

Einbindung von Schwermetallen in Sekundärstoffen durch Verfestigen mit Zement

Von Siegbert Sprung und Wolfram Rechenberg, Düsseldorf*)

Übersicht

Die Ausführung des Abfallgesetzes (Fassung 1986) zielt darauf ab, durch Wiederverwendung (Recycling) und Verwertung von Sekundärstoffen den knapper werdenden Deponieraum zu schonen und andererseits den Verbrauch natürlicher Primärrohstoffe und Primärenergieträger einzuschränken. Sekundärstoffe können beim Klinkerbrennprozeß als Roh- und Brennstoff und bei der Zementmahlung als Zumahlstoff eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit der Verwertung besteht darin, Sekundärstoffe wie Schlacken, Aschen und Filterstäube aus Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen zur Herstellung zementgebundener Baustoffe für den Straßen-, Wege- und Dammbau zu nutzen. Der Sekundärstoff muß dabei Mindestanforderungen an bestimmte Gebrauchseigenschaften, z. B. Festigkeit, Raumbeständigkeit, Dauerhaftigkeit, erfüllen. Außerdem müssen umweltrelevante Bestandteile dauerhaft eingebunden werden.

Die Untersuchung der Einbindung wasserlöslicher Schwermetallverbindungen hat gezeigt, daß die Löslichkeit chemisch vom pH-Wert und von der Lösungszusammensetzung abhängt. Sie wird jedoch erst in Gegenwart von Zement bei pH-Werten der Porenlösung von über 12 durch chemische und/oder adsorptive Bindung an die Hydratationsprodukte drastisch vermindert. Physikalisch sorgt darüber hinaus ein dichtes und weitgehend wasserundurchlässiges Gefüge mit Durchlässigkeitsbeiwerten von weniger als $1 \cdot 10^{-7}$ m/s bei zementverfestigten Stoffgemischen für eine dauerhafte und auslaugsichere Einbindung.

Aus den Untersuchungen geht weiterhin hervor, daß für eine praxiserichtete Prüfung und Beurteilung der Auslaugbarkeit nur solche Verfahren herangezogen werden können, die neben pH-Wert, Lösungszusammensetzung und chemisch/adsorptiver Bindung in erster Linie die Gefügedichtigkeit verfestigter Stoffgemische berücksichtigen. Verfahren, bei denen der mit Zement verfestigte Sekundärstoff vor der Prüfung zerkleinert oder bei denen zur Beurteilung der Auslaugbarkeit Säuren verwendet werden, sind daher nicht geeignet.

*) Nach einem Vortrag auf der Technisch-wissenschaftlichen Zementtagung '88 des VDZ am 20./21. Januar 1988 in Düsseldorf

1. Einleitung

Maßgebend für die Entsorgung von Stoffen, die in privaten Haushalten und bei industriellen Produktionsprozessen anfallen, ist das „Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (Abfallgesetz — AbfG)“ in seiner Fassung vom 27.8.1986. Das Gesetz verlangt neben einer Minimierung der anfallenden Menge eine weitgehende und umweltschonende Wiederverwendung (Recycling) oder Verwertung. Nur die nach dem derzeitigen Stand der Erkenntnisse nicht an anderer Stelle verwertbaren Stoffe sollen umweltsicher in Deponien abgelagert werden. Das Gesetz zielt in erster Linie darauf ab, durch Wiederverwendung und Verwertung den immer knapper werdenden Deponieraum zu schonen und hierdurch gleichzeitig den Verbrauch natürlicher Primärrohstoffe oder den Verbrauch wertvoller Primärenergieträger durch Nutzung des Energieinhalts solcher Stoffe einzuschränken. Viele Stoffe, die aus einem Produktionsprozeß stammen, können nach ihrer Nutzung in diesen Prozeß zurückgeführt und wieder zur Herstellung des gleichen Produkts verwendet werden. Hierfür wird vielfach der Begriff „Recyclingstoff“ benutzt. Daneben gibt es eine Vielzahl von natürlichen Stoffen oder von industriellen Produkten, die nach ihrer Nutzung nicht mehr wiederverwendet werden können. Sie könnten dann jedoch als Sekundärstoff zur Herstellung eines anderen Produkts ganz oder teilweise verwertet werden. In beiden Fällen gelten solche Stoffe nach dem Abfallgesetz nicht als Abfall, sondern als Wirtschaftsgut, das den Regelungen des AbfG nicht mehr unterliegt. Als Abfall wäre dann nur derjenige Anteil von Stoffen anzusehen, der nach dem derzeitigen Wissensstand oder aus wirtschaftlichen Gründen als Wirtschaftsgut nicht wieder verwendet oder verwertet werden kann.

Auch die Zementindustrie hat in den letzten Jahren damit begonnen, sich mit der Verwertung von Sekundärstoffen zu befassen. Aus Bild 1 geht hervor, daß hierfür eine Verwertung beim Klinkerbrenn-

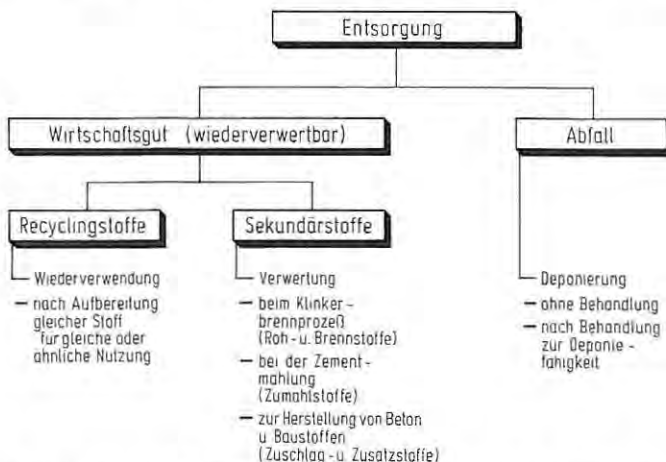


Bild 1 Verwertung von Sekundärstoffen bei der Herstellung von Zement, Beton und Baustoffen

prozeß als Roh- und Brennstoff und bei der Zementmahlung als Zuzugstoff in Frage kommt. Eine weitere Möglichkeit der Verwertung besteht darin, Sekundärstoffe wie z. B. Schlacken, Aschen und Filterstäube aus Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen als Zusatzstoff und Zuschlag für zementgebundene Baustoffe im Wege- und Dammbau zu nutzen. Der Sekundärstoff muß dabei hinsichtlich der erwünschten Gebrauchseigenschaften wie Festigkeit, Raumbeständigkeit und Dauerhaftigkeit bestimmte Mindestanforderungen erfüllen. Außerdem müssen umweltrelevante Bestandteile dauerhaft eingebunden werden. Das kann durch chemische oder adsorptive Bindung erreicht werden.

