasche allein oft nicht die erwünschte hydraulische Abbindefähigkeit besitzt - sie ist dann „latent hydraulisch“, setzt man der Flugasche Kalk (CaO) oder CaO-haltige Abfallstoffe oder auch andere alkalische „Anreger“ zu. Eine aufkommensäquivalente Mischung bei Kohlekraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen liegt dabei als regionale Entsorgungslösung nahe; eventuell wird man die Undurchlässigkeit und Festigkeit eines so erzeugten Deponieproduktes durch Zugabe geringer Zementmengen noch steigern. Das Vermeiden von Staubemissionen beim Transport und der Ablagerung war und ist nebenbei auch ein Motiv für die immobilisierende bzw. verfestigende Behandlung von Flugaschen. Bei sauer reagierenden Flugaschen aus der Abfallbehandlung bewirkt die Vermischung mit z.B. alkalischem Abgasreinigungsschlamm gleichzeitig eine Neutralisation und eine Erhöhung der Pufferkapazität. Für die in dieser Weise erreichte wechselseitige Immobilisierung werden Verfahrensbezeichnungen wie „Reststoffkombinationsverfahren“, „Mischverfahren“, „Selbstverfestigung“ u.v.a.m. verwendet.

In Österreich wurde und wird die Technologie der wechselseitigen Immobilisierung vor allem an der Universität Innsbruck am Institut für Baustofflehre und Materialprüfung und an der Universität Wien am Insitut für Geotechnik weiterentwickelt. Die von LUKAS und SAXER an der Universität Innsbruck gewonnenen Erkenntnisse und praktizierten Methoden zur Immobilisierung anorganischer Stoffe wurden von den Autoren (1990, 1992) und von DANZER (1990) zusammengefasst:

Mit zahlreichen Versuchsserien und Mischungen wurde nachgewiesen, daß prinzipiell die (latent) hydraulischen Eigenschaften verschiedenster Schlacken und Aschen aus der Energieumwandlung, Abfallbehandlung und aus metallurgischen Prozessen als Schadstoffbarrieren bei der Ablagerung verwendbar sind. Dabei sollen möglichst geringe Durchlässigkeitswerte (Zielsetzung $k < 10^{-10}$ m/s) und möglichst geringe Auslaugbarkeit erzielt werden. Die Festigkeitswerte entsprechen etwa denen von Magerbeton. Dies kann im Wesentlichen erreicht werden durch:

1) Optimalen Wassergehalt, dosierte Wasserzugabe:

Der optimale Wassergehalt richtet sich nach der Art und Zusammensetzung der anorganischen Hauptbestandteile der Mischung; z.B. wird bei vorwiegend

silikatischer Asche bei Anwesenheit bzw. Zugabe eines alkalischen Anregers bei 25 bis 35 % (Gew. %) Wasser die Erhärtung optimal verlaufen.

Jedenfalls soll der Wassergehalt groß genug für eine vollständige Hydratation sein, aber auch nicht zu groß, sodaß aufgrund der Konsistenz der Mischung kein Einbau mit einfachen Verdichtungsgeräten - besonders unter feuchten Witterungsbedingungen - mehr möglich ist.

2) Ausreichend große Gehalte an feinkörnigen, puzzolanisch wirksamen Silikaten und Aluminaten:

Entscheidend ist dabei die Fraktion $< 0,1$ mm bzw. die spezifische Oberfläche; die spezifische Oberfläche soll für Aschen bzw. Aschegemische mit natürlichem Kornaufbau etwa $2000 - 4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Oberfläche nach Blaine) betragen. Größere Oberflächen sind anzustreben; z.B. bei gemahlenen Aschen. Die Elementarzusammensetzung muß bekannt sein (vor allem CaO , SiO_2 , Al_2O_3).

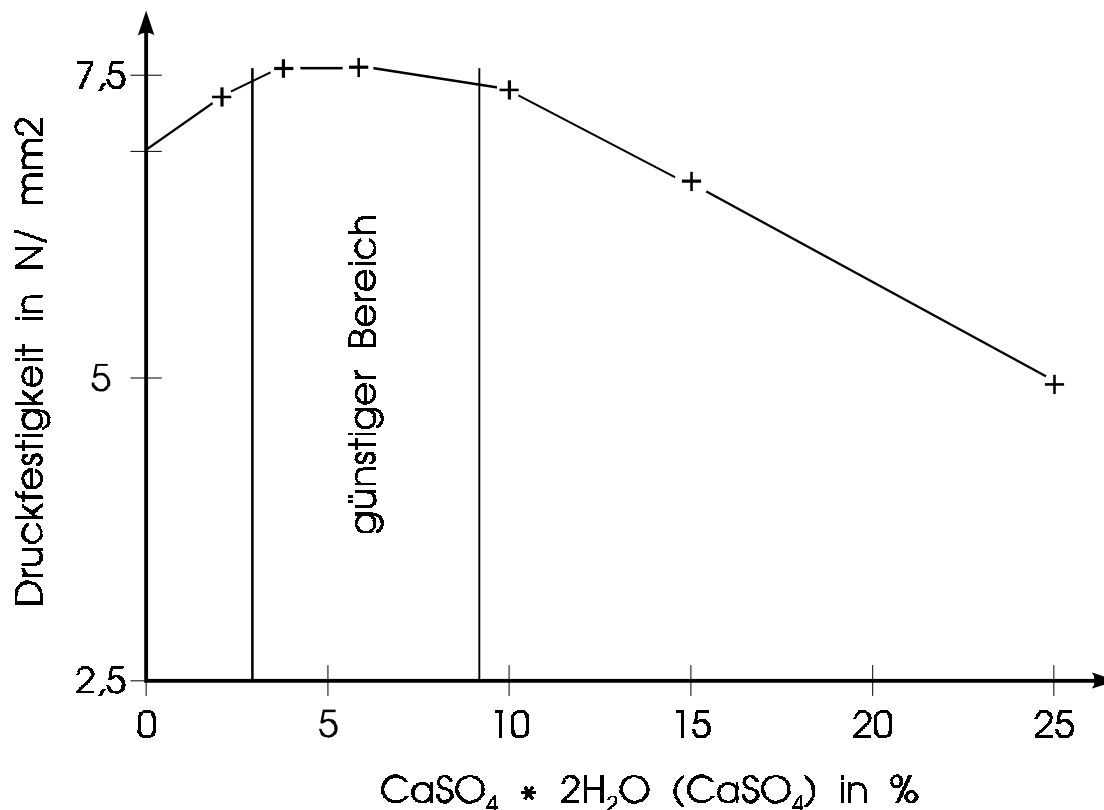
3) Es muß eine erdalkalische und/oder alkalische Komponente vorhanden oder beigemischt werden.

Dies kann z.B. das im Abfall enthaltene CaO sein. Der für eine puzzolanische Reaktion erforderliche Mindestanteil liegt bei etwa 3 bzw. 5 %; ein günstiger Bereich liegt bei 5 bis 8 % freiem CaO .

4) Begrenzter Gips- und Calciumsulfatanteil

Im Allgemeinen wirkt sich ein geringer Gehalt an $\text{CaSO}_4 + \text{CaSO}_3$ günstig auf die Durchlässigkeit aus. Sowohl Kalziumsulfat als auch Kalziumsulfid reagieren mit reaktiven Anteilen von Aschen und Wasser unter Bildung hydratreicher Phasen. Puzzolanische Bindemittel sind generell weniger empfindlich gegen Sulfate/Sulfite als Zement.

Druckfestigkeit verfestigter Braunkohleasche in Abhängigkeit vom Gipsgehalt



Quelle: LUKAS und SAXER, 1992; graphisch geringfügig modifiziert.

5) Erforderlichenfalls weitere Zusätze, die die Durchlässigkeit herabsetzen oder Schadstoffe binden:

z.B. Diatomeenerde, Tonerdeschmelzzement oder Hydrophobierungsmittel.

Hydraulische Aschen aus der Kohlefeuerung lassen sich bereits allein durch Zugabe von Wasser in für die Ansprüche einer Monodeponie geeigneter Form verfestigen. Dabei ist das gewählte Massenverhältnis flüssig:fest von entscheidender Bedeutung für die Festigkeitsentwicklung des Materials. Bei zu geringem Wassergehalt werden die hydraulisch wirksamen Ca-Silikate und Ca-Al-Silikate nicht in ausreichendem Maß gebildet; auch ist eine inhomogene Wasserverteilung möglich. Bei zu hohem Wassergehalt wiederum entstehen Probleme beim Einbau bzw. beim Verdichten des Wasser-Aschen-Gemisches.

Die abbindenden Reaktionen sind teilweise relativ langsam, was aber nicht immer als Nachteil zu sehen ist. Insbesondere tritt mit fortschreitender Zeit eine allmähliche Verringerung der Durchlässigkeit ein, sodaß man ausgehend von Durchlässigkeitsprüfungen mit vergleichsweise jungen Proben „auf der sicheren Seite“ liegen dürfte.

Verwertbarkeit der Produkte

Flugaschen weisen gegenüber den mittleren Gehalten der Erdkruste angereicherte Schwermetallgehalte auf; die Anreicherungsfaktoren sind jedoch bei Kohle-Flugaschen nicht so groß, daß nicht auch eine Verwertung von Verfestigungsprodukten - z.B. aus CaO und Kohleflugasche hergestellten Produkten - möglich wäre. Andernfalls müßte logischerweise auch die Verwertung von Flugasche als Zuschlagstoff für Flugaschezement und Compositzement eingeschränkt werden.

Die Verwertung von Immobilisierungs- und (Selbst-)Verfestigungsprodukten, die auch andere Abfälle enthalten (außer Kohleaschen, CaO und vergleichbare Materialien) erscheint dagegen problematisch.

Beispiele:

LUKAS und SAXER (1992) haben anhand einer Trockenadditiv-Flugasche aus einem oberösterreichischem Kraftwerk (Riedersbach) demonstriert, daß bei optimalem Wassergehalt hohe Festigkeiten erreicht werden; gleichzeitig verringert sich die Sickerwasserbildung wesentlich. Bei den beiden diesbezüglichen Deponien - es handelt sich um ehemalige Schottergruben bei St.Radegund/Oberösterreich - wurde als Auflage der Behörde eine hydrogeologische Beweisführung vorgeschrieben. Eine Teilfläche der Deponie (100 m²) wurde mittels Folie abgedichtet; Sickerwassermenge und -zusammensetzung wurden registriert. Die Sickerwassermenge eines etwa einjährigen Beobachtungszeitraumes betrug nur ca. 2 %, bezogen auf den Niederschlagseintrag in die Versuchsfläche. Diese Beobachtung korreliert einigermaßen mit den im Labor beobachteten Durchlässigkeiten (k_f -Werte etwa $5 \cdot 10^{-8}$ bis $< 10^{-10}$ m/s).

Das "Trockenstabilisat" des Heizkraftwerkes "Mitte" der Stadt Salzburg wird ebenfalls unter Ausnützung des puzzolanischen Effektes der Flugasche aus Riedersbach zu einem stabilisierten Produkt verarbeitet. Eine Aufbereitungsanlage, welche zu diesem Zweck bei der Fa. DEISL in Sulzau bei Werfen errichtet wurde, hat bereits internationales Interesse gefunden (APA, 1989 und mehrere Patente, LUKAS W.).

Über geringe Sickerwassermengen bei Aschen aus der Kohlefeuerung hat auch der Däne HJELMAR berichtet (1990). Als Strategie für die Ablagerung derartiger Aschen schlägt HJELMAR die "gesteuerte Auslaugung" vor. Die Sickerwasserneubildung ist durch geeigneten Einbau (Kompaktierung), innere geologische Barrieren² und durch die Oberflächenabdichtung zu verringern.

Für die bei der Klärschlammverbrennung in Wien anfallende Asche aus der Wirbelschichtfeuerung hat WRUSS bereits 1987 erste Versuche "zum Zweck des Staubfreimachens" durchgeführt. In ersten Mischversuchen in einer vermutlich wenig geeigneten Mischtrommel wurde 26 Masse % Wasser, 13 Masse % Filterkuchen und 61 Masse % Asche (Flugasche) zu staubfreien "Pellets" vermengt. Die Versuche haben aufgrund der unzureichenden Mischtechnologie nur historische Bedeutung.

Überlegungen zur Behandlung der Flugasche aus den Drehrohröfen der Entsorgungsbetriebe Simmering und auch des damals noch nicht anfallenden

² Gleichbedeutend mit hydraulischer Immobilisierung

Abgasreinigungsproduktes hat bereits 1986 RUGGENTHALER an der Technischen Universität Wien dargelegt. Die Möglichkeit, Flugasche aus den Drehrohröfen - und eventuell auch der gemahlene Schlacke - unter Ausnutzung latent hydraulischer Eigenschaften abzulagern wurde damals ablehnend beurteilt, da "Untersuchungen gezeigt hatten, daß die hydraulische Bindung nicht bei allen erwarteten atmosphärischen Bedingungen fest genug ist".

Versuchsfelder mit Mischungen aus Asche und Kalkhydrat und aus Asche und Carbidkalk (einem Rückstand aus der Herstellung von Acetylen) wurden im Sommer 1991 auf der Aschedeponie in Voitsberg errichtet (GRUBER, 1992). Das Gemisch der Asche mit 9 Massen % Kalkhydrat erbrachte k_f -Werte, die die Durchlässigkeitsanforderung für Basisdichtungsmaterial im Deponiebau erfüllen. Allerdings muß mit einer Reaktionszeit von mehr als ca. 100 Tagen gerechnet werden; vor dieser Zeit sind die Durchlässigkeiten größer; ebenso ist bei Minderdosierung von Kalkhydrat keine physikalische Immobilisierung garantiert. Bereits die Verringerung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehaltes um 1 % (von 9 auf 8 %) bewirkt einen Anstieg der Durchlässigkeit um etwa eine Zehnerpotenz. Die Analogie mit Ergebnissen der Verfestigung von Gewebefilterstaub mit Zement ist verblüffend; auch hier wird bei Verringerung der Zementdosierung von 9 auf 8 % ein enormer Anstieg der Durchlässigkeit verzeichnet (CONRAD et al., 1993).

„Sickerwasserfreie“ Ablagerung ?

ROEDER berichtete 1987 und 1988 von Versuchen zur gemeinsamen Ablagerung von Asche aus einer Feuerungsanlage mit zirkulierender Wirbelschicht zusammen mit Flugasche aus MVA oder auch mit Sprühabsorptionsrückständen. Dabei wurden auch geringe Mengen Zement zugesetzt; die Mischungen erreichten sehr geringe Durchlässigkeiten ($< 10^{-9}$ m/s). Darauf aufbauend wurde ein Ablagerungskonzept aufgestellt; schließlich wurde dieses Konzept zur Grundlage der Planung einer Deponie erhoben. Für das Ablagerungskonzept ging man davon aus, daß die beiden Monodeponien nach einer Anfangsphase kein Sickerwasser mehr bilden würden. Ein Basisdichtungssystem wurde dennoch vorgesehen, da der kontaminierte Oberflächenabfluß jedenfalls erfaßt und abgeleitet werden müßte (ROEDER, 1987 und 1988). Sickerwasser könnte zwischengespeichert und als Anmachwasser wieder in die Deponie rückgeführt werden.

Für die Ablagerung lag 1990 folgender Rezepturvorschlag vor (ROEDER, 1990):

- I) 50,0 % Kraftwerksstäube aus Sprühabsorption und Trockensorption
 37,5 % Asche aus (zirkulierender) Wirbelschichtfeuerung
 12,5 % Zement

- II) 50,0 % Abgasreinigungsprodukt-(Flug-)Aschengemisch aus MVA
 28,0 % Asche aus (zirkulierender) Wirbelschichtfeuerung
 22,0 % Zement

In Versuchen mit etwa 100 t der Rezeptur II wurde festgestellt, daß das Gemisch so schnell erhärtet, daß es nicht verdichtet werden kann, sondern mittels Pumpe ausgebracht werden muß. Man beachte in diesem Zusammenhang, daß Kalziumchlorid

als Erstarrungsbeschleuniger wirkt, was sich besonders bei höherem Zementzusatz negativ auswirkt. Ob eine bessere - weil längere - Verarbeitbarkeit durch Einsatz eines hydrobierten Zementes erreicht werden kann, wäre noch zu prüfen. So werden z.B. bei der Verwertung von Steinkohlenflugasche im Straßenbau hydrophobierte Zemente eingesetzt, um eine mehrstündige Verarbeitbarkeit zu garantieren (Al-MAHMOUD, 1986).

Zum Postulat der „sickerwasserfreien“ Ablagerung ist noch zu sagen, daß der Beweis dafür zur Zeit noch ausständig ist. Das von ROEDER erarbeitete Ablagerungskonzept ist noch nicht über das Planungsstadium hinaus fortgeschritten; für die geplante Deponie läuft immer noch das „Planfeststellungsverfahren“ (HEINRICHSSBAUER, 1994). In diesem Zusammenhang sei auf die Erfahrungen des Bayrischen Landesamtes für Umweltschutz verwiesen, die gezeigt haben, daß Folgerungen aus Laboruntersuchungen sich aufgrund der Bildung von Schrumpfrissen als nichtig herausstellen können. Die Schrumpfrisse könnten z.B. durch Temperaturanstieg im Deponiekörper und anschließende Abkühlung entstehen (siehe auch Abschnitt II.1.3, FICHTEL, 1990).

Grundsätzlich wird auch bei einem homogenen, sehr gering durchlässigen Deponiekörper eine langsame Wassersättigung zu erwarten sein. Durch einen um Jahre bis Jahrzehnte verzögerten Durchbruch der ersten, an löslichen Stoffen angereicherten Wasserfront könnte es zu einer Stoßbelastung des Grundwassers kommen. Selbst wenn die Durchlässigkeit sehr gering ist und die Homogenität des Deponiekörpers erhalten bleibt - was gegebenenfalls durch einen Feldversuch nachzuweisen ist - dann bedeutet eine „sickerwasserfreie“ Ablagerung immer noch nicht einen Stillstand des Schadstofftransportes, da immer noch eine Bewegung löslicher Stoffe durch Diffusion im adsorbierten Wasserfilm (- eventuell auch durch Verdunstung) stattfinden wird (siehe auch Abschnitt III).

Die Notwendigkeit der praxisnahen Kontrolle und Überprüfung der Durchlässigkeit und Homogenität des Deponiekörpers haben auch KAYSER und MESECK (1986) in ihrem ausführlichen Bericht über das Deponieverhalten einer deutschen Braunkohlenasche demonstriert. Obwohl Laboruntersuchungen an einigen Ascheproben aus Bohrkernen eingespülter Braunkohlenasche Durchlässigkeitsbeiwerte bis zu $1,3 \cdot 10^{-10}$ m/s ($i=20$) ergaben, ist die Gesamtdurchlässigkeit des Deponiekörpers höher anzusetzen, da einzelne Bohrproben nicht als repräsentativ anzusehen sind. Aus den Sickerwassermengen wurde im Großversuch ein „Gebirgs-Durchlässigkeitsbeiwert“ von $1 \cdot 10^{-7}$ m/s ermittelt. Von KAYSER und MESECK wurden Rißbildungen beobachtet; an der Oberfläche der abgebundenen Asche waren an den Kreuzungspunkten der Risse kleine dolinenartige Krater erkennbar, die auf eine Wassergängigkeit hindeuten. Die „Krater“ wurden übrigens in der zitierten Arbeit photographisch dokumentiert.

Schlackenfeinfraktion als Bestandteil sehr gering durchlässiger Produkte

MVA-Schlacke kann auch bei verhältnismäßig geringem Zementeinsatz zu einem sehr gering durchlässigen Produkt verarbeitet werden. Voraussetzung ist allerdings, daß die Sieblinie im Feinstanteil entsprechend ergänzt wird. Im vorliegenden Fall wurde dies durch Wirbelschicht-Asche erreicht. Nach HEINRICHSSBAUER und SPICKER (1994) erreicht man mit folgender Rezeptur Durchlässigkeiten unter 10^{-9} m/s:

Schlacken-Feinfraktion.< 10 mm.....	ca.40 % (Massenprozent)
Portlandzement.....	ca.18 %
Wirbelschichtasche.....	ca.22 %
Wasser.....	ca.20 %

Bei diesen Mischungsverhältnissen wird auch eine sehr hohe Druckfestigkeit ($> 25 \text{ N/mm}^2$) erreicht.

Erfahrungen mit den Rückständen des Kohlekraftwerkes Dürnrohr

NEUMANN (1989 a und b, zitiert in HACKL, 1990) beschäftigt sich mit der Verfestigung und gemeinsamen Ablagerung der Rückstände des Kohlekraftwerkes Dürnrohr. Flugasche und SAV (Sprühabsorptionsverfahren)-Rückstände wurden aufkommensäquivalent vermischt, was zu einer Aushärtung führt. Wiederum zeigte sich, daß die Durchlässigkeiten stark vom Freikalkanteil abhängig waren. Bei Zusatz von 4% und 8% Ca(OH)_2 konnten Durchlässigkeitsbeiwerte um oder unter 10^{-10} m/s erreicht werden, die sich bei längerer Lagerung noch verringerten. Die folgende Tabelle zeigt, daß der Ca(OH)_2 -Gehalt des SAV-Rückstandes Schwankungen unterliegt. Eine entsprechende Qualitätssicherung für die Einhaltung der für die Ablagerung optimalen Rezeptur wird daher durchgeführt:

SAV-Produkt des Kohlekraftwerkes Dürnrohr; Brennstoff: polnische Steinkohle
Chemische Zusammensetzung (NEUMANN, 1989 a):

Flugasche	28-52 %
$\text{CaSO}_3 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$	25-36 %
$\text{CaSO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$	5-7 %
Ca(OH)_2	2-6 %
Wassergehalt	0,5-1 %
CaCl_2	2-6 %

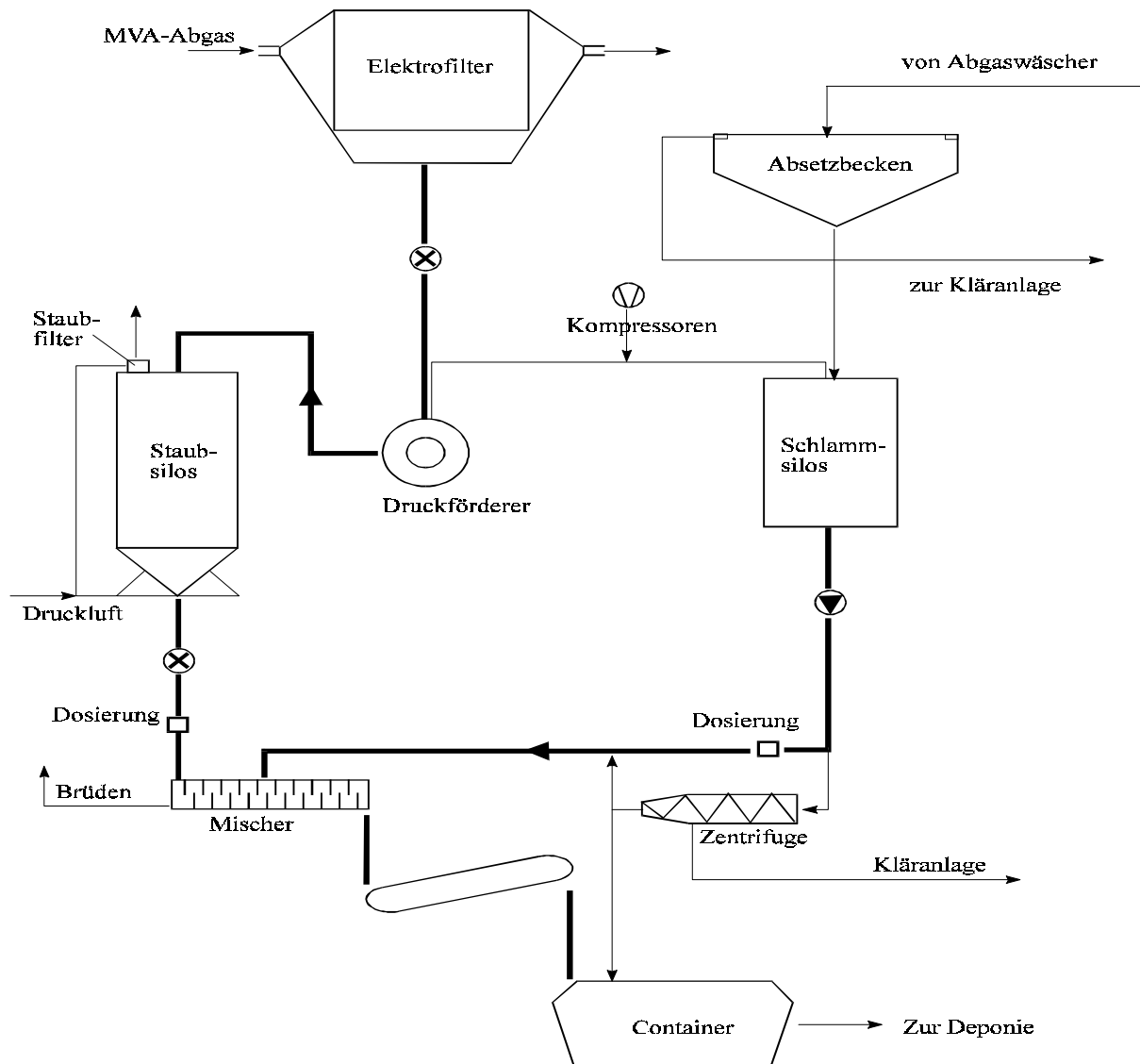
Zur Auslaugbarkeit der Flugasche-SAV-Mischungen ist zu bemerken, daß für den Fall der Elution nach DEV S4 die Alterung der Proben eine entscheidende Rolle spielt. Dies gilt sowohl für Flugasche als auch für Gemische aus Flugasche und SAV-Produkt. Sehr geringe Auslaugbarkeit wird nach 180 Tagen erreicht. Weitere Details zur Zusammensetzung von Kohleaschen und zum Auslaugverhalten von Rückständen aus kalorischen Kraftwerken werden von HACKL (1990) gegeben.

Weitere Beispiele

Grundsätzlich kann Flugasche aus Kohlekraftwerken auch ein Mittel zur Verfestigung bzw. zum Einschluß anderer Abfälle sein. Da aber kaum chemische Bindungskräfte zwischen der Bindematrix und den Abfallbestandteilen zu erwarten sind - die quantitative Funktionstüchtigkeit der „Speicherminerale“ ist noch unbewiesen - dürfen nur Abfälle mit beschränkter Auslaugbarkeit und Reaktivität durch „Selbstverfestigung“ immobilisiert werden. Dies ist bei den nun folgenden Beispielen nicht immer der Fall.

Bamberger Modell

REIMANN (1990) berichtete von der gemeinsamen Behandlung von Flugasche aus der MVA Bamberg mit dem in einem Absetzbecken auf 5 bis 12 % TS eingedickten Schlamm aus der Neutralisation der Abgaswaschwässer. Schlamm aus der ersten und zweiten Wäscherstufe wurde gemeinsam erfasst und eingedickt und aufkommensäquivalent mit Flugasche vermischt. Dem entspricht ein Massenverhältnis von 1:2 bezogen auf eingedickten Schlamm:Flugasche. Das Verfahren wurde im Beiheft 29 zu Müll u. Abfall folgendermaßen dargestellt (graphisch geringfügig modifiziert):



IMMO/BAMBERG.CDR

Nach REIMANN soll der Sickerwasseranfall kleiner als 5 % der Niederschlagsmenge sein, wenn das Mischprodukt „ordnungsgemäß aufgebracht und verdichtet“ wird. Das Mischgut wurde in Schichten zu 30 bis 40 cm eingebaut und verdichtet. Anschließend wurden diese „Ablagerungskassetten“ zum Schutz gegen Regenwasser abgedeckt. Erforderlichenfalls kann die Festigkeit und Undurchlässigkeit durch Zugabe von 3 bis 5 % Zement erhöht werden. Quecksilber wäre durch die vorhergehende Behandlung des Abgaswaschwassers mit einem spezifischen Reagens (TMT 15) immobilisiert.

Abdichtungsmaterial aus Carbidskalk und Flugasche; Tagebau „Karlschacht“

Ein Gemisch aus Flugasche und Carbidkalk (Massenverhältnis 9:1) wurde nach einem Vorschlag von Prof. LUKAS großtechnisch zur Abdichtung im Bereich des österreichischen Tagebaues „Karlschacht“ bei Voitsberg angewendet. Carbidkalk ist ein Rückstand aus der Acetylen-Herstellung und besteht zu einem wesentlichen Anteil aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Im Gemisch mit Flugasche aus dem Kohlekraftwerk tritt eine Aushärtung ein; das Resultat einer kontrollierten Mischung mit Wassergehalten um 40 % ist ein Produkt mit Durchlässigkeiten unter 10^{-8} m/s (Labor-Durchlässigkeit). Diese Mischung wurde beim Tagebau „Karlschacht“ hangseitig zur Abdichtung gegenüber dem anstehenden Dolomitgestein verwendet. Proben aus der Abdichtung wiesen bei einem Probenalter von 120 Tagen eine Durchlässigkeit um oder unter 10^{-9} m/s auf. Der Dichtkörper wurde als 3 m breiter Damm durch lagenweise Verdichtung hergestellt. In dieser Weise wurde eine Böschungsfläche mit einer Gesamtfläche von rund 50.000 m² hergestellt. Risse konnten bislang nicht festgestellt werden (CHLAN, 1993).

Auch in der Slowakei wird mittlerweile Carbidkalk als Mischungsbestandteil für die Ablagerung von Rückständen aus Kohlekraftwerken verwendet. Flugasche aus dem Kraftwerk Novaky wird zusammen mit Gips suspension aus der Entschwefelung der Abgase und einer Karbidkalk-Suspension (Wassergehalt 65 %) zu einem „Stabilisat“ vermischt. Das Stabilisat kann mit Verdichtungsgeräten eingebaut werden; die Form des Deponiekörpers kann beinahe beliebig variiert werden - Böschungsneigungen bis 1:1 können erreicht werden (GRUBER, 1993).

GFS-Verfahren; Bindemittel "LUTAFORTE"U

Die Gesellschaft für Flugaschenverwertung und Schadstoffbeseitigung mbH in München bietet ein vermutlich CaO-hältiges Spezialbindemittel an, das bei Vermengung mit Flugaschen unter Erhärtung reagiert. Dabei ist eine physikalische und chemische Einbindung von Schadstoffen problematischer Abfälle möglich. Die GFS nennt dabei folgende Abfälle (GFS,1987):

- Ölhaltige Schlämme
- Säureharze/Säureteer
- Schleif- und Emulsionsschlamm
- Farb- und Lackrückstände
- Galvanikschlämme, Hydroxidschlamm
- Chromatschlamm aus Gerbereien
- Fluß- und Hafenschlick
- Industrieller und kommunaler Klärschlamm
- Flugasche
- REA-Produkte
- "Industriestaub" und "UHP-Staub"
- Deponiesickerwasser

Die Verfestigungsprodukte sollen günstige physikalische Eigenschaften, insbesondere hohe Festigkeiten und sehr geringe Durchlässigkeit aufweisen (WREDE, 1985). Es ist allerdings fraglich, ob bei einer derartig umfangreichen Abfallpalette auch tatsächlich für alle relevanten Schadstoffe und alle möglichen störenden Reaktionen der Nachweis der von der GFS angestrebten Behandlungsziele ("zumindest Hausmüllqualität")

erbracht werden kann. Daten von WEETER (1981) weisen darauf hin, daß bei Ölschlamm zwar eine Verfestigung, aber keine chemische Immobilisierung des Ölgehaltes erreicht wird.

Petrifix-Verfahren der Fa. TREDI (Frankreich)

Die Fa. TREDI betreibt insgesamt 4 Anlagen zur Behandlung gefährlicher Abfälle wobei 6 Drehrohröfen in Betrieb sind. Da die diesen Anlagen entstammenden Flugaschen größtenteils gewaschen werden, fallen beträchtliche Mengen an Abwasserreinigungsschlämmen an, die noch silikatische Flugaschepartikel enthalten. Deren latent hydraulische Eigenschaften macht sich nun das PETRIFIX-Verfahren zunutze. Genaue Zusammensetzung und Wirkungsweise der Additive sind jedoch nicht bekannt (KNOCHE, 1992).

GFR-Reststoffkombinationsverfahren

Die Proponenten der GFR GmbH. in Würzburg berichtet von einem sogenannten „Reststoffkombinationsverfahren“ bei dem wiederum der Puzzolaneffekt von Flugasche-Abgasreinigungsprodukt-Mischungen für die Ablagerung von Rückständen aus Kohlekraftwerken genutzt wird. Durch geeignetes Mischen und Einstellen der Feuchtigkeit auf $> 95\%$ der im Labor ermittelten Proctordichte wird ein „Puzzolanmörtel“ in der Deponie erzeugt. Die Durchlässigkeiten bewegen sich dabei um $5,0 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$. Die für eine Mischung von 2 oder 3 Komponenten geeignete großtechnische Anlage wurde z.B. für die Behandlung der Rückstände des Kohlekraftwerkes Borken eingesetzt (DEMMICH, 1990).

Verfahren der BESSER Company, Michigan: Durch Wärme beschleunigte Verfestigung

Die Selbstverfestigung von Aschen-Kalkschlamm-Gemischen kann durch eine Wärmezufuhr beschleunigt werden. Nach diesem Prinzip arbeitet auch das gegenständliche Verfahren; ein Gemisch aus Asche und Kalkschlamm wird zu Blöcken verpresst und anschließend 24 Stunden lang von heißem Dampf umströmt. Die Mischungsverhältnisse können dabei zwischen 3:1 und 0,8:1 variieren (jeweils Asche:Kalkschlamm). Mit diesem Verfahren hergestellte Blöcke wurden als Wellenbrecher an der Atlantikküste eingesetzt (PARKER et al., 1983).

Das Verfahren soll auch für Aschen aus der Abfallbehandlung geeignet sein.

Immobilisierung eines vanadiumhaltigen Abgasreinigungsproduktes

Wie bei der Verfestigung mit Zement ist auch bei der Verfestigung mit Flugasche und Flugasche+Zement zu beachten, daß nicht nur die Einbindung von Salz bzw. Chlorid sondern generell die Einbindung einwertiger Ionen durch diese Verfestigungsverfahren kaum gelingt. LUKAS führte 1993 Versuche zur Immobilisierung des Abgasreinigungsschlammes eines mit Erdgas und Öl betriebenen Kraftwerkes durch. Der dabei anfallende Schlamm besteht zu einem wesentlichen Anteil aus Gips und enthält etwa 1000 ppm Vanadium. Bei einem pH-Wert von 9,0, der sich bei der Elution mit Wasser einstellt, sind die im Schlamm enthaltenen Problemmetalle - mit Ausnahme

von Vanadium - nicht mobil. Die Immobilisierung zielte daher auf eine Verfestigung und gleichzeitig chemische Fixierung der Vanadiumionen ab.

Zement schied nach LUKAS als Bindemittel von Beginn an aus, weil der Abgasreinigungsschlamm einen hohen Sulfatanteil (Gips) aufweist. Als Bindemittel wurden im Laborversuch Aschen aus der Abfallbehandlung - gegebenenfalls unter Zusatz von Kalkhydrat - und eine Trockenadditiv-Asche aus einem Kohlekraftwerk verwendet:

Probe Nr.	Abgasreinigungsschlamm, vanadium-hältig	Trockenadditiv- asche aus Kohlekraftw.	Asche aus Klärschlamm- Verbrennung	Asche aus MVA
	Massen-%	Massen-%	Massen-%	Massen-%
SI1, SI2, SI3	30, 50, 70	70, 50, 30		
SI4, SI5, SI6	30, 50, 70		70, 50, 30	
SI7, SI8, SI9	30, 50, 70			70, 50, 30
SI10	50		50	
SI11	50		50 1)	
SI12	50		50 2)	

1) zuzüglich 5 Massen-% Ca(OH)₂

2) zuzüglich 15 Massen-% Ca(OH)₂

Mischungen des Abgasreinigungsschlammes mit der Asche (Flugasche) aus MVA zeigten Treiberscheinungen; die Möglichkeiten der wechselseitigen Immobilisierung dieser beiden Abfälle wurden daher nicht weiter verfolgt. Wurden Abgasreinigungsschlamm, Asche aus der Klärschlammverbrennung und 15 Massen-% Ca(OH)₂ vermischt, dann konnte nach 28 Tagen eine Druckfestigkeit von 3,8 N/mm² erreicht werden. Damit dürfte das Produkt frostanfällig sein (LUKAS, 1993, unveröffentlichter Bericht). Die Durchlässigkeiten bewegten sich zwischen 10⁻⁷ und 10⁻⁸ m/s.

Druckfestigkeiten zwischen 7 und 10 N/mm² und Durchlässigkeitsbeiwerte um 10⁻⁸ m/s wurden bei den Rezepturen SI 1, SI 2 und SI 3 erreicht. Ein unmittelbarer Vergleich der unverfestigten und verfestigten Proben war jedoch nicht möglich, da für das Produkt und die Ausgangsstoffe unterschiedliche Elutionsmethoden verwendet wurden. Ferner scheint eine chemische Immobilisierung von Vanadium durch die Zugabe der Trockenadditiv-Asche unwahrscheinlich. In Deponien ist Vanadium in vier- und fünfwertiger Form sehr mobil, z.B. Deponie Raindorf, eine Multikomponentendeponie, die auch Rückstände aus der Vanadiumproduktion übernommen hat (TIEFEL, 1994).

Immobilisierung eines bleihaltigen Bodens, Vergleich zur Verfestigung mit Zement

Von HESSLING et al.(1993) liegt ein Bericht zur Verfestigung bzw. Immobilisierung eines stark mit Pb kontaminierten Bodens vor. Als Kriterium für eine Schadstoffeinbindung wurde in diesem Fall der amerikanische TCLP-Test verwendet. HESSLING vergleicht folgende 3 Bindemittel:

- 1) Portlandzement
- 2) Abgasreinigungsprodukt (trocken) und Flugasche (2:1)
- 3) Flugasche und Kalk (3:2)

Der verfestigte Boden war ein sandig-schluffiger Ton mit hohem organischem Gehalt (17 % TOC !), der mit jedem dieser Bindemittel nur bei hohem Bindemittelüberschuß immobilisiert werden konnte. Die erforderlichen Bindemittelmengen (77,5 % bzw. 139,5 %, bezogen auf den Boden) würden jedenfalls bei der Abgasreinigungsprodukt-Flugasche-Mischung wie auch bei der Flugasche-Kalk-Mischung zu einem hohen Bindemittelbedarf und Massenzuwachs führen. Dagegen konnte unter Verwendung von bereits 45 % Portlandzement - wiederum bezogen auf die Masse des Bodens - ein Immobilisierungseffekt erzielt werden, der den gesetzlichen Bestimmungen ($Pb < 5 \text{ mg/l}$) Genüge leistet.

Redoxpotential und Immobilisierung

Die bislang bei der Beurteilung der Auslaugbarkeit von Abfällen angewendeten Auslaugtests verwenden bis auf wenige Ausnahmen kein reduzierendes oder oxidierendes Auslaugmedium. Die im Deponiekörper eintretenden Milieuzustände können im pH-Wert und im Redoxpotential jedoch sehr von den Laborbedingungen abweichen. Bereits geringste Anteile unverbrannter oder nicht oxidierten (Sulfit !) Verbindungen im abgelagerten Gemisch können das Redoxpotential erheblich verringern. Die bislang vorliegenden systematischen Untersuchungen zu den Auswirkungen eines reduzierenden Milieus auf das Auslaugverhalten von Verfestigungsprodukten lassen erwarten, daß unter reduzierenden Milieubedingungen Eisen, Arsen und Vanadium verstärkt in Lösung gehen (DUSING et al.,1992). Auch für Blei wurde eine Mobilisierung durch reduzierendes Milieu beobachtet; eventuell handelt es sich dabei um eine molekular (nicht in Ionenform) gelöste Pb-Verbindung.

Unter stark oxidierenden Bedingungen wurde im Verfestigungsprodukt Chrom-III zu Chrom-VI oxidiert und somit mobilisiert. Dieser Fall dürfte aber in der Praxis von geringer Bedeutung sein, wenn auch damit erneut unterstrichen wird, daß ein Valenzwechsel (Wechsel der Wertigkeit) immer auch mit einer Remobilisierung einhergehen kann.

Diese von DUSING, BISHOP und KEENER gewonnenen Ergebnisse sind durchaus auch auf andere Verfestigungs- und Immobilisierungsmethoden übertragbar. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um besonders bei Ablagerung von Aschen über Grundwasser oder bei der Immobilisierung besonders schwermetallangereicherter Abfälle das Ausmaß der redoxbedingten Remobilisierung zu erforschen.

Qualitätssicherung von ascheverfestigten Abfällen

Ein besonderes Problem bei der Herstellung von Mischungen mit definierten Eigenschaften stellen die starken Schwankungen der Zusammensetzung der Flug- und Bettaschen dar (SABBAS, 1994). Schwankungen können sowohl rohstoffbedingt - z.B. bei Zufeuerung von Klärschlamm durch die schwankende Klärschlammqualität - als auch betriebsbedingt sein. In Anfahrphasen wird Öl zugefeuert, wodurch die Flugaschezusammensetzung zwar nur kurzfristig, aber vermutlich doch wesentlich verändert wird. Sommer- und Winterbetrieb verursachen saisonale Schwankungen; kurzfristig wirken darüber hinaus Unregelmäßigkeiten der Beschickung und der Entstaubung. Langfristig wird oft durch die Veränderung der wirtschaftlichen Rahmenbedingungen die Brenngutzusammensetzung verändert; z.B. zunehmende Substitution von Rinde durch andere Brennstoffe.

Ferner wird die Zusammensetzung und das hydraulische Abbindevermögen auch durch Zwischenlagerung - besonders durch Lagerung im Freien - verändert. Bei zwischengelagerten Aschen wurden Wassergehalte zwischen 15 und 25 % registriert (GRUBER, 1992).

Die Gleichmäßigkeit von Flugaschen aus Kohlekraftwerken kann daher mit der Gleichmäßigkeit anderer Verfestigungsmittel wie Zement, Kalk etc. kaum verglichen werden. Untersucht man z.B. die Mineralzusammensetzung, dann stellt man bei vielen Braunkohlenaschen qualitativ keine großen Unterschiede fest; die quantitative Mineralzusammensetzung dagegen ist sehr unterschiedlich (BAMBAUER, 1993). Hierbei spielt auch die Gewinnung und Aufbereitung der Kohlen, die einen hohen Einfluß auf den Aschegehalt hat, eine entscheidende Rolle. Zusätzlich ist die Streuung von im Labor ermittelten Kennwerten teilweise groß. Dies wurde z.B. bei dem in der ÖNORM S 2072 für Verfestigungsprodukte vorgesehenen Auslaugtest in der Praxis beobachtet (SABBAS, 1994).

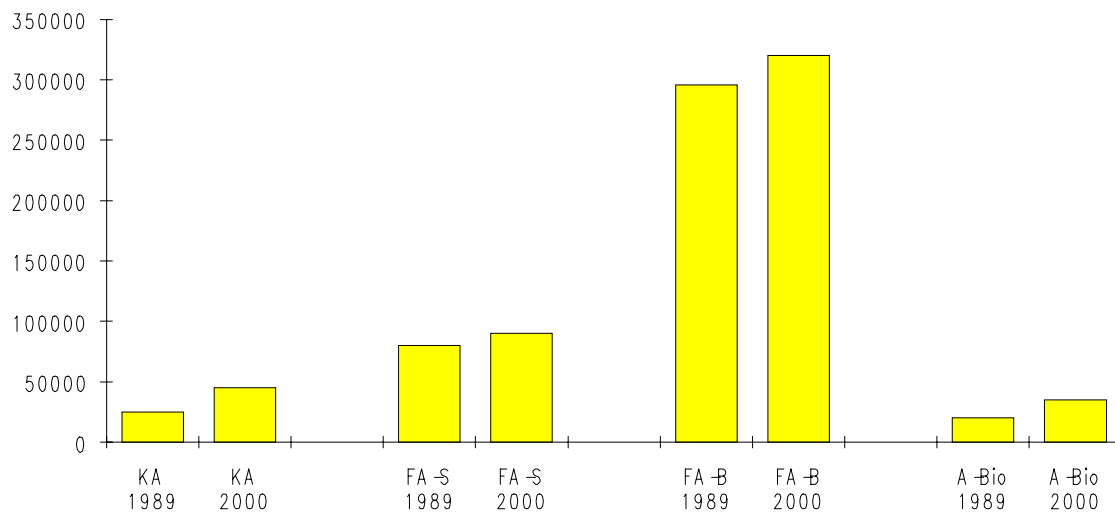
Wenn nun auch die Abfallzusammensetzung erheblich streut - z.B. bei Rückständen aus der chemisch-physikalischen Abfallbehandlung - dann kann eine zuverlässige Immobilisierung und Verfestigung nur mit einem aufwendigen Qualitätssicherungssystem garantiert werden.

Aschemengen in Österreich; Kosten der Immobilisierung mit Kohleaschen

Für die Verwertung von Steinkohle- und Braunkohleflugaschen haben sich in den letzten Jahren technische Lösungsmöglichkeiten ergeben, die aufgrund der modernen Anforderungen an Deponien zunehmend an Bedeutung gewinnen.

Das folgende, anhand der von HACKL (1990) ermittelten Daten erstellte Diagramm zeigt die Mengen für Österreich (t/a) an:

Aschen in Österreich (t/a ohne Abfallverbrennung)



Legende: KA.....Kesselaschen

FA-S... ..Flugaschen aus Steinkohle

FA-B.....Flugaschen aus Braunkohle

A-Bio....Aschen aus Biomasse (Holz, Stroh, Rinde,....., teilweise Klärschlamm)

1989.....Jahresmenge, Österreich, 1989

2000.....Prognose, Österreich, Jahr 2000.

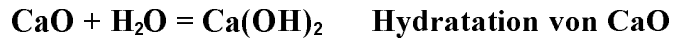
Von den von HACKL (1990) genannten Verwertungsmöglichkeiten seien vor allem folgende hervorgehoben:

- Rohstoff bei der Zementherstellung
- Zuschlagstoff zum Zement
- Zuschlagsstoff zu Beton
- Verwertung im Straßen- und Wegebau, z.B. als Füller
- Verwertung im Bergbau

Insgesamt besteht derzeit eine steigende Nachfrage nach Aschen mit großem Abbindevermögen, auch wenn die eine oder andere technische Verwertungsmöglichkeit technisch noch nicht voll ausgereift ist und die ökologische Relevanz der gegenüber der Erdkruste erhöhten Gehalte mehrerer chemischer Elemente noch offen ist. Einige Aschen könnten also schon in nächster Zeit nicht mehr als Abfall, sondern als Wirtschaftsgut mit realem, positivem Warenwert anzusprechen sein. In anderen Fällen wiederum wird - z.B. in der BRD - eine Verwertung belasteter Verbrennungsrückstände nur dadurch erreicht, daß den „Verwertern“ Abnahmekapazitäten abgekauft werden (LORBER, 1994). Daraus folgt, daß die Kosten der Immobilisierung anderer Abfälle unter Verwendung von Kohleasche als Immobilisierungsmittel schwer abschätzbar sind.

II.3. VERFESTIGUNG / IMMOBILISIERUNG MIT KALK ODER KALKSTEIN

Gebrannter Kalk (CaO) wird vorwiegend als alkalischer Anreger und Additiv bei der Puzzolan-Reaktion verwendet. Darüber hinaus gibt es Verfestigungsverfahren, die die weithin bekannte Reaktion von Kalk mit Wasser zur Einbindung von Schadstoffen anwenden:



Dabei wird gelöschter Kalk (Ca-Hydroxid) gebildet, der zu geringen Anteilen in Wasser löslich ist (Löslichkeit ca. 2 g/l). In dieser Hinsicht liegt also kein stabiles, wasserbeständiges Endprodukt vor. Diese anfänglich hohe Löslichkeit wird jedoch nach und nach durch Bildung von Calciumkarbonat unwirksam; weiters ist es gelungen, durch Hydrophobisierungsmittel die Löslichkeit deutlich herabzusetzen.

Die bei der oben genannten Reaktion frei werdende Wärmemenge ist beträchtlich, pro kg CaO werden 1160 kJ freigesetzt. Diese Wärmemenge reicht theoretisch dazu aus, 10 l Wasser um 27,7°C zu erwärmen (GROCHE, 1979). Bei der Behandlung wasserhaltiger Schlämme führt der hohe pH-Wert in Verbindung mit den hohen Temperaturen zu einer Abtötung von Salmonellen, Wurmeiern und anderer pathogener Keime. Dieser Hygienisierungseffekt hat jedoch fast nur bei der Behandlung von Abwasserreinigungs- und Fäkalschlämmen eine praktische Bedeutung; bei den unter der Flagge "Verfestigung" oder "Immobilisierung" laufenden Verfahren steht die Schadstoffeinbindung im Vordergrund.

II.3.1 DCR-VERFAHREN

Hydrophobisierter Kalk hat sich auch bisher bei einigen speziellen Abfällen - zum Teil handelt es sich hierbei um Altlastenmaterial - als Bindemittel bereits bewährt. Mit dem sogenannten "DCR"-Verfahren wurden unter anderem bisher folgende Materialien behandelt (Firmenprospekt VAM, Voest-Alpine-Montage GmbH, 1987; Firmenprospekt RSVG Reststoffverwertungsges.m.b.H., 1994, BÖLSING, 1993):

ölverunreinigtes Erdreich
ölverunreinigter Gleisschotter
Öl-Wassergemische und Sedimente
Ölschlick („AMOCO-CADIZ“-Tankerunglück)
Säureteer- und Säureharz-Altlasten
Bohrschlämme aus der Mineralölförderung
phenolkontaminiertes Erdreich (z.B.: U-Bahn-Bau, Wien, 1986)

Das Verfahren beruht auf der dispergierenden Wirkung der chemischen Reaktion von fein verteiltem CaO (Brannkalk) mit Wasser. BÖLSING erläutert das Prinzip des Verfahrens folgendermaßen:

"Um einen nahezu wasserfreien flüssigen Stoff, z.B. ein PCB-haltiges Sickeröl, auf chemischem Wege dispergieren zu können, muß dieses, dem Verfahrensprinzip entsprechend, vor Beginn der Hydratationsreaktion mit dem Edukt Calciumoxid homogenisiert werden, etwa durch einfaches Einrühren des Calciumoxids in die

Flüssigkeit. Durch anschließende Zugabe einer stöchiometrischen Wassermenge wird dann die exotherme Reaktion in Gang gesetzt und es entsteht aus der zunächst noch flüssigen Suspension in wenigen Minuten ein staubfeines, trockenes Pulver.

Für den Fall jedoch, daß das PCB-kontaminierte Sickeröl in Gestalt eines wasserhaltigen Zweiphasensystems vorliegt, muß sichergestellt sein, daß die zu dispergierende organische Phase vorab, d.h. selektiv und in Konkurrenz zu dem anwesenden Wasser, vom Calciumoxid aufgenommen wird. Dies läßt sich realisieren, indem man das Edukt (CaO) zunächst mit einem Hydrophobisierungsmittel vorbehandelt. Das nunmehr hydrophobe Reagens nimmt im ersten Schritt die gleichfalls hydrophobe organische Phase auf und reagiert erst danach im zweiten Schritt mit dem anwesenden Wasser unter Bindung der genannten staubtrockenen Feststoffzubereitung."

Hydrophobisiertes CaO kann also mit wäßrigen Lösungen und auch mit feuchten, bindigen Materialien - z.B. ölkontaminierte, feuchte Böden und Sedimente - ohne Gefahr einer vorzeitigen Reaktion und einer Klümpchenbildung vermischt werden. Die stark exotherme Reaktion mit Wasser tritt zeitlich verzögert (z.B. 1/2 Stunde nach Durchmischung) ein und führt zu einem pulverförmigen Produkt. Eine hydrophobe Einstellung der Mischung bzw. die Zugabe von Hartbitumen - quasi als "festes Lösemittel" für hydrophobe Schadstoffe - ermöglicht einen dauerhaften adsorptiven (also auf schwache chemische Wechselwirkung beruhenden) Rückhalt für organische Schadstoffe. Das Verfahren dürfte jedoch für polare oder flüchtige organische Stoffe ungeeignet sein.

Bei der Reaktion werden Temperaturen über 100⁰ C erreicht, sodaß eine Verflüchtigung problematischer Inhaltsstoffe möglich ist. Nicht immer kann daher die kostengünstigere Version des Verfahrens, bei dem die Reaktion nicht in geschlossenem System abläuft, zur Abfallbehandlung oder Sanierung von Altlasten herangezogen werden.

Eine Besonderheit des Verfahrens ist die Möglichkeit, durch Zugabe problembezogener Reaktionspartner neben der Hauptreaktion weitere Reaktionen zu induzieren, die zu einer chemischen Fixierung oder zu einem chemischen Abbau von Schadstoffen führen. Die bei der Kalkhydratation frei werdende Wärme beschleunigt die Reaktionen, im Prinzip sind in Ausnahmefällen sogar Temperaturen bis 350⁰C erreichbar, indem man z.B. das CaO mit Polyethylenglykol vorbehandelt. Gezielt einleitbare Nebenreaktionen wären nach BÖLSING (1987) z.B.:

- Schwermetallfällung mit Alkalipolysulfiden
- Abbau von PCB's durch nucleophile Reaktionspartner
- Reduktion von Cr-VI zu Cr-III mittels aliphatischer Alkohole
- Polyaddukt-Bildung aus Phenolen durch Zugabe von Formaldehyd, aliphatische Amine und Diisocyanat

Das DCR-Verfahren soll prinzipiell auch für flüssige Abfälle geeignet sein. Der Behandlungserfolg wurde bisher jedoch nur bei öl- oder schwermetallkontaminierten Feststoffen hinreichend dokumentiert. Als Beispiel sei die Behandlung von Feststoffen mit Ölgehalten unter 1 % genannt; z.B. zeigten im Modellversuch mit CaO/Hartbitumen-Pulver behandelte Sandböden, welchen 5000 ppm chlorierte

Aromaten zudosiert worden waren, nur eine geringe, zeitlich abnehmende Auslaugbarkeit.

Aus bodenmechanischer Sicht wurde mit dem DCR-Verfahren eine gute Einbaufähigkeit und Dichtigkeit ($k_f=10^{-7}$ bis 10^{-11} m/s) erreicht. Die in großtechnischem Maßstab bereits durchgeführten Sanierungsfälle dürften den im Abschnitt I genannten Maßstab für eine "Immobilisierung" erfüllen³.

Schwierigkeiten ergeben sich in der Praxis bei feuchter Witterung. Eine stärkere Hydrophobierung des Calciumoxides kann dann erforderlich sein, wie z.B. die Erfahrungen bei der Behandlung des AMOCO-CADIZ-Ölschlückes gezeigt haben (BÖLSING, 1993).

Das DCR-Verfahren wird derzeit in Österreich von der Reststoffverwertriebsgesellschaft m.b.H. (RSVG) in Ohlsdorf (OÖ) unter dem Namen „DCR-CHEMSAFE-TECHNOLOGIE“ vermarktet.

Nach neueren Angaben soll auch eine Behandlung dioxinhaltiger Rückstände aus der thermischen Abfallbehandlung möglich sein, die auf dem Prinzip der reduktiven Dehalogenierung beruht. Die Reaktionswärme und dispergierende Wirkung des DCR-Prozesses wird dabei für eine reduktive katalytische Behandlung dioxinhaltiger Rückstände verwertet (BÖLSING, 1994 b). Eine Anwendung in der Praxis ist derzeit noch nicht bekannt.

II.3.2 WEITERE VERFAHREN MIT KALK

GERSCHLER (1988) berichtete von einigen praktischen Anwendungsbeispielen, bei denen nicht hydrophobisierter Kalk zur Behandlung von Abfällen verwendet wurde:

- Öl- und Benzinabscheiderinhalte wurden in der Stadt Mainz mit Kalk "vermörtelt"
- Kontaminierter Neckar-Baggerschlamm wurde mit CaO behandelt
- Bergematerial wurde mit Kalkhydrat versetzt und anschließend mit CO₂ begast; dabei wurden Festigkeiten bis 31 N/mm² erreicht (WIEDEMANN, 1982).
- Die Tragfähigkeit von Klärschlamm wurde durch Kalkzugabe erhöht. Dieses Erhöhen der Tragfähigkeit - gemessen durch den Parameter Penetration - wurde von GERSCHLER bereits als "Verfestigung" eingestuft.

II.3.3 KALKSTEINZUSATZ ZUR LANGFRISTIGEN GEOCHEMISCHEN PUFFERUNG

Kalk (CaO) und Zement liefern durch chemische Reaktion einen relativ hohen pH-Wert im Porenwasser des Verfestigungsproduktes (pH=etwa 12,5 bis 13,0)⁴. Diese hohen pH-Werte können sich in mehrerlei Hinsicht nachteilig bei der Verfestigung diverser Abfälle

³ $k_f < 10^{-8}$ m/s als Mindestanforderung

⁴ Werte über pH=13 sind durchaus möglich

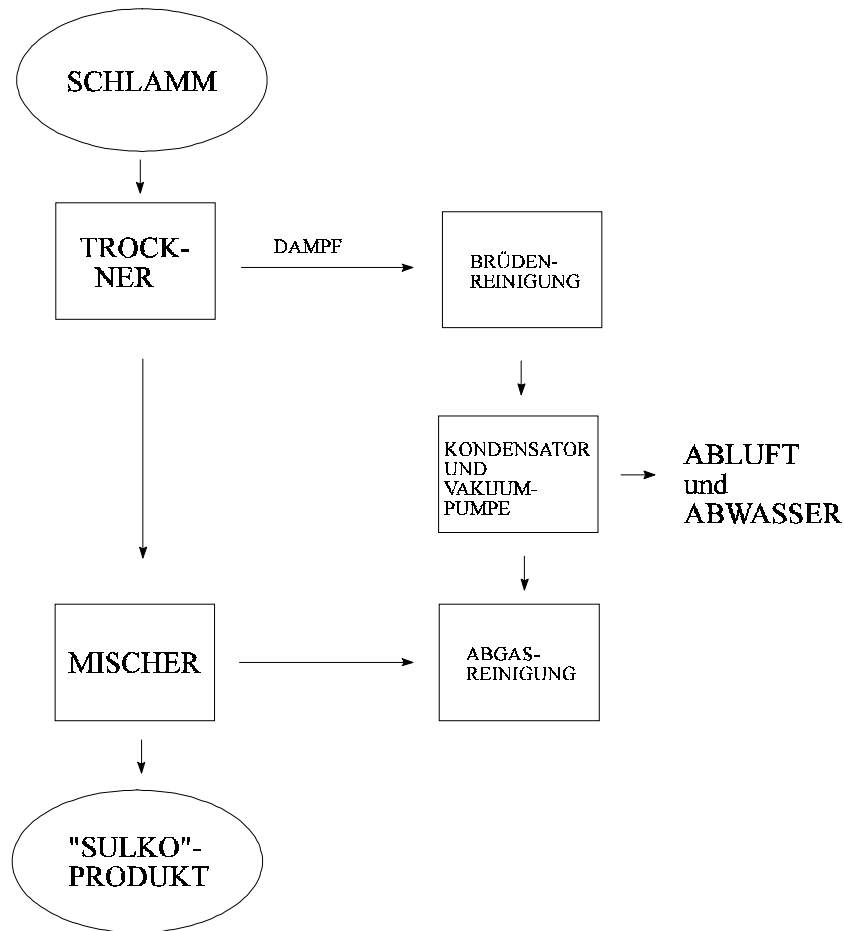
auswirken. So können Metallionen - z.B. Zink - als Hydroxokomplexe in Lösung gehen; Ammoniumsalze werden zu Ammoniak umgewandelt und verursachen Geruchsprobleme, ebenso auch organische Amine. FÖRSTNER und CALMANO (1987) diskutierten z.B. die Entsorgung von belastetem Baggerschlamm aus einem Elbe-Hafen durch Zusatz alkalischer Bindemittel. Dieser sowohl anorganisch, als auch organisch-xenobiotisch als auch organisch-biogen belastete Schlamm stellte ein schwieriges Entsorgungsproblem dar. Nach einer kritischen Prüfung verschiedener Verfestigungsverfahren auf der Basis von Zement, Wasserglas, Puzzolan, gebranntem Kalk und Gips kamen sie zu dem Schluß, daß die Zugabe von etwa 20 % Kalksteinmehl (Kalziumkarbonat) durch eine langfristige Pufferung den besten Schutz gegen eine „innere Versauerung“ gewährleistet. Gleichzeitig haben sie empfohlen, den Baggerschlamm in einer „Untersedimentdeponie“ so abzulagern, daß das für eine geringe Schwermetallmobilität vorteilhafte anorganische Milieu langfristig bestehen bleibt.

Der Zusatz von Kalksteinmehl oder von mineralischen Feinanteilen, die Karbonate (Kalkstein, Dolomit) enthalten, wird auch bei der Immobilisierung von Tonmineralien empfohlen⁵. Kurz- bis mittelfristig wird dadurch eine Neutralisation der Abfälle sichergestellt; langfristig wird durch das Karbonat die Abfall-Bindemittel-Matrix geochemisch gepuffert, also lange im pH-neutralen Bereich gehalten.

II.4 VERFESTIGUNG MIT SCHWEFEL

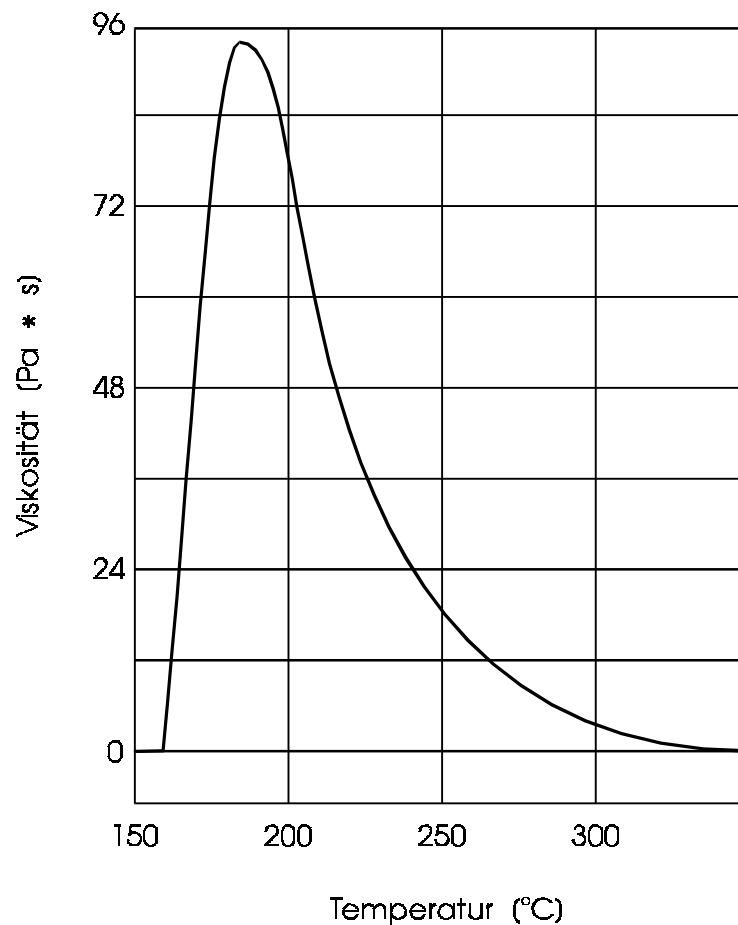
Vom Forschungszentrum Seibersdorf (ÖFZS) wurden in den vergangenen Jahren mehrere, vormals für radioaktive Abfälle entwickelte Methoden der Immobilisierung für nicht-radioaktive, schadstoffbelastete Abfälle adaptiert. Eine überragende Bedeutung haben hierbei die Forschungen zur Verfestigung und Immobilisierung mit elementarem Schwefel gewonnen. Die vom ÖFZF entwickelten und auch in kleintechnischem Maßstab erprobten Rezepturen, bei denen Schwefel als Verfestigungsmittel verwendet wird, wurden unter dem Namen "SULKO-Verfahren" präsentiert.

⁵ Siehe auch Abschnitt IV

Abbildung: SULKO-VERFAHREN (ÖFZS)

Schwefel (S₈) schmilzt bei 119,3°C. Bei längerem Verweilen in geschmolzenem Zustand wird ein Teil der S₈-Ringe aufgebrochen, es liegt dann eine Mischung verschiedener, aus Schwefel bestehender Molekülringe und -ketten vor (gamma-Schwefel). Dabei sinkt der Schmelzpunkt auf etwa 115°C. Ab etwa 160°C treten die zerbrochenen Ringe und kurzen Ketten zu sehr langen, "polymeren" Schwefelmolekülen zusammen, sodaß die Viskosität der Schmelze wesentlich abnimmt ("plastischer Schwefel")

Verlauf der Viskosität von flüssigem Schwefel
als Funktion der Temperatur



Daher muß ein Verschmelzen von Schwefel mit Abfällen im Temperaturbereich unter 160-170°C durchgeführt werden, z.B. bei 135°C. Getrocknet wird dagegen z.B. bei 160°C. Da hierbei Abfallinhaltsstoffe verflüchtigt werden und Wasser störend wirkt (Wassergehalte unter 1 % anzustreben !), sind zusätzlich folgende verfahrenstechnische Maßnahmen beim SULKO-Verfahren vorgesehen (VESELY et al., 1990, 1991a, 1991b, 1992; LEICHTER, 1991):

- Mischvorgang unter Vakuum
- Trocknen wasserhaltiger Schlämme, z.B. in Schaufel- oder Konustrockneren; dabei gleichzeitig Zerkleinerung
- Brüdenreinigung, - kondensation und -entstaubung
- eventuell Neutralisation der bei der Trocknung entstehenden Säuren z.B. mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Das Verfestigungsprodukt ist völlig wasserundurchlässig und weist eine hohe Druckfestigkeit auf, die durch gezielte Zugabe von Grobmaterial (Schotter, Betongranulate) noch gesteigert werden kann. Um Spannungen beim Abkühlen und einem Sprödbbruch vorzubeugen, der durch die Phasenumwandlung des gamma-Schwefels in beta-Schwefel eintreten könnte, wird der Schmelze ferner ein Modifikator zugegeben (1 bis 3 % Dicyclopentadien). Andere Forschungsinstitute verwenden eine

höhere Dien-Dosierung, nämlich ca.2,5 % Dicyclopentadien plus ca.2,5 % Cyclopentadien (KALB et al., 1991).

Die Dichte des verfestigten Materiales liegt bei ca.2,0 bis 2,3 t/m³ - bei Schlämmen nach maschineller Entwässerung kann damit insgesamt eine Volumersparnis verbucht werden. So ergibt sich für einen Schlamm aus einer Verzinkerei z.B. folgende Materialbilanz (LEICHTER et al., 1991 b):

1 t Schlamm(Filterkuchen)	= 280 kg TS
Bindemittel(Schwefel)	= 420 kg
Verfestigungsprodukt	= 700 kg

Volumsreduktion: ca. 65 %; Massenreduktion: ca. 30 %

Die Auslaugbarkeit der Verfestigungsprodukte - etwa verschiedener Galvanikschlämme und von Zinkereischlamm - wurde vom ÖFZS auch unter Anwendung saurer und basischer Auslaugmedien überprüft. Die spontane Auslaugbarkeit von Schwermetallverbindungen ist sehr gering wobei anzunehmen ist daß physikalische Immobilisierung vor chemischer Immobilisierung überwiegt. Zu bedenken ist allerdings, daß elementarer Schwefel langfristig nicht gegenüber biologischer Oxidation stabil ist. Bei der biologischen Oxidation von Schwefel wird Schwefelsäure gebildet sodaß Schwermetalle unter Umständen in wenigen Jahren bis Jahrzehnten massiv remobilisiert werden (FÖRSTNER, pers.Mittlg., 1994). Dem ÖFZS ist diese Problematik bekannt; nach Angaben des ÖFZS soll dieser biologische Abbau nur sehr langsam erfolgen (VESELY, 1992).

Kein mikrobieller Angriff wurde auch bei der Anwendung von Schwefelbeton als Baustoff beobachtet. An 4 bis 5 Jahre alten Schachtbauwerken aus WIENERBERGER Schwefelbeton traten durch biologische Oxidation keine Schäden auf. Eine Verringerung der Festigkeit wird zwar beobachtet, beruht jedoch auf nicht ausreichenden Van-der-Waal'schen Kräften zwischen Schwefel und Füllstoffen. Aus diesen technischen und auch aus wirtschaftlichen Erwägungen wurde die Produktion von Schwefelbeton⁶ eingestellt; für eine anhaltende Festigkeit müssten nach Angaben von WIENERBERGER-Mitarbeitern die Füllstoffe silanisiert werden.

Über Erfahrungen mit der Schwefel-Immobilisierung in Wien wurde bereits 1986 berichtet. Von den Entsorgungsbetrieben Simmering wurden Versuche zur Behandlung von Rückständen aus der Sonderabfallverbrennung durchgeführt; es wurde dabei Regeneratschwefel aus der Entschwefelung von Heizölen verwendet. Die zunächst augenscheinlich kompakten und kaum eluierbaren Produkte zeigten feine, kaum erkennbare Risse, die erst im Frost-Tau-Test sichtbar wurden. Die Risse sind auf Treiberscheinungen zurückzuführen, diese wiederum beruhen auf der Restfeuchtigkeit der Reststoffe. Das Verfahren wurde in seinem damaligen Entwicklungsstand von den Entsorgungsbetrieben Simmering verworfen (RUGGENTHALER, 1986). Auch andere Autoren, die die Unempfindlichkeit gegenüber der Abfallzusammensetzung gegenüber der Verfestigung mit Zement als Vorteil anpreisen (- es wurde Flugasche aus der Abfallverbrennung verfestigt - KALB et al., 1991) bezeichnen nebenbei in ihrem Bericht

⁶ Anstieg der Rohschwefel-Preise

den hergestellten „Schwefelzement“ als „spröde“. Ob die Versprödung durch Zusatz von Modifizierungsmitteln langfristig zuverlässig verhindert werden kann, ist derzeit nicht bekannt.

Eine weitere, verfahrenstechnische Grenze ist die Empfindlichkeit von Schwefel gegenüber alkalischen Inhaltsstoffen der zu verfestigenden Abfälle. Bei einem Überschuß an Alkalien oder Erdalkalien kommt es zur Bildung von Alkali- und Erdalkalisulfiden, die auslaugbar sind (RIETMANN, 1984). Diese können in der Folge einen chemischen Sauerstoffbedarf im Sickerwasser verursachen und auch für die Elemente Arsen, Selen und Antimon als chemischer Lösevermittler und damit als Transportmedium wirken. Auch eine nachträgliche Schwefel-Behandlung von Betonkörpern aus der Abfallbehandlung scheidet damit aus, auch wenn eine Erhöhung der Druckfestigkeit und Undurchlässigkeit der Betonkörper durch eine derartige Nachbehandlung nachweislich gegeben ist.

Die Kosten für die Verfestigung liegen beim SULCO-Verfahren bei Schlämmen mit Wassergehalt 60 % etwa bei öS 3.500.-/t bis 4.500.-/t.

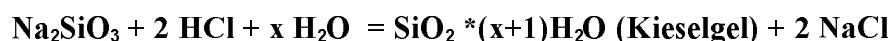
II.5. VERFESTIGUNG MIT ANDEREN ANORGANISCHEN BINDEMITTELN

II.5.1 VERFESTIGUNG MIT WASSERGLAS / LÖSLICHEN SILIKATEN

Wasserglas ist ein Alkalisilikat - üblicherweise Natriumsilikat - in wäßriger Lösung. Als Salz einer schwachen Säure und einer starken Base reagiert Wasserglas basisch und kann daher auch zur Neutralisation von Abfallsäuren verwendet werden. Natronwasserglas weist z.B. folgende Zusammensetzung auf (CONNER, 1990):

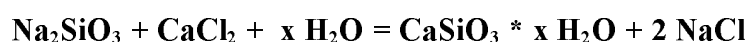
Glührückstand	38 %
SiO ₂	29 %
Na ₂ O	9 %
Dichte	1,39 kg/l

Wasserglas reagiert mit Säure unter Bildung eines wasserhaltigen, sehr voluminösen Kieselgels (am Beispiel Salzsäure dargestellt):



Das gebildete Kieselgel behindert die Verdunstung des darin enthaltenen Wassers kaum, sodaß eine nachträgliche Volumsreduktion durch Verdunstung technisch realisierbar ist. Damit soll das Verfahren auch eine kostengünstige Alternative zur Eindampfung von Abwasserkonzentraten darstellen. Besser erscheint jedoch in jedem Fall eine chemisch-physikalische Behandlung von Abfallsäuren, bei der Metallverbindungen nach Fällung abgetrennt und Neutralsalze in die Kanalisation eingeleitet werden.

Wird Wasserglas mit einer Lösung mehrwertiger Metallionen - z.B. CaCl₂ - versetzt, dann tritt eine andere Reaktion ein:



Diese chemische Reaktion ist oberflächlich betrachtet der oben genannten Reaktion von Wasserglas mit Säure sehr ähnlich, stellt jedoch eine grundsätzlich andersartige Möglichkeit der Einbindung von Schadstoffen dar. Es besteht hierbei auch die Möglichkeit, daß Ionen von Übergangselementen (Zn, Cd, Ni, Cu.....) praktisch unlösliche Silikate bilden. Voraussetzung ist allerdings, daß die Reaktion nicht im alkalischen Milieu abläuft, wo stattdessen Metallhydroxide gebildet werden.

Nach CONNER (1990) kann man die Reaktionen von Metallsalzen mit Silikaten nicht durch eine einfache Stöchiometrie beschreiben. Die Fällungsprodukte sind eher als Hydrate der Metallionen aufzufassen, die mit einem Silikatgel assoziiert bzw. an diesem adsorbiert sind.

WIEDEMANN (1982) nennt als Vertreter der Verfestigung mit Wasserglas bzw. Kieselsäure vor allem das amerikanische CHEMFIX-Verfahren und das in Belgien beheimatete SOLIROC-Verfahren (siehe Abschnitt II.5.1.1). Eine erste Anlage des belgischen SOLIROC-Verfahrens mit einer Kapazität von 10.000 t/a wurde 1976 nördlich von Paris errichtet. Weitere Anlagen in anderen Ländern folgten (siehe auch folgender Abschnitt). Das CHEMFIX-Verfahren wurde 1982 bereits in den USA, Canada, Japan, Großbritannien und in Frankreich angewendet.

Nach CLARK und PERRY (1986) besteht das CHEMFIX-Verfestigungsmittel aus Wasserglas und gewöhnlichem Portlandzement. Aufgrund des Zement-Anteiles sind bei den Elementen Zink und Cadmium Wechselwirkungen zwischen der Matrix und den Cd- und Zn-Ionen vorhanden, die für eine chemische Immobilisierung sorgen. Bei anderen Schadstoffen - z.B. Hg-Verbindungen - dürfte eher ein physikalischer Einschluß vorliegen. Man beachte aber auch die aufgrund der alkalischen Reaktionen der Verfestigungsmittel im Allgemeinen geringe Mobilität zwei- und dreiwertiger Kationen. Eine im Eluattest festgestellte, geringe Mobilität ist daher nicht notwendigerweise auf Wasserglas zurückzuführen.

Natriumsilikat wird auch von anderen Firmen gemeinsam mit anderen Bindemitteln eingesetzt. Die amerikanische International Waste Technologies (IWT) bietet ein Additiv mit der Bezeichnung „HWT-20“ an - vermutlich auf der Basis von Zement oder Zement+Asche - , das gemeinsam mit Natriumsilikat angewendet wird. In Zusammenarbeit mit der EPA wurde mit diesem Bindemittel in einem Demonstrationsprojekt eine in-situ-Behandlung einer Altlast durchgeführt. Die Altlast (Hialeah, Florida) ist durch PCB, Schwermetallen und lokal auch mit flüchtigen organischen Stoffen kontaminiert (EPA, 1989 a). Die Durchlässigkeit der unbehandelten kontaminierten Böden war hoch; nach Behandlung mit „HWT-20“ und Natriumsilikat wurden k-Werte um 10^{-8} bis 10^{-9} m/s registriert.

II.5.1.1 „SOLIROC“-VERFAHREN

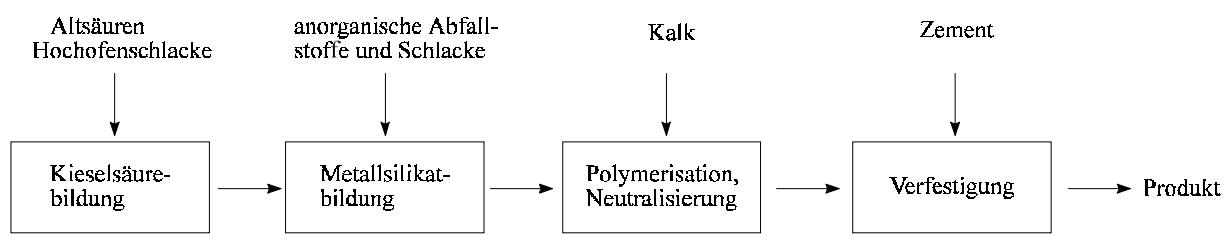
Zu diesem Verfahren liegen uns nähere Angaben der ESDEX V.O.F. aus Utrecht (Niederlande) vor. Eigentlich handelt es sich um 2 unterschiedliche Prozesse, nämlich das „vollständige Soliroc-Verfahren“ und das „Zementierungs-Verfahren“

Vollständiges Soliroc-Verfahren

Bei beiden Verfahren wird silikatreiche Hochofenschlacke als Zuschlag und Reaktionspartner eingesetzt. Durch Reaktion mit Säure - z.B. Abfallsäure - entsteht im „vollständigen“ Prozess aus der Hochofenschlacke ein Kieselsäure-Gel bzw. Orthokieselsäure (auch „Monokieselsäure“ genannt). Im „vollständigen Soliroc-Verfahren“ wird erst nach dieser Reaktion fester bzw. schlammförmiger Abfall zugegeben. Schwermetallkationen, insbesondere Kupfer, Zink, Blei und Cadmium, können dadurch als schwerlösliche Silikate eingebunden werden; auch eine Adsorption organischer Schadstoffe an den voluminösen Silikatoberflächen soll in begrenztem Umfang möglich sein. Die Rezepturen können aufgrund von Erfahrungen mit dem Soliroc-Verfahren auf den jeweiligen Problemfall zugeschnitten werden. Die folgende Abbildung stellt das Prinzip des vollständigen Soliroc-Verfahrens dar.

SOLIROC-VERFAHREN

PM/IMMO/EDAUKÖB.CDR



Durch eine drei- bis vierstufige Behandlung - der silikatische Fällungsschlamm wird gegebenenfalls neutralisiert und mit weiterer Bindemittelzugabe (Zement) verfestigt - wird ein druckstables, gering durchlässiges Produkt erzeugt. Die puzzolanische Wirkung der Hochofenschlacke verstärkt die physikalische Schadstoffeinbindung. Eine saure Abfall-Komponente oder eine kostengünstige starke Säure (z.B. Salzsäure) ohne hohen Reinheitsgrad ist beim vollständigen Soliroc-Verfahren zur Herstellung des Silikatgels bereitzustellen.

Emissionen beim Mischvorgang: Das bei der Reaktion der Hochofenschlacke mit Säure gegebenenfalls gebildete Schwefelwasserstoffgas wird aus dem Mischaggregat abgesaugt und in einem Gaswäscher mit Lauge gewaschen.

Soliroc-„Zementierungs-Verfahren“ bzw. „abgekürztes Verfahren“

Wie beim vollständigen Soliroc-Verfahren werden die Abfälle - z.B. Galvanikschlamm, Ätzereischlamm, Abgasreinigungsprodukte oder ähnliche Abfälle - unter Zusatz von Zement und silikatreicher Hochofenschlacke verfestigt. Eine Weiterentwicklung und Anwendung dieses Verfahrens durch die PORR Umwelttechnik AG (PUT) ist geplant.

Für bestehende Referenzanlagen werden folgende Standorte genannt (Angaben PUT, 1994):

Ort	Land	Kapazität t/a	Anmerkung
Monthey	Schweiz	10.000	
Antwerpen	Belgien	10.000	
Tricil	Canada	60.000	

Modena	Italien	10.000 + 50.000	10.000 t/a: flüssige Abfälle
Junta de Andalucia	Spanien	5.000 + 10.000	5.000 t/a: vollständiges Verfahren

II.5.2 VERFESTIGUNG MIT GIPS + BIMSSTEIN ODER GIPS + WASSERGLAS

Die in der BRD mit steigender Abgasentschwefelung anfallenden großen Mengen an Abfallgips haben zu Überlegungen geführt, auch die hydraulischen Eigenschaften von Gips (Natur- oder Abfallgips) für eine Schadstoffeinbindung zu nutzen. Von der Kernforschungsanlage Jülich wurde bereits Ende der 70-er Jahre ein Verfahren entwickelt, welches Gips und Bimsstein oder Gips und Wasserglas zur Verfestigung verwendet (DANZER, FÖRSTER 1990). Nähere Angaben wurden nicht erhoben; das Verfahren erscheint wegen der langfristig nicht unbeträchtlichen Löslichkeit von Gips in Wasser nur für gering belastete Abfälle geeignet.

II.5.3 „SELBST-VERFESTIGUNG“ GIPSHALTIGER ABFÄLLE

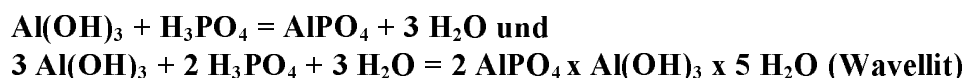
LANDRETH (1980) berichtet von einer Möglichkeit, Abgasreinigungs- und Entschwefelungsschlämme durch „Selbst-Verfestigung“ zu behandeln. Die entwässerten Schlämme werden teilweise gebrannt und damit zu hydraulisch aktiven Stoffen umgesetzt. Letztere werden dann wieder mit der Hauptmasse des entwässerten, feuchten Schlammes vermengt, wodurch die Erhärtung eingeleitet wird. Dabei sollen bereits ein Brennen von nur 8 bis 10 Masse % des Abfallstromes für eine Verfestigung ausreichend sein. Geeignet sind nur sulfat- und/oder sulfatreiche Schlämme. Nachdem LANDRETH nebenbei erwähnt, daß auch Flugasche zugegeben werden kann „um den Wassergehalt einzustellen“ ist unklar, ob dabei auch puzzolanische Reaktionen eine entscheidende Rolle spielen.

II.5.4 PHOSPHATBINDER

Phosphatbinder haben gegenüber Zement den Vorteil, daß das Verfestigungsprodukt nicht alkalisch reagiert. In der Betontechnologie werden Aluminiumphosphatbinder zur Herstellung feuerfester Betone verwendet, wobei z.B. folgende Ausgangsmischung verwendet wird:

9 % Phosphorsäure 85 % ig
9 % Aluminiumhydroxid
und 82 % Zuschlagstoffe

Bei Zufuhr von Wärme reagiert das Aluminiumhydroxid mit Phosphorsäure vorwiegend unter Bildung von schwerlöslichem, tertiärem Al-Phosphat:



Wavellit kommt auch als seltenes Gestein in der Natur - teilweise fluorhaltig - vor.

Auch Magnesiumhydroxid, Kupfer(II)oxid und Zinkoxid können ähnlich wie Aluminiumhydroxid mit Phosphorsäure reagieren.

Nach WRUSS (pers. Mitteilung, 1994) sollen Phosphatbinder insbesondere für schwermetall- und gipshaltige Abfallstoffe geeignet sein. Eine großtechnische Anwendung ist derzeit nicht bekannt.

II.6 EINBETTUNG IN BITUMEN UND THERMOPLASTEN

II.6.1 BITUMEN

Vom Österreichischen Forschungszentrum Seibersdorf (ÖFZS) und der VEW wurde Vakuum-Verfahren zur Immobilisierung mit Bitumen entwickelt (DANZER, FÖRSTER 1990). Dabei werden Schlämme oder flüssige Abfallkonzentrate zunächst im Vakuum getrocknet und sogleich als feines Pulver in eine dünnflüssige Bitumenschmelze eingetragen. Auch der Eintrag in das Bitumen geschieht unter Vakuum, sodaß das Trockenprodukt frei von adsorptiv gebundener Luft ist und rasch im Bitumen absinkt. Die Verfahrenstechnik ist der des oben erwähnten SULCO-Verfahrens ähnlich. Durch das Bitumen wird der getrocknete Abfall vollständig umhüllt. Über die Grenzen des Verfahrens in Bezug auf mögliche Treiberscheinungen ist derzeit wenig bekannt.

