

Untersuchungen zur Übertragbarkeit der Ergebnisse verschiedener Auslaugverfahren auf bestehende Bewertungsmaßstäbe

FA 6.085

Forschungsstelle: FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V., Duisburg / Institut für Abfall, Abwasser und Infrastruktur-Management GmbH, Ahlen / Universität Hamburg, Institut für Bodenkunde (Prof. Dr. A. Eschenbach)

Bearbeiter: Bialucha, R. / Dohlen, M. / Sokol, A. / Hams, S. / Baasch, A. / Gläseker, W.

Auftraggeber: Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung, Bonn

Abschluss: November 2009

1 Aufgabenstellung

Von dem FGSV-Arbeitskreis 5.3.1 "Immobilisierung von Schadstoffen" wurde das "Merkblatt über die Behandlung von Böden und Baustoffen mit Bindemitteln zur Reduzierung der Eluierbarkeit umweltrelevanter Inhaltsstoffe" erarbeitet. Ziel ist es, die Auslaugbarkeit schadstoffhaltiger Materialien so zu verringern, dass ein Einsatz ohne weitere Sicherungsmaßnahmen im Erdbau von Verkehrsflächen möglich ist. Für den Nachweis einer erfolgreichen Reduzierung der Schadstoffauslaugung müssen die Materialien im Ausgangszustand sowie im mit dem Bindemittel behandelten Zustand (im Folgenden als "verfestigt" bezeichnet) untersucht werden.

Hierzu bietet sich das Trogverfahren (TP Gestein-StB 7.1.2) an, da es das einzige zurzeit praktizierte Auslaugverfahren ist, das gleichermaßen für die Untersuchung von ungebundenen und verfestigten Materialien geeignet ist. Allerdings gibt es bisher für das Trogverfahren noch keinen Beurteilungsmaßstab. Die in Regelwerken festgelegten Grenz- und Richtwerte beziehen sich im Allgemeinen auf das modifizierte S4-Verfahren (TP Gestein-StB 7.1.1 – im Folgenden als S4-Verfahren bezeichnet), das bisher als Standardauslaugverfahren für Mineralstoffe eingesetzt wurde. Hauptziel des Forschungsprojekts war es daher, Aussagen darüber zu erhalten, ob eine Vergleichbarkeit zwischen dem modifizierten S4-Verfahren und dem Trogverfahren gegeben ist. Da es für das zur Schnellelution von Mineralstoffen entwickelte Ultraschallverfahren (TP Gestein-StB 7.1.5) ebenfalls noch keinen Bewertungsmaßstab gibt, wurde es in die Untersuchung einbezogen.

2 Untersuchungsmethodik

Die Federführung für das Forschungsvorhaben lag bei dem FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e. V., Duisburg (abgekürzt FEhS-Institut). Hier wurden neben den notwendigen Voruntersuchungen u. a. die ausgewählten Materialien aufbereitet und homogenisiert. Die Durchführung der Auslaugversuche erfolgte in Zusammenarbeit des Forschungsnehmers (FEhS-Institut) mit zwei weiteren Forschungsstellen, dem Institut für Abfall, Abwasser und Infrastruktur-Management GmbH (INFA), Ahlen und dem Institut für Bodenkunde der Universität Hamburg (IfB). Die Versuche zum Auslaugverhalten wurden so aufgeteilt, dass in jedem Institut alle Materialien mit einem der drei Auslaugverfahren untersucht wurden. Zum Abgleich der Analytik zwischen den drei beteiligten Laboratorien wurde ein Interlaboratoriumsvergleich durchgeführt, der eine gute Übereinstimmung der Analyseergebnisse erbrachte.

Die nach den Voruntersuchungen ausgewählten Materialien schwermetalbelasteter Boden, RC-Material sowie Hausmüllverbrennungasche (HMV) wurden zur Charakterisierung mit-

tels Königs-Wasseraufschluss auf ihre Feststoffgehalte hin untersucht, wobei sich der Parameterumfang an den entsprechenden Technischen Regeln der LAGA orientierte. Anschließend wurden die drei Materialien im Originalzustand mit allen drei Verfahren in jeweils 9 Parallelen eluiert, um statistisch gesicherte Aussagen treffen zu können.