Der Beitrag befaßt sich im wesentlichen mit der Untersuchung der Einbindung und Auslaugung von Schwermetallen. Hierbei wurde zunächst in Laborversuchen der Einfluß der Lösungszusammensetzung auf die Löslichkeit von Schwermetallen untersucht. Der zweite Teil der Untersuchungen befaßt sich mit der Herstellung zementverfestigter Proctorprüfkörper aus verschiedenen Sekundärstoffen und der Erprobung verschiedener Verfahren zur Beurteilung der Schwermetalleinbindung bzw. ihrer Auslaugbarkeit.

2. Löslichkeit von Schwermetallen

Aus Untersuchungen ist bekannt, daß die Löslichkeit von Schwermetallen vom pH-Wert abhängt. So können bestimmte Schwermetalle wie z. B. das Cadmium in Böden und in unverfestigten Abfallstoffen um so leichter mobilisiert werden, je niedriger der pH-Wert des auslaugenden Wassers ist [1] und [2]. Daher wurden Prüfverfahren eingeführt, mit denen die Schwermetalle aus zerkleinerten Proben — verfestigt oder unverfestigt — bei einem hohen Wasser/Feststoff-Verhältnis teilweise mit sauren Lösungen ausgelaugt wurden. Der pH-Wert wurde dabei bis auf Werte von 2 abgesenkt und konstant gehalten [3] bis [6]. Hierbei wurde offenbar unterstellt, daß Deponien mit saurem Wasser beaufschlagt und die Schwermetalle dementsprechend leicht mobilisiert werden können. Dabei wurde jedoch übersehen, daß Wasser in der Natur selten einen pH-Wert von 4 unterschreitet. Außerdem wird das Sickerwasser im Deponiekörper in der Regel durch andere, meist basisch reagierende Bestandteile abgepuffert.

Der Einfluß des pH-Werts und der Lösungszusammensetzung auf das Lösungsverhalten von wasserlöslichen Verbindungen der Schwermetalle Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Thallium und Zink wurde in drei Versuchsreihen geprüft. In einer ersten Versuchsreihe wurde von Lösungen ausgegangen, die umgerechnet rd. 10 g dieser Elemente je Liter enthielten. Der pH-Wert dieser Lösungen wurde mit Säuren und mit Kaliumhydroxid auf Werte zwischen 2 und 14 eingestellt. Die entstehenden Niederschläge wurden abfiltriert. Im Filtrat wurde das verbleibende Chrom photometrisch [7], die übrigen Schwermetalle atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt.

Die Konzentrationen der Elemente im Filtrat sind im Bild 2 in mg/l für unterschiedliche pH-Werte dargestellt. Daraus geht hervor, daß die Löslichkeit von Thallium und sechswertigem Chrom vom pH-

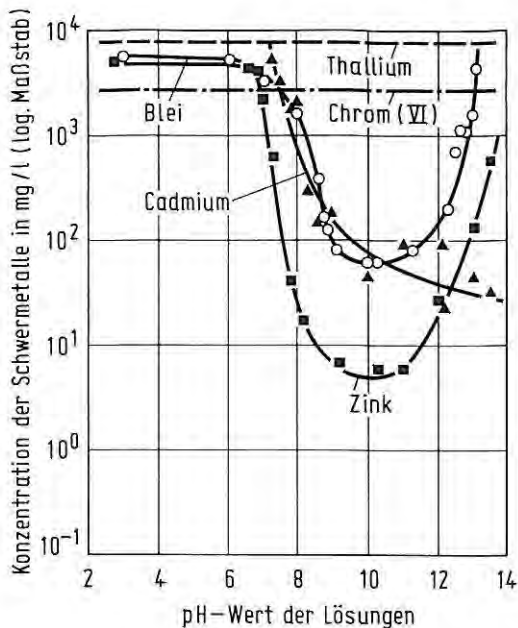


Bild 2 Löslichkeit von Schwermetallen bei unterschiedlichen pH-Werten in calciumfreien Lösungen

Wert praktisch unabhängig war und unverändert hoch blieb. In sauren Lösungen mit pH-Werten unter 7 waren auch die Elemente Blei und Zink vollständig löslich. Mit ansteigendem pH-Wert nahm deren Löslichkeit jedoch ab und erreichte bei einem pH-Wert von etwa 10 ein ausgeprägtes Konzentrationsminimum. In Lösung blieben weniger als 100 mg Blei bzw. weniger als 10 mg Zink je Liter. Im stark alkalischen Bereich stieg die Löslichkeit beider Elemente praktisch wieder auf den Ausgangswert an. Cadmium war im sauren Bereich ähnlich wie Blei und Zink vollständig löslich. Bei pH-Werten über 7 nahm die Löslichkeit jedoch stetig ab. Das steht mit Untersuchungen im Einklang, die an anderer Stelle durchgeführt wurden [8].

Insgesamt ließ die Untersuchung an Lösungen ohne Calciumzusatz erkennen, daß die meisten Schwermetalle mit Ausnahme des Cadmiums auch bei pH-Werten über 12 weitgehend in Lösung blieben.

Im Unterschied dazu wird der pH-Wert der Porenlösung im Zementstein von der Konzentration an Kalium und an Calcium bestimmt. In einer zweiten Versuchsreihe wurde daher die Löslichkeit der Schwermetalle in Gegenwart von Calcium und in einer dritten Versuchsreihe in einer zementhaltigen Suspension aus 70 g PZ 35 F in 1 l Wasser untersucht. Diese Lösungen enthielten demnach neben Kalium und Calcium zusätzlich die bis zur Ruheperiode gebildeten Hydratphasen.