Ein Nachteil der Behandlung mit Bitumen besteht in der mit abnehmender Temperatur zunehmenden Sprödigkeit von Bitumen. Damit ist z.B. bei 3°C ein Angriff von Wasser durch Sprödrisse möglich, der bei Raumtemperatur (20°C) oder auch bei 30°C nicht beobachtet werden kann (BRODEN, 1992). Dennoch wurden bisher die meisten Untersuchungen nur bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bitumen ist bekanntlich ein Bestandteil von Asphalt; Asphalte enthalten z.B. häufig um 5 % Bitumen; der Rest besteht aus fein aufeinander abgestimmten, natürlichen Mineralstoffen. Diese Mineralstoffe können nun unter bestimmten Voraussetzungen teilweise durch Abfälle substituiert werden. Gießerei-Altsand kann z.B. im Verhältnis 1:1 mit Natursanden bei der Asphaltherstellung verwendet werden. Die mechanischen Eigenschaften des Mischgutes erfüllen die beim Straßenbau gesetzten Anforderungen (WEISS, 1987, zit. in INTECUS, 1991). Auf die Möglichkeit der Emissionen von krebserzeugenden Luftschadstoffen ist jedoch Bedacht zu nehmen. Hier liegt eine ähnliche Problematik wie bei der Verwertung teerhältiger, alter Straßendecken in Asphaltmischanlagen vor. Grundsätzlich können bei der Einbettung von Abfällen in Bitumen und Thermoplasten Schadstoffe durch Hitzeeinwirkung verflüchtigt werden; bei wasserhältigen Abfällen ist darüber hinaus ein Strippeffekt durch Wasserdampf zu erwarten, sofern der Abfall aufgrund eines hohen Wassergehaltes nicht überhaupt für diese Behandlungstechnologie ausscheidet.

Grundsätzlich sollten Baustoffe auch im Straßenbau nicht zu vermeintlichen Schadstoffsenken werden. Im Hinblick auf ein zukünftiges, vielleicht sogar mehrmaliges Recycling von Baustoffen⁷ sind über die verkehrsbedingten Einträge hinausreichende Schadstoffeinträge in Straßenbaustoffe zu vermeiden.

II.6.2 POLYETHYLEN

Polyethylen ist gegenüber chemischen Einflüssen sehr widerstandsfähig und langfristig stabil. Deponiedichtungsbahnen, die in Kombination mit mineralischen Abdichtungen nach dem derzeitigen Wissensstand die sicherste Variante einer Abdichtung zum Grundwasser hin sind, werden bekanntlich aus Polyethylen hergestellt. HDPE: „high density“ Polyethylen ist stärker kristallin, daher spezifisch etwas schwerer als die LDPE

⁷ z.B. Verwertung von Altasphalt in Heißmischanlagen; Verwertung von Betonabbruch

(„low density“)-Polyethylensorten; außerdem ist HDPE reißfester, temperaturbeständiger und neigt weniger zum Quellen.

Für das Eingießen bzw. Einschließen von Abfällen wird ferner auch noch chloriertes Polyethylen verwendet.

Die nun folgenden Beispiele beschreiben die Behandlung schwach radioaktive und mittelaktiver Abfälle (IAEA, 1988). Eine großtechnische Anwendung zur Behandlung nicht radioaktiver Abfälle ist möglich, auch unter Verwendung von Recyclinggranulaten, die überwiegend aus Polyethylen bestehen (geringe Anteile von Polypropylen und Polystyrol stören nicht).

JAERI - Verfahren

Dieses in Japan entwickelte Verfahren verwendet LDPE oder chloriertes Polyethylen für die Behandlung trockener Abfälle. Die Verfahrensschritte sind:

- 1) Trocknen der Abfälle
- 2) Vermischen mit dem Polymergranulat; Erhitzen und Mischen
- 3) Gießen von Blöcken oder Extrusion zu Pellets

Für das Herstellen von Blöcken aus LDPE sind Temperaturen um 160°C erforderlich; Pellets aus chloriertem Polyethylen können bei etwas tieferen Temperaturen erzeugt werden (etwa 90°C). Die Auslaugbarkeit des Produktes ist stark vom Massenverhältnis Abfall:Polyethylen abhängig. Ein Massenverhältnis von 1:1 (Abfall-TS:Polyethylen) dürfte auch bei stark löslichen Abfällen - z.B. Natriumsulfat-Abfall - einen nahezu vollständigen Einschluß gewährleisten.

BNL - Verfahren

Das Brookhaven National Laboratory (BNL) entwickelte ein Verfahren zur gemeinsamen Extrusion von Polyethylen mit Abfällen. Wiederum ist auch hier Voraussetzung, daß die Abfälle getrocknet werden. Über die erforderlichen Temperaturen ist nichts bekannt, doch dürften diese ähnlich wie beim oben beschriebenen japanischen Verfahren sein. Auch der Polymerbedarf ist ähnlich; der prozentuelle Massenanteil liegt bei 45 bis 54 %, bezogen auf die Gesamtmasse des Produktes. Lediglich bei der Behandlung von Ionenaustauscherharzen kann der Polymereinsatz reduziert werden (auf bis zu ca. 35 %). Die Auslaugbarkeit radioaktiver Isotope aus den Produkten wurde durch Langzeitlagerung in entionisiertem Wasser und synthetischem Meerwasser überprüft; der auslaugbare Anteil war durchaus gering und lag in der Größenordnung von 1/100 bis 1/1000 des jeweiligen Isotopen-Gesamtgehaltes.

II.6.3 THERMOPLASTE AUS ABFALL

BETTERMANN (zitiert in DEMMICH, 1993) hat Versuche zur Behandlung von Flugasche aus MVA mit aus Hausmüll gewonnenen Thermoplasten durchgeführt. Die aus Hausmüll und hausmüllähnlichem Gewerbeabfall bei der Verwertung von Kunststoffanteilen gewonnenen Thermoplaste können zwar prinzipiell in neue Formen gegossen bzw. extrudiert werden, besitzen aber wegen der meist grau bis schwärzlich-

grauen Färbung und einer verringerten thermischen Beanspruchbarkeit einen geringeren Wert.

Als innovative Verwertungsmöglichkeit wurde daher die Immobilisierung von Flugasche erprobt. Dazu wurden zwischen 17,5 und 22,5 Massen % Thermoplast-Granulat mit Flugasche vermischt und in einem Vakuum-Heizmischer zu einer teigigen Masse aufgeschmolzen. Das erstarrte Gemisch aus Flugasche und Thermoplast ist praktisch undurchlässig. DEMMICH merkt an, daß das Langzeitverhalten noch unklar ist.

II.7 KUNSTHARZE, POLYESTER UND ANDERE ORGANISCHE BINDEMITTEL

Die Möglichkeit, organische Polymere als Hülle oder Bindemittel für problematische Abfälle zu verwenden, ist nicht auf das reine Eingießen oder das gemeinsame Extrudieren der Abfallstoffe mit dem Polymer beschränkt. Die zweite Methode der Immobilisierung mit organischen Polymeren beruht auf der Reaktion Monomer -----> Polymer. Diese Reaktion ist je nach Reaktionstyp entweder als Polymerisation oder als Polykondensation oder als Polyaddition anzusprechen. Dabei werden grundsätzlich folgende Verfahrensschritte durchlaufen:

Immobilisierung durch Reaktion Monomer -----> Polymer:

- 1) Trocknen des Abfalls, falls erforderlich
- 2) Mischen mit Monomeren (oder Oligomeren)
- 3) Beginn der Reaktion durch einen Katalysator bzw. „Starter“
- 4) Reaktions- und Abkühlphase; der Abfall wird von der Polymermatrix umhüllt.

Diese Immobilisierungsmethoden wurden primär für radioaktive Abfälle entwickelt. Eine großtechnische Anwendung ist bereits in vielen Ländern realisiert, vor allem in Ländern, die ihren Energiebedarf teilweise durch Kernkraftwerke decken. Die folgende Tabelle vermittelt einen Eindruck darüber, welche Bindemittel dabei von Bedeutung sind (Auszug aus Tabelle A-1-1 der IAEA, 1988, Übersetzung):

Tabelle: Verfahren zur Immobilisierung radioaktiver Abfälle mit Polymeren

Staat, in dem das Verfahren durchgeführt wird	Abfallart	Bindematrix
Argentinien	Flüssigkeiten aus Kernkraftwerken	Polyethylen
Frankreich	Abfälle aus Kernkraftwerken; Schlämme; Ionenaustauscherharze	Polyester, Epoxiharze, Styrol-Divinylbenzol
Deutschland (ehem. BRD)	Ionenaustauscherharze	Styrol-Divinylbenzol
Japan	Abfälle aus Kernkraftwerken	Polyester
Niederlande	Abfälle aus Kernkraftwerken	Polyethylen
Schweiz	Ionenaustauscherharze	Styrol-Divinylbenzol
Großbritannien	Ionenaustauscherharze	Vinylester-Styrol
USA	Abfälle aus Kernkraftwerken	Vinylester-Styrol

Chemische Grundlagen

Die Polymerchemie unterscheidet zwischen Polymerisation und Polyaddition - das sind Reaktionen organischer Monomere ohne Wasserabspaltung - und Polykondensation.

Monomere, die polymerisiert werden können sind primär Stoffe mit mindestens einer C=C-Doppelbindung - z.B. Ethen (=Ethylen), Propen (=Propylen), Styrol, Acrylnitril etc.

Durch fortgesetzte Addition können organische Epoxide und Alkohole miteinander verkettet und vernetzt werden, ebenso auch Diisocyanate; im letzteren Fall erhält man Polyurethane.

Die Struktur und Zusammensetzung der Monomere der Polykondensationen dagegen ist vielfältiger; bekannt sind z.B. die Systeme, die auf der Esterbildung beruhen - z.B. die Herstellung von Polyester - oder die Polyamid-Herstellung („Nylon“). Die bei der Kondensationsreaktion frei werdenden Wassermengen können bei der Immobilisierung schadstoffhaltiger Abfälle störend wirken.

Allgemeine Anmerkungen zu organischen Bindemitteln

Wie bei der gemeinsamen Extrusion mit vorgefertigten Polymeren ermöglichen Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationreaktionen einen mechanischen Einschluß gelöster oder dispergierter Abfallstoffe. Grundsätzlich wären dabei alle flüssigen bzw. dispergierbaren organischen Monomere geeignet; gasförmige Polymere wie z.B. Ethen, Propen und Vinylchlorid, die unter hohem Druck und erhöhten Temperaturen polymerisieren, dagegen nicht. Weiters sind auch Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsreaktion, die sensibel gegenüber chemischen Einflüssen oder Wasser sind, ungeeignet (z.B. Ziegler-Katalysatoren).

Die Bindemittel(Monomere) und auch einige der Katalysatoren lassen sich - mit Ausnahme von Harnstoff, Formaldehyd und Phenol - nur in mehrstufigen, komplizierten Prozessen herstellen. Wegen der Empfindlichkeit organischer Reaktionen gegen chemischen Einflüssen müssen wie bei der Herstellung von Kunststoffwaren Qualitätsanforderungen an die Rohstoffe gestellt werden. Damit sind die Monomere der Polymerisation, - addition und - kondensation meistens nicht kostengünstig, verglichen mit anorganischen Bindemitteln. Die ökologische Relevanz der mit der Herstellung verbundenen Emissionen und Energiebeanspruchung wäre ferner in jedem Einzelfall vor einer großtechnischen Anwendung kritisch zu prüfen. Am kostengünstigsten dürfte derzeit noch die Herstellung von Formaldehyd-Harnstoff-Harzen sein, deren Image jedoch wegen der anhaltenden Formaldehyd-Diskussion nicht gerade positiv zu bewerten ist.

Schwierig zu bewerten ist ferner das Langzeitverhalten der so erhaltenen Verfestigungsprodukte; wie auch beim Langzeitverhalten von Kunststoffgegenständen in der Umwelt besteht ein großer Unsicherheitsfaktor. Bekannt ist lediglich, daß vor allem unter Kohlenstoffmangel Mikroorganismen (z.B. Pilze) auch auf unkonventionelle Kohlenstoffquellen zurückgreifen können. Dabei handelt es sich jedoch um sehr langsame und von der Oberfläche her eintretende Prozesse, deren Dynamik schwer überschaubar ist. Ebenfalls schwer abschätzbar ist das Ausmaß von Reaktionen, die zum Bruch der Polymerketten führen können - z.B. Esterspaltung bei Polyestern.

Im Falle einer großtechnischen Verwirklichung müsste ferner auch das Brandverhalten des Immobilierungs- bzw. Verfestigungsproduktes geprüft werden. Ein brennbares,

schadstoffbelastetes Material stellt einen Risikofaktor sowohl im Verwertungsfall als auch bei der Ablagerung dar.

Deponieverhalten nicht umgesetzter Monomere, Katalysatoren bzw. der Bindematrix

Das Deponieverhalten saurer Katalysatoren und Härter wird allgemein im Hinblick auf eine mögliche Mobilisierung von Schwermetallen als problematisch eingestuft. Auch die Kunststoffmatrix ist in ihrem Verhalten gegenüber Wasser nicht als vollständig inert und wasserunlöslich einzustufen. Besonders bei Anwesenheit polarer Molekülgruppen können nicht nur die nicht umgesetzten Monomere, sondern auch Oligomere in Lösung gehen. Wahrscheinlich wird dies auch bei Verfestigungsprodukten der Fall sein.

II.7.1 EPOXIHARZE

Die Epoxi-Gruppe ist eine ziemlich reaktive organische Gruppe, die leicht mit Alkoholgruppen anderer organischer Moleküle reagieren kann. Zwei oder mehrere Epoxi-Gruppen in einem Molekül können durch fortgesetzte Polykondensation mit bifunktionellen Alkoholen oder Phenolen langkettige Polymere bilden. Statt zweier oder mehrerer Epoxi-Gruppen kann auch Epichlorhydrin verwendet werden. Das historisch älteste und verbreitetste Epoxiharz entsteht durch Reaktion von Epichlorhydrin mit Bisphenol A. Dieser Typ der Epoxiharze wird auch zur Immobilisierung von Abfällen verwendet (siehe Abschnitt II.7.6, Formel A und B). Amine und organische Säureanhydride werden als Härter eingesetzt. Durch Zugabe von Ballaststoffen (Extender) mit hoher Wärmekapazität kann gegebenenfalls exzessive Temperaturentwicklung vermieden werden.

Der Härter hat bei der Epoxiharz-Technologie nicht die Funktion eines Katalysators, sondern ist ein mengenmäßig bedeutender Bestandteil der Rezeptur.

Die Epoxiharz-Technologie ist in Bezug auf die zu erreichenden Festigkeitswerte und Auslausraten relativ flexibel; durch den Grad der Vernetzung der Bindematrix oder durch Additive können unterschiedliche Festigkeitswerte erreicht werden. Hohe Frost-Tau-Beständigkeiten wurden erreicht.

Beispiel: CEA/Technicatom - Verfahren

Das Nuclear Research Center in Cadarache (Frankreich) hat zwei Rezepturen zur Behandlung radioaktiver Abfälle entwickelt.

Polymer A: Ein Bisphenol-A-Diglycidylether-Epoxiharz, wobei Diaminodiphenylmethan als Härter verwendet wird.

Polymer B: Ein Epoxiharz vom Bisphenol-A-Typ und ein modifizierter Härter unbekannter Zusammensetzung.

Das Polymer B ermöglicht auch die Immobilisierung von Abfällen mit hohem Wassergehalt; die Reaktion verläuft außerdem langsamer als beim Polymer A. Die Temperaturentwicklung im Zentrum eines 200 l-Fasses durchläuft nach etwa 12 Stunden ein Maximum von ca. 74°C. Wichtig ist, daß der Siedepunkt des Wassers nicht überschritten wird, was bei anderen Polymerbindemitteln nicht immer gewährleistet ist.

II.7.2 POLYESTERHARZE; VINYLESTER-STYROL

Wiederum werden für den Aufbau des Polymeres hier bifunktionelle Monomere benötigt, und zwar Moleküle mit 2 Alkohol- und 2 Säuregruppen (oder Säureanhydride). Überwiegend werden dabei folgende Monomere eingesetzt (IAEA, 1988):

Alkohol	Dicarbonsäure oder Säureanhydrid
Ethylenglykol	Maleinsäureanhydrid

Propylenglykol Diethylenglykol Dipropylenglykol	Fumarsäure Phthalsäureanhydrid Isophthalsäure Adipinsäure(anhydrid)
---	--

Der Prozeß besteht aus mehreren Schritten:

- Das noch unverzweigte Polyester-Resol (Polyester-Harz) wird hergestellt bzw. im Handel bezogen (Beispiel: siehe Abschnitt II.7.6, Formel C)
- Abfall und Polyester-Resol werden vermischt; wäßrige Abfälle werden im Polyester-Resol emulgiert; es entsteht eine „Wasser-im-Harz“-Emulsion. Typische Tröpfchendurchmesser sind 0,002 bis 0,01 mm.
- Ein Katalysator wird zugegeben, der eine Radikalpolymerisation einleitet oder es wird ein vernetzendes Monomer zugegeben.

In kurzer Zeit wird sodann ein monolithischer Körper mit hoher Festigkeit erhalten. Verzögerungen im Reaktionsablauf können aber eintreten, wenn ein Inhaltsstoff vorhanden ist, der den Katalysator inaktiviert (z.B. Kobaltverbindung, SUBRAMANIAN, 1972).

Über die Behandlung wäßriger Abfälle berichten in diesem Zusammenhang z.B. POWELL und MAHALINGAM (1992 a, 1992 b) und SUBRAMANIAN (1972).

Als Verfahren sind im Einzelnen in Anwendung:

Das CAE/TA/JCG- Verfahren

Wurde vom Nuclear Research Centre of Grenoble (CEA) und der Technicatome (TA) - Gruppe entwickelt und später von der Japanese Gasoline Corporation (JGC) übernommen. Eine großtechnische Demonstration des Verfahrens erfolgte bereits ab 1981 in den Ardennen (Französisch-Belgische Gemeinschaftsanlage, Kernkraftwerk)

Das AZTECH-Verfahren der General Electric Co.

Wurde ebenfalls bereits großtechnisch verwirklicht. AZTECH bezeichnet die dem Verfahren eigene azeotrope Vakuumdestillation, die eine Trocknung der Abfälle bei tiefen Temperaturen ermöglicht.

Das IREP-Verfahren

Dient der Behandlung wäßriger radioaktiver Abfälle. Das Verfahren wurde von der ENEA in Italien entwickelt. Über den Stand der technischen Anwendung ist nichts bekannt.

Ontario Hydro - Verfahren

Ebenfalls ein Verfahren zur Behandlung wäßriger radioaktiver Abfälle, welches in Canada von der „Ontario Hydro“ entwickelt wurde.

Aus verschiedenen Gründen wird auf die eben genannten Verfahren nicht näher eingegangen, sie wurden in einer Publikation der IAEA näher beschrieben (IAEA, 1988).

DOW CHEMICALS - Verfahren

Dieses Verfahren wurde und wird in den USA und in Europa verbreitet angewendet, sodaß es hier etwas eingehender als die vorangehenden beschrieben wird:

Der DOW-Prozeß beruht auf der Polymerisation von Styrol und Vinylestern; flüssige Abfälle oder Schlämme werden in einem Gemisch aus Polyester(Resin) und Styrol emulgiert, dann wird die Polymerisation durch Zugabe eines Peroxid-Katalysators und eines tertiären Amines gestartet. Die emulgierten Abfälle werden dabei in Form kleiner Tröpfchen eingeschlossen. Die Temperaturerhöhung bei der Reaktion beträgt z.B. 55°C.

Geeignet sind flüssige Abfälle und Schlämme mit pH-Werten zwischen 2,5 und 11. Eine modifizierte Variante erlaubt das Verfestigen pulverförmiger Abfälle, z.B. Salze und Aschen. Der Bindemittelbedarf beträgt in diesem Fall nur ca. 33 Volumsprozent.

Das Verfahren wird in Großbritannien in einer stationären Anlage; in anderen Ländern - z.B. auch in Frankreich und in Deutschland - als mobile Serviceleistung vor allem für die Behandlung radioaktiver Abfälle angeboten.

II.7.3 HARNSTOFF-FORMALDEHYD-HARZE

Der Abfall wird bei dieser Methode mit einer viskosen Emulsion aus Harnstoff, Formaldehyd und Wasser vermischt, bevor durch einen Katalysator (Säure oder basischer Stoff) die Kondensationsreaktion eingeleitet wird. In einer Kondensationsreaktion wird Wasser abgespalten und ein dreidimensional vernetztes Polymer gebildet (siehe Abschnitt II.7.6, Formel D)

Für flüssige Abfälle geben CONNER (1990) und die IAEA Mischungsverhältnisse zwischen 1:1 und 3:1 an (Abfall:Emulsion). Nach Angaben der IAEA (1988) nimmt das Verfestigungsprodukt etwa das 1,4 bis 1,5 fache Volumen des behandelten Abfalls ein.

Als saure Katalysatoren werden Phosphorsäure, verdünnte Salpetersäure, verdünnte Schwefelsäure oder Kaliumhydrogensulfat verwendet; alkalische Anreger sind z.B. Ammoniak, Natriumacetat oder Bariumhydroxid. Die geeignete Dosierung des Katalysators muß für jede Abfallmatrix individuell bestimmt werden. Die Rezepturen sind ähnlich denen der Herstellung von Preßspanplatten und Hartfaserplatten.

Die Reaktion ist exotherm, sodaß bei Polykondensation größerer Blöcke der „Kochkisteneffekt“ zu beachten ist. Beim Aushärten in 180 l-Fässern wurden im Inneren Temperaturen zwischen 52 und 93 °C beobachtet; Temperaturen über 100°C können nicht ausgeschlossen werden (RAO et al., 1992). Mit der Verdunstung von Formaldehyd und gegebenenfalls auch flüchtiger Abfallinhaltsstoffe ist zu rechnen; eine Abluftreinigung (mit Kondensatabscheidung) für die in Aushärtung befindlichen Blöcke wird vermutlich erforderlich sein.

Die Harnstoff-Formaldehyd-Methode war früher in den USA zur Behandlung radioaktiver Abfälle weit verbreitet; nach CONNER (1990) ist diese Behandlungsmethode aber obsolet. Als Gründe dafür nennt CONNER die Behandlungskosten; die ökologische Relevanz von Formaldehyd und das Problem der Wasserabgabe bei der Verfestigung. Nach Angaben der IAEA (1988) ist die Bildung von Wasser bei der Kondensationsreaktion das Hauptproblem; in den USA existieren einschlägige Bestimmungen, die den Wassergehalt in immobilisierten radioaktiven Abfällen begrenzen.

II.7.4 POLYSTYROL - DIVINYLBENZOL

Styrol (Vinylbenzol) ist eines der mengenmäßig bedeutsamsten Monomere bei der Herstellung von Kunststoffen; da es nicht wie Ethen und Propen gasförmig ist, kann es auch bei atmosphärischem Druck leicht hantiert werden (Siedepunkt 104°C). Die Polymerisation liefert vorwiegend linear gebaute Polystyrol-Moleküle (Formel D in Abschnitt II.7.6). Durch Zugabe von Divinylbenzol (z.B. 2 %, bezogen auf Bindemittel) kann auch eine dreidimensionale Vernetzung und Verknüpfung durch chemische Bindungen erreicht; der Grad der Vernetzung kann durch den Anteil von Divinylbenzol im Monomergemisch gesteuert werden.

Ein Verfahren auf der Basis von Styrol wurde von der Gesellschaft für Nuklearservice in Essen entwickelt; damit sollen mit Radionukliden beladene Ionenaustauscherharze aus den Niederlanden, der Schweiz, Frankreich und Deutschland behandelt werden. Eine Behandlungsanlage für Ionenaustauscherharze ist seit 1983 in Frankreich in Betrieb.

Über die Behandlung anderer radioaktive Abfälle bzw. nicht aktiver Abfälle durch Einschluß in Styrolpolymere ist derzeit nichts bekannt.

Die Auslaugbarkeit von zementverfestigten Abfällen kann durch eine Imprägnierung des Verfestigungsproduktes mit Polystyrol verringert werden. Monomeres Styrol kann nach Imprägnierung in der Zementmatrix bei 50 bis 70°C polymerisiert werden. Über diese Methode sind keine näheren Details bekannt (COLOMBO, zitiert in der Dissertation von RIETMANN).

II.7.5 WEITERE IMMOBILISIERUNGSMETHODEN: PVC UND ANDERE POLYMERE

Polyvinylchlorid (PVC) fand einige Zeit lang in Deutschland zur Behandlung eines Lösemittelabfalls, bestehend aus tertiärem Butylphosphat und Kerosin, Anwendung. Tertiäres Butylphosphat wird dabei quasi als Weichmacher in die PVC-Matrix eingebaut. Die Methode wurde 1980 durch ein anderes Verfahren ersetzt (IAEA, 1988).

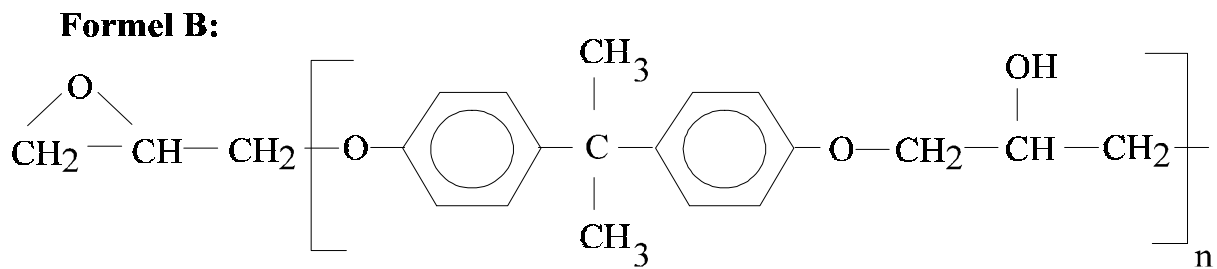
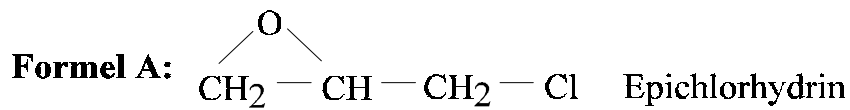
Für die Immobilisierung von Abfällen kommen grundsätzlich auch noch andere Polymerisations-, Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen in Frage. Die Studie der IAEA (1988) erwähnt konkret folgende Monomere:

- Methylmetacrylat
- Phenol + Formaldehyd
- Isozyanate (liefert Polyurethane)

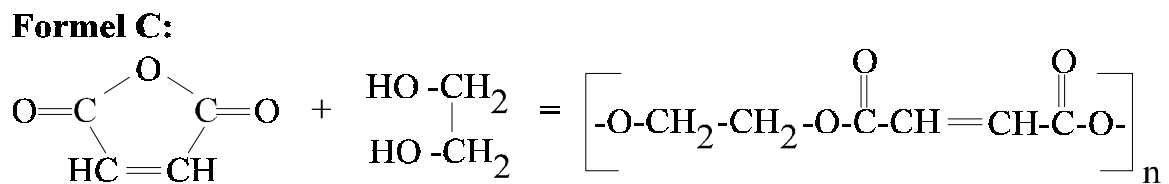
Diese Verfahren und ähnliche Prozesse, bei denen mehr oder minder exotische chemische Rezepturen zur Immobilisierung erarbeitet wurden, befinden sich noch im Entwicklungsstadium.

II.7.6 FORMELN UND REAKTIONEN ZU II.7.1 BIS II.7.4

IMMO\FORMELN\CDR

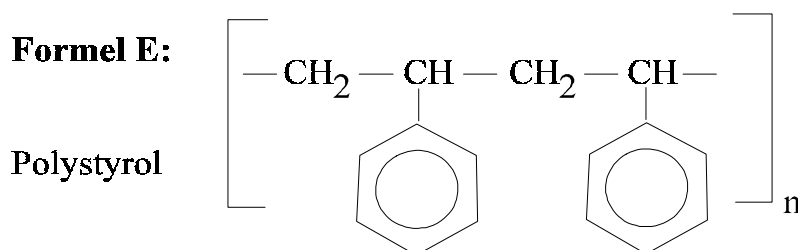
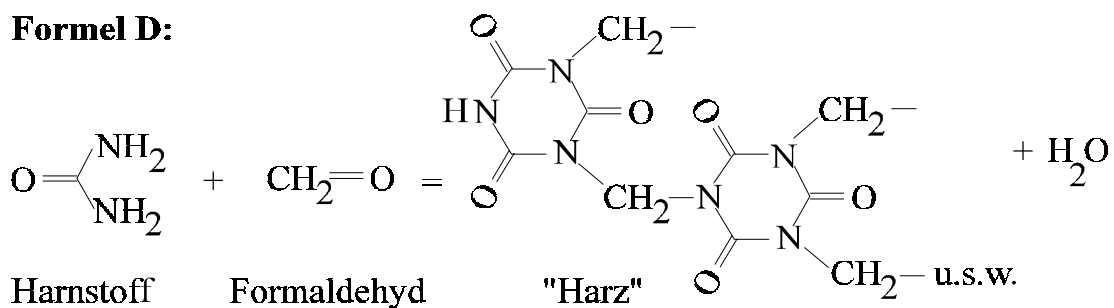


Epichlorhydrin - Bisphenol-A-Harze



Maleinsäureanhydrid Ethylenglykol

Ungesättigter Polyester

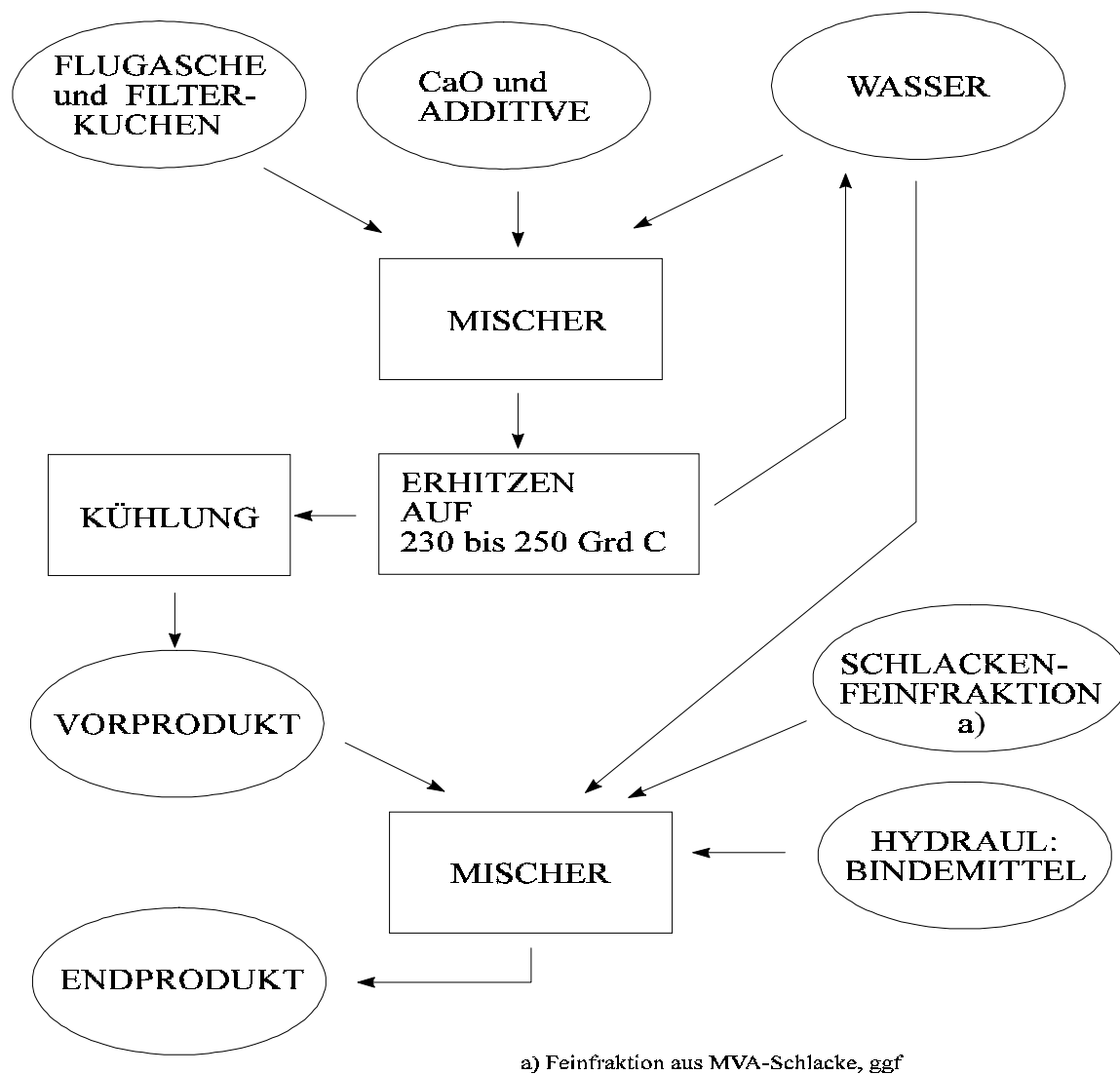


II.8 JOHNE-VERFAHREN

Dieses Verfahren nimmt eine Sonderstellung ein, da es einen thermischen Behandlungsschritt bei Temperaturen um 250°C beinhaltet. Die Temperaturerhöhung hat also nicht wie den bisher beschriebenen Verfahren ihre Ursache in der unvermeidlichen Prozeßwärme und ist auch nicht durch einen Trockenschritt bedingt, sondern wird gezielt zur Beschleunigung der Abbindereaktion eingesetzt. Die Idee des Verfahrens dürfte von den Erfahrungen bei der Herstellung von Kalksandsteinen ausgegangen sein. Das Verfahren hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem im Abschnitt II.2 beschriebenen Verfahren der BESSER Company.

Filterstäube (Flugaschen) und Abgasreinigungsprodukte aus MVA werden beim JOHNE-Verfahren mit CaO und Wasser vermischt. Durch thermische Behandlung dieses Gemisches bei 230 bis 280°C wird ein sogenanntes „Vorprodukt“ erzeugt, das dann in einem zweiten Behandlungsschritt gemeinsam mit (aufbereiteter) Schlacke, Zement, Wasser und hydrophobierenden Zusätzen verfestigt wird (siehe Abbildung). Das Produkt wird in Kassettenform eingebaut oder in Würfel gegossen (DEMMICH, 1993 a).

IMMO \ JOHNE.CDR



II.9 HERSTELLUNG VON PRESSLINGEN DURCH ANWENDUNG HOHER DRÜCKE

Die Möglichkeit der Verdichtung von Flugasche und Abgasreinigungsprodukten aus der thermischen Abfallbehandlung zeigt auf, daß sich der Begriff "Verfestigung" nicht auf chemische bzw. hydraulische Abbindevorgänge allein beschränken läßt. Durch Anwendung hoher Drücke - z.B. 10 kN/cm² - kann man aus Flugasche und Abgasreinigungsprodukt steinartige Preßlinge herstellen (LEINEWEBER, 1994). Bei ursprünglicher Schüttdichten zwischen 0,2 und 0,7 t/m³ und einer Dichte der Preßlinge um 1,6 t/m³ ergibt sich aus der rein mechanischen Behandlung der Abfälle eine nicht unbeträchtliche Volumsverringerung. Auch die Konsistenz der Abfälle wird - wie gesagt ohne jedweden Zusatz von Bindemitteln und Chemikalien - wesentlich verändert. Die Auslaugbarkeit und physikalischen Eigenschaften der Preßlinge müssen allerdings erst näher geprüft werden.

II.10 ENERGIEINHALT EINZELNER BINDEMITTEL; ENERGIEBEDARF

Der Energiebedarf bei der Herstellung organischer Bindemittel ist schwierig zu ermitteln; er wurde daher nicht erhoben. Der Energiebedarf der beiden wichtigsten anorganischen Bindemittel (Zement, Weißkalk) ist im wesentlichen bekannt; er setzt sich aus folgenden Teilenergiemengen zusammen:

- Gewinnung der Rohstoffe
- Trocknung, Mahlen, Homogenisierung der Rohstoffe
- Brennprozeß
- Mahlen des Klinkers bzw. Stückkalkes
- Verpackung, Nebenbetriebe

Unter Berücksichtigung all dieser Teilenergiemengen besteht annähernd folgender Energiebedarf:

Portlandzement: 100 bis 120 kWh/t elektrische Energie und 735 kWh/t Brennstoff-Energie; insgesamt also ca. 850 kWh = ca. 3,1 GJ End-Energie pro t Portlandzement.

(VÖZ Jahresbericht, 1993, Angaben aus Österreich)

Nach HANTSCH (1993) beträgt der End-Energie-Bedarf pro t Portlandzement rund 4,8 GJ/t. Er setzt dabei aber die Kühlerabluftverluste, Abgasverluste und Strahlungsverluste mit rund 1,4 GJ/t an; also höher als bei Anlagen mit modernen Energiespar-Einrichtungen.

Hochofenzement, Flugaschezement, Compositzement: Der Energiebedarf verringert sich mit dem Anteil an Zuschlagstoffen etwa aliquot.

Weißkalk, fein (ohne Rohstoffgewinnung): Für den Brennprozeß sind ca. 4 GJ End-Energie zu veranschlagen. Dazu kommen andere, oben genannte Teilenergiemengen, die jedoch vergleichsweise gering sind bzw. es kann die Abwärme zur Trocknung genutzt werden.

(Peggauer Kalkwerke, pers. Mitteilung, 1994; BRUNKLAUS, 1986).

Bezogen auf den zu behandelnden Abfall besteht somit beispielsweise folgender Energiebedarf:

Art der Abfall-behandlung	Massenverhältnis Abfall : Zement oder Abfall : CaO : Flugasche	End-Energiebedarf bezogen auf 1 t Abfall, Abschätzung
Verfestigung mit Portlandzement	8 : 1	0,4 GJ + Mischenergie a)
Verfestigung mit Portlandzement	1 : 1	3,1 GJ + Doppelte Mischenergie a)
Immobilisierung mit CaO	1 : 1	4 GJ + Doppelte Mischenergie a)
Verfestigung / alkalische Anregung	2 : 1 : 7	2 GJ + 5 fache Mischenergie zur Herstellung von 1 t Gemisch
Verfahren, die eine Trocknung der Abfälle vorsehen	getrockneter Abfall: Bindemittel = 1 : 1	Bindemittel-Energieinhalt + 2,26 GJ x Wassergehalt + Doppelte Mischenergie b)

a) Die Mischenergie ist von der physikalischen Struktur des Abfalls abhängig, beträgt im Allgemeinen nur 0,003 bis 0,01 GJ pro m³ Gemisch, sodaß für eine grobe Abschätzung die Mischenergie vernachlässigt werden kann. Bei Verfahren mit großem Massenzuwachs (Kohle-Flugasche oder Hochofenzement als Bindemittel oder „Zuschlag“) ist dies nicht mehr der Fall. In der Tabelle wurde der Energiebedarf des Verfestigungsprozesses, also für Manipulation, Aufbereitung, Transport und Mischen unter dem Schlagwort „Mischenergie“ zusammengefasst. Diese Energieterme werden vereinfachend durch den Energiebedarf von Teller-Zwangsmischern mit eingebauten Wirblern abgeschätzt.

b) Wassergehalt nicht in %, sondern als Massenanteil ausgedrückt.

Der Energiebedarf bei der Herstellung von Schwefel kann als „sehr gering“ bezeichnet werden, wenn man elementaren Schwefel als Nebenprodukt der Abgasreinigung betrachtet. Die bei der Abgasreinigung aufgewendete Energie muß der Luftreinigung zugerechnet werden.

Im Vergleich zu Schmelzprozessen (siehe Abschnitt III) ist der Energiebedarf der „kalten“ Immobilisierung geringer. Für nachgeschaltete Schmelzprozesse für z.B. Filterstaub aus der MVA wären ca. 1 bis 1,5 Mwh/kg zu veranschlagen, das sind ca. 3,6 bis 5,4 GJ/t. Der Unterschied ist jedoch nicht groß, wenn der Bindemittelbedarf sehr hoch angesetzt wird. Aus der Perspektive der Energiewirtschaft ist ein geringer Bindemittelbedarf anzustreben bzw. der Einsatz von Bindemitteln, die ohne großen Energieeinsatz hergestellt werden können (siehe Abschnitt IV, Immobilisierung mit Tonmineralien).

LITERATURLISTE ZU ABSCHNITT I UND II

ABDUL A.S., GIBSON T.L., RAI D.N.: Use of humic acid solution to remove organic contaminants from hydrogeologic systems. *Envir. Sci.Techn.*, Vol.24, Nr.3, S.328-333, 1990.

APA - Recycling (Austria Presseagentur): Recyclingpraxis - Wiederverwendung von Trockenstabilisaten aus Rauchgasreinigung möglich. APA-Rec. 9.3.1989.

ATKINS M., GLASSER F.P.: Application of portland cement-based materials to radioactive waste immobilization. *Waste management*, Vol.12, S.105-131, 1992.

BAMBAUER H.U.: Braunkohlenflugasche: Stoffbestand und Reaktivität - Grundvoraussetzungen für jegliche Verwertung. In: Umweltbundesamt Berlin: Verwertung von Braunkohlenaschen in den neuen Bundesländern - Vorträge und Diskussionsbeiträge aus dem Arbeitsgespräch am 18.3.1993

BECKEFELD P.,KNÜPFER J.: Untersuchungen verfestigter Reststoffe aus der Rauchgasreinigung. In: Müll u.Abfall, Beiheft Nr.29, 1990.

BEIHEFT zu MÜLL u. ABFALL Nr.29: siehe REIMANN, DEMMICH, 1990.

BÖLSING F.: Altlastensanierung - DCR-Technologie - VAM-Chemsafe-Verfahren zur Immobilisierung und Fixierung von Schadstoffen. Im Auftrag des Niedersächs. Min. für Wirtschaft, Technologie und Verkehr, Hannover, 1988.

BÖLSING F.: Abschnitt 4.3.4 „Verfestigen“ in: WEBER, NEUMAIER et al.: Altlasten. Springer Verl., 1993.

BÖLSING F.(1994 a): DCR-Technologie zur Immobilisierung von Schwermetallen. Anwendung des Verfahrens in RSVG-Chemsafe-Anlagen, 1994.

BÖLSING F.(1994 b): DCR-Technology. Complete removal of dioxins an heavy metals from stack gas through the detoxit process. Application of the process in RSVG-Chemsafe-plants, 1994.

BOSSE K.: Behandlung der Reaktionsprodukte aus abwasserfreien Rauchgasreinigungsverfahren bei der Abfallverbrennung. Müll und Abfall 3/85, S.78-83, 1985.

BRODEN K.; WINGEFORS S.: The effect of temperature on water uptake, swelling and void formation in a bitumen matrix with ion exchange resins. *Waste management* Vol.12, S.23-27, 1992.

BRUNNER P.,ZIMMERLI R.: Beitrag zur Methodik der Zuordnung von Abfallstoffen zu Deponietypen. EAWAG-Projekt Nr.30-4721, Zürich, 1986.

CHEESEMAN C.R., BUTCHER E.J., SOLLARS C.J., PERRY R.: Heavy metal leaching from hydroxide, sulphide and silicate stabilized/solidified wastes. Waste management, Vol.13, No.8, S.545-552, 1993.

CHLAN P.: Mineralisches Abdichtungsmaterial aus Kraftwerksaschen und Chemiereststoffen - Großtechnische Anwendung bei einer Aschenkippe in der Steiermark. In: Immobilisation schadstoffhaltiger Materialien. Hrsg.: Institut für Baustofflehre und Materialprüfung, Universität Innsbruck. Internationale Fachtagung, Dezember 1993.

CONNER J.R.: Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. Verlag Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

CONRAD D.J., SHUMBORSKI S.A., FLORENCE L.Z., LIEM A.J.: Parameters affecting the measurement of hydraulic conductivity for solidified/stabilized wastes. EPA projekt summary EPA/600/SR-93/099, Cincinnati, OH, 1993.

CLARK A.I., PERRY R.: Stabilization processes in the containment of chemicals of concern. In: Chemicals in the environment, Lissabon, 1986.

CULLINANE M.J., JONES L.W.: Stabilization/Solidification of Hazardous Waste. U.S.EPA, Hazardous Waste Engineering Research Laboratory (HWERL), Cincinnati, EPA/600/D-86/028, 1986.

DANZER M., FÖRSTER H.L.: Verwertung und Behandlung von Abfällen aus der Galvanotechnik. Report Nr.91-052, Umweltbundesamt, Wien, 1991.

DEMMICH J.(1993 a): Mechanismen und angewandte Verfahren zur Verfestigung von Rückständen. VDI-Tagung Reststoffentsorgung unterschiedlicher Rauchgasreinigungssysteme, Düsseldorf, 1993.

DEMMICH J.(1993 b): Schlacke aus Industrie-, Stein- und Braunkohlefeuerungen. In: Schlackeaufbereitung, -verwertung und -entsorgung. VDI-Tagung, Düsseldorf, 1993.

DEMMICH J., MARSCHOLLEK M.: Verfestigung von Rauchgasreinigungsrückständen. In: Behandlung von Sonderabfällen. (THOME-KOZMIENSKY). 2.Seminar, Wiesbaden, S.553 ff., 1988.

DEMMICH J., WEISSFLOG E.: GFR-Reststoffkombinationsverfahren für Kohlekraftwerke. In: Beiheft 29 zu Müll u. Abfall, 1990.

DUSING D.C., BISHOP P.L., KEENER T.C.: Effect of Redox Potential on Leaching from Stabilized/Solidified Waste Materials. J.Air & Waste Management Association 42, 56-62, 1992.

ECKHARD E.: Nachnutzung der ehemaligen Zinkhüttenanlagen in Arnoldstein für die Abfallbehandlung und -entsorgung. In: DepoTech 1994 - Deponietechnik, Entsorgungsbergbau und Altlastensanierung; S. 105-113, Leoben, 1994.

EPA: International waste technologies in situ stabilization/solidification, Hialeah, Florida. Technology demonstration summary. EPA/540/S5-89/004, 1989.

EPA: Solidification/stabilization of organic/inorganic contaminants. Silicate technology corporation, demonstration bulletin, EPA/540/MR-92/010, 1992.

FICHTEL K.: Schlacke/Reststoff/Additivverfahren des Bayrischen Landesamtes für Umweltschutz. In: Beiheft 29 zu Müll und Abfall, 1990.

FÖRSTER H.L.: Beiträge zum chemischen Verhalten von mit Zement konditionierten Radionukliden. Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf, ÖFZS A-0980, Dissertation, 1988.

FÖRSTER H.L.: Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen - Rückgewinnung von Wertstoffen - Konditionierung von Reststoffen. Vortrag zum Seminar „Umweltschutz auf industrieller Sicht“, TTZ Leoben, Außenstelle des Österr. Forschungszentrums Seibersdorf, 1991.

FÖRSTNER U., CALMANO W.: Schadstoffe im Baggergut. Umwelt 3/87, S.124 - 127, 1987.

FÖRSTNER U.: Schlacke und Endlagerqualität - Konzepte, Risiko und energetische Bewertung, Perspektiven. Vortrag am Seminar an der Technischen Universität Wien, Inst.f.Wassergüte und Abfallwirtschaft, 3.6.1993.

GERSCHLER L.: Verfahren zur Verfestigung von Sonderabfällen, 1983.

GFS, Gesellschaft für Flugascheverwertung, Geiseltalstraße 62, D-8000 München 90: Rundschreiben für Interessenten, 1987.

GILNREINER G.: Einsatz von Verbrennungsrückständen aus MVA in der Deponietechnik. Wien, Waste Magazin H.1/1992.

GLET W.: Das Eluierverhalten von Phenolen aus teerhaltigem Straßenaufbruch. Bitumen 4/91 S.154-161, 1991.

GROCHE D.: Hygienisierung mit Branntkalk. In: TABASARAN O. et al., Umweltschutz-1, Band 38, Reihe Kontakt+Studium, Technische Akademie Esslingen, 1979.

GRUBER K.-H., SCHRÖFELBAUER H.: SAM (Stabilisierte-Asche-Mischung). Ein neues Produkt zum Verfüllen von Hohlräumen. Informationsschrift der Österr.Draukraftwerke AG, Klagenfurt, 1991.

GRUBER K.-H.: Aschestabilisate als Deponieabdichtungsmaterial. In: Verwertung von Braunkohleaschen, Fachseminar. Hrsg.: Drauconsulting-GmbH., Kohldorfer Str. 98, Klagenfurt, 1992.

GRUBER K.-H.: Umweltfreundliche Entsorgung von Kraftwerksrückständen - Kostengünstige Reststoffaufbereitung und Deponietechnik als Chance für die Sanierung von Kohlekraftwerken in den Ländern Osteuropas. In: Immobilisation schadstoffhaltiger Materialien. Hrsg.: Institut für Baustofflehre und Materialprüfung, Universität Innsbruck. Internationale Fachtagung, Dezember 1993.

HACKL A., SCHNEIDER M.: Reststoffverwertung und Abfallwirtschaft bei der Brennstoffaufbereitung und Verbrennung. Tagungsberichte Band 4, Österr. Umweltbundesamt, Wien, 1990.

HÄMMERLI H.: Grundlagen und Berechnung der Sickerlaugung in Deponien. Seminarvortrag, Zürich, 1993.

HANTSCHE U.: Abschätzung des kumulierten Energieaufwandes und der damit verbundenen Emissionen zur Herstellung ausgewählter Baumaterialien. In: VDI-Berichte 1093: Kumulierte Energie- und Stoffbilanzen - Ihre Bedeutung für Ökobilanzen. VDI-Verlag, 1993.

HARTLEN J., LUNDGREN T.: Disposal of waste material - evaluation in the KHM-projekt of short and long-term effects. Wat.Sci.Tech. Vol.15, s.49-63, 1983.

HEINRICHSBAUER J.: Rheinische Kalksteinwerke Wülfrath: Persönliche Mitteilung. 31.5.1994.

HEINRICHSBAUER J., SPICKER V.: Deponierung nichtverwertbarer Schlacke nach Zementzugabe. Beiheft 31 zu Müll u. Abfall, S. 196-199 (1994).

HESSLING J., SMITH M.L., GITI-POUR S., MILLER J., ISENBURG J.: Onsite engineering report for solidification/stabilization treatment testing of contaminated soils. EPA project summary, EPA/600/SR-93/051, 1993.

HJELMAR O.: Leachate from land disposal of coal fly ash. Waste management & research 8, S.429-449, 1990.

IAEA International Atomic Energy Agency, Wien: Immobilization of low and intermediate level radioactive wastes with polymers. Technical report series Nr.289, 1988.

„IMRA“-Bericht: Siehe Zitat „MBT Umwelttechnik AG et al.“, 1991.

INTECUS Ingenieurgemeinschaft für technischen Umweltschutz, Berlin: Bericht über die Untersuchung von 27 Eisen-, Temper- und Stahlgießereien im Land Hessen hinsichtlich der Umsetzung des Reststoffvermeidungs- und -verwertungsgebotes des § 5-1-3 Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG), Wiesbaden, 1991.

JUNG F.: Stabilisierung von umweltrelevanten Materialien (Schwermetalle, organische Bestandteile) im Sinne einer sicheren Ablagerung. In: RILEM-Workshop "Auslaugverhalten von Beton und zementgebundenem Material". Hrsg.: Vereinigung der Österr.Zementindustrie, Reisnerstr.53, A-1030 Wien, 1992.

KALB P.D., HEISER J.H., COLOMBO P.: Modified sulfur cement encapsulation of mixed waste contaminated incinerator fly ash. Waste Management Vol.11, S.147-153, 1991.

KARSTEN R.: Bauchemie. 9.Auflage, Verlag C.F.Müller, Karlsruhe, 1992.

KAYSER R., MESECK H., RÖSCH A., HERMANN R.: Untersuchungen zur Deponierung von Braunkohlenaschen. Mitteilungen des Institutes für Grundbau und Bodenmechanik, Techn.Univ. Braunschweig, Heft Nr. 22, 1986.

KEMPF W.-D., DEMMICH J.: Bindemittelzugabe zur Reststoffen aus Kohlekraftwerken. In: Müll u. Abfall Beiheft Nr.29, 1990.

KNOCHE M.: Situation im Bereich Müllverbrennungsrückstände in Frankreich. In: Rückstände aus der Müllverbrennung. Hrsg.: M. Faulstich, EF-Verlag, S.375-390, 1992.

LANDRETH R.E.: Guide to the disposal of chemically stabilized and solidified waste. Im Auftrag der EPA, Interagency Agreement No. EPA-IAG-D4-0569, Cincinnati, Ohio, 1980.

LAUDE E.: Keramisierung von Filterstäuben und Müllreaktionsaschen aus Müllverbrennungsanlagen. Diplomarbeit an der T.U. München, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, 1993.

LECHNER P., MOSTBAUER P., SCHACHERMAYER E. et al.: Fachgrundlage zur Beurteilung der Deponiefähigkeit von Bauschutt. Bearbeitung: Technische Universität Wien, Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau; Herausgeber: Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Schriftenreihe der Sektion V, Band 1, 1991.

LEICHTER P., TROMBITAS H., VESELY A., KAHL G.: Verwertung und Konditionierung von Zinkschlämmen nach dem SULKO-Verfahren. ÖFZ Seibersdorf Projekt Nr. 702406, 1991.

LEINEWEBER L.: Kompaktierung von Deponie-Schüttgütern und Rückständen aus der Rauchgasreinigung. Müll und Abfall 2/1994, S.75-77, 1994.

LENGYEL W., WRUSS et al.: Stellenwert der Abfallverbrennung im Entsorgungskonzept einer hochindustrialisierten marktwirtschaftlich orientierten Gesellschaft. Studie im Auftrag des Bundesmin. f. Umwelt, Jugend und Familie, Wien, 1990.

LIN C.F., ROU W., LO K.S.: Treatment strategy for Cr(VI)-bearing wastes. Wat.Sci.Tech., Vol.26, No.9-11, S.2301-2304, 1992.

LÖFFLER H.: Umgang mit Abfällen in Wien. Vortrag an der Abteilung Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur; im September 1994.

LORBER: Vortrag im Rahmen der Vorbereitungen zur „UTEC 1994“, unveröffentlicht, Wien, 1994.

LUBOWITZ H.R., TELLES R.W., ELIASH B.M., UNGER S.L.: Contaminant Fixation: Practice an Theory, 1983.

LUKAS W.: Technologische Eigenschaften von verfestigten REA-Produkten - Kraftwerk Simmering. Im Auftrag der Wiener Stadtwerke/ E-Werke, Kraftwerk Simmering, Haidequerstraße 1, A-1110 Wien, unveröffentlicht, 1993.

LUKAS W., SAXER A.: Verwendung von Aschen und Schlacken aus kalorischen Kraftwerken zur Immobilisation von schadstoffhältigen Materialien bei gleichzeitiger Verwendung als Landfilling-Material. Mitteilungen aus dem Institut für Baustofflehre und Materialprüfung der Universität Innsbruck, 1991.

LUKAS W., SAXER A.: Reststoffe aus Kraftwerken stabilisieren - Asche, REA-Gips und REA-Wasser entsorgen. BWK/TÜ/Umwelt-Special, März 92, S.35-40, 1992 und Nachrichten aus dem Institut für Baustofflehre und Materialprüfung, Heft 3, 1992.

MAHMOUD M.: Einfluß wesentlicher Parameter bei der Verfestigung von Steinkohleflugasche mit hydraulischen Bindemitteln. Diss. Technische Universität Darmstadt, 1986.

Mc WHINNEY H.G., COCKE D.L.: A surface study of the chemistry of zinc, cadmium and mercury in portland cement. Waste management, Vol.13, S.117-123, 1993.

MBT Umwelttechnik AG, Institut für Grundbau und Bodenmechanik Zürich, Gebr.Sulzer AG, Holderbank Management & Beratung AG, Sieber Cassina & Partner: Immobilisierung von Rauchgasreinigungsrückständen aus Kehrichtverbrennungsanlagen (IMRA), Zürich, 1991.

NEUMANN G.(1989 a): persönliche Mitteilung, zitiert in HACKL (1990)

NEUMANN G.(1989 b): Verwertungsmöglichkeiten des Entschwefelungsproduktes aus Sprühabsorptionsverfahren. Vortrag an der VGB-Konferenz „Kraftwerk und Umwelt 1989“, Essen, 1989.

NISCHER P.: Zement als Problemlöser für kontaminierte Materialien, Zement & Beton 34.Jg., H.4, 1989.

NISCHER P.: Bindung von Schadstoffen mit Zement und Beton. Österreichische Ingenieur- und Architekten-Zeitschrift (ÖIAZ), 139.Jg., Heft 5/1994.

PARKER J.H.; WOODHEAD P.M.J.; DUEDALL I.W.; CARLETON H.R.: Ocean disposal and construction with stabilized coal waste blocks. Wat.Sci.Tech. Vol.15, S.83-95, 1983.

RECHENBERG W.,SPANKA G.,THIELEN G.: Einbinden organischer Schadstoffe durch Zementverfestigung. Beton 2/93 S.72-76 und Beton 3/93 S.122-125, 1993.

REIMANN O.: Filterstaub/Sorptionsschlamm-Mischverfahren - Bamberger Modell. In: Beiheft 29 zu Müll und Abfall, 1990.

REIMANN O., DEMMICH J.: Reststoffe aus der Rauchgasreinigung. Art-Behandlung-Verwertung-Entsorgung. In: Beiheft 29 zu Müll und Abfall, 1990.

RIETMANN K.B.: Verfestigung von radioaktiven Abfällen mit Schwefel - Untersuchung des Auslaugmechanismus. Diss. ETH Zürich Nr.8044, 1984.

ROEDER A., HENNECKE H.P., STRADTMANN J., RADEMACHER G.: Die Deponierung verfestigter Rückstände aus Rauchgasreinigungsanlagen auf zwei Monodeponien. 1. Teil. Müll und Abfall 7/87, S.277-287, 1987.

ROEDER A., SCHÄFER R., LIEBETRAU W.: Die Deponierung verfestigter Rückstände aus Rauchgasreinigungsanlagen auf zwei Monodeponien. Müll und Abfall 2/88 S.46 ff., 1988.

ROEDER A.: Die sicker- und abwasserfreie Deponierung verfestigter Rückstände auf zwei Monodeponien; ein Vorhaben im technischen Maßstab der Rheinische Kalksteinwerke GmbH, Wülfrath. In: Beiheft 29 zu Müll und Abfall, 1990.

ROY A., EATON H.C., CARTLEDGE F.K., TITTLEBAUM M.E.: Solidification /stabilization of hazardous waste: Evidence of physical encapsulation. Environ.Sci.Technol. 1992, 26, S.1349-1353, 1992.

RUGGENTHALER P.: Folgeprodukte aus der Sonderabfallverbrennung. Vortrag an der Technischen Universität Wien, 1986.

SABBAS T, Institut f. Petrologie, Universität Wien. Persönliche Mitteilung, 1994.

SAWELL S.E., CONSTABLE T.W.: The National Incinerator Testing and Evaluation Program (NITEP): A Summary of the Characterization and Treatment Studies on Residues from Municipal Solid Waste Incineration. Report EPS 3/UP/8, Environment Canada, Ontario, 1993.

SCHNEIDER J., KÖSSL H., PFRANG-STOTZ: Vergleichende Untersuchungen an MV-Schlacken unterschiedlicher Rost- und Feuerungssysteme. In: Schlackeaufbereitung, -verwertung und -entsorgung. VDI-Tagung, Düsseldorf, 1993.

SCHÖNER W.: Transport von Wasser, organischen Flüssigkeiten und anderen Stoffen im erhärteten Beton. In: RILEM-Workshop "Auslaugverhalten von Beton und zementgebundenem Material". Hrsg.: Vereinigung der Österr.Zementindustrie, Reisnerstr.53, A-1030 Wien, 1992.

SCHÜTZ P.: Die neue ÖNORM B 3310 für Zement. Connex - Österreichische Fachzeitschrift für nationale, europäische und internationale Normen. Nr.3, März 1994.

SPRUNG S.: Bindung umweltrelevanter Sekundärrohstoffe durch Verfestigung mit Zement. Vortrag in der Bundeswirtschaftskammer, am 1.12.1988.

SPRUNG S., RECHNENGERG W.: Einbindung von Schwermetallen in Sekundärstoffen durch Verfestigen mit Zement. Beton 5/88, S.193-198, Betontechnische Berichte des Forschungsinstitutes der Zementindustrie (BRD), 1988.

STEGEMANN J.A., COTE P.L.: Investigation of leaching from solidified wastes. In: Proc. of the 5th international solid waste congress, ISWA, Vol.1, S.255-260, 1988.

TAMAS F.D, CSETENYI L, TRITTHART J.: Effects of adsorbents on the leachability of cement bonded electroplating wastes. Cement and Concrete Res. Vol. 22, S. 399-404, 1992.

TIEFEL H.: Entsorgung von Reststoffen am Beispiel von Eindampfkristallisat einer Sickerwasser-Reinigungsanlage. Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Techn. Univ. München, Band 116, 1994.

TOSTE A.P., LECHNER-FISH T.J.: Chemo-degradation of chelating and complexing agents in a simulated, mixed nuclear waste. Waste management Vol.13, S.237-244, 1993.

VESELY A., LEICHTER P.: The SULKO-process - Solidification of hazardous wastes with sulfur. Envirotech Vienna, S.174 ff., 1990.

VESELY A., LEICHTER P., KAHL G., TROMBITAS H., WITT A.: Konditionierung von Galvanikschlämmen nach dem Sulko-Verfahren und Rückgewinnung von Buntmetallen. Projekt Nr.462201, ÖFZ Seibersdorf, 1991 a.

VESELY A., LEICHTER P., KAHL G., TROMBITAS H., FÖRSTER H.: Verwertung und Konditionierung von Abfällen aus dem oberflächenbehandelnden Gewerbe. ÖFZ Seibersdorf Arbeitsbericht A-2170, 1991 b.

VESELY A.: Das SULKO-Verfahren. ÖGO-Symposium „Abwasser/Abfall“ in Wien, 10.3.1992.

WAGNER J.-F.: Labor- und Geländeparameter der Schwermetallmigration in natürlichen Tonbarrieren. Mitteilungen des Institutes für Bodenforschung und Baugeologie der Univ. f.Bodenkultur, Heft 4, Wien, 1994.

WEETER D.W.: Utilization of dry calcium based flue gas desulfuration waste as a hazardous waste fixing agent. Journal of the Air Pollution Control Association, Vol.31, No.7, S.751-753, 1981.

WEWER H., MAURER P.-G.: Zementadditiv-Verfahren nach NUKEM. In: Beiheft 29 zu Müll und Abfall, 1990.

WIEDEMANN H.U.: Verfahren zur Verfestigung von Sonderabfällen und Stabilisierung von verunreinigten Böden. Berichte 1/82, Umweltbundesamt Berlin, 1982.

WILES C.C.: U.S. research and regulations on management of residues from municipal solid waste combustion. In: In: Rückstände aus der Müllverbrennung. Hrsg.: M. Faulstich, EF-Verlag, S.391-400, 1992.

WREDE D.: Neutralisation und Verfestigung von Problemschlämmen und deren Verwertung. Wasser + Boden 12/85 S.592-594, 1985.

YE CHENG K., BISHOP P.L.: Leaching boundary movement in solidified / stabilized waste forms. J.Air Waste Managem. Assoc. 42, No.2, S.164-168, 1992.

ZECHNER F.: MR-Verfahren der AE&E am Beispiel der Wiener Abfallverbrennungsanlagen. In: Beiheft 31 zu Müll und Abfall, S. 106-109, 1994.

ZINTERL E.: Einbindung von Schwermetallen in Zement und Beton. Diplomarbeit, Abschluß voraussichtlich 1995.

III. THERMISCHE IMMOBILISIERUNG UND SCHADSTOFFABTRENNUNG - „KONVERSIONSVERFAHREN“

Die Auseinandersetzung um die thermische Behandlung vorwiegend anorganisch belasteter Abfälle ist kontroversiell. Wie in der Überschrift zu diesem Abschnitt bereits angeklungen ist, hat die thermische Behandlung in diesem Fall oft den Charakter einer Abtrennung, Verlagerung und Aufkonzentrierung von Schadstoffen. Von einer chemischen Immobilisierung kann nur insoweit die Rede sein, als verhältnismäßig mobile Bindungsformen bzw. Verbindungen durch Rösten oder oxidierendes/reduzierendes Schmelzen in weniger mobile Verbindungen überführt werden. Und das ist wohl nur bei einem Teil der anorganischen Schadstoffe der Fall; gerade bei den „problematischeren“ Elementen Pb, Hg und Cd jedoch nur in Ausnahmefällen. Ein Vorteil der thermischen Verfahren ist, daß problematische Restorganika¹ mit hohem Wirkungsgrad zerstört werden. Sekundäre Schadstoff-Neubildung - d.h. das Entstehen neuer organischer Stoffe beim Prozeß oder bei der Abgasreinigung - ist vor allem bei reduzierenden Verfahren möglich. Verdampfung bzw. Verflüchtigung anorganischer Stoffe und neuerliche Kondensation in einem Schadstoff-„Konzentrat“² stellt an sich noch keine Immobilisierung dar, kann jedoch eine der thermischen Abfallbehandlung nachgeschaltete Immobilisierung oder Verwertung erleichtern oder auch Kosten bei der untertägigen Ablagerung einsparen.

Über den hohen Stellenwert und die Notwendigkeit einer thermischen Abfallbehandlung für organisch-xenobiotisch³ belastete Abfälle besteht dagegen derzeit kein ernstzunehmender Zweifel. Wo keine ausreichenden Verbrennungskapazitäten vorhanden sind, wird eine besorgniserregende Verlagerung organischer (auch toxischer) Frachten in die Deponien und somit gegebenenfalls auch ins Grundwasser festgestellt - z.B. Australien (MOORE, 1994). Die thermische Behandlung brennbarer Abfälle liefert außerdem in vielen Fällen die für ein Aufschmelzen von Rückständen erforderliche Energie.

Durch eine Schmelzbehandlung von Rückständen könnte weiters in Zukunft ein Beitrag zur Verminderung der Abfallmassen geleistet werden, da sowohl für das Konzentrat als auch für die „Schlacke“ (=das Schmelzprodukt) Verwertungsoptionen existieren. Im ersteren Fall dürfte die Möglichkeit einer hüttentechnischen Aufarbeitung und Verwertung als Erzersatz um so näher liegen, je konzentrierter und sortenreiner das Konzentrat ist; der Schlacken- bzw. Glasanteil wiederum wäre als Baustoffersatz wenigstens höherwertig einzustufen als aufbereitete Schlacke bzw. Asche aus der herkömmlichen Müll- und Klärschlammverbrennung. Gleichwertigkeit mit anderen Sekundärbaustoffen - z.B. mit Granulaten aus Betonabbruch - kann dennoch nicht erwartet werden.⁴

Für die in Entwicklung befindlichen themischen Verfahren - etwa zur Behandlung von Flugasche aus MVA - ist derzeit die Verwertung des Konzentrates noch nicht gesichert. Dies gilt auch für Pilotprojekte. In vielen Fällen - etwa in der BRD - sehen die Verfahrenskonzepte eine untertägige Ablagerung des Konzentrates bzw. eine oft nicht näher bezeichnete „Sonderbehandlung“ vor. Verglasungs- und Schmelztechnologien zur Immobilisierung von Schadstoffen nahmen ihren Ausgang am Bemühen, Rückstände aus atomaren Spaltprozessen

¹ z.B. PCDD, PCDF, PAK

² Zu den Begriffen „Konzentrat“ und „Schmelzprodukt“ siehe nächste Seite

³ Xenobiotisch = Naturfremd, d.h. synthetische organische Stoffe, die in der Natur praktisch nicht vorkommen.

⁴ Vor allem wegen erhöhter Zn-, Cr- und Cu-Gehalte

vor ihrer Endlagerung entsprechend sicher zu behandeln. Für diese Art der Behandlung ist bei radioaktiven Abfällen der Begriff „Vitrifikation“ gebräuchlich.

Beispiele für die Behandlung radioaktiver Abfälle:

- Schmelz- und Verbrennungsverfahren („Molten Salt Combustion“) für hochradioaktive, plutoniumhaltige Abfälle (Mc.KENZIE et al., 1981).
- Einschmelzen von Zeolithen in Borsilikatglas; z.B. radioaktive Zeolithe, die der Sanierung des Atomunfalles beim berühmten „Three-Mile-Island“-Reaktor entstammen (SIEMENS et al., 1972).

Im Gegensatz zur Behandlung radioaktiver Abfälle bildet bei der thermischen Behandlung anorganischer, nichtradioaktiver Abfälle der Abfall selbst den überwiegenden Massenanteil; zur Glas- oder Schlackenbildung zugegebene natürliche Zuschläge sind massenmäßig meistens in der Minderheit oder gar nicht nötig. Daraus ergibt sich, daß sich die herkunftsspezifischen und zeitlichen Schwankungen der Abfallzusammensetzung auf die Qualität bzw. Eigenschaften der Schmelzprodukte⁵ und Konzentrate⁶ stärker übertragen als bei Vitrifikationsprodukten.

Das Verhalten der Haupt- und Nebenelemente der behandelten Abfälle bei den im allgemeinen hohen Temperaturen (meist $> 1000^{\circ}\text{C}$) ist von großer Bedeutung. Die Oxide der Elemente Silizium, Natrium, Kalium, Kalzium, Eisen, Aluminium und Magnesium sind auch bei hohen Temperaturen nicht flüchtig und bilden bei ausreichendem Siliziumgehalt eine Glasmatrix, sodaß das Schmelzprodukt herkömmlichen Kali-Kalk-Gläsern oder Soda-Kalk-Gläsern ähnlich ist. Der Transfer toxikologisch relevanter Elemente wie z.B. Pb, Hg, Cd, Ni und As wird im Wesentlichen von der Flüchtigkeit der Elemente und ihrer Verbindungen bestimmt.

Neben anderen, unbedeutenderen Randbedingungen hängt das Verhalten anorganischer Schadstoffe sehr von folgenden maßgeblichen Randbedingungen ab:

- Temperatur
- Verweilzeit
- Redoxbedingungen, Sauerstoff-Partialdruck
- Chlorgehalt; Verhältniszahl basische Oxide : saure Oxide

Die beiden letzten Randbedingungen werden in erster Linie von der Abfallzusammensetzung vorgegeben und sind nur begrenzt - z.B. durch Zugabe basischer Zuschläge - steuerbar. Die ersten drei Randbedingungen sind prozeßtechnisch im Prinzip frei wählbar; Temperaturen sind dabei materialtechnisch nach oben begrenzt, Verweilzeiten eher durch unzumutbar große Investitionskosten. Die thermischen Verfahren zur Behandlung anorganischer, schadstoffbelasteter Abfälle gehören im Wesentlichen folgenden Kategorien an :

- Oxidierendes Schmelzen (meist zwischen 1200 und 1500°C)
- Reduzierendes Schmelzen (meist zwischen 1200 und 1500°C)
- Rösten bei ca. 600 bis 800°C

⁵ Schmelzprodukt: Gemisch schwer zu verflüchtigender Oxide, welches nach Erreichen eines schmelzflüssigen Zustandes durch Kühlung zu einer größtenteils glasähnlichen Masse erstarrt ist.

⁶ Konzentrat: Durch Kondensation und/oder Entstaubung aus dem Abgas der Schmelzbehandlung abgeschiedene Feststoffe; meist stark angereichert mit den Schwermetallen Zn, Pb und Cd.

- Selektive reduzierende Behandlung von PCDD/PCDF (Hagenmaier-Trommel)

Diese in ihren Prozeßbedingungen wesentlich differierenden Verfahren werden in den folgenden Abschnitten näher besprochen. Auf den reduzierenden PCDD/F-Abbau wird nicht näher eingegangen.

III.1 OXIDIERENDES SCHMELZEN

Während eines Schmelzprozessen durchlaufen anorganische Gemische wie z.B. Asche oder Schlacke aus Müllverbrennungsanlagen verschiedene Stadien. Es werden dabei Chloride und Gase wie CO_2 und SO_2 freigesetzt; Oxide entstehen aus Karbonaten und Sulfaten, Festkörperphasen zerfallen, neue werden gebildet. Etwa ab 1250°C bildet das Stoffgemisch dann eine Schmelze. Wie Gläser besitzen Schlacken und Stäube keinen definierten Schmelzpunkt; der Schmelzvorgang ist vielschichtiger und kann durch folgende Stadien beschrieben werden (FAULSTICH, 1994):

- Diejenige Temperatur, bei der im Mikroskop das erste Anzeichen eines Erweichens (Kantenabrundung, Beginn eines Blähens) beobachtet wird, nennt man Erweichungspunkt
- Der Halbkugelpunkt (Schmelzpunkt): Der Probekörper schmilzt zu einer halbkugelförmigen Masse
- Der Fließpunkt: Die Probe zerfließt vollständig.

Die erstarrten Schmelzprodukte der thermischen Abfallbehandlung sind, auch wenn der schmelzflüssige Zustand erreicht wurde, teilweise oder auch zu einem großen Prozentsatz „verglast“; daneben enthalten sie aber immer geringe kristalline Anteile. Der für das Schmelzen von Abfällen und Rückständen geläufige Begriff „Verglasung“ sei daher nicht zutreffend (FAULSTICH, 1994). Um eine Bewertung durch die Wortwahl auszuschließen, werden im Folgenden nur die Begriffe „Schmelzprodukt“ oder „Schlacke“ verwendet, nicht jedoch Bezeichnungen wie „Verglasungsprodukt“ oder „Glas“ o.ä.

Beim Brennen von Ton erhält man in Abhängigkeit von der Brenntemperatur bekanntlich einmal einen porösen „brüchigen Scherben“, bei höheren Temperaturen jedoch einen „kompakten Scherben“; durch „Keramisierung“ wird Porzellan erzeugt. Das Zusammenbacken und teilweise Schmelzen, das man bei der Herstellung von Portlandzement im Drehrohr beobachtet, wird wiederum als „Sintern“ bezeichnet. Die in einer komplexen, inhomogenen Stoffmischung ablaufenden Reaktionen werden mit steigender Temperatur wohl eher eine nebeneinander von Sinter-, Keramierungs-, Schmelz- und Verglasungsvorgängen sein, wenn nicht durch relativ massiven Zuschlag steuernd in den Chemismus der Schmelze eingegriffen wird. „Verglasung“ im eigentlichen Sinne (siehe folgende Absätze) dürfte aber immer noch -- auch ohne diesen Eingriff in die Chemie der Schmelze - eine entscheidende Rolle spielen.

Das Bauprinzip eines Glases ein unregelmäßiges, dreidimensional vernetztes Gerüst von kovalenten Si - O - Si - Bindungen, sodaß die Atome zwar eine Nahordnung aber nicht wie bei Kristallen eine Fernordnung besitzen. „Nahordnung“ bedeutet, daß die chemischen Bindungen bestimmte Richtungen annehmen und die Abstände zwischen den Atomen für 2 bestimmte Atome relativ konstant sind. „Fernordnung“ meint die Regelmäßigkeit des Kristallgitters;

dieses weist über einen weiten Bereich bestimmte Ordnungsprinzipien auf. Glas ist somit kein Kristall, sondern eben ein in Bezug auf Fernordnung unregelmäßiges Netzwerk.

Die Gegenwart von Silikaten ist nebenbei keine notwendige Voraussetzung für die Glasbildung; auch andere Oxide, vor allem diejenigen der Elemente Al, B, Ge, P und As zeigen ebenfalls für sich oder im Gemisch mit Silikaten die Eigenschaft, aus dem Schmelzfluß glasig-amorph zu erstarren. Man nennt derartige Oxide „Netzwerkbildner“.

Am Aufbau des Glases sind neben den Netzwerkbildnern auch die „Trennstellenbildner“ beteiligt; dies sind ein- oder zweiwertige Kationen wie Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Pb^{++} und Zn^{++} . Magnesiumoxid und Bleioxid können sowohl als Netzwerkbildner als auch als Trennstellenbildner auftreten („Bleiglas“). Die Elemente Al, Mg, Zn, und Pb werden in der Glastechnologie auch als „intermediäre Elemente“ bezeichnet, da sie eine Zwischenstellung einnehmen und je nach der Matrix des Glases als Trennstellenbildner oder als Netzwerkbildner auftreten können.

Je mehr Trennstellenbildner im Glas vorhanden sind, um so niedriger liegt der Erweichungs- und Schmelzpunkt eines Glases. Alkalioxide (Na_2O , K_2O) senken den Erweichungs- und Schmelzpunkt wirksamer als Erdalkalioxide (HOLLEMAN-WIBERG, 1985).

Vereinfacht gesprochen entsteht ein Glas beim Abkühlen einer Schmelze dann, wenn die Geschwindigkeit der Ausbildung von Kristallkeimen und/oder das Kristallwachstum gering ist; z.B. weil die hohe Viskosität kein rasches „Wandern“ von Molekülen erlaubt.

Die Neigung eines anorganischen Mehrstoffgemisches zur Bildung von Schlacken bzw. das Hochtemperatur-Fließverhalten kann in der Praxis anhand der Basizität (Basenzahlen) bewertet werden. Die Zement- und Hüttentechnologie definiert 2 Arten von Basizitäten:

$$\text{Basizität B1} = \frac{\text{CaO}}{\text{Si O}_2} \qquad \text{Basizität B2} = \frac{\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}}{\text{Si O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

Nicht näher zitierte Untersuchungen an Stäuben und MV-Aschen hätten gezeigt, daß ein günstiges Fließverhalten vorliegt, wenn die Basizitäten zwischen 0,2 und 1,0 liegen (RIZZON, 1993). Im Gegensatz dazu wäre aus dem Dreiphasendiagramm für $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ abzulesen, daß bei Basizitäten unter etwa 0,3 und geringem Al_2O_3 -Anteil ein Schmelzen erst über 2000°C eintritt. In Wahrheit haben also die Alkalioxide Na_2O und K_2O , die in den oben genannten Basizitätszahlen nicht berücksichtigt werden, einen entscheidenden Einfluß auf das Schmelzverhalten; die Alkalioxide bzw. Alkalisilikate wirken schmelzpunktserniedrigend.

Um den Fließpunkt annähernd zu erreichen, wird bei den Rückständen aus der thermischen Abfallbehandlung eine Temperatur um oder über 1200°C erforderlich sein. Der bei Schmelzprozessen übliche Temperaturbereich reicht daher von etwa 1200°C bis etwa 1500°C . In diesem Temperaturbereich liegen die meisten Metalle bei oxidierenden Bedingungen in Form von Oxiden vor; eventuell vorhandenes Chlor ist an die Elemente Na, K, Ca, Zn und eventuell auch an Pb gebunden. Die hohen Temperaturen bewirken eine Trennung von flüchtigen und nicht flüchtigen Verbindungen: Die „Schlacke“ bzw. das verglaste Produkt besteht im Wesentlichen aus Oxiden der Elemente Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na und K. Damit drängt sich ein Vergleich mit natürlichem magmatischem Gestein - z.B. Lava, Basalte - geradezu auf. Die

verglasten Produkte gelten als vollständig „inert“ oder immobilisiert - ein Tatbestand, der allerdings durch die Wasserlöslichkeit besonders alkalireicher Gläser und durch die Anwesenheit bestimmter, seltenerer Oxide in Frage gestellt wird (Oxoanionen, z.B. der Elemente Vanadium und Molybdän).

Bekanntlich widerstehen sehr alkalireiche Silikate („Wasserglas“) nur für geringe Zeit einem Angriff durch Wasser. Eine Mobilisierung von Blei aus glasigen Flugaschepartikeln wurde z.B. im Rahmen der IMRA-Studie (1991) beobachtet; es handelt sich hierbei um Flugaschepartikel aus Schweizer „Kehricht“-verbrennungsanlagen. Die dadurch verursachte Schadstoff-Emission hält sich jedoch trotz der hohen Bleigehalte der Flugaschen in Grenzen, da sich das Blei anschließend wieder in Form von Bleioxid oder Bleicarbonat niederschlägt. Grundsätzlich ist jedoch zu bedenken, daß „Glas“ ein dehnbarer Begriff ist und der Immobilisierungsgrad auch eine Funktion des Zeitmaßstabes ist, den man für die Beurteilung des Verhaltens heranzieht (siehe auch Abschnitt III.5).

Chlorid wird vorwiegend an die Elemente Na, K und Ca gebunden und dampft entweder beim Prozeß fast vollständig ab oder geht in die auf dem Schmelzprodukt (Schlacke) schwimmende „Salzgalle“ über. Bei den Elementen Cadmium und Quecksilber tritt ebenfalls eine praktisch vollständige Verflüchtigung ein; diese werden im Kondensat abgeschieden wie auch Zinkoxid, Zinkchlorid und Bleichlorid. Zink(oxid) kann auch zu einem nicht unwesentlichen Anteil im Schmelzprodukt verbleiben. Bei der Behandlung von Müllverbrennungsschlacke kann ferner eine Metallphase gebildet werden, wenn nicht vorher Fe-Metalle abgeschieden werden. Die folgende Abbildung stellt die ungefähren Massenrelationen und die Hauptkomponenten der Produkte der thermischen Behandlung von MVA-Schlacke und -Flugasche dar.

Abbildung: Produkte der oxidierenden thermischen Abfallbehandlung

SCHLACKE; -----> ASCHE ----->	SCHMELZ- PRODUKT (SCHLACKE)	80 bis 90 %
	KONDENSAT	3 bis 10 %
	ABGASVERLUST	5 bis 10 %

Anmerkung: Da nicht sichergestellt ist, wie sehr die Eigenschaften des Schmelzprodukten mit denen von z.B. Kalk-Kali-Silikatgläsern verglichen werden können, sollte einstweilen das Produkt nicht pauschal als „Glas“ bezeichnet werden. Die verglaste Struktur ist in jedem Einzelfall nachzuweisen.

Die Transferfaktoren von Elementen, d.h. die Anteile, die im Schmelzprodukt eingebunden werden oder verflüchtigt und aus dem Abgasstrom wieder abgeschieden werden, sind - wie bereits erwähnt - abhängig von:

- Temperatur
- Verweilzeit
- Redoxbedingungen, Sauerstoff-Partialdruck
- Chlorgehalt; Verhältniszahl basische Oxide : saure Oxide

Im oxidierenden Zustand liegen die meisten Elemente oberhalb von 1200°C als Oxide vor, da bereits vor Erreichen dieser Temperatur Chloride verdampft und Sulfat zersetzt wurden. Damit sollte man annehmen, daß in diesem Temperaturbereich die Verteilung zwischen Gasphase und Feststoff im Wesentlichen durch den Dampfdruck der Oxide bestimmt ist. Dennoch können für diesen Temperaturbereich keine von der Abfallzusammensetzung (Matrix) relativ unabhängige, verallgemeinernde Aussagen getroffen werden. Die Transferfaktoren werden auch wesentlich durch die Anionenzusammensetzung - vor allem durch den Chloridgehalt - und durch die Teilnahme von Oxiden am Netzwerk des Schmelzproduktes bestimmt.

EISBEIN et al. (1992) stellten bei ihren Technikumsversuchen zur thermischen Behandlung von Flugasche und MVA-Schlackenfeinfraktion fest, daß das Kondensat überwiegend aus Alkalichloriden, Zinkchlorid und Bleichlorid bestand. Dennoch blieben mehr als 4/5 der Masse an Zink im Schmelzprodukt, da Zinkoxid auch als Netzworkebildner fungieren kann. Als solches ist Zinkoxid dann auch nicht mehr leicht zu verflüchtigen; ähnliches gilt auch für die Elemente Nickel und Kupfer. Chrom neigt eher dazu, sich in der Schlacke anzureichern. Die Anwesenheit von Chlor (Chlorid) bewirkt aber z.B. eine Erhöhung des Transfers von Chrom um den Faktor 3 in Richtung Abgasreinigungssystem (FOURNIER et al., 1991). Auch bei den Elementen Cadmium, Blei und Wismut wird in Anwesenheit von Chlor ein höherer Anteil verflüchtigt.

In der Schmelze können sich ferner durch Schwerkrafttrennung unterschiedliche, nicht mischbare Phasen voneinander abtrennen. Nicht oxidierte Metalle wie z.B. Kupfer, Messing, Zinn und Blei können absinken, nicht mit dem vorwiegend silikatischen Schmelzprodukt mischbare Salze können auf der Schlacke aufschwimmen und eine sogenannte „Salzgalle“ bilden.

III.1.1 KLASSIFIKATION DER OXIDIERENDEN SCHMELZPROZESSE

Um im verwirrenden Angebot der in Entwicklung befindlichen Verfahren und Anlagen Ordnung zu schaffen, wurde von FAULSTICH (1994) eine Zuordnung zu 3 Gruppen getroffen:

- 1) Verfahren mit (voll) integrierter Immobilisierung
- 2) Verfahren mit quasiintegrierter Immobilisierung
- 3) Verfahren mit nachgeschalteter Immobilisierung

Als „nachgeschaltet“ wird ein Verfahren dann bezeichnet, wenn der bereits anorganisch vorliegende Rückstand (Verbrennungsrückstand) nachträglich so aufgeschmolzen wird, daß die Abfallverbrennungsanlage auch allein betrieben werden kann. Dabei können Schmelzprozeß und Abfallverbrennung auch zeitlich und räumlich getrennt sein.

Als „quasiintegriert“ werden Verfahren bezeichnet, die zwar aus mehreren Schritten (Aggregaten) bestehen, die jedoch nicht unabhängig voneinander betrieben werden können. Betrachtet werden dabei die grundlegenden Prozeßschritte „Entgasung“, „Vergasung“, „Verbrennung“ und „Inertisierung“ (Immobilisierung, Schmelzen). So ist z.B. ein Verfahren, bei dem in einem Schritt ent- und vergast wird, danach aber das Pyrolysegas in einem eigenen Aggregat zum Aufschmelzen des Pyrolyserückstandes verwendet wird, als „quasiintegriert“ zu bezeichnen.

Wenn schließlich die grundlegenden Prozeßschritte „Entgasung“, „Vergasung“, „Verbrennung“ und „Inertisierung“ (Immobilisierung, Schmelzen) in einem Aggregat vereint sind, spricht man von einem „(voll)integriertem“ Verfahren.

Dieses Klassifikationssystem hat sich im Wesentlichen gut bewährt und wird daher auch in den folgenden Abschnitten beibehalten.

III.1.2 INTEGRIERTES OXIDIERENDES SCHMELZEN

NOELL-Flugstromvergasung (LORSON et al., 1993).