Zum Nachweis der Reduzierung der Schadstofffreisetzung wurden – ergänzend zu den ungebundenen Originalmaterialien – die mit Bindemittel behandelten, verfestigten Materialien geprüft. Hierzu wurden Proctorkörper hergestellt, über einen Zeitraum von 28 Tagen feucht gelagert und teilweise wieder aufbereitet – entsprechend den Erfordernissen der nachfolgenden Auslaugversuche. Diese verfestigten und wieder gebrochenen Proben der drei Materialien wurden mit allen drei Verfahren in jeweils 9 Parallelen ausgelaut. Für das ungebrochene verfestigte Material beschränkte sich die Auslaugung auf das Trogverfahren, da die beiden anderen Verfahren für die Auslaugung von Probekörpern nicht geeignet sind.

3 Untersuchungsergebnisse

3.1 Voruntersuchungen und Auswahl der Proben

Der Materialauswahl kam eine besondere Bedeutung zu, da ein Verfahrensvergleich nur möglich ist, wenn Inhaltsstoffe vorhanden sind, die in gut messbaren Konzentrationen auslaugbar sind. Daher wurden Voruntersuchungen an mehreren Proben unterschiedlicher Herkunft aus den drei Materialgruppen (schwermetalbelasteter Boden, RC-Material und HMV-Asche) durchgeführt. Es wurde ein Boden ausgewählt, der Cadmium, Zink sowie Blei in vergleichsweise hohen Konzentrationen auslaugt. Die Beschaffung geeigneter Proben von RC-Material und HMV-Asche gestaltete sich recht schwierig, da aufbereitete Materialien nach Information verschiedener Produzenten im Allgemeinen keine hohen Auslaugraten umweltrelevanter Parameter aufweisen. Schließlich wurde ein RC-Material ausgewählt, das insbesondere Vanadium, aber auch Molybdän in höheren Konzentrationen auslaugt. Weiterhin wurde eine Probe HMV-Asche aus einer Verbrennungsanlage genommen, in der Klärschlamm mit verbrannt wird. Die im S4-Eluat dieses Materials ermittelten Konzentrationen zeigen für die Parameter Molybdän, Vanadium und Sulfat höhere Werte.

3.2 Ermittlung der optimalen Bindemittelgehalte

Um eine geeignete Rezeptur für die Bindemittelgehalte zur Herstellung verfestigter Proben zu ermitteln, wurden Eignungsprüfungen gemäß TP BF-StB Teil B 11.1 durchgeführt. Laut oben genanntem Merkblatt soll der Bindemittelgehalt so gering wie möglich, allerdings nicht > 15 M.-% sein. Als Bindemittel wurde ein handelsüblicher Portlandzement CEM I 42,5 verwendet. Mit jeweils drei Zementgehalten wurden zunächst Proctorversuche zur Ermittlung des Verdichtungsverhaltens und des Wasseranspruchs durchgeführt. Anschließend wurden mit diesen Verdichtungs-Kennwerten Probekörper hergestellt, die nach dem Entformen bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit von $\geq 95\%$ bis zur Prüfung 28 Tage gelagert wurden. Danach wurden einaxiale Druckfestigkeitsprüfungen gemäß DIN EN 12390-3 durchgeführt. Für die Herstellung der Probekörper für die Auslauguntersuchungen wurden schließlich folgende Zementgehalte ausgewählt:

Boden: 7 M.-%
 RC-Material: 5 M.-%
 HMV-Asche: 10 M.-%

Die ermittelten Ergebnisse entsprechen dabei hinsichtlich der geforderten Druckfestigkeit für Bodenverfestigungen nicht den Anforderungen der ZTV E-StB. Dies wurde im vorliegenden Fall aber auch nicht für erforderlich gehalten, da Ziel des Forschungsvorhabens nicht die Eignungsprüfung für eine Bodenverfestigung, sondern der Vergleich bzw. die Umrechenbarkeit von Ergebnissen aus Auslauguntersuchungen war.