Das Verhalten des Zinks ist im Bild 3 und das der Elemente Thallium, Chrom und Cadmium im Bild 4 dargestellt. Jedes Bild besteht aus drei Teildiagrammen, in denen die Ergebnisse der drei Ver-

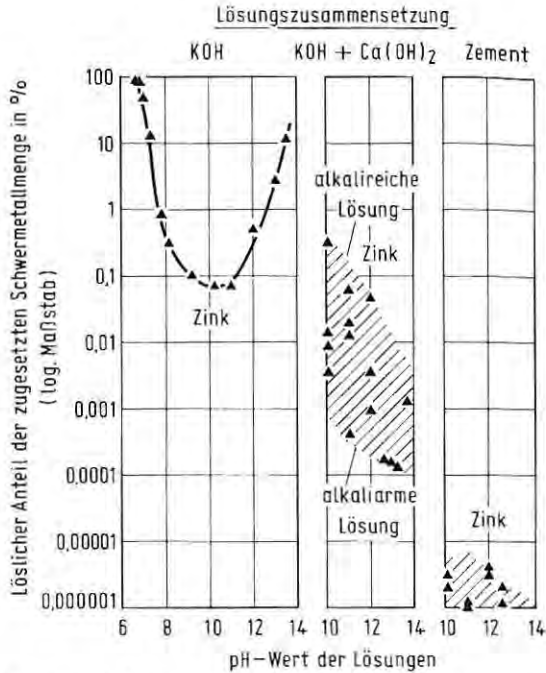


Bild 3 Löslichkeit von Zink in Lösungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung in Abhängigkeit vom pH-Wert

suchsreihen zum besseren Vergleich nebeneinander aufgetragen wurden. Die Ordinate gibt den löslichen Anteil in % der insgesamt gelösten Schwermetallmenge, die Abszisse den zugehörigen pH-Wert der Lösungen wieder. Die linken Teilbilder zeigen jeweils die Schwermetall-Löslichkeit bei der Einstellung des pH-Werts mit Säure oder Kaliumhydroxid (KOH) nach der ersten Versuchsreihe. Die mittleren Teilbilder geben die Löslichkeit in Gegenwart von Calciumhydroxid (Ca(OH)₂), die rechten Teilbilder die Löslichkeit in der Zementsuspension wieder,

Aus den Darstellungen geht zunächst hervor, daß sich die Elemente generell in ihrem Lösungsverhalten unterscheiden und daß außerdem die Löslichkeit bei gleichem pH-Wert sehr wesentlich von der jeweiligen Lösungszusammensetzung abhängt. Zink (Bild 3) war bei pH-Werten um 13 in Kalilauge (KOH) leicht löslich. In Gegenwart von Calciumhydroxid (Ca(OH)₂) fiel die Löslichkeit um etwa drei Zehnerpotenzen ab. Ursache für die verstärkte Zink-Bindung in calciumhaltigen Lösungen ist die Bildung von Calcium-Zinkaten, die ausfallen [9] und [10]. Wurde die Lösung carbonatisiert und dadurch der pH-Wert wieder auf 10 gesenkt, erhöhte sich die Löslichkeit. In der zementhaltigen Suspension fiel die Zink-Löslichkeit bei pH-Werten um 13 praktisch auf Null ab. Durch Carbonatisierung wurde sie nur unwesentlich erhöht.

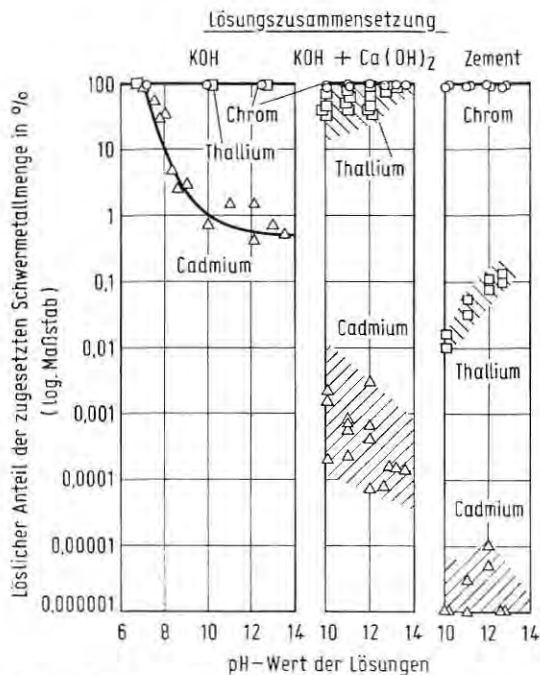


Bild 4 Löslichkeit der Schwermetalle Cadmium, Chrom und Thallium in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung bei unterschiedlichen pH-Werten

Das Cadmium (Bild 4) verhielt sich ähnlich wie das Zink. Das traf auch auf das hier nicht dargestellte Lösungsverhalten der Elemente Arsen und Blei zu [13]. Besonders hervorzuheben ist, daß diese Elemente in Gegenwart verhältnismäßig geringer Zementmengen praktisch vollständig ausgefällt wurden und im Gegensatz zu Ca(OH)₂-haltigen Lösungen bei einer Carbonatisierung weitgehend unlöslich blieben.

Die hohe Löslichkeit der Thallium- und Chromverbindungen wurde in calciumhaltigen Lösungen mit pH-Werten um 13 nicht vermindert. Durch Carbonatisieren fiel die gelöste Thallium-Menge auf rd. 30% der zugesetzten Menge ab. In der zementhaltigen Suspension war Thallium bei pH-Werten um 13 deutlich weniger löslich. Durch Carbonatisieren fiel die Löslichkeit weiter ab. Das läßt darauf schließen, daß das Thallium durch die sich bildenden Hydratphasen gebunden bzw. als Thallium-Carbonat ausgefällt wird. Den Ursachen müßte durch ergänzende Untersuchungen weiter nachgegangen werden.