Die NOELL-Flugstromvergasung arbeitet mit pulverisierten Abfällen, die in einem Hochtemperaturreaktor vergast oder oxidiert werden. Es ist sowohl ein oxidierender als auch ein reduzierender Betrieb möglich; die reduzierende Variante hat große Ähnlichkeit mit der Technologie der Kohlevergasung. Es existiert bereits eine Demonstrationsanlage mit einer Leistung von 3 MW.

Kernstück des Verfahrens ist der Flugstromreaktor, in den von oben die gemahlenen Abfälle und Luft oder Sauerstoff eingedüst werden. Der Reaktor besteht aus einem oberen, „heißen“ Teil (1300 bis 1500° C) und einem gequenchten, also durch Eindüsen von Wasser gekühlten unteren Teil (220°C).

Heizwertreiche und anorganische Reststoffe werden getrennt angeliefert und in getrennten Silos aufbewahrt. Aus heizwertreichen Reststoffen, anorganischen Reststoffen und erforderlichenfalls Zuschlägen zur Einhaltung der CaO/SiO₂-Grenzmassenverhältnisse wird ein zerkleinertes Produkt erzeugt. Die Komponenten werden auf < 0,2 mm gemahlen und können dann pneumatisch in den Reaktor befördert werden. Überwiegen heizwertarme, anorganische Reststoffe, dann kann Kohle zugemahlen werden oder auch Öl (z.B. Altöl) zusätzlich in den Reaktor eingedüst werden. Als Oxidationsmittel wird der Einsatz von Sauerstoff (statt Luft) empfohlen, da die für ein Schmelzen erforderlichen Temperaturen leichter erreichbar sind und die Abgasmengen verringert werden.

Durch das rasche Kühlen der Verbrennungsrückstände im unteren Teil des Reaktors sammelt sich die Schlacke im „Sumpf“ und wird in feuchtem Zustand ausgetragen. Anhaftendes Quenchwasser wird kurz abgespült; man erhält ein sauberes Granulat mit einer eher breiten Kornverteilung. Trotz einem im Vergleich zu Schlacken aus anderen Schmelzprozessen feinen Körnung ist die Auslaugbarkeit (mit Wasser, 24 Stunden) sehr gering. Langzeittests zum Auslagverhalten oder Ergebnisse zur Auslaugung in verdünnten Säuren liegen nicht vor.

Bei reduzierenden Betriebsbedingungen besteht ein erhöhter Brennstoff- und Sauerstoffbedarf, dem nur geringe Vorteile gegenüberstehen (näheres siehe Abschnitt III.2)

Die Kosten der gemeinsamen Behandlung von Flugasche mit Aktivkoks aus der Abgasreinigung werden mit öS 2.800.- bis 4.900.- pro t angegeben.

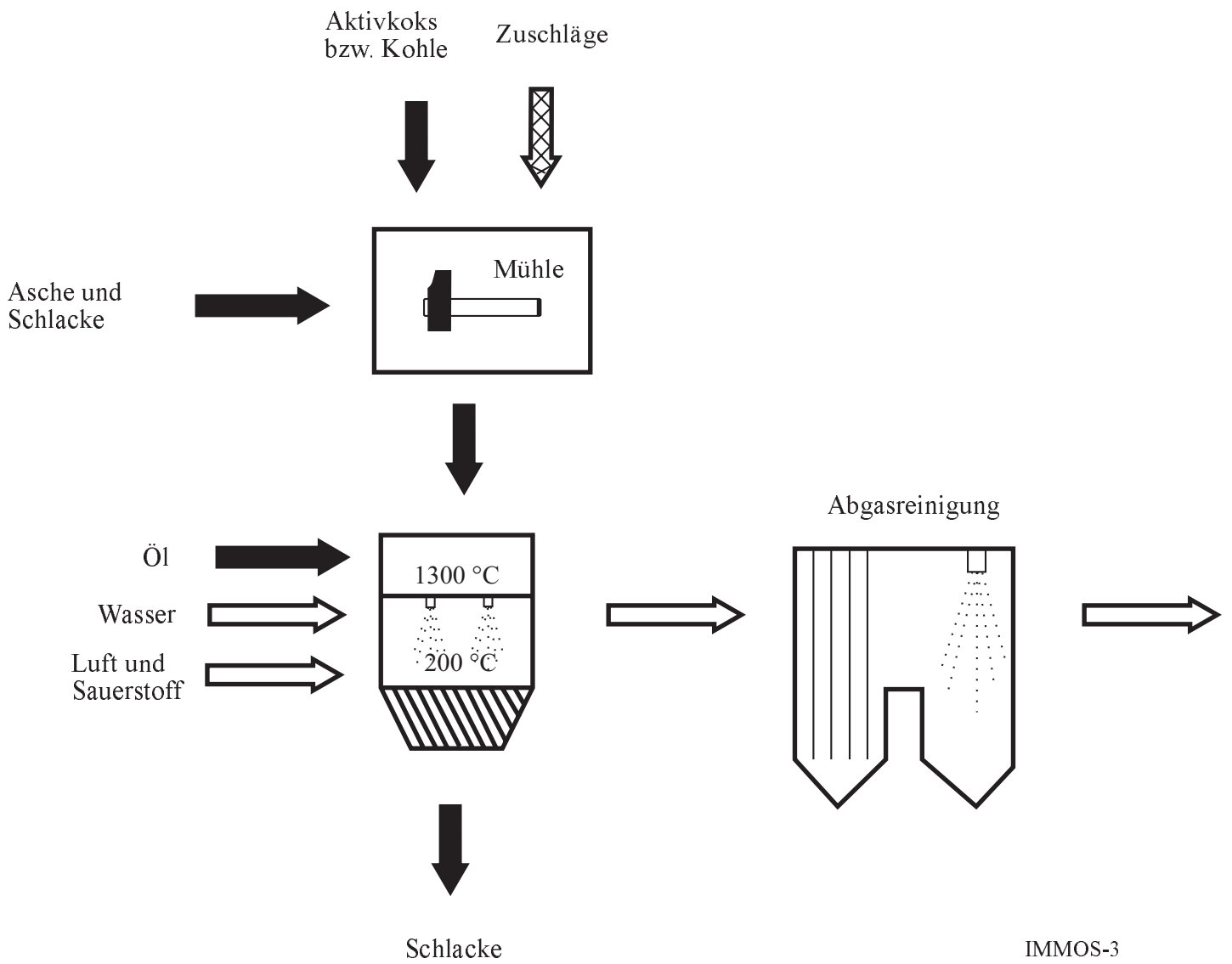
immos-3.cdr

Noell Flugstromverfahren

Babcock & Wilcox- Zyklontechnologie

Dieses Verfahren verwendet eine gasbetriebende Zyklontrommel zur Behandlung von Flüssigkeiten, Schlämmen und feinkörnigen Feststoffen (z.B. kontaminiertes Erdreich). Luft und Gas (Erdgas) werden tangential in die Trommel eingebracht; durch Verbrennung wird an diesem Ende der Trommel eine Temperatur von ca. 1650°C erreicht. In die Trommel wird auch der zu behandelnde Abfall eingedüst. Die Gastemperatur am Trommelauslaß beträgt immer noch ca. 1100°C. Aschepartikel werden durch die Verwirbelung in der Trommel tangential an den Trommelwänden abgeschieden und in eine schmelzflüssig ausgetragene Schlacke eingebunden. Die geschmolzene Schlacke fällt in ein Wasserbad.

NOELL-Flugstromvergasung



Es existiert eine Pilotanlage mit einer Kapazität von ca. 80 kg/h. Versuchsläufe zur Behandlung eines mit Schadstoffen dotierten Bodens erbrachten folgende Ergebnisse:

- Die Schlacke bestand das amerikanische TCLP-Testkriterium für toxische Abfälle; bei der im Prozess entstandenen Flugasche (=Konzentrat) war die TCLP-Auslaugbarkeit von Cadmium und Chrom erhöht.
- Verhältnis Schlacke:Flugasche = ca. 12 zu 1
- Chrom, Strontium und Zirkonium wurden vorwiegend in die Schlacke eingebunden; dagegen sind Wismut, Blei und Cadmium flüchtiger.
- Ein mehr als 99,99 % iger Abbau der zudosierten organischen Stoffe wurde erreicht.

Die Grenzen des Verfahrens im Hinblick auf die Matrix der zu behandelnden Abfälle sind nicht bekannt.

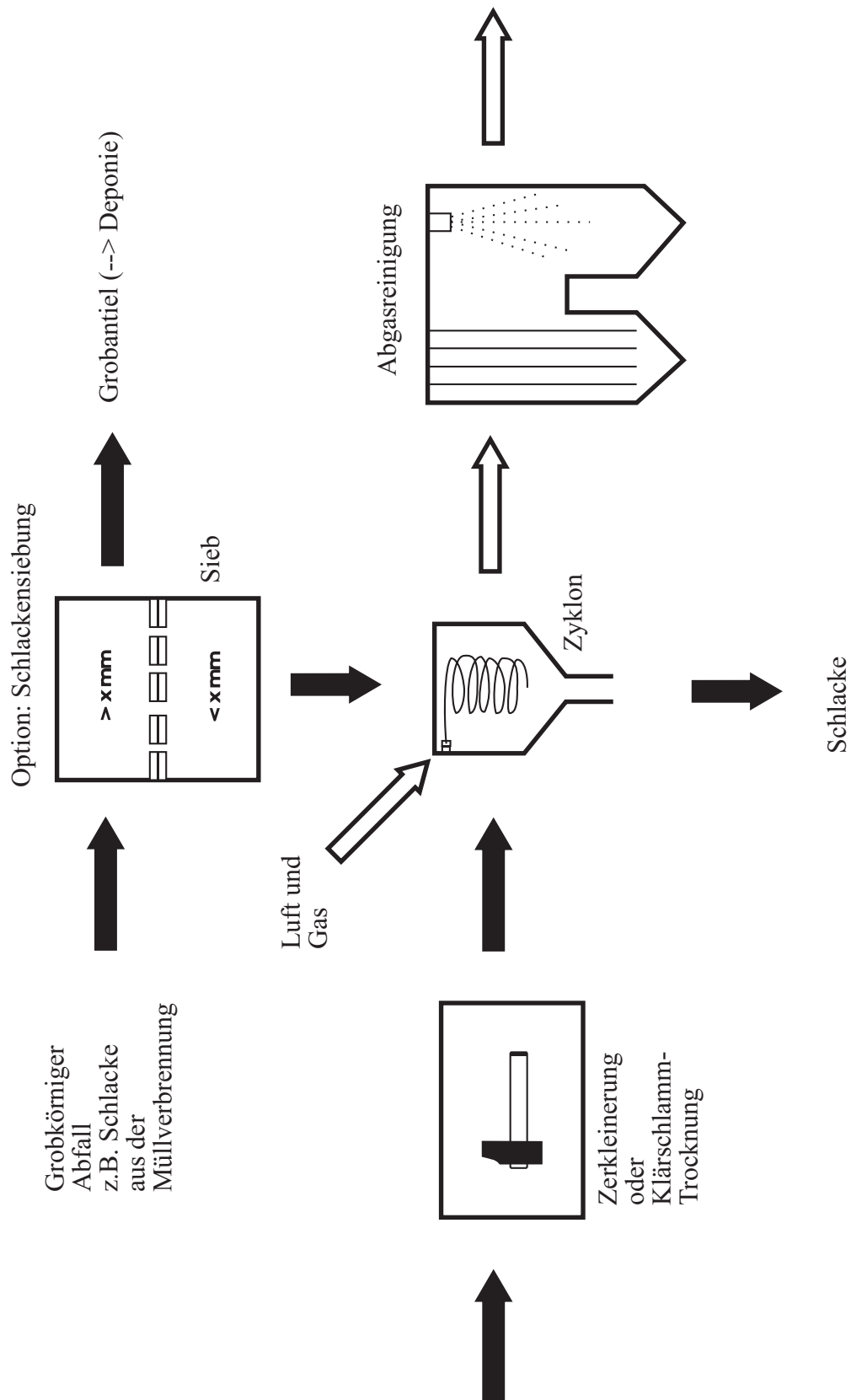
CORMIN-Schmelzzyklonverfahren der KHD Humboldt Wedag AG (BEINHOFF, 1990)

Das CORMIN-Verfahren wurde ursprünglich für die thermische Behandlung von getrocknetem oder entwässertem Klärschlamm entwickelt. Bei geeigneter Betriebsweise kann es jedoch auch zum Umschmelzen feinkörniger Schlacken und Flugaschen - z.B. aus Müllverbrennungsanlagen - verwendet werden.

Der kommunale oder industrielle Klärschlamm wird zunächst bis auf einen Trockensubstanzgehalt von mindestens 35 % entwässert und mit Flugasche aus der (Rest)-Müllverbrennung und ggf. auch mit dem Feinanteil der MVA-Schlacke vermischt. Danach wird in einem Trockenaggregat, das mit Gasen aus der Verbrennungsstufe beheizt wird, auf ca. 3 % Restfeuchte getrocknet. Das getrocknete Gut wird klassiert und nachzerkleinert und mit zusätzlichem Brennstoff (Kohle oder Öl) in den Zyklon eingeblasen. Temperaturen von 1400 bis 1600°C werden erreicht; die Schlacke tritt schmelzflüssig aus.

Auslegung für die Planung einer Anlage:

Input		Output	
(kg/h bzw. Nm ³ /h)		(kg/h bzw. Nm ³ /h)	
Klärschlamm $H_U = 3260$ kcal/kg	1375	Schlacke	1925
MVA-Flugasche	1125	Konzentrat	100
MVA-Schlacke, Feinanteil	625	Rohgas aus Zyklon	8570
Heizöl	240		
Luft	7500		



Ausbrennbalken und ARS-Verfahren (REIMANN, 1993, PAULI, 1992)

Durch einen nachträglich in Rostfeuerungsanlagen eingebauten Ausbrandbalken kann der Ausbrand verbessert und die Schlacke teilweise geschmolzen werden. Der Ausbrennbalken wird oberhalb des untersten Rostes plaziert (siehe Abbildung) und wirbelt durch eingedüste Luft die Schlacke auf. Damit wird noch nicht mineralisierter Feinanteil aufgewirbelt und dem Feuerraum zugeleitet. Durch den Einbau direkt über dem Rost kann von einem „integrierten“ Verfahren gesprochen werden, obwohl natürlich der Ausbrennbalken ein eigenes Aggregat darstellt, sodaß auch eine Einstufung als „quasiintegriertes“ Verfahren gerechtfertigt wäre (siehe auch Begriffe, Abschnitt III.1.1.).

Abbildung „SCHMELZBALKEN“ (Kopie)

aus REIMANN (1993)

Eine Immobilisierung im eigentlichen Sinn ist damit zwar noch nicht gegeben, doch muß man dem Verfahren zugute halten, daß für bestehende MVA eine kostengünstige Nachrüstung möglich ist, die einen besseren Ausbrand bewirkt. Damit wird auch das Deponieverhalten der Schlacke günstig beeinflusst bzw. werden die Emissionen im Falle der Verwertung als Baustoff (Straßenbau) begrenzt.

Es kann auch - wie z.B. beim ARS-Verfahren - über diesen Schmelz- oder Ausbrandbalken ein Hilfsbrennstoff (Öl oder Gas) ausgedüst werden, der dann lokal am untersten Rost zu einer erhöhten Temperatur führt. Damit soll ein Schmelzen auch in der Rostfeuerungsstechnologie möglich sein (CRAMER, 1993).

Integrierte Primärmaßnahmen, z.B. Sauerstoffanreicherung, z.B. Strömungsdoppelwirbel

Primärmaßnahmen zur Verbesserung des Ausbrandes gehören nicht mehr zu eigenständigen „Behandlungs“-Verfahren für die Rückstände aus MVA, sie können jedoch die Schlackenqualität erheblich beeinflussen. Da es mehrere technische Möglichkeiten gibt, in bestehenden Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung den Ausbrand und die Schlackenqualitäten zu verbessern, können diese Verfahren im Rahmen der gegenständlichen Studie nicht ausführlich beschrieben werden; dies würde den Rahmen der Studie sprengen. Ebenso kann auf die Möglichkeiten der Schadstoffentfrachtung durch getrennte Sammlung nicht näher eingegangen werden.

Hier wären als Beispiele zwei Möglichkeiten der Verfahrensoptimierung zu nennen, die bei einer grundsätzlich unveränderten Verbrennungstechnologie quasi einer „integrierter Schlackenbehandlung“ gleichkommen:

Beispiel 1: Sauerstoffanreicherung der Primärluft

Ein Hersteller eines bekannten Rosttyps hat in der BRD Versuche mit bis auf 35 % O₂ angereicherter Primärluft durchgeführt. Die mit Sauerstoff angereicherte Verbrennungsluft wurde in der Hauptbrandzone - also etwa in der oberen Zone des Rostes und in seiner Mitte - eingesetzt. Man beobachtete dabei eine Erhöhung der Brennbett-Temperatur um bis zu 200°C. Die Qualität der Schlacke wird dadurch verbessert; der TOC-Wert wird verringert und die Schwermetalleinbindung erhöht.

Beispiel 2: Überwachung und Steuerung des Rostes mittels Infrarot-Kameras

Die Temperaturverteilung am Rost kann mittels Infrarotkameras überwacht und gesteuert werden. Eine Optimierung des Ausbrandes ist damit möglich. Einschlägige Versuche laufen derzeit bei der Wiener Müllverbrennungsanlage „Spittelau“.

Beispiel 3: Strömungsdoppelwirbel in Drehrohröfen

Um einen vollständigen Ausbrand zu erreichen, sind eine ausreichend hohe Temperatur und gute und gleichmäßige Sauerstoffversorgung besonders in Anlagen zur Behandlung gefährlicher Abfälle unabdingbar. Durch eine entsprechende Luftzufuhr bzw. Gasführung kann eine Verwirbelung im Drehrohr oder in der Nachbrennkammer erreicht werden. Durch eine besondere Gestalt der Primärluftzufuhr soll nicht nur ein besserer Ausbrand, sondern auch eine Staubabscheidung an den Wänden des Drehrohres möglich sein (SCHETTER et al., 1992). Damit wird ein größerer Anteil des Flugstaubes in die Schlacke eingeschmolzen.

III.1.3 QUASIINTEGRIERTES OXIDIERENDES SCHMELZEN

VS-Kombi-Verfahren und Von-Roll-Behandlungskonzept

(KÜNSTLER et al., 1994, RÜEGG, 1992, FAULSTICH, 1992).

Diese beiden Verfahren werden, da sie sehr ähnlich sind, gemeinsam besprochen. Das VS-Kombi-Verfahren wurde basierend auf der Erfahrung mit der Verbrennung von BRAM von der Kupa AG in der Schweiz entwickelt. Man bediente sich dabei der besonderen Konstruktion der „Kehricht“-verbrennungsanlage Basel I, die nicht nur einen Verbrennungsrost, sondern auch

eine dem Rost nachgeschaltete Verbrennungstrommel besitzt. Durch einige Umbauten konnten in dieser Anlage Versuche zum VS-Verfahren in großtechnischem Maßstab durchgeführt werden. Bei diesen Versuchen wurden jeweils ca. 8 bis 10 t/h Hausmüll behandelt; bei einigen Versuchsläufen wurden bis zu 2,7 t/h Flugaschen mit eingeschmolzen.

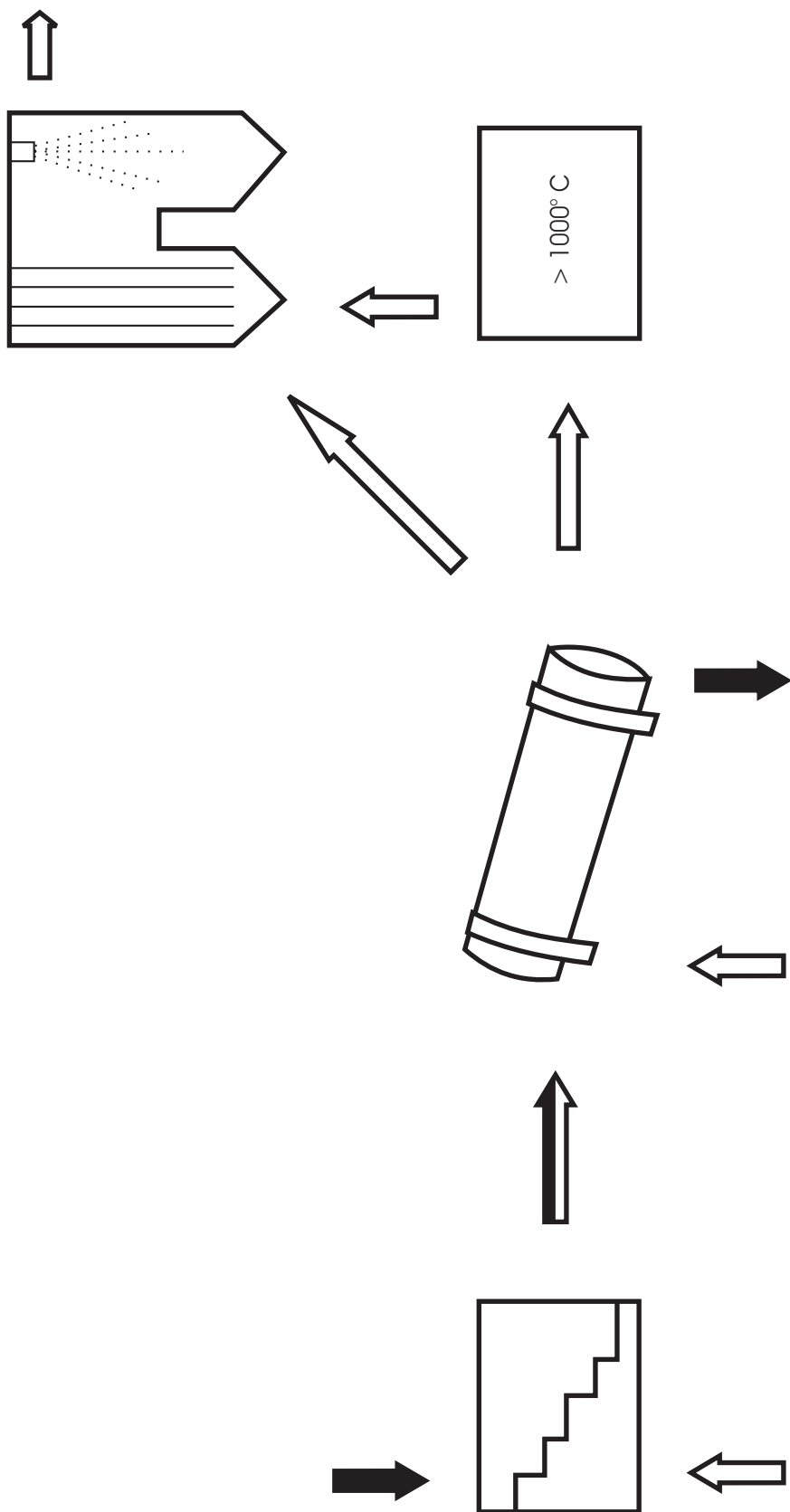
Die Schlacke aus der Verbrennung von (Rest-)Müll kann ohne Wärmeverlust direkt vom Rostabwurf in die Trommel geleitet werden; da die Trommel gleichzeitig als Nachbrennkammer fungiert, benötigt das Gesamtsystem keinen externen Energieträger. Am Rost ist dann auch kein so großer Luftüberschuß wie bei reiner Rostfeuerung mehr nötig; selbst die Summe der Luftzufuhr (Rost und Drehrohr) ist geringer als bei reiner Rostfeuerung. Damit kann das Abgasreinigungssystem etwas kleiner dimensioniert werden. Das gesamte System besteht aus bewährten Aggregaten, sodaß Verschleiß und Wartung jetzt schon kalkulierbar sind.

Die aufgeschmolzene und zu einem glasähnlichen Material erstarrte Schlacke weist einen Glühverlust unter 0,1 % auf, die Dichte bewegt sich zwischen 2,4 und 2,8 t/m³ (mit Filterstaub bis 2,9 t/m³). Die Löslichkeit der zerkleinerten „Glas“-Probe beträgt 0,8 g/kg. Ein unmittelbarer Vergleich dieses Zahlenwertes mit handelsüblichen Glassorten wäre übrigens von Interesse. Die Auslaugbarkeit ist sehr gering; die Rückführung von Flugasche hat keinen Einfluß auf die Eluatqualität der Schlacke.

Paradoxerweise waren die bei den Versuchsläufen beobachteten Stickoxid-Reingaskonzentrationen geringer als im Normalbetrieb. Dies wäre nach KÜNSTLER et al. (1994) darauf zurückzuführen, daß bei der herkömmlichen Müllverbrennung mit der starken Luftpressung durch Rost und Gutbett örtliche Temperaturspitzen über 1500°C auftreten, bei denen auch der grundsätzlich chemisch stabile Luftstickstoff oxidiert wird. Weiters wäre die gute Verteilung der Sekundärluft, die am Beginn des Drehrohres eingedüst wird, für die geringen NO_x-Werte verantwortlich. Temperaturspitzen werden beim VS-Verfahren vermieden. Möglicherweise werden aber auch durch die reduzierte Primärluftmenge die primär gebildeten Stickoxide in nennenswertem Umfang zu molekularem Stickstoff reduziert.

Beim Von-ROLL-Verfahrenskonzept wird der Verbrennungsrost, an den wegen der Zweistufigkeit des Verfahrens nun nicht mehr so hohe Anforderungen gestellt werden müssen wie bei einstufiger Verbrennung, von vornherein kleiner dimensioniert. Wiederum gelangen Feststoffe und Gase parallel zueinander in eine Trommel (Drehrohrföfen); die nur geringfügig anders als beim VS-Verfahren betrieben wird. Der Unterschied besteht darin, daß beim Von-ROLL-Konzept die Schlacke nicht vollständig geschmolzen, sondern nur gesintert bzw. in einen teigig-flüssigen Zustand überführt wird. Vorteile eines Sintern gegenüber dem vollständigen Aufschmelzen wären nach RÜEGG die Verlängerung der Standzeit der Drehrohrhausmauerung und die Möglichkeit, der gesinterten Schlacke noch Schrott abzutrennen.

VS-Kombi-Verfahren und Von-ROLL-Verfahrenskonzept



Schwel-Brenn-Verfahren von SIEMENS; KWU-Schwelbrennverfahren

(HÜBNER und KRAMMER, 1989, MAY et al, 1993, BAUMGÄRTEL und BERWEIN, 1992, LEZENIK, 1994).

Beim Schwel-Brenn-Verfahren wird, wie der Name schon sagt, der vorzerkleinerte Abfall zunächst „verschwelt“ also bei relativ niedrigen Temperaturen pyrolysiert bzw. entgast. Dies geschieht in einer rotierenden Trommel, welche auch als „Konversionstrommel“ bezeichnet wird. Die Temperatur beträgt 450°C bis ca. 520°C, die Verweilzeit etwa 1 Stunde. Aus dem verschwelten Rückstand, der noch große Anteile an elementarem Kohlenstoff bzw. Pyrolysekoks enthält, wird die Feinfraktion (< 1 bis 5 mm) abgetrennt und nach Aufmahlen auf Korngrößen < 1 mm gemeinsam mit dem Pyrolysegas in einer Schmelzbrennkammer bei einer Endtemperatur von 1300°C verbrannt. Die Schlacke wird schmelzflüssig abgezogen und erstarrt in einem Wasserbad.

Flugaschen aus den Kesseln und dem Elektrofilter und auch das Sorbens aus der Abgas-Nachreinigung werden in die Brennkammer rückgeführt. Für den Rückstand (die Rückstände) der Abgasreinigung wird eine besondere Behandlung erforderlich sein. Die Grobfraktion der Entgasung wird gekühlt, von Drähten befreit und zunächst staubfrei geblasen. Danach wird mittels Magnetabscheider und Wirbelstrominduktion in drei Fraktionen getrennt:

> 5 mm Eisenmetalle: Diese Fraktion zeichnet sich durch einen hohen Reinheitsgrad aus; eine Verwertung als Stahlschrott wird möglich sein.

> 5 mm Aluminium: Die Aluminiumfraktion ist im Gegensatz zu gewöhnlichen Rostfeuerungsanlagen für Müll nicht anoxidiert; Einschmelz-Versuche ergaben Al-Ausbeuten bis zu 80%.

> 5 mm Glas, Tongut, Keramik und Steine: Die Eignung dieser Fraktion für die Herstellung von Asphalt oder bituminös gebundenen Tragschichten oder zementgebundenen Tragschichten wurde nachgewiesen. In der Praxis könnten aufgrund des steigenden Angebotes an Sekundärbaustoffen aus Baurestmassen-Verwertungsanlagen jedoch Absatzschwierigkeiten entstehen.

Ebenso wurde das Schmelzgranulat auf diese Verwertungsmöglichkeiten hin untersucht. Dabei wurde die technische Eignung prinzipiell bestätigt; aufgrund der geringen Auslaugbarkeit ist vermutlich auch eine umweltverträgliche Verwertung als Baustoff möglich.

Seit 1988 wird in Ulm eine Demonstrationsanlage mit einer Stundenleistung von 150 bis 300 kg betrieben. Bisher wurden Demonstrationsläufe mit Müll, Müll-Klärschlamm-Kunststoff-Gemischen und mit Shredderrückständen durchgeführt. Durch mehrjährige Erfahrung wird unter vorsichtiger Einschätzung der zukünftigen Zusammensetzung von Restmüll folgende Bilanz prognostiziert (für eine Tonne Müll, MAY et al, 1994):

150 bis 200 kg Schmelzgranulat

50 bis 100 kg Glas, Keramik, Tongut, Steine

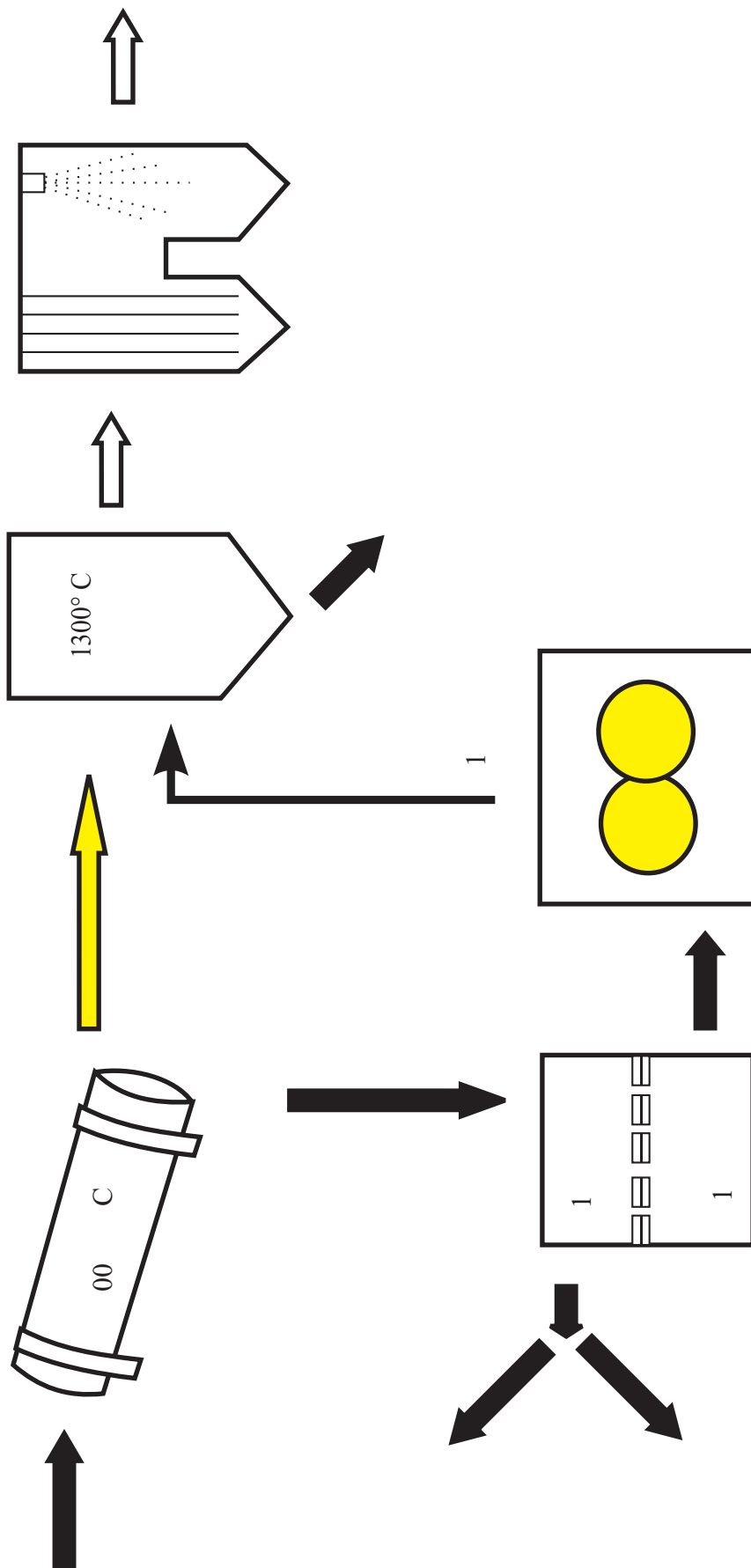
20 bis 50 kg Eisen

5 bis 10 kg Aluminium

20 bis 30 kg Abgasreinigungsprodukt (Gips + Metallhydroxidschlamm) oder,
wenn Salzsäure und Gips verwertet werden:

ca. 1 kg Abgasreinigungsprodukt (Metallhydroxid-Konzentrat)

SIEMENS Schmel-Brenn-Verfahren



Eine Energie- und Massenbilanz des Schwel-Brenn-Verfahrens wurde von LEZENIK (1994) vorgestellt. Es besteht ein geringfügiger zusätzlicher Brennstoffbedarf, da die Konversionstrommel nur teilweise über einen Dampfwärmeaustauscher beheizt werden kann. Auslegungsdaten für Hausmüll mit einem Heizwert von 10.000 kJ/kg setzen den Erdgasbedarf für 1 t Feinmüll auf 17 Nm³ an. Dabei sollen - ebenfalls wieder pro t Feinmüll - 450 kWh elektrischer Energie in das öffentliche Stromnetz eingespeist werden können.

Derzeit ist in Deutschland eine Anlage mit einer Kapazität von 100.000 t/a in Planung, das Planfeststellungsverfahren läuft bereits. Planfeststellungsverfahren für weitere Standorte in Deutschland dürften demnächst folgen (LEZENIK, 1994).

Das Verfahren ist auch unter der Bezeichnung „KWU-Schwelbrennverfahren“ bekannt, da es von der KWU-Umwelttechnik entwickelt wurde (NEUBERT, 1990, LEZENIK, 1994).

Verfahrensvorschlag von REIMER (1994):

Das von REIMER unlängst in der Zeitschrift Müll und Abfall vorgestellte Verfahrenskonzept für eine mehrstufige thermische Abfallbehandlung kombiniert Systemelemente, die im Siemens-Schwel-Brennverfahren enthalten sind mit Neuerungen bei der Sauerstoffversorgung. Das Verfahrenskonzept wird in der beiliegenden Abbildung dargestellt:

Das Konzept sieht die Behandlung von nicht aufbereitetem Müll oder Restmüll vor. Dieser wird auf einem Verbrennungsrost der bewährten Bauart mit einem Abgasteilstrom zunächst understöchiometrisch - also unvollständig - verbrannt und entgast. In einem zweiten Schritt wird der unverbrannte Rest im Drehrohr zusammen mit den gasförmigen Produkten der ersten Stufe mit Sauerstoff vollständig oxidiert und aufgeschmolzen.

Durch den Einsatz von Sauerstoff können das Drehrohr für die vollständige Oxidation, die Nachbrennkammer und das Abgasreinigungssystem wesentlich kleiner dimensioniert werden. Dies ist ein Vorteil; als Nachteil erwähnt REIMER die wesentlich größere Energiedichte im Drehrohr, die zu Problemen bei der Vermeidung von Übertemperaturen führen kann, sodaß eventuell das Drehrohr mit einem effektiveren Kühlsystem ausgestattet werden muß. Ob durch Verwendung von Sauerstoff statt von Luft auf eine Entstickung der Abluft verzichtet werden kann, kann derzeit nicht mit Sicherheit gesagt werden.

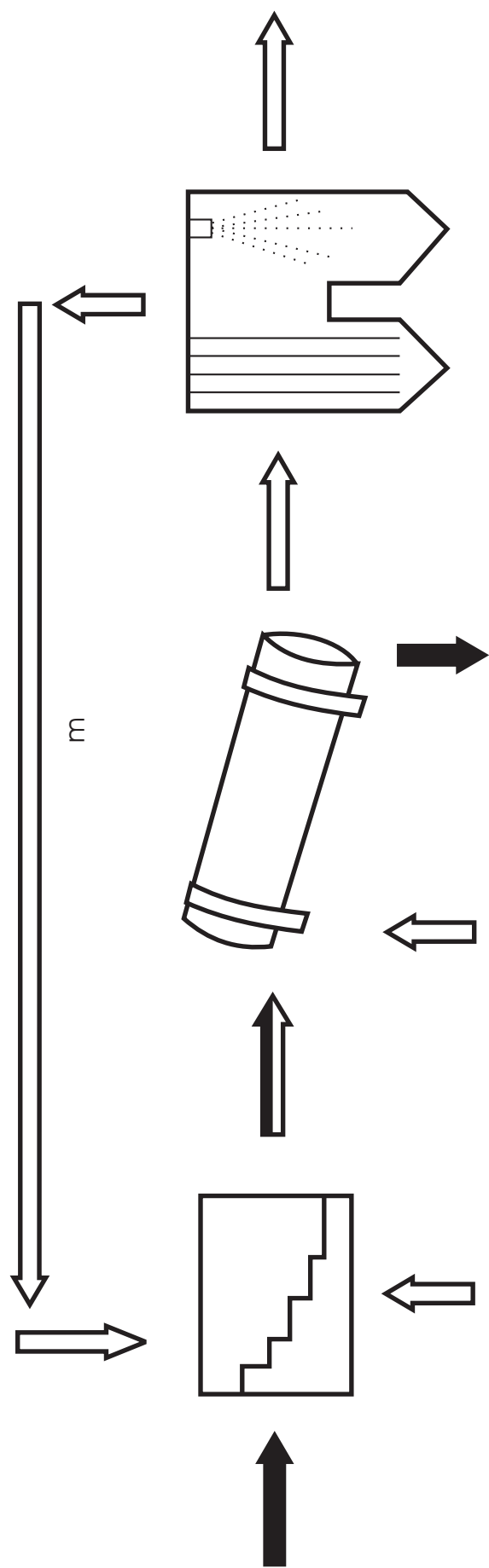
Eine der wesentlichen Veränderungen gegenüber dem Schwel-Brenn-Verfahren ist die Rückführung von Abgasströmen; die Temperatur des rezirkulierten Abgasteilstromes beträgt ca. 200 bis 300°C; die Austrittstemperatur der Abfälle aus dem Verbrennungsrost (vor dem Drehrohr) beträgt ca. 500 bis 600°C.

Im Vergleich mit dem Schwel-Brenn-Verfahren sieht REIMER folgende Vorteile (wörtlich zitiert):

- *Keine Kapazitäts-Engpässe aus einem Wärmetransport für Trocknung und Entgasung durch feste, von außen zu beheizende Wände (indirekter Wärmeeintrag in nur schlecht wärmeleitenden Müll)*
- *Vollständige Umwandlung der Rohmüll-Inertbestandteile in Schmelzfluß-Granulat*
- *Vermeidung einer verschleiß- und energieintensiven Zerkleinerung bzw. Aufbereitung des Rohmülls*
- *Keine Zwischenabkühlung des getrockneten und entgasten Mülls aus dem ersten Prozeßschritt für die HT-Verbrennung.*

Die Verwendung von technischem Sauerstoff bedeutet jedoch auch einen Energieverlust. Angaben über den Energiebedarf bei der Herstellung von technischem Sauerstoff wurden von RIEMER nicht gegeben; nach FRIELINGSDORF und TSCHERSICH (1993) beträgt der Energiebedarf für die Herstellung von 1 m³ Sauerstoff in kryogenen Luftzerlegungsanlagen, die nach dem LINDE-Verfahren arbeiten etwa 0,5 bis 0,7 kWh / m³ O₂; bei der Auftrennung der Bestandteile der Luft mittels Zeolith-Molekularsieb etwa 0,8 bis 0,9 kWh / m³ O₂. Sicherszustellen ist außerdem, daß Sauerstoff nicht versehentlich in Kontakt mit Öl oder mit anderen brennbaren Stoffen kommt, da dabei Explosionen möglich sind.

Verfahrensvorschlag für Restmüll von Reimer



MAN GHH / SORG-Verfahren

(LAUSBERG, 1993).

Dieses noch in Entwicklung befindliche Verfahren kombiniert die Verbrennungs-Technologie der MAN GHH für gefährliche Abfälle und die Erfahrungen der Fa. SORG beim Bau von Glasschmelzöfen für das Einschmelzen von Verbrennungsrückständen aus der Müllverbrennung. Der Wärmeinhalt der mehr oder minder flüssigen Schlacke aus dem Drehrohrföfen wird genutzt, das Konzept sieht einen direkten Anschluß an einen Glasschmelzöfen vor. In diesem können dann auch Flugaschen aus Kessel und Elektrofiltern wie auch teilweise das Abgasreinigungsprodukt mit aufgeschmolzen werden.

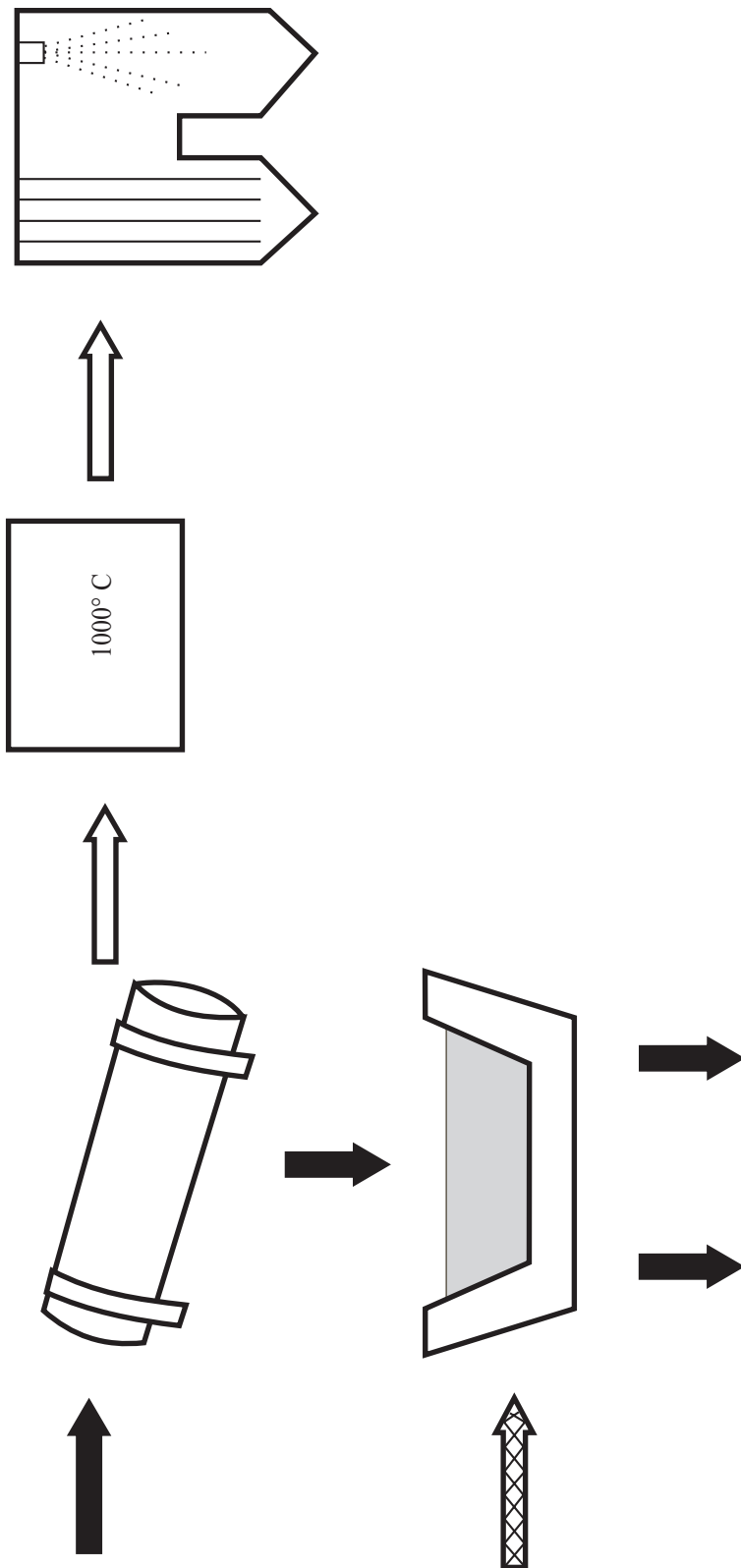
Der Glasschmelzöfen wird elektrisch beheizt und schräg unter der Nachbrennkammer installiert. Schlacke aus dem Drehrohrföfen fällt über einen Trichter in den Glasschmelzöfen; Flugaschen und Zuschläge werden zudosiert.

LAUSBERG weist darauf hin, daß sich durch die Praxis der thermischen Behandlung gefährlicher Abfälle eine recht wechselhafte Schlackenzusammensetzung ergeben kann. So kann z.B. bei vermehrter Aufgabe von Abfällen in Stahlfässern auch das Eisenoxid zu einem Hauptbestandteil werden. Eventuell muß daher zur vollständigen Verglasung der Rückstände im Bereich der Behandlung gefährlicher Abfälle mit größeren Zuschlagstoff-Mengen gerechnet werden.

Silikatische Zuschlagstoffe, die in das Drehrohr zum Schutz der Ausmauerung zugegeben werden (z.B. Altglas), bewirken, daß fast immer in der Schlacke ein nennenswerter Silikatanteil vorhanden ist, sodaß eine Verglasung möglich sein sollte.

Der Energiebedarf des Verfahrens ist eher gering, wenn er auf die Gesamtmasse der Rückstände bezogen wird (0,25 MWh je t Rückstand). Die Behandlungskosten wurden mit öS 1200.- bis öS 1600.- pro t fester Reststoffe angegeben. Das Verfahren ist grundsätzlich auch für bestehende Drehrohr-Behandlungsanlagen für gefährliche Abfälle geeignet.

MAN-SORG-Verfahren



III.1.4 NACHGESCHALTETES OXIDIERENDES SCHMELZEN

Elektroschmelzverfahren der ABB

(JOCHUM et al., 1990)

Dieses Verfahren zur nachgeschalteten Behandlung von Flugasche erhitzt mittels elektrischer Energie den Feststoff bis über den Schmelzpunkt. Die Arbeitstemperatur liegt bei etwa 1400°C. Zunächst wurde eine Labor-Versuchsanlage errichtet; als Heizelemente wurden dabei Widerstands-Heizstäbe verwendet. Darauf aufbauend wurde 1989 in der Schweiz eine Demonstrationsanlage mit einem Durchsatz von bis zu 100 kg/h aufgebaut.

Wie bei anderen thermischen Immobilisierungsverfahren wird eine Auftrennung etwa in folgendem Massenverhältnis erreicht:

- | | |
|----------------------------|----------|
| - Schlacke (aus Flugasche) | ca. 80 % |
| - Konzentrat | ca. 10 % |
| - Massenverlust (Gas) | ca. 10 % |

Das Metallkonzentrat wurde zu einer Metallhütte transportiert, wo die Metalle (nur versuchsweise ?) wiedergewonnen wurden.

Nach WRUSS (1993) wurden in der Technikumsanlage offensichtlich nicht jene Vorgaben erreicht, die aus der Pilotanlage abgeleitet worden waren.

Der Energiebedarf wird mit etwa 1 MWh je t Flugasche angegeben.

DEGLOR-Verfahren; ABB Schweiz

(BALG, 1993).

Wie beim oben beschriebenen ABB-Verfahren verwendet auch das DEGLOR - Verfahren Heizstäbe, die jedoch diesmal im nicht nur in der Schmelze, sondern auch im Oberofen über der Schmelze platziert sind. Das Verfahren ist für die Behandlung von Flugasche aus MVA und ähnlichen Abfällen geeignet. Beim Betrieb eine Pilotanlage mit einer Durchsatzleistung von bis zu 100 kg/h wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Ein kontinuierlicher Betrieb der Anlage konnte demonstriert werden
- Massenverteilung: 75 - 85 % „Glas“, 7 - 10 % Kondensat, 5 - 18 % Abgas.
- Energiebedarf je nach Förderleistung 1 - 2 MWh/t Filterstaub
- Temperaturen: ca. 1350°C in der Schmelze

immos-4.cdr

Deglok Verfahren

PBI-Schmelzverfahren

NIELS und CRANSVELD berichteten in Ihrem Vortrag in Düsseldorf (1993) im Wesentlichen von zwei in Entwicklung befindlichen Verfahren. Beim ersteren Verfahren handelt es sich darum, Flugaschen und kalziumhaltige, minder belastete Reststoffe zu einem Bindemittel zu verarbeiten, das ähnliche Eigenschaften wie Portlandzement aufweist. Die daraus abgeleitete, zweite Verfahrensentwicklung sieht auch eine Verwertung bzw. Behandlung mehr oder minder stark belasteter Rückstände vor.

Ausgangspunkt bei der Verfahrensentwicklung waren bei der niederländischen PBI Erfahrungen bei der Herstellung eines neuen Zementtyps, die durch gemeinsames Schmelzen von Kohleflugasche und kalziumhaltigen Reststoffen hergestellt werden. In einem Demonstrationsprojekt (Projekt „KOREL“) wurden fast 20 t dieses „alkalisch aktivierter Schlackenzement“ bezeichneten Produktes hergestellt. Das Verfahren dürfte sich bisher gut bewährt haben und steht vor der großtechnischen Anwendung. Die Wirtschaftlichkeit ist von gesetzlichen Bestimmungen zur Ablagerung von Rückständen aus Kohlekraftwerken stark abhängig.

Von den Ergebnissen des Demonstrationsprojektes „KOREL“ ermutigt, nahm man auch die thermische Verwertung und Hochtemperatur-Behandlung anderer Abfälle in Angriff, z.B.:

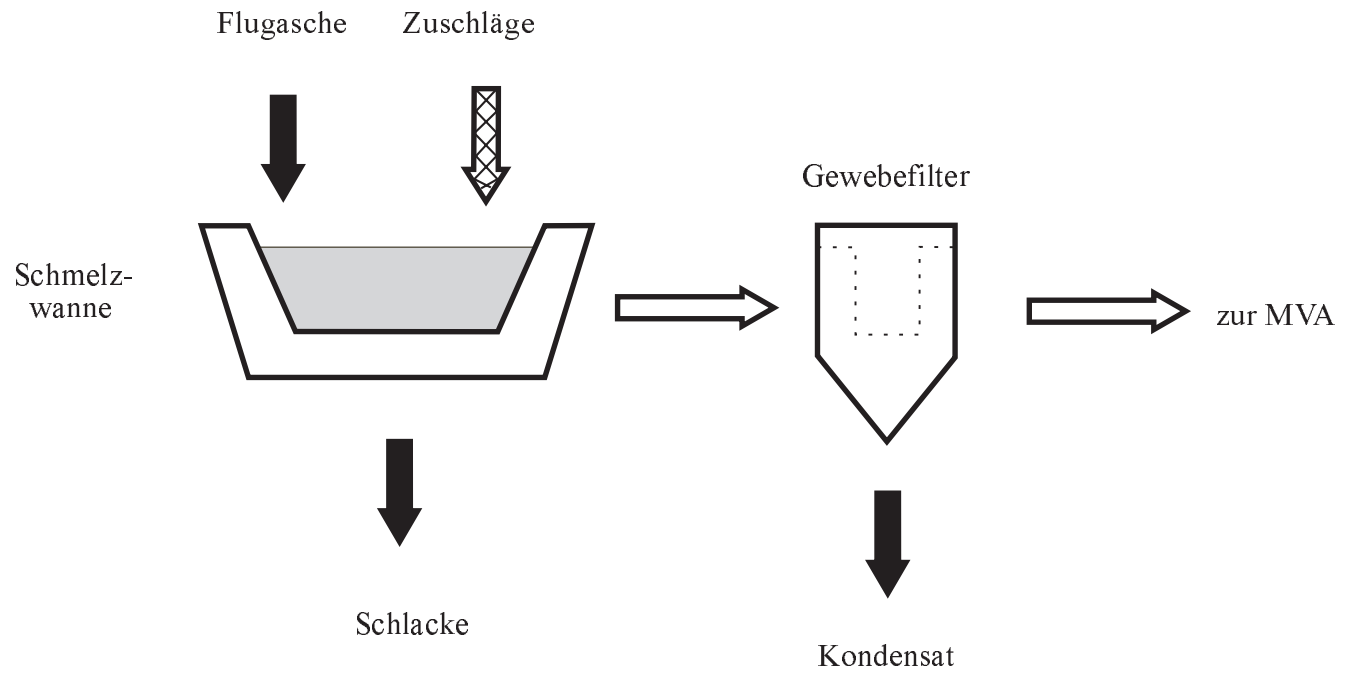
- verunreinigtes Erdreich, Rückstände aus der Behandlung kontaminierter Böden
- Klärschlamm
- Flugaschen, z.B. aus MVA
- Asbest
- Strahlmittel

Diese Abfälle werden nach Angaben der PBI bei 1500°C geschmolzen; erforderlichenfalls wird vorher getrocknet und thermisch vorbehandelt. Dabei wird ca. die Hälfte des Energiebedarfes durch elektrische Energie gedeckt. Nähere Angaben zum Prozess und zum Energiebedarf liegen nicht vor. Schätzungen für die Behandlungskosten wurden am Beispiel Flugasche aus MVA vorgelegt. Bei einer Kapazität von 30.000 t/a sollen die Behandlungskosten bei etwa öS 2.500.- pro t liegen, wenn die Anlage nicht am Ort der MVA errichtet wird. Unter der Voraussetzung, daß das Abgasreinigungssystem einer bestehenden MVA mitbenützt werden kann, dürften die Behandlungskosten geringer sein.

SOLUR-Glasschmelzverfahren (MERGLER, 1993)

Das Wort „SOLUR“ setzt sich aus Teilen der Firmenbezeichnungen „SORG“ und „LURGI“ zusammen, die an der Entwicklung dieses Verfahrens beteiligt waren. Wiederum handelt es sich um einen nachgeschalteten Schmelzprozeß für Flugaschen und Abgasreinigungsprodukte aus der Abfallbehandlung. Das Verfahren verwendet einen Glas-Wannenofen und elektrische

Elektroschmelzverfahren, z.B. ABB, DEGLOR, PBI....

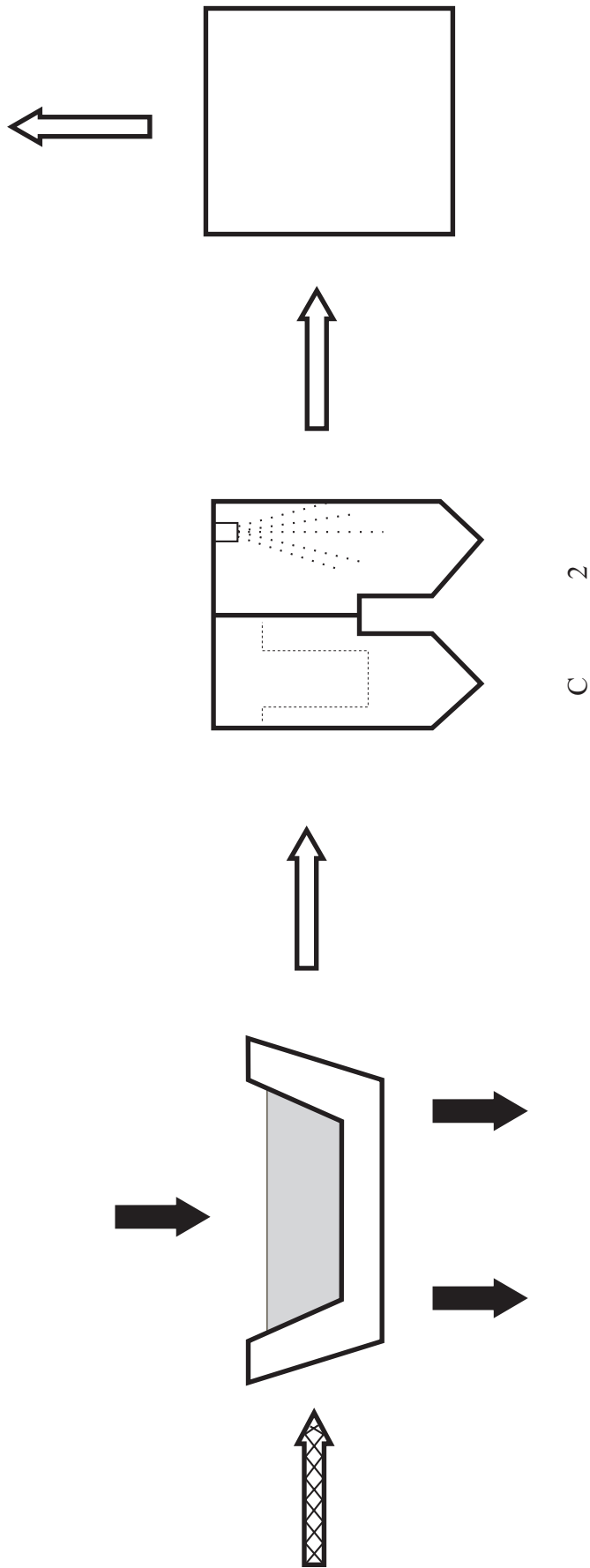


Energie zur Beheizung des Ofens. Erfahrungen mit einer Technikumsanlage mit einer maximalen Durchsatzleistung von ca. 40 kg/h liegen vor; eine großtechnische Demonstrationsanlage ist geplant. Die Energiezufuhr wird durch einen Stromfluß in der Schmelze erreicht, d.h. der elektrische Widerstand der Schmelze selbst bewirkt eine Erwärmung. Die Glasgalle wird beim SOLUR-Schmelzverfahren so von der Schlacke abgezogen, daß eine Gallenschicht in einer bestimmten Dicke erhalten bleibt. Damit wird der Wärmeübergang zwischen geschmolzenen Stoffen und frischem Filterstaub erhöht, sodaß die Geschwindigkeit des Aufschmelzens größer ist. Das molare Verhältnis $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ kann erforderlichenfalls durch Zuschläge auf einen günstigen Wert eingestellt werden.

immos-2.cdr

Solur Verfahren

SOLUR-Glasschmelzverfahren



ML-KSMF-Schmelzverfahren / Flammenkammer-Verfahren

Dieses Verfahren wurde bereits in den 70-er Jahren in Japan entwickelt und inzwischen auch weitreichend großtechnisch eingesetzt. Allein in Japan existieren 3 große Pilotanlagen und 4 kommerzielle großtechnische Anlagen; eine Versuchsanlage ist außerdem seit 1990 in New York in Betrieb. KSMF ist ein Kürzel für Kubota-Surface-Melting-Furnace.

Einen geschichtlichen Überblick über die Vergangenheit und lizenzrechtliche Entwicklung des Verfahrens findet sich bei FUJIMOTO et al. (1989). Eine Flammenkammer-Anlage zwischen 1968 und 1980 bei den VW-Werken in Wolfsburg (BRD) in Betrieb, wurde aber 1980 wegen zu hoher Betriebskosten - verursacht durch hohen Ölverbrauch - eingestellt.

Die Technologie wird von RIZZON (1993) anhand der Behandlung von MV-Kesselasche und Filterstaub folgendermaßen beschrieben:

Die Aschen werden in einem Doppelmantel-Schmelzofen eindosiert, der aus einem zylindrischen Außenmantel und einem zylindrischen Innenmantel (Flammenkammer, auch als „Hauptbrennkammer“ bezeichnet) besteht. Zwischen den beiden Zylindern ist ein ringförmiger Raum, in dem der Abfall durch Rotation des Außenmantels gleichmäßig verteilt wird. Der Innenmantel kann gehoben und abgesenkt werden. In ihm befindet sich der Öl- oder Gas-Brenner, der den Schmelzprozeß einleitet. Die Aschen schmelzen an der Oberfläche des Innenmantels bei ca. 1350°C, es bildet sich eine 2-5 cm dicke, schmelzflüssige Schicht. Die ablaufende Schmelze verläßt zusammen mit den heißen Abgasen die Primärkammer und fällt durch die Sekundärkammer hindurch in ein Schlackenbad. Das Abgas verläßt die Sekundärkammer seitlich und gelangt in eine Nachbrennkammer, in der eine Sauerstoffkonzentration von über 6 Vol.% eingestellt wird (Sekundärluft-Zufuhr).

Zur Einschmelzung sind etwa 240 l Brennstoff pro t Abfall erforderlich. Dieser Energiebedarf kann durch den Zusatz energiereicher Abfälle zum behandelten Abfall bis auf etwa ein Viertel reduziert werden; es bleibt ein Minimaleinsatz von ca. 50 kg Öl pro t Abfall zur Gewährleistung eines gleichmäßigen Schmelzens und Ausbrandes. Somit können mit der KSMF-Technologie sinnvoll auch folgende Abfälle behandelt werden:

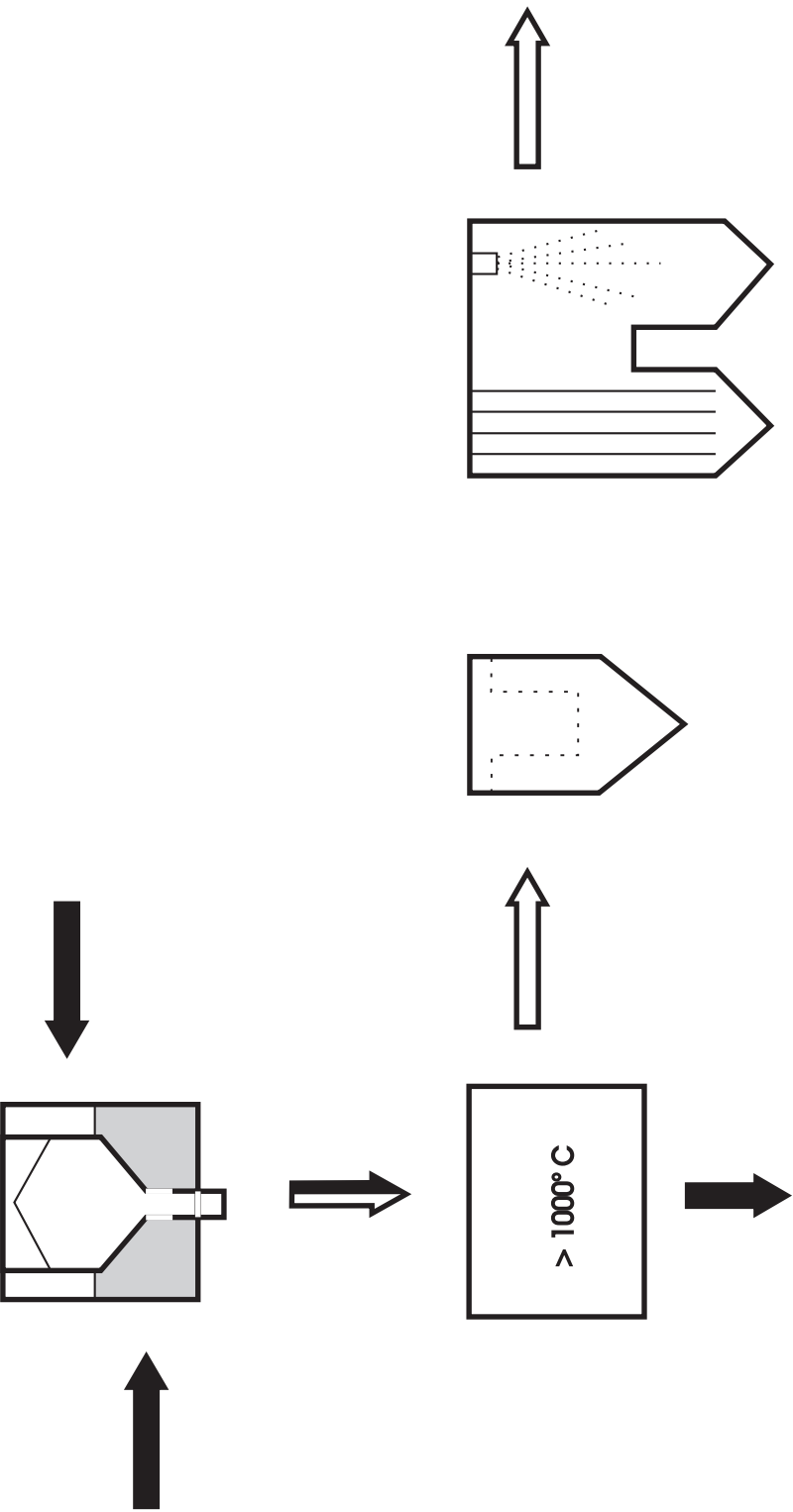
- anorganische Abfälle im Gemisch mit zerkleinerten Kunststoffabfällen
- anorganische Abfälle im Gemisch mit zerkleinertem Müll
- anorganische Abfälle im Gemisch mit Aktivkohle oder Herdofenaktivkoks
- entwässerter bzw. getrockneter Klärschlamm

Die schmelzflüssig austretende Schlacke kann grundsätzlich auch als Baustoff verwertet werden; ein „kristallines“ Schmelzgranulat entsteht jedoch nur bei langsamer Abkühlung. „Glasige“ Schmelzgranulate können zwar relativ einfach durch Naßentschlackung gewonnen werden, weisen aber eine wesentlich geringere Druckfestigkeit auf. Nur das „kristalline“ Schmelzgranulat ist zur Verwendung in Asphalttragschichten geeignet.

Die „glasigen“ Schmelzgranulaten können jedoch Naturkies in Beton-Formsteinen ersetzen. Über das Langzeitverhalten wurde nicht im Detail berichtet; beide Arten von Schmelzgranulaten sollen aber „verwitterungsbeständig“ sein (RIZZON, 1993).

Die Behandlungskosten werden auf öS 2800.- bis öS 3.500.- je t anorganischer Abfall geschätzt.

Kubota-Flammenkammer-Verfahren (=ML-KSMF-Verfahren)



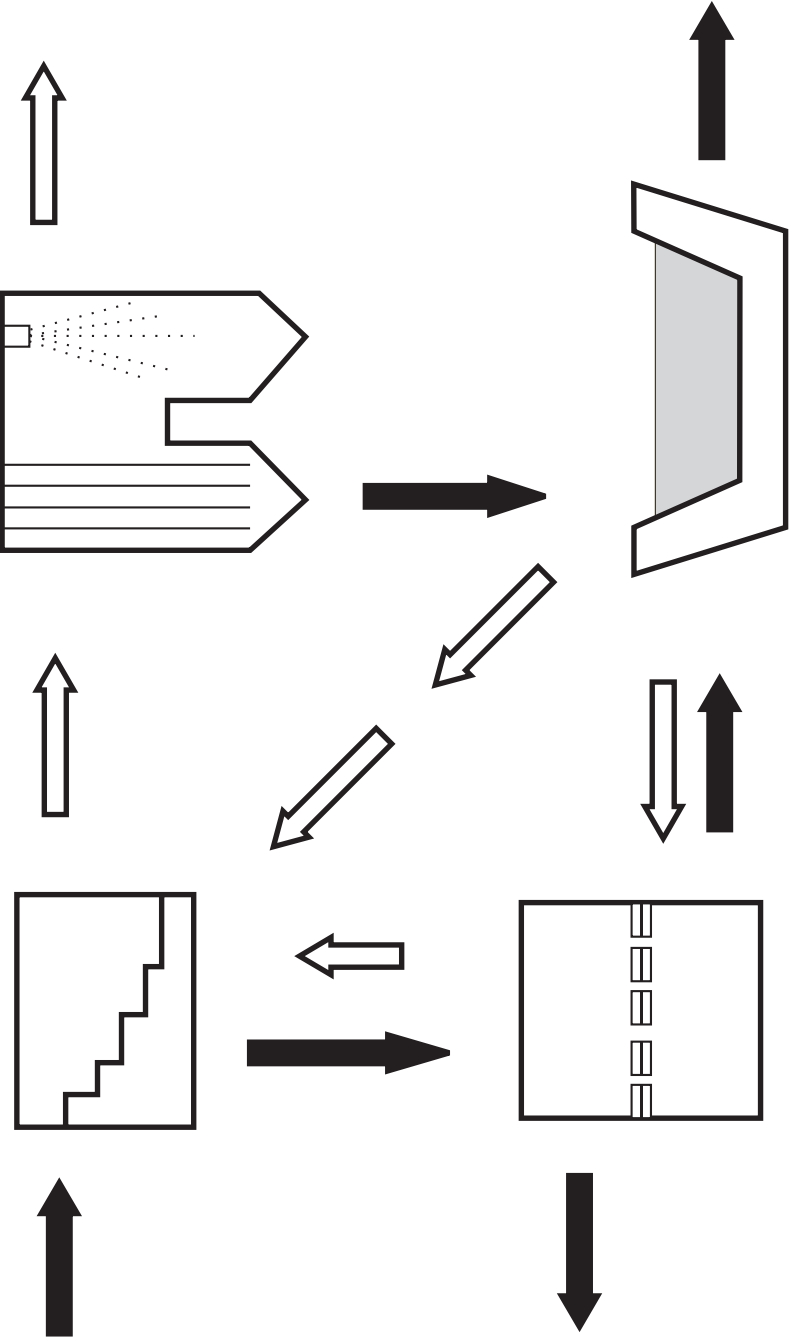
BABCOCK GmbH. und FLACHGLAS AG - Technologien

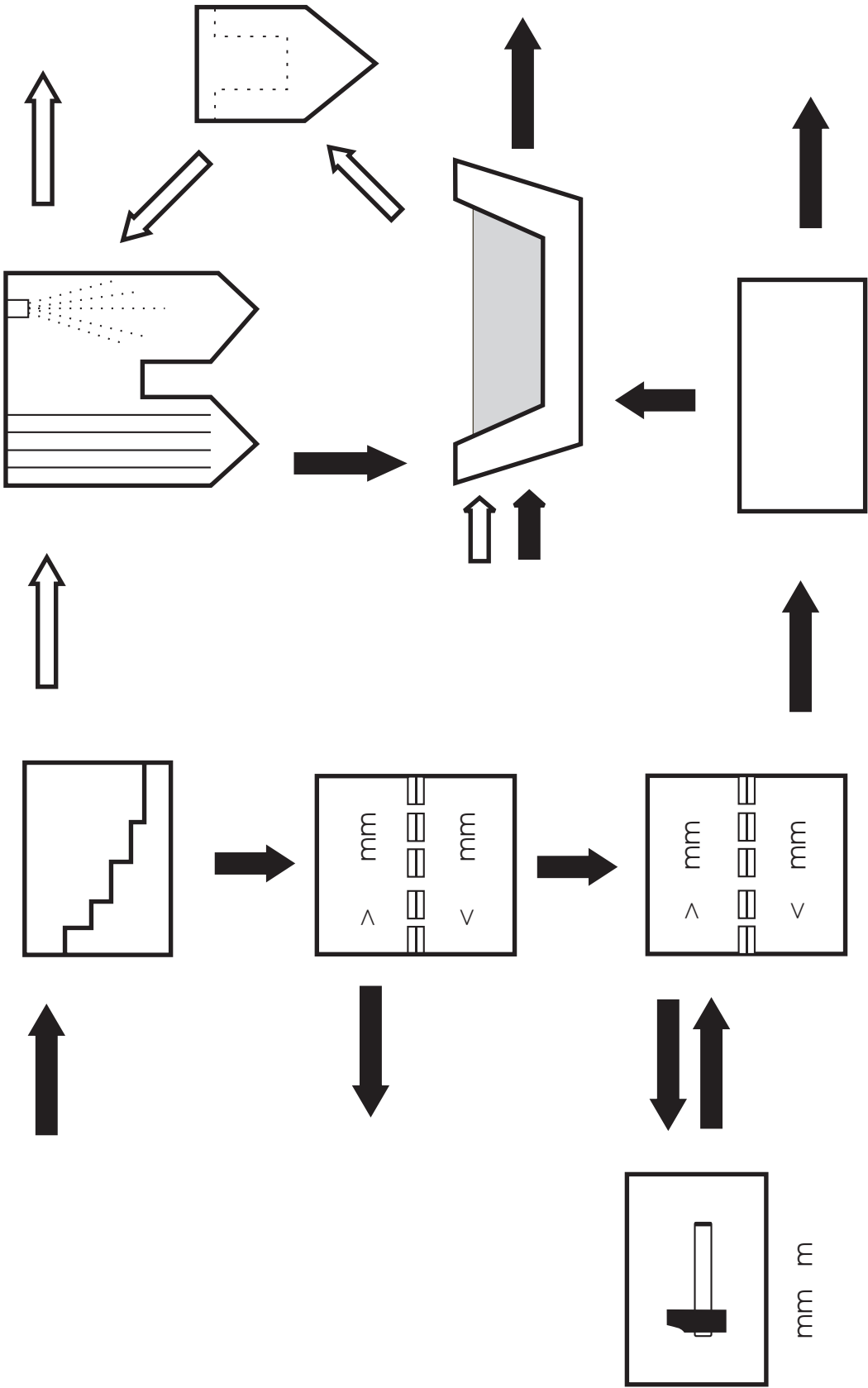
Die deutsche BABCOCK Anlagen GmbH. entwickelte gemeinsam mit der FLACHGLAS AG zunächst ein quasiintegriertes Verfahren, bei dem Schlacke aus der Müllverbrennung noch im heißem Zustand durch Siebung aufbereitet wurde (FAULSTICH, 1992). Das Verfahrens-Grundfließbild wird in der beiliegenden Abbildung dargestellt.

Aus nicht näher bekannten Gründen wurde später das quasiintegrierte Konzept verworfen; in Prospekten, die von unserem Institut 1994 angefordert wurden, werden eine verfeinerte, mehrstufige Schlackenaufbereitung und ein Schmelzaggregat (Wannenschmelzofen) als separat betreibbare Anlagen angeboten. Die Schlackenaufbereitung hat nach Angaben der BABCOCK AG die Aufgabe, die Anforderungen des Schmelzprozesses hinsichtlich Vergleichmäßigung der chemischen Zusammensetzung und Kornverteilung zu erfüllen.

Erfahrungen mit dem Betrieb einer Versuchsanlage zur Schlackenaufbereitung als Vorbehandlungsschritt vor dem Schmelzprozeß liegen bereits vor. Nach einer Grobgrutabscheidung und ersten Metallabtrennung gelangte zunächst die Fraktion < 45 mm in die Versuchsanlage. Dort wurde zunächst auf eine Restfeuchte von 5 % getrocknet, dann wurde auf < 4 mm abgesiebt. Die Fraktion 4 bis 45 mm wird mit einer Hammermühle zerkleinert und dem 4 mm-Sieb wieder zugeführt. Fe-Metalle und NE-Metalle werden anschließend durch Magnetabscheidung und Wirbelstromabscheider abgetrennt. Die so vorbereitete Schlacke weist eine wesentlich gleichmäßigere Zusammensetzung und einen geringeren Metallgehalt auf. Dies ist für die Herstellung hochwertiger, verwertbarer „Glas“-Schmelzen von großer Bedeutung (Qualitätssicherheit!).

Als Schmelzaggregat für die aufbereitete Schlacke bzw. für Gemenge aus Asche und aufbereiteter Schlacke wurde ein Wannenschmelzofen verwendet, der mit Öl (in der Versuchsanlage Heizöl leicht) und Sauerstoff beheizt wird. Die Abgasreinigung erfolgte durch Gewebefilter und anschließend durch das Abgasreinigungssystem der MVA, bei der die Versuchsanlage installiert war.





FosMelt-Verfahren

(FAULSTICH, 1992, EISBEIN et al., 1992, SCHUMACHER und GUGAT, 1994)

Das Verfahren wurde ebenfalls in Deutschland von der L.&C.Steinmüller GmbH. entwickelt und bereits 1992 in einer Technikumsanlage erprobt. Wie auch bei Babcock bzw. Flachglas werden sowohl Technologien für die Schlackenaufbereitung und für den Schmelzprozeß selbst angeboten. Der Schmelzprozeß selbst wird in einer Glasschmelzwanne durchgeführt, die mit Erdgas und Sauerstoff (etwa 90 % ig) beheizt wird.

MVA-Schlacke wird vor dem Aufschmelzen abgesiebt, von Metallen befreit und dann zerkleinert. Die so aufbereitete Schlacke kann gemeinsam mit Flugasche behandelt werden. Glasschmelzwanne und Abgasreinigungssystem beinhalten gegenüber den bereits vorangehend beschriebenen Verfahren keine wesentlichen Neuerungen. Das Verfahrens-Grundfließbild wird in der beiliegenden Abbildung dargestellt.

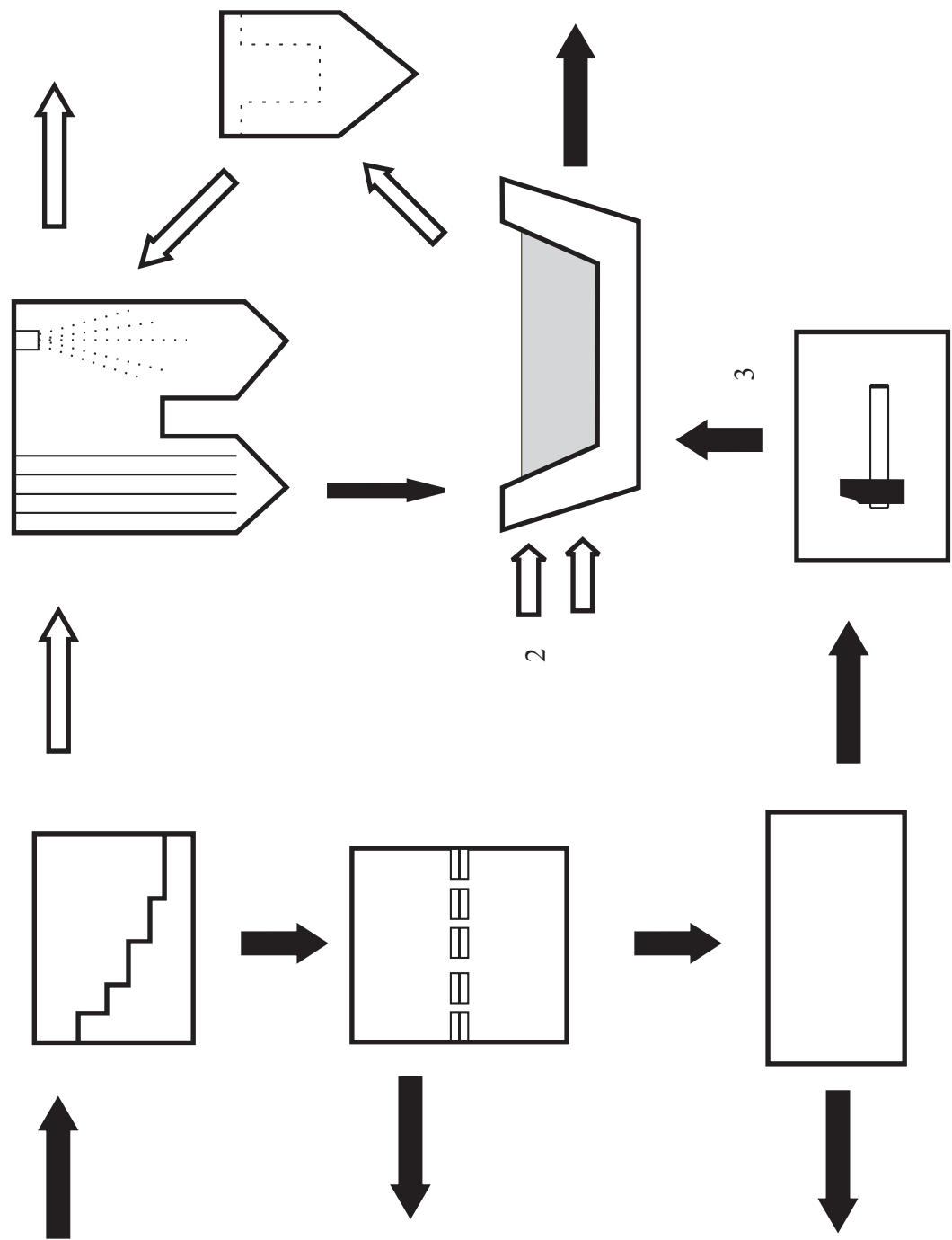
Das in der Technikumsanlage im Gewebefilter gewonnene Konzentrat besteht im Wesentlichen aus Alkalichloriden (NaCl, KCl) und Pb- und Zn-Verbindungen. Nach einer einfachen Vorbehandlung zur Abtrennung der Alkalichloride könne ein Metallkonzentrat mit „einem Pb- und Zn-Gehalt von über 33 %“ gewonnen werden.

Die Kosten des Verfahrens würden bei einer großtechnischen Verwirklichung etwa bei 230 DM pro t behandelten MVA-Rückstand liegen (SCHUMACHER et al., 1992).

EloMelt-Verfahren

Das Verfahrensgrundfließbild des EloMelt-Verfahrens ist ähnlich dem FosMelt-Verfahren. Als Schmelzaggregat dient ein elektrisch beheizter Lichtbogenofen. Nähere Angaben sind bei SCHUMACHER und GUGAT (1994) nachzulesen.

FosMelt-Verfahren



III.1.5 INTEGRIERTE SCHMELZPROZESSE UND VERWERTUNG IN DER ZEMENTINDUSTRIE

Im Rahmen des Themas dieser Studie (Immobilisierung schadstoffhaltiger Abfälle) stellt die Verwertung und/oder Behandlung von Abfällen mit hohem Brennwert in der Zementindustrie nur ein Randthema dar. Grundsätzlich ist zu beachten, daß für den Fall in dem die Abfälle Halogene, Blei, Cadmium, Quecksilber etc. in Konzentrationen enthalten, die weit über den Konzentrationen fossiler Brennstoffe liegen, zusätzliche Abgasreinigungseinrichtungen erforderlich sein werden. Elemente dagegen, die im Drehrohr nicht vollständig verflüchtigt werden, wie z.B. Zink, Chrom, Eisen und Nickel werden sich im Klinker anreichern.

Dadurch kann der Klinker nicht nur seine hervorragenden bautechnischen Eigenschaften verlieren sondern gegebenenfalls auch toxikologisch bedenklich werden. Man beachte, daß vor allem die Elementargehalte an Blei, Chrom, Arsen und Nickel in Zement aus arbeitsmedizinischer Sicht streng begrenzt werden müssen. Ein in Oberösterreich zunächst im Labor entwickeltes Verfahren zur Herstellung eines Zumahlstoffes für Zement aus MVA-Asche scheiterte an den zu erwartenden, im Vergleich zu reinem Portlandzement hohem Chromgehalt des Zumahlstoffes, das unter Insidern bereits diskutierte Pilotprojekt zur Behandlung der österreichischen MVA-Flugaschen kam nicht zustande (STUBENVOLL J., pers. Mitteilung, 1994).

Gegen die thermische Verwertung aschearmer Abfälle mit geringem Halogen- und Schwermetallgehalt ist dagegen grundsätzlich nichts einzuwenden. Auf ein Konformgehen mit den zukünftig in Österreich maßgeblichen Anforderungen ist zu achten (TA Verbrennung und ÖNORM S 2108 „Mitverbrennungs“-Norm, Entwurf)

III.1.6 HERSTELLUNG VON ALINITZEMENT

Alinitzement ist die Bezeichnung für ein chloridhaltiges hydraulisches Bindemittel, welches etwa folgende Zusammensetzung aufweist (ROEDER et al., 1992):

Alinit ($21 \text{ CaO} * 6 \text{ SiO}_2 * \text{Al}_2\text{O}_3 * \text{Ca Cl}_2$)	60 - 65 %
$2 \text{ CaO} * \text{SiO}_2$ (beta-Modifikation).....	10 - 20 %
$11 \text{ CaO} * 7 \text{ Al}_2\text{O}_3 * \text{CaCl}_2$	10 %
$4 \text{ CaO} * 2 (\text{Al, Fe})_2\text{O}_3$	5 %

Alinitzement wird im Bereich der ehemaligen UdSSR bereits seit etwa 20 Jahren in großem Maßstab hergestellt und als Bindemittel verwendet. Der Prozeß zur Herstellung von Alinitzement unterscheidet sich kaum von der Erzeugung von Portlandzement. Die Brenntemperaturen sind etwas geringer. Es liegen Vorschläge vor, auch chloridhaltige Trockensorptionsrückstände aus MVA bei der Herstellung von Alinit einzusetzen; das Mischungsverhältnis zu anderen silikatischen und CaO-reichen Materialien - wobei es sich hier durchaus ebenfalls um Abfallstoffe handeln kann - beträgt etwa 1:1. Beim Brennvorgang entweicht ein Teil des Chlorides, der über eine trockene oder quasi-trockene Abgasreinigung wieder in den Brennprozeß rückgeführt werden kann. Die Alinitherstellung aus MVA-Rückständen bzw. MVA-Rückständen und CaO-haltigen Abfallstoffen ist zwar prinzipiell möglich, wird aber aus arbeitsmedizinischer Sicht bei den Elementen Zink, Chrom, Arsen, Blei und Nickel eventuell auf unüberwindbare Grenzen stoßen. Möglicherweise aber kann

großtechnisch durch einen Brennprozeß in dieser Weise ein Bindemittel für die Verfestigung und Immobilisierung von Abfallstoffen erzeugt werden. Analoges gilt auch für die Herstellung eines Zementstoffs zu Portlandzement, wenn dieser Zementstoff ausschließlich für die Verfestigung und Immobilisierung Einsatz findet.