3.3 Auslauguntersuchungen

Der Umfang der in den Eluaten analysierten Parameter richtete sich im Wesentlichen nach den einschlägigen Regelwerken. Zusätzlich wurde auf Wunsch des Betreuungsausschusses der Umfang der in den Laboreluaten zu analysierenden Parameter um die Elemente Antimon, Molybdän und Vanadium erweitert, da im Rahmen der zurzeit in Erarbeitung befindlichen bundeseinheitlichen Ersatzbaustoffverordnung festgestellt wurde, dass unter praxisnahen Einbaubedingungen weitere Parameter eine Rolle spielen, als es bisher auf Basis des S4-Verfahrens angenommen wurde. In den Eluaten aller Materialien wurden folgende Parameter analysiert: pH-Wert, Leitfähigkeit, As, Cd, Cr_{ges.}, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn, Cl, SO₄. Darüber hinaus wurden in den Eluaten nur eines oder zwei der drei Materialien die Parameter CN_{ges.}, CN_{l.fr.}, DOC und Phenolindex bestimmt. Darüber hinaus wurden aus dem für die Verfestigung der drei Materialien verwendeten Bindemittel (Portlandzement (CEM I 42,5)) Zementprismen hergestellt und sowohl im Ganzen (nach 28 Tagen Feuchtlagerung) als auch in gebrochener Form (< 0/16 mm) im Trog ausgelaugt. Diese Versuche dienten zur Überprüfung, ob aus dem verwendeten Bindemittel bereits messbare Konzentrationen an umweltrelevanten Parametern auslaugen, was aber nicht der Fall war. Die Konzentrationen der meisten Parameter lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Im Wesentlichen laugten die zementtypischen Parameter Calcium und Natrium sowie in geringen Mengen auch Cr, Cl und SO₄ – bevorzugt aus dem auf < 16 mm gebrochenen Prisma – aus.

4 Überprüfung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse der drei verschiedenen Auslaugverfahren

Die Überprüfung der Vergleichbarkeit von Ergebnissen aus dem Trogverfahren sowie von Ergebnissen aus dem Ultraschallverfahren mit denen des S4-Verfahrens erfolgte auf unterschiedliche Weise. Zunächst wurde die Streuung der 9 Parallelmessungen jeder einzelnen Methode betrachtet, wobei als Maß für die Streuung der Variationskoeffizient (VK) herangezogen wurde. In der Umweltanalytik werden VK über 30 % als kritisch bewertet. Die gesamte Spannbreite der hier ermittelten Variationskoeffizienten reicht von 0 bis 120 %, wobei aber nur 14 % aller VK oberhalb von 30 % liegen. Zwischen den Auslaugverfahren schwankt der Anteil von Variationskoeffizienten > 30 % zwischen 13 % (Trogverfahren) und 17 % (Ultraschallverfahren). Erst, wenn die Grenze des VK bei 20 % gezogen wird, zeigen sich größere Unterschiede zwischen den Verfahren. Dann beträgt der Anteil der Variationskoeffizienten > 20 % im Ultraschallverfahren 41 %, beim Trogverfahren dagegen nur 21 % und beim S4-Verfahren 20 %. Vor dem Hintergrund der erfahrungsgemäß großen Heterogenität der untersuchten Materialien sind die ermittelten Streuungen insgesamt als gering einzustufen, was auf die im Vorfeld der Auslaugversuche aufwendige Aufbereitung und Homogenisierung der Materialien zurückzuführen ist.