Kennzeichnend für das Verhalten der sechswertigen Chromverbindungen war die vom pH-Wert und von der Lösungszusammensetzung unbeeinflußte hohe Löslichkeit. Andere Versuche haben jedoch gezeigt, daß wasserlösliche Chrom(VI)-verbindungen im Verlauf der späteren Hydratation von Zement chemisch gebunden [11]

und ihre Auslaugbarkeit vor allem durch den Aufbau eines dichten Zementsteingefüges nahezu vollständig unterbunden wird [12, 13].

Insgesamt ist aus diesen Untersuchungen der Schluß zu ziehen, daß die Löslichkeit von Schwermetallverbindungen von der Lösungszusammensetzung und nicht allein vom pH-Wert abhängt. Eine Zementsuspension erwies sich bereits als ein sehr wirksames Mittel, um die Löslichkeit einer Reihe von Schwermetallen drastisch zu vermindern. Dafür ist offenbar eine chemische und/oder adsorptive Bindung durch die Hydratphasen maßgebend. Diese Bindung wurde durch eine Carbonatisierung nicht aufgehoben.

Wenn allerdings die chemische und/oder adsorptive Bindung der Schwermetalle im Zementstein durch Säuren zerstört wird, werden auch die gebundenen Spurenelemente wieder freigesetzt. Darauf weisen die in den mittleren und linken Teilbildern dargestellten Untersuchungsergebnisse hin. Prüfverfahren, bei denen die Schwermetalle mit Säuren ausgelaugt werden, sind daher für zementgebundene Stoffe als praxisfremd anzusehen. Sie erlauben keine Beurteilung der Höhe des Einbindungsgrads und der Langzeitbeständigkeit der Einbindung.

3. Auslaugung von Schwermetallen aus zementgebundenen Mörteln

Neben der chemischen und/oder adsorptiven Bindung wasserlöslicher Schwermetalle, die allein durch einen Zusatz von Zement ohne Verdichtung erreicht wird, ist die Dichtigkeit des Gefüges zementverfestigter Massen ausschlaggebend für die Langzeitbeständigkeit und für den Widerstand gegen Auslaugung. Das zeigten Untersuchungen an Modellmörteln und an verfestigten Sekundärstoffen.

Die Zusammensetzung, Herstellung und Lagerung der Modellmörtel für die verschiedenen Versuchsreihen gehen aus Tafel 1 hervor. Sie wurden mit Zementgehalten von 6 bis 11 Gew.-% aus Sand mit einem Größtkorn von 2 mm hergestellt. Dem Anmachwasser wurden unterschiedlich große Konzentrationen wasserlöslicher Verbindungen der Elemente Blei, Cadmium, Chrom, Thallium und Zink zugesetzt. Die Mörtel wurden nach der Vornorm DIN 18 127, d.h. nach dem Proctorverfahren, optimal verdichtet. Sie lagerten bis zur Prü-

Tafel 1 Prüfkörper aus Zementmörtel (Modellversuch)

Ausgangsstoffe	
Quarzsand	0/2 mm
Zement	PZ 35 F, 6 bis 11 Gew.-%
Anmachwasser	nach Verarbeitbarkeit
Elementzugabe	Blei, Cadmium, Chrom, Thallium, Zink
Verdichtung	Proctorversuch gem. DIN 18 127 (Vornorm)
Lagerung	7 und 28 Tage bei 20 °C; 100% rF (Nebelkammer)

fung 7 oder 28 d bei 20 °C und nahezu 100% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Nebelkammer.

Der Einfluß des Gefüges verdichteter und erhärteter Zementmörtel auf die Schwermetalleinbindung wurde mit drei unterschiedlichen Verfahren geprüft (Tafel 2). Beim Verfahren 1 wurden die Spurenelemente nach dem Deutschen Einheitsverfahren (DEV) S4 [6] ausgelaugt. Hierfür wurden 100 g einer zum jeweiligen Prüftermin auf 0/2 mm zerkleinerten Fraktion der Mörtelproben 24 h in 1 l deionisiertem Wasser geschüttelt. Das Verfahren 2 lehnt sich an DEV-S4 an. Anstelle der Fraktion 0/2 mm wurden Proben aus größeren Bruchstücken von etwa 5 bis 10 mm hergestellt und geprüft. Die Schwermetallkonzentration wurde in den filtrierten Eluaten der beiden Verfahren bestimmt.

Tafel 2 Prüfung der Auslaugbarkeit von Schwermetallen nach unterschiedlichen Verfahren

Verfahren 1 DEV — S4	Probe: 0/2 mm Auslaugversuch: 100 g/l, 24 h
Verfahren 2 DEV — S4 (modifiziert)	Probe: 5/10 mm Auslaugversuch: 100 g/l, 24 h
Verfahren 3 FIZ-Durchflußverfahren	Probe: Proctorzylinder L/D = 120/96 mm

Beim dritten Verfahren handelte es sich um ein Durchströmungsverfahren, das zur Prüfung der Auslaugbarkeit von Spurenelementen aus zementverfestigten Sekundärstoffen ohne Zerstörung des Prüfkörpers entwickelt und in umfangreichen Vorversuchen erprobt worden war [12 und 18]. Hierbei werden zur gleichen Zeit der Durchlässigkeitsbeiwert k eines unzerstörten Proctorkörpers als Maß für dessen Gefügedichtigkeit ermittelt und Proben des durch den Prüfkörper gedrückten Wassers für die Bestimmung der Schwermetalle entnommen.