III.2 REDUZIERENDES SCHMELZEN

Das reduzierende Schmelzen sehr metallreicher Abfälle zur Gewinnung von Metallen ist bereits Stand der Technik, sodaß grundsätzlich ausgesagt werden kann, daß bereits großtechnische Erfahrungen mit reduzierenden Prozessen vorliegen. Beispiele für die Reduktion stark metallhaltiger Abfälle sind z.B.:

- Die Verwertung von Eisenschrott und NE-Schrott
- Die Verwertung von KFZ-Akkumulatoren
- Schmelzprozesse für Konsumbatterien
- Behandlung und/oder Verwertung metallreicher Krätzen und Gießereischlacken

Beim reduzierenden Schmelzen nicht ausgesprochen metallreicher Abfälle - z.B. Restmüll - treten ähnliche Trennvorgänge und Reaktionen auf wie bei hüttentechnischen Prozessen. Auch hier kann auf die Erfahrung aus Schmelzprozessen bei der Verhüttung von Erzen und erzähnlichen Abfällen zurückgegriffen werden. Enthält der Abfall verschiedene Metalle und Metallverbindungen, dann entscheiden nun nicht nur die Siedepunkte und Partialdampfdrücke der Oxide und Chloride über deren Verbleib, es kommt auch sehr auf den Siedepunkt der Elemente selbst an. Die hochsiedenden Metalle Eisen, Nickel, Chrom und Kupfer verbleiben in der Schmelze und können aus dieser durch Schwerkrafttrennung aus dem „Sumpf“ der Schmelze abgeschieden werden. Silizium-, Aluminium-, Erdalkali- und Alkaliverbindungen werden bei den üblicherweise gewählten Temperaturen (1000 bis 1500°C) nicht reduziert. Cadmium und Quecksilber werden reduziert und verdampft. Blei kann teilweise verdampfen und wird aufgrund seiner Stellung in der Redoxreihe eher noch reduziert als Zink. Zink verdampft sowohl als Oxid als auch als metallisches Zn.

Die zu reinigende Abgasmenge ist bei reduzierenden Schmelzprozessen weitaus geringer als bei oxidierenden Prozessen; allerdings ist das Abgas aufgrund der Vielfalt der enthaltenen organischen und reduzierten anorganischen Stoffe schwieriger zu reinigen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß bei reduzierenden Schmelzprozessen zwei Schwermetallsenken bestehen, nämlich die Sumpfphase und das Abgasreinigungsprodukt. Trotz hoher Anreicherungs faktoren ist die metallurgische Verwertung dieser beiden Produkte derzeit nicht gesichert (gilt für komplex zusammengesetzte Ausgangsmaterialien).

Hochtemperaturvergasungsverfahren der VAI (ehem. VOEST)

Ausgehend von den Erfahrungen bei der Roheisenherstellung wurde bereits Mitte der 80-er Jahre in Linz von der ehemaligen VOEST-ALPINE eine Demonstrationsanlage zur Behandlung gefährlicher Abfälle und zur thermischen Verwertung von BRAM errichtet. Nach einer Reform verstaatlichter Unternehmen ging das Patent auf die VAI (Voest-Alpine-Industrieanlagen GmbH.) über.

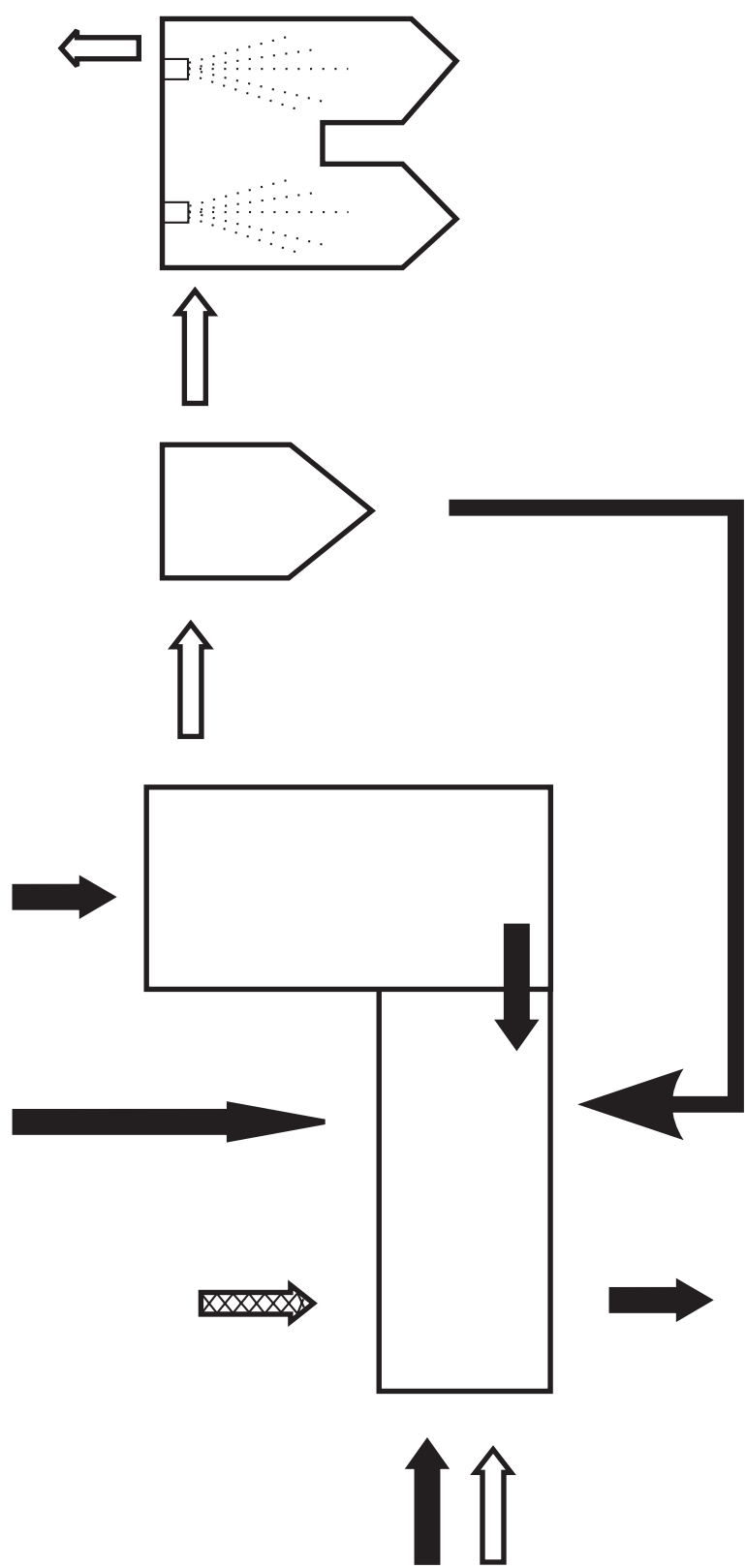
Die Durchsatzleistung der Demonstrationsanlage betrug ca. 500 kg/h. Längerandauernde Versuchsläufe wurden in den Jahren 1986 und 1989 in Linz durchgeführt. Trotz umfassender Bürgerbeteiligung und Information stieß der Betrieb der Anlage am traditionellen Industriestandort (Hochöfen, Düngemittelerzeugung etc.) auf heftigen Widerstand, sodaß die Demonstrationsanlage derzeit ruht.

Das Verfahren ist für flüssige und für viele Arten fester Abfälle geeignet. Flüssigkeiten und Feststoffe werden in einer Primärkammer bei hohen Temperaturen unterstöchiometrisch verbrannt bzw. vergast; unmittelbar an die Primärkammer schließt ein Koksbed an, durch das die heißen Gase strömen. Schlacke wird aus der Primärkammer schmelzflüssig abgezogen und in einem Wasserbad schockartig gekühlt; die aus dem Koksbed austretenden, reduzierenden Gase enthalten noch Stäube, elementaren Schwefel und Chlorwasserstoff, sodaß sie vor einer Verwertung noch in einer mehrstufigen Abgasreinigungsanlage gereinigt werden müssen.

Das Gas gelangt dazu zunächst in einen Heißgaszyklon; darin setzt sich ein Teil des Staubes ab, der anschließend in die Primärkammer rückgeführt wird. Das Koksbed sollte - so eine ältere Anlagenbeschreibung (FOHL, 1986) - die Funktion eines „regenerativen Heißfilters“ übernehmen. Die Erwartungen, die bei der Abfallverschmelzung zwangsweise entstehenden polychlorierten Aromaten, Dioxine und Dibenzofurane durch das Koksbed abzufangen bzw. zu zerstören, wurden auch erfüllt. Dagegen konnte im Koksbed nur eine mangelhafte Staubabscheidung erzielt werden. Weiters sind die sekundär durch Kondensation entstehenden Stäube sehr stark mit Naphthalin, Acenaphthen und höheren polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen angereichert, sodaß der bei der anschließenden HCl-Wäsche anfallende Neutralisationsschlamm wiederum organisch hochbelastet ist (LECHNER, MOSTBAUER, 1989).

Beim Demonstrationslauf traten ferner auch technische Probleme bei der Entschwefelung des Abgases ein. Das seinerzeit gewählte Entschwefelungsverfahren (SULFINT-Verfahren) erwies sich als chemikalienintensiv; außerdem konnte Schwefel im Abgas nur unvollständig abgeschieden werden, da nicht nur Schwefelwasserstoff (H_2S), sondern auch Kohlenoxisulfid (COS) vorliegt.

Hochtemperaturvergasungsverfahren (HTV) der VAI



THERMOSELECT-Verfahren (STAHLBERG, 1993 und 1994, A3 UMWELT, 1993)

Ähnlich wie beim HTV-Verfahren wurde auch hier eine Pilot- bzw. Demonstrationsanlage errichtet, die beinahe großtechnische Dimensionen erreicht. Ähnlich wie beim HTV-Verfahren wird auch hier ein reduzierendes Abgas mehrstufig gereinigt.

Standort der Anlage ist die kleine Ortschaft Fondotoce in Norditalien. Die Verfahrenstechnik des THERMOSELECT-Verfahrens ist derzeit in der Literatur in Bruchstücken dargestellt. Grundsätzlich handelt es sich um ein reduzierendes Schmelzen in einem Hochtemperaturreaktor, dem eine Entgasung des Abfalls bei Temperaturen bis etwa 600°C vorangeht.

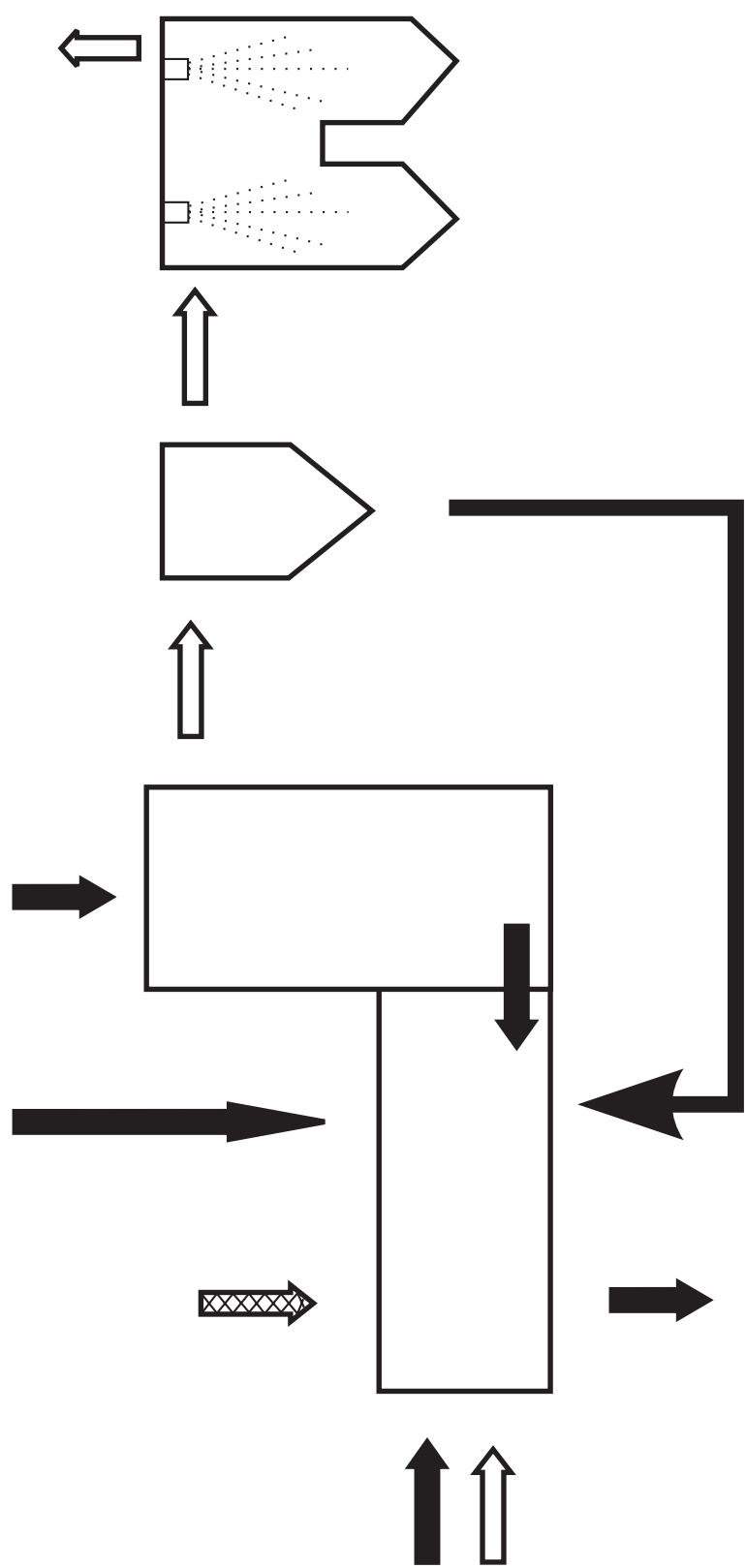
Erster Verfahrensschritt ist ein Verdichten des (Rest)mülls; die dadurch hergestellten Ballen bzw. „Pfropfen“ werden waagrecht in den Entgasungskanal eingeschoben und durch Nachverdichtung mit den heißen Wänden des Entgasungskanales in Kontakt gehalten. Der entgaste Abfall fällt bzw. strömt parallel zum Pyrolysegas in den Hochtemperaturreaktor, in dem Sauerstoff unterstöchiometrisch eingeblasen wird. Aus dem bei geringem Überdruck betriebenen Reaktor wird eine schmelzflüssige Schlacke und ein Roh-Synthesegas abgezogen.

Als Reinigungsschritte für das Roh-Synthesegas sind derzeit vorgesehen:

- eine Schockkühlung auf unter 90°C.
- eine saure Gaswäsche
- eine zweistufige basische Gaswäsche
- eine Kühlung auf unter 10°C
- ein Aktivkohlefilter

Rückstände aus diesen Reinigungsschritten sind ein Metallhydroxidkonzentrat, Schwefel und ein „Natriumsalzkonzentrat“, das der Eindampfung der neutralisierten Abwässer entstammt. Vermutlich sind diese Rückstände auch mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und anderen Pyrolyseprodukten belastet (siehe HTV-Verfahren). Über die Effektivität der Schwefelabscheidung aus dem Roh-Synthesegas ist derzeit nichts bekannt.

Hochtemperaturvergasungsverfahren (HTV) der VAI



NOELL-Flugstromvergasung

(LORSON et al., 1993; SCHINGNITZ et al., 1992).

Die im Abschnitt III.1.2 bereits beschriebene NOELL-Flugstromvergasung kann auch in reduzierenden Fahrweise betrieben werden. Nach den Erfahrungen mit der österreichischen HTV-Anlage der VAI (Linz) bedeutet dies aber sicherlich eine höhere und vielfältigere Belastung der Abgasreinigungsprodukte und des Quench- und Schlackenwaschwassers. Letzteres müßte nach dem Konzept der NOELL-DBI Energie- und Entsorgungstechnik GmbH. extern eingedampft werden.

Weitere Unterschiede zwischen oxidierender und reduzierender Prozessführung sind:

- Bei reduzierendem Schmelzen werden Schwefelverbindungen zu Schwefelwasserstoff und Sulfiden reduziert. Schwermetallsulfide - aber auch Alkali- und Erdalkalisulfide - werden gebildet.
- Halogenierte Dioxine und Furane werden in jedem Fall zerstört; bei reduzierendem Betrieb ist danach eine de-novo-Synthese eher nicht zu erwarten.
- Bei reduzierender Prozessführung besteht ein erhöhter Brennstoff- und Sauerstoffbedarf; die anfallende Gasmenge wird größer.

Auf den Schmelzprozeß selbst sind z.B. bei der Behandlung von Flugasche aus MVA keine gravierenden Auswirkungen durch die Änderung des Redoxzustandes zu erwarten. Die Schmelzpunkte der Schmelzprodukte unterscheiden sich bei reduzierendem oder oxidierendem Betrieb kaum. In Kombination mit einer Pyrolysetrommel können auch nicht pulverisierbare Abfallstoffe behandelt bzw. verwertet werden. Wasserstoff und Kohlenmonoxid aus dem Pyrolysegas können katalytisch zu Methanol umgewandelt werden. Der Prozeß hat wenig mit der Problemstellung der gegenständlichen Studie zu tun, soll hier aber der Vollständigkeit wegen erwähnt werden (näheres bei SCHINGNITZ, 1992).

PLASMAREC^R- Verfahren

Die Plasmatechnologie macht sich die hohe Energiedichte hochfrequenter Wechselstromfelder zunutze. Sehr hohe Temperaturen führen zur teilweisen Ionisierung eines Trägergases und zu sehr energischen Bedingungen, bei denen auch die stabilsten chemischen Bindungen dissoziiert werden.

Plasmaöfen wurden vor allem für das Schmelzen sehr hitzeresistenter Materialien eingesetzt, z.B. für das Schmelzen von Titan. Für die Abfallbehandlung besteht hier eine grundsätzliche Möglichkeit, vor allem metallhaltige Abfälle in einem reduzierenden Trägergas so aufzuschmelzen, daß ein verwertbares Metallprodukt und ein immobiles Schmelzprodukt entsteht. Die Technologie des PLAMAREC-Verfahrens wurde bisher nur unzureichend beschrieben. Auch der Stand der Entwicklung ist derzeit nicht bekannt. Das Verfahren soll jedoch z.B für folgende Abfälle geeignet sein (HOFFELLNER, 1993):

- Elektronikschrott
- Gemische Metall + Kunststoff bzw. Metall + Keramik
- Schleifrückstände
- Metalloxide
- KFZ-Katalysatoren
- Aluminium-Krätze

Stoff- und Energiebilanzen wurden nicht vorgelegt, Hinweise auf Referenzanlagen fehlen.

PLASMOX-Verfahren

Dieses Plasmaverfahren wurde bereits in einer Forschungsanlage in der Schweiz (in Muttens) erprobt. Als Energiequelle dient ein Lichtbogen-Plasma, das zwischen dem „Brenner“ und der Schmelze (als Gegenelektrode zum Brenner) aufgebaut wird. Bei einer Leistung von 1,2 MW werden pro Stunde 1000 kg heizwertreiche problematische Abfälle im Stickstoffstrom zu einem reduzierenden Gas und zu schmelzflüssiger Schlacke umgewandelt. Im Lichtbogen selbst herrschen Temperaturen bis etwa 20.000°C; die Temperatur der Schmelze wird auf maximal 1600°C begrenzt.

Das reduzierende Pyrolysegas wird in der Nachbrennkammer bei Temperaturen um 1300°C mit Sauerstoff verbrannt.

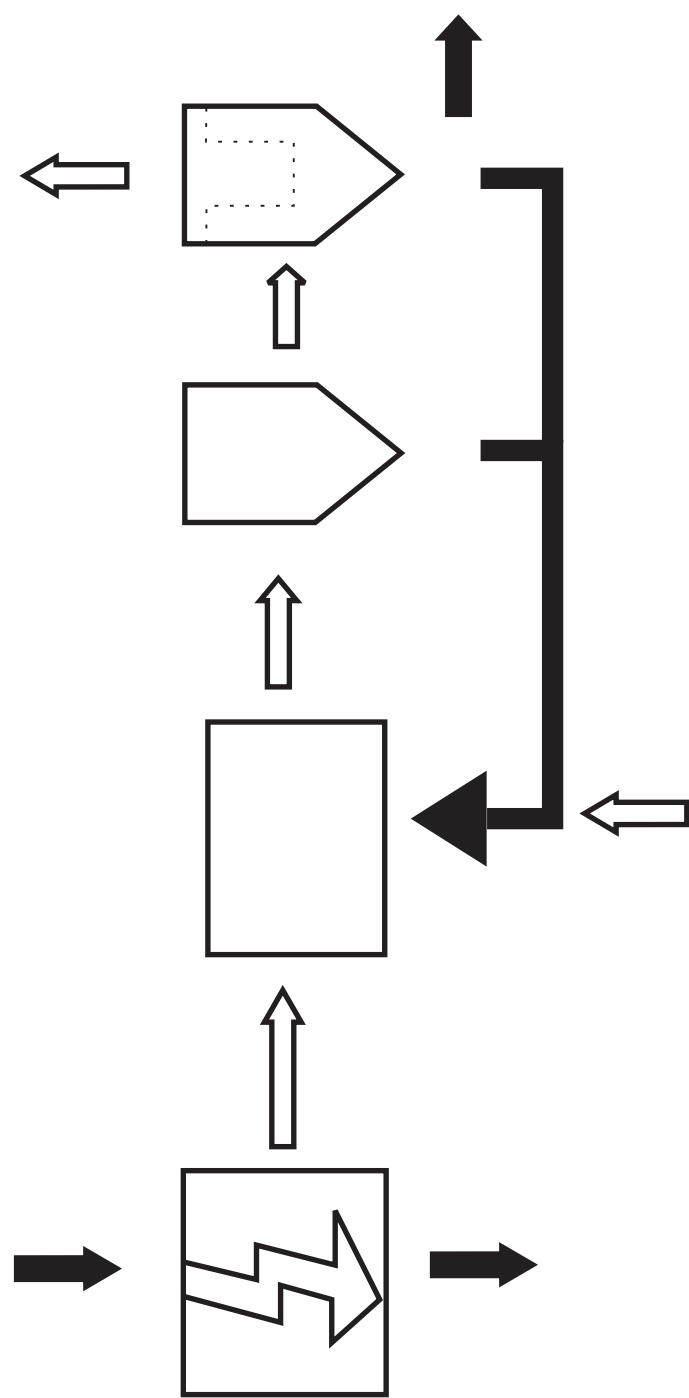
WMU-Plasma-Schmelzverfahren

Dieses Verfahren wurde bei der KRUPP AG in Deutschland (ehem. BRD) entwickelt und steht nun kurz vor seiner großtechnischen Verwirklichung. Eine Anlage zur Behandlung von Flugasche aus einer Müllverbrennungsanlage ist in Planung. Ergebnisse von Schmelzversuchen mit Durchsatzleistungen bis zu 1000 kg/h liegen bereits vor.

Der Plasmareaktor besteht aus zwei untereinander angeordneten, feuerfest ausgekleideten Kammern. Hier werden die Reststoffe - Stäube aus Hüttenwerken, Reststoffe aus der Abfallverbrennung, asbesthaltige Materialien und anderes - im Lichtbogen aufgeschmolzen. Die Schmelzwärme wird direkt vom Lichtbogen auf die eingebrachten Stäube übertragen. Eine Besonderheit des Verfahrens ist jedoch nicht primär der Plasmareaktor selbst, sondern die Abgasreinigung in der „zirkulierenden Flugstaubwolke“.

Die „zirkulierende Flugstaubwolke“ besteht aus einem Kondensationsaggregat (Quenche) und einer Entstaubung; zwischen Quenche und Entstaubung besteht eine Feststoff-Kreislauf (daher „zirkulierend“). Das heiße Abgas aus dem Reaktor wird in der Quenche schlagartig mittels Luft- und Wasserkühlung auf 250°C abgekühlt; ein Vorgang, der auch bei anderen Schmelzprozessen üblich ist. Zur Entstaubung dienen ein Zyklon und anschließend ein Gewebefilter; ein Teilstrom der darin anfallenden Stäube („Konzentrat“) wird wieder in die Quenche eingedüst. Die Staubpartikel wirken als „Impfstoff“ zur Beschleunigung der Kristallisation bzw. Desublimation. Ein positiver Nebeneffekt dabei ist, daß die Kreislaufführung zu einer Kornvergrößerung beiträgt.

Im Gegensatz zu anderen Prozessen wurde die erschmolzene Schlacke des KWU-Verfahrens nicht nur mit Wasser, sondern auch mit verdünnter Salzsäure als Elutionsmittel geprüft. Dazu wurden die Proben analysenfein gemahlen und mit einer salzsauren, gepufferten wäßrigen Lösung eluiert. Trotz erheblicher Schwermetallgehalte (Zink-Gehalt 1,86 bzw. 2,1 % !) wurden die Werte der Trinkwasserverordnung (BRD, 1986) für Schwermetalle wesentlich unterschritten. Dies weist auf eine doch sehr feste chemische Einbindung hin.



HSR-Verfahren (RÜEGG und FREY, 1993; STÄUBLI, 1994)

HSR ist gleichzeitig die Bezeichnung für ein Verfahren (**H**olderbank **S**chmelz-**R**edox) und für eine Arbeitsgemeinschaft zwischen der Schweizer Holderbank und der Von Roll AG. Bisher wurden Vorversuche im Technikumsmaßstab durchgeführt, und zwar größtenteils von der ARP GmbH in Leoben und an der Montanuniversität Leoben. Die Besonderheit des Verfahrens ist der gezielte Einsatz von Eisen zur Reduktion der in der zunächst oxidativ gewonnenen Schlacke. Durch Eisen werden die gegenüber Eisen edleren Metalle Kupfer, Blei, Nickel, Cadmium, Zinn und Zink reduziert und somit aus der Schlacke entfernt.

Das Verfahren besteht demnach aus folgenden Schritten:

- Oxidatives Schmelzen
- Reduktion von Zn, Sn, (Cd), Pb, Ni und Cu mit Eisen
- Granulation bzw. Verarbeitung des Silikatproduktes

Schlacke und Asche aus der Abfallverbrennung werden beim HSR-Prozeß gemeinsam einer Schmelzbehandlung unterzogen. Bei oxidierenden Bedingungen und Temperaturen bis 1600°C bildet sich ein Zweiphasensystem mit flüssiger Schlacke und flüssigem Eisen (Eisenregulus). Durch die stark exotherme Oxidation des in der Schlacke enthaltenen Aluminiums und eines Teils des metallischen Eisens wird der Energiebedarf verringert. Dem oxidierenden Prozeßschritt schließt eine reduzierende Phase an, bei der noch vorhandenes, metallisches Eisen die Elemente Zn, Sn, (Cd), Pb, Ni und Cu reduziert. Dieser Prozeß benötigt Zeit; insgesamt dauert der HSR-Prozeß zwischen 6 und 8 Stunden.

Wie bei anderen Schmelzprozessen werden die Elemente Pb, Zn und vor allem Cd schon beim ersten, oxidierenden Prozeßschritt größtenteils entfernt. Noch in der Schmelze vorhandene Restmengen werden aber anschließend reduziert. Nicht zufriedenstellend ist bisher die Abtrennung von Kupfer und Chrom aus der Schlackenschmelze. Durch die Rotation in Konverteröfen entstand „Schaumslagge“ die Cu-Metalltröpfchen aufnahm. Die unvollständige Abtrennung von Chrom dagegen hat vorwiegend chemische Ursachen. Chrom wurde nur bis zum 3-wertigen Cr reduziert und verblieb im Schmelzprodukt.

Grundsätzlich ist eine Einschmelzen von MVA-Schlacke „direkt ab Rost“ geplant; man wird versuchen, dabei den Energiebedarf für den Schmelzprozeß so gering wie möglich zu halten.

RedMelt-Verfahren (FAULSTICH, FREUDENBERG et al., 1992)

Dieses Verfahren wurde an der technischen Universität Berlin mit Unterstützung der L.&C. Steinmüller GmbH. entwickelt. Kernstück der dort errichteten Technikumsanlage ist ein Lichtbogenofen mit einer Durchsatzleistung von etwa 100 kg/h. Der Ofen wurde bei den Versuchen diskontinuierlich - also chargenweise - beschickt. Geschmolzen wurden MVA-Schlacke, Flugasche und Schlacke-Flugasche-Gemische. Das Verfahren wird in der beiliegenden Abbildung dargestellt.

Bei den Schmelzversuchen wurde nicht nur die Auslaugbarkeit, sondern auch die Zusammensetzung der Produkte „Silikatprodukt“, Metall und Kondensat untersucht und ausreichend dokumentiert. Die Summen-Massenbilanz des Verfahrens sieht für den Fall der

Behandlung von aufkommensäquivalent gemischter MVA-Schlacke und MVA-Flugasche folgendermaßen aus:

Input (Masse %)	Output (Masse %)
MVA-Schlacke 90 %	„Silikatprodukt“ 81 %
MVA-Asche 10 %	Metall 7 %
	Kondensat 4 %
	Kohlendioxid 7 %
	übriges Abgas ca. 1 %
Zinkgehalt des Gemisches: 6000 mg/kg	

Das RedMelt-Verfahren ist bisher eines der wenigen thermischen Nachbehandlungsverfahren, zu dem auch die Schwermetallgehalte der Schlacke bekanntgegeben wurden. Im Allgemeinen wird nämlich argumentiert, daß die Auslaugbarkeit der erschmolzenen Schlacke derart gering sei, daß die ohnehin geringen Schwermetallgehalte nicht relevant seien. Besser jedoch scheint es, weiterhin Schwermetallgehalte als Kriterien zur Beurteilung der Deponiefähigkeit heranzuziehen. Ein Vergleich zu Grenzwerten der Schweizer TVA und zu den Österreichischen Richtwerten aus dem Jahr 1990 zeigt, daß vor allem das Element Zink bei höherer Zinkbelastung der Ausgangsmaterialien ein Problem darstellen könnte. Das RedMelt-Verfahren konnte den in der Schweizer TVA geforderten „gesteinsähnlichen“ Zustand in Bezug auf den Zinkgehalt bei dem oben angegebenen Ausgangsmaterial gerade noch erreichen.

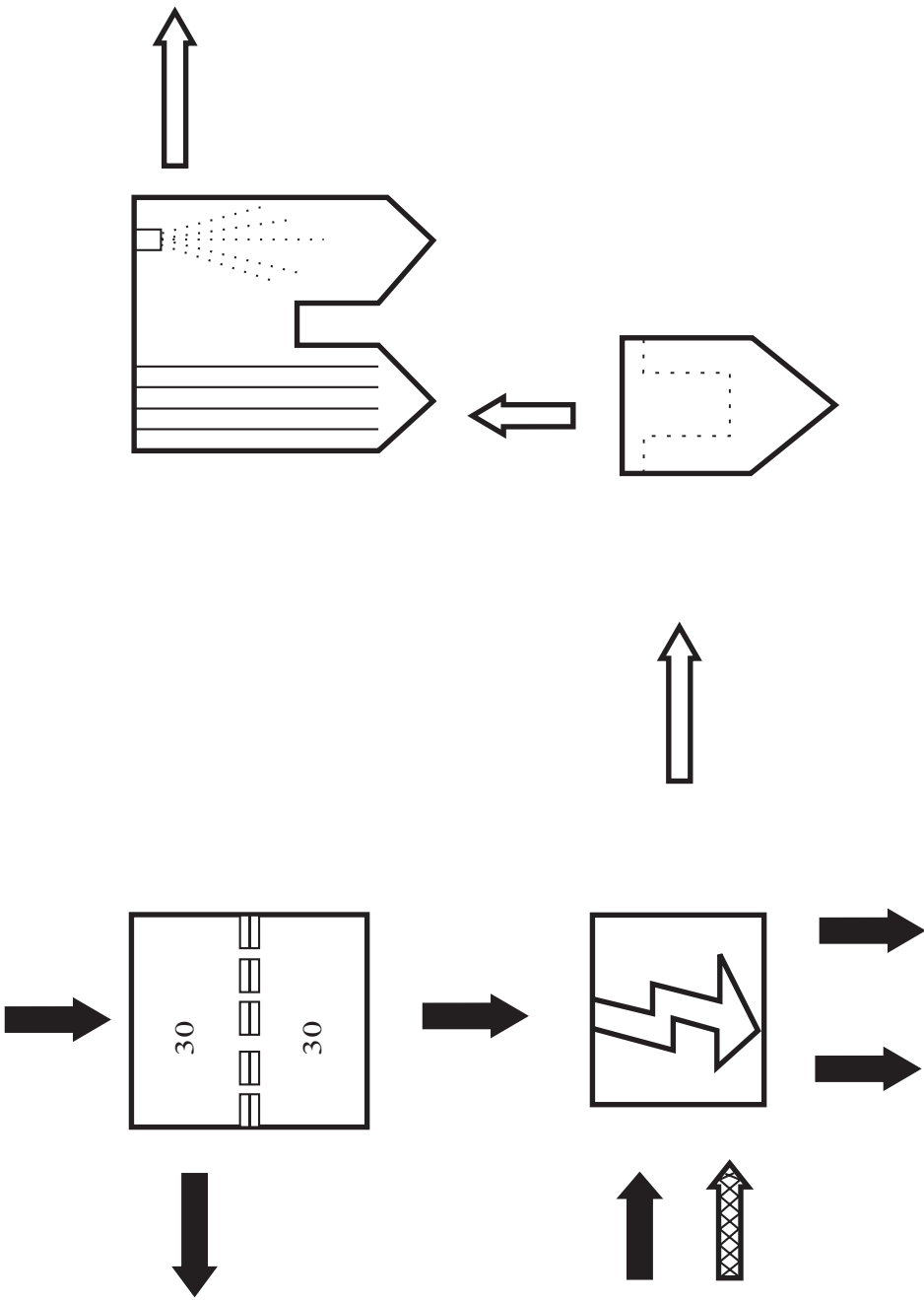
Gehalt (mg/kg)	„Silikatprodukt“ RedMelt	Grenzwert TVA; Schweiz (1990)	Richtwert Richtlinie; Österreich (1990)
Arsen	n.b.	---	50 (150)
Blei	100	500	150 (500)
Cadmium	0,1	20	2
Chrom	400	---	300
Kobalt	n.b.	---	50
Kupfer	300	500	100 (500)
Nickel	6	500	100 (200)
Quecksilber	0,03	2	1
Zink	900	1000	200 (500)

Gemessen an der Österreichischen Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen (1990) wäre das Schmelzprodukt der RedMelt-Verfahrens nicht als Inertstoff zu bezeichnen, da die Richtwerte für Chrom und Zink überschritten werden. Auch beim Element Kupfer wird der untere, nicht zwingende Richtwert von 100 ppm um den Faktor 3 überschritten. Vermutlich würden andere Schmelzprodukte aus anderen Schmelzprozessen nicht anders eingestuft werden, wenn deren Schwermetallgehalte bekanntgegeben werden.

Die voraussichtlichen Kosten des RedMelt-Verfahrens liegen bei 230 DM/t behandelten MVA-Rückstand (SCHUMACHER et al., 1992). Unter Annahme günstiger Rahmenbedingungen,

nämlich eines Erlöses für das Schmelzgranulat von 60 DM/t und einer besonders billigen Erdgasversorgung könnten die Kosten auch bis auf ca. 140 DM/t abgesenkt werden.

RedMelt-Verfahren



III.3 BEHANDLUNG BEI ca. 600 BIS 800°C (VERFAHRENSKONZEPT VON W. WRUSS)

Die thermische, oxidierende Behandlung von Flugasche und Abgasreinigungsprodukt verändert zwar die Korngrößenverteilung und Zusammensetzung dieser Produkte nur wenig, trennt aber besonders toxische Komponenten wie Quecksilber, Quecksilberverbindungen und PCDD/F ab.

Gedacht wird auch daran, daß das Hg- und PCDD/F-abgereicherte Abgasreinigungsprodukt in die neue Wiener Verfestigungsanlage (siehe Abschnitt II.1.8) eingebracht werden kann. Das dabei entstehende Verfestigungsprodukt soll nach WRUSS (1993) „gleiche bis bessere Elutionseigenschaften aufweisen“ als das jetzige Verfestigungsprodukt.

Untersuchungen im Labormaßstab zur Behandlung der Rückstände aus den Wiener Verbrennungsanlagen liegen bereits vor. Die Probe wurde in trockenem Zustand „geröstet“; die Zusammensetzung der Flugasche vor und nach Behandlung bei 600, 700 und 800°C wurde in all ihren Parametern untersucht und verglichen. Die bei 600 und 700°C behandelten Proben unterschieden sich kaum von der Ausgangsprobe, mit dem wesentlichen Unterschied jedoch, daß Quecksilber und organische Schadstoffe entfernt worden waren:

Keine nennenswerte Veränderung der Elementargehalte	Pb, B, Cd, Cr, Fe, Co, Cu, Mn, Ni, Na, K, Mg, Ca, Al, Cl, Br, Sulfat
Nur bei 800°C teilweise flüchtig	As, Sb, Ag ?, V ?, Zn
Bereits bei 600°C zum Großteil entfernt	Hg, Tetrachlorbenzole, KW

Der Glühverlust betrug 3,1 bis 4,1 %.

WRUSS weist darauf hin, daß durch die „Röstbehandlung“ in der Flugasche vorhandenes dreiwertiges Chrom zu mobilem Cr-VI aufoxydiert werden kann. Dies ist bei der anschließenden Immobilisierung bzw. Verfestigung zu beachten.

Versuche zur thermischen Behandlung von Flugaschen hatte auch FERCHER (1989) in seiner Dissertation durchgeführt. Dabei wurden folgende Versuchsbedingungen gewählt:

Temperatur: 600°C, 750°C, 850°C, 1000°C

Gasphase: Luft, Stickstoff, Kohlenmonoxid

Verweilzeiten: 5, 30 oder 60 Minuten

Die Versuche erbrachten unter anderem den Nachweis, daß unter oxidierenden Bedingungen die in den Rückständen enthaltenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe weitestgehend zerstört werden. FERCHER stellt weiters fest, daß bei einer Temperatur von 850°C in Luft bereits über die Hälfte der Blei- und Cadmiumfracht aus der Flugasche verflüchtigt wurden. Diese Ergebnisse decken sich nicht mit Versuchen von WRUSS (1993), die einige Jahre später bei nur fünfzig Grad tieferen Temperaturen durchgeführt wurden. Der Transfer der Schwermetallverbindungen ist jedoch von verschiedenen versuchstechnischen Randbedingungen abhängig. Die in Bau befindliche Asche-Behandlungsanlage in Wels

(Drehrohr; direkt beheizt; siehe Abschnitt V.1.1) wird eine Ermittlung der Transferkoeffizienten im großtechnischen Maßstab ermöglichen.

III.4 KORROSION VON SILIKATGLÄSERN

Kirchenfenster werden im Verlauf von Jahrhunderten trübe, zeigen Mikrorisse, Verkrustungen oder kleine Kraterbildungen, oder können verspröden und anschließend bei schon geringer mechanischer Beanspruchung brechen. Ausgangsmaterial für historische Gläser waren in den allermeisten Fällen Holzasche, Kalkstein und Quarzsand, sodaß diese Gläser in Bezug auf die Hauptbestandteile ein gutes Modell für Schmelzprodukte aus der Abfallbehandlung darstellen.

Man hat die bei der Alterung und Korrosion von Kali-Kalk-Silikatgläsern auftretenden Vorgänge genau untersucht und auch versucht, Zeitgesetze für den atmosphärischen Abtrag aufzustellen. Die Korrosionschemie kommt dabei zu folgenden Aussagen (BAUER, 1990, BAATZ, 1992):

- Ein universelles, für alle Gläser gültiges Modell der Geschwindigkeit der Korrosion existiert nicht.
- Generell kann ausgesagt werden, daß es sich um einen zweistufigen Vorgang handelt, in dem im ersten Stadium die ausgelaugte Menge proportional der Wurzel aus der Zeit ist; im zweiten Stadium wächst die ausgelaugte Menge linear mit der Zeit an.
- Wichtigste Faktoren, die die Korrosion beeinflussen, sind der Wassergehalt der Atmosphäre, direkter Wasserzutritt und der pH-Wert.
- Feuchte Atmosphäre und Wasser beschleunigen die Korrosion
- Die Korrosion ist vor allem bei pH-Werten über 9 rasch ansteigend (gemessen an historischen Zeiträumen). Hier findet Netzwerkhydrolyse also Auflösung des silikatischen Netzwerkes statt:

$$\begin{array}{lcl} \text{- Si - O - Si -} & + & \text{OH}^- \text{ -----} > \text{- Si - O}^- + \text{HO - Si -} \quad \text{und} \\ \text{- Si - O}^- & + & \text{H}_2\text{O} \text{ -----} > \text{- Si - OH} + \text{OH}^- \end{array}$$
- Weitere Korrosionsmechanismen sind Ionenaustausch und eventuell auch anschließende Kondensationsreaktionen

$$\begin{array}{lcl} \text{Si - O - Me} & + & \text{H}^+ \text{ -----} > \text{-Si - OH} + \text{Me}^+ \quad \text{und} \\ \text{- Si - OH} & + & \text{HO - Si} \text{ -----} > \text{-Si - O - Si -} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$$
- Die Korrosionsgeschwindigkeit ist annähernd Proportional zur Glasoberfläche; gebildete Mikrorisse und -poren verändern die Gesamtoberfläche und machen die Dynamik der Korrosion schwer durchschaubar.

Zusammenfassend wird festgestellt, daß die Korrosionsmechanismen für Kali-Kalk-Gläser weitgehend bekannt sind, eine Quantifizierung aber schwierig ist. Über Schutzmaßnahmen für wertvolle Kirchenfenster kann auf der Basis naturwissenschaftlicher Erkenntnisse nicht immer eindeutig entschieden werden. Somit liegt der Schluß nahe, daß dies auch für chemisch nicht exakt definierbare „Gläser“ aus der Abfallbehandlung der Fall ist. Zu beachten ist, daß die Reaktionen vorwiegend an der Grenzfläche Glas-Atmosphäre und sehr langsam ablaufen. Durch die Ausbildung einer schützenden Gelschicht werden voraussichtlich auch langfristig keine in der Glasmatrix eingeschlossenen Metalloxide freigesetzt. Nur bei Zutritt von starken Alkalien wie z.B. Natronlauge wäre theoretisch ein erheblicher Angriff bzw. Austrag von Schwermetallverbindungen denkbar.

Wie in vorangehenden Abschnitten gezeigt wurde, sind die bei hohen Temperaturen erhaltenen Schmelzprodukte jedenfalls kurz- bis mittelfristig säureresistent. Dies entspricht auch dem Verhalten von handelsüblichen Alkali-Kalk-Gläsern.

III.5 ENERGIEBEDARF, KOSTEN, VERWERTUNG DER RÜCKSTÄNDE

Energiebedarf von Schmelzprozessen

Als praktischer Richtwert für ein nachgeschaltetes Schmelzen werden 1 bis 1,5 MWh je t des zu behandelnden Rückstandes angegeben (technischer Energiebedarf, FAULSTICH, 1994). Nimmt man Verluste in der gleichen Größenordnung wie auch in der Glasherstellung an, dann ist der technische Energiebedarf sogar wesentlich höher (HÄMMERLI, 1992). Für den Schmelzprozeß selbst ist bei Schlacke und Asche aus der (Rest)müllverbrennung unabhängig von der Temperatur des Ausgangsmateriales etwa ein Wert von 0,4 bis 0,5 MWh je t Ausgangsmaterial (= Schlacke, Asche) anzusetzen („Schmelzwärme“). Diese Energiebedarfswerte können nun von unterschiedlichen Gesichtspunkten her betrachtet werden:

Erstens wäre denkbar, daß das erschmolzene Produkt verwertbar ist und andere, ebenfalls unter Energieeinsatz hergestellte Stoffe substituiert. So beträgt z.B. der Energiebedarf bei der konventionellen Herstellung von Mineralfasern aus Basalt, Diabas etc. 1,2 bis 1,5 MWh, liegt also nahe dem Energiebedarf der thermischen Behandlung von MVA-Schlacke. Ebenso die Herstellung von Glas (Alkali-Erdalkali-Silikatglas); HANTSCH (1993) gibt hier einen Energiebedarf (inklusive Abwärmeverluste) von 1,8 MWh an. Das Aufschmelzen von MVA-Schlacke wäre damit - unter der Voraussetzung, daß ein verwertbares Schmelzprodukt erhalten wird - energieneutral.

Im zweiten Fall - wenn also Rückstände durch Schmelzbehandlung immobilisiert werden, ohne daß das Schmelzprodukt energieintensiv hergestellte Güter substituiert - besteht ein erhöhter Eigenenergiebedarf der Abfallverbrennungsanlage. Bezugnehmend auf die Verbrennung von (Rest)müll ist jedoch festzustellen, daß selbst im Falle der Aufschmelzung aller festen Rückstände in einer integrierten oder quasiintegrierten Schmelzbehandlung die nutzbare Abwärme nur unwesentlich verringert wird. Zwischen dem Energieinhalt von Müll oder Restmüll (z.B. Wiener Restmüll = ca. 2,5 MWh/t) und dem Energiebedarf für Schmelzen von Schlacke und Asche (0,3 bis 0,5 MWh je t Restmüll) besteht ein Größenordnungsunterschied, der mit einem Faktor von mindestens 5 beziffert werden kann. Die Umkehrung des Schmelzvorganges wiederum - das Erstarren - setzt noch dazu wieder Wärme frei, die ebenfalls genutzt werden kann.

Alle Abschätzungen sind derzeit mit einigen Unsicherheitsfaktoren behaftet. Wie groß die zusätzlichen Energieverluste durch Abstrahlung bei erhöhten Temperaturen sind, ist derzeit nicht bekannt. Die derzeit z.B. in der BRD in Bau befindlichen Anlagen, die teilweise eine integrierte Schmelzbehandlung vorsehen, werden genauere Daten zur Energiebilanz liefern. Für das RedMelt- und das FosMelt-Verfahren (SCHUHMACHER, 1992) existieren bereits detaillierte Energiebilanzen, die jedoch noch in der Praxis bestätigt werden müssen.

Der Energiebedarf von „kalten“ Immobilisierungsverfahren - z.B. Verfestigung mit Zement - ist aber ebenfalls nicht gering; vor allem wenn ein hoher Bindemittelbedarf besteht (siehe Abschnitt II.10).

Kosten

Die Kosten einer thermischen Inertisierung im großtechnischen Maßstab sind derzeit nicht bekannt; es existieren unterschiedliche Kostenschätzungen. Die Kosten für die Errichtung und

den Betrieb einer nachgeschalteten Schmelzanlage schwanken zwischen 250 DM/t und 1000 DM/t. Realistisch für die Inertisierung von Flugasche alleine scheinen nach FAULSTICH (1994) mindestens 500 DM/t zu sein, jeweils kalkuliert für eine t des zu behandelnden Rückstandes.

Verwertbarkeit des Schmelzproduktes

Die bei hohen Temperaturen erschmolzenen Produkte, die in jedem Fall in der Massenbilanz aller Verfahren an erster Stelle stehen, sind praktisch frei von Chlorid, Schwefel, Cadmium, Quecksilber, organischem Kohlenstoff und andern, löslichen Schwermetallverbindungen. Die Zusammensetzung kann durchaus mit dem von Schmelzkammergranulat aus der Steinkohlefeuerung verglichen werden. Grundsätzlich ist also die Herstellung von Werkstoffen möglich; auch wenn Cu-, Zn- und Cr-Gehalte gegenüber den mittleren Gehalten der Erdkruste erhöht sind. FAULSTICH (1992) nennt dabei die Herstellung von Mineralfasern, Hüttenbims („LECA“), Schaumglas, Formglas, Betonzuschlägen und Alinitzement.

Bei der Herstellung von Mineralfasern aus natürlichen mineralischen Rohstoffen, wie z.B. Basalt, Diabas, Ton, Mergel müssen ebenfalls hohe Temperaturen erreicht werden. Die Gesteinsschmelze wird dann durch Zieh-, Schleuder- oder Blasverfahren zu Mineralfasern verarbeitet. Mineralwolle kann lose oder unter Zusatz von Bindemitteln verwendet werden. Mineralische Rohstoffe könnten durch Schmelzen aus der thermischen Abfallbehandlung ersetzt werden; die technische Eignung und auch das (Auslaug)- und Emissionsverhalten bei der Anwendung als Baustoff muß bis dahin allerdings noch näher geprüft werden.

Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß die mechanischen Eigenschaften von Schmelzprodukten durch eine nachträgliche, zweite thermische Behandlung - ähnlich wie bei der Herstellung von bruchfester Glaskeramik - verbessert werden könnte. Ein Produkt mit erhöhter Bruchfestigkeit und Härte (ähnlich Glaskeramik) konnte z.B. durch gesteuerte Kristallisation und Wärmebehandlung eines Schmelzproduktes aus Filterstaub bereits im Labormaßstab hergestellt werden (BOCCACCINI et al., 1994).

Weitere realistische Möglichkeiten wären die Herstellung eines Zuschlagsstoffes für Leichtbeton - etwa gleichwertig mit Hüttenbims, die Verwertung der gebrochenen Schlacke als Betonzuschlag für die Formsteinproduktion oder die Herstellung von Formglas. Wegen der begrenzten Alkalibeständigkeit von Gläsern steht die Verwertung als Leichtbeton-Zuschlag noch in Frage.

Der Transfer von Schwermetallen in die festen Produkte darf nicht vereinfachend durch Bezeichnungen wie „flüchtig“ oder „lithophil“ pauschalisiert werden; die Schmelzprodukte können immer noch wesentliche Frachten an Zink, Kupfer, Nickel und Blei enthalten. Die oxidische Bindungsform dieser Elemente in den Schmelzprodukten macht eine rasche Schadstofffreisetzung unwahrscheinlich. Eine Einstufung in die Kategorie der „Inertstoffe“ ist derzeit dennoch umstritten.

Das Langzeitverhalten der Produkte muß jedenfalls noch geprüft werden. Aus korrosionschemischer Sicht wird empfohlen, die Oberflächen sowohl bei der Verwertung als auch Ablagerung möglichst gering zu halten und den Zutritt von Alkalien zu vermeiden (siehe Abschnitt III.5)

Verwertung der Konzentrate

Eine Verwertung der Konzentrate ist in der BRD derzeit nicht in Sicht. Über den Verbleib der Konzentrate aus Technikumsanlagen und großtechnischen Anlagen ist wenig bekannt; oft wird eine Zuordnung zur „Untertagedeponie“ oder „Sonderbehandlung“ getroffen. In einem Firmenprospekt findet sich die bezeichnende Bemerkung, daß „für die Handhabung dieser Fraktion sicher ebenfalls Lösungen zu finden sind.“ Die Chancen für eine metallurgische Verwertung von erschmolzenen Metallen (Sumpffphase) aus reduzierenden Prozessen sind demgegenüber höher einzustufen.

In Österreich ist mit der Umstrukturierung der ehemaligen BBU in Arnoldstein auch ein Impuls für eine Verwertung zink- und bleihaltiger Abfälle gegeben. Eine hüttentechnische Aufarbeitung von Konzentraten aus der Abfallbehandlung erscheint möglich.

III.6 ZUSAMMENFASSUNG / SCHLUSSFOLGERUNGEN

Rückstände aus der Abfallbehandlung

Für Verbrennungsrückstände aus der Abfallbehandlung stellt die thermische Hochtemperatur-Behandlung derzeit eine der fortschrittlichsten und wirksamsten Immobilisierungsmethoden dar. Für den massenmäßigen Hauptanteil - das Schmelzprodukt - wird ein hoher Grad der Schadstoffentfrachtung und Immobilisierung erreicht.

Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung können MVA-Schlacken und -Aschen (Elektrofilterstäube) ohne oder mit nur geringem Zuschlag bei Temperaturen zwischen 1200 und 1500 °C zu einem „glasähnlichen“ Schmelzprodukt umgewandelt werden. Es existieren mehrere Verwertungsmöglichkeiten für dieses Schmelzprodukt; aber auch ohne Verwertung wäre ein hoher Grad der Immobilisierung vor der Ablagerung anzustreben. Für die mit Salzen und Schwermetallen angereicherten abgasseitigen Rückstände (Filterstäube und Filterkuchen ohne Gips) aus Abfallbehandlungsanlagen bieten sich derzeit primär folgende Verfahrenskombinationen an:

- Schmelzbehandlung mit anschließender Verwertung des Konzentrates in einer Blei-Zink-Hütte (nicht vollständig gesichert, aber möglich). Das Schmelzprodukt besteht ähnlich wie beim Schmelzen von MVA-Schlacke fast ausschließlich aus Alkali- und Erdalkalisilikaten.
- Behandlung im Temperaturbereich zwischen 600 und 800°C und anschließende Immobilisierung mit Bindemitteln.
- Direkte Immobilisierung mit Bindemitteln (siehe Abschnitt II).
- Reduzierende Behandlung mit Wasserstoff bei ca. 300-400°C und anschließende Immobilisierung.

Integrierte oder quasiintegrierte thermische Schlacken- und Aschebehandlung ist bei Neuanlagen der thermischen Abfallbehandlung energiewirtschaftlich vertretbar; aufgrund der im Vergleich zu MVA-Schlacke viel geringeren Abfallmasse gilt dies auch für die nachgeschaltete Schmelzbehandlung von Aschen (Filterstäube) aus Rost- und Drehrohöfen. Eine externe thermische bzw. metallurgische Behandlung von Filterstäuben aus mehreren

Abfallbehandlungsanlagen erscheint dann sinnvoll zu sein, wenn auch die Metallinhalte der Filterstäube verwertet werden.

LITERATURLISTE ZUM ABSCHNITT III:

BAATZ T.: Über das Verwitterungsverhalten von Kalk-Kali-Silikatgläsern mit mittelalterlicher Zusammensetzung in SO₂- und NO₂-haltigen Atmosphären. Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 1992.

BALG J.: Durchsatzgesteigertes DEGLOR-Verfahren, demonstriert an eine Pilotanlage in Riazzino (Tessin). In: Reststoffentsorgung unterschiedlicher Rauchgasreinigungssysteme. VDI-Tagung, Düsseldorf, 1993.

BAUER I.: Analytische Untersuchungen zur Korrosion von Kali-Kalk-Silikat-Gläsern. Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 1990.

BAUMGÄRTEL G., BERWEIN H.-J.: Die Siemens Schwel-Brenn-Anlage. Ein Verfahren zur weitgehend rückstandsfreien Umwandlung von Abfall in verwertbare Produkte. In: Rückstände aus der Müllverbrennung. Hrsg: M.Faulstich, EF-Verlag f. Energie- und Umwelttech., S.459-478, 1992.

BEINHOFF C.: Schmelzzyklonverfahren der KHD Humboldt Wedag AG. In: Beiheft 29 zu Müll und Abfall, 1990.

BOCCACCINI A., KÖPF M., KORNDER E.: Abfallbehandlung im Rahmen der Werkstoffforschung am Beispiel der Behandlung von Filterstäuben aus MVA. Müll und Abfall 10/94, S.641-646, 1994.

BRETSCHER H.: Das PLASMOX-Verfahren zur Verwertung von Sonderabfällen. In: Abbau industrieller Schadstoffe. Hrsg.: WURSTER B., Verlag TÜV Rheinland, 1993.

BRUNNER P.H.: Die Herstellung von umweltverträglichen Reststoffen als neues Ziel der Müllverbrennung. Müll u. Abfall 4/89, S.166-180, 1989.

CRAMER E.: Verwertungsmöglichkeiten von Rückständen aus der Biostoffverbrennung. In: Schlackenaufbereitung, -verwertung und -entsorgung. VDI-Tagung, Düsseldorf, 1993.

EISBEIN J., JATZWAUK C., LICHTMANN F., SCHUMACHER W.: FosMelt-Verfahren zur kombinierten Schlacke- und Flugstaubeinschmelzung. In: Rückstände aus der Müllverbrennung. Hrsg: M.Faulstich, EF-Verlag f. Energie- und Umwelttech., S.653-670, 1992.

FAULSTICH M., FREUDENBERG A., KÖCHER P., KLEY G.: RedMelt-Verfahren zur Wertstoffgewinnung aus Rückständen der Abfallverbrennung. In: Rückstände aus der Müllverbrennung. Hrsg: M.Faulstich, EF-Verlag f. Energie- und Umwelttech., S.653-670, 1992.

FAULSTICH M., ZACHÄUS D.: Verfahren zur Behandlung von Rückständen aus der Müllverbrennung. In: Rückstände aus der Müllverbrennung. Hrsg: M.Faulstich, EF-Verlag f. Energie- und Umwelttech., S.653-670, 1992.

FAULSTICH M.: Übersicht über die derzeit verfügbaren thermischen Inertisierungsverfahren und Entwicklungstendenzen. In: Inertisierung durch thermische Abfallbehandlung. 17. Mülltechnisches Seminar, Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft Nr.118, Technische Universität München, 1994.

FERCHER E.: Minimierung des Gefährdungspotentiales von Flugaschen aus Prozessen zur thermischen Müllverwertung. Dissertation, Technische Universität Wien, 1989.

FOHL J., FREIMANN P.: Das VOEST-ALPINE- Hochtemperaturvergasungsverfahren - ein Beitrag zur Abfallverwertung und Abfallentsorgung. Präsentation des VOEST-ALPINE-Hochtemperaturvergasungsverfahrens, Versuchslauf mit BRAM, 1986.

FÖRSTNER U.: Schlacke und Endlagerqualität - Konzepte, Risiko und energetische Bewertung, Perspektiven. Vortrag am Seminar an der Technischen Universität Wien, Inst.f.Wassergüte und Abfallwirtschaft, 3.6.1993.

FRIELINGSDORF O., TSCHERSICH C.: Einsatzmöglichkeiten von reinem Sauerstoff für die Verschmelzung von Schlacke. In: Schlackenaufbereitung, -verwertung und -entsorgung. VDI-Tagung, Düsseldorf, 1993.

FUJIMOTO T., SHIN K.C., SHIOYAMA M.: Aufbereitung von Verbrennungsrückständen mit dem Hochtemperaturschmelzverfahren. Müll u. Abfall 2/89, S. 64 ff., 1989.

HANTSCH U.: Abschätzung des kumulierten Energieaufwandes und der damit verbundenen Emissionen zur Herstellung ausgewählter Baumaterialien. In: VDI-Berichte 1093: Kumulierte Energie- und Stoffbilanzen - Ihre Bedeutung für Ökobilanzen. VDI-Verlag, 1993.

HOFFELNER W., FÜNFSCHILLING M.R.: Plasmarec-Verfahren zur selektiven Metallrekuperation. In: Reststoffentsorgung unterschiedlicher Rauchgasreinigungssysteme. VDI-Tagung, Düsseldorf, 1993.

HOLLEMANN-WIBERG: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 91.-100. Auflage, de Gruyter, 1985.

HÜBNER W., KRAMMER G.: Meßtechnische Ergebnisse von der Technikumsanlage des Schwel-Brenn-Verfahrens. Müll u. Abfall 8/89. S. 421-425, 1989.

IMRA-Studie: Siehe Literaturliste zu Abschnitt II.

JOCHUM J., JODEIT H., WIECKERT C.: Elektroschmelzverfahren der ABB. In: Beiheft 29 zu Müll und Abfall, 1990.

KELDENICH K., SCHEFFLER J., RÄBIGER W.: Betriebserfahrungen mit einer Rückstandsverglasung zum Einschmelzen von Rostaschen, Filteraschen und Reststoffmischungen. Firmenschrift der BABCOCK GmbH., 1994.

McKENZIE D.E., GRANTHAM L.F., RICHARDS W.L., PAULSON R.B.: Mass reduction of solid transurance waste by molten salt combustion. American Institute of Chemical Engeneering, Symposium Series No.154, Vol.72, S.69-75, 1981.

KLEIN H.: Plasmatechnik der KRUPP Mak. In: Beiheft 29 zu Müll und Abfall, 1990.

KLEIN H., HOFFMANN A., TSCHESCHLOK K.: Plasma-Schmelzverfahren zur Aufarbeitung von toxischen Reststoffen. In: Rückstände aus der Müllverbrennung. Hrsg: M.Faulstich, EF-Verlag f. Energie- und Umwelttech., S.653-670, 1992.

KÜNSTLER H., KLUKOWSKI C., GROTEFELD V.: Der VS-Kombi-Reaktor der Fa. Küpat AG. In: Beiheft 31 zu Müll und Abfall, S. 67-72, 1994.

LAUSBERG H.: Schlackenschmelzverfahren von Rückständen aus der Sonderabfallbehandlung nach dem MAN GHH/SORG-Verfahren. In: Schlackenaufbereitung, -verwertung und -entsorgung. VDI-Tagung, Düsseldorf, 1993.

LECHNER P., MOSTBAUER P.: Beurteilung des Deponieverhaltens von Rückständen aus der Hochtemperatur - Vergasung. Unveröffentlichter Bericht, im Auftrag der VAI, 1989.

LEZENIK B.: Inertisierung und Wertstoffgewinnung mit dem Schwel-Brenn-Verfahren. In: Inertisierung durch thermische Abfallbehandlung. 17. Mülltechnisches Seminar, Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft Nr.118, Technische Universität München, 1994.

LORSON H., REUTHER C., SCHINGNITZ M.: Oxidierende und reduzierende Verglasung von Filterstäuben in der Flugwolke. In: Reststoffentsorgung unterschiedlicher Rauchgasreinigungssysteme. VDI-Tagung, Düsseldorf, 1993.

MAY K.W., REDMANN E., AHRENS-BOTZONG: Verwertbare Stoffe aus Restmüll durch das Schwel-Brenn-Verfahren. In: Beiheft 31 zu Müll und Abfall, 1994.

MERGLER R.: Solur-Glasschmelzverfahren - Wertstoffgewinnung aus Rückständen. In: Reststoffentsorgung unterschiedlicher Rauchgasreinigungssysteme. VDI-Tagung, Düsseldorf, 1993.

NEUBERT W.; ENGELHARDT R.: Schmelzbehandlung beim KWU-Schwelbrennverfahren. In: Beiheft 29 zu Müll und Abfall, 1990.

NIEL E., CRANSVELD J., BONN R.: PBI Schmelzverfahren. In: Reststoffentsorgung unterschiedlicher Rauchgasreinigungssysteme. VDI-Tagung, Düsseldorf, 1993.

PIEPER H. et al.: SOLUR-Glasschmelzverfahren. In: Beiheft 29 zu Müll und Abfall, 1990.

PAULI B.: Abfallverbrennung auf Rost mit nachgeschalteter Schmelzstrecke - „ARS“-Verfahren. In: Rückstände aus der Müllverbrennung. Hrsg: M.Faulstich, EF-Verlag f. Energie- und Umwelttech., S.479-492, 1992.

RAMPP F., BEHNKE S., MARTIN J.: Qualitätsverbesserungen von Schlacke durch Primärmaßnahmen nach dem System Martin. In: Beiheft 31 zu Müll und Abfall, 1994.

REIMANN D.O.: Gezielte Nachverbrennung von Feinst- und Leichtfraktionen im Feuerraum durch Einsatz eines Mehrzweckausbrennbalkens. In: Schlackenaufbereitung, -verwertung und -entsorgung. VDI-Tagung, Düsseldorf, 1993.

REIMANN D.O.: Menge, Beschaffenheit und Verwertungsmöglichkeiten von MV-Schlacke - Gesamtübersicht. In: Beiheft 31 zu Müll und Abfall, 1994.

RIZZON J.: ML-Einschmelztechnik mit dem KSMF-Prozeß unter möglichem Einsatz von z.B. Herdofenkoks. In: Reststoffentsorgung unterschiedlicher Rauchgasreinigungssysteme. VDI-Tagung, Düsseldorf, 1993.

ROEDER A., OBERSTE-PADTBERG R., MOTZET H., HERBIG J.: Alinit aus Müllverbrennungsrückständen. In: Rückstände aus der Müllverbrennung. Hrsg: M.Faulstich, EF-Verlag f. Energie- und Umwelttech., S.809-835, 1992.

RÜEGG H.: Hausmüllverbrennung mit integrierter Schlackebehandlung. In: Rückstände aus der Müllverbrennung. Hrsg: M.Faulstich, EF-Verlag f. Energie- und Umwelttech., S.653-670, 1992.

RÜEGG H., FREY R.: Schmelzthermische Schlackebehandlung nach dem HSR-Verfahren. In: Beiheft 31 zu Müll u. Abfall, 1994.

SCHINGNITZ M., GÖHLER P., WENZEL W.: Das NOELL-DBI-Verfahren zur chemischen Umwandlung von Schlämmen, Sondermüll und Altreifen. In: Rückstände aus der Müllverbrennung. Hrsg: M.Faulstich, EF-Verlag f. Energie- und Umwelttech., S.527-547, 1992.

SCHUMACHER W., BETTE M., GUGAT J.-A.: Integration von Einschmelzanlagen in Müllverbrennungssysteme. In: Rückstände aus der Müllverbrennung. Hrsg: M.Faulstich, EF-Verlag f. Energie- und Umwelttech., S.653-670, 1992.

SIEMENS D.H., KNOWLTON D.E., SHUPE M.W.: Three mile island zeolite vitrification demonstration program. American Insitute of Chemical Engeneering, Symposium Series No.213, Vol.78, S.41-45, 1982.

STAHLBERG R.: Thermoselect - Abfallverglasung und -einschmelzung unter Einsatz von Sauerstoff im geschlossenen System. In: Beiheft 31 zu Müll u. Abfall, 1993.

STAHLBERG R.: Großtechnischer Anlagenbetrieb in Fondetoce. Müll u.Abfall 11/94 S. 754-757, 1994.

SUMMER F.: Thermoselect - Die thermische „Red Box“ vom Lago Maggiore. A3 Umwelt 10/1993.

STÄUBLI B.: Rückstände aus der Kehrichtverbrennung: Wie den Fluss der Stoffe lenken ? Abfall-Spektrum 2/94, S.21-27, Zürich, 1994.

WRUSS W.: Technologiekonzept für die weitergehende Behandlung von Filterkuchen und Aschen aus der Müll- und Sonderabfallbehandlung. Unveröffentlichter Bericht, im Auftrag der Magistratisabteilung 22 der Stadt Wien, Dezember 1993.

IV. IMMOBILISIERUNG MIT TONMINERALIEN

IV.1. DEFINITION

Bei der Immobilisierung mit Tonmineralien werden Abfallstoffe intensiv mit einer tonigen Matrix vermischt und verdichtet abgelagert, mit dem Ziel, Schadstoffemissionen auf ein umweltverträgliches Maß zu reduzieren. Die Immissionsneutralität wird erreicht durch:

- Chemische Immobilisierung:

Bindung relevanter Schadstoffe an die Tonmineralien (Kationenaustausch, Adsorption)

Die chemische Immobilisierung kann durch Additiva (z.B. Kalk zur Pufferung des Systems und als Fällungsreagens) oder durch gezielte Modifikation der Tonmineralien gesteigert werden.

Neben Wechselwirkungen zwischen Schadstoffen und der tonigen Matrix werden z.T. auch immobilisierende Mineralneubildungsprozesse, z.B. Karbonatisierung, ähnlich wie in Sedimentablagerungen angestrebt (Diagenetische Inertisierung).

- Physikalische Immobilisierung:

langfristige Gewährleistung einer geringen Durchlässigkeit

Wie bei den „Begriffsbestimmungen“ festgelegt, wird die physikalische Immobilisierung durch eine innere hydraulische Barriere erreicht. Verfahren, bei denen gefährliche, z.B. radioaktive Abfälle mit hochverdichteten Bentoniten ummantelt bzw. darin eingekapselt werden, fallen daher nicht unter Immobilisierungsverfahren im o.g. Sinn.

Bei der Immobilisierung mit Tonmineralien werden natürliche geologische Formationen mit geringer Durchlässigkeit nachempfunden. Die wichtigsten Eigenschaften der dabei eingesetzten, mineralischen Dichtungsmassen sind „geringe Wasserdurchlässigkeit, Beständigkeit über geologische Zeiträume, Selbstheilungseffekte, mechanische Stabilität, Plastizität ... und Sorption von gewissen Schadstoffen“ (MAHLER, 1994).

Tone sind aber andererseits witterungs- und frostempfindlich, die geringe Durchlässigkeit kann durch den Einfluß gewisser Sickerwasser- bzw. Porenwasserinhaltsstoffe negativ beeinflusst werden.

IV.2. VERFESTIGUNG CONTRA IMMOBILISIERUNG

Bereits LANDRETH (1980) weist darauf hin, daß Parameter wie die einaxiale Druckfestigkeit - obwohl sie in einschlägigen Veröffentlichungen und Firmenschriften oft angegeben werden - für Immobilisierungsmethoden, die plastische, verdichtbare oder "bodenähnliche" Produkte liefern, nicht sinnvoll sind. Sogar typische bodenphysikalische Parameter wie etwa die Atterberg'schen Zustandsgrenzen und Scherfestigkeiten sind nicht immer von Bedeutung, was die Beurteilung des Rückhaltevermögens anbelangt. LANDRETH schließt, daß "die physikalischen Tests, die den Erfolg einer Behandlungsmethode indizieren, prozeßspezifisch von Fall zu Fall festgelegt werden müssen."

Selbst dann, wenn das Produkt der Immobilisierung oder Verfestigung eine mechanische Stabilität aufweist, die eine Formgebung und eine Untersuchung von Probekörpern ermöglicht, darf nicht immer die Festigkeit als vorrangiges Beurteilungskriterium angesehen werden. Bei Versuchen zur Verfestigung radioaktiver Abfälle wurde eindeutig festgestellt, daß kein direkter Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit und den im Langzeittest beobachteten Auslaugraten besteht. FÖRSTER schließt daraus: „Zur Charakterisierung und Qualitätsbestimmung einer konditionierten Abfall-Bindematrix ist die Angabe der Druckfestigkeit alleine nicht ausreichend und sinnvoll“ (FÖRSTER, 1988).

Für BECKEFELD (1990) ist die Wasserdurchlässigkeit das wesentlichste Kriterium zur Beurteilung immobilisierter Reststoffe. Die im Durchströmungsversuch gewonnenen, aus den Proben austretenden Flüssigkeiten können gleichzeitig zu einer Abschätzung der in einer Deponie austretenden Frachten herangezogen werden, es sei denn, die Probe ist so undurchlässig, daß keine Flüssigkeit durchtritt.

WIENBERG, FÖRSTNER und HIRSCHMANN bewerten das Kriterium „Festigkeit“ bereits 1990 folgendermaßen:

„Vorausgesetzt, das verfestigte Material besitzt eine hohe Undurchlässigkeit - zum Beispiel zu erreichen durch eine Körnigkeit, die dem Fuller-Prinzip folgt - und eine geringe Eluierbarkeit, so kann man bei erdähnlichem Material eine Reihe von Vorteilen 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.....

... Für ein erdähnliches, nicht monolithisches Material ist die Bestimmung der uniaxialen Druckfestigkeit die falsche Größe; selbst bei bindigem Material scheint sie mit 1 MN/m^2 zu hoch angesetzt und im Hinblick auf eine Ablagerung auf einer obertägigen Deponie nicht begründet.“

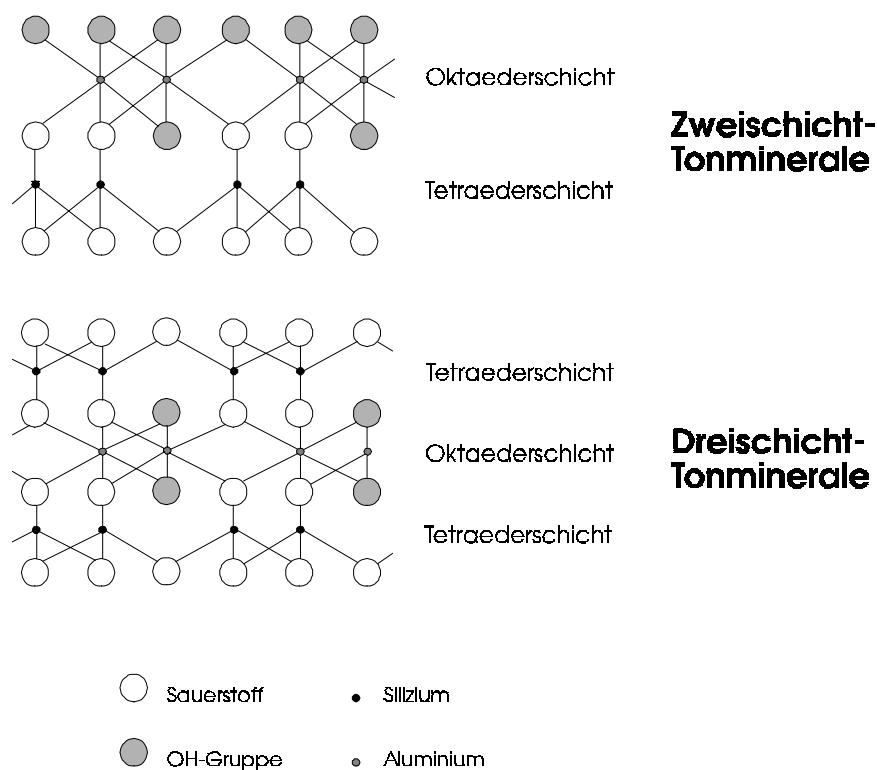
Das Anforderungsprofil an mit Tonmineralien immobilisierte Abfälle ist auch im derzeitigen österreichischen Entwurf zur Deponieverordnung (Stand: Jänner 1994) noch wenig geeignet. So verlangt der Verordnungsentwurf in Anlage 6 / D für „fest in eine Matrix eingebundene Abfälle“ einerseits eine Durchlässigkeit $\leq 1 \cdot 10^{-8} \text{ m/sec}$, gemessen in Triaxialzellen bei einem Überstaudruck von 10 m Wassersäule, andererseits aber auch eine einachsiale Druckfestigkeit $\geq 3 \text{ N/mm}^2$ ($= 3 \text{ MN/m}^2$), was sich nur auf (mit Zement, Kunstharz o.ä.) verfestigte Abfallstoffe beziehen kann.

IV.3. AUFBAU DER TONMINERALIEN

Tonmineralien entstehen bei der physikalischen und chemischen Verwitterung von primären Silikaten und Schichtsilikaten, also von aus dem magmatischen Schmelzfluß primär gebildeten Mineralen. Sie bilden blättchenförmige Kristalle und liegen im Boden vorwiegend in der Tonfraktion ($< 2 \text{ }\mu\text{m}$), aber auch in der Schlufffraktion (0,06 - 0,002 mm) vor. Die geringe Korngröße, das Scherverhalten, die Quellfähigkeit und die Plastizität sind charakteristisch für tonhaltige Böden.

Das Kristallgitter der Tonmineralien besteht aus OH^- - und O^{2-} -Ionen, deren negative Ladung durch in die Zwischenräume des Gitters eingelagerte, kleine Kationen (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}) ausgeglichen wird. Jeweils vier O-Ionen bilden mit einem eingelagerten Si-Ion die kleinste Einheit der sogenannten Tetraederschichten (T-Schicht), währenddem sich Al-Ionen im Zentrum mit sechs O- und OH-Ionen umgeben und den Grundbaustein der Oktaederschichten (O-Schicht) darstellen. Tetraeder- und Oktaederschichten sind über gemeinsame O- und OH-Ionen miteinander verbunden. Zwei bis vier solcher T- und O-Schichten bilden ein Schichtsilikat, eine Elementarschicht. Ein Paket von 10 - 30 dieser Elementarschichten bildet ein Tonmineralkristall.

Abbildung: Schematischer Aufbau einer Tonmineral-Elementarschicht aus Oktaeder- und Tetraederschichten



Der Aufbau der Elementarschicht aus einer spezifischen Abfolge von O- und T-Schichten ist mit der Art der Zwischenschichtbesetzung charakteristisch für die jeweilige Tonmineralart. Ein weiteres Charakteristikum verschiedener Tonmineralien ist der sogenannte Basisabstand, der Abstand zwischen den Basisflächen der einzelnen Silikatschichten. Er liegt im Bereich unter 1 nm, wird aber bei innerkristallin quellfähigen Tonmineralien sehr groß.

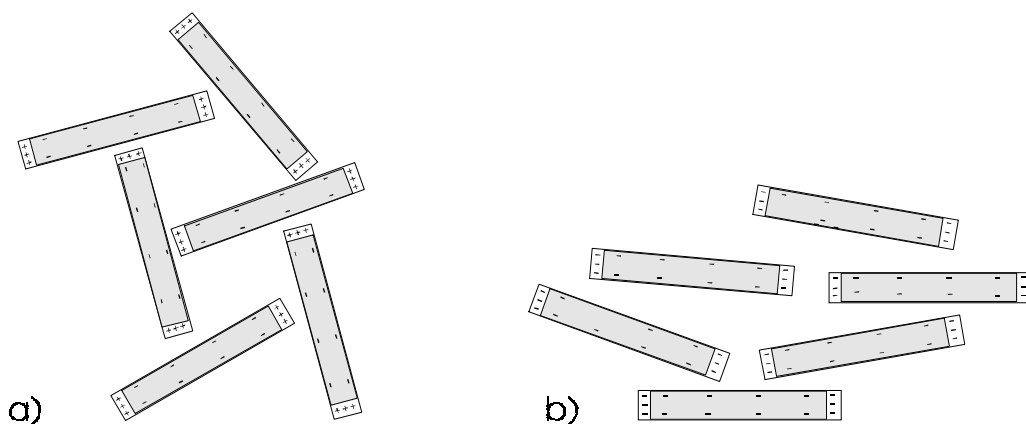
Der Ersatz der Zentralionen des Kristallgitters durch Kationen ähnlicher Größe, aber geringerer Wertigkeit (Si^{4+} durch Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} / Al^{3+} durch Mg^{2+} , Fe^{2+}), die „isomorphe Substitution“, bewirkt eine negative Oberflächenladung der Silikatschichten, die durch das Anlagern von Kationen (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) oder positiv geladenen Metallhydroxidschichten ausgeglichen wird. Die zwischen den Silikatschichten eingelagerten Kationen oder positiv geladenen Hydroxidschichten bewirken den Zusammenhalt der Dreischichttonminerale. Bei

Zweischichttonmineralen erfolgt der Zusammenhalt zwischen den einzelnen Silikatschichten über Wasserstoffbrücken.

Die Stärke des Zusammenhalts der Silikatschichten hängt von der Ladungshöhe der Schicht ab. Bei manchen Tonmineralen ist die Anziehungskraft der Silikatschichten schwächer als die Hydratationsenergie der Zwischenschichtkationen. Die Kationen umgeben sich mit einer Wasserhülle. Es dringt also Wasser (in chemisch schwach gebundener Form) in den Zwischenschichtraum ein. Das Tonmineral „quillt“. Diesen Vorgang bezeichnet man auch als „innerkristalline Quellung“.

Während die Oberflächenladung der Tonminerale in Böden durchwegs negativ ist, ist die Ladung an den Kanten der Silikatschichten abhängig vom pH-Wert der Porenlösung. Im sauren und neutralen Bereich ist sie positiv, bei basischen Porenlösungen negativ. Die Ladung der Oberflächen und Kanten beeinflusst die Textur, die räumliche Anordnung der einzelnen Silikatschichten zueinander. Bei entgegengesetzter Ladung Kante - Oberfläche neigen Tonminerale zur Ausbildung einer flokkulierenden Textur mit Kanten-Flächen-Wechselwirkungen (Kartenhausstruktur), bei gleichsinniger Ladung stellt sich eher eine disperse Textur mit Flächen-Flächen-Wechselwirkungen ein.

Abbildung: a) Kartenhausstruktur,
b) Parallelstruktur; abhängig von der Ladung der Tonmineraloberflächen - Kanten



Die negativ geladene Oberfläche der Tonminerale und die daran angelagerte Kationenwolke zum Ausgleich dieser negativen Ladung wird als „diffuse Doppelschicht“ bezeichnet. Die Dicke dieser Doppelschicht beeinflusst die Adsorptionseigenschaften, die Textur und die Durchlässigkeit von Tonen. Der Durchmesser dieser Schicht ist abhängig von der Dielektrizitätskonstante der Porenflüssigkeit, der Temperatur und dem pH-Wert, der Elektrolytkonzentration der Porenflüssigkeit, der Valenz und der Größe der angelagerten Kationen (MADSEN, MITCHELL, 1988).

Entsprechend der Silikatschichtenabfolge werden Zweischicht- und Dreischichttonminerale unterschieden.

Bei den Zweischichttonmineralen besteht eine Elementarschicht aus einer Oktaeder- und einer Tetraederschicht (Elementarschichtfolge T-O, T-O), die durch Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind. Die Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Elementarschichten sind relativ fest, Zweischichttonminerale sind nicht quellfähig. Kationenaustausch ist nur an den Randflächen möglich, die Schichtzwischenräume sind in dieser Hinsicht inaktiv.

Zu den Zweischichttonmineralen zählen Kaolinite und Halloysite. Während bei den Kaoliniten der Basisabstand 0,7 nm beträgt, liegt er bei den Halloysiten durch eine eingelagerte H₂O-Schicht bei 1 nm. Bei beiden Tonmineralen ist das Ausmaß der isomorphen Substitution nur gering.

Bei den Dreischichttonmineralen ist Oktaederschicht von je einer Tetraederschicht umgeben (Elementarschichtfolge T-O-T, T-O-T). Wichtige Dreischichttonminerale sind Illite, Smektiten, Vermikulite und Chlorite.

Bei den Illiten erfolgt der Ladungsausgleich der negativen Oberflächenladung (isomorphe Substitution in der Tetraederschicht) hauptsächlich durch Kalium-Ionen (K-Gehalt: 4-6 %). Der Basisabstand beträgt 0,9 nm. Die relativ hohe Schichtladung der Schichtsilikate, die gute Polarisierbarkeit von K⁺ und die gute Paßform von K⁺ in die O-Sechseringe an der Oberfläche der T-Schichten bewirken einen starken Zusammenhalt der einzelnen Schichtsilikate. Illite sind aus diesem Grund nicht quellfähig, sondern nur in den Randbereichen aufweitbar. Für den Kationenaustausch stehen nur die Kristalloberflächen, Rand- und Bruchflächen zur Verfügung. Bei starkem Kaliumverlust kommt es zur völligen Aufweitung der Silikatschichten, ein Vorgang, der bei gezielter K-Zugabe aber reversibel ist.

Bei den Smektiten ist die Schichtladung wesentlich geringer als bei Illiten. Eine Aufweitung der Zwischenschichträume durch das Einlagern von Wasser ist möglich. Die häufigste Smektitart ist der Mg-reiche Montmorillonit (vorwiegend oktaedrische Ladung). Montmorillonit ist das Hauptmineral der Bentonite. Das Maß der Aufweitung bzw. Quellung bei den Smektiten ist abhängig von den Zwischenschichtkationen. Während Ca und Mg bis zu maximal 4 Wasserschichten anlagern können, weist Na eine stärkere Hydratationsenergie auf. Na-Bentonite können bis zur völligen Aufweitung der Schichtpakete quellen und, je nach Wasserangebot, wieder schrumpfen. Der Vorgang ist aber nur bedingt reversibel, da sich die ursprüngliche Form und Anordnung der Kristalle nur in wenigen Fällen wiedereinstellt (LAGALY, 1988). Das Quellverhalten des Natriumbentonit ist stark vom Elektrolytgehalt der Porenlösung abhängig.

Bei den Vermikuliten liegt zwischen den Elementarschichten (T-O-T) je eine Wasserschicht. Die Wassermoleküle bilden 6 er-Ringe, die untereinander und mit den benachbarten T-Schichten über Wasserstoff-Brücken verbunden sind. Im Zentrum dieser Ringe befinden sich die Kationen zum Ladungsausgleich der Oberflächenladung (häufig K⁺). Der Zwischenschichtabstand der Vermikulite ist nicht sehr variabel, Schichtsilikatpakete sind aber begrenzt aufweitbar.

Chlorite sind Dreischichttonminerale, deren negative Oberflächenladung durch eine vierte, zwischengelagerte Al-, Mg- oder Fe-Hydroxidschicht völlig ausgeglichen wird. Der Schichtzusammenhalt ist gut, Chlorite sind nicht quellfähig und lagern keine Kationen an.

IV.4. CHEMISCHE IMMOBILISIERUNG

Im Zuge eines Kationenaustausches können in der Porenlösung enthaltene Kationen, unter gleichzeitiger Desorption einer äquivalenten Menge anderer Kationen, an die Tonmineraloberfläche gebunden werden. Die Summe der austauschbaren Kationen bildet die Kationenaustauschkapazität (KAK), quantifiziert in [mval/g]. Wegen der Abhängigkeit der KAK vom pH-Wert der Porenlösung ist zu unterscheiden zwischen der potentiellen Kationenaustauschkapazität (bei pH 7-7,5) und der effektiven Kationenaustauschkapazität (beim aktuellen pH-Wert der Bodenlösung).

Bei einer hohen Konzentration einer bestimmten Ionenart in der Porenlösung gegenüber den aktuell adsorbierten Kationen erfolgt der Eintausch relativ leicht.

