

Vergleichbarkeit der Auslaugraten von Materialien im Originalzustand beziehungsweise mit Sandzumischung nach dem Säulenkurzverfahren (DIN 19528)

FA 6.104

Forschungsstelle: RWTH Aachen, Institut für Bauforschung (ibac) (Prof. Dr.-Ing. W. Brameshuber)

Bearbeiter: Vollpracht, A. / Linnemann, V. / Lin, X.

Auftraggeber: Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, Bonn

Abschluss: Juli 2016

1 Einleitung

Zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit von mineralischen Abfällen und Nebenprodukten soll zukünftig ein ausführlicher Säulenversuch entsprechend DIN 19528:2009-01 zur Charakterisierung des Auslaugverhaltens durchgeführt werden [1]. Im Rahmen der Güteüberwachung kann der Säulenversuch als Schnellverfahren bis zum Wasser/Feststoff-Verhältnis $W/F = 2$ durchgeführt werden. Da sich in der praktischen Anwendung gezeigt hat, dass feinkörnige Materialien zum Teil schlecht perkolierbar sind, ist in diesen Fällen eine Quarzsandzumischung von 80 % vorgesehen. Es wird davon ausgegangen, dass sich Gleichgewichtskonzentrationen einstellen und somit die Zumischung für das Eluat irrelevant ist. Die Sandzumischung hat den Vorteil, dass unter anderem eine Verkürzung der Versuchslaufzeit entsteht.

2 Zielsetzung und Aufbau des Projekts

Zielsetzung dieses Projekts war es, den Einfluss der Quarzsandzumischung für unterschiedliche Baustoffe zu überprüfen und die Versuchsdurchführung des Säulenschnelltests zu optimieren. Falls die Sandbeimischung die Ergebnisse nicht beeinflusst, wäre es möglich, auch gröbere Materialien unter Sandbeimischung zu untersuchen und so bei der Güteüberwachung Zeit einzusparen.

Die oben genannte Fragestellung wurde in fünf Arbeitspaketen bearbeitet:

1. Beschaffung und Aufbereitung der Ausgangsmaterialien: 16 unterschiedliche Baustoffe, die in der Ersatzbaustoffverordnung (EBV) benannt sind und für die der Säulenversuch angewendet werden soll, wurden für die Laborversuche des Projekts gesammelt. Diese Materialien wurden homogenisiert und mittels Sieblinienbestimmung, Königswasseraufschluss und Schütteltest ($W/F = 2$) charakterisiert.
2. Optimierung des Prüfverfahrens: Der Einfluss der Sandzumischung auf die Elution von sowohl schwer als auch gut perkolierbaren Materialien wurden bestimmt. Die Vorgaben der Norm DIN 19528 wurden überprüft und praxisnahe Konkretisierungen der Norm vorgenommen. Die Einflussfaktoren (Sättigungsdauer, Verdichtungsmethode und L/D -Verhältnis) wurden am Säulenversuch überprüft und der optimale Sandanteil sowie die optimierte Arbeitsweise für alle weiteren Laborversuche festgelegt.

3. Optimierung der Analytik und Ermittlung der Prüfstreuung: Die Probenaufbereitung und Analyse wurden optimiert. Anschließend wurde eine 8-fach-Bestimmung an zwei Materialien mit und ohne Sandzumischung durchgeführt. Die Eluate der 8-fach-Bestimmung wurden von zwei beziehungsweise drei Analyselaboren analysiert. Die Vergleichs- und Wiederholstandardabweichung der Analysenlabore sowie die Unterschiede infolge der Sandzumischung wurden statistisch ausgewertet.
4. Laborvergleichstest: Zwei RC-Materialien und ein Quarzsand wurden fünf verschiedenen akkreditierten Laboratorien zugesandt. Dort wurden die Materialien nach den erarbeiteten Vorgaben zur Durchführung und Analyse (AP2 und AP3) in Doppelbestimmung jeweils mit und ohne Sandzumischung (50 %) untersucht. Die Ergebnisse wurden statistisch ausgewertet, um die Unterschiede infolge der Sandzumischung und die Streuungen zwischen die Laboren darzustellen.
5. Validierung des Verfahrens an unterschiedlichen Materialien: Der optimierte Säulenversuch (s. AP2 und AP3) wurde an 16 ausgewählten Materialien jeweils mit und ohne Sandzumischung durchgeführt. Die Eignung der Sandzumischung wurde somit an sehr unterschiedlichen Materialien überprüft.