Die Bilder 5 und 6 zeigen die Vorbereitung des erhärteten und feuchtigkeitsgesättigten Proctorzylinders für die Prüfung und eine schematische Darstellung der Durchflußapparatur. Der Proctorzylinder wird in ein Acrylrohr eingesetzt und zentriert (Bild 5). Der Spalt zwischen Rohrrinnenwand und Prüfkörperoberfläche wird mit einem auch in feuchter Umgebung wirksamen Zweikomponentenharz ausgegossen, um Randgängigkeiten bei der Messung auszuschließen. Zur Messung wird der Prüfkörper in die Apparatur (Bild 6) eingesetzt und mit einem Deckel druckdicht eingespannt. Die Apparatur wird mit deionisiertem Wasser gefüllt. Danach wird das Wasser mit einem konstanten Druck von 1 bar durch den Prüfkörper gedrückt. Die Messung des k -Werts beginnt, wenn die ersten Wassertropfen auf der Zylinderoberfläche sichtbar werden. Im aufgefangenen Eluat wird die Schwermetallkonzentration bestimmt [12].



Bild 5 Einsetzen, Zentrieren und Einkleben des Prüfkörpers in einen Acrylglaszylinder

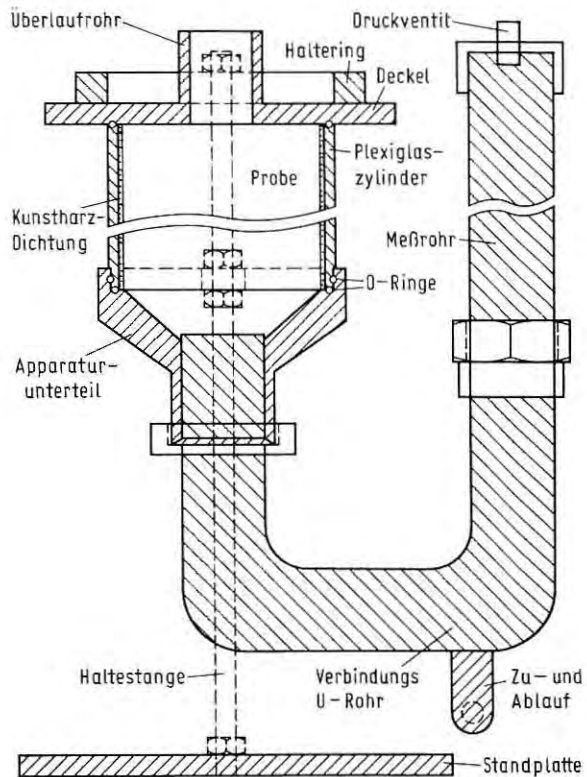


Bild 6 Apparatur zur Prüfung der Durchlässigkeit und der Schwermetallauslaugung zementverfestigter Stoffgemische

Das Ergebnis der Untersuchungen an Modellmörteln, denen waserlösliche Schwermetallverbindungen über das Anmachwasser zugesetzt wurden und die 16 bis 17 mg Thallium/kg bzw. 650 bis 750 mg Chrom/kg enthielten, ist in den Bildern 7 und 8 dargestellt. Auf der Ordinate wurde die Auslaugrate in % der zugesetzten Schwermetallmenge und auf der Abszisse der Zementgehalt der verfestigten Gemische aufgetragen. Die Erhärtungsdauer der Proc-

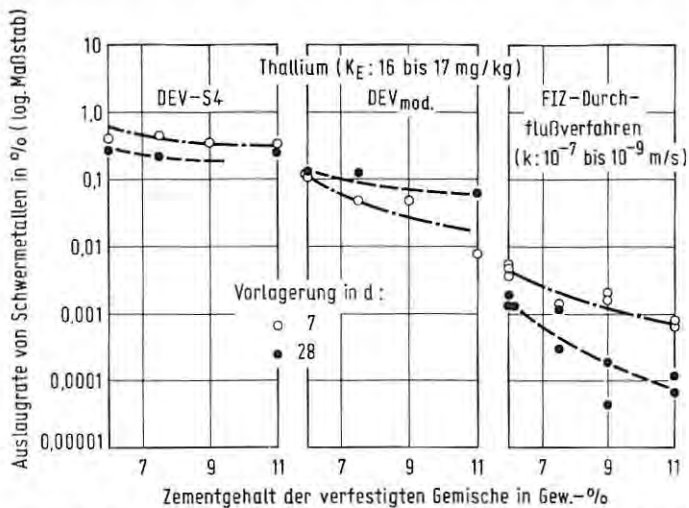


Bild 7 Auslaugraten von Thallium aus zementverfestigten Stoffgemischen bei der Prüfung nach unterschiedlichen Verfahren

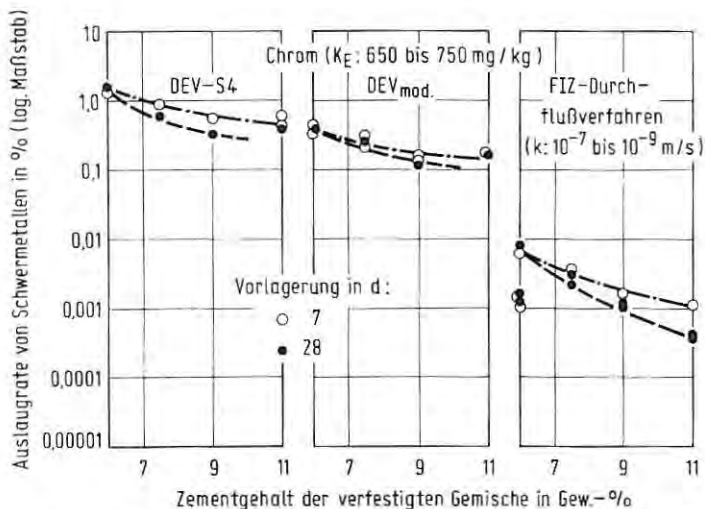


Bild 8 Auslaugraten von Chrom aus zementverfestigten Stoffgemischen bei der Prüfung nach unterschiedlichen Verfahren

torzylinder betrug 7 d (offene Kreise) und 28 d (geschlossene Kreise). Die linken Teilbilder geben die nach DEV-S4 (Verfahren 1) und die mittleren Teilbilder die nach dem modifizierten DEV-S4-Verfahren (Verfahren 2) ermittelten Auslaugraten wieder. Die mit dem Durchflußverfahren bestimmte Auslaugrate ist jeweils im rechten Teilbild dargestellt.