Bei intensivem Kontakt einer schwermetallhaltigen Lösung mit suspendierten Tonmineralien (Überkopfschüttler, Schütteln von Hand) wurde festgestellt, daß sich Adsorptionsgleichgewichte relativ rasch einstellen (KRUSE, 1993). Bereits nach einer Stunde sind die Ionenaustauschreaktionen weitgehend abgeschlossen.

Über die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen in einer porösen Matrix ist wenig bekannt. Es kann aber angenommen werden, daß sich die Adsorptionsgleichgewichte bei ausreichendem Wassergehalt der Matrix ebenfalls relativ rasch einstellen. Die erforderliche Dauer anderer „Alterungsprozesse“ der Matrix, die zum Schadstoffrückhalt beitragen können (Fällung, Mineralneubildung) ist wahrscheinlich wesentlich größer. Die erforderliche Zeit für immobilisierende Reaktionen ist bei der Immobilisierung mit mineralischen Feinteilen aber nicht so relevant, da sie auch bei sehr langandauernden Reaktionen durch die geringe Durchlässigkeit des Mediums in der Regel gegeben ist. Verzögerte immobilisierende Reaktionen sind vielmehr bei der Beurteilung eines Immobilisierungsverfahrens im Versuchsmaßstab zu berücksichtigen und dürfen nicht vernachlässigt werden.

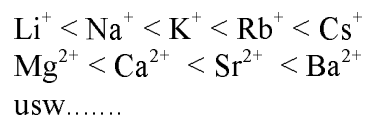
Großen Einfluß auf die Kationenaustauschkapazität einer porösen Matrix nimmt die spezifische Oberfläche der Matrix. Die KAK nimmt mit dem Feinkornanteil und der spezifischen Oberfläche zu. Bei quellfähigen Tonmineralien kommt zur äußeren die innere Oberfläche, wenn nach der Aufweitung der Silikatzwischenschichten auch die Oberflächen der Elementarschichten zugänglich werden.

Tabelle: Spez. Oberfläche und Kationenaustauschkapazität der Tonminerale
(aus SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL, 1992)

Tonmineral	spez. Oberfläche	Kationenaustauschkapazität
	[m ² /g]	[mval/g]
Kaolinite, Halloysite	10-150	0,03-0,15
Illite (Glimmer)	50-200	0,2-0,5
Vermiculite	600-700	1,5-2,0
Smektite	600-800	0,7-1,3
Chlorite	-	0,1-0,4

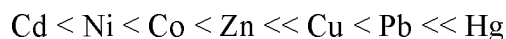
Beim Kationenaustausch konkurrieren Kationen untereinander; einzelne Kationen werden bevorzugt angelagert. Die Eintauschstärke der Kationen ist von verschiedenen Faktoren abhängig.

Innerhalb einer Periode steigt die Eintauschstärke mit der Wertigkeit : $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+} \dots$
Innerhalb einer chemischen Gruppe werden die Kationen mit steigendem Ionenradius bevorzugt adsorbiert (Schulz'sche Regel). Kleine Ionen hydratisieren auf Grund der hohen Ladungsdichte stärker, Ionen werden aber umso stärker an die Tonmineraloberflächen adsorbiert, je dünner die Hydrathüllen sind.



Eine Ausnahme bilden Wasserstoffionen, die z.B. auch gegenüber Ca und Mg bevorzugt adsorbiert werden.

Der lösliche Anteil der Schwermetalle liegt in der (nicht stark sauren) Porenlösung, abhängig vom pH-Wert, hydrolysiert vor ($\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me-OH}^+ + \text{H}^+$). Schwermetalle werden in dieser Ionenform bevorzugt adsorbiert, und zwar in folgender Prioritätenreihung:

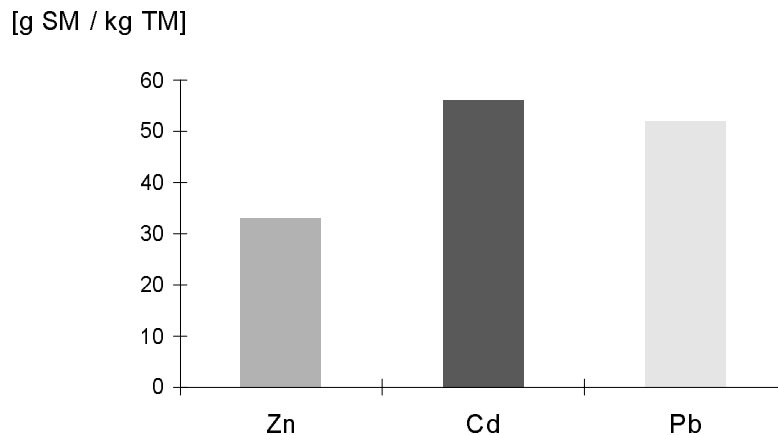


(SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL, 1992). Cadmium, Nickel, Kobalt und Zink werden erst bei relativ hohen pH-Werten spezifisch adsorbiert, Kupfer, Blei und Quecksilber bereits bei deutlich geringeren. Die Bindungsfestigkeit steigt mit der Reihenfolge $\text{Cd} < \text{Co} \approx \text{Zn} \approx \text{Ni} \approx \text{Pb}$ (WEISS, 1988).

Insgesamt bleibt die gesicherte Erkenntnis, daß Schwermetalle fester gebunden werden als Alkali- und Erdalkaliionen. Schwermetalle, die in Anionenkomplexe, z.B. bei Anwesenheit organischer Komplexbildner, eingebunden sind, können jedoch die Tonschicht ungehindert durchwandern (WEISS, 1988). Das Verhalten von Metallen in besonderer Bindungsform und Valenz - z.B. metallisches Al oder Hg - muß von Fall zu Fall untersucht werden.

Quantifiziert man z.B. die Kationenaustauschkapazität von Smektit, indem man die Menge der tatsächlich adsorbierbaren Schwermetalle berechnet, so zeigt sich, daß die festlegbare Menge relativ gering ist. (SM = Schwermetall)

Abbildung: Adsorptionskapazität von Smektit (KAK = 1,0 mval/g) gegenüber versch. Schwermetallen in [g Schwermetall / kg TS Tonmineral]



Der maximale Tonmineralgehalt in einer Mischung ist aus Gründen der Verarbeitbarkeit, Stabilität und auch der Finanzierbarkeit begrenzt. Liegt der Smektitanteil z.B. bei 5 % TS der Gesamtmischung, so verringert sich die adsorbierbare Menge in diesem Fall auf ca. 1,6 g Zn oder 2,8 g Cd oder 2,6 g Pb pro kg TS tonmineralhaltiger Mischung. Dabei handelt es sich um maximale, im Labor bestimmte Austauschkapazitäten.

Die Adsorptionskapazität der Tonmineralien im Rahmen des Kationenaustauschs ist begrenzt und ein reversibler Prozeß.

Bei der Untersuchung von Adsorptionsvorgängen an Medien mit großer Adsorptionskapazität zeigt sich eine charakteristische Reaktionskinetik der Adsorptionsprozesse. Die Adsorption vollzieht sich in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionsschritten.

Der erste Reaktionsschritt benötigt bis zur Einstellung eines Gleichgewichts nur kurze Zeit. Er kann selbst in porösen Medien bei ausreichender Wassersättigung bereits nach ca. 1 Stunde als abgeschlossen betrachtet werden. Dabei vollziehen sich Adsorptionsvorgänge im Zuge des Ionenaustauschs.

Der zweite Reaktionsschritt ist manchmal selbst nach einigen Wochen noch nicht abgeschlossen. Dabei kommt es wahrscheinlich zu chemischen Reaktion an den Teilchenoberflächen, wie Fällungsreaktionen, und zu einer Diffusion der Ionen in das Kristallgitter der Tonmineralien.

Abbildung: Beziehung zwischen der an Goethit (Fe-Oxid des Bodens) sorbierten Schwermetallmenge und der Quadratwurzel der Reaktionszeit (WAGNER, 1992)

einkleben: WAGNER, S.37

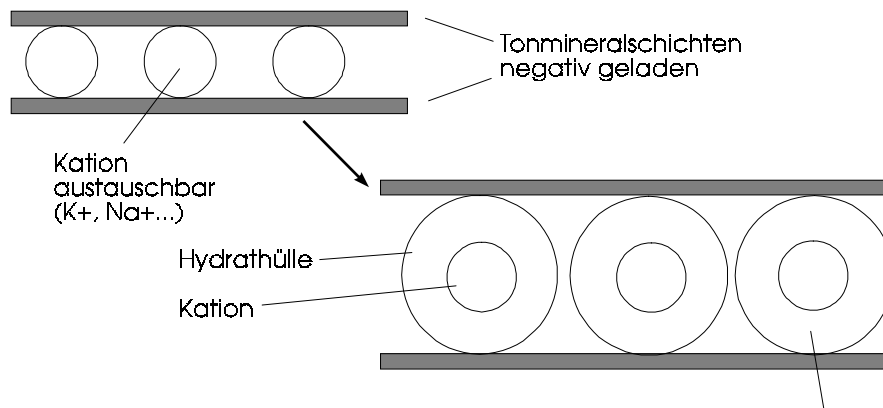
Bei einer gezielten Desorption der adsorbierten Stoffe zeigt sich weiters, daß Ionen, die bei nur kurzer Kontaktzeit adsorbiert werden, praktisch zur Gänze wieder remobilisierbar sind. Bei einer längeren Kontaktzeit zwischen dem Adsorbens und dem Adsorbtiv nimmt der desorbierbare Anteil aber deutlich ab. Bei Adsorption rein durch elektrostatische Kräfte spricht man von unspezifischer Adsorption. Daneben können auch Van der Waalssche oder kovalente Kräfte eine Anlagerung in Form der ladungsunabhängigen, spezifischen Adsorption bewirken. Manche Tonminerale zeigen, unabhängig von der Wertigkeit oder Hydratation der Ionen, eine verstärkte Selektivität z.B. gegenüber K, NH₄-N, Rb oder Cs. Diese Ionen sind gut dehydratisierbar und passen aufgrund ihrer Größe gut in die O-6er-Ringe der T-Schicht. So können sie sich der negativen Ladung des Tonminerals nähern und werden besonders stark gebunden (SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL, 1992). Sind ausreichend K- oder NH₄-N-Ionen adsorbiert, kommt es zu Kontraktionen des Tonminerals und damit zu einem Anstieg der Durchlässigkeit.

Tonminerale können in ihrem Schichtgitter neben anorganischen Kationen auch quartäre organische Ammoniumsalze aufnehmen und fixieren. Die dabei gewählten, langkettigen organischen Moleküle (quartäre Ammoniumsalze) können wiederum organische Schadstoffe anlagern.

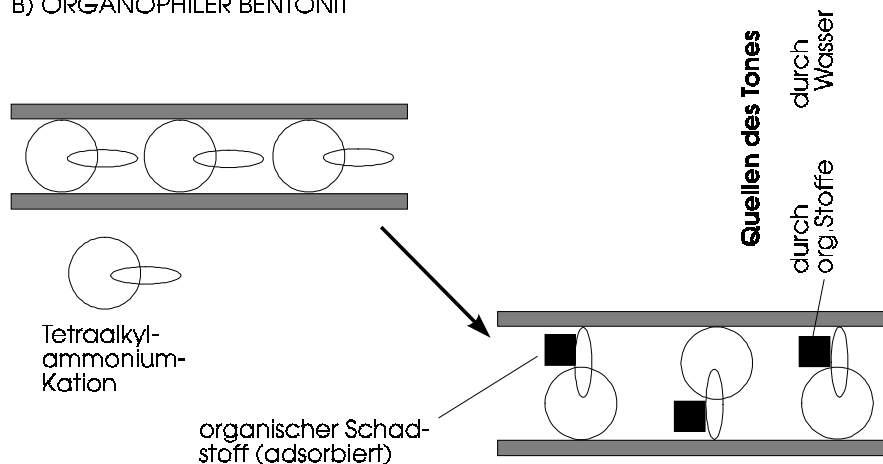
Durch die gezielte Modifikation der Tonminerale kann die Affinität gegenüber organischen Substanzen gesteigert werden. Durch die organischen Kationen, die ihrerseits steile Ionenaustauschisothermen aufweisen, ändern Tonmineraloberflächen ihr Benetzungsverhalten. Sie reagieren organophil und quellen unter Gegenwart vor allem unpolarer organischer Verbindungen (WEISS, 1988). Die Festlegung der organischen Lösungen basiert dabei auf verschiedenen Mechanismen: Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder Van-der-Waals'sche Bindungen.

Abbildung: Einbindung von organischen Schadstoffen in organophile Tonmineralien

A) NATÜRLICHER BENTONIT



B) ORGANOPHILER BENTONIT



STOCKMEYER (1991) untersucht die Adsorption verschiedener organischer Lösungen (0,1 bzw. 1 %) an fünf industriell hergestellten, teil- oder vollorganophilen Bentoniten. Als gezielt adsorbierte Kationen fungieren Dimethyl-Dialkyl-Ammonium- und Alkyl-Benzyl-Dimethyl-Ammonium-Kationen, die zu 50 bzw. 100 % gegen Ca oder Na ausgetauscht wurden. Die Bestimmung der dadurch erzielten Adsorptionskapazität gegenüber organischen Lösungen erfolgt in einer einfachen Perkolationszelle (vgl. PLÜSS) an unverdichteten, lufttrockenen Proben bei mehrmaliger Durchströmung der Probe mit demselben Perkolat und bei ausreichender Kontaktzeit (1 Woche) vor dem Abziehen des Perkolats. Bei einem konstanten Verhältnis Perkolat : Probemenge (80 ml : 10 g Bentonit) ist die Adsorptionskapazität der vollorganophilen Bentonite höher als die der teilorganophilen. Untersucht wurden Phenol, Anilin, Nitroethan, Diethylketon, Maleinsäure und Hexadecylpyridiniumbromid, die Adsorptionskapazität ist abhängig von der Bentonitart und der Lösungskonzentration im Porenwasser und erreicht bis zu 90 %. Die ebenfalls untersuchte Ethoxyessigsäure wird im Vergleich zu den anderen Lösungen am wenigsten aufgenommen (20 - 40 %).

KRUSE (1993) untersucht die simultane Adsorption von Zinkionen und organischen Schadstoffen (Diethylketon, Phenol) an einem montmorillonitreichen und zwei organophilen Tonen. Die Adsorption von Zinkionen wird bei Gegenwart von Diethylketon und Phenol deutlich gesteigert. In der Mischung umgeben sich die Schwermetallionen ähnlich einer Hydratationshülle mit polaren organischen Molekülen, diese metallo-organische Komplexe werden durch Van der Waalsche Kräfte an die organischen Kationen der organophilisierten Tonmineralien angelagert.

Neben den Tonmineraloberflächen sind auch die Kanten der Minerale fähig, Ionen zu adsorbieren. Bei positiver Ladung der Tonmineralkanten (also bei saurer und neutraler Porenlösung) lagern sich mehrwertige Anionen wie Phosphate, Borate oder Arsenate an, wobei insbesondere Phosphate bevorzugt adsorbiert werden (MADSEN, MITCHELL, 1988).

Die Tonmatrix kann auch als Trägersubstanz für Fällungsreagentien bei der Behandlung schwermetallkontaminierter Böden dienen. Eine „in-situ“-Behandlung ist nach Angaben von Vertretern der DCR-Technologie dadurch möglich, daß Fällungsprodukte wie Calciumkarbonat, Calciumphosphat oder Eisensulfid in einer Tonsuspension extrem fein dispergiert werden. Die fein dispergierten Fällungsreagentien können dann „in-situ“ durch sogenannte Umfällung mit Schwermetallverbindungen reagieren (BÖLSING, 1994 a).

IV.5. PHYSIKALISCHE IMMOBILISIERUNG

Der Durchlässigkeitsbeiwert und dessen zeitliche Entwicklung ist der zentrale Parameter zur Beurteilung der physikalischen Immobilisierung beim Abmischen von zu behandelnden Abfallstoffen mit mineralischen Feinteilen.

Dabei hängt der k_f -Wert der tonigen Matrix von mehreren, oft zusammenwirkenden Einflußfaktoren ab (KOMODROMOS, GÖTTNER, 1986):

- Struktur der Probe, d.h. Ausbildung des Mikrogefüges (Porengröße, -verteilung, -form)
- Physikochemische Wechselbeziehungen zwischen der festen und flüssigen Phase (tonmineralogische Zusammensetzung, Porenwasserchemismus, Lösungseffekte, Quellverhalten)
- Versuchstechnik (Meßprinzip, Gerätegenauigkeit, allgemeine Versuchsbedingungen)

Durch reine Tonzugabe zu Abfällen kann die Durchlässigkeit nicht immer im erforderlichen Maß herabgesetzt werden, wenn als Mindestanforderung für die Immobilisierung eine Durchlässigkeit $\leq 10^{-8}$ m/sec anzusehen ist (Entwurf zur österreichischen Deponie-VO).

Bei Rauchgasreinigungsrückständen, deren Partikel zum Großteil (ca. 90 Gew. %) zur Schluffraktion zählen, wurde bei Tonzuschlägen bis zu 40 % nur in Ausnahmefällen eine Durchlässigkeit $< 10^{-8}$ m/sec erreicht (PLÜSS, 1993).

Vielmehr gilt es, die Sieblinie des Gemischs gegebenenfalls gezielt zu modifizieren, und zwar in Anlehnung an die Fuller-Kurve oder die Sieblinie eines „Mineralbetons“.

Bei einer hohen Elektrolytkonzentration des Porenwassers wird die diffuse Doppelschicht (zum Begriff sh. IV.3.) in ihrer Ausdehnung zurückgedrängt, Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Kanten und den Oberflächen der Tonmineralien stellen sich ein. Ein

Kartenhausgefüge mit entsprechendem Porenvolumen bildet sich aus, was sich negativ auf die Dichtungseigenschaften der tonigen Matrix auswirken kann (WEISS, 1988).

Quellfähige Tonminerale lagern im Zuge der Quellung Wasser in den Zwischenschichträumen an und vergrößern dadurch ihr Volumen. Im Zuge der innerkristallinen Quellung hydratisieren die Zwischenschichtkationen. Ihre Hydratationsenergie ist größer als der Zusammenhalt der Schichten, Quelldrücke bis zu 100 N/mm^2 treten auf. Das innerkristallin gebundene Wasser ist weniger beweglich als das Wasser im Porenraum. Durch die „Immobilisierung“ des an die Zwischenschichtkationen angelagerten Wassers kommt es zu einer Herabsetzung der Durchlässigkeit. Das gebundene Wasser ist im Gegensatz zum „freien“ Porenwasser nicht mehr von einer Durchströmung beeinflusst. Für konvektiven Transport und damit für die Durchlässigkeit ist aber das „freie“ Porenwasser verantwortlich.

Bei mineralischen Dichtungsschichten wurden die Wechselwirkungen zwischen der tonigen Matrix und organischen und anorganischen (Sickerwasserinhalts-) Stoffen untersucht. Im Zentrum des Interesses steht dabei der langfristige Einfluß dieser Stoffe auf die Durchlässigkeit der mineralischen Dichtung.

Durch die Anlagerung unterschiedlicher Kationen im Zuge des Kationenaustauschs wird vor allem das Quellverhalten der Tonminerale und damit die Durchlässigkeit des Systems beeinflusst. Hochkonzentrierte Lösungen können auch das Kristallgefüge der Tonminerale angreifen.

Durch die physikalische Immobilisierung = geringe Durchlässigkeit ist zwar der konvektive Transport unterbunden bzw. stark reduziert. In Tonbarrieren wird der Lösungstransport aber, unabhängig vom Durchlässigkeitsbeiwert, weitgehend durch Diffusionsvorgänge bestimmt (GRAY, WEBER, 1984).

WAGNER (1994) beschäftigt sich mit der Migration von Schwermetallionen in natürlichen Tonbarrieren. Anhand eines praktischen Beispiels - es handelt sich um eine Altlast, die sich in einer Tongrube befand - wird dargestellt, daß eine auf Diffusion beruhende Migrationsfront mehrere cm bis dm tief in den Ton eindringen kann. Modellrechnungen und theoretische Betrachtungen bestätigen diesen Sachverhalt; vorausgesetzt, daß eine hohe Schwermetallbelastung vorhanden ist und auch die chemischen Randbedingungen (pH-Wert, geringer Karbonatgehalt...) eine Migration grundsätzlich ermöglichen.

Bei der Immobilisierung mit Tonmineralen ist das Schadstofftransportpotential durch Diffusionsprozesse zu untersuchen und durch Schaffung geeigneter Randbedingungen (z.B. kapillarbrechende Schichten) zu unterbinden.

IV.5.1. WECHSELWIRKUNGEN TONMINERALIEN - ANORGANISCHE CHEMIKALIEN

Laut KOHLER (1984, in HASENPATT 1988) greifen saure Porenwässer vorwiegend die Oktaederschicht an und lösen Al. Bei langer Einwirkung von Säuren kommt es zur Auflösung der Mineralien, dadurch aber gleichzeitig zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und der Austauschkapazität. Verdünnte Säuren haben keine Auswirkung auf die Durchlässigkeit. Stark basische Porenwässer greifen hingegen eher die Tetraederschichten an und lösen Si und Al.

In den Deponien enthaltene Schwermetalle bilden unter Einfluß von saurem Regen mit organischen Abbauprodukten lösliche Komplexe, die als komplexe Kationen aber selbst bei geringen Konzentrationen weitgehend an die Tonmineraloberfläche adsorbiert werden (sh. auch IV.4). Bei Überschreitung eines gewissen Austauschgrades kann das Montmorillonitgitter stark kontrahieren, was vor allem den Austausch dreiwertiger Metallionen betrifft (WEISS, 1988). Calciumbentonit zeigte nach der Behandlung mit einer Eisen- und Aluminiumsalzlösung starke Rißbildung.

ALTHER e.a. (in MADSEN und MITCHELL, 1988) mischen Bentonit mit einer KCl-Lösung in verschieden hoher Konzentration. Der Bentonit zeigt deutliche Rißbildung aufgrund der Kontraktion des Kristallgitters.

HELING und KLAPPERICH (1991) untersuchen die Entwicklung der Durchlässigkeit eines tonigen Bodens und die Auslaugraten tonmineralogischer Hauptkomponenten (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Si) bei einer Durchströmung mit verschiedenen elektrolytischen Permeaten. Der 30 % ige Tonanteil des Bodens setzt sich aus 60 % Wechsellagerungen von Illiten/Smektiten, 30 % Illiten und 10 % Kaoliniten zusammen.

Die Durchlässigkeit für eine 1n-NaCl-Lösung und eine 1n-KCl-Lösung ist im Vergleich zu reinem Wasser nur geringfügig erhöht, bei der Durchströmung mit 1n-NH₄Cl zeigen sich keine Erhöhung der Durchlässigkeit. K und NH₄-N werden rascher gegen Ca und Mg ausgetauscht als Na.

Al-Nitrat Al(NO₃)₃ (0,5n) hat eine ähnliche Austauschcharakteristik und Durchlässigkeit wie NH₄Cl. 0,5n CuSO₄ bewirkt einen geringeren k_f -Wert als die vorgenannten Elektrolyte, Al und Si im Eluat lassen auf eine Auflösung der Tonmineralien schließen.

Bei der Durchströmung mit 0,01n Na-Polymetaphosphat (NaP₂O₇) erreicht die Tonmatrix eine geringere Durchlässigkeit. 1n NaOH und 1n KOH bewirken zwar eine unveränderte Durchlässigkeit, die Analyse der Permeate läßt aber auf eine verstärkte Auflösung der Tonminerale schließen (ansteigende Si- und Al-Konzentrationen).

Die Perkolation von Säuren (1n H₂SO₄, 1n HCl) bewirkt keinen Anstieg der Durchlässigkeit, wohl aber auch Lösungsvorgänge an den Tonmineralien - die Si- und Al-Konzentrationen bleiben nach einem anfänglichen Maximum konstant hoch.

Allgemein wirken Laugen stärker auflösend auf Tonmineralien als Säuren, diese lösen Si stärker als Laugen. Die Durchlässigkeit wird durch die beobachteten Lösungsvorgänge aber kaum beeinflusst. Durch die Lösung der Kieselsäure zu einem Gel erhöht sich die Viskosität der Porenflüssigkeit, sodaß trotz Lösungsvorgängen die Erhöhung der Durchlässigkeit kompensiert wird.

IV.5.2. WECHSELWIRKUNGEN TONMINERALIEN - ORGANISCHE CHEMIKALIEN

Veränderungen der Durchlässigkeit bei Kontakt mit organisch belasteten Sickerwässern hängen stark von der Konzentration der jeweiligen organischen Lösung und vom Versuchsaufbau ab.

MADSEN und MITCHELL (1988) fassen bisherige Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen Sickerwässern und tonigen Dichtungen und deren Auswirkungen auf die Durchlässigkeit mit Schwerpunkt auf organische Chemikalien zusammen. Deren Einfluß hängt primär von den Eigenschaften Wasserlöslichkeit, Dielektrizitätskonstante, Polarität und Konzentration (pur oder verdünnt) ab.

Wasserlösliche Organika bis zu einer Konzentration von 75 - 80 % haben geringen Einfluß auf die Durchlässigkeit. In purer oder hochkonzentrierter Form ist ein Einfluß gegeben, wobei die Ergebnisse stark vom Versuchsansatz abhängen. In Permeametern mit starren Wänden steigt die Durchlässigkeit zum Teil um einige Größenordnungen, was vor allem auf entstandene Randwegigkeiten zurückgeführt wird. In Permeametern mit flexiblen Wänden (Triaxialzellen) steigt die Durchlässigkeit in der Regel nur geringfügig oder sinkt in einzelnen Fällen. Folgt Wasser als Permeat auf die organischen Lösungen, so ist der Einfluß auf die Durchlässigkeit zum Teil reversibel.

In Wasser schlecht lösliche Chemikalien haben bei ihrer Durchströmung geringe Auswirkung auf die Durchlässigkeit des Gefüges. Sie durchwandern in der Regel nur Makroporen und Risse im Gefüge der tonigen Matrix.

Organische Säuren können langfristig die Durchlässigkeit erhöhen, insbesondere dann, wenn die Pufferkapazität durch Karbonate der Matrix aufgebraucht ist.

Reine organische Basen erhöhen die Durchlässigkeit des Gefüges stark, und zwar ungeachtet des Versuchsaufbaus, in verdünnter Form wurde kein Einfluß beobachtet.

HASENPATT (1988) untersucht den Einfluß von Schwermetallverbindungen und organischen Lösungen auf drei Tone (Montmorillonit, Illit und Kaolinit). In einem Batchversuch werden die Tone in den Chemikalienlösungen aufgeschlämmt, wodurch maximale Austauschreaktionen an den Tonmineraloberflächen stattfinden. Der umgewandelte Ton wird mit entsalztem Wasser gewaschen und auf Veränderungen seiner geotechnische Eigenschaften (Basisabstand, Kornverteilung, Durchlässigkeit, Plastizität, Scherfestigkeit) hin untersucht.

Als Chemikalienlösungen werden die Schwermetallkomplexe Kobaltethylendiamin (CoEDA), Thoriumhydroxid, ein Zirkonylkomplex und die organischen Verbindungen Ethendiammonium, Dodecyldiammonium, Octadecylammonium, Melamin, Polyethenimin und Diethylketon eingesetzt. Die positiv geladenen Schwermetallkomplexe werden durch elektrostatische Kräfte angelagert, während bei den organischen Verbindungen neben den elektrostatischen Kräften auch Van-der-Waals'sche Kräfte bei der Einlagerung eine Rolle spielen.

Der Montmorillonit hat zwar die besten Ausgangseigenschaften (geringe Durchlässigkeit, hohe Plastizität, hohe Kationenaustauschkapazität=KAK), durch seine große KAK reagiert er aber am empfindlichsten auf den Einfluß der Chemikalien. Es kommt teilweise zur Kontraktion des Zwischenschichtabstandes, zur Bildung von Aggregaten und damit zu einer Erhöhung der

Durchlässigkeit, zur makroskopischen Rißbildung, zum Verlust der Plastizität und zu einer Veränderung der Scherfestigkeit.

Illit verhält sich unempfindlicher gegenüber dem Chemikalieneinfluß, die beobachteten Veränderungen der geotechnischen Eigenschaften sind wesentlich geringer als beim Montmorillonit.

Kaolinit weist unbehandelt eine relativ geringe KAK und eine erhöhte Durchlässigkeit auf, wobei sich diese Eigenschaften unter dem Einfluß der Chemikalien nur wenig verändern.

Durch die gezielte Auswahl bifunktioneller, zwei- oder mehrfach positiv geladener Gruppen kommt es zu starken Wechselwirkungen zwischen Lösung und Tonmineralien und zu einem „Kollaps“ der Tonmineralstruktur.

Die verwendeten Chemikalienlösungen finden großtechnisch kaum Anwendung und sind im allgemeinen für Deponien und Altlasten nicht relevant. Ähnliche Wechselwirkungen zwischen Huminstoffen und Tonmineralien, die aufgrund ihres langkettigen Aufbaus ähnlich reagieren könnten, wurden in der Natur bisher nicht beobachtet. Das mag an ihrem wesentlich unregelmäßigeren Aufbau und ihren vorwiegend negativ geladenen Molekülgruppen (saure funktionelle Gruppen) liegen.

Die Untersuchungsmethodik (Aufschlämmen des Tons in der Chemikalienlösung, anschließende Verdichten und Bestimmen der geotechnischen Kennwerte) ist weniger auf eine Deponiebasisabdichtung als auf die Immobilisierung mit Tonmineralien übertragbar, da in diesem Fall die Ablagerung ebenfalls nach einer innigen Durchmischung des Abfalls mit der feinkörnigen Matrix erfolgt. Durch das Aufschlämmen des Tonminerals in der betreffenden Chemikalienlösung werden maximale Reaktionen mit den damit verbundenen Veränderungen der Durchlässigkeit, Scherfestigkeit etc. induziert.

IV.6. GEOTECHNISCHE EIGENSCHAFTEN DER IMMOBILISIERTEN MATRIX

BECKEFELD (1990) weist darauf hin, daß für die Herstellung eines homogenen, monolithischen Deponiekörpers eine Art Güteüberwachung durchgeführt werden soll, bei der die Rezeptur, Einbauart und Verdichtung des Immobilisierungs- bzw. Verfestigungsproduktes ständig geprüft wird. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse von Laborversuchen auf den großtechnischen Maßstab ist nur dann gegeben, wenn der gesamte Deponiekörper die im Labor optimierten mechanischen Eigenschaften tatsächlich erreicht und beibehält.

Die Scherfestigkeit als bestimmende Größe für die „Festigkeit“ eines Bodens ist maßgebend für die Stabilität eines Deponiekörpers. Die Scherfestigkeit von Böden mit hohem Tonmineralgehalt ist unter anderem abhängig von der Anisometrie der Tonteilchen und der negativen Ladung der Schichtflächen (der Tonmineralart). Kaolinite weisen eine relativ hohe Scherfestigkeit auf, die auf der „Korn-zu-Korn-Reibung“ der plättchenförmigen Kristalle beruht. Bei Illiten zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Scherfestigkeit von den angelagerten Gegenionen. Werden Ca-Ionen durch die stärker hydratisierbaren Na-Ionen ersetzt, nimmt die Scherfestigkeit durch die Abstoßung der Doppelschichten ab. Die Scherfestigkeit der Montmorillonite nimmt mit steigender Schichtladung und zunehmender Wertigkeit der

Zwischenschichtkationen zu. Im Vergleich zu Kaoliniten und Illiten ist die Scherfestigkeit aber sehr gering (MÜLLER-VONMOOS, LØKEN, 1988).

Die Wahl des Tons beeinflusst die Scherfestigkeit der Mischung stark, wobei bei ein und derselben Tonart die Art der Kationenbelegung Einfluß auf das Scherverhalten hat (Ca-Bentonit - Na-Bentonit).

Ringscherversuche an Rauchgasreinigungsrückständen zeigten aber, daß auch bei einem 30% igen Zuschlag montmorillonitreicher Tone die Festigkeitseigenschaften des Gemischs weiter durch die Hauptkomponente (den Rauchgasreinigungsrückstand) bestimmt sind (PLÜSS, 1993). Es sind weiterhin ausreichend hohe Reibungswinkel vorhanden.

In Oedometern kann das Verformungsverhalten einer Bodenprobe unter verschiedenen, definierten Laststufen untersucht werden. Das Probenmaterial wird bei optimaler Proktordichte in einen Stahlzylinder, der seitliche Verformungen verhindert, eingebaut und stufenweise durch einen Kolben belastet. Lastsetzungs- und Zeitsetzungskurven erlauben eine Abschätzung des Setzungsverhaltens des Deponiekörpers.

Im Zuge der Untersuchung eines Abgasreinigungsproduktes der quasitrockenen Rauchgasreinigung bei MVA wird der Rauchgasreinigungsrückstand QTR (vor und nach einem Waschprozeß - frisch (f) und gewaschen (g)) ohne und mit 20, 30 und 40 % Tonzuschlag in einen Oedometer eingebaut (PLÜSS, 1993). QTR (f) zeigt sowohl unvergütet als mit Tonzumischung anfänglich Hebungen, die erst bei höheren Laststufen in Setzungen übergehen. Bei Montmorillonit sind höhere Laststufen erforderlich (400 kN/m^2) als ohne Tonvergütung und mit Opalinuston-Zuschlag. QTR (g) zeigt keine Hebungen.

Quellhebung des Ton und die Hebung des QTR (f) durch Anhydritquellung können sich nachteilig auf die Stabilität des Deponiekörpers auswirken. Daneben ist durch das vergrößerte Porenvolumen mit einer geringfügig gesteigerten Durchlässigkeit zu rechnen, bis ausreichender Überlagerungsdruck die Hebungen rückgängig macht.

IV.7 UNTERSUCHUNGEN ZUR IMMOBILISIERUNG VON ABFÄLLEN MITTELS EINBINDUNG IN EINE TONIGE MATRIX

IV.7.1 DIAGENETISCHE INERTISIERUNG

Bei der Diagenetischen Inertisierung (Patent Dr. RIEHL-HERWIRSCH) werden Abfallstoffe gemeinsam mit natürlichen mineralischen, silikatisch / karbonatischen Feinteilen abgelagert. Die Feinteile umhüllen bzw. durchsetzen die Abfallstoffe durch eine intensive Durchmischung derart, daß die Mischung nach einer Kompaktierung einen zunächst plastischen, später gesteinsähnlichen („Diagenese“), dichten Ablagerungskörper bilden soll. Die Abfälle werden dadurch dem Zutritt von Niederschlagswässern weitgehend entzogen, diagenetische Verfestigungsprozesse (z.B. Karbonatisierung) ähnlich wie bei der Wiederverfestigung von Sedimenten sollen den Ablagerungskörper geotechnisch und chemisch langfristig stabilisieren.

Als Vorteile gegenüber anderen Immobilisierungs- bzw. Verfestigungsverfahren wird genannt, daß keine aufwendige, spezifische Verfahrensführung erforderlich und der Energieaufwand (siehe auch Abschnitt II.10) gering ist. Als mineralische Feinteile sind natürliche Vorkommen, aber vorzugsweise auch tonmineralreiche Sekundärrohstoffe wie Rückstände aus der

Kieswäsche oder feinteilige Stoffe aus Bauschutt vorgesehen. Zwingende Anforderung an die Feinteile ist, daß sie einer diagenetischen Verfestigung zugänglich sind, ein hoher Anteil an Tonen und Schluffen ist positiv, wird aber nicht als Hauptkriterium angesehen (PATENTSCHRIFT AnmeldeNr. 1341 / 88).

Durch die Mischung der Abfälle mit den Feinteilen entsteht ein Körper mit hoher Plastizität und damit geringer Setzungsempfindlichkeit, der eine geringe Durchlässigkeit aufweist. Einige Tonminerale in den Feinteilen besitzen Adsorptionsfähigkeit gegenüber Schadstoffen, der karbonatische Anteil kann das in Deponien übliche saure Milieu abpuffern, sofern dessen Säureneutralisierungskapazität nicht deutlich überschritten wird.

In einer seit 1992 laufenden Versuchsreihe wird das Verfahren hinsichtlich seiner Eignung für unterschiedliche Abfallarten untersucht. Fünf Abfallarten wurden in charakteristischen Mischungsverhältnissen („optimal“ bezüglich erreichbarer Verdichtung, „fett“, „mager“) und als Reinmaterial in wasser- und gasdichte Großlysometern ($\varnothing$ 0,95 m, h = 2,5 m) eingebaut. Neben Restmüll und vorgerottetem Hausmüll werden ein einige Jahre abgelagertes Altlastenmaterial aus dem Grundwasserschwankungsbereich, ein ausgefauter, kalkstabilisierter Klärschlamm und Filterstäube aus der Rauchgasreinigung einer Sondermüllverbrennung untersucht. Die Abfälle wurden mit einer Mischung aus Kieswaschrückständen (70 %) und natürlichem Ton aus Haag (30 %) abgemischt und in Lysimeter eingebaut. Das Schlammmaterial ist stark karbonathaltig und enthält keine aktiven Tonminerale (wohl aber Illite und Chlorite), der Haager Ton enthält neben Wechsellagerungsmineralen auch einen großen Anteil an Montmorilloniten. Um natürliche Lagerungsbedingungen zu simulieren, wird die Versuchstemperatur um die Großlysimeter konstant auf 10°C gehalten.

Das optimale Mischungsverhältnis orientierte sich anfänglich an praktischen Versuchen zur Einbaubarkeit (Verdichtbarkeit, Befahrbarkeit, Mischbarkeit), nicht aber an Parametern wie Proktordichte oder Proktorwassergehalt. Als Mischaggregat wurde ein Doppelwellenmischer eingesetzt, aufgrund unbefriedigender Erfahrungen wurde auf einen Zwangsmischer mit Vakuumzone aus der Tonindustrie (Ziegelproduktion - gleichzeitige Mischung und Entlüftung) umgestellt. Die Abfälle wurden mit und ohne Tonvergütung mit einem Preßlufthammer verdichtet in die Lysimeter eingebaut. Der Einbau der Mischungen erfolgte ab Dezember 92. Außer den unten angegebenen Mischungen wurden inzwischen zusätzliche Lysimeter beschickt.

Weiters wurden auch Lysimeter im Labormaßstab mit einem Füllvolumen von 2,4 l angesetzt und bei 40°C betrieben. Die Gasmenge und Gaszusammensetzung aus inertisiertem und nicht inertisiertem Restmüll und vorgerottetem Hausmüll wurde regelmäßig registriert.

Tabelle: Übersicht angesetzte Mischungsverhältnisse Großlysimeter 1 bis 5 - Diagenetische Inertisierung (A...Abfall, FT...mineralische Feinteile); geordnet nach absteigendem TOC-Gehalt.

LYSIMETER Nr.	GV %	TOC %	Nr.1		Nr.2		Nr.3		Nr.4		Nr.5	
Mischungsverhältnis Abfall:Feinteile (% TS)			A	FT	A	FT	A	FT	A	FT	A	FT
Restmüll	61,2	41,3	47	53	47	53	55	45	42	58	100	-
vorgerotteter Hausmüll	28,1	20,0	62	38	59	36	73	27	55	45	100	-
Klärschlamm (stabilis.)	34,3	14,1	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
Altlastenmaterial	25,1	10,5	62	38	50	49	-	-	-	-	100	-
Abgasreinigungs- produkt der EBS	ca.7 b)	0,5	25 a)	25 a)	-	-	-	-	-	-	100	-

a) Rest auf 100 %: Kies und Asche.

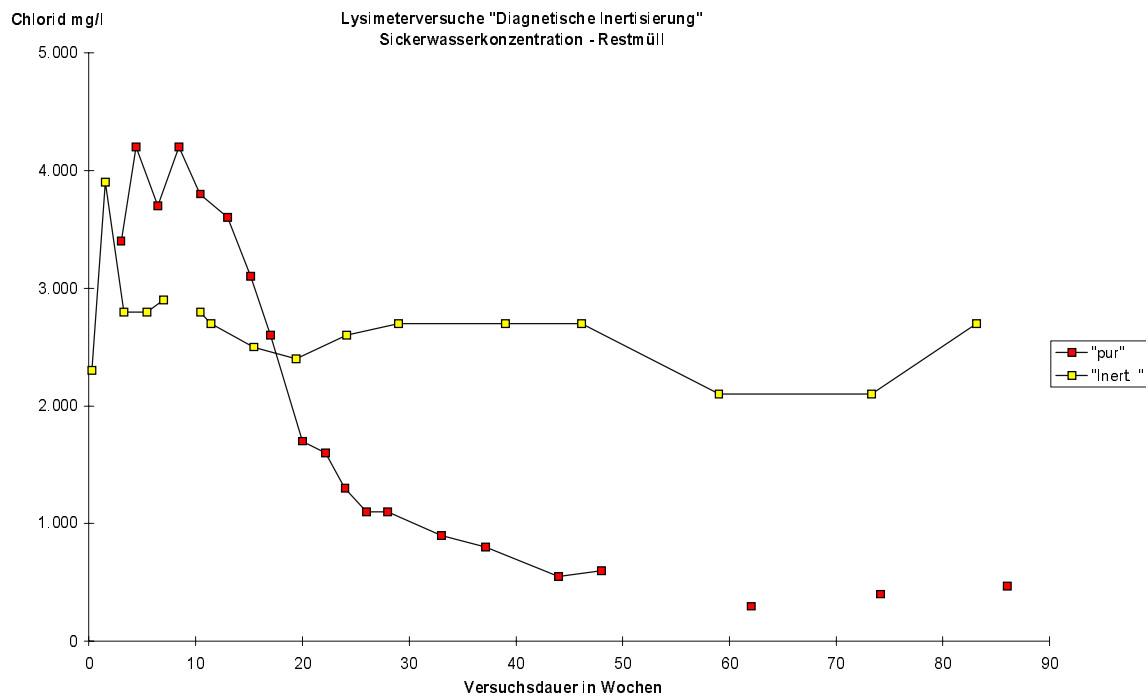
b) Infolge Entwässerung von Gips.

Bei einem wöchentlich korrigierten Einstau von 0,5 m (hydraulischer Gradient $i = 1,26$) mit Wasser werden die gebildeten Sickerwasser- und Gasmengen quantitativ und qualitativ erfaßt und die Setzungen bzw. Hebungen beobachtet. Bei einer Einbaudichte von bis zu $1,75 \text{ t/m}^3$ in den Lysimetern liegt die erreichte Durchlässigkeit der Mischungen Abfallstoff - Feinmaterial um ca. 10^{-10} m/sec . Der Sickerwasseranfall ist stark von der Beimischung des Feinmaterials abhängig, bei vergütetem Material vom Einbauwassergehalt. Wird das Gemisch am feuchten Ast der Proktorkurve eingebaut, bildet sich in der Initialphase verstärkt „Preßwasser“, bei einem Einbau bei Proktorwassergehalt ist der Sickerwasseranfall wesentlich geringer.

Verhalten spontan löslicher Verbindungen bei der „diagenetischen Inertisierung“

Langfristig wird die Auswaschung und Verdünnung spontan löslicher Verbindungen von der Entwicklung der Durchlässigkeit bestimmt werden. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen bleibt zumindest mittelfristig eine sehr geringe Durchlässigkeit erhalten; der Beobachtungszeitraum beträgt derzeit bei einigen Lysimetern bereits über 2 Jahre. Daraus ergibt sich, daß spontan lösliche Verbindungen wesentlich langsamer ausgetragen werden; hohe Anfangsfrachten („wash-off-Effekt“) wie bei nicht inertisierten Abfällen treten nicht auf.

Abbildung: Chlorid-Konzentrationen im Sickerwasser von purem und inertisiertem Restmüll



Eine langanhaltende geringe Durchlässigkeit läßt jedoch nicht den Einschluß von Abfällen mit beliebigem, mobilen Schadstoffpotential zu. Würde man z.B. CKW-hältige Schlämme mit mineralischen Feinteilen abmischen und den natürlichen Bedingungen aussetzen, dann gelangt im Extremfall aufgrund der Persistenz und hohen Mobilität nach und nach die gesamte Schadstoff-Fracht in die Umwelt. Als Maßstab für eine Bewertung des Emissionsverhaltens wären in diesem Fall die kumulierten Frachten und nicht auf Zeitabschnitte bezogenen Frachten heranzuziehen. Dagegen muß bei Neutralsalzen (Na, K, Mg, Ca, Sulfat, Chlorid) auch beachtet werden, ob geogene Stoffflüsse nennenswert verändert werden oder nicht.

Abfälle mit sehr hohem Anteil an spontan löslichen Verbindungen („Salze“) dürften dennoch für eine entsprechende Vorbehandlung ungeeignet sein, da die Gefahr der Ausbildung zusammenhängender Porenräume besteht. Bei Abfällen mit verstärkter Gasbildung und einer damit zwangsweise verbundenen Reaktionswärme besteht weiter die Vermutung, daß nach dem Nachlassen der Gasbildung die durch das Gas gebildeten Poren einen Wasserzutritt zu den Abfallstoffen ermöglicht; weiters könnte eine Schrumpfung durch Abkühlung eintreten.

Abbauvorgänge in „diagenetisch inertisierten“ Abfällen

Die untersuchten Materialien waren unterschiedlich biologisch aktiv. Unter den Versuchsbedingungen von 10°C war der anaerobe Abbau von „diagenetisch inertisiertem“ Altlastenmaterial und Klärschlamm deutlich gehemmt. Auch bei Restmüll, vorgerottetem Hausmüll und beim Abgasreinigungsprodukt konnte durch Zugabe von Ton die Gasproduktionrate vermindert werden, allerdings nicht so deutlich wie bei Altlastenmaterial und Klärschlamm. „Fette“ Mischungen mit hohem Anteil an mineralischen Feinteilen sind in dieser Beziehung wirksamer als „magere“ Mischungen.

Tabelle: Gasproduktion bei 10°C, Großlysimeter zur „Diagenetischen Inertisierung“^{a)}

	Größenordnung der Gasproduktion / Projekt Diagenetische Inertisierung / Lysimeter Katzelsdorf	
	nicht inertisiert	diagenetisch inertisiert
Restmüll	Anfänglich bis über 1000 l/d; dann 1 Jahr 5-10 l/d, dann um 10 l/d	Mehrere Wochen 10-100 l/d dann 0,1-1 l/d (RM1, RM2, RM4) oder um 1-2 l/d (RM 3)
Vorgerotteter Hausmüll	Fallend auf unter 1 l/d, dann steigend auf 5-10 l/d	In ca. 6-10 Monaten ansteigend, dann um 10 l/d (VH1, VH3). Stark wechselnd, meist jedoch weniger als 10 l/d (VH2, VH4). Praktisch null (VH7)
Altlastenmaterial	Anfänglich bis über 1000 l/d, plötzliches Absacken, dann Ansteigen auf 10-100 l/d , nach Monaten Rückgang auf 1-10 l/d	Nur wenige Wochen bis Monate < 1 l/d, dann praktisch null
Klärschlamm	5 Monate lang um 1l/d, dann 0,1 bis 0,5 l/d	Praktisch null
Rauchgasreinigungspod.	Anfänglich 0,1 bis 20 l/d, dann um 1 l/d	Anfänglich 0,1 bis 2 l/d, dann praktisch null

Restmüll erweist sich infolge seiner Zusammensetzung als verhältnismäßig „reaktiv“, d. h. die bei der Ablagerung unbehandelter Abfälle zu erwartenden Gärungs- und Abbauvorgänge können zumindest qualitativ nicht vermieden werden. Auch bei „diagenetisch inerisiertem“ Restmüll wird sowohl im Großlysimeterversuch (10°C) als auch im Inkubationsversuch (40°C) die Entstehung von „saurem“ Sickerwasser beobachtet, d.h. es treten hohe Konzentrationen an Carbonsäuresalzen (Ca-acetat, -propionat, butyrat etc.) auf, die mit einer hohen CSB-, BSB₅- und Ammoniumbelastung des Sickerwassers einhergehen.

Restmüll und vorgerotteter Hausmüll zeigen im Abbauverhalten deutliche Unterschiede; im Inkubationsversuch beträgt der Abbau, bezogen auf TOC-Ausgangsgehalt beim Restmüll ca. 10 %, beim vorgerotteten Hausmüll jedoch nur 1 %. Diese ohnehin schon geringe Gasbildung kann durch Zugabe von ausreichenden Mengen an mineralischen Feinteilen - also durch „fette Mischungen“ nochmals erheblich reduziert werden. Bei Abfällen, die selbst schon einen bedeutenden Feinanteil besitzen - z.B. stabilisierter Klärschlamm und Abgasreinigungsprodukt - tritt dieser Effekt bereits bei „normalen“ Mischungen auf. Die verringerte biologische Aktivität äußert sich auch in den Carbonsäure- und CSB-Konzentrationen der Sickerwässer, z.B. beim Altlastenmaterial („AL“) sehr deutlich.

^{a)} Quelle: ABF-BOKU: 3. Zwischenbericht zum Projekt Diagenetische Inertisierung; in Vorbereitung.

Abbildung: Verlauf der Essigsäure- bzw. Acetatkonzentrationen beim Restmüll

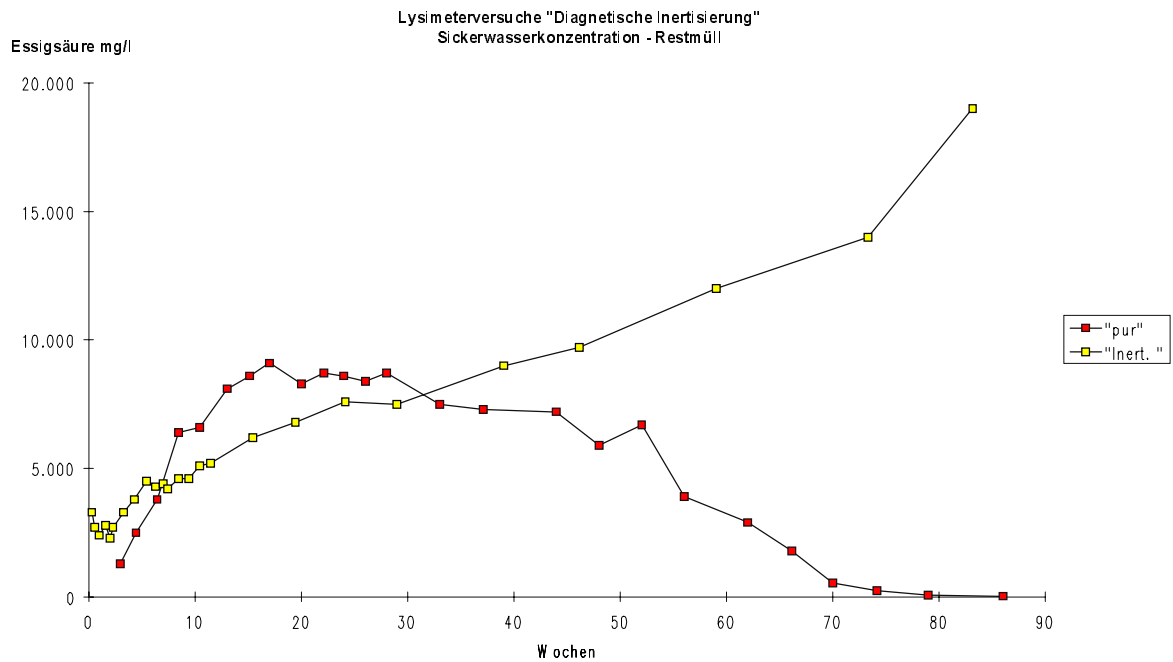
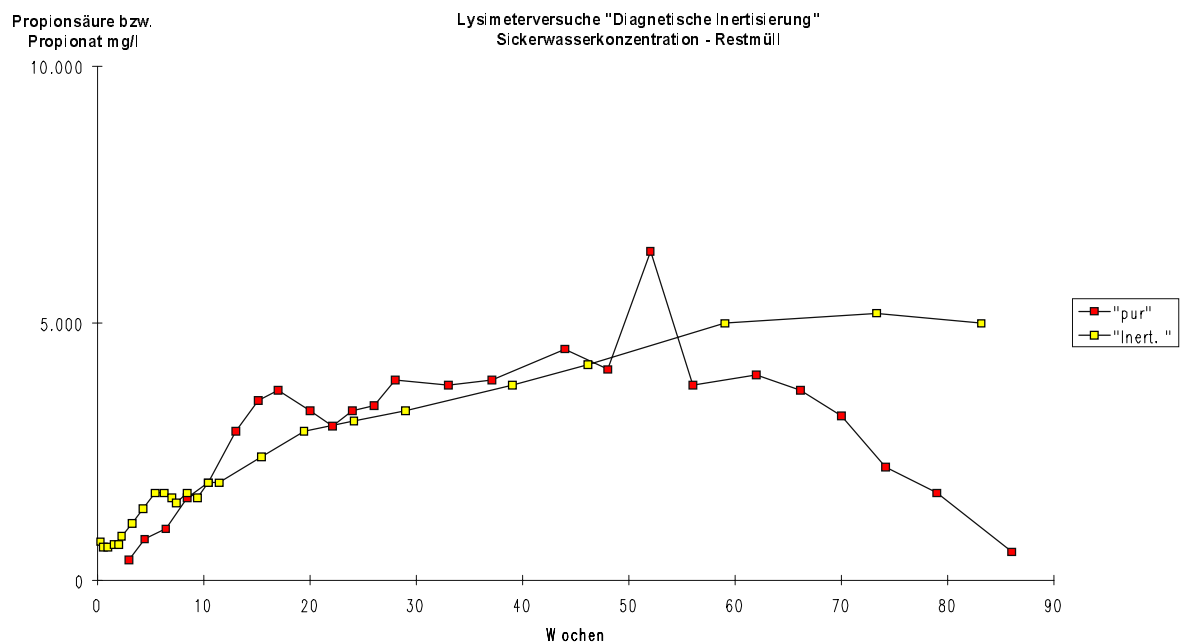
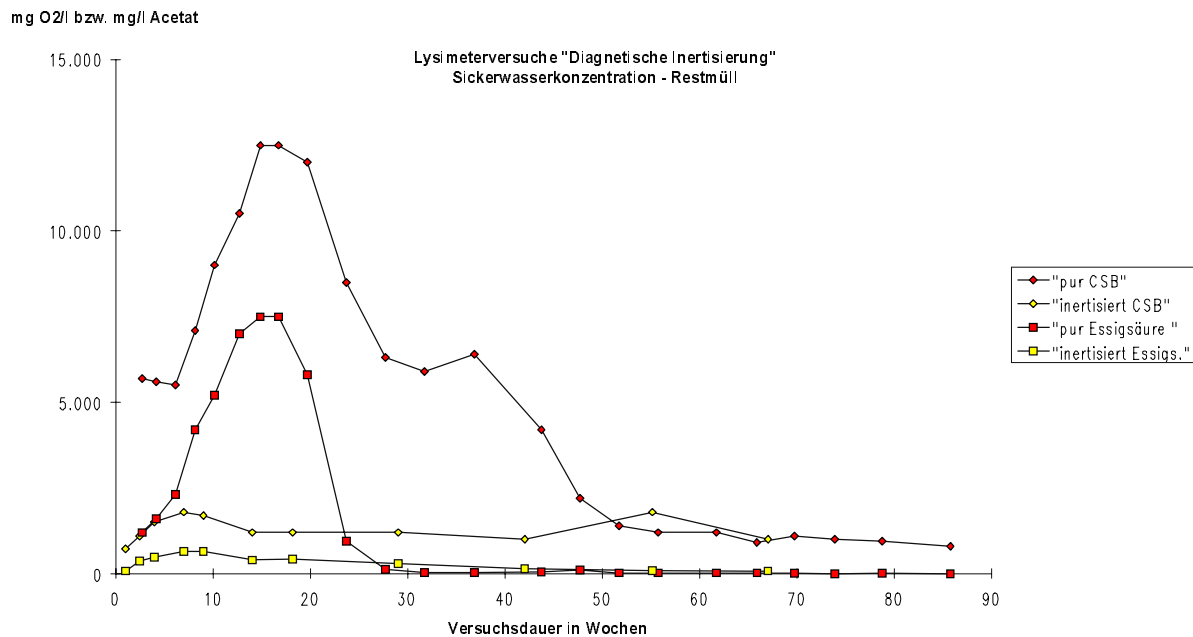


Abbildung: Verlauf der Propionsäure- bzw. Propionatkonzentration beim Restmüll



Als Beispiel wird der Verlauf der dominierenden Carbonsäuren (Essig- und Propionsäure) beim Lysimeter 2, der Altlastenmaterial und mineralische Feinteile im Massenverhältnis = 1:1 enthält, dargestellt.

Abbildung: CSB- und Essigsäurekonzentrationen im Altlastenmaterial pur und diagenetisch inertisiert



Zusammenfassend kann zur Auswirkung der diagenetischen Inertisierung auf biologische Abbauvorgänge ausgesagt werden, daß vor allem bei biologisch vorbehandelten und/oder gealterten Materialien eine wesentliche Verringerung der Stoffwechselaktivität und damit der Gasproduktionsraten erreicht wird.

Verhalten der Schwermetalle: Ein Einfluß der Tonmineralien auf die Mobilität von Schwermetallen ließ sich bei den Versuchen mit dem Altlastenmaterial, vorgerottetem Hausmüll und Abgasreinigungsprodukt beobachten: Hier werden die Zinkionen (und vermutlich auch Cd^{2+}) durch Austauschreaktionen an die Tonmineralien gebunden. Aufgrund der allein durch chemische Gleichgewichte bestimmten Restlöslichkeiten müßten die Zn-Konzentrationen im Sickerwasser um etwa 2 Zehnerpotenzen höher liegen.

Die Anwesenheit von Carbonat wirkt sich günstig auf die Schwermetallemissionen des Deponiekörpers aus; insbesondere trägt das Carbonat zur Immobilisierung von Blei und Cadmium bei. Das Verhalten von Quecksilber im Abgasreinigungsprodukt ist noch näher zu untersuchen; beim unbehandelten Abgasreinigungsprodukt wurden im Sickerwasser (Lysimeter Nr.5) bis zu 0,72 mg/l Hg vorgefunden.

Die Versuchsreihe zur Verifizierung der Diagenetischen Inertisierung ist nicht abgeschlossen. Neben den vorliegenden Ergebnissen werden insbesondere mineralogische Untersuchungen des nach Versuchsende aus den Lysimetern ausgebauten Materials Aufschluß darüber geben, inwieweit mineralogische Neubildungen im Zuge diagenetischer Verfestigungsprozesse stattgefunden haben.

Wenn die Adsorptionskapazität der Tonminerale für unvermeidliche Restlöslichkeiten gezielt ausgeschöpft wird, die Gasproduktion auf ein umweltverträgliches Maß reduziert wird und die geringe Durchlässigkeit langfristig stabil ist, so kann sich das Verfahren für einen Teil anorganischer oder biologisch stabiler (bzw. gealterter) Abfälle als geeignet erweisen. In dieser Richtung (gezielte Untersuchung spezifischer Abfallarten, z.B. Galvanikschlamm, anorganisches Altlastenmaterial etc.) besteht weiterer Untersuchungsbedarf.

IV.7.2 IMMOBILISIERUNG VON RAUCHGASREINIGUNGSRÜCKSTÄNDEN MIT TONMINERALIEN

PLÜSS (1992) untersucht in seiner Dissertation zum einen detailliert die geochemische und mineralogische Zusammensetzung von MVA-Verbrennungsrückständen (Elektrofilterasche, Rauchgasreinigungsrückstände RGR) und deren geotechnische Eigenschaften. Zum anderen prüft er den Einfluß von Tonzugabe auf das Auslaugverhalten der Schwermetalle Zink, Blei und Cadmium und anderer Matrixkomponenten (Ca, Mg, Na, K, Al, Cl).

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung gibt aufgrund der geringen Konzentrationen keinen vollständigen Aufschluß über die vorliegenden Schwermetallphasen. Aus der Röntgenfluoreszenz-Analyse ergeben sich folgende Schwermetallkonzentrationen in den unterschiedlichen Verbrennungsrückständen.

Tabelle: Schwermetallkonzentrationen in [g/kg]

	EFA (f)	EFA+NWR (g)	QTR (f)	QTR (g)	NWR (f)
Zn	24	24	13	16	2,3-2,5
Pb	5,5	5	3,8	2,7	0,8-0,9
Cd	0,2	0,3	0,1	0,2	0,04

EFA ... Elektrofilterasche

NWR ... Rückstand der Naßwaschreinigung

QTR ... Quasitrockenrückstand

(f)... frisch

(g)... gewaschen - Entfernung der löslichen Anteile (vorwiegend Salze, Sulfate)

Der Großteil der in Filterstäuben enthaltenen Schwermetalle liegt in einer Glasmatrix vor. Ihr Verhalten hängt also vom chemisch-physikalischen Verhalten der Matrix ab. Die Matrix weist eine Korngröße von 40 - 150 µm auf. Nicht-matrixgebundene Schwermetalle liegen hauptsächlich als Oxide und Hydroxide bei kleiner Partikelgröße (1 - 10 µm) vor.

Die verwendeten Tone Montigel und Arizona Clay sind montmorillonitreiche Tone (66 bzw. 90 %) mit der entsprechend großen KAK und spezifischen Oberfläche, der Opalinuston enthält neben Wechsellagerungen von Illiten/ Smektiten (20 %) auch Kaolinit, Chlorit und Illit, der Pfungenerton besteht in kleineren Anteilen aus Montmorillonit (10 %), Illit (5-10 %), Chlorit und Kaolinit (je 5 %).

In einer einfach aufgebauten Perkulationszelle wird das mit Tonmineralien abgemischte, unverdichtete Material mit aqu. dest. (pH 6,8) und CO₂-gesättigtem Wasser (pH 4,2) in einem festgesetzten Feststoff / Perkolatverhältnis sieben Mal bei geringem, fallenden Gradienten durchströmt. Bei der ersten Perkolation beträgt das Feststoff/ Perkolatverhältnis 1 : 12,5 (8 g Probe - 100 ml Elutionsmittel), bei allen weiteren Perkolationen 1 : 10 (8 g - 80 ml).

Da der Einbau in die Deponie aber verdichtet erfolgt, werden in der Folge auch Untersuchungen an verdichteten Proben gemacht. Es wird eingeräumt, das durch den Versuchsansatz in der Perkulationszelle „eine maximal erreichbare Oberfläche des RGRR gegeben ist“, also auch mit maximalen Eluatkonzentrationen zu rechnen ist. Parallelversuche zeigen aber, daß der Versuchsansatz gut reproduzierbare Ergebnisse liefert, die angestrebte homogene Durchströmung wird erreicht. Der Versuchsansatz bietet nach Ansicht der Verfasser also nicht so sehr eine Möglichkeit, das Verhalten des Immobilisierungsproduktes in einer Deponie zu untersuchen, aber verschiedene Randbedingungen einer Immobilisierung (Mischungsverhältnisse, Elutionsmittel etc.) in vertretbarer Zeit und mit geringem apparativen Aufwand miteinander zu vergleichen.

Im Detail wird die Elution von Ca, Mg, Na, K, Al, Cl, Zn, Pb und Cd bei folgenden Verhältnissen bzw. Mischungsverhältnissen untersucht:

- Perkolation von QTR (f) und QTR (g) ohne Tonzusatz (Nullversuch)
Konzentrationsverlauf [mg/l] bzw. Summenkurven [mg/g QTR]
Elution mit CO₂ gesättigtem Wasser und aqua dest.
- Perkolation von QTR (f) nach Tonvergütung
Vergleich der 4 Tone (20 % Tonzusatz)
Elution mit aqua dest.
- Perkolation von QTR (f) nach Tonvergütung
Montigel und Opalinuston, 20, 30 und 40 % Tonvergütung
Elution mit aqua dest.

Die Entwicklung der Konzentrationen im Eluat der einzelnen Perkulationszyklen und die Gestalt der Summenkurven der eluierten Frachten zeigen tendenziell, ob die Auswaschung der einzelnen Parameter abklingt oder aber noch nicht abgeschlossen ist. Es soll im folgenden nur auf die Auswaschung der Schwermetalle eingegangen werden.

Die Konzentrationen von Cadmium liegen bei den Versuchen am unvergüteten Material nahe der Nachweisgrenze, sodaß Cd in den weiteren Untersuchungen weggelassen wird.

Bei der Perkolation des unvergüteten Materials mit CO₂-gesättigtem Wasser nimmt die Zink-Konzentration bei QTR (f) während der ersten Perkulationszyklen stetig ab, steigt dann aber durch ein Absinken des pH-Werts wieder an (sh. Abb.4.8). Am Ende des 7. Perkulationszyklus ist in Summe etwa 6 % des ursprünglichen Zinkgehalts der Probe eluiert. Bei QTR (g) beginnt

die Zinkelution erst beim 3. Perkolationszyklus, die Konzentration nimmt aber dann mit jeder Perkolationszyklus zu. Nach der 7. Perkolationszyklus sind ca. 4 % des Ausgangsgehalts eluiert.

Bei QTR (f) eluiert ein Großteil des Bleis bereits beim ersten Perkolationszyklus, die Konzentration nimmt dann stark ab (sh. Abb.4.8). Bei Versuchsende sind ca. 23 % des ursprünglichen Bleigehalts eluiert. QTR (g) zeigt über den gesamten Versuchsverlauf geringe Bleikonzentrationen, in Summe werden nur ca. 0,5 % des Ausgangsgehalts eluiert.

Abbildung: Konzentrationsverlauf von Zn, Pb und Cd im Eluat der Perkolationsversuche im Eluat bei a) QTR (f) und b) QTR (g), Perkolationsversuche mit CO₂-gesättigtem H₂O (PLÜSS, 1993)

Einfügen: PLÜSS S. 87 unten

Beim Waschvorgang des Rauchgasreinigungsrückstandes (Quasitrockenrückstand) werden leichtlösliche Salze und Sulfate extrahiert, gleichzeitig werden die leichtlöslichen Schwermetallverbindungen zum Teil in schwerlösliche Hydroxidverbindungen übergeführt. Das wirkt sich positiv auf die Mobilität der Schwermetalle aus, die Entsorgung der salzhaltigen Abwässer aus dem Waschprozeß ist aber für PLÜSS aufgrund ihrer „Entsorgung durch Verdünnung in einem leistungsstarken Vorfluter (Rhein) nicht gelöst“.

Bei der Perkolationsversuche des unvergüteten, unverdichteten QTR (f) mit destilliertem Wasser (pH = 6,8) verhält sich Blei ähnlich wie bei CO₂-gesättigtem Wasser. Fast der gesamte Anteil des während des Versuchs löslichen Bleis wird bei der 1. Perkolationsversuche ausgewaschen, der Anteil des löslichen am Gesamtbleigehalt liegt bei 18 % (CO₂ gesättigtes Wasser: 24 %).

Durch den konstant hohen pH-Wert im alkalischen Bereich steigt die Zink-Konzentration im Perkolat nicht an, insgesamt werden ca. 7 % des Gesamt-Zn-Gehalts ausgewaschen (CO₂ gesättigtes Wasser: 6 %).

Der pH-Wert des Elutionsmittels hat über die Versuchsdauer also geringen Einfluß auf die Mobilität der Schwermetalle.

Bei der Untersuchung der Auswirkung einer Tonvergütung auf das Auslaugverhalten der Schwermetalle wird in der Folge nur QTR (f) und destilliertes Wasser als Elutionsmittel verwendet. Der Rauchgasreinigungsrückstand wird mit dem Ton homogen vermischt, unverdichtet in die Perkulationszelle eingebaut und mit dem gleichen Feststoff/ Elutionsmittel-Verhältnis 7 x perkoliert. PLÜSS bezieht die Konzentrationen in den Perkolaten auf die ohne Tonzuschlag erreichten Konzentrationen und drückt den durch den Tonzuschlag erreichten Schwermetallrückhalt als „Adsorption“ aus. Somit läßt sich die Adsorption für jeden Perkulationszyklus und eine mittlere Adsorption für alle Zyklen gemeinsam errechnen.

$$A = \frac{\left(\frac{100-Ac}{100} * E_f \right) \cdot E_c}{\left(\frac{100-Ac}{100} * E_f \right)}$$

A ... Adsorption [%]
 E_f ... Eluat Filterasche
 E_c ... Eluat Filterasche/ Tongemisch
 Ac ... Tonzugabe in Gew.%

Alle in den Perkulationsversuchen mit „vergütetem“ RGRR verwendeten Tone adsorbieren Blei und Zink bis zu einem gewissen Grad, das Adsorptionsvermögen der einzelnen Tonarten ist aber unterschiedlich.

Tabelle: mittlere Adsorption der Schwermetalle bei 20 %iger Tonvergütung von QTR (f) und Perkulation mit aqu. dest. in Abhängigkeit von der Tonart

	QTR (f) + 20 % Montigel	QTR (f) + 20 % Opalinuston	QTR (f) + 20 % Arizona Clay	QTR (f) + 20 % Pfungener Ton
Zn	57 %	27 %	48 %	28 %
Pb	94 %	n.u.	33 %	n.u.

Die Tone mit höherer Kationenaustauschkapazität (montmorillonitreiche Tone) adsorbieren Zink nachweisbar besser als Tone mit einer geringeren KAK. Blei wurde vom Opalinuston wesentlich stärker adsorbiert (94 %) als vom ebenfalls montmorillonitreichen Arizona Clay.

Neben der Wahl des Tons hat auch das Ausmaß des Tonzuschlags Einfluß auf das Adsorptionsverhalten des vergüteten Rauchgasreinigungsrückstandes. QTR (f) wurde mit je 20, 30 und 40 % Montigel und Opalinuston vermischt und unverdichtet perkoliert.

Tabelle: mittlere Adsorption von Zn bzw. Adsorption von Pb beim 1. Perkulationszyklus bei Tonvergütung von QTR (f) und Perkulation mit aqu. dest. in Abhängigkeit vom Tonzuschlag

	QTR (f) + Montigel	QTR (f) + Opalinuston
--	--------------------	-----------------------

Tonzuschlag	20 %	30 %	40 %	20 %	30 %	40 %
Zn	57 %	70 %	79 %	30 %	31 %	43 %
Pb	30 %	33 %	64 %	61 %	87 %	85 %

Bei Vergrößerung des Opalinustonzuschlages zeigt sich über alle Perkulationszyklen eine erhöhte Adsorption von Zink und Blei. Beim Opalinustonzuschlag zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit vom Tonzuschlag nur bei der 1. Perkulation, bei den weiteren Perkulationszyklen besteht kein wesentlicher Unterschied mehr.

Zur Bestimmung des Elutionsverhaltens der verdichteten Mischung wird diese bei Proctor-Standarddichte in Oedometerzellen eingebaut. Zur Vergütung wird Opalinuston und Montigel verwendet. Die Probekörper werden bei hohen Gradienten ($i = 50$) durchströmt. Um einen Vergleich mit den Elutionsversuchen an den unverdichteten Mischungen in der Perkulationszelle zu ermöglichen, wird mit dem gleichen Elutionsmittel - Feststoffverhältnis wie in den Perkulationszellen eluiert.

Es wird die Elution von Pb und Zn bei folgenden Mischungsverhältnissen untersucht:

- Perkulation von QTR (f) nach Tonvergütung
- Montigel und Opalinuston, 20 und 30 % Tonvergütung
- Perkulation der verdichteten Mischung mit aqua dest

PLÜSS sieht zwei mögliche Auswirkungen der Verdichtung des Gemischs: durch die Reduktion des Porenvolumens und die herabgesetzte Durchlässigkeit eluieren Schwermetalle weniger oder durch längere Kontaktzeiten der Porenlösung mit den Schwermetallen werden diese hydratisiert und eluieren stärker. Das Rückhaltevermögen der RGRR-Tonmischung wird wieder als Adsorption - bezogen auf den Nullversuch mit der unverdichteten, unvergüteten Mischung - ausgedrückt. Es zeigt sich eine Steigerung des Schwermetallrückhalts durch die Verdichtung.

Tabelle: mittlere Adsorption von Zn und Pb bei Tonvergütung von QTR (f), verdichteter Mischung und Perkulation mit aqu. dest. in Abhängigkeit vom Tonzuschlag (Werte in Klammer: Adsorption der unverdichteten, vergüteten Mischung)

Tonzuschlag	QTR (f) + Montigel		QTR (f) + Opalinuston	
	+ 20 %	+ 30 %	+ 20 %	+ 30 %
Zn	- (57 %)	87 % (70 %)	47 % (30 %)	65 % (31 %)
Pb	67 % (30 %)	85 % (33 %)	52 % (61 %)	60 % (87 %)

Bei den verdichteten Probekörpern wird durch die erhöhte Lagerungsdichte ein größerer Rückhalt erreicht, wobei der Montigel aufgrund seiner größeren Kationenaustauschkapazität ein höheres Adsorptionsvermögen zeigt als der Opalinuston. Lediglich das Adsorptionsvermögen des Opalinuston für Blei im verdichteten Probekörper liegt unter dem der unverdichteten, vergüteten Mischung. Durch die hydraulische Barriere wird kein zusätzlicher Rückhalt, sondern eher das Gegenteil erreicht (laut den Ergebnissen der Perkulationen).

Die Versuche zeigen, daß eine Beimischung von Tonen zu Rauchgasreinigungsrückständen bzw. Filterstaub aus Müllverbrennungsanlagen ein Rückhaltevermögen für Schwermetalle bewirkt. Die Art des beigefügten Tones und die aufgebrachte Verdichtungsenergie beeinflusst die Sickerwasserqualität. Plüss untersucht weiters auch bodenmechanische Parameter der Mischungen QTR-Tone, um Schlüsse auf das Deponieverhalten der immobilisierten Reststoffe ziehen zu können.

Der Proktorwassergehalt hängt neben dem Tonzuschlag vor allem von der Vorbehandlung des RGR ab. Der optimale Wassergehalt (w_{opt}) steigt bei QTR (g) auf 97 % (gegenüber 35 % für QTR (f)). Durch Tonzuschlag kann w_{opt} gesenkt werden, die hohen Wassergehalte haben aber keinen Einfluß auf die Verdichtbarkeit des Gemisches. *„Einzig zwingendes Kriterium für die optimale Verdichtung ist der optimale Wassergehalt der Mischung. ... Es wurde festgestellt, daß Proben auf der nassen Seite des Proktor-Optimums kaum mehr verdichtbar waren.“* Für eine optimale Einstellung des Wassergehalts ist es günstig, den Ton zu trocknen und den Wassergehalt des RGR in seiner Streuung zu kennen. Dadurch ist eine genaue Einstellung des geeigneten Mischungsverhältnisses möglich.

IV.7.3 DEPONIERUNG VON KOHLEASCHE NACH ABMISCHUNG MIT TONMERGELN

SABBAS (1993) untersucht in seiner Diplomarbeit die Möglichkeit der umweltschonenden Lagerung von Braunkohlen - Bett- und -flugasche aus einer Wirbelschichtfeuerung nach Abmischung mit dem geförderten Abraummateri al in einer Mulde des Kohletagebaureviers Oberndorf / Steiermark. Da es sich beim anstehenden Abraummateri al um einen sandigen, stark tonigen Silt mit hohen Tonmineralanteilen und einer errechneten, mittleren Kationenaustauschkapazität von 15-25 mval /100 g handelt, entspricht die Abmischung des *„potentiellen Schadstoffträgers Kohleasche“* einer Immobilisierung mit Tonmineralien.

Die Asche ist relativ durchlässig und kann wegen hoher pH-Werte und nicht vernachlässigbarer Salzbelastung nicht über Grundwasser abgelagert werden. TOC und PAK-Werte werden von SABBAS nicht angegeben.

Es soll an dieser Stelle vor allem auf den Versuchsaufbau und Überlegungen dazu eingegangen werden. Unterschiedliche Mischungsverhältnisse (Asche : Abraum = 1:0, 1:1, ... , 1:81 = natürliches Masseverhältnis Asche : jährlich geförderter Abraum, 0:1) werden in einer Kombination von Batch-Versuchen und Säulen - Perkolationsversuchen untersucht. Die Säulenversuche sind zwar weniger reproduzierbar als die Batch - Elutionsversuche, aber *„sie entsprechen eher den natürlichen Verhältnissen, da sie auf der Diffusion bzw. langsamen, gerichteten Konvektion basieren und eine k_f -Wert bedingte Lösungsmittelzufuhr stattfindet.“* Der Wahl des hydraulischen Gradienten mißt SABBAS insofern Bedeutung zu, da er danach trachtet, mit dem Gradienten im linearen Bereich der Beziehung Gradient - Durchlässigkeitsbeiwert zu liegen, ohne diesen Gradienten mit hohem apparativen Aufwand (Kompressor) herstellen zu müssen. Die Literatur (GÖDECKE 1978, in SABBAS 1993) nennt für Tone als Übergangsgradient den Wert $i_e < 100$, für Schluffe $i_e < 10$. SABBAS setzt für jene Mischungsverhältnisse mit einem Ascheanteil > 30 % einen Gradienten $i = 7,3$ an, für alle größeren Abraumanteile mit einer geringeren Durchlässigkeit $i = 15,6$.

Mischungen aus Abraummateri al und Asche (1:1, 3:1 und sogar 9:1) erreichten bestenfalls Durchlässigkeitsbeiwerte um 10^{-7} m/sec. Eine Durchsickerung des Deponiekörpers wird in diesem Fall kaum verhindert. SABBAS stellte fest, daß das Grobkorn des Abraummateri als

keinen nennenswerten Einfluß auf die Durchlässigkeit des Asche-Abraum-Gemischs hatte. Eine Siebung oder Zerkleinerung sei somit nicht erforderlich.

Die Eluatkonzentrationen des Schüttelversuchs werden mit jenen des Säulenversuchs verglichen, wenn die dem Batchversuch entsprechende Flüssigkeitsmenge (bezogen auf den Feststoff) durch die Probe perkoliert ist. Die Werte für pH, Leitfähigkeit, Ca, Na, K, Mg, Cr, Mn und Al unterscheiden sich nicht tendenziell voneinander, sondern sind bei fast allen Parametern ähnlich. Nur die Mangankonzentration liegt beim Säulenversuch deutlich über der aus dem Batch-Versuch, da sich der niedrigere pH auf die Löslichkeit auswirkt.

IV.7.4 ZEMENT UND TONMINERALE

In Kapitel II.1.4. wurde bereits auf das beschränkte chemische Bindungsvermögen der Zementmatrix bei der Verfestigung hingewiesen. Die Zementmatrix ist demnach allgemein nicht fähig, einwertige Ionen (Kationen und Anionen) und zweiwertige Anionen chemisch zu binden, sondern erreicht deren Rückhalt vielfach allein durch physikalische Immobilisierung. Auch organische Stoffe unterliegen im allgemeinen keiner chemischen Immobilisierung, wie am Beispiel der Phenole und PAK's erläutert wurde, wenn der Zementmatrix keine spezifischen, schadstoffbindenden Zusatzstoffe beigelegt werden.

Die genannten, erforderlichen schadstoffbindenden Zusatzstoffe können Tonminerale sein, die der Matrix zur Ermöglichung oder Steigerung einer chemischen Immobilisierung zugemischt werden. Tonminerale wie Smektite, Illite oder Vermiculite können bei der Verfestigung gemeinsam mit Zement eingesetzt werden, um im Abfall enthaltene einwertige Kationen - z.B. Na^+ - durch Ionenaustausch zu binden. Ein zusätzlicher Immobilisierungseffekt ist bei amphoteren zwei- und mehrwertigen Kationen - z.B. Zink - gegeben. Darüber hinaus gelingt auch die chemische Fixierung organischer Schadstoffe durch geeignete Zusätze bzw. durch chemische Modifikation der Tonminerale (organophilisierte Tonminerale).

Es wurde bereits im Abschnitt II.1.4 angeführt, daß durch den Zusatz von Tonmineralen bei der Verfestigung mit Zement die Auslaugbarkeit von mobilen radioaktiven Substanzen aus dem Verfestigungsprodukt verringert werden kann (FÖRSTER, 1988). Das Ausmaß dieser Verringerung hängt vom Tonmineralzusatz, der Auslaugtemperatur und der Zementart der Bindematrix ab. Der Verkleinerungsfaktor der Auslaugrate für Caesium ^{137}Cs liegt in Abhängigkeit von den genannten Faktoren zwischen 6 und 26, bei einer Zumischung von 7 % Ca-Bentonit zur Zementmatrix. Damit wird durch den Bentonit-Zusatz im Vergleich zu allen anderen Zusatzmitteln (Asbest, Sand, Celite) bei fast allen Untersuchungstemperaturen der größte ^{137}Cs -Rückhalt erreicht.

Der durch die Zugabe des quellfähigen Bentonits vergrößerte W/Z-Wert und die damit verbundene erhöhte Porosität der Matrix wirkt sich demnach nicht negativ auf die Auslaugfähigkeit von Cs-137 aus, wohl aber auf die Mobilität von Sr-90. Die Auslaugraten von Sr-90 können durch die Bentonit-Zugabe nicht verbessert werden. Das durch die Zementhydratation bestimmte chemische Milieu der Bindematrix beeinflusst Löslichkeit und Mobilität der betrachteten Substanzen und beeinflusst damit auch das Ausmaß der Festlegungsmechanismen an den schadstoffbindenden Additiven, den Tonmineralen.

Grundsätzlich werden organische Stoffe in der Zementmatrix kaum durch chemische Bindung und / oder Adsorption festgehalten. Darüber hinaus treten oft Effekte auf die Festigkeitsentwicklung ein, deren Wirkmechanismen schwer zu erklären sind (MONTGOMERY et al., 1991). Die organischen Stoffe wirken dabei zum Teil erstarrungsverzögernd. Die Gegenwart von vielen organischen Stoffen kann sich langfristig auch negativ auf die mechanischen Eigenschaften der Zementmatrix, wie die Druckfestigkeit, auswirken.

Um dennoch organische Schadstoffe in einer Zementmatrix chemisch fixieren zu können, bedient man sich "chemischer Brücken" die zwischen Zement oder in Zement eingebetteten Feststoffen und den Schadstoffen eine Verbindung herstellen können. Das bekannteste Beispiel für eine derartige "chemische Brücke" sind die organophilen Tonminerale. Organische Stoffe im Porenwasser werden dabei chemisch an den Tonmineralen zurückgehalten, während die Tonminerale physikalisch in der Zementmatrix fixiert sind.

Um negative Einflüsse auf den Abbindevorgang bei der Hydratation zu verhindern, können die Abfälle oder Reststoffe zuerst mit den organophilen Tonmineralen abgemischt und durch Adsorption gebunden werden. In einem zweiten Schritt wird erst der Zement und eventuelle Füllstoffe untergemischt. Durch dieses zweistufige Verfahren soll eine negative Auswirkung auf die Mikrostruktur der Bindematrix verhindert werden (MONTGOMERY et al., 1991). Die Eignung dieses zweistufigen Verfahrens wird an drei verschiedenen Schlämmen, zwei Rückständen aus der chemischen Industrie und einem Gemisch aus organischen und anorganischen Komponenten untersucht. Die Zumischung von organophilen Tonmineralen bewirkt den Rückhalt sehr unterschiedlicher organischer Inhaltstoffe. Die Adsorption wird dabei nicht durch die hohen pH-Werte der Zementhydratation gestört.

Bei der "Umhüllung" von Tonmineralen mit einer Zementmatrix ist jedoch zu beachten, daß die Festigkeit der Makrostruktur (=Verfestigungsprodukt) geringer sein kann als die Festigkeit des nicht mit Tonmineralen versetzten Zementsteines. Dieser Effekt ist von der Menge des Tonzusatzes abhängig und kann teilweise auf das Quellen der Tonminerale zurückgeführt werden. Dabei wird das für die Hydratation erforderliche Wasser entzogen, teilweise aber verändert auch das Tonmineral selbst die Zementhydratation.

Die mit speziellen "chemischen Brücken" beladenen Tonminerale können darüber hinaus jeweils nur eine begrenzte Menge organischer Stoffe durch schwache chemische Wechselwirkung (Van-der-Waalsche Kräfte) binden. Wird jedoch die Kapazität der organophilen Tonminerale überschritten, dann ist keine Schadstoffeinbindung mehr gewährleistet. Wenn - wie das z.B. beim Chlorphenol der Fall ist - der Schadstoff oder das organische Stoffgemisch erstarrungsverzögernd wirkt, dann wird bei Überschreiten der Bindekapazität keine normale Zementhydratation eintreten.

IV.8. SCHLUßFOLGERUNGEN FÜR DIE IMMOBILISIERUNG

Der immobilisierende Effekt bei einer Einbindung von Abfällen in eine tonige Matrix beruht einerseits auf den chemischen Wechselwirkungen zwischen den Abfallinhaltsstoffen und der tonigen Matrix - Adsorption durch Kationenaustausch, Fällungsreaktionen u.a.- andererseits auf der geringen Durchlässigkeit der tonigen Matrix.

Zur Immobilisierung mit Tonmineralien liegen bisher wenig Untersuchungen vor. Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen toniger Matrix und Sickerwasserinhaltsstoffen wurden aber in großer Zahl hinsichtlich mineralischer Basisabdichtungen für Deponien gemacht. Sie ermöglichen einerseits Rückschlüsse auf die hydraulische Barrierewirkung eines Immobilisierungsverfahrens bei Gegenwart spezifischer Chemikalien. Andererseits geben sie Aufschluß über mögliche, aussagekräftige Verfahren zur Untersuchung der Immobilisierung mit Tonmineralien.