Die Überprüfung der Gleichwertigkeit der Auslaugverfahren erfolgte mittels statistischer Signifikanztests für Mittelwerte, Mediane und Varianzen, wobei als Maßstab das 95%-Konfidenzintervall gewählt wurde. Bei einem Großteil der durchgeführten Tests ergeben sich signifikante Unterschiede zwischen den Mittelwerten des S4-Verfahrens als Referenzver-

fahren und der beiden anderen Verfahren. Dabei ist im Ultraschallverfahren der Anteil an signifikant abweichenden Eluatkonzentrationen mit 84 % höher als im Trogverfahren mit 64 %. Die Ursache für den hohen Prozentsatz an Abweichungen liegt in der zumeist geringen Streuung der Messwerte, wodurch sich kleine Konfidenzintervalle ergeben, die keine Überschneidungen aufweisen. Als weiteres Auswerteverfahren wurde für die Einzelwerte aller 9 Parallelversuche der drei Verfahren an den Originalmaterialien sowie den zementverfestigten und gebrochenen Proben der relative Abstand zum Median des S4-Verfahrens bestimmt. Auf den Median wurde Bezug genommen, weil er im Vergleich zum Mittelwert weniger von extremen Messwerten beeinflusst wird. Zur Bewertung der Gleichwertigkeit wurde der Toleranzbereich von $\pm 50\%$ gewählt, der unter praktischen Gesichtspunkten als akzeptabel angesehen wird. Die geringsten Abweichungen sind erwartungsgemäß beim S4-Verfahren selbst zu finden – 90 % aller Messwerte unterscheiden sich maximal um 50 % vom Median, der Großteil davon sogar nur um 25 %. Im Trogverfahren sind es 70 % aller gemessenen Werte, die im 50%-Bereich des S4-Medians liegen, bei der Hälfte aller Analysenergebnisse ist die Differenz zum Median mit 25 % sogar noch geringer. Messwerte außerhalb des Toleranzbereichs sind vor allem beim Antimon (häufig deutliche Überschreitungen) und Nickel (häufig deutliche Unterschreitungen) zu verzeichnen.

Somit scheinen diese beiden Parameter nach den vorliegenden Daten für eine Übertragung der Ergebnisse der beiden Auslaugverfahren nicht geeignet zu sein. Insgesamt sind Unterschreitungen des S4-Medians häufiger als Überschreitungen, wahrscheinlich bedingt durch die erhöhte mechanische Beanspruchung der Proben durch das Über-Kopf-Schütteln beim S4-Verfahren im Vergleich zum Trogverfahren. Allerdings ist dieser Trend nicht sehr deutlich ausgeprägt. Im Ultraschallverfahren liegen mit 38 % noch deutlich weniger Einzelmessungen im 50%-Bereich des Medians des S4-Verfahrens, wobei die Mehrheit der Messwerte den Median deutlich unterschreitet. Eine mögliche Ursache ist die wesentlich kürzere Auslaugdauer von 15 min, die wahrscheinlich bei den hier untersuchten Materialien nicht zur Erreichung einer Gleichgewichtskonzentration ausgereicht hat. Die Ergebnisse des Ultraschallverfahrens sind gegenüber dem Trogverfahren somit deutlich schlechter mit denen des S4-Verfahrens vergleichbar. Den Zweck eines Schnellauslaugungsverfahrens kann das Ultraschallverfahren dennoch erfüllen, da zur kurzfristigen Überprüfung von Materialien weniger strenge Anforderungen an die Vergleichbarkeit zum S4-Verfahren akzeptabel sind.

5 Einfluss des Bindemittels

Insgesamt führt die Verfestigung mit Zement meist zu einer Reduktion der Eluatkonzentrationen der Proctorkörper im Trogverfahren. Dagegen führt das Brechen der Proctorkörper bei über der Hälfte der betrachteten Parameter zu erhöhten Eluatkonzentrationen gegenüber dem Originalmaterial. Hierfür werden insbesondere Änderungen der pH-Werte verantwortlich gemacht, die durch die Zementzugabe z. T. stark erhöht werden.