Die Untersuchungen führten unabhängig vom gewählten Prüfverfahren zu verhältnismäßig geringen Auslaugraten, die 1 % des jeweiligen Schwermetallgehalts praktisch nicht überschritten. Die Auslaugrate nahm mit zunehmendem Zementgehalt der Mörtel ab. Sie verminderte sich darüber hinaus mit zunehmender Erhärtungsdauer. Das Versuchsergebnis läßt demnach darauf schließen, daß die zugesetzte Menge der Schwermetalle unabhängig von einer chemischen Bindung um so vollständiger eingebunden wurde, je dichter das Mörtelgefüge war. Das ist darauf zurückzuführen, daß mit steigendem Zementgehalt und fortschreitender Hydratation das Volumen der Hydratphasen zunimmt und das anfänglich vorhandene Lückenvolumen im Prüfkörpergefüge hierdurch weiter ausgefüllt und geschlossen wird. Der Ablauf der Hydratation und die Festigkeitsentwicklung wurden durch die zugesetzte Menge an Schwermetallen noch nicht beeinflusst.

Darüber hinaus geht aus den Untersuchungen hervor, daß die Höhe der Auslaugrate an Mörteln gleicher Zusammensetzung, Verdichtung und Hydratationsdauer in charakteristischer Weise vom angewandten Prüfverfahren abhängt. Die Prüfung nach DEV-S4, bei der das Gefüge der verfestigten Körper vor der Prüfung weitgehend mechanisch zerstört wurde, führte zu merklich höheren Auslaugraten als die Prüfung an Proctorzylindern mit ungestörtem Gefüge nach dem Durchflußverfahren. Beim Durchflußverfahren wird offenbar nur die Schwermetallmenge ausgelaugt, die in der Porenlösung der durchströmbaren Poren gelöst oder an deren Oberflächen adsorbiert ist.

Der enge Zusammenhang zwischen Auslaugbarkeit und Wasserdurchlässigkeit eines mit Zement verfestigten Stoffgemisches geht aus den Bildern 9 und 10 hervor. Sie zeigen die Auslaugrate des Thalliums und des Chroms der gleichen Mörtel in Abhängigkeit vom Durchlässigkeitsbeiwert k der Proctorzylinder. Zementgehalt und Erhärtungsdauer wurden durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet.

Beide Darstellungen zeigen, daß die Auslaugrate des Thalliums und des Chroms bei logarithmisch geteilten Achsen etwa linear mit kleiner werdendem Durchlässigkeitsbeiwert k abnimmt. Bei einem k -Wert von $1 \cdot 10^{-8}$ m/s wurden z. B. nur rd. $1 \cdot 10^{-3}$ % des Thallium- und des Chrom-Gehalts der Prüfkörper ausgelaugt. Zu ähnlichen Ergebnissen führten die Untersuchungen mit dem Element Cadmium. Dem Durchlässigkeitsbeiwert von $1 \cdot 10^{-8}$ m/s entspricht dabei eine Wanderungsgeschwindigkeit des unter einem Druck von 1 bar stehenden Wassers von rd. 315 mm/a.

Als Schlußfolgerung ergibt sich daraus, daß eine praxisorientierte Beurteilung der Schwermetalleinbindung in zementgebundenen Baustoffen nur möglich ist, wenn mit der Bestimmung der Auslaugrate gleichzeitig auch die Wasserdurchlässigkeit und damit die Gefügedichtigkeit des verfestigten Stoffgemisches gemessen wird.

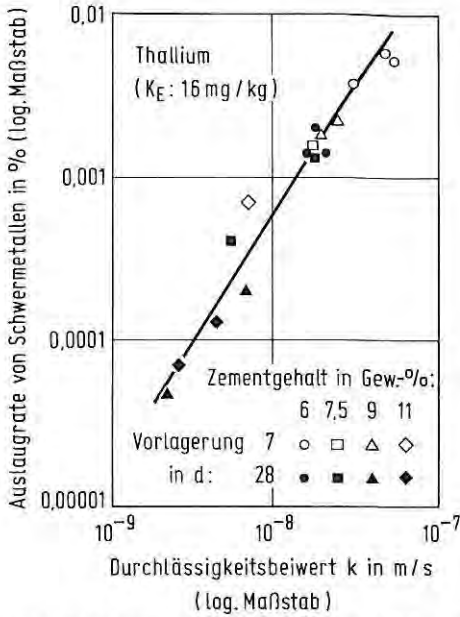


Bild 9 Auslaugrate von Thallium aus zementverfestigten Stoffgemischen in Abhängigkeit vom Durchlässigkeitsbeiwert k

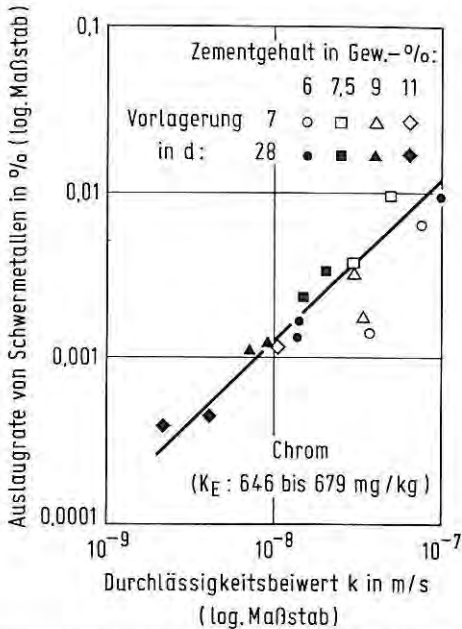


Bild 10 Auslaugrate von Chrom aus zementverfestigten Stoffgemischen in Abhängigkeit vom Durchlässigkeitsbeiwert k

Prüfverfahren, bei denen das Gefüge vor der Untersuchung weitgehend mechanisch zerstört wird, sind daher für eine praxisgerechte Beurteilung nicht geeignet.