Im Unterschied zur Immobilisierung von Abfällen durch Einbindung in eine tonige Matrix besteht bei Sickerwässern aus einer Deponie zunächst nur an der äußeren Oberfläche der mineralischen Dichtungsschicht Kontakt zwischen Sickerwasserinhaltsstoffen und der tonmineralhaltigen Matrix. Bei der Immobilisierung kommt es durch die intensive Durchmischung Abfall - Tonmatrix bereits vor der endgültigen Ablagerung zu einem engen, über die tonige Matrix homogen verteilten Kontakt. Um einen optimalen Verdichtungsgrad des Gemisches und damit eine geringe Durchlässigkeit erreichen zu können, erfolgt der Einbau des Gemisches sinnvollerweise bei Proktorwassergehalt. Je Bodenart liegt dieser im allgemeinen im Bereich zwischen 7 % (nicht bindige Böden) und 40 % (bindige Böden), was, bezogen auf das Porenvolumen, einem Sättigungsgrad von 80 - 90 % entspricht.

Bei diesem Wassergehalt gehen Abfallbestandteile in Abhängigkeit vom chemischen Milieu der Matrix in (Poren-) Lösung und bewirken obengenannte Wechselwirkungen, die die physiko-chemischen Verhältnisse (tonmineralogische Zusammensetzung, Quellverhalten etc.) und damit das Mikrogefüge (durchströmbares Porenvolumen, Porengrößenverteilung) beeinflussen.

Treten die zum Teil intensiven Wechselwirkungen bereits im Zuge des Mischvorganges auf, können sie durch Sorgfalt beim Einbau des Gemisches zum Teil wettgemacht werden. Durch Verdichtung beim Einbau ist z.B. das Schließen von Makrorissen möglich. Verzögerte Reaktionen und die das Mikrogefüge betreffenden Mechanismen können aber nicht beeinflusst werden und bestimmen langfristig die Durchlässigkeit der tonigen Matrix.

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß biologische Abbauvorgänge nicht verhindert, sondern nur verzögert werden können. Es erscheint nach Ansicht der Verfasser daher sinnvoll, biologische Abbauprozesse zu intensivieren und gezielt vor die Immobilisierung bzw. Ablagerung vorzuziehen.

IV.8.1 OFFENE FRAGEN

Erfahrungen aus der Anwendung von mineralischen Basisabdichtungen und bisherige Untersuchungen weisen auf eine Eignung des Verfahrens zur Behandlung von vorwiegend mit anorganischen Schadstoffen belasteten Abfällen hin. Derzeit erfolgt die Beurteilung des Langzeitdeponieverhaltens in Form einer komplexen Zusammenschau verschiedener Untersuchungsmethoden (Lysimeter, Perkulations- und Diffusionsversuche, Elution). Neue, einfachere Methoden sind zu entwickeln

Das Anforderungsprofil an (mit mineralischen Feinteilen) immobilisierte Abfälle wäre dahingehend zu modifizieren, daß die derzeit überbewertete einachsiale Druckfestigkeit durch einen der Standsicherheit des Deponiekörpers allgemein gerecht werdenden Parameter ersetzt wird.

Der Einbau des Gemischs bei Proktorwassergehalt bedingt einen hohen Sättigungsgrad (80 - 90 %), Porenwasser als Medium diffundiver Transportprozesse ist also unmittelbar nach Einbau des Gemischs gegeben. Die langfristige Entwicklung des Wassergehalts ist zu klären. Das Ausmaß des diffundiven Transports von Schadstoffen bzw. Maßnahmen zu dessen Unterbindung (kapillarbrechende Schicht) sind zu untersuchen.

Die Immobilisierung von Abfällen mit einem hohen Gehalt an biologisch abbaubaren Substanzen zeigt, daß Abbauvorgänge zwar verzögert, aber nicht verhindert werden können. Das Verhalten geringer Anteile reaktiver, organischer Substanz ist zu klären.

Über die erforderliche Dauer von Adsorptionsvorgängen und anderen immobilisierenden Reaktionen in der porösen Matrix ist derzeit wenig bekannt.

Auf dem Gebiet der modifizierten, z.B. der organophilen Tone bestehen Möglichkeiten und damit Untersuchungsbedarf, das Adsorptionsvermögen der tonigen Matrix für bestimmte organische Stoffgruppen zu steigern.

In Zukunft ist auch verfahrenstechnischen Fragen des Einbaus, wie Frostepfindlichkeit der Matrix, Befahr- und Verdichtbarkeit auch bei größeren Schütthöhen, Standfestigkeit oder Verifikation des Selbstheilungsvermögens größere Aufmerksamkeit zu schenken.

LITERATURLISTE ZUM ABSCHNITT IV

ALTHER G., EVANS J., PANCOSKI S.: Organically modified Clays for Stabilization of Organic Hazardous Wastes; in: Proceedings of the 9th National Conference, The Hazardous Materials Control Research Institute, Nov 1988. Washington D.C.

ANDERSON D., BROWN K., THOMAS J.: Conductivity of Compacted Clay Soils to Water and Organic Liquids, in: Waste Management and Research , 1985, s. 339-349

BECKEFELD P., KNÜPFER J.: Untersuchungen verfestigter Reststoffe aus der Rauchgasreinigung. In: Müll u. Abfall, Beiheft Nr.29, 1990.

BINNER E.: 3. Zwischenbericht zum Projekt „Diagenetische Inertisierung“, Teil B und C; Juli 1994; unveröffentlicht.

BMfUJF: Entwurf zur „Verordnung des Bundesministers für Umwelt, Jugend und Familie über die obertägige Ablagerung von Abfällen (Deponieverordnung)“ vom 10. Jänner 1994

BÖLSING F.(1994 a): DCR-Technologie zur Immobilisierung von Schwermetallen. Anwendung des Verfahrens in RSVG-Chemsafe-Anlagen, 1994.

FÖRSTER H.L.: Beiträge zum chemischen Verhalten von mit Zement konditionierten Radionukliden. Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf, ÖFZS A-0980, Diss., 1988.

HASENPATT R.: Bodenmechanische Veränderungen reiner Tone durch Adsorption chemischer Verbindungen (Batch- und Diffusionsversuche), Mitteilungen des Inst. f. Grundbau und Bodenmechanik Eidgenössische Technische Hochschule Zürich Nr.134, herausgegeben von Prof. H.J.Lang, 1988.

HELING D., KLAPPERICH V.: Die Durchlässigkeit von Sedimentgefügen für anorganische Elektrolytlösungen. In: Mitteilungen des Instituts für Bodenforschung und Baugeologie, Universität für Bodenkultur, Wien 1991.

KOMODROMOS, GÖTTNER: Beeinflussung von Tonen durch Chemikalien. In: Müll und Abfall, 3/86

KRUSE K.: Die Adsorption von Schwermetallionen an verschiedenen Tonen, Mitteilungen des Instituts für Geotechnik, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Band 203, 2/93.

LAGALY G.: Grundzüge des rheologischen Verhaltens wässriger Tonmineralsuspensionen, In: Tonmineralogie und Bodenmechanik, Mitteilungen des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik Eidgenössische Technische Hochschule Zürich Nr. 133, herausgegeben von Prof.H.J.Lang, 1988.

LANDRETH R.E.: Guide to the disposal of chemically stabilized and solidified waste. Im Auftrag der EPA, Interagency Agreement No. EPA-IAG-D4-0569, Cincinnati, Ohio, 1980.

MADSEN F., MITCHELL J.: Chemical Effects on Clay Fabric and Hydraulic Conductivity. In: Swiss Workshop on Land Disposal, March 1988, Gerzensee, Switzerland.

MADSEN F., MÜLLER-VONMOOS M.: Das Quellverhalten von Tonen, In: Tonmineralogie und Bodenmechanik, Mitteilungen des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik Eidgenössische Tech. Hochschule Zürich Nr. 133, herausgegeben von Prof.H.J.Lang, 1988.

MAHLER H.: Dichtungssysteme für die Deponiebasis; In: Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft, Heft 1/2, 1994.

MONTGOMERY D.M., SOLLARS C.J.,PERRY R., TARLING S.E., BARNES P., HENDERSON E.: Treatment of organic-contaminated industrial wastes using cement-based stabilization/solidification - I. Microstructural analysis of cement-organic interactions. Waste Management & Research 9, S.103-111, 1991.

MÜLLER-VONMOOS M., LØKEN T.: Das Scherverhalten der Tone, In: Tonmineralogie und Bodenmechanik, Mitteilungen des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik Eidgenössische Tech. Hochschule Zürich Nr. 133, herausgegeben von Prof.H.J.Lang, 1988.

PATENTSCHRIFT „Verwendung von mineralischen, silikatischen/carbonatischen Feinteilen zur geordneten Ablagerung von Abfallstoffen“; AnmeldeNr. 1341 / 88, Int.Cl. B09B 3/00.

PLÜSS A.: Charakterisierung von Rauchgasreinigungsrückständen aus Müllverbrennungsanlagen und deren Immobilisierung mit Tonmineralien; Mitteilungen des Instituts für Geotechnik Eidgenössische Technische Hochschule Zürich Band 205, 4/93.

SABBAS Th.: Möglichkeiten des potentiellen Schadstoffträgers Kohlenasche durch die Abmischung mit Tonmergeln, Diplomarbeit, Formal- und Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Wien, 1993.

SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL: Lehrbuch der Bodenkunde, F. Enke- Verl., Stuttg. 1992.

STOCKMEYER M.R.: Adsorption an organophilen Tonen. In: Mitteilungen des Instituts für Bodenforschung und Baugeologie, Universität für Bodenkultur, Wien 1991.

WAGNER J.-F.: Labor- und Geländeparameter der Schwermetallmigration in natürlichen Tonbarrieren. Mitteilungen des Institutes für Bodenforschung und Baugeologie der Univ. f.Bodenkultur, Heft 4, Wien, 1994.

WAGNER J.-F.: Verlagerung und Festlegung von Schwermetallen in tonigen Deponieabdichtungen. Ein Vergleich von Labor- und Geländestudien. In: Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe Band 22, Hrsg.: Prof. K.Czurda und Prof. H.Hötzl, 1992

WEISS A.: Über die Abdichtung von Mülldeponien mit Tonen unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses organischer Sickerwässer; In: Tonmineralogie und Bodenmechanik, Mitteilungen des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik Eidgenössische Technische Hochschule Zürich Nr. 133, herausgegeben von Prof.H.J.Lang, 1988.

WIENBERG R., FÖRSTNER U., HIRSCHMANN G.: Zur Verfestigung von Abfällen und den Prüfverfahren für verfestigte Abfälle. In: Behandlung von Sonderabfällen. Hrsg.: Thome-Kozmiensky, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin, 1990.

V. EXTRAKTIONS-, WASCH- UND LAUGUNGSVERFAHREN

Der Abschnitt V ergänzt die anderen Abschnitte dieser Studie, indem Alternativen zur Immobilisierung exemplarisch aufgezeigt werden bzw. indem Waschverfahren dargestellt werden. Wichtige Zusatz-Informationen über Behandlungsmöglichkeiten vor oder anstatt einer Immobilisierung - vor allem für Verbrennungsrückstände - werden dargestellt.

Schadstoffe können aus einer Abfallmatrix entweder in gelöster Form mit einer Wasch-, Laugungs- oder Extraktionslösung abgetrennt werden oder sie befinden sich an der Feinfraktion, sodaß durch einen „Ausspülvorgang“, der die Feinfraktion (Schluff, Ton) von den groben Abfallbestandteilen trennt, von der Hauptmasse separiert werden können. Ausspülvorgänge werden vorwiegend bei der Reinigung kontaminierter Böden und bei der Naßaufbereitung von MVA-Schlacke eingesetzt. Begrifflich sollte klar zwischen Laugung und Extraktion unterschieden werden; ersteres spricht die Verwendung von Lauge (z.B. Natriumhydroxidlösung, Sodalösung) an; Extraktion dagegen ist ein Überbegriff zur Abtrennung/Aufkonzentrierung von Inhaltsstoffen eines Feststoffes oder einer Flüssigkeit, der alle nicht-wässrigen und wässrigen Extraktionsmittel (auch Lauge) mit einschließt. In der Praxis der Erzaufbereitung und -verhüttung spricht man dagegen auch (unrichtigerweise) bei der Verwendung saurer Extraktionsmitteln von Laugung, z.B. Sickerlaugung von Erzhalde.

Die für Abfälle relevanten Extraktionsmethoden gehören im Allgemeinen zur Gruppe der naßchemischen Verfahren, zu der auch die Prozesse Fällung, Zementation, Elektrolyse, Ionenaustausch und Solventextraktion zu zählen sind; d.h. es ist entweder das Extraktionsmittel oder auch der Abfall selbst eine wässrige Lösung. Extraktions- und Laugungsverfahren sind auch oft nur in Kombination mit weiteren naßchemischen Verfahren sinnvoll, da nur in mehrstufigen Prozessen die Vielstoffgemische in Reinstoff-Lösungen oder verwertbare Metalle bzw. Metallverbindungen getrennt werden können. Beispiele dafür sind folgende Verfahrenskombinationen:

Saure Extraktion - Fällung (von Fe-III) - Solventextraktion übriger Metalle
Saure Extraktion - Fällung der gelösten Schwermetallverbindungen - Verwertung
Laugung - Verwertung und Neutralisation der Lauge
Extraktion mit Komplexbildner - Solventextraktion - Elektrolyse

Verfahren zur Extraktion von Metallen sind vor allem aus der Aufbereitung wertvoller Erze bekannt. In Bezug auf eine mögliche Anwendung für die Abfallbehandlung nennen GOCK und KÄHLER (1992) in diesem Zusammenhang folgende Verfahren bzw. Aggregate:

- Die häufig verwendete Rührkesselkaskade. Mehrere Rührkessel werden kaskadenartig hintereinandergeschaltet. Ein Betrieb im Gleich- und Gegenstrom mit oder ohne stufenweise Fest-Flüssig-Trennung ist möglich. Die Extraktionsdauer bei der Rohstoff- und Abfallverarbeitung liegt im Bereich von wenigen Stunden bis zu einigen Tagen.
- „Drucklaugung“ bei Temperaturen über dem Siedepunkt des Lösemittels oder bei der oxidierenden Verarbeitung sulfidischer Erze. Dies bedeutet einen hohen technischen Aufwand, vor allem im Korrosionsschutz der unter Druck befindlichen Anlagenteile.
- „Haufenlaugung“ oder „Sickerlaugung“: Der Rohstoff bzw. Abfall wird zu Haufen bzw. Mieten aufgeschüttet und mit dem Extraktionsmittel berieselt. Bekanntlich können dabei auch biologische, säurebildende Oxidationsvorgänge gezielt genutzt werden; die Extraktionsdauer beträgt dann allerdings Monate bis zu einigen Jahren.

LAHL (1994) berichtet darüber hinaus von einer Art „Riesellaugung“ zur Behandlung und gezielten Alterung von Müllschlacke, die in einem geschlossenen System ausgeführt wird. Außerdem wird in MVA auch die Laugung von Müllschlacke im Schlackenbad praktiziert, wenn der Naßentschlacker ausreichend groß dimensioniert ist. Auch ein Waschen von Verbrennungsrückständen (MVA-Filterstaub) auf einem Vakuum-Bandfilter - bei gleichzeitiger Entwässerung - ist möglich (siehe Abschnitt V.1.1).

Bei wertvollen Rohstoffen, die in einem Erz bzw. Gestein nur in geringer Konzentration vorliegen, kommen teilweise teure, hochspezifische Extraktionslösungen zur Anwendung. Bekannt ist z.B. die Laugung goldhaltiger Erze in cyanidischer Lösung. Die für die Extraktion von Abfallstoffen verfügbaren Extraktionsmittel sind dagegen oft unspezifisch. So werden z.B. durch die Salzsäure-Lösung, die der Abgasreinigung entstammt, aus Flugasche gleichzeitig die Elemente Zink, Kalzium, Magnesium (teilweise), Eisen, Cadmium, Kupfer(teilweise), Nickel(teilweise), Blei(teilweise) Thallium und andere extrahiert. Extraktionsmittel und Lösevermittler, die Metallionen spezifisch binden und/oder extrahieren, sind teuer und teilweise auch toxisch. In diesem Fall sind für die chemischen Hilfsmittel geschlossene Stoffkreisläufe anzustreben, sodaß Aufbereitungsschritte zur Regenerierung des Extraktionsmittels erforderlich sind.

An die Extraktion bzw. den Ausspülvorgang schließt eine Trennung zwischen Feststoff und Flüssigkeit an. Als Trennmethode werden z.B. Zyklone, Schwerkraft-Trennverfahren, Vakuum-Trommelfilter und Vakuum-Bandfilter eingesetzt. Meistens schließt ein Waschprozeß an, bei dem der Feststoff mit unbeladenem Extraktionsmittel (Wasser) nachbehandelt wird. Zur ausreichenden Nachentwässerung sehr feiner Feststoffe werden Kammerfilterpressen oder große Zentrifugen eingesetzt. Auch Kammerfilterpressen können mit Wascheinrichtungen zum Nachwaschen des Filterpresskuchens versehen sein.

V.1 EXTRAKTIONS- UND LAUGUNGSVERFAHREN FÜR RÜCKSTÄNDE AUS DER ABGASREINIGUNG UND SCHWERMETALLANGEREICHETERTE ABFÄLLE

V.1.1 EXTRAKTIONS- UND LAUGUNGSVERFAHREN FÜR ASCHEN AUS DER ABFALLBEHANDLUNG (MVA-FILTERSTÄUBE)

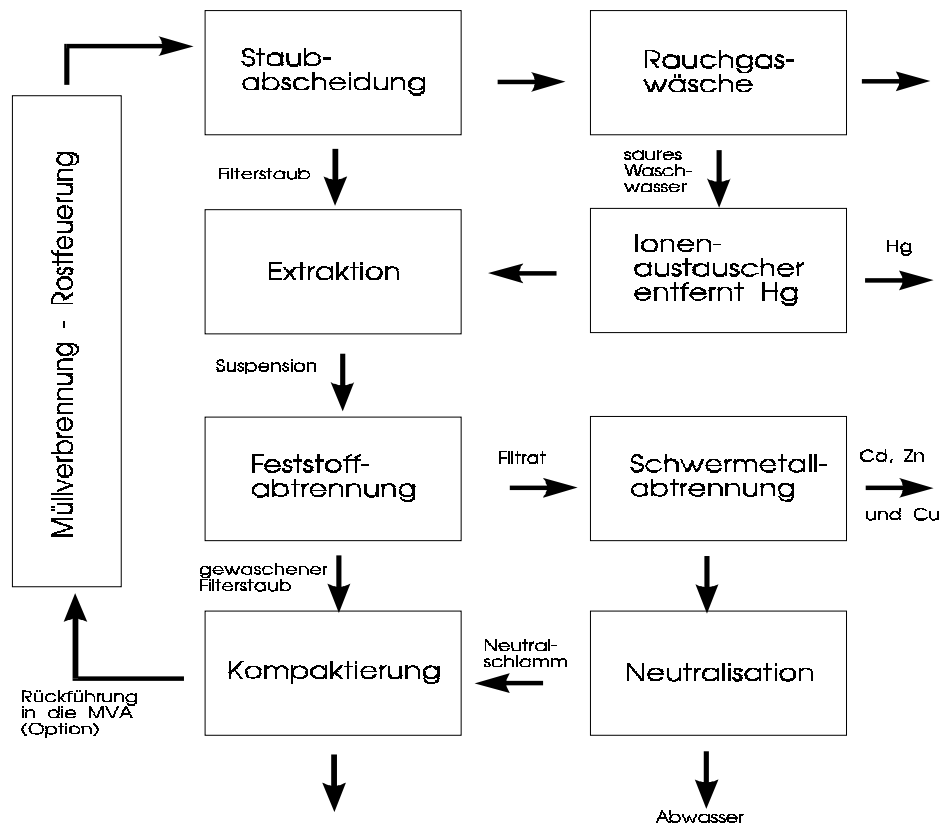
Die Verfahren zur „sauren“ oder „neutralen“ Wäsche von Filterstäuben bereits weitgehend entwickelt bzw. teilweise schon im Einsatz. Neutrale und saure Wäsche verfolgen unterschiedliche Behandlungs-Strategien. Die neutrale Extraktion oder Wäsche von MVA-Filterstäuben wurde als Vorbehandlungsschritt vor der Verfestigung/Immobilisierung konzipiert; eine Verwertung von Stoffinhalten ist nicht beabsichtigt. Die neutrale Schlackenwäsche erreicht eine Abtrennung leicht löslicher Salze. Der wasserlösliche Anteil beträgt bei MVA-Filterstäuben rund 10 %. DIETLER (1990) stellte einen löslichen Anteil von 7 bis 11 % fest. Da die MVA-Filterstäube bei ausreichender Kontaktzeit mit Wasser schwach basisch reagieren - und der Waschprozess somit als „Laugung“ bezeichnet werden kann - treten keine oder nur vernachlässigbar geringe Schwermetallmengen ins Waschwasser über (DIETLER, 1990). Das schwach alkalische Milieu bedingt allerdings auch, daß Spuren schwer abbaubarer, halogener Phenole in das Waschwasser übertreten.

Filterstäube haben gegenüber MVA-Schlacken einen erhöhten Anteil an löslichen Salzen. Der im Auslaugtest lösliche Anteil ist abhängig vom jeweils gewählten Feststoff : Flüssig-Verhältnis; bewegt sich aber fast immer im Bereich zwischen 10 und 15 %. Dieser lösliche Anteil wird primär durch die Feststoffphasen Anhydrit, Gips, Sylvit (KCl) und Halit (NaCl) gebildet. Der Schwefelgehalt beträgt zwischen 2 und 5 %; umgerechnet auf Anhydrit also 8,5 bis 21 %, typische Chlorgehalte sind zwischen 4 und 8 %, dies bedeutet umgerechnet auf NaCl etwa 6,5 bis 13 % Salz. Anhydrit reagiert bei Kontakt mit Wasser zu Gips; letzterer weist bei Raumtemperatur etwa eine Löslichkeit von 2,1 g/l auf. Der Abdampfückstand des Eluates wird primär durch Chlorid, Kalziumsulfat und Gips bestimmt und korreliert im Allgemeinen gut mit dem oben genannten löslichen Anteil.

Neutrale Wäsche: IMRA-Pilotanlage: Eine Pilotanlage zur neutralen Wäsche von Filterstaub und Abgasreinigungsprodukten aus MVA wurde im Rahmen des Projektes „IMRA“ in der Schweiz errichtet und betrieben (IMRA, 1991). Filterstäube und teilweise auch Abgasreinigungsprodukte wurden in einer zweistufigen Rührkesselskaskade extrahiert; der pH-Wert wurde auf pH=9,5 eingestellt. Die abrasive Wirkung der Filterstäube verlangt langsam drehende Rührwerke, die aber dennoch eine intensive Durchmischung gewährleisten sollen. Die mittlere Gesamt-Aufenthaltszeit in den Reaktoren betrug ca. 20 Minuten. Der gewaschene Feststoff wurde über ein Vakuum-Bandfilter abfiltriert und am Bandfilter nachgewaschen.

Saure Wäsche: Pilotanlage, 3R-Prozeß: Zu diesem Verfahren wurde von der Babcock Anlagen AG in Zusammenarbeit mit dem Kernforschungszentrum Karlsruhe an der MVA Oberhausen eine Pilotanlage errichtet, deren Kapazität einem Mülldurchsatz von 2 t/h entspricht. Das Verfahrens-Grundfließbild wird in der folgenden Abbildung dargestellt (nach VEHLow, 1990, VOGG, 1994, geringfügig modifiziert)

3R-Verfahren



Erfahrungen mit dem Betrieb der Pilotanlage: Der Filterstaub der MVA wurde in 2 in Serie geschalteten Rührbehältern bei definierten Anfangs-pH-Werten (um 1,0) und Mischungsverhältnissen mit dem Waschwasser der ersten Abgas-Wäscherstufe extrahiert. Eine Regelung des pH-Wertes wurde als notwendig erachtet, da bei ersten Versuchen das saure Abgas-Waschwasser einen zu hohen Anteil des Filterstaubes in Lösung brachte. Nachdem mit Natronlauge der Anfangs-pH-Wert für jeden Betriebszustand der MVA auf ca. 1,0 angehoben worden war, konnten für leicht mobilisierbare Schwermetallverbindungen eine gute Extraktionsausbeute erzielt werden, ohne daß der Filterstaub zu sehr in seiner Substanz vermindert wurde:

Tabelle: Extraktionsausbeute bei Anfangs-pH-Werten um 1, nach VEHLOW (1990):

Schwermetallverbindungen bzw. Matrix	Extraktionsausbeute in %
Cd-Verbindungen	89 ± 3 % Cd
Zn-Verbindungen	68 ± 4 % Zn
Cu-Verbindungen	18 ± 5 % Cu
Pb-Verbindungen	22 ± 6 % Pb
Matrix (Filterstaub)	22 ± 5 % der Gesamtmasse

Die tabellierten Werte beziehen sich auf ein Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis zwischen 8 und 15; die End-pH-Werte schwankten meist zwischen pH=3 und pH=4. Die End-pH-Werte haben im pH-Bereich unter etwa 3,5 nur einen geringen Einfluß auf die Extraktionsausbeute leicht löslicher Salze und der Elemente Cd und Zn. Cu wird in Abhängigkeit vom pH-Wert beim stark sauren End-pH stärker ausgewaschen.

Im Vergleich zu unbehandelten Filterstäuben weisen die behandelten, säuregewaschenen Filterstäube bei Elution mit Wasser und CO₂ weitaus geringere Auslaugbarkeit auf. Damit wird eine langfristige Sicherheit gegenüber Schwermetallremobilisierung erreicht.

Der langfristig aufgrund saurer Deposition und CO₂-Bildung in Böden zu erwartenden „Versauerung“ des Deponiekörpers kann jedoch auch durch Erhöhung der Säureneutralisierungskapazität entgegengewirkt werden. Dies kann z.B. durch Verfestigung/Immobilisierung mit Zement oder durch Zusatz von MVA-Schlacke bzw. Schlackenfraktionen erreicht werden. Die saure Extraktion/Wäsche von MVA-Filterstaub erscheint daher besonders dann zweckmäßig zu sein, wenn die Extrakte bzw. der aus den Extrakten gewonnene Filterkuchen auch verwertet werden kann.

Bei der sauren Wäsche werden nicht nur Salze und Metallhydroxidphasen gelöst. Die Auflösung gewisser basischer Silikatphasen in der Salzsäure des Wäscherwassers kann nicht vermieden werden. Dabei werden Silikatgele bzw. Kieselsäure gebildet, die schlecht filtrierbar sind und ein ungünstiges Absetzverhalten aufweisen. Für eine hüttentechnische Verarbeitung sind die dann unweigerlich auch in den Metallkonzentraten enthaltenen Silikate jedoch kein technisches Hindernis, wenn nur ein ausreichend geringer Wassergehalt und großer Wertmetallanteil erreicht werden. Bei der Planung der Müllverbrennungsanlage Wels wurde ein derartiges Problem umgangen, indem die Kontaktzeit zwischen Säure und Filterstaub minimiert wurde (siehe weiter unten).

Die Kosten für die saure Extraktion von Flugaschen betragen zwischen 700 und 1300 S/t. Wenn der Extrakt nicht verwertet werden kann, sondern nach Eindampfung untertägig abgelagert wird, entstehen zusätzliche Kosten. Die Extraktion und Eindampfung des Extraktes kostet etwa öS 2.000.- pro t Flugasche (THOME-KOZMIENSKY, 1992).

Saure Wäsche: MR-Verfahren der AE&E, Müllverbrennungsanlage Wels

Aufbauend auf langjährige Forschungs- und Entwicklungsarbeit hat die AUSTRIAN ENERGY & ENVIRONMENT in Wien für die Müllverbrennungsanlage in Wels (Oberösterreich) eine integrierte Rückstandsbehandlung mit saurer Filterstaub-Wäsche geplant. Die Müllverbrennungsanlage und Anlage zur Rückstandsbehandlung ist derzeit in Bau; der Probetrieb soll im August 1995 beginnen.

Ein Verfahrensschema der AE&E-Anlage wird auf der folgenden Seite abgebildet. Der Filterstaub (und die Kesselasche) wird in Wasser suspendiert und auf ein Bandfilter aufgetragen. Direkt am Bandfilter erfolgt dann die saure Wäsche mit dem Abwasser aus der ersten Naß-Reinigungsstufe des Abgases der MVA und - ebenfalls direkt am Bandfilter - eine Nachspülung mit Wasser.

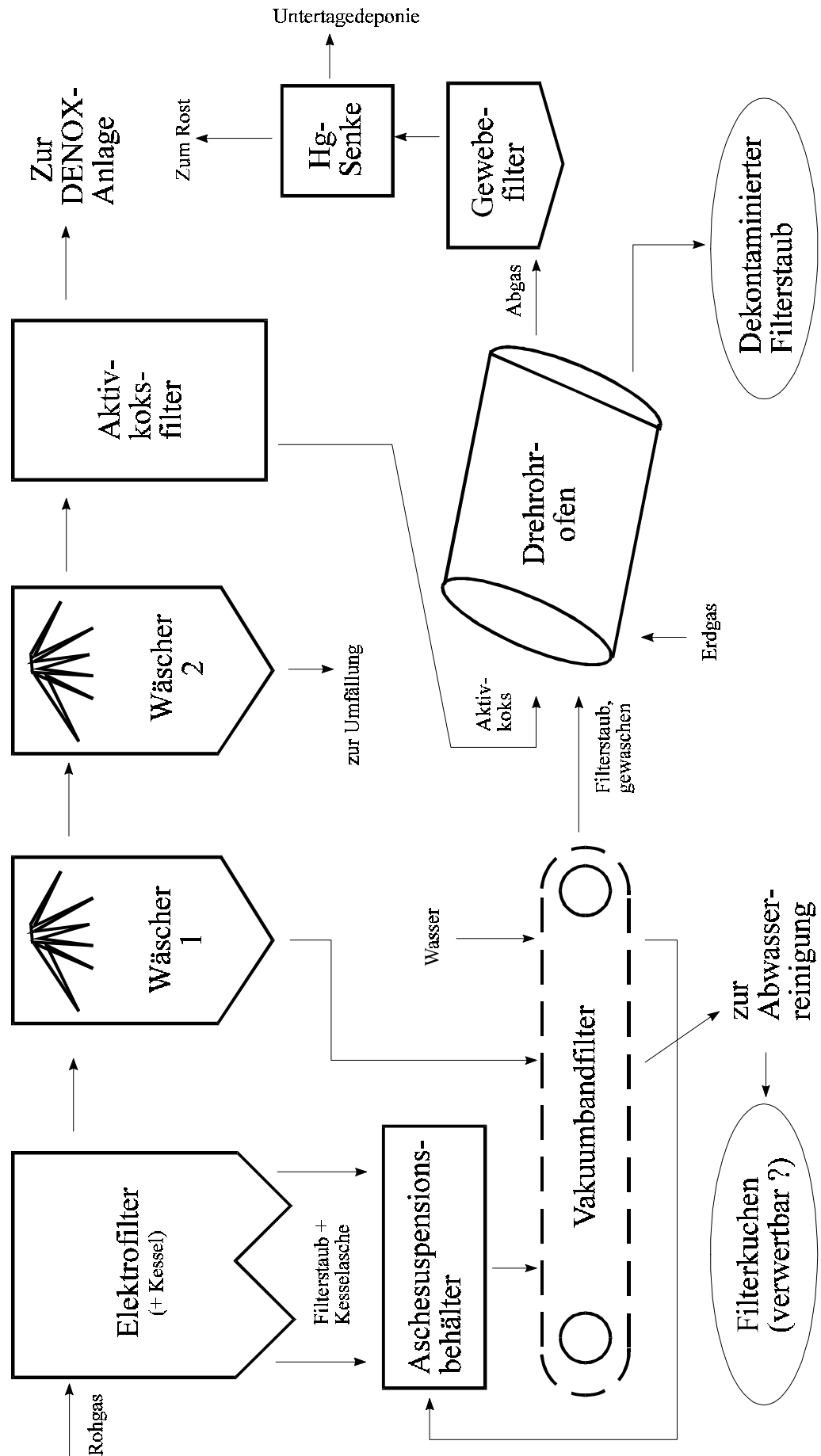
Trotz eher geringer Kontaktzeit werden von den verschiedenen, im Filterstaub enthaltenen Metallverbindungen gerade jene Metallphasen durch die Säure aufgelöst, deren Mobilität im Falle der Ablagerung eher hoch einzustufen ist, also Chloride und einige lösliche Sulfate, Carbonate und Metallhydroxide. Längere Kontaktzeiten würden den Grad der Auswaschung nur geringfügig erhöhen.

Bezogen auf die Metall-Gesamtgehalte werden 80-90 % des Elementes Zink, ca. 50 % des Elementes Cadmium und 10-20 % des Elementes Blei auswaschen. Lösliche Alkali- und Erdalkalisalze werden mit hohem Wirkungsgrad entfernt und in das Abwasser transferiert. Die gelösten Metallverbindungen werden anschließend durch Neutralisation und Fällung/Flockung abgeschieden. Der dabei anfallende Filterkuchen ist insbesondere aufgrund seines hohen Zinkgehaltes potentiell verwertbar; eine Abnahme derzeit aber nicht gesichert.

Für das toxische Element Quecksilber sind die Filterstäube und das Waschwasser aus dem ersten Naßwäscher die wesentlichen Senken bei der Müllverbrennung. Die Verteilung von Hg auf die genannten 2 Stoffströme ist nach den Erfahrungen mit den Wiener Müllverbrennungsanlagen stark abhängig von der Größe und Betriebstemperatur der Elektrofilter. Beim MR-Verfahren werden diese 2 Stoffströme, was das Element Hg anbelangt, wieder vereint: Im Waschwasser gelöstes Hg wird beim Durchströmen des feuchten Filterstaubes am Bandfilter adsorbiert bzw. ausgefällt. Der Filterstaub, der bereits vorher ca. 10 bis 40 ppm Hg enthält, wird dabei zusätzlich mit Hg angereichert. Das MR-Verfahren der AE&E enthält daher eine anschließende thermische Behandlung in einem (im Vergleich zur MVA kleinen) Drehrohrofen. Für die Verdampfung von metallischem Hg und die thermische Zersetzung von Hg-Verbindungen wären bereits ca. 400°C ausreichend; der Drehrohrofen wird aber bei ca. 800°C bis 900°C betrieben, sodaß die im Filterstaub enthaltenen PCDD/F-Isomeren zerstört werden. Dadurch ist es auch möglich, den beladenen Aktivkoks aus der Abgasreinigung im Drehrohrofen zu entsorgen bzw. als Zusatzbrennstoff zu verwerten. Zur Abgasreinigung sind ein Gewebefilter und zwei im Vergleich zum ursprünglichen Aktivkoksfilter kleine Aktivkohlefilter vorgesehen; die Aktivkohlefilter bilden die Hg-Senke des gesamten Systems. Eine untertägige Ablagerung dieser mit Hg stark beladenen Filter ist vorgesehen, wenn Hg nicht kostendeckend regeneriert und verwertet werden kann.

IMMO/ABEE.CDR

MR-VERFAHREN der AE&E / FILTERSTAUB-WÄSCHE / MVA WELS (in Bau)



V.1.2 GIPS AUS DER 2. WÄSCHERSTUFE DER MÜLLVERBRENNUNG

Auch bei dem aus der 2. Wäscherstufe von MVA stammenden Gips kann eine Wäsche bzw. Reinigung sinnvoll sein; entsprechende Verfahren sind in Entwicklung bzw. im Genehmigungsverfahren. Auf Details wird hier nicht näher eingegangen; eine Darstellung der Technologien zur Reinigung oder Aufbereitung von Gips aus Abgasreinigungsanlagen würde den Rahmen der gegenständlichen Studie sprengen.

In Deutschland werden vom Bundesverband der Gips- und Gipsbauplattenindustrie folgende Anforderungen an verwertbaren Gips gestellt:

Qualitätsanforderungen an Gips aus der Abgasentschwefelung	
freie Feuchtigkeit	< 10 %
Gipsgehalt, $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	> 95 % (für verschiedene Anwendungsfälle - z.B. für die Zementherstellung genügen auch > 80 %)
MgO wasserlöslich	< 0,1 %
Chlorid	< 0,01 %
Na_2O	< 0,06 %
Schwefeldioxid aus Kalziumsulfid	< 0,25 % SO_2
pH-Wert	6 bis 9
Farbe	weiß (unabhängig davon können spezifische Farbanforderungen in Abhängigkeit von der Verwendungsart und vom Produkt vorliegen)
Geruch	neutral
toxische Bestandteile	schadlos

Derzeit fehlt eine ausführliche Stoffinventur von MVA-Gips und ein entsprechender Vergleich zu REA-Gips und Naturgipsen. Bei der Verwendung als Baustoff wird primär zu beachten sein, daß es zu keiner Verflüchtigung problematischer Inhaltsstoffe in Innenräume kommen kann. Auch die Verarbeitung und eine später bei der Aufbereitung von Baurestmassen mögliche Zerkleinerung muß schadlos möglich sein. Aufbereitungsversuche mit dem Gips aus der Abgasreinigung der Entsorgungsbetriebe Simmering haben gezeigt, daß nur mit relativ aufwendiger Aufbereitung ein möglicherweise verwertbarer Gips erzeugt werden kann. Als Alternative dazu kann der entwässerte Gips direkt in einer Mono-Kassette oder Monodeponie abgelagert werden.

Wenn der MVA-Gips bei den anderen zu entsorgenden Reststoffen (Schlacke, Asche) verbleibt, dann müssen für deren Behandlung wahrscheinlich sulfatbeständige Zementsorten eingesetzt werden.

Umfällung (MVA Spittelau, Wien):

Von der AE&E wurde für die Behandlung des Waschwassers aus der 2. Wäscherstufe ein Verfahren entwickelt; das Verfahren wird bereits in der Müllverbrennungsanlage „Spittelau“ in

Wien eingesetzt und wird auch in Wels installiert. Kern des Verfahrens ist der „Umfällreaktor“, in dem Kalk zur Regenerierung von Natronlauge eingesetzt wird. Die Natronlauge wird zur Neutralisation bzw. zum Beibehalten des pH-Wertes in der 2. Wäscherstufe benötigt; das Verfahren verringert somit den Chemikalienbedarf bzw. die Kosten für NaOH (nähere Angaben wurden von ZECHNER 1994 publiziert).

V.1.3 EXTRAKTIONS- UND LAUGUNGSVERFAHREN PRIMÄR FÜR GALVANIK- UND METALLHYDROXIDSCHLÄMME (HYDROMETALLURGISCHE TRENNVERFAHREN)

Für schwermetallhaltige Abfälle der Schlüssel Nr. 511 „Galvanikschlämme“ der ÖNORM S 2100 bestehen derzeit in Österreich kaum Entsorgungsmöglichkeiten. Das Umdeklariieren in andere Schlüssel-Nummern zum Zwecke der Ablagerung in Mülldeponien sowie der Export sind langfristig keine verantwortbaren Entsorgungswege. Es wäre hier zu prüfen, ob wirtschaftlich vertretbare Vermeidungsmaßnahmen wie Rückführung von Spülwässern, elektrochemische Reinigung und Verwertung etc. noch intensiviert werden können. Die getrennte, sortenreine Erfassung wertgebender Abwässer - insbesondere von anorganischen Lösungen mit hohem Cu-, Ni- und Zn- Gehalt sollte gefördert werden.

Als Perspektiven für die Entsorgung unvermeidbarer Reststoffmengen in näherer Zukunft bleiben im Wesentlichen die untertägige Ablagerung, die in Abschnitt II beschriebenen Immobilisierungsverfahren und eine (z.B. am Standort Arnoldstein) mögliche hüttentechnisch-hydrometallurgische Aufarbeitung. Für die untertägige Ablagerung wäre ein Standort mit zuverlässigem Ausschluß der Abfälle von der Hydrosphäre zu erschließen.

Für eine hüttentechnisch-hydrometallurgische Aufarbeitung - kombiniert mit der Verwertung blei- und zinkhaltiger Altlastenmaterialien und der Behandlung von Konsumbatterien - liegt derzeit ein Konzept vor (siehe Ende dieses Abschnittes).

Technische Möglichkeiten zur naßchemischen Trennung und Aufarbeitung von Galvanikschlammern wurden teilweise schon vor Jahrzehnten entwickelt; eine großtechnische Umsetzung ist aber bis heute nicht bekannt. Vielfach wurde durch Verfestigung - z.B. mit dem SOLIROC-Verfahren - eine kostengünstigere Entsorgungsmöglichkeit gewählt (z.B. in Italien, Frankreich und einigen amerikanischen Bundesstaaten). Die in den folgenden Tabellen skizzierten Verfahren haben daher eher historische Bedeutung bzw. sind als Denkanstöße für die Behandlung zukünftig anfallender Schwermetall-Konzentrate - z.B. bei „Konversions“-Anlagen - zu verstehen. Eine etwas detailliertere Beschreibung findet man bei DANZER und FÖRSTER (1991).

Erläuterung zu den folgenden Tabellen:

Als Extraktionsmittelsystem wird die Extraktion von Metallen als Organo-Metall-Komplex mit einem mit Wasser nicht mischbarem Lösemittel bezeichnet. Bei definierten pH-Werten und Abwesenheit starker, wasserlöslicher Komplexbildner kann mit einem Extraktionsmittelsystem im Idealfall jeweils ein bestimmtes Metallion selektiv aus der wäßrigen Lösung extrahiert werden.

„L:“ weitere Prozeßschritte für die Lösung bzw. Flüssigphase.

„R:“ weitere Prozeßschritte für den festen bzw. abfiltrierten Reststoff oder

die Zusammensetzung des Rückstandes der Behandlung

„I“ weitere Behandlung eines mit Metallionen beladenen Ionenaustauschers.

„E“ Behandlung beladener organischer Extraktionslösungen.

WARREN-SPRINGS-Verfahren:

A)

Geeignete Abfallkategorien:	Kurze Prozeßbeschreibung:
Metallhydroxidschlämme Schlacken Aschen Metalle, NE-Schrott	Lösen in Schwefelsäure L: Zementation von Cu durch metallisches Eisen L: Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) L: Fällung von Cr(III) und Fe(III) L: Extraktionsmittelsystem für Ni, Zn, Co
Anmerkungen:	

H-MAR-Prozeß:

Geeignete Abfallkategorien:	Kurze Prozeßbeschreibung:
Cu- und Zn-reiche Flugaschen, Galvanikschlämme	Selektive Auflösung in verdünnt. Schwefelsäure L: Extraktionsmittelsystem für Cu / Elektrolyse L: Extraktionsmittelsystem für Zn
Anmerkungen: Mehrere Modifikationen der Extraktion existieren	

Am-MAR-Prozeß

Geeignete Abfallkategorien:	Kurze Prozeßbeschreibung:
Galvanikschlämme, Neutralisationsschlämme	Laugung mit Ammoniumkarbonatlösung R: zweite Laugung mit Schwefelsäure Vereinigung der Lösungen L: Extraktionssystem für Cu L: Extraktionssystem für Ni L: Destillation R: Wiederauflösung, Fällung von Zn als Carbonat
Anmerkungen:	

Goldschmidt-Verfahren

Geeignete Abfallkategorien:	Kurze Prozeßbeschreibung:
Galvanikschlämme	Auflösen in Schwefelsäure R: enthält Gips, Silikate, Fe(III) L: Chlorieren, Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) L: Ionenaustausch für Chromat L: Extraktionssystem für Cu / Elektrolyse L: Extraktionssystem für Zn / Elektrolyse L: Fällung von Aluminiumhydroxid

- A) L: Folgender Verfahrensschritt für die wäßrige (Extraktions)-Lösung
 R: Folgender Verfahrensschritt für den festen bzw. schlammigen Rückstand
 I: Behandlung des beladenen Ionenaustauschers
 E: Behandlung des mit Schwermetall beladenen, organischen Extraktes

	L: Extraktionssystem für Ni
Anmerkungen: Aufarbeitung von Cr kostenintensiv Als erster Verfahrensschritt kann auch der Galvanikschlamm geröstet werden; auch eine Naßoxidation unter Druck mit Sauerstoff wurde erprobt.	

Holländisches THE-Verfahren (Technische Hochschule Eindhoven)

A)

Geeignete Abfallkategorien:	Kurze Prozeßbeschreibung:
Galvanikschlämme, Metallhydroxidschlämme	Auflösen mit Schwefelsäure bei pH=3 (selektiv) L: Extraktionssystem für Cu L: Fällung und Abtrennung von Cr L: Extraktionssystem für Zn L: Extraktionssystem für Ni
Anmerkungen: Cu, Ni und Zn werden aus den organischen Extrakten mit Schwefelsäure rückextrahiert und als Sulfate auskristallisiert.	

TNO-Prozeß

Geeignete Abfallkategorien:	Kurze Prozeßbeschreibung:
Galvanikschlämme, Metallhydroxidschlämme	Auflösen in 6 m Salzsäure L: Extraktionssystem für Fe a) L: Ionenaustausch L: Enthält Ni, Mn und Cr I: Elution mit Salzsäure unterschiedlicher Konzentrationen, Co, Cu, Pb, Zn und Cd werden sukzessive eluiert
Anmerkungen: a) Alternativ dazu: Ionenaustausch	

THE / TNO-Verfahren

Geeignete Abfallkategorien:	Kurze Prozeßbeschreibung:
Galvanikschlämme, Metallhydroxidschlämme	Auflösen in Schwefel- oder Salzsäure L: Extraktionssystem für Fe L: Fällung von Pb als Bleichromat L: Oxidation mit Na-Hypochlorit R: Enthält Mangandioxid L: Extraktionssystem für Cr(VI) L: Extraktionssystem für Cu L: Extraktionssystem simultan für Zn, Cd, Ni u. Co E: Rückextraktion mit Natronlauge L: Ionenaustausch ähnlich wie beim TNO-Prozeß L: Extraktionssystem für Ni
Anmerkungen:	

A) L: Folgender Verfahrensschritt für die wäßrige (Extraktions)-Lösung
 R: Folgender Verfahrensschritt für den festen bzw. schlammigen Rückstand
 I: Behandlung des beladenen Ionenaustauschers
 E: Behandlung des mit Schwermetall beladenen, organischen Extraktes

EPA-Verfahren

A)

Geeignete Abfallkategorien:	Kurze Prozeßbeschreibung:
Galvanikschlämme Metallhydroxidschlämme	Selektive Laugung mit Schwefelsäure L: Fällung von Fe als Kalium-Jarosit a) L: Extraktionssystem für Cu E: Elektrolyse für Cu L: Extraktionssystem für Zn L: Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) durch Chlor L: Fällung von Cr als Bleichromat L: Fällung von Ni
Anmerkungen: a) Nur wenn viel Fe vorhanden ist	

ZVSMM-Verfahren

Geeignete Abfallkategorien:	Kurze Prozeßbeschreibung:
Galvanikschlämme und Metallhydroxidschlämme mit geringen Cr- und Cd- Gehalten	Auflösen in Schwefelsäure L: Extraktionssystem für Cu L: Extraktionssystem für Fe und Zn E: Reextraktion; Trennung Zn-Fe L: Extraktionssystem für Zn L: Extraktionssystem für Ni L: Restmetall-Abtrennung L: Kristallisation von Na-Sulfat (Glaubersalz)
Anmerkungen: Das ZVSMM-Verfahrenskonzept erwartet eine innerbetriebliche Abtrennung von Cd und Cr, sodaß die Chromgehalte der resultierenden Schlämme unter 3 % TS liegen (optimal wären < 0,1 % TS). Cadmium wird in der Galvanotechnik nur in seltenen Ausnahmefällen verwendet; Cd-hältige Galvanikschlämme sind sehr selten anzutreffen.	

Von den genannten Verfahren hat als einziges das ZVSMM-Verfahren das Stadium eines Pilotprojektes erreicht. Die Errichtung einer großtechnischen Anlage ist für die nächsten Jahre geplant. Das Verfahrensfliessbild wird in der folgenden Abbildung dargestellt (SCHODER, 1994).

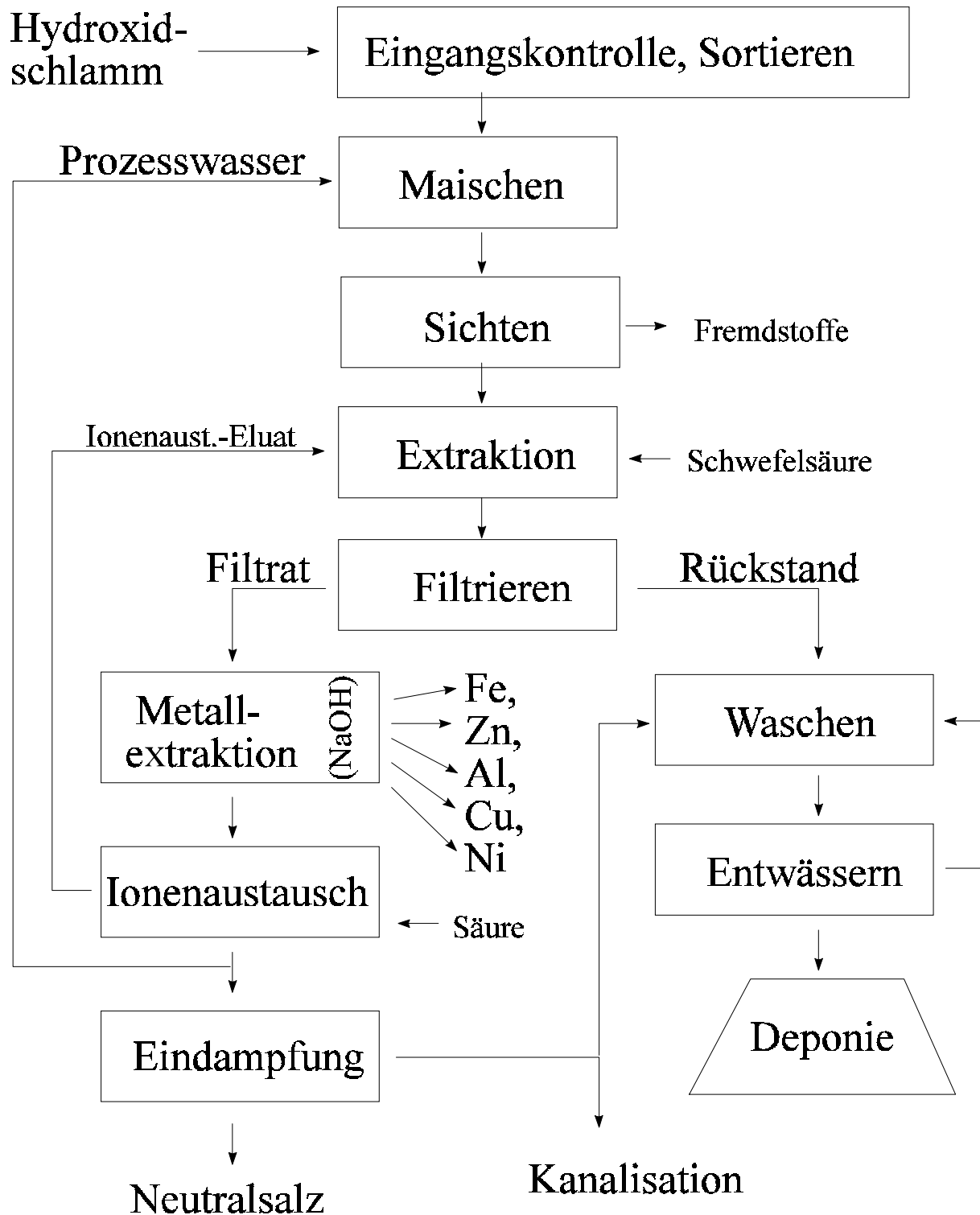
Entscheidend ist, daß die Trennung von Cu, Ni und Zn von den weniger wertvollen Elementen Fe, Al (und teilweise Ca, Mg) durch Laugung mit Natronlauge bzw. in alkalischem Milieu erreicht wird.

Auch das österreichische Forschungszentrum Seibersdorf hat ein Verfahren zur Trennung und Aufbereitung von Galvanikschlamm entwickelt. Das Verfahren sieht als entscheidenden

A) L: Folgender Verfahrensschritt für die wäßrige (Extraktions)-Lösung
 R: Folgender Verfahrensschritt für den festen bzw. schlammigen Rückstand
 I: Behandlung des beladenen Ionenaustauschers
 E: Behandlung des mit Schwermetall beladenen, organischen Extraktes

Verfahrensschritt eine Laugung der Schlämme mit Ammoniak-Lösung vor (DANZER und FÖRSTER,1991).

ZVSMM-VERFAHREN ZUR AUFARBEITUNG VON METALLHYDROXIDSCHLÄMMEN



Hüttentechnische Aufarbeitung

Auch Metallhütten, die aus Erzen Metalle und Metallverbindungen gewinnen oder auf die Aufbereitung von metallreichen Abfällen spezialisiert sind, verwenden hydrometallurgische Trennschritte. Schmelz-, Röst- und Reduktionsöfen, die in diesen Metallhütten vorhanden sind, stellen eine sinnvolle technologische Ergänzung zu hydrometallurgischen Stufen dar. Schlacken und Stäube können, wenn sie noch Metalle in wertbestimmender Konzentration enthalten, hydrometallurgisch aufgearbeitet werden; Filterpreßkuchen aus der Abgas- und Abwasserreinigung können gegebenenfalls getrocknet und damit in Schmelz-, Röst- oder Reduktionsprozessen rückgeführt werden. Ausgeschleust werden muß im Idealfall eine schwermetallarme, „totgefahrene“ Schlacke, die im Wesentlichen aus Erdalkali (Alumo-)-Silikaten besteht.

Primär für die Verhüttung von Erzen und natürlichen Rohstoffen konzipierte Anlagen sind jedoch in vielen Fällen ungeeignet; für spezifische Schadstoffe, wie z.B. Chlorverbindungen und Quecksilber müssen geeignete Schadstoffsinken geschaffen werden.

In Österreich werden metallreiche Rückstände und Abfälle derzeit von folgenden Metallhütten übernommen:

- Die Treibacher Chemische Werke AG, Treibach-Althoven übernimmt z.B. Ni-Katalysatoren und Ni-hältige Rückstände aus der Ölfeuerung.
- Die Montanwerke Brixlegg Ges.m.b.H. übernehmen Cu-Schrott, Cu-reiche Schlacken und sortenreine Cu-Filterpreßkuchen.
- Die Euro-Nova in Arnoldstein (ehem. BBU) übernimmt Blei-Akkumulatoren; ein in Aufbau befindlicher „Recyclingpark“ wird Konsumbatterien, Pb-reiches Altlastenmaterial und andere, Zn- und Pb-reiche Abfälle zur Verwertung bzw. Behandlung übernehmen.

Die Bereitschaft, Metallhydroxid- oder Galvanikschlämme zu übernehmen, ist international gesehen rückläufig. Hütten bzw. Recyclingbetriebe, die noch in größerem Umfang Schlämme übernehmen, sind z.B. (LOHF, persönl. Mitteilung, 1994):

- Die „Berzelius Umwelt Service, B.U.S.“ in Duisburg / D
- Die Siegfried Jacob Metallwerke „SJM“ in Aue bzw. Ennepetal / D
- Die World Resources Company „WRC“ in Virginia / USA

Die Übernahmebedingungen der WRC sind nicht näher bekannt. Für andere Metall-Recyclingbetriebe bzw. Hütten haben FÖRSTER und DANZER (1991) die Möglichkeiten und Grenzen der Verwertung bzw. Behandlung eruiert.

Die in der folgenden Tabelle genannten Werte und Störfaktoren sind nur als ein erster Anhaltspunkt für eine Verwertbarkeit von Metallhydroxidschlämmen anzusehen. Mögliche Emissionen beim Prozeß bzw. bei der Ablagerung der Rückstände aus der hüttentechnischen Verwertung sind im Einzelfall zu ermitteln. Wechselnde Buntmetallpreise lassen derzeit ferner keine Aussagen über künftige Entsorgungskosten und Konkurrenzfähigkeit aus. Grundsätzlich ist jedoch bei den Elementen Zn, Cu, Cr und Ni eine sortenreine Lagerung und Behandlung metallreicher Abwässer anzustreben. Dies erleichtert die Verwertung wesentlich.

Tabelle: Mögliche Verwertung von Metallhydroxidschlamm in Hüttenbetrieben

Betrieb / Standort (Land)	Wertstoff - Metallgehalt	Wassergehalt	Ausschlußkriterien; Störfaktoren	Tolerierbare Bestandteile
Montanwerke / Brixlegg, A	Cu > 15 %, gewünscht > 30 %	< 30 %	Halogen, CN ⁻ , OC, As, Cd, Hg, Be, Tl, Cr	Fe, Ni, Zn, Sn, Pb, Edelmetalle, Ca, Al, Si, Sulfat
Treibacher Chem. Werke / Treibach-Alth./A	Ni > 5 % (Abfall) Ni > 15 % (Verwertung)	< 30 %	As, Cd, Pb, Sb, Sn, Ag, Bi, Hg, Halogen, CN ⁻ , Cr-VI	Cr-III, Zn, Cu, Fe, Co (begrenzt), Ca, Al, Si, S, Na, K
Berzelius Metallhütte, Duisburg / D (jetzt „B.U.S.“)	Zn ab 16 %	wenig, < 10	Cd, Ni, As, Tl, Hg, CN ⁻ , Halogen, Sulfat, Cr	Pb, Cu, Sn, Al, Fe, Mg, Ca, Ba, Si, S, P
Siegfried Jacob Metallwerke „SJM“/ Ennepetal / D	Summe aus Cu, Ni + Zn > 5 % eventuell Sn, Co	< 30 %; stichfest	Halogen, P, As, Cd, Cr	CN ⁻ , S, Fe, Al, Na, K, Ca, Mg, CSB

Wie bereits erwähnt, ist am Standort Arnoldstein auch eine Verwertung bzw. Behandlung von Galvanik- und Metallhydroxidschlamm geplant. Die in dieses Konzept integrierte chemisch-physikalische Behandlung bzw. hydrometallurgische Aufarbeitung ist jedoch derzeit nicht im Detail bekannt. In Bezug auf die Behandlung von Konsumbatterien wurden folgende Verfahren genannt, jedoch nicht weiter präzisiert: (PRINER, 1994).

- Zerkleinerung, Hg-Abscheidung
- „Thermische Trennung“ im Kurztrommelofen (sogenannte Dörschelofen)
- Naßmetallurgische Aufbereitung und Trennung der Metalle durch „saure Laugung“ bzw. „Neutrallaugung“ für die Elektrolyse
- Galvanische Abscheidung der Metalle
- Abwasserbehandlung

Dem Entscheidungsprozeß betreffend der Behandlung von Metallhydroxid- und Galvanikabfällen und anderer, metallhaltiger Abfälle bei der EURO-NOVA bzw. ABRG (ehemals BBU) in Arnoldstein soll hier nicht vorgegriffen werden; die Prozeßbedingungen für die Behandlung in den Dörschelöfen und in der „Naßchemie“ sind nicht im Detail bekannt. Geplant ist die Verwertung und Behandlung von Abfällen folgender Schlüssel-Nummern (Schlüssel-Nummern der Abfälle für die Wirbelschicht-Anlage und Altöl nicht berücksichtigt):

- 311 Ofenausbrüche, Hütten- und Gießereischutt
- 312 Metallabf., Schlacken, Krätzen, Stäube
- 313 Aschen, Schlacken und Stäube aus thermischer Abfallbehandlung/ Feuerungsanlagen
- 314 Sonstige mineralische Abfälle
- 316 Mineralische Schlämme
- 351 Eisen- und Stahlabfälle
- 353 NE-Metallabfälle
- 355 Metallschlämme
- 399 Andere Abf. mineralischen Ursprungs / Abfälle aus Veredelungsprodukten
- 511 Galvanikschlämme
- 513 Sonstige Oxide und Hydroxide
- 515 Salzabfälle
- 571 Ausgehärtete Kunststoffabfälle
- 595 Katalysatoren
- 941 Schlämme aus der Wasseraufbereitung

Quelle: Informationsschrift der ABRG Abfallbehandlungs- und Recycling GmbH., 1994.

Weiters ist eine Verfestigung von Abfällen mit Zement geplant. Vorschläge für eine Immobilisierung der Rückstände und Altlastenmaterialien mit tonmineralhaltigen Feinteilen (siehe auch Abschnitt IV) wurden von unserem Institut (LECHNER, MOSTBAUER und ZIEGLER, unveröffentlicht) sowie von G.RIEHL-HERWISCH und W.VORTISCH vorgelegt. Die unserem Institut zugänglichen Informationen über das Sanierungs- und Behandlungskonzept „Arnoldstein“ erlauben derzeit keine Bewertung der Möglichkeiten und Grenzen der geplanten Anlagen.

V.2 WASCH- UND LAUGUNGSVERFAHREN ZUR VORBEHANDLUNG VON MÜLLSCHLACKE VOR DEREN VERWERTUNG ODER ABLAGERUNG

V.2.1 SCHLACKEN-AUFBEREITUNG

MVA-Schlacke aus Rostfeuerungsanlagen ist bekanntlich ein ziemlich inhomogenes Gemisch aus Unverbranntem (ca. 1-5%), Metallen (ca. 5-10%) und Mineralstoffen (ca. 80-90%). Dennoch kann aus diesem inhomogenen Gemisch ein als Baustoff verwertbares Granulat in relativ einfacher und kostengünstiger Weise gewonnen werden. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß die mineralischen Hauptbestandteile wie Beton, Gips, Keramik, Porzellan und Sinterschlacke in der MVA-Schlacke dominieren; die Schlacke weist daher im Mittel geringe Anreicherungsfaktoren gegenüber der Erdkruste auf (REIMANN, 1994). Organische Schadstoffe sind praktisch nicht vorhanden bzw. diese werden mit dem Unverbrannten in der Schlackenaufbereitung abgetrennt.

Die Erfahrungen aus der Schlackenaufbereitung und -verwertung sind - auch wenn es sich um Verfahren handelt, die keinen Waschprozeß beinhalten - als Alternativen für die Immobilisierung von Interesse. In Deutschland wurden z.B. 1991 ca. 60 % der Schlacken-Gesamtmasse aufbereitet (KRASS u. RADENBERG, 1994). 30 von 46 MVA-Anlagen schicken ihre Schlacke zu zentralen Verwertungsanlagen (z.B. Krefeld, Hagen) bzw. verwerten selbst. Der Großteil der aufbereiteten Schlacke wird im Straßen- und Wegebau in ungebundener Form eingesetzt. Die Aufbereitungsschritte bzw. -technologien sind gewöhnlich folgende (DEMMICH, 1994; SCHOPPEMEIER, 1994, REGLER, 1994):

- Zwischenlagerung der nassen Schlacke für mehrere Wochen
- mechanische Aufbereitung: Sieben, elektromagnetische Metallabscheidung
- Waschen, falls erforderlich

Als „Überkorn“ wird in der Literatur meistens eine Fraktion > 32 oder > 45 mm bezeichnet; diese ist nicht verwertbar, weil sie einen relativ hohen Anteil an Unverbranntem enthält. Der MVA-Schrott kann in Stahlwerken verwertet werden, wegen der Wertminderung durch anhaftende Schlacke ist dafür jedoch oft noch eine Aufbereitung in Shredderanlagen oder Schrottmöhlen angebracht.

Die Fraktionen 0-16 mm oder 0-32 mm oder 0-45 mm sind bei günstigen wirtschaftlichen Rahmenbedingungen als Baustoff verwertbar. Normen bzw. Richtlinien für die Verwertung im Bauwesen, die die Anwendungsbereiche und Abfallqualitäten festlegen, wie z.B. die Richtlinie des Landes Nordrhein-Westfalen (GEISSDÖRFER, 1992), erleichtern die Verwertung. In Deutschland wurde als Kriterium unter anderem von der LAGA (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall) ein TOC-Richtwert von 1 % für die aufbereitete Schlacke aus Neuanlagen bzw. von 3 % für jene aus Altanlagen vorgeschlagen.

Der erforderliche „Reinheitsgrad“ für verwertbare Schlacke sollte in Zukunft in Abhängigkeit von den tatsächlich zu erwartenden Emissionen und vom Puffervermögen des Bodens bzw. Untergrundes festgelegt werden. Vielleicht kann in Gebieten mit (für Trinkwassergewinnung) nutzbarem Grundwasservorkommen in Zukunft nur Schmelzgranulat mit sehr geringen TOC-Werten und sehr geringem Stickstoffgehalt verwertet werden. In dicht verbautem Gebiet wären aufgrund der Hydrologie des Standortes jedoch andere Anforderungen festzulegen.

Sortieranaysen haben gezeigt, daß vor allem die mittleren Körnungen von MVA-Schlacke sehr geringe unverbrannte Anteile aufweisen. Beispielsweise wurde von REGLER (1994) folgende Kornzusammensetzung durch Sortieranayse der Fraktion 7-40 mm ermittelt:

Schlackenkörner	78,6 Masse %
Glasanteile	5,8 Masse %
Keramikanteile	6,0 Masse %
Metalle	2,9 Masse %
Sonstiges (Naturstein, Bauschutt)	6,3 Masse %
Unverbranntes	0,4 Masse %

In den Schlackenkörnern dürfte teilweise elementarer Kohlenstoff enthalten sein, sodaß der TOC-Wert nicht in jedem Fall eine Aussage über das Rest-Reaktionsvermögen der Schlacke ermöglicht. Grundsätzlich ist anzustreben, das durch Metalle, organische Stoffe und CaO in der MVA-Schlacke - auch in aufbereiteter Schlacke - vorhandene Rest-Reaktionsvermögen vor der Verwertung durch gezielte Alterung und Laugung abzubauen (siehe folgender Abschnitt).

Im Gegensatz zu natürlichen Baustoffen unterliegt MVA-Schlacke in ihrer Zusammensetzung input- und betriebsbedingten Schwankungen. Ein Einfluß des stofflichen Inputs der Müllverbrennungsanlage ist zwar vorhanden, aber als eher gering einzustufen. Dies haben Messungen und Berechnungen, die von der Technischen Universität Wien durchgeführt wurden, zumindest anhand der für eine Verwertung maßgeblichen Elemente S und C gezeigt (BRUNNER und SCHACHERMAYER, 1994). Die Streuungen in der Zusammensetzung sind vor allem bei abgesiebter oder aufbereiteter Schlacke statistisch auswertbar; somit kann auch die für eine Qualitätskontrolle oder Stoffbewertung erforderliche Probenanzahl berechnet werden.

Bei entsprechender Qualitätskontrolle von aufbereiteter Schlacke bzw. von Granulaten können die bautechnische Eignung (z.B. Druckfestigkeit; Sieblinie) und auch die Umweltverträglichkeit der Schlacke garantiert werden.

V.2.2 WASCH- UND LAUGUNGSPROZESSE; NASSAUFBEREITUNG; GEZIELTE ALTERUNG

Durch die alkalische Reaktion von Schlacken aus der Müllverbrennung werden Wasch- und Extraktionsprozesse für Schlacken und Schlacken-Aschen-Gemische treffend als „Laugung“ bezeichnet (LAHL, 1994). Schlacken aus diversen thermischen Prozessen und aus der thermischen Abfallbehandlung werden schon seit langem mit Wasser gekühlt, um in rascher Weise den Transport und eine anschließende Verwertung bzw. Ablagerung zu ermöglichen. Die dabei anfallenden Schlackenwaschwässer waren lästige Nebenprodukte, die meist in ein Fließgewässer oder in die Kanalisation eingeleitet wurden. Inzwischen hat man gelernt, die Alkalität der Schlackenwaschwässer gezielt zu nutzen, z.B. als Ersatz für Neutralisationsmittel bei der Behandlung saurer Abgas-Waschwässer. Parallel mit dieser Entwicklung war man verstärkt bemüht, die Auslaugbarkeit von Schlacken vor deren Verwertung oder Ablagerung herabzusetzen. Besonders dort, wo MVA-Schlacke in großem Umfang im Straßenbau Verwendung fand, konnte man mit den ursprünglich bloß für eine zweckmäßige Schlackenkühlung dimensionierten Wascheinrichtungen (Schlackenbad) nicht mehr das

Auslaugen finden. Mögliche Salz- und Alkalifahren im Grundwasser konnten als Folgen der Verwertung nicht mehr ohne Vorbehalte akzeptiert werden. Es begann eine Entwicklung weg von einer reinen Schlackenkühlung hin zu einer schadstoffmindernden, gezielten Schlackenlaugung. Ein weiterer, derzeit z.B. in Deutschland vorhandener Trend ist die einer trockenen Aufbereitung nachgeschaltete Naßaufbereitung, bei der Schlackenfraktionen nach Siebung und Metallabscheidung noch gewaschen und weiter klassiert werden.

Die gezielte Schlackenlaugung/Naßaufbereitung verfolgt folgende Ziele:

- Nutzung der Alkalität der Schlacke für die Neutralisation saurer Waschwässer
- Verringerung der Auslaugbarkeit der Schlacke
- Verringerung des Gasbildungspotentials
- Trennung in ein verwertbares Granulat und einen ablagerungsfähigen Reststoff

Verglichen mit der bei der Verbrennung freigesetzten HCl - und SO₂- Menge ist die Alkalität der Schlacke groß; selbst wenn nur ein Teil der Alkalität der Schlacke genutzt wird, wäre theoretisch damit eine Neutralisation der sauren Waschwässer möglich.

Zur Verringerung der Auslaugbarkeit der Schlacke durch eine Schlackenlaugung ist zunächst zu sagen, daß die Wirksamkeit von Kurzzeit-Laugungsverfahren, bei denen der Feinstanteil nicht abgetrennt wird, sehr beschränkt ist. Eine wesentliche Abreicherung von Schadstoffen tritt nicht ein. Von den Elementen Cl, F, Hg, Cd, Cu, Ni, Cr, Zn, Pb und As wird durch Waschen mit Wasser nur Chlor auf etwa die Hälfte abgereichert; alle übrigen Konzentrationen bleiben fast unverändert (REIMANN, 1994). Wenn nicht längere Laugungszeiten vorgesehen sind, gilt dies auch für den organischen Kohlenstoff. Schwefel kann durch die begrenzte Löslichkeit von Gips nur in beschränktem Umfang eluiert werden und bleibt daher ebenfalls überwiegend im Feststoff.

Von den anorganischen Inhaltsstoffen werden selbstverständlich Alkali- und Erdalkalihalogenide- vor allem Chlorid - bei fortgesetzter Auslaugung praktisch vollständig ausgewaschen. Ca liegt teilweise in „verfügbarer“ Form vor, sodaß es bei fortgesetzter Auslaugung zu etwa einem Drittel auswaschbar ist (JOHNSON, 1994).

Interessant - wenn auch teilweise noch unerforscht - ist das Verhalten der organischen Restsubstanz in Müllschlacke. Wie aus den von REIMANN (1994) angegebenen CSB- und BSB₅-Werten hervorgeht, kann eine nicht unbeträchtliche Sauerstoffzehrung durch Schlacken-Sickerwasser bzw. Schlacken-Waschwasser eintreten (der CSB wird durch besseren Ausbrand jedoch erheblich verringert).

Tabelle: pH-, CSB- und BSB₅-Werte von Schlackewaschwasser, MVA Bamberg

Schlackewaschwasser aus natürlicher, direkter Nachentwässerung	pH-Wert	CSB mg/l	BSB ₅ mg/l	BSB ₅ /CSB
Mittelwert	12,4	2340	1790	um 0,7
Minimum	12,2	1450	1030	-----
Maximum	12,7	3580	2950	-----

Die organische Belastung des Schlackenwasch- und -sickerwassers kann - wie schon in Abschnitt 3 beschrieben wurde - durch eine integrierte Schlackenbehandlung oder auch durch die Maßnahmen zur Verbesserung des Ausbrandes wesentlich reduziert werden. Alternativ dazu wäre nach LAHL (1994) eine gezielte Alterung der Schlacke möglich, wobei die Schlacke gleichzeitig einer Laugung und einer biologischen Behandlung unterzogen wird.

Dazu wird MVA-Schlacke locker und nicht zu hoch aufgeschüttet, belüftet und bewässert. Innerhalb von 3-4 Monaten können dadurch in der Schlacke TOC-Werte um und sogar unter 0,1 % erreicht werden (LAHL, 1994). Die gealterte Schlacke weist in ihrem Eluat nach DIN 38.414 Teil 4 (DEV S4) bedeutend geringere pH-Werte und Schwermetallkonzentrationen auf. Chlorid wird bei der Alterung teilweise ausgewaschen; nur die Sulfatkonzentrationen werden wenig verändert.

Zur Verbesserung der Absatzmöglichkeiten von Schlackengranulaten bzw. -fraktionen haben einige Anlagenbetreiber inzwischen Naßaufbereitungsverfahren für MVA-Schlacke entwickelt. Manche dieser Verfahren sind nur unwesentliche Adaptionen bestehender Naßentschlacker; diese werden hier nicht weiter erwähnt. Von besonderem Interesse scheint die der trockenen Aufbereitung (Siebung) nachgeschaltete, ergänzende Naßaufbereitung zu sein. Bei diesem Verfahren wird die MVA-Schlacke z.B. auf < 32 mm abgesiebt, anschließend - ähnlich wie bei Bodenreinigungsanlagen - in einer Setzmaschine grob von Schwimmstoffen und Schluffanteilen befreit und in Naßsieben oder auch Entwässerungssieben klassiert. Es werden dabei gewaschene, von Feinanteilen und Salzen befreite Schlackenfraktionen mit deutlich verbesserter Qualität erhalten. Schwerstoffe (Metalle), der Feinanteil (z.B. < 1 mm) und Leichtstoffe werden abgeschieden. Das Verfahren ist noch in Entwicklung (JULIUS, 1994); offene Fragen ergeben sich noch bei der Behandlung der nicht verwertbaren Fraktionen. Wahrscheinlich können die Leichtstoffe in die Verbrennung rückgeführt werden, während für die Fraktion < 2 cm (eventuell <1 cm, <3 cm oder <4 cm) eine gemeinsame Verfestigung/Immobilisierung mit Filterstäuben naheliegt.

V.3 EXTRAKTIONS- UND WASCHPROZESSE FÜR KONTAMINIERTE BÖDEN UND KONTAMINIERTE BAURESTMASSEN

Über die Verfahren zur Reinigung kontaminierter Böden und Aushubmaterialien wird hier nur ein kurzer Verfahrensüberblick gegeben; anschließend werden die technischen Möglichkeiten einer im Raum Wien vorhandenen, stationären Bodenreinigungsanlage dargestellt. Die einschlägigen Prozesse sind vor allem für die Behandlung von ölkontaminiertem Erdreich und weiters für Aushub im Bereich von Gaswerksstandorten von Bedeutung. Eine detaillierte Darstellung der am Markt angebotenen Prozesse findet man bei DOETSCH und DRESCHMANN (1992); deren Beitrag enthält auch Angaben über schadstoffspezifische Grenzen der Verfahren und über die Art der behandelbaren Böden bzw. Baurestmassen.

V.3.1 ÜBERBLICK; GRUNDSÄTZLICHE TECHNISCHE MÖGLICHKEITEN

Die grundlegenden Prinzipien der chemisch-physikalischen Behandlung kontaminierter Böden sind (RULKENS et al., 1982, BINDER, 1989):

- Extraktionsmittel bzw. Waschlösungen sind spezifisch für die jeweils dominierenden Kontaminationen einzusetzen, sodaß die Schadstoffe in gelöster oder feindisperser Form abgetrennt werden können. Im ersteren Fall spricht man von „Extraktion“, im zweiten von einem „Ausspülvorgang“.
- Die Schadstoffe haften meist am Feinanteil der Böden; nur der Grobanteil kann so gereinigt werden, daß ein Wiedereinbau vor Ort möglich ist.

Der Verfahrensablauf sieht in den allermeisten Fällen folgendermaßen aus:

- 1) Aushubarbeiten und Abtrennen großer Bestandteile.
- 2) Mechanische Aufbereitung und Zerkleinerung, falls erforderlich.
Eventuell: Vorwäsche zur Abtrennung einer mittleren Kornfraktion.
Häufig auch: Abtrennung des Feinanteiles.
- 3a) Boden (Baurestmassen) und Extraktionslösung werden in einem Mischaggregat vermischt; Schadstoffe werden gelöst.
- 3b) Schadstoffe bzw. schadstoffhaltige Partikel (Feinstanteil, Schluff und Ton) werden in einem sogenannten „Ausspülvorgang“ durch turbulente Strömungen - eventuell unter Zusatz von Tensiden - abgespült.
- 4) Ein Gemisch aus Extrakt + Feinstanteile wird vom groben Feststoff getrennt
- 5) Abtrennung der Feinstanteile vom Extrakt.
- 6) Nachbehandlung der Feststoffes, z.B. Nachwaschen, ggf. Trocknung.
- 6a) Eventuell Wiedereinbau des gereinigten Bodens vor Ort.
- 6b) Eventuell Aufschütten von Mieten aus gereinigtem Material (ohne Feinanteil) zur biologischen Nachreinigung.
- 7) Regenerierung des Extraktionsmittels und Aufbereitung der Spülwässer; spezifische Behandlung des Extraktes oder des bei der Regenerierung verbleibenden schadstoffhaltigen Konzentrates.
- 8) Abluftreinigung, falls erforderlich.

Als Extraktionsmittel bzw. Ausspüllösung werden meisten wäßrige Lösungen, z.B. Säuren, Laugen und Tensidlösungen eingesetzt. Nur in seltenen Fällen wird als Ausspüllösung reines Wasser verwendet. Auch die Anwendung von Lösemitteln wird nach Möglichkeit vermieden (sekundäre Kontamination, Explosionsgefahren !).

Für die Extraktion von Schwermetallen sind Säuren - vor allem Salzsäure - besser geeignet als Laugen. Mit Salzsäure können Zn, Ni, Cu, Cr, Pb, Cd und As meistens mit hoher

Reinigungswirkung extrahiert werden. Hg neigt zur Adsorption an Feststoffoberflächen und kann nicht immer gut extrahiert werden.

BINDER (1989) zeigt am Beispiel der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und der polychlorierten Biphenyle auf, daß dagegen keine allgemeine Empfehlungen für Extraktionsmittel für organische Stoffe gegeben werden können. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind in Wasser und wäßrigen Lösungen nur in geringem Umfang löslich. Spezifische Verfahren für die Extraktion von PAK werden nicht angeboten. Ein Ausspülen kontaminierter Beläge an grobem Sedimentgesteinen ist jedoch relativ leicht zu erreichen; Reinigungsleistungen über 99 % sollen möglich sein (HENNIG und WERNER, 1990). Der Transfer der PAK in die Waschsuspension bedeutet aber auch eine Verlagerung dieser Schadstoffe in den resultierenden Wäscherschläm. Über die Anreicherung von PAK im Wäscherschläm wird auch an anderer Stelle berichtet (BALTHAUS, 1991). Der PAK-kontaminierte Schlamm kann allerdings aerob nachbehandelt werden. Dazu wird der Schlamm mit speziellen Kulturen beimpft, mit Strukturmaterial und Nährstoffen vermischt und unter häufigem Umsetzen zu Mieten aufgeschüttet. Geschlossene Rottesysteme mit entsprechender Abluftreinigung sind zu empfehlen. Begrenzte Abbaubarkeit vor allem der höheren PAK's limitiert allerdings die Anwendung biologischer Reinigungsverfahren.

Lösliche Cyanide können - wie dies auch bei der Teilsanierung eines Gaswerkstandortes in Wien der Fall war - leicht extrahiert und vom Feststoff getrennt werden. Der Extrakt wird z.B. durch Reaktion von Cyaniden mit Eisensalzen gereinigt (HENNIG und WERNER, 1990). Das Nachliefervermögen des gereinigten Materiales für Cyanidionen sollte bei Anwendung dieses Verfahrens in Zukunft näher untersucht werden.

Zur Behandlung der belasteten Extrakte und Ausspüllösungen werden die auch in der chemisch-physikalischen Abwasserbehandlung üblichen Anreicherungsverfahren, Chemikalien und Hilfsstoffe eingesetzt; z.B. Hydrozyklone, Fällungs- und Flockungsmittel, Aktivkohle etc.

Zur Bewertung der Verfahren ist anzumerken, daß das Ausschleusen der schadstoffbelasteten Feinfraktion oft eine unverhältnismäßig große Reinigungsleistung vortäuscht (BINDER, 1989). Der Chemikalieneinsatz bei der Reinigung schwermetallhaltiger Böden und Altlasten erscheint unzweckmäßig; eine Schadstoffeinbindung wird gesamtheitlich gesehen einfacher und effektiver z.B. durch Neutralisation und durch Anheben der Säureneutralisierungskapazität erreicht; oft ist auch eine in-situ-Behandlung möglich. Der Chemikalieneinsatz bei der Behandlung organisch belasteter Materialien hält sich in Grenzen; bei geringer organischer Belastung wäre ferner auch eine thermische Behandlung mit hohen Energieverlusten verbunden, sodaß durchaus eine extraktive Behandlung in Frage kommt. Alternativ dazu ist stets die Möglichkeit einer biologischen Behandlung zu prüfen.

Die Kosten für die extraktive Bodenreinigung sind vom Feinstanteil der Böden stark abhängig; ohne Transportkosten und ohne Kosten für die Ablagerung bzw. Entsorgung der Reststoffe ist mit etwa öS 1500.- bis 3000.- pro t zu rechnen. Mit den Kosten für die Ablagerung bzw. Entsorgung der Reststoffe werden für gefährliche Abfälle in Wien derzeit zwischen öS 2300.- und 8000.- pro t verrechnet.

V.3.2 BODENREINIGUNGSANLAGE DER ABW / WIEN

Die ABW (Abbruch-, Boden- und Wasserreinigungsges.m.b.H.) betreibt in Wien-Simmering die einzige stationäre Bodenreinigungsanlage Österreichs; die Kapazität beträgt ca. 120.000 t/a. Die Anlage besteht aus folgenden Teilen bzw. Einrichtungen:

- Ausreichend dimensionierte Halle für angelieferte Abfälle; Aufgabevorrichtungen
- Paddelwäscher: Diese schließen durch ihre langsame Drehbewegung den zu behandelnden Boden bzw. Abfall auf; hier beginnt auch der Waschprozeß. Unmittelbar danach erfolgt eine erste, teilweise Abtrennung der Waschsuspension über ein rotierendes Sieb.
- Reibwäsche/Entwässerung: Grob- und Mittelfractionen werden in einem Kreisschwingsieb abgetrennt und nachgewaschen.
- Entwässerung/Schwerkraftabscheider/ Flotation: Trennt auch den Schluff/Tonanteil ab
- Extraktion: Trennt Schadstoffe von Feststoffen
- Abwasserreinigung
- Abgasreinigung
- Modernes, bedienungsfreundliches Prozeßleitsystem

Die Anlage ist für Böden und Abfälle, die beispielsweise mit folgenden Schadstoff(gruppen) kontaminiert sind, geeignet:

- Schwermetallsalze, Chromate, Cyanide
- Mineralölprodukte, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
- Phenole

Böden und Abfälle, die flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe oder elementares Hg enthalten, werden nicht übernommen. Andere kontaminierte Materialien werden nur angenommen, wenn vorher Versuche im Maßstab 1:100 erfolgreich durchgeführt worden sind. Für diese Versuche wurde eigens am Standort der großtechnischen Anlage ein Technikum errichtet.

Konzipiert wurde die Anlage vor allem für die Altlastensanierung. Aufgrund verschiedener Umstände werden jedoch kontaminierte Böden und Grundwässer oft on-site (vor Ort) bzw. in situ (ohne Aushub) behandelt, sodaß die Anlage der ABW derzeit nicht ausgelastet ist. Es besteht die Möglichkeit der Behandlung von Produktionsabfällen, so wurden z.B. auch mit Öl behafteter Zunder und Hammerschlag gereinigt.

Die Behandlungskosten sind stark vom Schadstoffgehalt abhängig (siehe Abschnitt V.3.1).

LITERATUR ZUM ABSCHNITT V

BALTHAUS H.: In-situ-Hochdruckbodenwäsche kontaminierter Böden nach dem System Holzmann. In: Handbuch der Altlastensanierung. Hrsg.: FRANZIUS/ STEGMANN/ WOLF/ BRANDT, Nr.5.4.1.3.20.1, 1991.

BEYER K.: Behandlung und Verwertung von Rückständen der Metalloberflächenbehandlung. In: Müllhandbuch Nr. 8571, Hrsg.: Hösel/Schenkel/Schnurer, E.Schmidt Verlag, 1986.

BINDER H.: Extraktions- und Spülverfahren zur Bodensanierung - Überblick. In: Handbuch der Altlastensanierung. Hrsg.: FRANZIUS/STEGMANN/WOLF/BRANDT, Nr.5.4.1.3.0, 1989.

DANZER M., FÖRSTER H.L.: Verwertung und Behandlung von Abfällen aus der Galvanotechnik. Umweltbundesamt Wien, Report UBA-91-052, 1991.

DEMMICH J.: Entsorgung von Reststoffen aus Feuerungs- und Verbrennungsanlagen. In: Ecoinforma '94, Band 9, S.137 ff., Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin, 1994.

DOETSCH P., DRESCHMANN P.: Verfahrensdokumente für physikalisch-chemische Bodenbehandlungen. In: Handbuch der Altlastensanierung. Hrsg.: FRANZIUS/STEGMANN/WOLF/BRANDT, Nr.5.4.1.3.0.0, 1992.

GEISSDÖRFER G.: Güteüberwachung von Recycling-Baustoffen im Straßenwesen. Baustoff-Recycling 1/92 S. 10-13, 1992.

GOCK E., KÄHLER J.: Naßchemische Verfahren in der Abfallaufbereitung. In: Materialrecycling durch Abfallaufbereitung. EF-Verlag, Hrsg.: Thome-Kozmiensky, 1992.