6 Folgerungen für die Praxis

In diesem Forschungsvorhaben wurden die drei Materialien schwermetalbelasteter Boden, Hausmüllverbrennungssasche und RC-Material sowohl im Originalzustand als auch nach Zementverfestigung im erneut gebrochenen Zustand mit den drei Auslaugverfahren: modifiziertes S4-Verfahren, Trogverfahren und Ultraschallverfahren ausgelaugt. Im verfestigten Zustand als Proctorkörper beschränkte sich die Elution auf das Trogverfahren, da die übrigen beiden Verfahren nicht geeignet sind für die Untersuchung von Probekörpern. Bei der Auswertung der Ergebnisse wurde schwerpunktmäßig die Gleichwertigkeit von

S4- und Trogverfahren sowie der Einfluss der Zementverfestigung auf das Auslaugverhalten der drei Materialien untersucht. Darüber hinaus wurden auch die Ergebnisse des Ultraschallverfahrens mit denen der beiden anderen Verfahren verglichen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass grundsätzlich von einer guten Übereinstimmung zwischen Trog- und S4-Verfahren ausgegangen werden kann. Die Differenzen zwischen den Medianen der beiden Verfahren betragen häufig weniger als 50 %. Bei der Betrachtung der vorhandenen Differenzen konnten jedoch keine systematischen Unterschiede beobachtet werden. Daher war es nicht möglich, Korrelationskoeffizienten zur Umrechnung der Ergebnisse von einem Verfahren in das andere zu ermitteln. Die rein statistische Auswertung (Signifikanztest) spricht demgegenüber gegen eine direkte Vergleichbarkeit des Trogverfahrens mit dem S4-Verfahren. Die Ursache liegt vermutlich in der zumeist geringen Streuung der Messwerte. Diese ist auf die intensive Homogenisierung sowie die geringe Korngröße (0/16 mm) der Materialien zurückzuführen, die unter praktischen Bedingungen so normalerweise nicht gegeben ist.

Die Ergebnisse des Ultraschallverfahrens weichen stärker von denen der beiden anderen Verfahren ab – meist in Richtung niedrigerer Werte. Das Verfahren ist als Schnellverfahren dennoch geeignet, da für den angedachten Verwendungszweck (schnelle Überprüfung von Materialien vor Ort) keine vollständige Übereinstimmung mit den Werten des S4-Verfahrens notwendig ist. Es muss lediglich eine eindeutige Zuordnung einer Probe möglich sein, ob sie für eine bestimmte Verwendung geeignet ist oder nicht. Einige Parameter, für die im Ultraschallverfahren stark erhöhte Werte gegenüber dem S4-Verfahren gemessen wurden, wie Quecksilber und Antimon, sollten für eine Bewertung nicht herangezogen werden. Bedingt wird diese verstärkte Freisetzung möglicherweise durch die vergleichsweise hohen Temperaturen von 75 °C, die beim Ultraschallverfahren herrschen.

Bezüglich der Untersuchung, wie sich die Auslaugung umweltrelevanter Parameter durch die Behandlung mit Bindemittel verändert, wurde festgestellt, dass bei Auslaugung der ganzen Proctorkörper meist eine deutliche Reduzierung der ausgelaugten Konzentrationen erfolgt. Durch ein Aufbrechen der Proctorkörper wird die Auslaugbarkeit allerdings wieder verstärkt, wobei z. T. höhere Konzentrationen gemessen werden als in den Originalmaterialien. Da für diesen Effekt wahrscheinlich die durch das gewählte Bindemittel Zement (CEM I 42,5) verursachte pH-Wert-Erhöhung verantwortlich ist, sollten in weiteren Versuchen andere, weniger basische Bindemittel geprüft werden. Für die Überprüfung einer erfolgreichen Schadstoffeinbindung wird auf Basis der vorliegenden Ergebnisse empfohlen, die Proctorkörper im Ganzen mittels Trogverfahren auszulaugen und nicht wieder aufzubrechen.

Bei der derzeitigen Entwicklung von Elutionsverfahren im Rahmen der geplanten Ersatzbaustoffverordnung liegt der Schwerpunkt auf Verfahren mit W/F-Verhältnissen von 2:1. Um diese Entwicklung aufzugreifen, werden in einem Nachfolgeprojekt (FA 6.089) die gleichen Materialien mit den inzwischen genormten Säulenverfahren (DIN 19528) und einem Schüttelverfahren mit einem W/F-Verhältnis von 2:1 (DIN 19529) untersucht und die Ergebnisse mit den hier vorgestellten Daten verglichen.