Zementverfestigte und verdichtete Körper aus Sekundärstoffen, z. B. Steinkohleflugaschen, Schlackengranulat aus Schmelzkammerfeuerungen, Rostbettaschen aus Müllverbrennungsanlagen oder Gemische aus Rostbettaschen mit 10 bis 20 Gew.-% Filterstaub, zeigten sehr ähnliche Ergebnisse, die zu den gleichen Schlußfolgerungen führten. Die in diesen Stoffen in unterschiedlich hoher Konzentration enthaltenen Schwermetalle wurden bei Zementgehalten von 9 bis 11 Gew.-% und einer optimalen Verdichtung bis auf geringe Restmengen eingebunden. Die Auslaugraten der Elemente Blei, Chrom und Zink waren in der Regel deutlich kleiner als $1 \cdot 10^{-3}\%$, wenn der Durchlässigkeitsbeiwert k Werte von $1 \cdot 10^{-7}$ m/s unterschritt. Zylinderdruckfestigkeiten von 6 bis 22 N/mm², k -Werte von weniger als $1 \cdot 10^{-7}$ m/s und niedrige Auslaugraten ließen sich dabei um so eher erzielen, je besser das Korn der zu verfestigenden Sekundärstoffe abgestuft war. Besonders günstig wirkte sich ein Zusatz von feinen Filterstäuben aus. Dadurch erhöhte sich zwar insgesamt die Schwermetallmenge und deren wasserlöslicher Anteil in den verfestigten Stoffgemischen, der höhere Feinkornanteil führte jedoch zu einem dichteren Gefüge, kenntlich an den kleineren k -Werten. Der höheren Dichtigkeit des Gefüges entsprechend nahm auch die Auslaugrate drastisch ab. Neben den Schwermetallen wurden auch Chlorid und Sulfat nahezu vollständig gebunden, wenn ihre Menge in erster Linie auf die chemische Bindefähigkeit des Zements optimal abgestimmt worden war [17].

Der günstige Einfluß des Feinkornanteils geht aus der Darstellung in Bild 11 hervor. Es zeigt auf der Ordinate den k -Wert in m/s und auf der Abszisse die Zeit, zu der die Durchlässigkeit geprüft wurde.

Danach wiesen die mit 9 Gew.-% Zement verfestigten Gemische aus 80 Gew.-% MV-Rostbettasche und 20 Gew.-% Filterstaub nach einer Vorlagerung von 7 d kleinere k -Werte von rd. $3 \cdot 10^{-8}$ m/s auf als die ohne Staubzusatz verfestigten MV-Rostbettaschen. Bei diesen Prüfkörpern wurden nach 7 d Vorlagerung k -Werte von $1,8 \cdot 10^{-7}$ m/s gemessen. Das Gefüge der Prüfkörper aus den beiden unterschiedlichen Stoffgemischen verdichtete sich weiter mit zunehmender Erhärtungsdauer. Nach weiteren 7 d wurden an beiden Prüfkörpern nur noch k -Werte zwischen etwa $1 \cdot 10^{-10}$ und $7 \cdot 10^{-10}$ m/s gemessen. Zu ähnlichen Ergebnissen führten auch die Untersuchungen an den Modellmörteln. Im Gegensatz zu den Modellmörteln mit Quarzsand ist bei MV-Rostbettaschen allerdings davon auszugehen, daß durch eine zusätzliche puzzolanische Reaktion von Aschebestandteilen, die durch die ständige Feuchtlagerung besonders gefördert wurde, ein noch größeres Volumen an Hydratationsprodukten entsteht als es mit Zement allein erreicht werden kann und daß infolgedessen eine insgesamt höhere Gefügedichtigkeit erreicht wird. Bei k -Werten von unter $1 \cdot 10^{-9}$ m/s war das Gefüge stets so dicht, daß keine analytisch verwertbare Eluatprobe mehr entnommen werden konnte.

Eine weitere wesentliche Voraussetzung für eine andauernd geringe Auslaugrate ist die Raumbeständigkeit der verfestigten Stoffgemische. Sie kann in besonderen Fällen, z. B. durch Gasentwicklung,

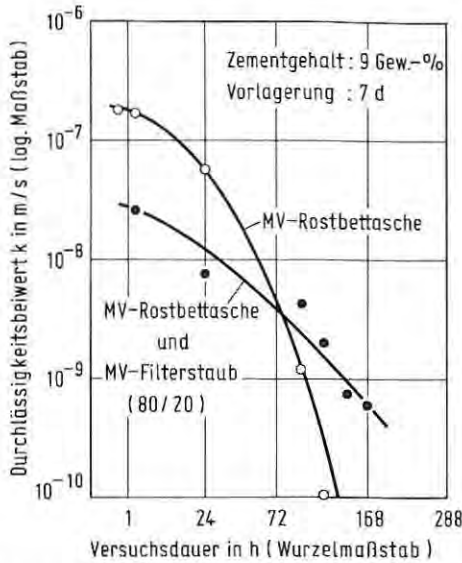


Bild 11 Abnahme des Durchlässigkeitsbeiwerts k mit zunehmender Hydratationsdauer zementverfestigter Stoffgemische

Alkali/Silicat-Reaktion oder durch Ettringitbildung, beeinträchtigt werden und ist daher immer im Rahmen von bautechnischen Untersuchungen zu prüfen [13]. Eine besondere Beanspruchung kann sich durch einen chemischen Angriff, z. B. durch kalklösende Kohlensäure, auf zementverfestigte Massen ergeben. Untersuchungen haben in diesem Zusammenhang jedoch gezeigt, daß durch die kalklösende Kohlensäure nur geringe Mengen an Schwermetallen über einen langen Zeitraum verteilt wieder mobilisiert werden können. Das ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß der Angriff des CO_2 -haltigen Wassers ausschließlich auf die Oberfläche der verfestigten Masse begrenzt und die Intensität des Angriffs in der Regel, vor allem aber bei geringer Bodendurchlässigkeit und Strömungsgeschwindigkeit, klein ist [13] bis [17].