HENNIG R., WERNER W.: Physikalisch / chemische Bodenreinigung nach dem Harbauer-Verfahren. In: Handbuch der Altlastensanierung. Hrsg.: FRANZIUS/ STEGMANN/ WOLF/ BRANDT, Nr.5.4.1.3.3, 1990.

JOHNSON C.A.: Das Langzeitverhalten von Müllschlacke im Hinblick auf die Mobilität von Schwermetallen und Salzen. In: Beiheft 31 zu Müll und Abfall, S.92-95, 1994.

JULIUS J.: Mechanische Schlackeaufbereitungstechniken und maschinelle Ausrüstung nach dem System KHD Humboldt Wedag AG. In: Beiheft 31 zu Müll und Abfall, S.112-116, 1994.

LAHL U.: Schlackeaufbereitung durch Alterung und Laugung. In: Beiheft 31 zu Müll und Abfall, S.86-91, 1994.

PRINER D.: Altlastsanierung Arnoldstein und die mittelbaren Auswirkungen auf die österreichische Abfallwirtschaft. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 10/94, S. 360-364.

REGLER H.: Eigenschlackenaufbereitung und -verwertung der GfA im MKW Geiselbullach. In: Beiheft 31 zu Müll und Abfall, S.124-130, 1994

REIMANN D.O.: Die Bamberger Schlackewäsche als langjährig bewährtes Verfahren zur Chloridreduzierung. In: Beiheft 31 zu Müll und Abfall, S.96-101, 1994.

RULKENS W.H., ASSINK J.W., Van GEMERT W.J.: NATO-CCMS study on contaminated land - Project B: On-site processing of contaminated soil, 1982.

SCHODER F.: Entsorgung unvermeidbarer Abfälle aus dem Bereich der Oberflächenbehandlung in galvanotechnischen Betrieben. Galvanotechnik 85, Nr. 4, S. 1257 ff., 1994.

SCHOPPMEIER W.: Gezielte Aufbereitung fester Verbrennungsrückstände aus der Sicht eines privaten, überregionalen Schlackenaufbereiters. In: Beiheft 31 zu Müll und Abfall, S.117-123, 1994.

THOME-KOZMIENSKY K.J.: Stellung der Aufbereitung in integrierten Abfallwirtschaftssystemen. In: Materialrecycling durch Abfallaufbereitung. EF-Verlag, Hrsg.: Thome-Kozmiensky, S.258-261, 1992.

VEHLOW J. et al.: Halbtechnische Erprobung des 3R-Prozesses zur Schwermetallextraktion und Produktqualität. In: Beiheft 29 zu Müll und Abfall, S. 95-99, 1990.

VOGG H.: Restmüllverbrennung - Ziele und aktueller Stand der Technik. Zeitschr. Umweltchem. Ökotoxikologie 6 (6), 367-374 (1994).

ZECHNER F.: MR-Verfahren der AE& E am Beispiel der Wiener Abfallverbrennungsanlagen. In: Beiheft 31 zu Müll und Abfall, S.106-109, 1994.

ZECHNER F.: Persönliche Mitteilungen über die MVA Wels, AE&E-Technologie, 1994.

VI. ANFORDERUNGEN UND TESTMETHODEN FÜR VERFESTIGUNGSPRODUKTE UND IMMOBILISIERTE ABFÄLLE

VI.1 HISTORISCHE ENTWICKLUNG DER ANFORDERUNGEN AN VERFESTIGUNGSPRODUKTE IN ÖSTERREICH.

VI.1.1 SACHVERSTÄNDIGENKOMMISSION MAINHAUSEN

Die ersten Entwürfe zur "Richtlinie für Mülldeponien" und zur "Richtlinie für Abfalldeponien", die in den Jahren 1988 und 1989 an der Technischen Universität Wien unter Koordination von W.KEMMERLING und P.LECHNER erarbeitet wurden, gingen bei der Erstellung von Anforderungsprofilen für Verfestigungsprodukte ebenso wie auch die deutsche "TA Abfall" zunächst vom sogenannten "Mainhausen-Papier" aus.

In einem Gutachten der Sachverständigenkommission Sonderabfalldeponie Mainhausen hatte man 1986 erstmalig und dennoch für die damalige Zeit fortschrittlich Grenzwerte für Verfestigungsprodukte definiert. Dabei wurde grundsätzlich geurteilt, daß Verfestigungsprodukte ausreichend fest, sehr gering durchlässig und nur begrenzt eluierbar sein sollen. Die Anforderungen waren im Detail (nach GERSCHLER, 1988):

- a) Der im Labor gemessene k_f -Wert muß kleiner als $5,0 \times 10^{-9}$ m/s sein.
- b) Die Festigkeit muß bei der technischen Realisierung größer als $0,2 \text{ MN/m}^2$ sein (nach 28 d). Für Laboruntersuchungen kann ersatzweise die Nadelpenetration gemäß DIN 52.010 gemessen werden. Der Wert der Nadelpenetration muß geringer als 5,0 PE sein.
- c) Die Auslaugbarkeit wird nach Elution gemäß DEV S4 an Probekörpern bei einer Oberfläche zwischen 100 und 300 cm^3 gemessen; die Auslaugbarkeit ist begrenzt.

Die im Mainhausen-Papier angegebenen Grenzwerte waren spezifisch auf die damalige Situation der Deponie bezogen, sodaß eine nähere Darstellung hier unterbleiben kann.

Zum Stellenwert der Verfestigung wird angemerkt daß "ein chemisch-toxikologisch gefährlicher Abfall durch Verfestigung nicht auf Dauer ungefährlich" werden kann. Die Verfestigung sei daher in einigen Fällen "nicht die vorrangige oder gar optimale Abfallbehandlungsmethode, aber eine Verbesserungsmaßnahme".

VI.1.2 RICHTLINIE für die ABLAGERUNG VON ABFÄLLEN, 1990

Die „Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen“ wurde im September 1990 vom Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie und vom Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft herausgegeben, um die Anforderungen an die Ablagerung von Abfällen (nicht Müll) bundesweit zu vereinheitlichen. Die Richtlinie hat den Charakter eines technischen Leitfadens im Genehmigungsverfahren.

Die Richtlinie betont die Notwendigkeit einer umfassenden Untersuchung und Beurteilung von Abfällen; die Aussagekraft einer vereinfachten „kochrezeptartigen“ Abfallanalytik darf nicht überschätzt werden. Wie schon erwähnt, ist ohne Kenntnis der Herkunft, der Zusammensetzung und des Verhaltens (der Matrix) eine Beurteilung des Deponieverhaltens

nicht vorzunehmen. Dies wird auch in der Richtlinie ausdrücklich festgehalten. Dennoch sind in der Richtlinie folgende Einheitsmethoden für die Elution von Abfällen vorgesehen, da andernfalls eine zu große Unbestimmtheit bestehen bliebe:

- Auslaugbarkeit mit Wasser entsprechend der DIN 38.414 Teil S4
- Auslaugbarkeit unter ständiger Nachlieferung von CO₂

Über die Wahl des Auslaugmediums (Wasser oder Wasser+CO₂) wird entschieden, indem die Säureneutralisierungskapazität und der TOC-Gehalt der Abfallprobe bestimmt und gegeneinander abgewogen werden (gilt für alle Abfälle, auch für nicht verfestigte). Die Auslaugbarkeit von (Rest-)Müll und ähnlichen Abfällen kann selbstverständlich nicht mit diesen beiden Auslaugmethoden gemessen werden. Eine Arbeitsvorschrift für die Elution zerkleinerter bzw. feinkörniger Proben mit Wasser und CO₂ wurde inzwischen entwickelt (MOSTBAUER, LECHNER et al., 1992).

Zur Bewertung des Verhaltens von Verfestigungsprodukten stellt die Richtlinie fest, daß zur Abgrenzung ungeeigneter Verfestigungsmethoden „ein Mehraufwand unumgänglich“ sei. Es genügt also nicht, die Zusammensetzung und Auslaugbarkeit (mit Wasser oder Wasser+CO₂) zu kennen. Daher werden in der Richtlinie folgende zusätzlichen Untersuchungen gefordert (wörtlich zitiert, RICHTLINIE, 1990):

- *Das Auslaugverhalten des unzerkleinerten und des zerkleinerten Verfestigungsproduktes muß bekannt sein. Bei der Ablagerung des zerkleinerten Verfestigungsproduktes ist das Verhältnis Volumen:Oberfläche zu protokollieren.*
- *Wenn die Raumbeständigkeit des Verfestigungsproduktes nachgewiesen wurde und die Auslaugung diffusionskontrolliert abläuft, kann mittels geeigneter Auslaugtests der scheinbare Diffusionskoeffizient einzelner Schadstoffe ermittelt und zur Abschätzung der Schadstoffemissionen herangezogen werden.*
- *Die Druckfestigkeit muß gemessen werden. Die zeitliche Entwicklung der Festigkeit muß berücksichtigt werden.*
- *Die Durchlässigkeit muß gemessen werden.*
- *Frost-Tau-Tests sind dann durchzuführen, wenn das Verfestigungsprodukt Frost-Tau-Wechseln ausgesetzt ist.*
- *Die Raumbeständigkeit muß nachgewiesen werden. Es dürfen im Verfestigungsprodukt auch unter den in der Deponie herrschenden Milieubedingungen keine chemischen Reaktionen auftreten, durch die es infolge Volumsänderung bzw. Gasbildung zu einer Desintegration (zum „Zerbröckeln“) des Verfestigungsproduktes kommen kann.*

Arbeitsvorschriften für den Frost-Tau-Test und die Bestimmung der Raumbeständigkeit wurden in der Richtlinie nicht festgelegt, obwohl der Abschnitt 5.2 einen Hinweis enthält, daß die Raumbeständigkeit beispielsweise nach der Methode von ENDELL (Zerfallsziffer) bestimmt werden könnte. Zur Beschreibung der Zerfallsziffer-Methode siehe BECKEFELD und KNÜPFER, 1990 oder LWA Nr.1/1994.

Als Richtwert für die Durchlässigkeit wird ein k_f -Wert von $< 5 \cdot 10^{-9}$ m/s vorgeschlagen; die einaxiale Druckfestigkeit wurde mit > 1 N/mm² (gleich > 1 MN/m²) begrenzt. Der Begriff „Verfestigungsprodukt“ wurde in der Richtlinie allerdings nicht eindeutig geklärt, sodaß unklar bleibt, ob bei einer Unterschreitung einer dieser beiden Werte (Festigkeit, Durchlässigkeit) der

Abfall bzw. das Produkt einer Abfallbehandlung den mildereren Kriterien für „Nicht-Verfestigungsprodukte“ unterliegt oder nicht.

VI.1.3 ENTWURF EINER ÖNORM „HERSTELLUNG UND BEURTEILUNG VON MIT HYDRAULISCHEN BINDEMITTELN VERFESTIGTEN ABFÄLLE“; CEN-NORMEN

Im Österreichischen Normungsinstitut wird ein Normenvorschlag zur Herstellung und Beurteilung verfestigter Abfälle erarbeitet und derzeit noch diskutiert. Der Vorschlag bezieht sich ausschließlich auf die Behandlung mit hydraulischen Bindemitteln.

Im betreffenden Normenvorschlag werden Prüfmethoden und Kriterien für Verfestigungsprodukten festgelegt (Herstellen und Lagerung des Probekörpers, Durchlässigkeit, Druckfestigkeit, Frost-Tau-Beständigkeit). Die genannten Kriterien unterscheiden sich kaum von den in dem Entwurf einer Verordnung zur Ablagerung von Abfällen genannten Methoden und Werten (siehe folgender Abschnitt). Die Herstellung eines Eluates wird gefordert, wobei wie bei der ÖNORM S 2072 der Probekörper nicht zerkleinert wird. Die Elutionsdauer ist 24 Stunden, das Masseverhältnis Probe:Wasser beträgt 10:1, die Restfeuchtigkeit in der Probe wird dabei durch ganz bestimmte Lagerungsbedingungen und Aushärtezeiten (28 d ?) bestimmt.

Bezüglich der Bestimmung der Durchlässigkeit wird im genannten Ö-NORMEN-Vorschlag auf die ÖNORM B 4422 verwiesen; d.h. es wird eine vorwiegend für Betonkörper geeignete Methode genannt.

Auch beim europäischen Normungsinstitut CEN ist eine einschlägige Norm in Vorbereitung. Zunächst wurde eine Arbeitsgruppe unter der Leitung von Van der SLOOT gebildet. Jetzt soll in Österreich ein Normenvorschlag zum Thema „monolytische Körper“ (so die internationale Bezeichnung für Verfestigungsprodukte) erarbeitet werden. Näheres ist derzeit nicht bekannt.

VI.1.4 ENTWURF EINER VERORDNUNG DES BMU FÜR ZUR ABLAGERUNG VON ABFÄLLEN.

Die geotechnischen und chemischen Kriterien betreffend Immobilisierung/ Verfestigung stehen noch nicht endgültig fest. Voraussichtlich wird eine sehr geringe Durchlässigkeit gefordert ($< 10^{-8}$ m/s). Ein vorübergehend zur Diskussion stehende Begrenzung von Schwermetall-Gesamtgehalten für Verfestigungsprodukte erscheint nach neuestem Stand nicht sinnvoll.

In Zukunft sollen Vorhaben zur Verfestigung/Immobilisierung werden nur nach Vorlage eines Konzeptes und nach eingehender Prüfung bewilligt werden.

VI.2 TESTMETHODEN ZUR BEURTEILUNG DES DEPONIEVERHALTENS BESONDERS IM HINBLICK AUF VERFESTIGTE BZW. IMMOBILISIERTE ABFÄLLE.

Grundsätzlich ist für die Beurteilung der Mobilität von Schadstoffen in Abfällen (mit oder ohne Immobilisierung) die Kenntnis folgender Stoffcharakteristika erforderlich:

- Herkunft der Abfälle
- Gesamtgehalte der Hauptkomponenten, chemische Zusammensetzung
- Gesamtgehalte umweltrelevanter Spurenstoffe (ökotoxische Stoffe)
- Mineralbestand = Phasenzusammensetzung
- Reaktions- und Abbauverhalten; vor allem der Hauptkomponenten
- Ergebnisse von Auslaug- und Mobilitätstests
- Wichtige (geo)physikalische Kennwerte

In „Stoffkonglomeraten“ wie z.B. Restmüll und Klärschlamm kann die Herkunft der Abfälle nur bedingt; die chemische Zusammensetzung und die Phasenzusammensetzung jedoch praktisch nicht bestimmt werden. Diese Stoffkonglomerate wären damit de facto nicht beurteilungsfähig, wenn nicht praktische Erfahrungen mit Versuchsdeponien (z.B. Deponie Breitenau) und Entsorgungsanlagen (Deponien nach dem Stand der Technik) vorhanden wären. Neuartige, komplexe anorganisch-organische Stoffkonglomerate entziehen sich der Beurteilung, auch wenn durch eine vermeintlich „omnipotente“ Bindematrix diesen Stoffkonglomeraten die Attribute „immobil“ oder „inert“ zugeschrieben werden.

Grundsätzlich ist bei jeder Versuchsdurchführung die wissenschaftliche Fragestellung vorab zu klären; erst dann kann der Versuchsablauf und die Auswertung der Versuche fundierte Antworten auf präzise formulierte Fragen liefern. Wenn viele Fragen offen sind - wie dies beim Deponieverhalten von Verfestigungsprodukten der Fall ist - dann sollte nicht versucht werden, alle Fragen simultan mit einem einzigen Testansatz zu beantworten.

Daher erscheint es wichtig, in Zukunft die spezifischen Milieubedingungen in Deponien bzw. die unterschiedlichsten Auslaugszenarien zu betrachten und durch milieuspezifische Auslaugmethoden abzuschätzen.

Testmethoden speziell für die Bestimmung der Mobilität von Schadstoffen bei Verfestigungs- und Immobilisierungsprodukten wurden ausführlich sowohl bei FÖRSTNER und HIRSCHMANN (1994) als auch bei CONNER (1990) besprochen.

FÖRSTNER und HIRSCHMANN nennen folgende Untersuchungsmethoden:

- DIN 38.414 S4-Elution mit Wasser: Diese Methode wurde niemals für Verfestigungsprodukte entwickelt; hat nur sehr begrenzte Aussagekraft.
- „Kaskaden-Test“ der Universität Wisconsin: Bei diesem Test wird nicht das Auslaugmedium, sondern der Feststoff ersetzt. Dadurch erhält man abnehmende Flüssig:Feststoffverhältnisse und eine Anreicherung im Auslaugmedium. Die Zielsetzung einer „maximalen Auslaugung“ dürfte aber durch diese Vorgangsweise nicht erreicht werden.

- Der niederländische SOSUV-Test: Verwendet verdünnte Salpetersäure ($\text{pH}=4$) als Auslaugmedium. Die Flüssig:Feststoff-Verhältnisse ($=Q$) werden variiert; sie betragen im Schütteltest $Q=20, 40, 60, 80$ und 100 und im Säulen-bzw. Percolationsversuch zwischen $Q=0,1$ und 10 .
- Der CO_2 -Test (Elution mit Wasser unter kontinuierlicher Nachlieferung von Kohlensäure)
- pH_{STAT} -Versuch: Dieser Test (OBERMANN und CREMER, 1992) läßt das Verhalten von Inhaltsstoffen über einen weiten pH -Bereich erkennen. Dabei wird ein automatischer Multi-Titrator verwendet, der z.B. für die simultane Bestimmung des Säure- oder Alkaligehaltes von Lösungen serienmäßig angeboten wird. Beim pH_{STAT} -Versuch wird die Probe zerkleinert und langsam auf einen definierten pH -Wert hin titriert. Somit erhält man definierte End- pH -Werte, die in anderen Testmethoden nicht garantiert sind. Weiters kann aus der Titrationskurve gleichzeitig die Säureneutralisierungskapazität abgelesen werden.
- Die sequentielle Extraktion von Böden und Abfällen mit Lösungen zunehmender Aggressivität und unterschiedlichen Redoxvermögens läßt Rückschlüsse über die Art und Festigkeit der Schwermetall-Einbindung zu. Die Methode wurde von WIENBERG, FÖRSTNER und HIRSCHMANN näher beschrieben (1990).

CONNER(1990) bzw. GOETZ (1994) nennen darüber hinaus folgende Methoden zur Prüfung der Auslaugbarkeit:

- EP-Test der amerikanischen Umweltbehörde EPA. Dieser Test stammt aus dem Jahr 1980 und ist inzwischen größtenteils durch den später entwickelten TCLP-Test ersetzt.
- TCLP-Test (Toxicity characteristic leaching procedure): Die Probe wird hier mit verdünnter Essigsäure oder einer Lösung, die Essigsäure und Natriumacetat enthält, eluiert. Der Test ist für die Zuordnung von Abfällen zu Deponien in den USA von großer administrativer Bedeutung. Die näheren Testbedingungen werden im Abschnitt VI.2.2.1 dargestellt.
- MEP-Test (Multiple extraction procedure): Dieser Test soll das Verhalten von Abfällen bei langandauerndem Eintrag von saurem atmosphärischem Niederschlag überprüfen. Als Auslaugmedium wird eine Lösung von Schwefelsäure und Salpetersäure in Wasser, eingestellt auf $\text{pH}=3$, verwendet. Die Probe wird mindestens 9 mal eluiert.
- OWEP (Oily waste extraction procedure): Für Abfälle, deren hydrophobes Verhalten einen Stoffaustausch zwischen Wasser und Abfall vorübergehend verhindert, gibt es eine spezielle Prozedur. Dabei werden zuerst Öle bzw. Kohlenwasserstoffe mit Lösemitteln entfernt, bevor ein anderer, herkömmlicher Auslaugtest durchgeführt wird.
- Geeignete Testmethoden zur Bestimmung der diffusionskontrollierten Auslaugung wurden von der IAEA (International Atomic Energy Agency), von der ANS (American Nuclear Society) und von der MCC (Nuclear Waste Materials Characterization Center) entwickelt. Der ANS-Test „ANS 16.1“ wird öfter zitiert; Details zu diesem Test sind im Abschnitt VI.1.2 zu finden. Die anderen beiden Tests zur Bestimmung der Schadstoffdiffusion sind dem ANS-Test sehr ähnlich.
- Der „equilibrium leach test“ nach STEGEMANN und COTE (siehe folgende Seite)
- Die „sequential batch leaching“ Tests: Hier werden zerkleinerte Proben verwendet ($< 9,5$ mm) und mehrmals sukzessive eluiert. Als Auslaugmedien können Wasser, verdünnte Säure oder auch andere wäßrige Lösungen verwendet werden. In Einzelfällen soll mit diesem Test der Nachweis chemischer Immobilisierung möglich sein.
- Durch Verwendung eines Probennetzes kann bei stückigen Abfällen die Wasser- und Abfallmenge wesentlich erhöht werden, ohne daß von den DIN-Bedingungen zu sehr abgewichen wird.

- Für den Fall der Verwertung als Straßenbaustoff liegt eine Testvariante vor, die auch Zeitabschnitte mit unvollständiger Wassersättigung im Labor abbildet.

Weitere, ebenfalls von CONNER (1990) bzw. bei GOETZ (1994) erwähnte Auslaugtests enthalten keine wesentlichen methodischen Ansätze, sodaß hier nicht näher auf sie eingegangen wird.

Die von der IAEA in Wien bereits 1971 entwickelte Methode zur Ermittlung der diffusionkontrollierten Auslaugung wurde in modifizierter Form inzwischen auch vom Österreichischen Forschungszentrum Seibersdorf angewendet (FÖRSTER, 1988).

Weitere interessante Entwicklungen zur Methodik der Beurteilung von Verfestigungsprodukten findet man bei Van der SLOOT (1989). So verwendet er z.B. radioaktive Tracer, um die Diffusionsgeschwindigkeit in Verfestigungsprodukten zu ermitteln. Zwei exakt plan geschliffene Probekörper - einer nicht radioaktiv markiert, der zweite mit einem Tracer versetzt - ermöglichen eine Beobachtung der Schadstoffmigration, indem die beiden Probekörper aneinander gepresst und so in engem Kontakt gehalten werden.

Die Auswahl des Auslaugmediums, der Oberfläche der Probe und des Massenverhältnisses Abfall:Auslaugmedium muß auf der Basis der tatsächlich im Deponiekörper möglichen bzw. wahrscheinlichen Szenarien erfolgen. Unterschiedliche Auslaugmethoden liefern unterschiedliche Resultate; dies birgt die Gefahr, daß man bewußt „mildere“ Auslaugmedien zur Beschönigung des Auslaugverhaltens einsetzt. Wie unterschiedlich die Resultate häufig verwendeter Auslaugtests sein können, hat z.B. Van der SLOOT (1992) am Beispiel der Auslaugbarkeit von Kupfer aus Müllschlacke demonstriert. Der auslaugbare Anteil kann durch geschickte Wahl des Auslaugmediums etwa um den Faktor 100 verringert oder erhöht werden.

Auch das Massenverhältnis zwischen Abfall und Auslaugmedium hat einen bedeutenden Einfluß auf das Resultat. Konzentriertere Lösungen zeichnen sich bei alkalischem Verfestigungsmittel durch höhere pH-Werte aus, sodaß die Auslaugbarkeit von Blei und Kupfer - z.B. bei der Elution von Müllschlacke - wesentlich erhöht wird. Wiederholtes bzw. mehrmaliges Eluieren, verbunden mit einem hohen flüssig:fest-Verhältnis, läßt in manchen Fällen die auslaugbaren Frachten abschätzen. Analoges gilt für Versuche in der Triaxialzelle, bei denen verhältnismäßig große Wassermengen durch die Abfallprobe gepreßt werden, z.B. mehr als 10 Porenvolumina (BECKEFELD und KNÜPFER, 1990). Auch die vom Landesamt für Wasser und Abfall in Nordrhein-Westfalen herausgegebene Schrift „Beurteilung von Verfahren zur Verminderung der Mobilität von Schadstoffen in abzulagernden Abfällen“ weist in diesem Zusammenhang auf die Möglichkeit einer Frachtenberechnung hin. Korrelationen zum nach DIN 38.414-S4 hergestellten Eluat seien jedoch nicht gegeben (LWA, 1994). Einen einheitlichen „Langzeitttest“ für verfestigte Abfälle gibt es trotz der von BECKEFELD erarbeiteten Grundlagen derzeit noch nicht. Jedenfalls kann aber in der Triaxialzelle die langfristige Tendenz der Durchlässigkeit geprüft werden.

Die mehrmalige Elution kann auch ohne Triaxialzelle in relativ einfacher Weise automatisiert werden, z.B. im SOXHLET-Extraktor (SVA, 1979). Dabei wird der Extrakt (das Eluat) ständig durch Destillation aufkonzentriert, der Wasserdampf kondensiert und gekühlt und immer wieder mit dem Feststoff in Kontakt gebracht. In dieser Weise kann ein „löslicher Anteil“ der Gesamtmasse bestimmt werden, der ein besseres Maß für den langfristig zu erwartenden Massenschwund ist als ein durch einmalige Elution bestimmter „löslicher Anteil“.

Milieuwechsel und bio(geo)chemische Reaktionen bleiben jedoch mit dieser Methode aus; diese müssen in anderer Weise ermittelt werden.

Zur Diskussion um die Frage „Proben zerkleinern oder nicht zerkleinern“ merken FÖRSTNER und HIRSCHMANN (1994) an, daß die beiden Versuchsanordnungen mit zwei ganz unterschiedlichen Einzelfragen verbunden sind. Im ersten Fall (Zerkleinerung) „will man die Retardation eines Stoffs durch Lösung/Fällung bzw. Sorption/Desorption ermitteln, ohne daß diffusive Wirkungen eine Rolle spielen“. Im zweiten Fall wird man die Diffusion über die Oberfläche monolithischer Probekörper erfassen bzw. abschätzen. Die Frage „zerkleinern oder nicht zerkleinern“ stellt sich daher nicht; beide Methoden sind notwendig und ergänzen sich hervorragend.

Im Idealfall sollten Auslaugtests zwischen kinetischen (geschwindigkeitsbestimmenden) und thermodynamischen Faktoren der Auslaugung unterscheiden können; kinetische Faktoren werden nur dann die Eluatzusammensetzung nicht oder nur mehr untergeordnet beeinflussen, wenn die Kontaktzeit zwischen Feststoff und Flüssigkeit groß ist und die Proben fein gemahlen wurden. Gerade bezüglich der maximalen Korngrößen und der Kontaktzeit wurden bisher bei der Entwicklung von Auslaugtests meistens Kompromisse geschlossen; hier ist ein Umdenken angebracht.

Eine Elutionsdauer von 24 Stunden ist nach heutiger Kenntnis keine sichere Garantie für das Erreichen eines chemischen Gleichgewichtes. Ein Beispiel dafür wäre z.B. das Auslaugverhalten von Kobalt-Spuren in Kupfersilikatschlacke (näheres: siehe OBERMANN und CREMER, 1991, S.36-37).

Treibende Reaktionen, die das Gefüge der Bindematrix zerstören können, werden ebenfalls meistens nicht innerhalb von 24 Stunden erkannt. Hierfür sind länger dauernde, sogenannte „Raumbeständigkeitstests“ erforderlich - z.B. die Zerfallsziffer nach ENDELL (BECKEFELD und KNÜPFER, 1990). Aussagekräftiger als die Zerfallsziffer dürften aber (derzeit nicht genormte) „Ebbe-Flut-Tests“ sein bei denen der Probekörper wechselweise unter Wasser und dann in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert wird. Am Versuchsende wird die Druckfestigkeit des Probekörpers bestimmt. Wesentliche Festigkeitsverluste zeigen treibende Reaktionen an.

Bezüglich der physikalischen Immobilisierung sind derzeit weiters primär die Durchlässigkeit und das Diffusionsverhalten ausgewählter Schadstoffe als Prüfkriterien zu nennen. Die Bestimmung der Durchlässigkeit in der Triaxialzelle wird im Erdbau und Deponiebau (Basisdichtung) seit längerem angewendet; auf versuchstechnische Details wird hier nicht näher eingegangen. Die Frage nach der Methode zur Bestimmung des Diffusionsverhaltens ausgewählter Schadstoffe in einer Bindematrix ist jedoch noch weitgehend offen, sodaß sie im Folgenden kurz diskutiert werden soll:

Eben weil bei eher mobilen Ionen - z.B. NH_4^+ , K^+ , Cl^- , Phenolat - und organischen Verbindungen in anorganischer Matrix die Auslaugung ein diffusionkontrollierter Vorgang ist, sind spezifische Untersuchungsmethoden einzusetzen, die eine Aussage über Geschwindigkeit und Ausmaß der diffusionkontrollierten Auslaugung ermöglichen. Dabei handelt es sich meistens um Versuche, bei der das Auslaugmedium in festgesetzten Zeitabständen vollständig erneuert wird; die Dauer der Versuche beträgt einige Wochen bis Monate; eventuell auch länger. Ein derartiger Auslaugtest wurde z.B. schon 1971 von der IAEA (Internationale

Atomenergiebehörde, Wien) für verfestigte radioaktive Abfälle vorgeschlagen. Der IAEA-Test wurde auch vom Österreichischen Forschungszentrum Seibersdorf im Rahmen von Versuchen zur Verfestigung radioaktiver Abfälle angewendet; er ist als wichtiges Beurteilungsinstrument anzusehen (FÖRSTER, 1988). Allerdings konnte bei der Auslaugung von radioaktivem Cäsium und Strontium aus einer Zementstein- und Mörtelmatrix eine starke Temperaturabhängigkeit der Versuchsergebnisse beobachtet werden. Daraus folgt, daß auch für nicht radioaktive Abfälle exotherme Reaktionen, die in der Deponie Temperaturerhöhungen verursachen werden, bei der Wahl der Randbedingungen für einen Auslaugtest zu berücksichtigen wären.

Für die Wahl der „richtigen“ Versuchstemperatur sind teilweise die naturwissenschaftlichen Grundlagen noch nicht erarbeitet. Dabei ist eindeutig nachgewiesen, daß die Temperatur sowohl die Geschwindigkeit des diffusiven und konvektiven Transportes als auch chemische und nicht zuletzt biologische Vorgänge entscheidend verändert. Ein in der Praxis gangbarer Weg ist daher die Auswahl zweier Temperaturextrema, eventuell noch ergänzt durch eine in der Mitte liegende Temperatur. Diese Vorgangsweise hat sich bereits bei begrenzt abbaubaren, nicht immobilisierten Abfällen bewährt (LECHNER, SCHACHERMAYER, MOSTBAUER, 1992). Ohne Temperaturerhöhung bzw. bei ausreichendem Wärmeaustausch frisch eingebauter Abfälle mit der Umgebung wäre Gesteinstemperatur (etwa 10°C) zu rechnen. Daß die Abhängigkeit der Eluatzusammensetzung von der Temperatur nicht unbeträchtlich ist, soll mit folgendem Beispiel demonstriert werden:

Tabelle: Auslaugbarkeit in Abhängigkeit von der Temperatur (LEWIS et al., 1993).

Probe: In Salzschmelze eingegossene radioaktive Abfälle	Auslaugbarkeit bei 90°C mg/m ² und Tag	Auslaugbarkeit bei 20°C mg/m ² und Tag
Al	10	2,6
Cs	5,4	0,7
K	48	1,8
Li	130	6,5
Na	49	3,8
Si	9,0	3,3
Sr	0,02	< 0,015

Die Auslaugung erfolgte im angegebenen Beispiel über 7 Tage. Dies wird bei der Beurteilung radioaktiver Abfälle immer noch als „Kurzzeittest“ bezeichnet. Besser erscheint eine längere Beobachtungsdauer, z.B. nach ANS 16.1 (siehe Abschnitt VI.2.2.2) oder NEN 7345, sodaß erkannt werden kann, ob der Schadstofftransport auch über einen längeren Zeitraum einem einfachen Diffusionsgesetz folgt oder nicht.

Eine starke Temperaturabhängigkeit wurde auch bei FÖRSTER (1988) beobachtet. Diese bestimmt nicht nur die Geschwindigkeit der Diffusionsvorgänge, sondern auch die möglichen Zerfallserscheinungen bzw. das Tempo der Matrixkorrosion. Mit Zement verfestigte, radioaktive Abfälle zeigten bei Langzeitlagerung bei 80°C bis auf wenige Ausnahmen

Zerfallerscheinungen; die bei 50°C und 20°C (jeweils in Wasser) gelagerten Proben blieben intakt.

VI.2.1 PARAMETERAUSWAHL BEI DER EVALUIERUNG VON IMMOBILISIERUNGSVERFAHREN

Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Testmethoden ist der Vergleich der Wirksamkeit verschiedener Verfestigungsmethoden bisweilen schwierig. Dabei stellt sich auch die Frage nach der Auswahl der chemischen Parameter.

Daß gerade organische Stoffe oft nicht ausreichend immobilisiert werden können, soll durch folgende Daten von STEGEMANN und COTE (1990) demonstriert werden, die eine kritische Gesamtschau der Mobilität von Schadstoffen in Verfestigungsprodukten vermitteln. Dabei wurden folgende Auslaugmethoden als Grundlage für die Beurteilung der Schadstoffmobilität angewendet:

- Gleichgewichts-Extraktion (equilibrium leach test): Die gemahlene Probe wurde im Massenverhältnis 1:4 mit Wasser versetzt und 7 Tage lang in Bewegung gehalten
- Der amerikanische TCLP-Test wurde angewendet (siehe Abschnitt VI.1.1)
- Dynamischer Auslaugtest mit Wechsel des Auslaugmediums: Hierzu wurde ein Probenwürfel oder -zylinder mehrmals sukzessive mit Wasser eluiert; die Versuchsdauer beträgt insgesamt 9 Tage
- Auslaug- und Aufschlußsequenz: Die gemahlene Probe wurde 5 aufeinanderfolgenden Extraktionsschritten unterzogen, beginnend mit einer Lithiumchloridlösung (Ionenaustausch); der letzte Extraktionsschritt war ein Flußsäure-Aufschluß.

Weiters wurde auch die Säureneutralisierungskapazität der Produkte bestimmt und als Kriterium für die Bewertung herangezogen.

Die von STEGEMANN und COTE an insgesamt 69 Proben (5 Ausgangssubstanzen; mit 14 verschiedenen Verfahren verfestigt) gewonnenen Ergebnisse wurden in der zitierten Publikation in mehreren Tabellen dargestellt. Aus Platzgründen und zur Wahrung der Urheberrechte werden auf der folgenden Seite nur die wichtigsten, im „Equilibrium Extraction“-Test gewonnenen Ergebnisse dargestellt.

Bezüglich der Wirksamkeit der chemischen Schadstoffeinbindung stellen STEGEMANN und COTE zusammenfassend fest, daß die überwiegende Mehrzahl der Verfahren organische Schadstoffe nicht effektiv binden. Verfestigungs- und Immobilisierungsverfahren mit verbessertem Schadstoffbindevermögen für organische Stoffe seien zu entwickeln, wenn in Zukunft Altlastenmaterial oder komplexe, organisch kontaminierte Abfälle behandelt werden sollen. Dies wurde vor allem durch die geringe oder nicht vorhandene chemische Immobilisierung bei Pentachlorphenol, Phenol und beim TOC-Wert hinlänglich dokumentiert (siehe obige Tabelle !).

Ebenso sind chemisch Wechselwirkungen zwischen Anionen und der Matrix bzw. dem Bindemittel bei vielen Verfahren nicht vorhanden oder nur unvollständig.

Tabelle: Auslaugbarkeit von Verfestigungs- und Immobilisierungsprodukten nach STEGEMANN und COTE (1990):

Parameter	Anzahl der untersuchten Proben	Anzahl der Proben, in deren Eluat der Parameter nachweisbar war	Median der Konzentration bei 7-tägiger Auslaugung mit Wasser (mg/l) 1)	Bereich der Konzentrationen von - bis (mg/l) 1)
Arsen	30	22	0.25	0.1-1.2
Cadmium	28	4	0.01	0.007-0.011
Chrom	56	54	0.11	0.022-5.8
Blei	55	20	0.47	0.003-11.4
Quecksilber	42	24	1.2	0.001-5.4
Nickel	14	10	0.022	0.008-0.1
Thallium	13	0	-	-
Zink	15	9	0.059	0.028-0.45
Cyanid	13	13	11.9	0.027-325
Pentachlorphenol	13	13	9.7	5.3-317
Phenol	14	14	310	2-1880
PAK	13	0	-	-
PCB	15	0	-	-
TOC (org. Kohlenstoff)	30	28	442	94-824

1) Daten für das am höchsten belastete Verfestigungsprodukt (von 5 Ausgangssubstanzen)

Es folgt, daß das Verfestigungsprodukt bzw. Produkt der Immobilisierung in vielen Fällen nur dann eine Barriere gegen Schadstoffemissionen ist, wenn seine physikalischen Eigenschaften die Wasserwegsamkeit und damit den Schadstofftransport verringern. Wenn eine sehr geringe Durchlässigkeit nachgewiesen wird und auch die Langzeitstabilität gewährleistet ist, wird die Diffusion zum dominierenden Transportmechanismus. In diesem Fall wird der Schadstoffausstoß auch sehr mobiler Schadstoffe wesentlich verringert. Wenn die Langzeitstabilität nicht bekannt oder anzuzweifeln ist oder wenn nach Aushärtung/Einbau keine sehr geringe Durchlässigkeit erreicht wird, dann werden nach den oben getroffenen Aussagen vor allem organische Stoffe und Anionen möglicherweise ungehindert emittiert. Dies ist bei der Parameterauswahl zu berücksichtigen.

VI.2.2 ARBEITSVORSCHRIFTEN AUSGEWÄHLTER PRÜFMETHODEN

VI.2.2.1 DER AMERIKANISCHE TCLP-TEST ALS KRITERIUM BEI DER GEMEINSAMEN ABLAGERUNG VON ABFÄLLEN MIT MÜLL

TCLP= Toxicity Characteristic Leaching Procedure

Der TCLP-Test ist für feste, flüssige und zweiphasige Abfälle geeignet und soll die verschärften Auslaugbedingungen, die in einem durch Gärungsvorgänge ("saure Phase") geprägtem Milieu zu erwarten sind, nachahmen. Dabei wird der Fall angenommen, daß saures Sickerwasser im Überschuß im Vergleich zur Abfallmasse vorliegt.

In den USA wurden Abfallkataloge für gefährliche ("hazardous") Abfälle aus spezifischen industriellen Prozessen und zusätzlich Listen gefährlicher Chemikalien erstellt. Für Abfälle, die nicht in diesen Listen vorzufinden sind, gilt der TCLP-Test und damit verbundene Grenzwerte für die Auslaugbarkeit giftiger Inhaltsstoffe als das wichtigste Kriterium für die Zuordnung von Abfällen zur Klasse der "hazardous wastes".

Arbeitsvorschrift für feste (und pastöse) Abfälle:

Die Probe wird zerkleinert, wenn die Korngröße 9,5 mm überschreitet oder wenn die spezifische Oberfläche kleiner als $3,1 \text{ cm}^2/\text{g}$ ist. Vor der Zerkleinerung soll die Probe auf 40°C gekühlt werden.

Wenn die Probe flüchtige Inhaltsstoffe enthält, dann wird sie in einem Gefäß, das mit einem besonderem Verschluß versehen ist ("ZHE"= **Z**ero **h**eadspace **e**xtractor), in Abwesenheit von Luft extrahiert. In jedem Fall wird die Probe mit dem Auslaugmedium 1 oder dem Auslaugmedium 2 im Massenverhältnis 20:1 (Auslaugmedium: Probe) 18 Stunden lang "über Kopf" eluiert.

Frequenz des Drehens "über Kopf": 30 UpM (Umdrehungen pro Minute)

Auslaugmedium 1: 5,7 ml konz. Essigsäure wird mit ca. 500 ml destilliertem Wasser verdünnt, dann wird 64,3 ml 1,0 N NaOH-Lösung zugegeben. Schließlich wird auf 1000 ml aufgefüllt. Der pH-Wert des Auslaugmedium beträgt $4,93 \pm 0,05$. Täglich frisch herstellen !

Auslaugmedium 2: Enthält nur Essigsäure, kein Na-Acetat. Dazu werden 5,7 ml konz. Essigsäure mit destilliertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Der pH-Wert des Auslaugmediums beträgt $2,88 \pm 0,05$.

Täglich frisch herstellen !

Das Eluat wird durch ein bindemittelfreies, vorgewaschenes Glasfaserfilter, effektiver Porendurchmesser zwischen 0,6 und $0,8 \mu$, filtriert. Für die Bestimmung der Mobilität von Metallen sollten die Glasfaserfilter mit 1,0 N Salpetersäure und anschließend mindestens 3 mal mit 500 ml Wasser vorgewaschen werden.

Wahl des Auslaugmediums:

- 1) Eine Teilprobe wird auf $< \text{etwa } 1 \text{ mm}$ zerkleinert; davon werden $5,0 \text{ g}$ entnommen und in einen 500 ml -Erlenmeyerkolben oder ein 500 ml -Becherglas gegeben.
- 2) $96,5 \text{ ml}$ destilliertes Wasser wird zugegeben, das Gefäß mit einem Uhrglas abgedeckt, dann 5 Minuten lang mittels Magnetrührer kräftig gerührt. Der pH-Wert wird gemessen; bei pH-Werten $< 5,0$ ist das Auslaugmedium 1 zu verwenden.
- 3) Bei pH-Werten $> 5,0$ wird anschließend mit $3,5 \text{ ml } 1,0 \text{ N HCl}$ versetzt, aufgeschlämmt und das Gefäß wieder abgedeckt. Dann wird auf 50°C erwärmt und diese Temperatur 10 Minuten lang gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird wiederum der pH-Wert gemessen. Ist der pH-Wert $< 5,0$, so wird das Auslaugmedium 1 verwendet. Bei pH-Werten über $5,0$ wird das "saure" Auslaugmedium 2 verwendet.

Kommentar zum TCLP-Test:

Es ist nicht angebracht, die Beurteilung von Immobilisierungs- bzw. Verfestigungsprodukten ausschließlich auf den TCLP-Test und die damit verknüpften amerikanischen Grenzwerte zu gründen. Ob nämlich ein saurer oder neutraler oder alkalischer End-pH-Wert erreicht wird, ist vom jeweiligen Abfallstoff und Bindemittleinsatz abhängig. Das Eluat ist bei Abfällen, die mit verhältnismäßig großen Zementmengen verfestigt wurden, alkalisch; bei nur geringer Zementdosierung dagegen schwach sauer und sehr stark schwermetallangereichert. Nur bei einer mittleren Zementdosierung werden im TCLP-Test pH-Werte um 10 und somit eine minimale Löslichkeit von Zn, Cd und Pb erreicht (ANDRES und IRABIEN, 1994). Dieser „mittlere“ Zementgehalt ist aber in Bezug auf die Durchlässigkeit und Frostbeständigkeit des Verfestigungsproduktes sicherlich nicht das Optimum (bei ANDRES und IRABIEN nur 9% Zement, bezogen auf den zu verfestigenden Staub der Stahlerzeugung).

Lit: EPA: Solid Waste Leaching Procedure Manual, SW 924, Cincinnati, Ohio, 1985.

VI.2.2.2 „DIFFUSIONSTEST“ ANS 16.1 DER AMERICAN NUCLEAR SOCIETY

Bei der Untersuchung und Beurteilung radioaktiver Abfälle wird dieser, von der American Nuclear Society (ANS) entwickelte Test häufig angewendet. Er ist auch für die Untersuchung der Schadstoffdiffusion in nicht radioaktiven, immobilisierten oder verfestigten Abfällen geeignet.

Die Probe muß repräsentativ und von festgelegter Probengeometrie sein. Empfohlen wird eine zylindrische Form, deren Durchmesser:Höhe-Verhältnis zwischen $0,2$ und 5 liegen muß. Das Auslaugmedium wird in einem vorgegebenen Verhältnis ($10:1$) zur gesamten geometrischen Probenoberfläche eingesetzt.

Beispiel: Ein Zylinder mit Radius $r=3 \text{ cm}$ und Höhe $h=5 \text{ cm}$ hat eine Oberfläche von $150,80 \text{ cm}^2$. Die für jeden Auslaugschritt nötige Wassermenge ist daher 1508 cm^3 bzw. $1,508 \text{ l}$.

Auslaugmedium: entionisiertes Wasser
Temperatur: zwischen $17,5$ und $27,5^\circ\text{C}$.

Die Probe wird anfänglich kurz (30 sec.) mit Wasser gespült, um anhaftende Feinanteile zu entfernen. Feinanteile würden die Beobachtung diffusionkontrollierter Auslaugung stören. Danach wird die Probe in das Auslaugmedium gestellt und zunächst 2 Stunden darin belassen. Das Auslaugmedium wird dann in steigenden Zeitintervallen gewechselt, und zwar:

(2), 7, 24, 48, 72, 96 und 120 Stunden ab Versuchsbeginn;

19, 47 und 90 Tage ab Versuchsbeginn.

Auf das Wochenende fallende Wechsel dürfen um einen Tag auf Freitag oder Montag verlegt werden.

Auswertung:

Aus dem auslaugbaren Anteil (a_n/A_0) wird der effektive Diffusionskoeffizient berechnet oder graphisch ermittelt:

$$D_e = \Pi * \frac{(a_n/A_0)^2}{(\Delta t_n)^2} * (V/O)^2 * T$$

wobei bedeutet:

a_n = Schadstoffauswaschung im n-ten Intervall, mg

A_0 = Gesamt-Schadstoffgehalt der Probe, am Versuchsbeginn, mg

Δt_n = n-tes Zeitintervall, s

V/O = Verhältnis Volumen:Oberfläche des Probekörpers, cm

T = Mittlere kumulative Auslaugdauer für das n-te Zeitintervall, s

D_e = effektiver Diffusionskoeffizient, cm^2/s

$\Pi = 3,14159$

Für jedes der 10 Auslaugintervalle kann ein effektiver Diffusionskoeffizient $D_e(n)$ berechnet werden. Der negative dekadische Logarithmus des effektiven Diffusionskoeffizienten wird als Auslaugindex bezeichnet.

Auslaugindex $L = -\log(D_e/\beta)$ wobei $\beta = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ festgelegt wird, sodaß L dimensionslos ist.

Beispiele: $D_e = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $L=6$ bedeuten eine große Diffusionsgeschwindigkeit
 $D_e = 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $L=12$ bedeuten eine geringe Diffusionsgeschwindigkeit

Beim ANS-Test wird für 10 Zeitintervalle (1,2,3.....n...10) jeweils für einen bestimmten Schadstoff in einer bestimmten Bindematrix ein Wert $D_e(n)$ bestimmt. Dann werden die zugehörigen Auslaugindices $L_n = -\log(D_e(n)/\beta)$ berechnet. Dann wird daraus der Mittelwert errechnet:

$$L = (L_1 + L_2 + \dots + L_{10})/10$$

Diese so errechnete Auslaugindex L wird im Protokoll festgehalten; er beschreibt das Diffusionsverhalten eines bestimmten (Schad)Stoffes in der jeweiligen Bindematrix.

Bei dieser eher komplizierten Auswertung darf nicht vergessen werden, daß die Versuchsdurchführung relativ einfach ist. Der Versuch beansprucht allerdings Zeit; weiters muß jeder Parameter in 10 Eluatn bestimmt werden. Bei Verwendung von Tabellenkalkulationsprogrammen wird auch die Auswertung zur Routinesache.

Literatur: CONNER (1990); COTE et al. (1990)

VI.2.2.3 „PHYSICAL CONAINMENT“-FAKTOR, „CHEMICAL CONTAINMENT“-FAKTOR

Diese beiden Parameter beschreiben in Summe das Transportverhalten von Stoffen in Verfestigungsprodukten. Die hier dargestellte Evaluierungsmethode wurde zunächst für organische Schadstoffe, welche in einer Zementstein-Matrix eingebunden sind, entwickelt.

Der „chemical containment factor“ ist ein Kennwert für die chemische Immobilisierung einer ganz bestimmten Verbindung (bzw. Elementes bzw. Ions) in einer bestimmten Bindematrix.

Der „physical containment factor“ ist ein Kennwert für die physikalische Immobilisierung.

Die Summe beider Faktoren bildet den sogenannten Auslaugindex, dessen Bedeutung und Definition bereits im vorangehenden Abschnitt dargelegt wurde:

$$CF_C + CF_P = L + \log D$$

CF_C = chemical containment factor¹

CF_P = physical containment factor²

L = Auslaugindex (leachability)

$\log D$ = ein Korrekturfaktor, der die Diffusion in reinem Wasser berücksichtigt

D = Diffusionskoeffizient des (Schad)stoffes in Wasser

Diese Begriffe mögen zunächst wenig anschaulich klingen. Daher noch konkrete Angaben zur Versuchsdurchführung: Wird der Matrix ein sehr mobiles Ion - z.B. Lithium zugegeben - dann bemerkt man im statischen Auslaugtest unzerkleinerter Probekörper eine verhältnismäßig rasche Auslaugung. Eine rasche Auslaugung ist gleichbedeutend mit einem großen effektiven Diffusionskoeffizienten und damit mit einem geringem Auslaugindex L_{LITHIUM} . Relativ dazu kann der Auslaugindex L_X anderer Inhaltsstoffe des Verfestigungsproduktes größer sein. Aus Gründen, die hier nicht näher dargelegt werden sollen, kann die Differenz $L_X - L_{\text{LITHIUM}}$ nach Abzug des (relativ geringen) Korrekturgliedes $D_X - D_{\text{LITHIUM}}$ direkt als Maß für die chemische Immobilisierung von X angesehen werden (COTE, CALDWELL und CHAO, 1990).

Man vergleicht also die hier die Auslaugrate von Lithium⁺ mit der Auslaugrate des Stoffes X und schließt damit indirekt auf chemische Wechselwirkungen zwischen X und der jeweiligen Matrix. Ein Vorteil dieser Methode ist, daß die Art der chemischen Wechselwirkung nicht notwendigerweise eruiert werden muß, was unter Umständen schwierig sein kann.

¹ Index-Buchstabe C=chemical

² Index-Buchstabe P=physical

Die Methode ist nicht nur für Zementmatrices geeignet; eventuell muß jedoch bei anderen Matrices auf andere „Tracer“ als Lithium zurückgegriffen werden. Voraussetzung ist, daß die Wechselwirkungen zwischen dem Schadstoff X und der Matrix nicht so stark sind, daß geringe Diffusion nicht mehr der dominierende Rückhalte Mechanismus ist und daß der Tracer möglichst geringe chemische Affinität³ zur Matrix hat.

Der Grad der chemischen Immobilisierung kann somit durch einen einzigen, administrativ leicht handhabbaren Zahlenwert - nämlich durch den „chemical containment factor“ beschrieben werden. Dem Argument, ein einziger Zahlenwert (pro Schadstoff bzw. pro eluierten Parameter) wäre eine zu grobe Vereinfachung bzw. eine zu große Informationsverdichtung, ist entgegenzuhalten, daß die bisher oft in der Praxis der Bewertung verwendeten Elutionsmethoden einen noch größeren Informationsverlust darstellen, da sie nur einen schwer interpretierbaren Momentaufnahme des spontanen Auslaugens sind. Es wäre daher zu überlegen, ob und wie der bisher in Österreich übliche Auslaugtest für Verfestigungsprodukte (ÖNORM S 2072, Abschnitt Verfestigungsprodukte) nicht durch Kenngrößen wie L oder CF_e ergänzt werden könnte.

VI.2.2.4 ERMITTLUNG KAPAZITÄTSBESTIMMENDER FAKTOREN

Auch bei qualitativ „guter“ chemischer Immobilisierung ist stets zu beachten, daß die Reaktion bzw. Wechselwirkung zwischen einem schadstoffbindenden Reaktionspartner (Additiv) und dem Schadstoff quantitative Grenzen gesetzt sind. Das Bindemittel bzw. Additiv hat also nur eine begrenzte Schadstoff-Bindekapazität. Im Einzelfall werden diese Bindekapazitäten zu ermitteln sein. Dafür werden in diesem Abschnitt Beispiele genannt.

Säure- und Basenneutralisierungskapazität (ANC=SNK, BNC)

Insbesondere die Säureneutralisierungskapazität (ANC) hat für die Beurteilung des Langzeitverhaltens von Abfällen einen hohen Stellenwert. Sie beschreibt das Vermögen des Materiales, saure Einträge abzuf puffern bzw. zu neutralisieren und damit einer Remobilisierung von Schwermetallverbindungen entgegenzuwirken. Abfälle ohne jede Säureneutralisierungskapazität (ein rein theoretischer Grenzfall) würden praktisch „mit dem ersten Tropfen“ saurer Niederschläge oder bei nur geringfügiger Säurebildung im Deponiekörper sofort einer sauren Laugung ausgesetzt sein. Nach allen bisher vorliegenden Ergebnissen mit sauren Auslaugmedien würden dabei primär die Elemente Zink und Cadmium rasch mobilisiert.

Die Bestimmungsmethode für die ANC besteht vereinfacht gesprochen in einer Titration zerkleinerter Abfallprobe bis auf einen festgelegten pH-Wert hin. Bei der pH_{STAT}-Elutionsmethode nach OBERMANN und CREMER (1991) kann gleichzeitig mit der Elution auch die ANC bestimmt werden. Von der T.U.Wien wurde ein Versetzen der gemahlten Probe mit Salzsäure und eine anschließende Rücktitration mit Natronlauge vorgeschlagen (MOSTBAUER, siehe Text der RICHTLINIE für die ABLAGERUNG von ABFÄLLEN, 1990).

Austauschkapazität (Kationenaustauschkapazität, KAK)

Bestimmung der Kationenaustauschkapazität

³ Möglichst geringe Wechselwirkungskräfte

Zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität als Maß für das potentielle Schadstoffbindevermögen von Tonmineralien wird die tonige Matrix mit einer gepufferten Salzlösung, deren Kation im Boden nicht vorkommt, behandelt.

Nach mehrmaligem Aufschlämmen des Tons mit ausreichender Kontaktzeit und -intensität (12 h im Überkopfschüttler, KRUSE 1993) in der Salzlösung, z.B. NH_4 -Acetat- oder BaCl_2 -Triethanollösung mit definiertem pH-Wert, wird die Probe zentrifugiert und dekantiert. Das Probematerial wurde so vollständig in die betreffende Ionen-Form übergeführt. Die überschüssige Lösung ist zu entfernen. Anschließend werden die adsorbierten Ionen gezielt gegen ein anderes Kation rückgetauscht und im Filtrat quantitativ bestimmt.

Zur quantitativen Bestimmung der adsorbierten NH_4 -Ionen nach der Methode von Mackenzie (KRUSE, 1993) wird das Probenmaterial in einer Destillationsapparatur mit 50 % Natronlauge NaOH versetzt. Das gebildete Ammoniak-Gas treibt aus und wird in einer Vorlage von 45 % Borsäure (H_3BO_3) aufgefangen und dadurch wieder in die Ammoniumform übergeführt.



Durch Titration mit Schwefelsäure H_2SO_4 wird die Ammonium-Konzentration quantitativ bestimmt.

Adsorptionsvermögen

Hierfür kann keine genormte, für jeden Anwendungsfall geeignete Methode angegeben werden. Dennoch darf nicht vernachlässigt werden, daß das Adsorptionsvermögen der Matrix und der Additive begrenzt ist. Die in der Bodenuntersuchung oder bei der Chemikalienbewertung üblichen Methoden zur Charakterisierung des Adsorptionsvermögens können unverändert oder in modifizierter Form angewendet werden.

Beispielsweise kann die Grenze des Adsorptionsvermögens bei Sorbentien für organische Stoffe bestimmt werden, indem Lösungen, die den betreffenden Schadstoff enthalten, in eine Versuchsserie in unterschiedlichen Konzentrationen mit dem Sorbens oder Bindemittel in Kontakt gebracht werden. Es kann dann geprüft werden, ob dann die Adsorptionsisotherme der Beziehung nach Langmuir genügt. Wenn dies der Fall ist, kann das Adsorptionmaximum errechnet werden. Dieses gibt die „Grenze“ an, bei der das Adsorptionsvermögen des Additivs bzw. Bindemittels erschöpft ist. Die Rezepturen bei der Verfestigung sind dementsprechend zu bemessen.

Ein anderes Beispiel wäre das Verhalten von Anionen an Silikatoberflächen. Von einigen Verfahren wird pauschal behauptet, daß diese Anionen durch Adsorption binden. Die Anionenadsorption ist aber sehr stark vom pH-Wert abhängig. Durch Adsorptionsversuche bei unterschiedlichen pH-Werten kann dieser - für die chemische Fixierung von Anionen entscheidende - Faktor erkannt und gemessen werden.

In jedem Fall wird zur Bestimmung der Adsorptionscharakteristika eine Zerkleinerung der Proben und ein Konstanthalten der Temperatur erforderlich sein. Nähere Angaben können der einschlägigen Literatur zur Bodenuntersuchung, adsorptiven Abwasserreinigung oder den OECD-Richtlinien (OECD Guideline Nr. 106 „Adsorption/Desorption“) entnommen werden.

VI.2.3 SCHLUSSFOLGERUNGEN; VORSCHLAG FÜR EIN VORGEHEN BEI DER UNTERSUCHUNG IMMOBILISierter ABFÄLLE

Im Kurzzeittest (z.B. 1 - 10 Tage) erhaltene Eluate von Verfestigungsprodukten können, auch wenn diese Produkte rein anorganischer Zusammensetzung und nicht reaktiv sind, immer noch sehr stark von der Sickerwasserzusammensetzung abweichen. Bei hydraulisch aktiven Braunkohle-Flugaschen (LUKAS und SAXER, 1992) und mineralischem Bauschutt (LECHNER und MOSTBAUER, unveröffentlicht) kann man beobachten, daß die Salzfrachten, elektrischen Leitfähigkeiten und auch der pH-Wert im Sickerwasser bedeutend geringer sind als im Durchströmungs- oder Elutionstest (z.B. ÖNORM S 2072). Langsam voranschreitende Karbonatisierung, die im Kurzzeittest nicht erkannt werden kann oder die Ausbildung bevorzugter Sickerwege können Ursachen für diese Abweichungen sein. Umgekehrt können langsam ablaufende Reaktionen bei anderer Abfallzusammensetzung aber auch höhere Konzentrationen im Sickerwasser ergeben als in den korrespondierenden Eluaten. Und nicht zuletzt werden Stoffwechsel- und Folgeprodukte biologischer Abbauprozesse im Kurzzeittest überhaupt nicht erkannt; auch deren mobilisierende Wirkung bleibt - wenn sich die Beurteilung des Deponieverhaltens ausschließlich auf einen Kurzzeittest stützt - unerkannt.

Der erste Schritt bei der Bewertung von Immobilisierungsverfahren soll daher das qualitative Erkennen möglicher Transfermechanismen für den kurz-, mittel- und langfristigen Schadstofftransport zwischen Deponiekörper und Umwelt sein. Dazu muß die Herkunft, Zusammensetzung, Menge und die vorgesehene Deponietechnik bzw. Ablagerungspraxis bekannt sein. Reaktionen, die das chemische Milieu im Deponiekörper entscheidend beeinflussen, sollen bekannt sein bzw. müssen experimentell ermittelt werden. Dafür eignen sich Langzeit-Lysimeterversuche oder Feldversuche grundsätzlich besser als einfache Elutionsmethoden. Hierbei können auch andere, für die Ablagerung maßgebliche Eigenschaften, wie Verdichtbarkeit, Festigkeitsentwicklung und geotechnische Parameter, ermittelt werden.

Wichtig erscheint, nochmals darauf hinzuweisen, daß der Durchlässigkeit neben den verschiedenen Auslaugtests eine entscheidende Rolle zukommt. Der Grad der chemischen Immobilisierung könnte durch milieuspezifische Auslaugtests zerkleinerter Abfallproben und/oder den Auslaugindex oder CF_C ⁴ charakterisiert werden. Es wird aber darüber hinaus stets die Kenntnis des Stoffinventares des Abfalls und des Bindemittels vorausgesetzt; mobilisierend wirkende oder matrixschädigende Reaktionen sind zu berücksichtigen.

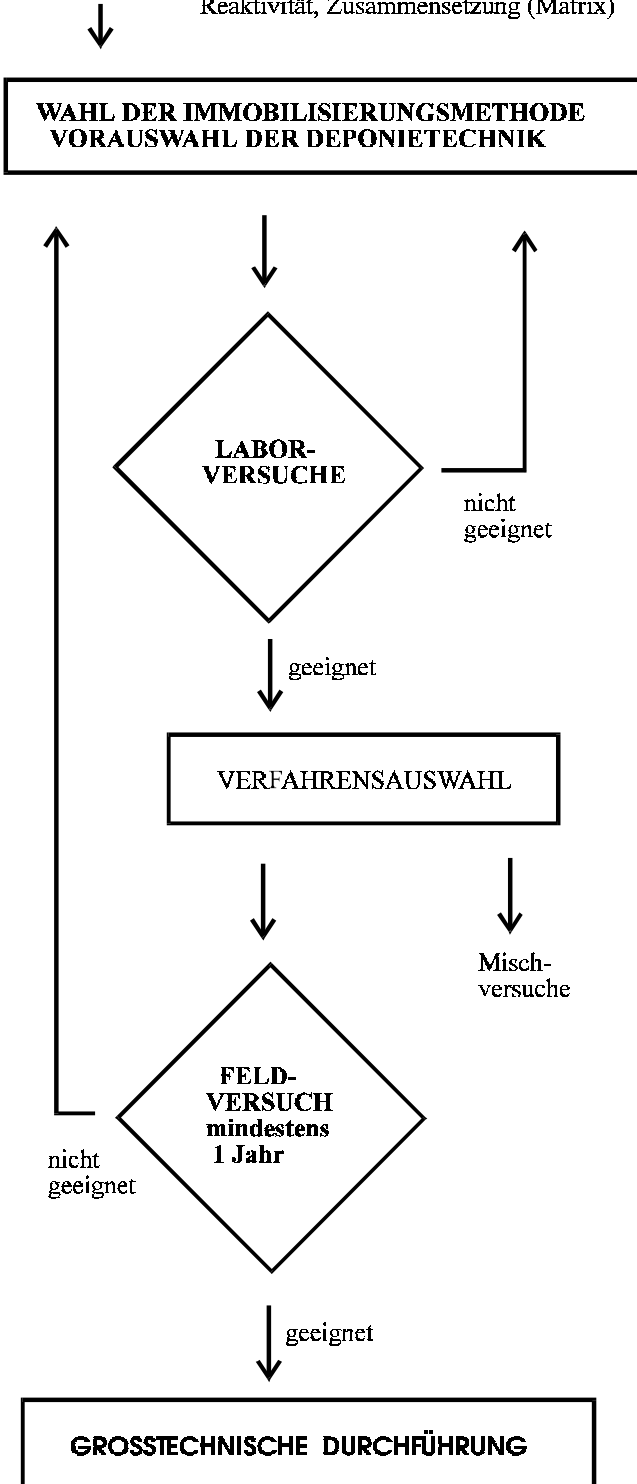
Bezüglich der physikalischen Immobilisierung wird bei der Verfestigung mit hydraulischen Bindemitteln empfohlen, auch die mittelfristige Entwicklung der Durchlässigkeit und Druckfestigkeit zu prüfen (z.B. durch Wechsellagerung im „Ebbe-Flut-Test“). Matrixschädigende Reaktionen können auch durch mineralogische Untersuchungen erkannt werden. Frost-Tau-Tests sind durchzuführen, wenn das Produkt Temperaturen unter 0°C ausgesetzt werden wird.

Die wichtigsten Kriterien für die Bewertung des Emissionspotentials immobilisierter Abfälle werden in der anschließenden Graphik („Bewertung von Immobilisierungsverfahren“) nochmals zusammengefasst.

⁴ Unzerkleinerte Abfallprobe, Bestimmungsmethoden siehe Abschnitte VI.2.2.2 und VI.2.2.3

BEWERTUNG VON IMMOBILISIERUNGSVERFAHREN

Basisinformation: Herkunft, Menge, derzeitige Entsorgung,
Reaktivität, Zusammensetzung (Matrix)



TRANSFER-MECHANISMEN	PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN; MISCHBARKEIT; EINBAUFÄHIGKEIT
Durchlässigkeit, auch deren zeitliche Entwicklung	Festigkeit oder Scherparameter
Auslaugtests	Festigkeitsentwicklung
Matrix-Reaktionen	Frost-Tau-Beständigkeit
Diffusion	Zerfallsziffer
Durchlässigkeit und Auslaugbark. im Feld	Mischbarkeit
Matrix-Reaktionen	Verdichtbarkeit
Gasphase	(Stand)-Festigkeiten im Feld
Qualitätssicherung	Witterungsempfindlichk.
Emissionskontrolle	Qualitätssicherung

IMMOVUTERSU3.CDR

Literatur zum Abschnitt VI

ANDRES A., IRABIEN J.A.: Solidification/stabilization process for steel foundry dust using cement based binders. Influence of proceeding variables. Waste Management & Res. 12/94, S.405-415, 1994.

BECKEFELD P., KNÜPFER J.: Untersuchungen verfestigter Reststoffe aus der Rauchgasreinigung. In: Beiheft 29 zu Müll und Abfall, S. 49-51, 1990.

COTE P.L., CALDWELL R., CHAO C.C.: Physical and chemical containment of organic contaminants in solidified wastes. Waste Management Vol.10, S.95-102, 1990.

FÖRSTER H.: Beiträge zum chemischen Verhalten von mit Zement konditionierten Radionukliden. Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf, ÖFZS A-0980, Dissertation, 1988.

FÖRSTNER U.: Geochemische Abfallkonzepte. Vortrag am Geotechnischen Institut der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal, im Rahmen der Tagung „Erdwissenschaftliche Aspekte des Umweltschutzes“, April 1994.

FÖRSTNER U., HIRSCHMANN G.: Möglichkeiten und Grenzen der Inertisierung von Abfallstoffen. In: Inertisierung durch thermische Abfallbehandlung. 17. Mülltechn. Seminar, Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft Nr.118, S.7-44, T.U.München, 1994.

GOETZ D.: Neue Auslaugverfahren für Rückstände. In: Rückstände aus der Müllverbrennung. EF-Verlag. Hrsg.: M.Faulstich, S. 887-899, 1994.

LECHNER P., SCHACHERMAYER E., MOSTBAUER P.: Untersuchungen zum Deponieverhalten von Faserreststoffen der Steyermühl Papierfabrik AG und der Papierfabrik SCA Laakirchen, unveröffentlicht, 1992.

LEWIS M.A., FISCHER D.F., SMITH L.J.: Salt-occluded zeolithes as an immobilization matrix for chlorid waste salt. Journal of the american ceramic society. 76(11), S.2826-2832, 1993.

LUKAS W., SAXER A.: Vergleichende Untersuchungen von Eluatn nach verschiedenen Auslaugverfahren am Beispiel von verfestigten Flugaschemischung. Sonderdruck des Institutes für Baustofflehre und Materialprüfung, Innsbruck, 1992.

LWA, Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen: Beurteilung von Verfahren zur Verminderung der Mobilität von Schadstoffen in abzulagernden Abfällen. LWA-Materialien Nr.1/94, Düsseldorf, 1994.

MOSTBAUER P., LECHNER P., SCHACHERMAYER E., KERNBEIS R.: Ausarbeitung einer Methodik zur Bestimmung der Auslaugbarkeit von Abfällen. Technische Univ. Wien, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft. Im Auftrag des Bundesmin. f. Umwelt, Jugend und Familie, unveröffentlicht, 1992.

OBERMANN P., CREMER S.: Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens. Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Nordrhein-Westfalen, Band 6, 1991.

RICHTLINIE: Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft und Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Wien, 1990.

H.A. van der SLOOT: Leaching behaviour of waste and stabilized waste materials: Characterization for environmental assessment purposes. Waste management & research 8, 215-228, 1990.

H.A. van der SLOOT, COMANS R.N.J., EIGHMY T.T., KOSSON D.S.: Interpretation of municipal solid waste incinerator residue leaching data in relation to utilization and disposal. In: Rückstände aus der Müllverbrennung. Hrsg.: M. Faulstich, EF-Verlag, S.331-346, 1992.

STEGEMANN J.A., COTE P.L.: Summary of an investigation of test methods for solidified waste evaluation. Waste Management Vol.10, S.41-52, 1990.

SVA - Stichting Verwijdering Afvalstoffen: Comparative investigation on four immobilization techniques - Laboratory investigation on the chemical aspects of the leachability, Amersfoort, 1979.

WIENBERG R., FÖRSTNER U., HIRSCHMANN G.: Zur Verfestigung von Abfällen und den Prüfverfahren für verfestigte Abfälle. In: Behandlung von Sonderabfällen. Hrsg.: Thome-Kozmiensky, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin, 1990.

VII. ZUORDNUNG VON ABFÄLLEN ZU IMMOBILISIERUNGSMETHODEN - ABFALLKATALOG

VII.1 ZUORDNUNG VON ABFÄLLEN BZW. SCHADSTOFFEN ZU IMMOBILISIERUNGSMETHODEN NACH ANGABEN DER LITERATUR, UNVERBINDLICHEN EMPFEHLUNGEN etc.

In der Literatur werden sehr unterschiedliche Meinungen und Empfehlungen zur Verfestigung bzw. Immobilisierung dargelegt. Verantwortliche Entscheidungen über die Zuordnung bzw. Eignung bestimmte Abfälle zu bestimmten Verfahren können allerdings nur auf der Basis der Kenntnisse der Wechselwirkungen zwischen Matrix und Schadstoffen getroffen werden, die für jeden Einzelfall zu ermitteln sind. Empfehlungen wie z.B. Negativ- oder Positivkataloge für Abfälle sind nur ein Hilfsmittel bei der Entscheidungsfindung. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die im Abschnitt VI diskutierten Kriterien und Testmethoden hingewiesen.

Für einzelne Verfahren ist die in den Abschnitten II, III und IV zitierte bzw. ausgewertete Literatur als Beurteilungsgrundlage ebenso heranzuziehen. Der Abschnitt VII.1 ergänzt diese Beurteilungsgrundlage durch allgemeine Empfehlungen bzw. Bewertungen aus der Literatur.

LITERATURLISTE ZU ABSCHNITT VII.1

BRICKA R.M., JONES L.W.: An evaluation of factors affecting the stabilization/solidification of heavy metal sludge. EPA project summary, EPA/600/S-92/023, 1992.

CONNER J.R.: Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. Verlag Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

LANDRETH R.E.: Guide to the disposal of chemically stabilized and solidified waste. Im Auftrag der EPA, Interagency Agreement No. EPA-IAG-D4-0569, Cincinnati, Ohio, 1980

MÜLLER G.: Sanierung quecksilberbelasteter Böden. In: WURSTER: Abbau industrieller Schadstoffe, Handbuch, Verlag TÜV Rheinland, 1993.

RAZELL W.E.: Chemical fixation, Solidification of hazardous waste. Waste Management & Research Vol. 8, S.105-111, 1990.

STEGEMANN J.A., COTE P.L.: Summary of an investigation of test methods for solidified waste evaluation. Waste Management Vol.10, S.41-52, 1990.

LANDRETH (1980) hat für die bedeutendsten Verfestigungsmittel einen Überblick über die Kompatibilitäten und Unverträglichkeiten erstellt, wobei seine Überlegungen allerdings in erster Linie auf mögliche gefährliche oder störende Reaktionen bei der Herstellung des Verfestigungsproduktes beruhen.

Tabelle: Eignung ausgewählter Stoffgruppen für die Verfestigung/Immobilisierung nach LANDRETH (1980):

	<i>Verfestigungsmittel / Verfestigungsmethode</i>				
<i>Abfall bzw. Stoff</i>	<i>Zement, Zement-basis</i>	<i>Kalk, Kalk-basis</i>	<i>Thermo-plaste</i>	<i>Harnstoff-Formal-dehydharz</i>	<i>„Self-cementing“</i>
<i>Organ. Lösemittel und Öl</i>	<i>Verluste durch Verdunstung; XXX</i>	<i>Verluste durch Verdunstung; XXX</i>	<i>Verluste durch Verdunstung</i>	<i>XX</i>	<i>Brand-gefahr</i>
<i>Feste organische Stoffe</i>	<i>Gut- oft wird die Beständigkeit erhöht</i>	<i>Gut- oft wird die Beständigkeit erhöht</i>	<i>Verfestigung möglich</i>	<i>XX</i>	<i>Brand-gefahr</i>
<i>Säuren</i>	<i>werden neutralisiert</i>	<i>kompatibel</i>	<i>können vorher neutralis. werden</i>	<i>kompatibel</i>	<i>Neutralisation möglich</i>
<i>Oxidationsmittel</i>	<i>kompatibel</i>	<i>kompatibel</i>	<i>Brand-gefahr; Zerstörung der Matrix</i>	<i>Zerstörung der Matrix möglich</i>	<i>kompatibel bei Anwesenheit von Sulfat</i>
<i>Sulfate</i>	<i>erfordert spezielle Zementsorte</i>	<i>kompatibel</i>	<i>eventuell Bruch durch Hydratation</i>	<i>kompatibel</i>	<i>kompatibel</i>
<i>Halogenide</i>	<i>leicht auslaugbar; XX</i>	<i>meist leicht auslaugbar; XX</i>	<i>Abgabe von Wasser möglich</i>	<i>kompatibel</i>	<i>kompatibel bei Anwesenheit von Sulfat</i>
<i>Schwer-metallver-bindungen</i>	<i>kompatibel</i>	<i>kompatibel</i>	<i>kompatibel</i>	<i>saurer pH mobilisiert Metall-hydroxide</i>	<i>kompatibel bei Anwesenheit von Sulfat</i>

XXX.....Erhärtung/Verfestigung kann gestört werden

XX.....Erhärtung/Verfestigung kann verzögert werden

Diskussion des Positiv- und Negativkataloges von LANDRETH (1980):

Eine Verfestigung flüssiger Abfälle - z.B. von Säuren - in einem einstufigen Prozeß ist nicht mehr zeitgemäß. Weiters wurden von LANDRETH zum damaligen Zeitpunkt sicherlich nur

ein Bruchteil aller störenden bzw. umweltgefährdenden Wechselwirkungen erkannt. Die Mobilität von Salzen wurde weitgehend unterschätzt; Oxidationsmittel wurden als „kompatibel“ befunden obwohl das diesen Stoffen innewohnende Gefährdungspotential (Brandgefahren, meist toxisch, oft mobil) wohl kaum durch Verfestigung verringert werden kann. Interessant ist jedoch, daß er auf einige spezifische Gefahren aufmerksam macht, z.B. auf die Verdunstung organischer Stoffe und auf die Mobilisierung von Metallverbindungen durch säurehärtende Harnstoff-Formaldehydharze.

Der Australier RAZZELL (1990), der in der Verfestigung eine kostengünstige und in vielen Fällen gangbare Entsorgung für die festen und flüssigen industriellen Abfälle der Stadt Brisbane sieht, weist darauf hin daß Ölabfälle, Pestizide, Farben und Lacke nicht für eine Verfestigung geeignet sind, da deren Bestandteile nicht chemisch gebunden werden. Allein schon wegen der Verzögerung oder Inhibierung der Verfestigung sind bei der Verfestigung mit Zement, Zementstaub und auch mit Zement und Flugasche chemische Grenzen zu beachten:

Der organische Anteil muß $< 5 \%$ (in Volumsprozent) sein.

Der Sulfatgehalt soll $< 5 \%$ sein.

Flüssige Phasen sind auf $\text{pH} = 9,5$ zu neutralisieren; für die neutralisierte Lösung gelten folgende Grenzwerte, ab der keine ausreichende Festigkeitsentwicklung oder Schadstoffeinbindung mehr garantiert werden kann:

<i>Gelöster organischer Gesamt-Kohlenstoff</i>	<i>DOC $< 1000 \text{ mg/l}$</i>
<i>Phenol gesamt (Analysenmethode: GC/MS)</i>	<i>$< 20 \text{ mg/l}$</i>
<i>Schwermetalle gesamt</i>	<i>$< 10 \text{ mg/l}$</i>
<i>Cadmium</i>	<i>$< 2 \text{ mg/l}$</i>
<i>Quecksilber</i>	<i>$< 0,1 \text{ mg/l}$</i>
<i>Cyanid gesamt</i>	<i>$< 10 \text{ mg/l}$</i>
<i>Chrom-VI</i>	<i>$< 2 \text{ mg/l}$</i>

Diskussion:

Die Parameterliste für die Verfestigung auf Zementbasis ist sicherlich unvollständig, bezieht sich auch weiters primär auf die verfahrenstechnischen Grenzen und weniger auf die Umweltverträglichkeit der Produkte. Ein Vergleich mit europäischen bzw. österreichischen Standards für die Ablagerung von Abfällen ist kaum möglich. Uns erscheint dennoch wesentlich, hier festzuhalten, daß phenol-, chromat- oder quecksilberhaltige Abfälle wenig für eine Verfestigung geeignet sind, ebenso grundsätzlich Abfälle mit hohem organischen Anteil. Dies wird durch andere Arbeiten auf dem Gebiet der Immobilisierung bestätigt (siehe folgende Absätze und Seiten).

Es folgt die Darstellung der Ergebnisse zweier experimenteller Studien zu den Möglichkeiten und Grenzen „kalter“ Immobilisierungsmethoden, die aufgrund der sorgfältigen Bearbeitung und ausführlichen Dokumentation hier nicht fehlen sollten:

BRICKA und JONES (1992) untersuchten die Auswirkungen von 10 möglichen Störsubstanzen auf die Festigkeit, Raumbeständigkeit und das Auslaugverhalten von Verfestigungsprodukten. Dabei wurden folgende Bindemittel untersucht:

Portlandzement
Zement + Flugasche
Kalk + Flugasche

Als mögliche Störsubstanzen der Verfestigung wurden eingesetzt:

Öl	Schmierfett
Phenol	Natriumsulfat
Natriumhydroxid	Trichlorethylen (TRI)
Hexachlorbenzol (HCB)	Bleinitrat
Kupfernitrat	Zinknitrat

Diese Störsubstanzen wurden bei der Verfestigung eines synthetischen Schlammes zusätzlich zudosiert. Der synthetische Schlamm enthielt 18,1 mg/g Cd, 81,3 mg/g Cr, 1,39 mg/g Hg und 81,1 mg/g Ni, bezogen auf Trockensubstanz.

Die von BRICKA und JONES erhaltenen Resultate werden auf der folgenden Seite auszugsweise tabellarisch dargestellt.

Legende zur folgenden Tabelle:

- a) Dosierung: 2%, 5% und 8% (Masse %), bezogen auf das Bindemittel
- b) Unconfined compressive strength, nach 28 Tagen (und früher):
 - !: deutlich verringerte Festigkeit
 - oder --: verringerte Festigkeit
- c) Naß-Trocken-Zyklen: --X--: deutlich verringerte Raumbeständigkeit
- d) Veränderung des pH-Wertes des „Extraction Procedure (EP)“-Auslaugtestes gegenüber dem ohne Störsubstanz verfestigten synthetischen Schlamm
es wurden auf < 9,5 mm zerkleinerte Proben eluiert.
- e) Veränderung gegenüber dem ohne Störsubstanz verfestigten synth. Schlamm.

Aus diesen Resultaten wurden folgende Schlußfolgerungen gezogen (BRICKA und JONES, 1992):

- Da die Auswirkungen auf die Integrität des Produktes nicht prognostiziert werden können, müssen in jedem Einzelfall Tests zur Festigkeit, Raumbeständigkeit und zum Auslaugverhalten durchgeführt werden.
- Im Frühstadium der Aushärtung gemessene Festigkeitswerte korrelieren gut mit den nach 28 Tagen gemessenen Festigkeitswerten
- Auf Streuungen bei der Messung der Durchlässigkeit wird hingewiesen. Als Alternativen bieten sich Messungen des Porenvolumens oder auch der Gaspermeation an.
- Weitere Studien und Forschungsarbeiten, insbesondere zum Langzeitverhalten von Verfestigungsprodukten, sind erforderlich.

Tabelle: Auswirkungen von Störsubstanzen auf die Verfestigung/Immobilisierung nach BRICKA und JONES (übersetzt, gekürzt):

Bindemittel	Stör- substanz a)	Festig- keit nach 28 Tagen b)	Raum- beständig- keit c)	pH- Wert (EP- Test) d)	Mobilität erhöht bei... e)	Mobilität stark erhöht bei... e)
Portlandzement	Kupfer	+++	--X--	-1/-2		Cd, Cr
Zement+Flugasche	Kupfer	--- !	--X--	> -2		Cd,Cr,Hg,Ni
Kalk+Flugasche	Kupfer	--- !	--X--	-1/-2	Cd,Cr,Ni	
Portlandzement	Blei	0	X	0	Cd,Cr	
Zement+Flugasche	Blei	--- !	--X--	-1/-2	Ni	Cd
Kalk+Flugasche	Blei	--- !	--X--	> -2	Cr	
Portlandzement	Zink	--	--X--	-0.3/-1	Cd,Ni	Cr
Zement+Flugasche	Zink	--- !	--X--	> -2	Hg	Cd,Ni
Kalk+Flugasche	Zink	--- !	--X--	> -2	Cr	
Portlandzement	Sulfat	-	0	0	Cd	Cr
Zement+Flugasche	Sulfat	0	0	-1/-2	Cr	Cd
Kalk+Flugasche	Sulfat	+	+	-1/-2		Cr
Portlandzement	NaOH	+	--X--	+0,3/+1		Cr
Zement+Flugasche	NaOH	-	0	+1/+2	Cd	Cr
Kalk+Flugasche	NaOH	0	X	0	Cr,Cd	
Portlandzement	Schmier- fett	--	--X--	0		
Zement+Flugasche	fett	--	0	+0.3/+1		
Kalk+Flugasche	“-	--	--X--	0	Cd	
Portlandzement	Öl	--	--X--	0	Cd	
Zement+Flugasche	Öl	-	--X--	0	Cd,Cr	
Kalk+Flugasche	Öl	-	--X--	0	Cr	
Portlandzement	HCb	0	-	0		
Zement+Flugasche	HCb	0	0	0		
Kalk+Flugasche	HCb	0	0	0	alle 4	
Portlandzement	TRI	-	0	0		
Zement+Flugasche	TRI	-	0	0	Cd,Cr	
Kalk+Flugasche	TRI	+	0	0	Cd	
Portlandzement	Phenol	-	--X--	-0.3/-1	Cd	

Zement+Flugasche	Phenol	--- !	0	+0.3/+1		
Kalk+Flugasche	Phenol	--- !	--X--	0		

Zu ähnlichen Aussagen kommen STEGEMANN und COTE (1990) bei Reihenuntersuchungen mit verschiedenen Verfestigungsverfahren. Wiederum waren es eher die organischen als die anorganischen Schadstoffe, die unzureichend eingebunden wurden¹:

<i>Parameter</i>	<i>Anzahl der untersuchten Proben</i>	<i>Anzahl der Proben, in deren Eluat der Parameter nachweisbar war</i>	<i>Median der Konzentration bei 7-tägiger Auslaugung mit Wasser (mg/l) 1)</i>	<i>Bereich der Konzentrationen von - bis (mg/l) 1)</i>
<i>Arsen</i>	<i>30</i>	<i>22</i>	<i>0.25</i>	<i>0.1-1.2</i>
<i>Cadmium</i>	<i>28</i>	<i>4</i>	<i>0.01</i>	<i>0.007-0.011</i>
<i>Chrom</i>	<i>56</i>	<i>54</i>	<i>0.11</i>	<i>0.022-5.8</i>
<i>Blei</i>	<i>55</i>	<i>20</i>	<i>0.47</i>	<i>0.003-11.4</i>
<i>Quecksilber</i>	<i>42</i>	<i>24</i>	<i>1.2</i>	<i>0.001-5.4</i>
<i>Nickel</i>	<i>14</i>	<i>10</i>	<i>0.022</i>	<i>0.008-0.1</i>
<i>Thallium</i>	<i>13</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>-</i>
<i>Zink</i>	<i>15</i>	<i>9</i>	<i>0.059</i>	<i>0.028-0.45</i>
<i>Cyanid</i>	<i>13</i>	<i>13</i>	<i>11.9</i>	<i>0.027-325</i>
<i>Pentachlorphenol</i>	<i>13</i>	<i>13</i>	<i>9.7</i>	<i>5.3-317</i>
<i>Phenol</i>	<i>14</i>	<i>14</i>	<i>310</i>	<i>2-1880</i>
<i>PAK</i>	<i>13</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>-</i>
<i>PCB</i>	<i>15</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>-</i>
<i>TOC (org. Kohlenstoff)</i>	<i>30</i>	<i>28</i>	<i>442</i>	<i>94-824</i>

1) Daten für den am höchsten belasteten Abfall (von 5 Abfällen)

Bezüglich der Wirksamkeit der chemischen Schadstoffeinbindung stellen STEGEMANN und COTE (1990) zusammenfassend fest, daß die überwiegende Mehrzahl der Verfahren organische Schadstoffe nicht effektiv binden. Verfestigungs- und Immobilisierungsmethoden mit verbessertem Schadstoffbindevermögen für organische Stoffe seien zu entwickeln, wenn in Zukunft Altlastenmaterial oder komplexe, organisch kontaminierte Abfälle behandelt werden sollen. Dies wurde vor allem durch die geringe oder nicht vorhandene chemische Immobilisierung bei Pentachlorphenol, Phenol und beim TOC-Wert hinlänglich dokumentiert (siehe obige Tabelle !).

Zuletzt sei noch erwähnt, daß auch die amerikanische Umweltbehörde EPA in ihrer Liste der gefährlichen Abfälle („RCRA-listed wastes“) Empfehlungen für eine Entsorgung ausspricht und damit einige Abfälle der Rubrik „CFS“ (chemical fixation and solidification) zuordnet. Für manche Abfälle wird die „CFS“ oder auch „Incineration+CFS“ als die beste, dem Stand der Technik entsprechende Entsorgungsmethode empfohlen (siehe CONNER, S. 272-281). Auf

¹ Gleiche Tabelle wie in Abschnitt VI.2.1, Beschreibung der Auslaugtests siehe dort

die teilweise sehr stark unterschiedlichen Abfallqualitäten innerhalb der von der EPA genannten Abfallgruppen ist jedoch hinzuweisen. Die Streuungen wurden unter anderem auch von CONNER (1990) dokumentiert und mit Daten einer unveröffentlichten Studie belegt.

Der österreichische Abfallkatalog (ÖNORM S 2100) und der LAGA-Katalog enthalten keine Zuordnung der Abfälle bezüglich Verfestigung bzw. Immobilisierung. Die in der Spalte „Deponie“ der ÖNORM S 2100 fallweise eingetragene Hinweis „K“(konditioniert) ist jedoch als ein Hinweis für eine möglicherweise erforderliche Immobilisierung zu verstehen.

VII.2 ZUORDNUNG ZU IMMOBILISIERUNGSMETHODEN; ABFALLKATALOG

Eine Zuordnung von Abfällen zu Behandlungsmethoden allein auf Basis der Abfallbezeichnung ist gleichsam ein Pauschalurteil, das sich über die notwendige Informationsbeschaffung (Zusammensetzung, Auslaugbarkeit und Herkunft der Abfälle) hinwegsetzt. Eine nähere Untersuchung und Bewertung der Abfälle und der Immobilisierungsverfahren ist in jedem Einzelfall erforderlich. Durch den nun folgenden Abfallkatalog können aber einige Abfälle a priori von der Immobilisierung ausgeschlossen werden; man beachte dazu auch die etwas detaillierteren Angaben in Abschnitt VII.3 und den Abschnitt VI.

Der von uns erstellte Abfallkatalog enthält folgende Angaben:

Spalte 1 und 2: Schlüssel-Nr. laut ÖNORM S 2100, Abfallbezeichnung.

Da es sich primär (jedoch nicht ausschließlich) um einen Negativkatalog handelt, fehlen einige fünfstellige Schlüsselnummern. Es handelt sich hierbei entweder um Abfälle, die verfestigt/immobilisiert werden können oder auch um Abfälle, die mengenmäßig unbedeutend sind und deren exotische Herkunft oder unklare Bezeichnung keine Zuordnung zu Abfallbehandlungsmethoden ermöglicht. Weiters wurden radioaktive Abfälle nicht bewertet.

Spalte 3 bis 8: Zuordnung zu „kalten“ Immobilisierungsmethoden.

Für die jeweilige Immobilisierungsmethode nicht geeignete Abfälle wurden mit „--X--“ gekennzeichnet. Ein „m“ bedeutet, daß die Immobilisierung mit dem betreffenden Bindemittel grundsätzlich möglich sein dürfte. Die Zusammensetzung und mögliche Transfermechanismen für Schadstoffe sind in jedem Einzelfall zu prüfen.

Bei den „Konversionsverfahren“ ist derzeit der Stand der Kenntnisse noch nicht so weit fortgeschritten, daß deren Möglichkeiten und Grenzen in Form eines Negativ- oder Positivkataloges dargestellt werden könnten. Einschägige Angaben und Abfall-Zuordnungen finden sich - falls solche Angaben verfügbar waren - im Abschnitt III bei den jeweiligen Verfahren.

Schlüssel -Nr.; ÖNORM S 2100	ABFALLBEZEICHNUNG	<i>nicht geeignet für:</i>				
		FLUG- ASCHE a)	ZEM- ENT b)	ORGA- NISCHE BINDER c)	SCHWE- FEL d)	TON- MINE- RALE e)
11	Nahrungs- und Genußmittelabfälle	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
12	Abfälle pflanzlicher und tierischer Fetterzeugnisse	-X-	--X--	--X--	--X--	--X--
13	Abfälle aus der Tierhaltung und Schlachtung	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
14	Häute und Lederabfälle	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
17	Holzabfälle	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
18	Zellulose-, Papier- und Pappeabfälle	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
19	Andere Abfälle aus der Verarbeitung und Veredelung tier.u.pflanz.Produkte	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
31	Abfälle mineralischen Ursprungs (ohne Metallabfälle)					
311	Ofenausbrüche, Hütten- und Gießereischutt					
31103	Ofenausbruch aus metallurgischen Prozessen	2)	2)	2) 4)	2) 4)	2)
31105	Ausbruch aus Feuerungs- und Verbrennungsanlagen	2)	2)	2)	2)	2)
31108	Ofenausbruch aus metallurgischen Prozessen mit produktionspezifischen schädlichen Beimengungen	2)	2)	2)	2)	2)
31109	Ofenausbruch aus nichtmetallurgischen Proz. mit produktspezifischen schädlichen schädlichen Beimengungen	2)	2)	2)	2)	2)
31111	Hütten und Gießereischutt	2)	2)	2)	2)	2)
312	Metallurgische Schlacken, Krätzen und Stäube					
31202	Kupolofenschlacke	m)	m)	4)	4)	m)
31203	Schlacken aus Ne-Metallschmelzen	2)	2)	2)	2)	2)
31205	Leichtmetallkrätzen, aluminiumhaltig	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
31206	Leichtmetallkrätzen, magnesiumhaltig	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
31210	Zinkschlacke	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
31211	Salzschlacken aluminiumhaltig	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
31212	Salzschlacken magnesiumhaltig	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--

Legende:

- a).....Flugasche als Bindemittel, entweder alleine bzw. mit alkalischem Anreger
- b).....Zementsorten, Zement und Wasserglas, Zement und Flugasche, Zement und usw.
- c).....Organische Bindemittel, z.B. Mehrkomponentenharze, Thermoplaste, Bitumen
- d).....Modifizierter Schwefel als Bindemittel
- e).....Tonminerale; Tonhaltige Mineralstoffe als Immobilisierungsmittel

--X--..... nicht geeignet m)..... grundsätzlich möglich

1).....Kann in den meisten Fällen stofflich verwertet werden bzw. eine Verwertung ist Stand der Technik

- 2).....Diese Schl.-Nr. beinhaltet Abf. sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Entscheidung im Einzelfall.
 3).....Eine zusätzliche Schadstoffeinbindung durch Additive wird empfohlen.
 4).....Aus wirtschaftl., ökologischen und/oder technischen Gründen wird dieses Bindemittel nicht empfohlen.

Schlüssel -Nr.; ÖNORM S 2100	ABFALLBEZEICHNUNG	<i>nicht geeignet für:</i>				
		FLUG- ASCHE a)	ZEM- ENT b)	ORGA- NISCHE BINDER c)	SCHWE- FEL d)	TON- MINE- RALE e)
31215	Gichtgasstäube	3)	m)	3)	3)	3)
31217	Filterstäube, NE-metallhaltig	2)	2)	2)	2)	2)
31218	Elektroofenschlacke	1)	1)	1)	1)	1)
31219	Hochofenschlacke	1)	1)	1)	1)	1)
31220	Konverterschlacke	1)	1)	1)	1)	1)
31221	sonstige Schlacke aus der Stahlerzeugung	m)	m)	4)	4)	m)
31223	Stäube, Aschen und Krätzen aus sonstigen Schmelzprozessen	2)	2)	2)	2)	2)
313	Aschen, Schlacken und Stäube aus der thermischen Abfallbehandlung und aus Feuerungsanlagen					
31301	Flugaschen und -stäube aus Feuerungsanlagen	m)	m)	4)	4)	m)
31305	Kohlenasche	m)	m)	4)	4)	m)
31306	Holzasche, Strohasche	m)	m)	4)	4)	m)
31307	Kesselschlacke	m)	m)	4)	4)	m)
31308	Schlacken und Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen	m)	m)	4)	4)	m)
31309	Flugaschen und -stäube aus Abfallverbrennungsanlagen	3)	3)	3)	3)	3)
31312/ Typ 1	Feste salzhaltige Rückstände aus der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen (Trocken- und Quasitrockenverfahren der Abgasreinigung)	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
31312/ Typ 2	Feste salzhaltige Rückst. aus der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen (Naßverfahren der Abgasreinigung; "Filterkuchen")	3)	3)	3)	3)	3)

- Legende: a).....Flugasche als Bindemittel, entweder alleine bzw. mit alkalischem Anreger
 b).....Zementsorten, Zement und Wasserglas, Zement und Flugasche, Zement und usw.
 c).....Organische Bindemittel, z.B. Mehrkomponentenharze, Thermoplaste, Bitumen
 d).....Modifizierter Schwefel als Bindemittel
 e).....Tonminerale; Tonhaltige Mineralstoffe als Immobilisierungsmittel

--X--..... nicht geeignet m).....grundsätzlich möglich

- 1).....Kann in den meisten Fällen stofflich verwertet werden bzw. eine Verwertung ist Stand der Technik
 2).....Diese Schl.-Nr. beinhaltet Abf. sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Entscheidung im Einzelfall.
 3).....Eine zusätzliche Schadstoffeinbindung durch Additive wird empfohlen.

4).....Aus wirtschaftl., ökologischen und/oder technischen Gründen wird dieses Bindemittel nicht empfohlen.

		nicht geeignet für:				
Schlüssel -Nr.; ÖNORM S 2100	ABFALLBEZEICHNUNG	FLUG- ASCHE a)	ZEM- ENT b)	ORGA- NISCHE BINDER c)	SCHWE- FEL d)	TON- MINE- RALE e)
31314	Feste salzhaltige Rückstände aus der Rauchgasreinigung von Feuerungsanlagen für konventionelle Brennstoffe	Siehe folgende Zeilen				
31314/ Typ 1	Schlamm aus Trocken- oder Sprühtrocknungsverfahren (kein REA-Gips) Brennstoffe: im Wesentlichen Kohle und biogene Abfälle	2)	2)	2) 4)	2) 4)	2)
31314/ Typ 2	Filterstäube, Sulfat-, V- und Ni-hältig Brennstoff: Heizöl	--X-- 1)	--X-- 1)	--X-- 1)	--X-- 1)	--X-- 1)
31314/ Typ 3	Abgasreinigungsprodukt aus Entschwefelung und Entstickung Brennstoff: Heizöl	2)	2)	4)	4)	m)
Typ 4	Natriumsulfat und -sulfid	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
31315	REA-Gipse Brennstoffe: im Wesentlichen Kohle und biogene Abfälle	1)	1) --X--	1) 4)	1) 4)	1)
31316	Schlacken und Aschen aus Abfallpyrolyseanlagen	2)	2)	2)	2)	2)
314	Sonstige feste mineralische Abfälle					
31401	Gießerei-Altsand	3)	3)	3)	3)	3)
31408	Glas und Altglas	1)	1)	1)	1)	1)
31409	Bauschutt (keine Baustellenabfälle)	1)	1)	1)	1)	1)
31410	Straßenaufbruch	1)	1)	1)	1)	1)
31411	Bodenaushub	2)	2)	2)	2)	2)
31412	Asbestzement	Siehe Anmerkung				
Anmerkung: Asbestzement enthält die Asbestfasern bereits in gebundener Form. Sofern Faserfreisetzungen vermieden werden, kann Asbestzement auch ohne Verfestigung abgelagert werden.						

Legende:

- a).....Flugasche als Bindemittel, entweder alleine bzw. mit alkalischem Anreger
- b).....Zementsorten, Zement und Wasserglas, Zement und Flugasche, Zement und usw.
- c).....Organische Bindemittel, z.B. Mehrkomponentenharze, Thermoplaste, Bitumen
- d).....Modifizierter Schwefel als Bindemittel
- e).....Tonminerale; Tonhaltige Mineralstoffe als Immobilisierungsmittel

--X--..... nicht geeignet m).....grundsätzlich möglich

- 1).....Kann in den meisten Fällen stofflich verwertet werden bzw. eine Verwertung ist Stand der Technik
- 2).....Diese Schl.-Nr. beinhaltet Abf. sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Entscheidung im Einzelfall.
- 3).....Eine zusätzliche Schadstoffeinbindung durch Additive wird empfohlen.
- 4).....Aus wirtschaftl., ökologischen und/oder technischen Gründen wird dieses Bindemittel nicht empfohlen.

Schlüssel -Nr.; ÖNORM S 2100	ABFALLBEZEICHNUNG	<i>nicht geeignet für:</i>				
		FLUG- ASCHE a)	ZEM- ENT b)	ORGA- NISCHE BINDER c)	SCHWE- FEL d)	TON- MINE- RALE e)
31423	Ölverunreinigte Böden	--X--	2)	--X--	--X--	2)
31424	Sonstige verunreinigte Böden	2)	2)	2)	2)	2)
31425	gebrauchte Formsande	3)	3)	3)	3)	3)
31426	Kernsande	3)	3)	3)	3)	3)
31433	Glas u. Keramik mit produktionsspezifischen Beimengungen (Lampen, Bildröhren)	2)	2)	2)	2)	2)
31438	Gips	1) 2)	5)	1)	1) 2)	1)
31439	mineral. Rückstände aus der Gasreinigung	2)	2)	2)	2)	2)
31440	Strahlmittelrückstände mit anwendungsspezifischen schädlichen Beimengungen	2)	2)	2)	2)	2)
31441	chemisch verunreinigter Bauschutt	2) 3)	2) 3)	2) 3)	2) 3)	2) 3)
31445	Gipsabfälle mit produktionsspezifischen schädli. Beimengungen	2)	5)	2)	2)	2)
31446	Kieselsäure- und Quarzabfälle mit produktionsspezifischen Beimengungen, vorwiegend organisch	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
31447	Kieselsäure- u. Quarzabfälle mit Beimengungen, vorwiegend anorganisch	2)	2)	2)	2)	2)
316	Mineralische Schlämme					
31601	Schlamm aus der Betonherstellung	1)	1)	1) 4)	1) 4)	1)
31602	Steinschleifschlamm	m)	m)	4)	4)	m)
31605	Schlamm aus der Zementfabrikation	m)	m)	4)	4)	m)
31606	Schlamm aus der Kalksandsteinfabrikation	m)	m)	4)	4)	m)
31607	Schlamm aus der Fertigmörtelherstellung	m)	m)	4)	4)	m)
31608	Rotschlamm aus der Aluminiumerzeugung	m)	m)	4)	4)	m)
31609	Asbestzementschlamm	m)	m)	4)	4)	m)
31610	Emailleschlamm	m)	m)	4)	4)	m)

Legende: a).....Flugasche als Bindemittel, entweder alleine bzw. mit alkalischem Anreger
b).....Zementsorten, Zement und Wasserglas, Zement und Flugasche, Zement und usw.
c).....Organische Bindemittel, z.B. Mehrkomponentenharze, Thermoplaste, Bitumen
d).....Modifizierter Schwefel als Bindemittel
e).....Tonminerale; Tonhaltige Mineralstoffe als Immobilisierungsmittel

--X--..... nicht geeignet m).....grundsätzlich möglich

- 1).....Kann in den meisten Fällen stofflich verwertet werden bzw. eine Verwertung ist Stand der Technik
2).....Diese Schl.-Nr. beinhaltet Abf. sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Entscheidung im Einzelfall.
3).....Eine zusätzliche Schadstoffeinbindung durch Additive wird empfohlen.
4).....Aus wirtschaftl., ökologischen und/oder technischen Gründen wird dieses Bindemittel nicht empfohlen.

5).....Aluminiumarme oder langsam erhärtende Zementsorten wahrscheinlich geeignet.

Schlüssel -Nr.; ÖNORM S 2100	ABFALLBEZEICHNUNG	<i>nicht geeignet für:</i>				
		FLUG- ASCHE	ZEM- ENT	ORGA- NISCHE BINDER	SCHWE- FEL	TON- MINE- RALE
		a)	b)	c)	d)	e)
31615	Schlamm aus Stahlwalzwerken	m)	m)	4)	4)	m)
31617	Glasschlamm	m)	m)	4)	4)	m)
31618	Carbidschlamm	m)	m)	4)	4)	m)
31620	Gipsschlamm mit produktionsspezifischen schädl. Beimengungen	2)	2) 5)	2) 4)	2) 4)	2)
31621	Kalkschlamm mit produktionsspezifischen schädlichen Beimengungen	2)	2)	2) 4)	2) 4)	2)
31628	Härterschlamm aus cyanidhaltigen Härtebädern	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
31629	Härtereischlamm aus nitrat- bzw. nitrithaltigen Härtebädern	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
31632	Bariumsulfatschlamm aus der Chlor-Alkali- Elektrolyse, quecksilberhaltig	3)	3)	3)	3)	3)
31633	Glasschleifschlamm mit produktionsspezifischen schädlichen Beimengungen	2)	2)	2)	2)	2)
31634	Carbonatationsschlamm	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
31635	Rübenerde	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
31636	Bohrschlamm, verunreinigt	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
31639	sonstige Schlämme aus Fäll- und Löseprozessen mit produktionsspezifischen schädlichen Beimengungen	2) 3)	2) 3)	2) 3)	2) 3)	2) 3)
31642	Kesselreinigungsrückstände	2)	2)	2)	2)	2)
35	Metallabfälle					
351	Eisen- und Stahlabfälle	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--

- Legende:
- a).....Flugasche als Bindemittel, entweder alleine bzw. mit alkalischem Anreger
 - b).....Zementsorten, Zement und Wasserglas, Zement und Flugasche, Zement und usw.
 - c).....Organische Bindemittel, z.B. Mehrkomponentenharze, Thermoplaste, Bitumen
 - d).....Modifizierter Schwefel als Bindemittel
 - e).....Tonminerale; Tonhaltige Mineralstoffe als Immobilisierungsmittel
 - X--..... nicht geeignet
 - m).....grundsätzlich möglich
 - 1).....Kann in den meisten Fällen stofflich verwertet werden bzw. eine Verwertung ist Stand der Technik
 - 2).....Diese Schl.-Nr. beinhaltet Abf. sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Entscheidung im Einzelfall.
 - 3).....Eine zusätzliche Schadstoffeinbindung durch Additive wird empfohlen.
 - 4).....Aus wirtschaftl., ökologischen und/oder technischen Gründen wird dieses Bindemittel nicht empfohlen.
 - 5).....Aluminiumarme oder langsam erhärtende Zementsorten eventuell geeignet.

Schlüssel -Nr.; ÖNORM S 2100	ABFALLBEZEICHNUNG	<i>nicht geeignet für:</i>				
		FLUG- ASCHE	ZEM- ENT	ORGA- NISCHE BINDER	SCHWE- FEL	TON- MINE- RALE
		a)	b)	c)	d)	e)
353	NE-Metallabfälle					
35301 bis 35222	Stanz- und Zerspanungsabfälle, Pb, Hartzink, Al, Be, Zn, Mg, Cu, Elektrospäne, Kabel, NE-Metallschrott, Be-haltige Stäube, NE-Metall-haltige Stäube, Bleiakumulatoren.	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
35323	Nickel-Cadmium-Akkumulatoren	--X--	--X--	3)	--X--	--X--
35324	Knopfzellen	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
35326	Quecksilber, Hg-haltige Rückstände, Quecksilberdampflampen, Leuchtstoffröhren	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
35327	Ne-Metallemballagen und -behälter mit Restinhalten	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
35335	Zink-Kohle-Batterien, gesammelt	--X--	--X--	m)	--X--	3)
35336	Alkali-Mangan-Batterien, gesammelt	--X--	--X--	m)	--X--	3)
355	Metallschlämme	2)	2) 3) 5)	m)	2)	m)
39	Andere Abfälle mineralischen Ursprungs sowie Abfälle von Veredelungsprodukten					
399	Andere Abfälle mineralischen Ursprungs sowie Abfälle von Veredelungsprodukten					
39903	Steinsalzurückstände	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
39904	Gasreinigungsmasse	2)	2)	2)	2)	2)
39908	Gemengereste (Glaserstellung)	1)	1)	1)	1)	1)
39909	sonst. feste Abfälle mineralischen Ursprungs mit produktionsspezifischen schädlichen Beimengung	2)	2)	2)	2)	2)
51	Oxide, Hydroxide, Salzabfälle	m)	m)	m)	m)	m)
511	Galvanikschlämme	--X--	3) 5)	3)	3)	3)
513	Sonstige Oxide und Hydroxide	m)	m)	m)	m)	m)
515	Salzabfälle	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
52	Abfälle von Säuren, Laugen und Konzentraten	--X--	--X-- 6)	--X--	--X--	--X--

- Legende:
- a).....Flugasche als Bindemittel, entweder alleine bzw. mit alkalischem Anreger
 - b).....Zementsorten, Zement und Wasserglas, Zement und Flugasche, Zement und usw.
 - c).....Organische Bindemittel, z.B. Mehrkomponentenharze, Thermoplaste, Bitumen
 - d).....Modifizierter Schwefel als Bindemittel
 - e).....Tonminerale; Tonhaltige Mineralstoffe als Immobilisierungsmittel
 - X--..... nicht geeignet
 - m)..... grundsätzlich möglich
 - 1).....Kann in den meisten Fällen stofflich verwertet werden bzw. eine Verwertung ist Stand der Technik
 - 2).....Diese Schl.-Nr. beinhaltet Abf. sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Entscheidung im Einzelfall.
 - 3).....Eine zusätzliche Schadstoffeinbindung durch Additive wird empfohlen.
 - 4).....Aus wirtschaftl., ökologischen und/oder technischen Gründen wird dieses Bindemittel nicht empfohlen.
 - 5).....Sulfatbeständige oder langsam erhärtende Zementsorten eventuell geeignet.

6).....Abfallsäuren als Reaktionspartner für die Herstellung von Monokieselsäure geeignet.

Schlüssel -Nr.; ÖNORM S 2100	ABFALLBEZEICHNUNG	<i>nicht geeignet für:</i>				
		FLUG- ASCHE a)	ZEM- ENT b)	ORGA- NISCHE BINDER c)	SCHWE- FEL d)	TON- MINE- RALE e)
53	Abfälle von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie von pharmazeutischen Erzeugnissen und Desinfektionsmitteln	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
54	Abfälle von Mineralöl- und Kohleveredelungsprodukten (mit Ausnahme der folgenden fünf Schlüsselnummern)	--X-- 5)	--X-- 5)	--X-- 5)	--X-- 5)	--X-- 5)
54504	rohölverunreinigtes Erdreich, Aushub und Abbruchmaterial	--X--	2) 3)	--X--	--X--	2) 3)
54505	sonstige rohölverunreinigte Rückstände aus der Erdölförderung	--X--	2) 3)	--X--	--X--	2) 3)
54805	Rohschwefel	--X--	--X--	--X--	m)	--X--
54912	Bitumen, Asphalt	--X--	--X--	m)	--X--	--X--
54923	cyanidhaltiger Schlamm	3)	3)	3)	3)	3)
55	Abfälle von org. Lösemitteln, Farben, Lacken, Klebstoffen, Kitten und Harzen					
552	Abfälle von halogenhaltigen organischen Lösemitteln und Lösemittelgemischen und anderen halogenierten Flüssigkeiten (PCB-frei, PCT-frei)	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
553	Abfälle von halogenierten organischen Lösemitteln und Lösemittelgemischen	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
559	Abfälle von Klebstoffen, Kitten, nichtausgehärteten Harzen					
55903	Harzrückstände, nicht ausgehärtet	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
55904	Harzöl	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
55905	Leim- und Klebemittelabfälle, nicht ausgehärtet	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
55906	Leim- und Klebemittelabfälle, ausgehärtet	--X--	--X--	2)	--X--	--X--

Legende:

- a).....Flugasche als Bindemittel, entweder alleine bzw. mit alkalischem Anreger
- b).....Zementsorten, Zement und Wasserglas, Zement und Flugasche, Zement und usw.
- c).....Organische Bindemittel, z.B. Mehrkomponentenharze, Thermoplaste, Bitumen
- d).....Modifizierter Schwefel als Bindemittel
- e).....Tonminerale; Tonhaltige Mineralstoffe als Immobilisierungsmittel

--X--..... nicht geeignet m).....grundsätzlich möglich

- 1).....Kann in den meisten Fällen stofflich verwertet werden bzw. eine Verwertung ist Stand der Technik
- 2).....Diese Schl.-Nr. beinhaltet Abf. sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Entscheidung im Einzelfall.
- 3).....Eine zusätzliche Schadstoffeinbindung durch Additive wird empfohlen.
- 4).....Aus wirtschaftl., ökologischen und/oder technischen Gründen wird dieses Bindemittel nicht empfohlen.
- 5).....Mit Ausnahme der Schlüssel-Nr. 54504, 54505, 54805, 54912 und 54923.

		nicht geeignet für:				
Schlüssel -Nr.; ÖNORM S 2100	ABFALLBEZEICHNUNG	FLUG- ASCHE	ZEM- ENT	ORGA- NISCHE BINDER	SCHWE- FEL	TON- MINE- RALE
		a)	b)	c)	d)	e)
55907	Kitt- und Spachtelabfälle, nicht ausgehärtet	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
55908	Kitt- und Spachtelabfälle, ausgehärtet	--X--	--X--	2)	--X--	--X--
55909	Harzrückstände, ausgehärtet	--X--	--X--	2)	--X--	--X--
57	Kunststoff- und Gummiabfälle					
Die zweistellige Schlüsselnummer 57 - „Kunststoff- und Gummiabfälle“ umfaßt eine Vielzahl unterschiedlicher Stoffe. Eine Verfestigung oder Immobilisierung wird im Allgemeinen nicht erforderlich oder nicht zweckmäßig sein; eine stoffliche oder thermische Verwertung ist anzustreben.						
578	Shredderrückstände					
57801	Shredderrückstände (Leichtfraktion)	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
57802	Filterstäube aus Shredderanlagen	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
58	Textilabfälle (Natur- und Chemiefaserprodukte)	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
59	Andere Abfälle chemischer Umwandlungs- und Syntheseprodukte					
591	Abfälle von Explosivstoffen	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
593	Laborabfälle und Chemikalienreste	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
594	Detergentien- und Waschmittelabfälle	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
59507	Katalysatoren und Kontaktmassen	2)	2)	2)	2)	2)
598	Abfälle von gefassten Gasen	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
599	Sonstige Abfälle aus Umwandlungsprozessen und Syntheseprozessen					
59901	polychlorierte Biphenyle und Terphenyle (PCB, PCT)	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
59904	organische Peroxide	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
59906	Industriekehricht, nicht öl- oder chemikalienverunreinigt	2)	2)	2)	2)	2)
71	radioaktive Abfälle	--X--	2)	2)	2)	--X--

Legende:

- a).....Flugasche als Bindemittel, entweder alleine bzw. mit alkalischem Anreger
b).....Zementsorten, Zement und Wasserglas, Zement und Flugasche, Zement und usw.
c).....Organische Bindemittel, z.B. Mehrkomponentenharze, Thermoplaste, Bitumen
d).....Modifizierter Schwefel als Bindemittel
e).....Tonminerale; Tonhaltige Mineralstoffe als Immobilisierungsmittel

--X--..... nicht geeignet m).....grundsätzlich möglich

- 1).....Kann in den meisten Fällen stofflich verwertet werden bzw. eine Verwertung ist Stand der Technik
2).....Diese Schl.-Nr. beinhaltet Abf. sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Entscheidung im Einzelfall.
3).....Eine zusätzliche Schadstoffeinbindung durch Additive wird empfohlen.
4).....Aus wirtschaftl., ökologischen und/oder technischen Gründen wird dieses Bindemittel nicht empfohlen.

Schlüssel -Nr.; ÖNORM S 2100	ABFALLBEZEICHNUNG	<i>nicht geeignet für:</i>				
		FLUG- ASCHE	ZEM- ENT	ORGA- NISCHE BINDER	SCHWE- FEL	TON- MINE- RALE
		a)	b)	c)	d)	e)
91	Feste Siedlungsabfälle einschließlich ähnlicher Gewerbeabfälle	--X--	--X--	--X--	--X--	2) --X-5)
Anmerkung zu Nr.91: Diese Abfälle können mit den herkömmlichen „kalten“ Immobilisierungsmethoden wie Verfestigung mit Zement, Flugasche etc. nicht behandelt werden. Die Immobilisierung mit Tonmineralien befindet sich noch in Entwicklung, die Methode ist nach derzeitigem Stand des Wissens für bereits weitestgehend biologisch stabilisierte Abfälle gut geeignet. Man beachte, daß die ÖNORM S 2100 nicht zwischen „reaktiven“ unbehandelten Siedlungsabfällen/Gewerbeabfällen und biologisch stabilisierten Abfällen unterscheidet.						
94	Abfälle aus der Wasseraufbereitung, Abwasserbehandlung und Gewässernutzung					
941	Schlämme aus der Wasseraufbereitung					
94101	Sedimentationsschlamm	2)	2)	2)	2)	2)
94102	Schlamm aus der Wasserenthärtung	m)	m)	4)	4)	m)
943	Nichtstabilisierte Schlämme aus mechanisch-biologischer Abwasserbehandlung soweit sie nicht in anderen Positionen enthalten sind (Rohschlamm, Frischschlamm)					
94301	Vorklärschlamm	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
94302	Überschußschlamm aus der biologischen Abwasserbehandlung	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
94303	Fäkalschlamm aus Hauskläranlagen und Sammelgruben	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
945	Stabilisierte Schlämme aus mechanisch-biologischer Abwasserbehandlung, soweit sie nicht in anderen Positionen enthalten sind	--X--	--X--	--X--	--X--	2)

- Legende:
- a).....Flugasche als Bindemittel, entweder alleine bzw. mit alkalischem Anreger
 - b).....Zementsorten, Zement und Wasserglas, Zement und Flugasche, Zement und usw.
 - c).....Organische Bindemittel, z.B. Mehrkomponentenharze, Thermoplaste, Bitumen
 - d).....Modifizierter Schwefel als Bindemittel
 - e).....Tonminerale; Tonhaltige Mineralstoffe als Immobilisierungsmittel
 - X--..... nicht geeignet m).....grundsätzlich möglich
 - 1).....Kann in den meisten Fällen stofflich verwertet werden bzw. eine Verwertung ist Stand der Technik
 - 2).....Diese Schl.-Nr. beinhaltet Abf. sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Entscheidung im Einzelfall.
 - 3).....Eine zusätzliche Schadstoffeinbindung durch Additive wird empfohlen.
 - 4).....Aus wirtschaftl., ökologischen und/oder technischen Gründen wird dieses Bindemittel nicht empfohlen.
 - 5).....Gilt für nicht biologisch stabilisierte Abfälle der Schlüssel-Nr.91

Schlüssel-Nr.; ÖNORM S 2100	ABFALLBEZEICHNUNG	<i>nicht geeignet für:</i>				
		FLUG-ASCHE a)	ZEMENT b)	ORGANISCHE BINDER c)	SCHWEFEL d)	TON-MINERALE e)
94501	anaerob stabilisierter Schlamm (Faulschlamm)	--X--	--X--	--X--	--X--	2)
94502	aerob stabilisierter Schlamm	--X--	--X--	--X--	--X--	2)
947	Rückstände aus der Kanalisation und Abwasserbehandlung (ausgenommen Schlämme)					
94701	Rechengut	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
94702	Rückstände aus der Kanalreinigung	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
94704	Sandfanginhalte	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
94705	Inhalte aus Fettfängen (Öl- und Fettabscheidern)	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
948	Schlämme aus der Abwasserbehandlung					
94801	Schlamm aus der Abwasserbehandlung, soweit er nicht in anderen Positionen enthalten ist	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
94802	Schlamm aus der mechan. Abwasserbehandlung der Zellstoff- und Papierherstellung	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
94803	Schlamm aus der biolog. Abwasserbehandlung der Zellstoff- u. Papierherstellung	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
949	Abfälle aus der Gewässernutzung					
94901	Rückstände aus der Gewässerreinigung (Bachabkehr-, Abmäh- und Abfischgut)	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
94902	Rechengut aus Rechenanlagen von Kraftwerken	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
95	Flüssige Abfälle aus Abfallbehandlungsanlagen	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--
97	Abfälle aus dem medizinischen Bereich	--X--	--X--	--X--	--X--	--X--

Legende:

- a).....Flugasche als Bindemittel, entweder alleine bzw. mit alkalischem Anreger
- b).....Zementsorten, Zement und Wasserglas, Zement und Flugasche, Zement und usw.
- c).....Organische Bindemittel, z.B. Mehrkomponentenharze, Thermoplaste, Bitumen
- d).....Modifizierter Schwefel als Bindemittel
- e).....Tonminerale; Tonhaltige Mineralstoffe als Immobilisierungsmittel

--X--..... nicht geeignet m).....grundsätzlich möglich

- 1).....Kann in den meisten Fällen stofflich verwertet werden bzw. eine Verwertung ist Stand der Technik
- 2).....Diese Schl.-Nr. beinhaltet Abf. sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Entscheidung im Einzelfall.
- 3).....Eine zusätzliche Schadstoffeinbindung durch Additive wird empfohlen.
- 4).....Aus wirtschaftl., ökologischen und/oder technischen Gründen wird dieses Bindemittel nicht empfohlen.

VII.3 ZUORDNUNG BESONDERER ABFÄLLE

Eine der Zielsetzungen des gegenständlichen Projektes war eine Bewertung von Immobilisierungsmethoden; insbesondere im Hinblick auf diejenigen Abfälle, die im Bereich der Stadt Wien bereits verfestigt oder immobilisiert werden oder auch für solche Abfälle, bei denen ein Bedarf nach einer Immobilisierung vorhanden ist bzw. vorhanden sein wird. Von Seiten des Auftraggebers wurden uns dabei folgende Abfälle genannt:

- Schlacken aus der Abfallverbrennung
- Aschen aus der Abfallverbrennung
- Abgasreinigungsprodukte aus der Abfallverbrennung
- Abgasreinigungsprodukt aus mit Öl betriebenen Kraftwerken
- Galvanik- und Metallhydroxidschlämme
- Mineralölverunreinigte Böden
- Teerhaltiger Straßenaufbruch
- Schwach gebundener Asbest
- Mit Quecksilber belastete Böden und Bauteile

Als Beurteilungskriterien wurden bereits im Auftragsschreiben (9.2.1994) die Folgenden genannt:

- Verfahrenstechnik
- Beherrschen bzw. Entsorgen der Emissionen
- Produktqualität; Emissionsverhalten des Produktes
- Konformgehen mit Zielen und Grundsätzen der Abfallwirtschaft in Österreich
- Abschätzung (sonstiger) möglicher Risiken
- Kosten des Verfahrens und
- Standorterfordernisse

Die grundsätzlichen, teilweise ungelösten Fragen zur Methodik der Bewertung sind:

Wie wählt man die Indikatoren (Kriterien) der Bewertung aus?

Wie gewichtet man die Indikatoren (Kriterien) ?

Wie unterscheidet man Information von Desinformation ?

Wir gingen bei der Gewichtung der Indikatoren davon aus, daß das Emissionsverhalten des Produktes fast immer das primäre Kriterium der Bewertung ist, daß also von den 3 „Emissionen“, nämlich Eduktemissionen, Prozeßemissionen und Produktemissionen der letztere Term der entscheidende ist.

Eduktemissionen:	CO ₂ -Ausstoß bei der Herstellung von Bindemitteln/Additiven Rohstoffverbrauch bei der Herstellung von Bindemitteln/Additiven
Prozeßemissionen:	Abgas Abwasser
Produktemissionen:	(Potentielle) Emissionen in Wasser/Boden/Luft bei der Verwertung (Potentielle) Emissionen in Wasser/Boden/Luft bei der Ablagerung

Weiters muß selbstverständlich die Methode für den jeweiligen Abfall technisch geeignet und nicht unverhältnismäßig teuer (konkurrenzfähig) sein. Edukt- und Prozeßemissionen wurden als im Prinzip beherrschbar postuliert; die hierbei für die Abgas- und Abluftreinigung erforderlichen Maßnahmen wirken sich auf die Behandlungskosten auf. Bei der Bewertung des Energiebedarfes von Schmelzprozessen ist zu beachten, daß im Falle einer Verwertung des Produktes dieses energieintensiv hergestellte Primärprodukte substituieren kann.

Die Angabe absoluter Zahlenwerte für Behandlungskosten wird in der Gesamtschau vermieden; andernfalls besteht die Gefahr, daß man Anlagen oder Verfahren mit unterschiedlicher Abschreibungsdauer und Behandlungskapazität vergleicht. Ein derartiger Vergleich ist nicht objektiv; nur mit geeigneten finanzmathematischen Rechenmodellen kann hier eine Normierung und Vergleichbarkeit erreicht werden.

Basis für die Beurteilung der Immobilisierungsmethoden waren die technisch-naturwissenschaftlichen Grundlagen und Erkenntnisse aus der Anwendung einzelner Immobilisierungs- und Verfestigungsverfahren, welche bereits in den Abschnitten 1-5 dargestellt worden sind. In der Literatur sind fast keine Angaben über Standorterfordernisse für einschlägige Behandlungsanlagen und sonstige Risiken der Behandlung zu finden, sodaß diese Beurteilungskriterien nicht berücksichtigt werden konnten.

Das folgende, einfache und verständliche Bewertungsschema wurde entworfen:

- Technische Eignung:
 - geeignet
 - bedingt geeignet
 - nicht geeignet
- Relative Kosten (in Relation zu anderen Behandlungsmethoden für denselben Abfall):
 - groß
 - vertretbar
 - gering
 - unbekannt
- Ökologische Gesamtbewertung; mit Schwerpunkt einer Bewertung der Produktmissionen:
 - bevorzugte Behandlungs- bzw. Immobilisierungsmethode
 - positive Bewertung
 - negative Bewertung; abzulehnende Behandlungs- bzw. Immobilisierungsmethode

Die in den einzelnen Spalten vorgenommene Beurteilung und die Anmerkungen (letzte Spalte) wurden erforderlichenfalls durch einen Indextext ergänzt bzw. erläutert. Eine negative ökologische Gesamtbewertung wurde immer begründet.

Zuordnung für andere, im folgenden nicht genannte Abfälle: Siehe Abschnitt VII.1 „Abfallkatalog“.

1. Schlacken aus d. Abfallverbrennung sowie Asche aus der Klärschlamm-Verbrennung
/ Zuordnung zu Immobilisierungsmethoden b1)

Immobilisierungsmethode	Technische Eignung	Kosten (relativ)	ökologische Gesamtbewertung	Anmerkungen
Verfestigung/Immobilisierung mit Zement, Zement + Flugasche, Zement + usw.	geeignet	vertretbar	⊕⊕ d1)	siehe auch Abschnitte VII.4 und II.1.8
Verfestigung/Immobilisierung mit Flugasche/Puzzolanen, + alkalische Anreger	geeignet	gering	⊕⊕ d1)	siehe auch Abschnitt VII.4
Einbindung/Immobilisierung mit Schwefel	nicht geeignet	-----	-----	
Einbindung/Immobilisierung mit Kunststoffe, Bitumen	bedingt geeignet	groß	∅ c1)	praktische Anwendung unbekannt
Einbindung/Immobilisierung mit Tonmineralien	geeignet	gering	⊕⊕ d1)	In Entwicklung
Schmelzprozesse, „Konversion“	geeignet	groß	⊕ a1)	Verwertung möglich; dies verringert d. Gesamtkosten

Sonstiges:				
Aufbereitung, Verwertung als Baustoff	geeignet	vertretbar	⊕⊕	siehe auch Abschnitt V.2
Ablagerung nach Schlacken-Aufbereitung	geeignet	gering	⊕⊕	Nicht für Aschen aus der Wirbelschichtfeuerung
Verwertung von Klärschlamm-Asche als Zuschlagstoff	geeignet	unbekannt	⊕⊕	z.B. bei der Herstellung von Bindemitteln für die Abfallbehandlung siehe auch Abschnitt VII.4

Gesamtbewertung: ⊕⊕ bevorzugte Immobilisierung- bzw. Behandlungsmethode
 ⊕ positiv bewertet
 ∅ negativ bewertet, Begründung siehe Index oder Text der Studie.

Index

- a1) Bei der Errichtung von Neuanlagen der thermischen Abfallbehandlung wird eine integrierte thermische Aschen- und Schlackenbehandlung (Schmelzbehandlung, Konversion) empfohlen.
- b1) Gilt für die Schlackenfein- und Mittelfraktion aus der Müllverbrennung, der Verbrennung gefährlicher Abfälle im Drehrohr und auch für Aschen aus der thermischen Behandlung kommunaler Klärschlämme. Grobfaktionen (etwa > 5 cm, eventuell auch bereits > 1 cm) sind - ggf. nach Metallabscheidung - direkt abzulagern; Unverbranntes ist in die thermische Behandlung rückzuführen.
- c1) Schlacke müsste getrocknet und eventuell von Metallen befreit werden; der Energieaufwand dafür ist nicht vertretbar. Auch die hohen Kosten der organischen Bindemittel sprechen gegen eine derartige Anwendung. Eventuell kann jedoch Asche aus der Klärschlammverbrennung als Asphalt-Füller verwertet werden. In Österreich werden jährlich ca. 9 Mio t Asphalt erzeugt.
- d1) Auch nach einer immobilisierenden Behandlung mit Zement, Flugasche, Wasserglas und/oder Tonmineralien kann wahrscheinlich auf die Erfassung und Ableitung von Sickerwasser nicht verzichtet werden. Fraglich erscheint daher, ob nicht eine direkte Ablagerung, welche keinen Bindemittelverbrauch nach sich zieht, ökologisch sinnvoller wäre. In Wien wird die Schlacke als Zuschlagsstoff für den Bau des Randwalles benötigt (siehe Abschnitt II.1.8). An anderen Standorten - z.B. im Ausland - wird MVA-Schlacke unverfestigt deponiert. Grob-, Mittel- und Feinfraktion weisen unterschiedliche Schadstoffgehalte und Transfermechanismen auf; in Abhängigkeit von den lokalen Gegebenheiten sollte man am ehesten für die Feinfraktion („Schlackenstaub“) eine Verfestigung bzw. Schadstoffeinbindung anstreben.

Schlüssel-Nr.: 31308

2. Aschen aus der Abfallverbrennung (Filterstäube, Flugaschen) / Zuordnung zu Immobilisierungsmethoden / ausgenommen Klärschlamm-Asche

Immobilisierungsmethode	Technische Eignung	Kosten (relativ)	ökologische Gesamtbewertung	Anmerkungen
Verfestigung/Immobilisierung mit Zement, Zement + Flugasche Zement + usw.	geeignet	vertretbar	⊕⊕ c2) oder ⊕ b2)	a2) siehe auch Abschnitte VII.4, II.1.8. und II.1.9
Verfestigung/Immobilisierung mit Flugasche/Puzzolanen + alkalische Anreger	geeignet	gering	⊕	
Einbindung/Immobilisierung mit Schwefel	geeignet	groß	⊕ d2)	praktische Anwendung unbekannt
Einbindung/Immobilisierung mit Kunststoffe, Bitumen	geeignet	groß	⊕ d2)	praktische Anwendung unbekannt
Einbindung/Immobilisierung mit Tonmineralien	geeignet	gering	⊕⊕ c2) oder ⊕ b2)	In Entwicklung
Schmelzprozesse, „Konversion“	geeignet	vertretbar	⊕⊕	e2)
„Saure“ Waschprozesse als Vorbehandlungsschritt	geeignet	vertretbar	⊕⊕	siehe auch a2) und c2)
<u>Sonstiges:</u>				
Hagenmeier-Trommel	geeignet	vertretbar	⊕	f2)
Direkte Ablagerung	nicht geeignet	gering	∅	
Röstprozeß bei 600 bis 800°C oder Drehrohr, ca. 800°C	geeignet	vertretbar	⊕	f2)

Gesamtbewertung:

- ⊕⊕ bevorzugte Immobilisierungs- bzw. Behandlungsmethode
- ⊕ positiv bewertet
- ∅ negativ bewertet, Begründung siehe Index
oder Text der Studie.

Index

- a2) Durch gemeinsame Verfestigung/Immobilisierung mit MVA-Schlacke oder Fraktionen der MVA-Schlacke kann für eine ausreichende Alkalireserve gegen langfristige Schwermetallremobilisierung gesorgt werden. Dennoch kann der Schwermetall- und Salzgehalt der Filterstäube vor der Immobilisierung durch einen Waschprozeß bei sauren pH-Werten verringert werden. Durch Zugabe eines Teiles der MVA-Schlacke können mechanische Eigenschaften des Verfestigungsproduktes wahrscheinlich günstig beeinflußt werden, auch wird dadurch eine bessere Mischbarkeit erreicht. Eine Verfestigung/Immobilisierung ohne Schlacke ist ebenfalls möglich (siehe Abschnitt II.1.9). Zu rasche Frühfestigkeiten (z.B. nach 2 Tagen) sind zu vermeiden. Schadstoffbindende Additive können - eventuell in Kombination mit Tonmineralien - sowohl die Auslaugbarkeit von Schwermetallverbindungen als auch von pyrogenen organischen Stoffgruppen herabsetzen. Auf einen sehr geringen organischen Anteil ist zu achten, da das Produkt biologisch stabil sein soll.
- b2) Ohne vorangehende saure Wäsche der Filterstäube.
- c2) Mit vorangehender saurer Wäsche der Filterstäube.
- d2) Wegen der Verflüchtigung organischer Schadstoffe wird eine Reinigung der Abgase beim Verfestigungsprozeß erforderlich sein, wenn diese nicht durch nachgeschaltete thermische Behandlung (z.B. Filterstaub-Drehrohr) zerstört oder abgetrennt wurden. Die Langzeit-Stabilität gegenüber mikrobieller Oxidation ist beim Schwefel als Bindemittel noch nachzuweisen.
- e2) Zur Behandlung von Filterstäuben sind vorwiegend oxidierende Schmelzprozesse geeignet. Diese sollen ein verwertbares Schmelzprodukt und ein Konzentrat liefern, das entweder hüttentechnisch verwertbar ist oder nach entsprechender Immobilisierung abgelagert werden kann. Das Konzentrat soll weitgehend frei von PCDD/F und Hg-Verbindungen sein. Der Energiebedarf ist, bezogen auf Restmüll bzw. die große organische Abfallmasse, auch im Falle der nachgeschalteten, eventuell extern durchgeführten thermischen Behandlung vertretbar.
- f2) Bildet eine gute Ergänzung zu sauren Waschprozessen bei der Verringerung des Schadstoffgehaltes vor der Verfestigung/Einbindung/Immobilisierung.
- g2) Aufgrund des relativ hohen Sulfatgehaltes (eigentlich Sulfat + Sulfit) wird von einer Verfestigung von Filterstaub alleine - bzw. von Filterstaub mit geringen Anteilen anderer Abfallkomponenten - mit Portlandzement abgeraten. Eventuell ist hochsulfat-beständiger Zement in diesem Fall geeignet. Bei gipshältigen Abfällen ist stets die Festigkeitsentwicklung während der Aushärtung und auch danach (mindestens für mehrere Monate) zu prüfen; ebenso muß die Durchlässigkeit des Produktes über einen längeren Zeitraum beobachtet werden.

Schlüssel-Nr: 31309

3. Abgasreinigungsprodukt aus der Abfallverbrennung („Filterkuchen“) / Zuordnung zu Immobilisierungsmethoden a3)

Immobilisierungsmethode	Technische Eignung	Kosten (relativ g3)	ökologische Gesamtbewertung	Anmerkungen
Verfestigung/Immobilisierung mit Zement, mit MVA- Schlacke und Filterstaub/Abfallverbren.	geeignet	gering	⊕⊕ b3)	b3), d3)
Verfestigung/Immobilisierung mit Zement, ohne Schlacke / Asche	geeignet	gering	⊕ c3)	Gipsgehalt ca. 30 %
Verfestigung/Immobilisierung mit Flugasche/Puzzolanen	bedingt geeignet	gering	⊕	
Einbindung/Immobilisierung mit Schwefel	geeignet	vertretbar	⊕	Praktische Anwendung unbekannt; siehe auch d2)
Einbindung/Immobilisierung mit Kunststoffe, Bitumen	geeignet	vertretbar	⊕	Praktische Anwendung unbekannt; siehe auch d2)
Einbindung/Immobilisierung mit Tonmineralien	geeignet	gering	⊕⊕	siehe Abschnitt IV.7.2
Schmelzprozesse, „Konversion“	nicht geeignet	-----	-----	
Waschprozesse	unbekannt	-----	-----	vermutlich nicht geeignet

<u>Sonstiges:</u>				
Direkte Ablagerung	technisch geeignet	gering	Ø f3)	
Hüttentechnische Verwertung	nicht geeignet	-----	-----	e3)
Röstprozeß bei 600 bis 800°C oder Beh. im Drehrohr	bedingt geeignet	vertretbar	⊕	

Gesamtbewertung:

- ⊕⊕ bevorzugte Immobilisierungs- bzw. Behandlungsmethode
- ⊕ positiv bewertet
- ∅ negativ bewertet, Begründung siehe Index
oder Text der Studie.

Index

- a3) Es wurde davon ausgegangen, daß der Gips aus der zweiten Wäscherstufe der Abgasreinigung in Zukunft verwertet wird bzw. wie bisher mit der MVA-Schlacke ausgetragen wird. Das Produkt, auf das sich unsere Überlegungen beziehen, ist somit im Wesentlichen ein Fällungsprodukt des sauren Waschwassers aus der ersten Wäscherstufe („Filterkuchen“). Zusammensetzung: siehe Abschnitt VII.4.
- b3) Für die Situation in Wien wäre zu prüfen, ob das Emissionsverhalten des Verfestigungsproduktes/Randwalles negativ beeinflußt wird, wenn Filterstäube gemeinsam mit MVA-Feinfraktionen mit Zement und schadstoffbindenden Additiven immobilisiert werden und auch der Filterkuchen - eventuell nach einer thermischen Vorbehandlung - hinzugefügt wird.
- c3) Eventuell ist eine Verfestigung mit hochsulfat-beständigem Zement möglich.
- d3) Quecksilber und pyrogene Organika (PCDD/F und andere) sind im Filterkuchen in erhöhten Konzentrationen enthalten. Diese können z.B. durch thermische Behandlung vor der Verfestigung/Immobilisierung zerstört bzw. abgetrennt werden. Alternativ dazu wäre die Zugabe spezifischer Additive zur Schadstoffeinbindung anzustreben. In jedem Fall sollte das Verfestigungsprodukt sehr gering durchlässig und chemisch und biologisch stabil sein.
- e3) Zu geringer Wertmetallgehalt.
- f3) Wegen geringer Standfestigkeit, der Möglichkeit gefährlicher Staubemissionen bei trockener Witterung und einer zu geringen Alkalireserve ist eine direkte Ablagerung abzulehnen.
- g3) Kosten in Relation zu den derzeitigen Entsorgungskosten für eine untertägige Ablagerung im Ausland.

Schlüssel-Nr. 31312

4. Abgasreinigungsprodukt aus einem mit Öl betriebenen Heizkraftwerk / Zuordnung zu Immobilisierungsmethoden a4)

Immobilisierungsmethode	Technische Eignung	Kosten (relativ)	ökologische Gesamtbewertung	Anmerkungen
Verfestigung/Immobilisierung mit Zement, Zement + Flugasche Zement + usw.	bedingt geeignet	vertretbar	⊕ e4)	b4) c4)
Verfestigung/Immobilisierung mit Flugasche/Puzzolanen	geeignet	gering	⊕⊕ d4)	b4) c4)
Einbindung/Immobilisierung mit Schwefel	geeignet	groß	⊕	
Einbindung/Immobilisierung mit Kunststoffe, Bitumen	geeignet	groß	⊕	
Einbindung/Immobilisierung mit Tonmineralien	geeignet	gering	⊕⊕	b4) c4)
Schmelzprozesse, „Konversion“	nicht geeignet	-----	-----	
Waschprozesse	unbekannt	-----	-----	f4)

<u>Sonstiges:</u>				
Verwertung	bedingt geeignet	groß	siehe a4)	
Direkte Ablagerung	bedingt geeignet	gering	⊖ g4)	

Gesamtbewertung: ⊕⊕ bevorzugte (Immobilisierung)-Methode
 ⊕ positiv bewertet
 ⊖ negativ bewertet, Begründung siehe Index oder Text der Studie.

Index

- a4) Flugasche aus dem ölbefeuerten Kraftwerk wird in einem Wirbelschichtofen oxidiert; dabei entsteht eine anorganische Schlacke, die aufgrund des hohen Ni- und V-Gehaltes bei den Treibacher Chemischen Werken zur Ferrovandin bzw. Nickel verarbeitet wird. Der Abwasserreinigungsschlamm aus dem Kraftwerk weist derzeit einen V-Gehalt von nur ca. 0,1 % auf und ist daher nicht verwertbar. In Wien wird beim Kraftwerk Simmering im Jahr 1995 eine neue Naß-Elektrofilteranlage errichtet. Die Zusammensetzung der Rückstände dieser, nach einem Verfahren des japanischen Mitsubishi-Konzernes arbeitenden Anlage ist derzeit nicht ausreichend bekannt. Die hier gegebenen Empfehlungen beziehen sich auf derzeit anfallende Rückstände.
- b4) Human-Toxikologie von Vanadiumverbindungen: Vanadiumverbindungen können sowohl über die Lunge als auch über den Darm resorbiert werden. V in der Lunge gelangt schnell in die Blutbahn. Im Darm wird nur ein geringer Anteil resorbiert; der Großteil ausgeschieden. Resorbiertes Vanadat wird hauptsächlich wieder ausgeschieden oder in Knochen und Zähne eingelagert. In der Leber werden vergleichsweise geringe Mengen resorbiert; bei langandauernder Belastung mit V kann eine Anreicherung in der Leber stattfinden. Insgesamt erscheint die akute und chronische Toxizität vergleichsweise gering (im Vergleich zu Verbindungen anderer Übergangselemente/ außer Eisen). Orale Einnahme von 4,5 mg V/d über einen Zeitraum von 16 Monaten verursachte beim Menschen keine Schäden. Eine eingehendere Bewertung und ein Vergleich mit toxikologischen Daten anderer Schwermetalle wäre angebracht.
- c4) Maßnahmen zur Verringerung oder Verzögerung von V-Emissionen können getroffen werden. Es sollte geprüft werden, ob durch den Einsatz von Fe-II-Salzen, die fünfwertiges Vanadium zu vierwertigem V reduzieren, die Auslaugbarkeit herabgesetzt werden kann, ohne den CSB-Wert des Sickerwassers unverhältnismäßig zu erhöhen. Da eine chemische Einbindung von V jedoch schwierig zu erreichen ist, wird der Strategie der „hydraulischen Barriere“ große Bedeutung zukommen; d.h. kontrollierte Verzögerung der Emissionen durch sehr geringe Durchlässigkeit.
- d4) Einschlägige Versuche liegen bereits vor (LUKAS, 1993). Zu prüfen wäre, wie die zukünftigen Mindestanforderungen der Deponie-Verordnung betreffend Durchlässigkeit erreicht werden können. Dafür wird ungemahlene Asche aus der Klärschlammverbrennung alleine nicht geeignet sein (siehe auch Abschnitt II.2).
- e4) Falls eine Verfestigung mit Zement möglich ist, dann sind wahrscheinlich nur hochsulfatbeständige Zementsorten geeignet.
- f4) Grundsätzlich besteht die Möglichkeit einer Laugung und Verringerung der eluierbaren V-Frachten; entsprechende Rezepturen müßten erst entwickelt werden. Eine Verringerung der Abfallmenge dürfte damit jedoch nicht erreicht werden. Qualitativ scheint ein derartiger Vorbehandlungsschritt vor der Ablagerung bzw. vor der Immobilisierung auch nicht erforderlich zu sein; geringe V-Konzentrationen im Eluat werden auch mit anderen, einfachen Mitteln erreichbar sein.
- g4) Gefährliche Staubemissionen bei trockener Witterung möglich; geringe Standfestigkeit.

Schlüssel-Nr.: 31314

5. Galvanik- und Metallhydroxidschlämme / Zuordnung zu Immobilisierungsmethoden

Immobilisierungsmethode	Technische Eignung	Kosten (relativ)	ökologische Gesamtbewertung	Anmerkungen
Verfestigung/Immobilisierung mit Zement, Zement + Flugasche Zement + usw.	bedingt geeignet	vertretbar	⊕ oder ⊕⊕ a5) g5)	meistens gipshaltig, daher sind nur hochsulfatbeständige Zementsorten geeignet
Verfestigung/Immobilisierung mit Flugasche/Puzzolanen	bedingt geeignet	gering	∅ h5)	
Einbindung/Immobilisierung mit Schwefel	geeignet	groß	⊕	Praktische Anwendung unbekannt; Versuche im Technikumsmaßstab abgeschlossen
Einbindung/Immobilisierung mit Kunststoffe, Bitumen	geeignet	groß	⊕	Praktische Anwendung unbekannt; Versuche im Technikumsmaßstab abgeschlossen
Einbindung/Immobilisierung mit Tonmineralien	geeignet	gering	⊕ oder ⊕⊕ g5)	siehe Abschnitt IV
Schmelzprozesse, „Konversion“	nicht geeignet	-----	-----	
Waschprozesse / hydrometallurgische Trennung	geeignet	groß	∅ b5)	siehe Abschnitt V.1.3

<u>Sonstiges:</u>				
Direkte Ablagerung	technisch geeignet	gering	∅ e5)	siehe auch f3)
Hüttentechn. Verwertung sortenreiner Schlämme	geeignet c5)	variabel d5)	⊕⊕ c5)	Entwicklungsbedarf vorhanden
Vermeidungsmaßnahmen	geeignet	unbekannt	⊕⊕	f5)

Gesamtbewertung: ⊕⊕ bevorzugte Immobilisierungs- bzw. Behandlungsmethode
 ⊕ positiv bewertet
 ∅ negativ bewertet, Begründung siehe Index

oder Text der Studie.

Index

- a5) Die Herstellung eines biologisch und chemisch stabilen Produktes mit sehr geringer Durchlässigkeit ist anzustreben. Eventuell wird man diese Forderung nur durch zweistufige Verfestigung oder bei gemeinsamer Verfestigung/Immobilisierung mit anderen anorganischen Abfällen, z.B. MVA-Aschen, MVA-Schlackenfraktionen, Hochofenschlacke etc. erreichen.
- b5) Eine hydrometallurgische Aufarbeitung „gemischter“ Galvanikschlämme - wenn also der Schlamm z.B. Cr-, Ni-, Fe-, Zn- und Cu- Verbindungen im Gemisch oder in nicht wertbestimmenden Konzentrationen enthält - führt immer noch zu vergleichsweise hohen Reststoffmengen; der Chemikalien- und Energieeinsatz ist hoch, kann zu einer organischen Abwasserbelastung führen und lohnt nicht den Aufwand einer nur teilweisen Verwertung. Weiters dürfte eine Verwertung auch an der Vielzahl der möglichen Metallhydroxidschlämme und Bestandteile scheitern.
- c5) Verwertung: Bei sortenreinen Schlämmen mit hohem Ni-, Zn- und Cu-Gehalt ist eine Verwertung anzustreben. Die Voraussetzungen dafür sind jedoch nicht in jedem Fall gegeben. Ein Beispiel: Cu-Carbonat aus der chemisch-physikalischen Behandlung von Kupferchloridlösung kann einen zu hohen Chloridgehalt aufweisen; in diesem Fall sind Chlorwasserstoff-Emissionen bei der Hütte möglich. Bei geeigneter Anionenzusammensetzung (wenig Chlorid, wenig Fluorid, wenig Arsen etc...) dürften aber auch Schlämme selbst bei nicht geringem Fe- und Ca-Anteil verwertbar sein, wenn Ni oder Zn oder Cu in wertbestimmendem Ausmaß (wie ein Erz oder mehr) vorhanden sind.
- d5) Beträchtliche Schwankungen in der Metallbörse in den letzten Jahren; geringe Bereitschaft der Metallhütten, Kleinmengen gefährlicher Abfälle zu übernehmen.
- e5) Die direkte Ablagerung („Galvanikschlammdeponie“) wird nicht empfohlen wegen:
- Zu geringer Standfestigkeit
 - Verschlammung von Sickerwassersammelsystemen
 - Gefährliche Staubemissionen bei trockener Witterung
 - Zu geringer Alkaliereserve gegenüber langfristiger Versauerung
- Mögliche Oxidationsvorgänge, die den pH-Wert senken
- f5) Innerbetriebliche Maßnahmen zur Vermeidung getrennter Erfassung und Neutralisation Ni-, Cr-, Zn- und Cu- haltiger Abwässer sollten gefördert werden wie z.B.:
- Spülwasserkaskaden; Rückführung und Aufkonzentrierung von Spülwässern
 - Verringerung der Verschleppung
 - Elektrochemische Reinigung der Spülwässer und Konzentrate
- Getrennte Stapelung unvermeidbarer Abwässer
- g5) Aufgrund der unterschiedlichsten Zusammensetzung der Schlämme kann für diese Abfallgruppe keine generelle Empfehlung für eine bevorzugte Behandlungsmethode gegeben werden.

- h5) Für diesen Abfallstoff nicht ausreichende Schadstoffeinbindung; Ungleichmäßigkeiten im Bindemittel (Asche als Bindemittelkomponente) und im Abfall; unerwünschte Verdünnung der Schadstoffe.

Schlüssel-Nr.: 511

6. Mineralölverunreinigte Böden / Zuordnung zu Immobilisierungsmethoden

<u>Immobilisierungsmethode</u>	Technische Eignung	Kosten (relativ)	ökologische Gesamtbewertung	Anmerkungen
Verfestigung/Immobilisierung mit Zement, Zement + Flugasche, Zement + usw.	geeignet	vertretbar	⊕	ölbindende Spezialzemente erforderlich
Verfestigung/Immobilisierung mit Flugasche/Puzzolanen	geeignet	gering	∅	
Einbindung/Immobilisierung mit Schwefel	bedingt geeignet	groß	∅ b6)	
Einbindung/Immobilisierung mit Kunststoffe, Bitumen	bedingt geeignet	groß	∅ b6)	
Einbindung/Immobilisierung mit Tonmineralien	bedingt geeignet	gering	⊕	c6)
Schmelzprozesse, „Konversion“	nicht geeignet	-----	-----	
Waschprozesse	geeignet	vertretbar d6)	⊕ oder ⊕⊕ d6)	Chemische und/oder physikalische Trennung

<u>Sonstiges:</u>				
Direkte Ablagerung	geeignet	gering	⊕ e6)	
Immobilisierung mit Kalk (CaO), hydrophobisiert	geeignet	vertretbar	⊕	a6)
Biologische Behandlung	geeignet	vertretbar	⊕⊕	f6)
Thermische Behandlung	geeignet	groß	⊕	g6)

Gesamtbewertung: ⊕⊕ bevorzugte Immobilisierungs- bzw. Behandlungsmethode
 ⊕ positiv bewertet
 ∅ negativ bewertet, Begründung siehe Index oder Text der Studie.

Index

- a6) Das in Österreich beheimatete DCR-Verfahren wurde zur Behandlung ölkontaminierter Böden bereits mehrmals mit Erfolg eingesetzt.
- b6) Der übermäßige Energiebedarf für die Herstellung der Bindemittel und eine Trocknung und Erwärmung großer Abfallmassen ist nicht akzeptabel; außerdem würden Mineralölkomponenten - entsprechend ihrer Siedebereiche - teilweise oder größtenteils verflüchtigt werden.
- c6) Tonminerale bzw. tonmineralhaltige Feinstanteile können die Mineralölkomponenten nicht chemisch fixieren. Der durch bindige Stoffe erreichbare physikalische Einschluss muß noch durch ölbindende Additive ergänzt werden. Grundsätzlich erscheint in dieser Weise auch eine Behandlung mineralölkontaminierter Böden möglich. Ein entsprechendes Verfahren muß allerdings erst entwickelt werden.
- d6) Die Kosten für eine derartige Behandlung richten sich nach dem Schluffanteil des kontaminierten Bodens. Durch hohen Schluffanteil wird die zu entsorgende Reststoffmenge erhöht und die Durchsatzleistung herabgesetzt; dadurch entstehen höhere Behandlungskosten. Bei Böden mit geringem Schluffanteil, wenn die Böden also vorwiegend aus Sand, Kies und Steinen bestehen (eventuell auch mit kontaminiertem Bauschutt vermischt) gelingt eine Aufkonzentrierung der Schadstoffe in einer verhältnismäßig kleinen Reststoffmenge, die anschließend thermisch behandelt werden kann.
- e6) Die Möglichkeit einer direkten Ablagerung ist in jedem Einzelfall zu prüfen.
- f6) Die biologische Behandlung erfordert eine optimale Nährstoffversorgung und eine ausreichende Sauerstoffzufuhr. Die verfahrenstechnischen Grenzen der biologischen Behandlung sind zu beachten. So sind z.B. mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen kontaminierte Böden wahrscheinlich keinem biologischen Abbau zugänglich, auch wenn neuerdings in geringem Umfang „cometabolische“ Abbau-mechanismen im Labor nachgewiesen wurden. Über die Möglichkeit einer „in-situ“-Behandlung muß im Einzelfall unter Beachtung der hydrologischen Rahmenbedingungen entschieden werden.
- g6) Bei großem Ölgehalt (z.B. > 10 Masse %) ist jedenfalls eine thermische Behandlung anzustreben; auch bei geringerem Ölgehalt kann beim Vorhandensein anderer Schadstoffen (neben Mineralölkomponenten) eine thermische Behandlung sinnvoll sein.

Schlüssel-Nr.: 31423 und 54504

7. Teerhaltiger Straßenaufbruch / Zuordnung zu Immobilisierungsmethoden

Immobilisierungsmethode	Technische Eignung	Kosten (relativ)	ökologische Gesamtbewertung	Anmerkungen
Verfestigung/Immobilisierung mit Zement, Zement + Flugasche Zement + usw.	geeignet	-----	Ø a7)	
Verfestigung/Immobilisierung mit Flugasche/Puzzolanen	bedingt geeignet	-----	Ø a7)	
Einbindung/Immobilisierung mit Schwefel	nicht geeignet	-----	-----	
Einbindung/Immobilisierung mit Kunststoffe, Bitumen	geeignet	vertretbar	⊕ b7)	Anwendung bei Bitumen als Bindemittel unbekannt
Einbindung/Immobilisierung mit Tonmineralien	geeignet	gering	⊕	c7)
Schmelzprozesse, „Konversion“	bedingt geeignet	groß	⊕ d7)	Anwendung derzeit unbekannt
Waschprozesse	bedingt geeignet	vertretbar	⊕ e7)	

<u>Sonstiges:</u>				
Direkte Ablagerung	geeignet	gering	⊕ f7)	Staubemissionen sind zu vermeiden
Verwertung als Baustoff	bedingt geeignet	unbekannt	Ø g7)	

Gesamtbewertung: ⊕⊕ bevorzugte Immobilisierungs- bzw. Behandlungsmethode
 ⊕ positiv bewertet
 Ø negativ bewertet, Begründung siehe Index oder Text der Studie.

Index

- a7) Obwohl die Verfestigung mit Zement technisch machbar ist und in der BRD derartige Produkte sogar wieder im Straßenbau Einsatz fanden, ist diese Immobilisierungsmethode für teerhaltigen Straßenaufbruch abzulehnen, da phenolische Komponenten durch die hohen pH-Werte verstärkt mobilisiert werden. Aus denselben Gründen scheidet eine Verfestigung bzw. Immobilisierung auf der Basis von Kalk oder Flugasche aus.
- b7) Schadstoffe treten beim Abbindeprozeß in das Abgas über; Abgasreinigung erforderlich.
- c7) Das Verfahren in Bezug auf Straßenaufbruch auch im Labormaßstab bisher nicht erprobt. Einschlägige Vorversuche wären dringend anzuraten.
- d7) Da meistens silikatisches Gestein im Straßenbau verwendet wurde, könnte Straßenaufbruch ein Mittel zur Erhöhung des SiO_2 -Anteiles in Schmelzprodukten sein bzw. im Schmelzprozeß natürliche Silikate ersetzen. Dazu wäre allerdings eine vorhergehende Trocknung (mit entsprechender Abgasreinigung) erforderlich. Insgesamt also doch ein recht hoher verfahrenstechnischer und energetischer Aufwand.
- e7) Gesamt-Schadstoffgehalte werden nur unwesentlich verändert; jedoch ist eine Abtrennung von feinen, stärker eluierbaren Fraktionen vom Grobkorn, das dann eventuell direkt deponiert werden kann, möglich.
- f7) Die gesetzlichen Bestimmungen betreffend PAK-Gesamtgehalt und PAK-Konzentration im Eluat sind zu beachten.
- g7) Straßenaufbruch in Schollen (Schollenaufbruch) kann, wenn er teerfrei ist - also wenn nur Bitumen als Bindemittel eingesetzt wurde - üblicherweise in Asphaltmischwerken erhitzt und verwertet werden. Asphaltmischwerke können teerbelastetes Material nicht verwerten, da hierbei Teerverbindungen emittiert werden würden. Eine Verwertung als ungebundener Baustoff - z.B. als Granulat oder Fräsasphalt - entspricht nicht den Güteschutzbestimmungen für Recycling-Baustoffe und ist wegen der Auslaugbarkeit von Teerbestandteilen abzulehnen.

Schlüssel-Nr.: 31410 oder 54913 (beide nicht exakt zutreffend)

8. Schwach gebundener Asbest / Zuordnung zu Immobilisierungsmethoden

Immobilisierungsmethode	Technische Eignung	Kosten (relativ)	ökologische Gesamtbewertung	Anmerkungen
Verfestigung/Immobilisierung mit Zement	geeignet	gering	⊕⊕	Praxis der Entsorgung
Verfestigung/Immobilisierung mit Flugasche/Puzzolanen	bedingt geeignet	gering	⊕⊕	in Entwicklung d8)
Einbindung/Immobilisierung mit Schwefel	unbekannt	-----	-----	
Einbindung/Immobilisierung mit Kunststoffen, Bitumen	bedingt geeignet	vertretbar	⊕	primär Kunstharze in geschlossenem System a8)
Einbindung/Immobilisierung m. Tonmineralien	bedingt geeignet	gering	⊕	
Schmelzprozesse, „Konversion“	geeignet	vertretbar	⊕	
Waschprozesse	nicht geeignet	-----	-----	

<u>Sonstiges:</u>				
Direkte Ablagerung	bedingt geeignet	gering	⊖ b8)	
Behandlung mit Lauge	geeignet	vertretbar	⊕	Anwendung in der Praxis nicht bekannt
Behandlung mit Flußsäure	geeignet	groß	⊖ c8)	in Entwicklung

Gesamtbewertung: ⊕⊕ bevorzugte Immobilisierungs- bzw. Behandlungsmethode
 ⊕ positiv bewertet
 ⊖ negativ bewertet, Begründung siehe Index oder Text der Studie.

Index:

- a8) Mit Asbestfasern kontaminierte Materialien werden in der Praxis mit Restfaserbindemittel besprüht; nach Aushärten des Restfaserbindemittels (organisches Kunstharz) sind die Fasern in eine Kunststoffmatrix eingeschlossen.
- b8) Wie einige Fälle aus der Praxis der Ablagerung verpackter Asbestfasern (Spritzasbest) gezeigt haben, ist die Gefahr der Faserfreisetzung auch trotz Vorkehrungen auf Deponien immer noch groß.
- c8) Gefahr der Freisetzung von HF; Herstellung und Umgang mit HF ist ökologisch bedenklich.
- d8) Ablagerung des immobilisierten Produktes so, daß keine späteren Faserfreisetzungen möglich sind, z.B. nicht in einer Erosionszone, außerhalb von Überschwemmungsgebieten etc.

9. Quecksilberbelastete Böden und Bauteile / Zuordnung zu Immobilisierungsmethoden

Für diese Abfallart wurden keine detaillierten Empfehlungen betreffend Immobilisierung mit Bindemitteln erarbeitet. Die Möglichkeiten der Immobilisierung und Dekontamination sind bei MÜLLER (1993) ausführlich dargestellt.

Mit Hg belastete Böden können demnach mit einem Reagens auf der Basis von Alkali-Polysulfid-Sulfan („Aquaclean“) behandelt werden; es wird das äußerst schwer lösliche, ungiftige Quecksilbersulfid gebildet. Alternativ dazu kann der Boden getrocknet und durch Niedertemperaturverdampfung bis ca. 400°C gereinigt werden. Elementares Quecksilber und die leicht zersetzlichen Quecksilberverbindungen werden dabei abgetrennt und müssen aus dem Abgas abgeschieden werden.

VIII. ZUSAMMENFASSUNG

Die Immobilisierung bzw. Verfestigung von Abfällen ist nur ein möglicher Behandlungsschritt vor der Ablagerung, neben anderen Behandlungsmöglichkeiten. Es werden verschiedene Methoden, Verfahren und Bindemittel angeboten, z.B. Zement, Flugasche, organische Bindemittel etc. Zur Wirksamkeit der Schadstoffeinbindung - insbesondere auch bei der Behandlung gefährlicher Abfälle - existieren in der Literatur zum Teil widersprüchliche Aussagen. Es bestand daher die Notwendigkeit, auf der Basis der Kenntnis des Standes der Technik und der Grenzen der Immobilisierungs-Verfahren Empfehlungen für eine mögliche Behandlung nicht verwertbarer Abfälle im Bereich der Stadt Wien zu erarbeiten. Der vorliegende Bericht ist in folgende Abschnitte unterteilt:

- Abschnitt I enthält eine Einführung in die Problematik und Begriffsbestimmungen
- In den Abschnitten II, III und IV wird der Stand der Technik der einzelnen Verfahren der Immobilisierung dargestellt; es werden neuere Entwicklungen und Entwicklungsmöglichkeiten aufgezeigt
- Der Abschnitt V beschäftigt sich mit Wasch-, Extraktions- und Laugungsverfahren
- In Abschnitt VI werden Kriterien für immobilisierte Abfälle diskutiert
- Abschnitt VII enthält einen Negativkatalog (Gliederung wie ÖNORM S 2100) und detaillierte Empfehlungen für besondere Abfälle

Zu den Inhalten der Abschnitte im Einzelnen:

Abschnitt I:

Unter dem Begriff Immobilisierung versteht man die Verringerung der Mobilität von Abfallinhaltsstoffen durch chemische Wechselwirkung (chemische Immobilisierung) und/oder durch eine "innere" hydraulische Barriere (=physikalische Immobilisierung).

Chemische Immobilisierung bedeutet Verringerung der Mobilität der Abfallinhaltsstoffe durch starke oder schwache chemische Wechselwirkung; also z.B. durch kovalente Bindung oder Fällung aber auch z.B. durch Adsorption und Absorption.

Physikalische Immobilisierung bedeutet Verringerung der Wasserwegsamkeit bzw. Auslaugung durch eine innere Barriere. Eine sehr geringe Durchlässigkeit ($< 10^{-8}$ m/s) ist entweder bereits vorhanden oder entsteht durch Reaktion mit Wasser (=Hydratation) oder wird durch Behandlung und innige Durchmischung mit einem Bindemittel erreicht. Für die zu erreichende Undurchlässigkeit ist je nach Toxizität und Gehalt der toxischen Abfallinhaltsstoffe ein adäquates Anforderungsniveau festzulegen; ein in der Triaxialzelle meßbarer Durchlässigkeitsbeiwert von $< 10^{-8}$ m/s soll lediglich ein Mindestmaß sein, ab dem von "physikalischer Immobilisierung" gesprochen werden kann. Die Ablagerung erfolgt in Form großer Formstücke (z.B. Blöcke; Dimension $> ca. 1$ m) oder monolithisch (z.B. durch lagenweise Verdichtung).

Abschnitt II:

In Abschnitt II werden die Möglichkeiten und Grenzen jener „kalten“ Verfahren dargestellt, bei denen ein hydraulisches Bindemittel oder eine umhüllende, zur Aushärtung befähigte Masse den Abfallstoff inkorporiert bzw. teilweise chemisch bindet. Primär handelt es sich dabei um folgende Bindemittel:

- Zement, Zementsorten
- Kohleasche, Puzzolane
- Wasserglas bzw. Silikatgel
- Schwefel
- Bitumen
- Organische Bindemittel

Mit den genannten Bindemitteln können unter Beachtung chemischer und physikalischer Wechselwirkungen sehr gering durchlässige, druckstabile und witterungsresistente Formkörper oder Schichten hergestellt werden. Hiefür sind auf den jeweiligen Problemfall zugeschnittene Rezepturen einzuhalten. Insbesondere bei Zementsorten und Kohleaschen als Bindemittel konnte aufgezeigt werden, daß der Erfolg der Verfestigung/Immobilisierung sehr stark von den Mischungsverhältnissen (Wasser : Bindemittel, Bindemittel : Abfall, Schluff+Ton : Größere Körnungen etc.) abhängt.

In der Entsorgungspraxis ist derzeit Zement von großer Bedeutung; Immobilisierungsverfahren auf der Basis von Schwefel, Bitumen und organischen Bindemitteln sind meist kostspieliger und aufwendiger, da z.B. bei Schwefel, Bitumen und Polyolefinen eine Trocknung der Abfallstoffe erforderlich ist. Zementsorten (Portlandzement, Flugaschezement, Compositzement) können in Kombination mit Kohleaschen bzw. Kieselsäuregel bzw. mit Kalk und latent hydraulischen, silikatischen Abfällen eingesetzt werden. Durch spezielle Additive kann eine chemische Einbindung auch solcher Schadstoffe erreicht werden, die sonst nicht von der Zementmatrix chemisch fixiert werden. Treiberscheinungen und Reaktionen (z.B. durch Gips oder unedle Metalle), die zur Schädigung des Zementsteines führen können, sind bei der Auswahl der Bindemittelart und der zu verfestigenden Abfälle zu berücksichtigen. Die Abbindezeiten dürfen nicht zu kurz sein; andernfalls steigt die Gefahr von Treiberscheinungen. Organische - insbesondere reaktive - Abfälle sind für eine Verfestigung mit Zement häufig ungeeignet. Für anorganische Abfälle gilt, daß die hohe Alkalität des Zementsteines einer langfristigen Schwermetallremobilisierung (saurer Regen.....) entgegenwirkt.

Die Immobilisierung mit (latent) hydraulisch aktiven, silikatischen Abfällen als Bindemittel („Puzzolane“: Kohleaschen, Hochofenschlacke...), eventuell unter „alkalischer Anregung“ durch Kalk erfordert eine sorgfältige Auswahl - eventuell auch ein Mahlen - der silikatischen Komponente und eine verstärkte Qualitätssicherung. Die Zeit für ein vollständiges bzw. weitgehendes Aushärten kann bei dieser Immobilisierungsmethode mehrere Monate betragen. Eine sehr geringe, langfristig abnehmende Durchlässigkeit und mäßig hohe Druckfestigkeit wird bei geeigneter Bindemittelzusammensetzung erreicht. Durch den hohen Bindemittelbedarf kann ein gewisser Verdünnungseffekt eintreten.

Abschnitt III

Der Entwicklungsstandes der sogenannten „Konversionsverfahren“, also jener Verfahren, die durch hohe Temperaturen Abfallstoffe bzw. Verbrennungsrückstände in glasartige Schlacken und Schmelzprodukte umwandeln, wird dargestellt. Die Abfallstoffe werden dabei zu verwertbaren Mineralstoffen „konvertiert“. Der für den Schmelzprozeß notwendige Energiebedarf ist - wenn die Energieinhalte brennbarer Abfälle vor Ort genutzt werden - vertretbar; die Auslaugbarkeit des Schmelzproduktes ist im Allgemeinen sehr gering. Daraus folgt, daß bei der Errichtung von Neuanlagen der thermischen Abfallbehandlung - mit Ausnahme der Wirbelschichttechnologie - eine „Konversion“ von Schlacke und Asche anzustreben ist. Bei MVA-Schlacke aus bestehenden Verbrennungsanlagen kann eine wirtschaftlich vertretbare Verwertung eher durch Schlackenalterung und -aufbereitung erreicht werden (siehe Abschnitt V).

Es besteht auch die Möglichkeit einer thermischen Behandlung von Filterstäuben und/oder des Filterkuchens ohne Schmelzen, also z.B. bei 650°C. Durch eine derartige, in Entwicklung befindliche Behandlung können Hg-Verbindungen und PCDD/F-Isomere spezifisch abgetrennt werden; außerdem wird der Gehalt an organischem Kohlenstoff vermindert. Wahrscheinlich können derart behandelte Reststoffe aus der Abgasreinigung mit Zement oder in einer Tonmineralmatrix immobilisiert werden. Dies ist im Einzelnen noch zu prüfen.

Abschnitt IV:

Die Eigenschaften einer mineralischen Matrix mit einem Anteil an aktiven Tonmineralien, nämlich sehr geringe Durchlässigkeit, dauerhafte Plastizität und ein gewisses Schadstoffbindevermögen, werden bei der Immobilisierung mit mineralischen Feinteilen genutzt. Zum Schadstoffbindevermögen tragen Ionenaustausch, Adsorption, Fällungsreaktionen und diagenetische Mineralneubildungsprozesse bei. Das Verfahren eignet sich für Abfälle oder Reststoffe mit anorganischem Schadstoffgehalt bzw. für Abfallstoffe mit organischen, aber biologisch nicht (oder nur schwer) abbaubaren Anteilen. In beiden Fällen können modifizierte, z.B. organophilisierte Tonminerale eingesetzt werden. Biologische Abbauvorgänge werden durch die Einbindung in die Matrix nicht verhindert. Gasbildung und biogene Versäuerung können sich dabei negativ auf die Systemdurchlässigkeit und auf das Schadstoffbindevermögen auswirken. Wechselwirkungen zwischen Porenwasserinhaltsstoffen und der Matrix, die das Quellverhalten der Tonminerale verändern und damit die Durchlässigkeit der Matrix erhöhen können, sind durch Auswahl der eingesetzten Abfallstoffe zu vermeiden.

Abschnitt V:

Dieser Abschnitt beschäftigt sich unter dem Titel „Extraktions-, Wasch- und Laugungsprozesse“ hauptsächlich mit der Behandlung von Rückständen aus der Abfallverbrennung. Ein mögliches Szenario für die Verwertung und Behandlung von Rückständen im Bereich der Stadt Wien wurde von uns in diesem Zusammenhang im Abschnitt VII/4 dargestellt. Als Aufbereitungsmethoden für MVA-Schlacke scheinen in Zukunft die Alterungs- und/oder Naßverfahren an Bedeutung zu gewinnen. Bei Filterstäuben aus MVA und aus der „Sonderabfall“-Verbrennung können leicht mobilisierbare Schwermetallverbindungen durch saure Wäsche abgetrennt werden. Eine Verwertung der Metallkonzentrate mittels hüttentechnischer Verfahren wäre in diesem Fall anzustreben.

Abschnitt VI

Die Kriterien für Produkte der Immobilisierung/Verfestigung werden aufgrund der Tatsache, daß nicht immer eine chemische Schadstofffixierung erreicht werden kann, neu zu überdenken sein (siehe auch Abschnitt VII/1). Abfallproben sollten vor einer Immobilisierung und nach einer Immobilisierung sowohl zerkleinert als auch nicht zerkleinert eluiert werden. Ergänzende Feldversuche bzw. Prüfungen zur Sicherung der Qualität (z.B. Erreichen einer geforderten Sieblinie, keine Rißbildung, Langzeitbeständigkeit, Feld-Durchlässigkeit) sind erforderlich. Immer ist für schadstoffhaltige Produkte eine sehr geringe Durchlässigkeit anzustreben. In kleinem Maßstab kann die Durchlässigkeit in einer Triaxialzelle gemessen werden. Die Diffusion ist ein weiterer, für die langfristige Schadstofffreisetzung wesentlicher Parameter. Zwischen Druckfestigkeit und Schadstofffreisetzung besteht kein unmittelbarer Zusammenhang, sodaß hohe Druckfestigkeit nicht in jedem Fall zu fordern ist.

Abschnitt VII

Bei der Bearbeitung des Abfallkataloges (Abschnitt VII/2) konnten nicht für alle Abfälle der ÖNORM S 2100 eindeutige Empfehlungen gegeben werden; fallweise fehlen einschlägige Daten bzw. Hinweise in der Literatur. Aufgrund konkreter experimenteller Studien und praktischer Erfahrungen - z.B. auch in der Betontechnologie - wurden dennoch zahlreiche Abfallstoffe als ungeeignet oder bedingt geeignet eingestuft. Als Grundlagen für die Erstellung des Abfallkataloges dienten unter anderem die in Abschnitt VII/1 genannten Studien und die bisher vorliegenden Ergebnisse zur „diagenetischen Inertisierung“.

Insbesondere sind Abfälle mit hohem organischen Anteil aufgrund ihrer gefügezerstörenden Eigenschaften bzw. wegen der auftretenden Emissionen auszuschließen. Bei Abfällen mit mobilen organischen Schadstoffen (z.B. Phenol) wiederum kann in den allermeisten Fällen keine ausreichende Schadstoffeinbindung erwartet werden, wenn nicht durch spezielle, auf den jeweiligen Schadstoff zugeschnittene Additive für eine chemische Fixierung gesorgt wird.

Zusammenfassend kann ausgesagt werden, daß für die Ablagerung anorganischer, nicht oder kaum reaktiver Reststoffe die Immobilisierung weiterhin von steigender Bedeutung sein wird. Eine „sickerwasserfreie“ Ablagerung kann auch bei sehr geringer Durchlässigkeit des Deponiekörpers derzeit nicht garantiert werden, sodaß bei schadstoffhaltigen Abfällen stets ein Basisdichtungssystem und eine Sickerwasserentsorgung erforderlich sind. Schließlich sei nochmals auf die Möglichkeiten der Verwertung silikatreicher anorganischer Abfallstoffe, z.B. als ungebundener Baustoff oder stoffliche Verwertung bei der Zementherstellung hingewiesen.