4. Zusammenfassung

Zusammengefaßt haben die Untersuchungen zur Einbindung von umweltrelevanten Schwermetallen in Sekundärstoffen durch Verfestigen mit Zement zu folgenden Ergebnissen geführt:

Maßgebend für die Größe einer Auslaugrate ist zunächst das Lösungsverhalten von Schwermetallverbindungen. Die Löslichkeit wurde dabei in erster Linie vom pH-Wert und vom Calciumhydroxidgehalt der Lösung beeinflusst. In Gegenwart von Zement wurde die Löslichkeit am stärksten durch chemische und/oder adsorptive Bindung an die Hydratphasen des Zements vermindert.

Die Einbindung wurde darüber hinaus sehr wesentlich durch die Ausbildung eines dichten, weitgehend wasserundurchlässigen Gefüges in Stoffgemischen gefördert, die mit Zement verfestigt worden waren.

Die Auslaugraten zementverfestigter Modellmörtel und Sekundärstoffe wurden bei optimaler Verdichtung mit steigendem Zementgehalt und zunehmender Erhärtungsdauer drastisch vermindert. Bei Durchlässigkeitsbeiwerten (k -Werten) von weniger als $1 \cdot 10^{-8}$ m/s waren die gemessenen Auslaugraten in der Regel kleiner als $1 \cdot 10^{-3}\%$ des ursprünglichen Schwermetallgehalts.

Für eine praxisgerechte Prüfung und Beurteilung der Auslaugbarkeit können nur solche Verfahren herangezogen werden, die auch die Gefügedichtigkeit verfestigter Stoffgemische berücksichtigen. Verfahren, bei denen der Prüfkörper vor der Untersuchung zerkleinert oder bei denen zur Auslaugung Säure verwendet wird, sind für eine Prüfung und Beurteilung zementverfestigter Sekundärstoffe oder -stoffgemische nicht geeignet.

Förderung des Forschungsvorhabens

Ein Teil der Untersuchungen wurde in Zusammenarbeit mit dem Lehr- und Forschungsbereich Bindemittel (Leitung: Prof. Dr.-Ing. U. Ludwig) des Instituts für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen durchgeführt. Finanziell wurde das Forschungsvorhaben aus Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft durch die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) gefördert. Dafür sei auch an dieser Stelle gedankt.

SCHRIFTTUM

- [1] Wiedemann, H. U.: Verfahren zur Verfestigung von Sonderabfällen und Stabilisierung von verunreinigten Böden — Stand der Erkenntnisse und Anwendungsmöglichkeiten. Umweltbundesamt Berichte 1/1982. E. Schmidt Verlag, Berlin
- [2] Frisch, P., und G. Milde: Zur Mobilisierung, Vorlagerung und Immobilisierung von Cadmium in Böden. Korrespondenz Abwasser 29 (1982) H. 11, S. 803/807
- [3] Neufeld, R.D., und S. Wallach: Chemical and processity analysis of leachates from coal conversion solid wastes. J. Water Pollution Control Federation 56 (1984) No. 3, S. 266/273
- [4] Gruber, H.: Eluatiionsverhalten von Blei- und Cadmiumverbindungen in Feststoffrückständen aus Rauchgasreinigungen. GIT Fachz. Lab. 28 (1984) H. 7, S. 603/605
- [5] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA): Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Beseitigung von Abfällen. — EW/77 — Müll- und Abfallbeseitigung, Bd. 2, Verfahren 1855. MüA 46 Lfg. XII/77. Erich Schmidt Verlag, Berlin

- [6] DIN 38 414: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Schlamm und Sedimente (Gruppe S) Teil 4: Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4). Oktober 1984, Beuth-Verlag, Berlin-Köln
- [7] Rechenberg, W.: Die Bestimmung des wasserlöslichen Chromats in Zement. Zement-Kalk-Gips (in Vorbereitung)
- [8] Salas, P.K.: Disposal of liquid wastes by chemical fixation — Solidification of the CHEMFIX process. In: Pogăsek, R.B. (Hrsg.): Toxic and hazardous waste disposal. Vol. 1, S. 321/348. Ann. Arbor, Science, Ann. Arbor, Mich. 1979
- [9] Lieber, W., und J. Gebauer: Einbau von Zink in Calciumsilicathydrat. Zement-Kalk-Gips 22 (1969) H. 4, S. 161/164
- [10] Lieber, W.: Einfluß von Zinkoxyd auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzementen. Zement — Kalk — Gips 20 (1967) H. 3, S. 91/95
- [11] Pisters, H.: Chrom im Zement und Chromatekzem. Zement-Kalk-Gips 19 (1966) H. 10. S. 467/472
- [12] Rechenberg, W., und S. Sprung: Ein neues Verfahren zur Prüfung der Auslaugbarkeit umweltrelevanter Spurenelemente bei der Verwertung zementgebundener Abfallstoffe, 4. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, Konstanz, 6. bis 9.4. 1987 in B. Welz (Hrsg.): 4. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik. Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen 1987
- [13] Sprung, S.: Einbindung von umweltrelevanten Schwermetallen mit Zement. Verein Deutscher Zementwerke e.V. — Forschungsinstitut der Zementindustrie: Aus der Forschung — Für die Praxis, Forschungsbericht Nr. 9 (1988) (in Vorbereitung)
- [14] Locher, F.W., und S. Sprung: Die Beständigkeit von Beton gegenüber kalklösender Kohlensäure. beton 25 (1975) H. 7, S. 241/245 und Betontechnische Berichte 1975, S. 91/104. Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf 1976
- [15] Locher, F.W., W. Rechenberg und S. Sprung: Beton nach 20jähriger Einwirkung von kalklösender Kohlensäure. beton 34 (1984) H. 5, S. 193/198 und Betontechnische Berichte 1984/85, S. 41/56. Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf 1986
- [16] Grube, H., und W. Rechenberg: Betonabtrag durch chemisch angreifende saure Wässer. beton 37 (1987) H. 11, S. 446/451 und H. 12, S. 495/498
- [17] Ibold, V.: Einbindung von umweltrelevanten Schwermetallen mit Zement. Diplomarbeit RWTH Aachen, 1984
- [18] Leifgen, P.: Gefüge, Wasserdurchlässigkeit und Auslaugverhalten von verfestigten Abfallstoffen. Diplomarbeit RWTH Aachen, 1985