3 Ergebnisse der Laborversuche

Zur Optimierung des Säulenschnelltests wurden ein bindiger Boden (Ton) und ein gut durchlässiges RC-Material (RC-a, Größtkorn 16 mm) verwendet. Die beiden Materialien wurden ohne Sandzumischung sowie mit unterschiedlichen Sandanteilen mit Säulenschnelltests untersucht. Wenn bindiger Ton mit weniger als 50 % Sand gemischt wurde, konnte der Säulenversuch nicht korrekt durchgeführt werden, da das Wasser das schwach durchlässige Material nicht gleichmäßig über den gesamten Querschnitt durchsickerte. Während der Sättigung wurde zuerst Druck in der Säule aufgebaut, dann floss Wasser an Stellen mit höherer Durchlässigkeit durch. Die Fließgeschwindigkeit auf diesen präferenziellen Fließwegen war erhöht und feine Partikel wurden ausgewaschen (s. Bild 1). Daher wurde 50 % als Mindestmenge für die Sandzumischung festgelegt.

Unter Berücksichtigung der Messstreuungen wurden bei beiden Materialien keine deutlichen Änderungen der pH-Werte bei variierendem Sandanteil beobachtet. Bei gut durchlässigem RC-a blieben die Konzentrationen bis etwa 40 % beziehungsweise 50 % Sandzumischung nahezu unverändert. Ab 60 % Sandzumischung gingen die elektrische Leitfähigkeit und die Konzentrationen von Calcium etwas zurück und bei 80 % Sandzumischung trat eine deutliche Verdünnung auf (Beispiel s. Bild 2). Keine deutlichen Änderungen der Leitfähigkeit und der Eluatkonzentrationen wurden bei Ton festgestellt, dies ist vermutlich auf die schnelle Gleichgewichtseinstellung des feinen Materials zurückzuführen.

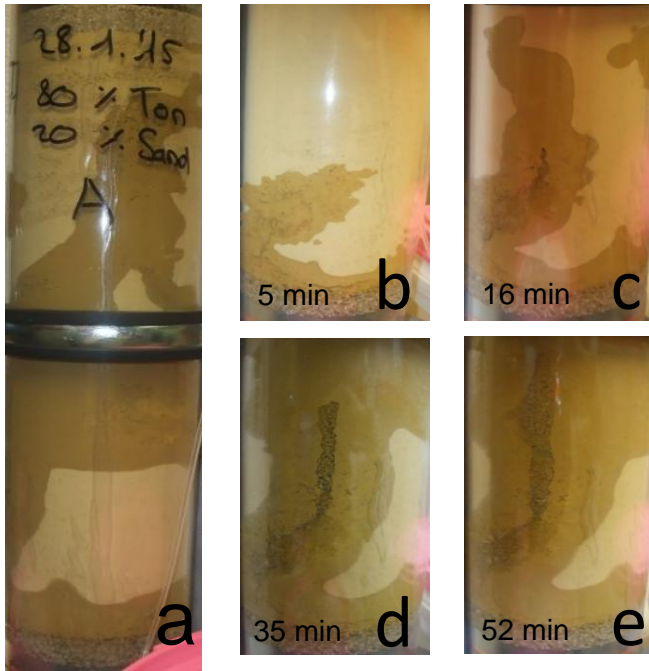


Bild 1: Säulenversuch an einem Gemisch aus 80 % Ton und 20 % Sand.
 a: Übersicht einer Säule mit ungleichmäßiger Durchsickerung;
 b-e: Detailaufnahmen zur Entstehung eines präferenziellen Fließwegs

Nach den durchgeführten Versuchen stellt 50 % Sandanteil einen guten Kompromiss für bindige und grobkörnige Materialien dar. Mit 50 % Sandzumischung konnte das Wasser gleichmäßig durch das bindige Material (Ton) perkolieren und es traten keine Verdünnungseffekte bei grobem Material (RC-a) auf.

Zusätzlich wurden die Einflüsse von Sättigungsdauer, Verdichtungsmethode und L/D-Verhältnis bei den Säulenversuchen an einer kritischen Mischung, RC-a mit 80 % Sandzumischung, bestimmt. Eine Annahme aus der DIN 19528 ist, dass fünf Stunden Kontaktzeit für eine Gleichgewichtsbildung ausreichend sind. Die in DIN EN 19528 vorgesehene Sättigungszeit von nur zwei Stunden führt aber dazu, dass die Kontaktzeit von fünf Stunden nicht erreicht wird. Aufgrund der kurzen Sättigungsphase ist die Kontaktzeit von der Gesamtversuchsdauer abhängig (s. Bild 3). Bei einem porösen Material oder einem Material mit Sandzumischung ist die Versuchsdauer kurz. Daher ist die Kontaktzeit bei solchem Material verkürzt, was zu einer unzureichenden Gleichgewichtseinstellung führen kann. Eine Lösung dafür ist die Erhöhung der Sättigungszeit auf fünf Stunden. So beträgt die Kontaktzeit immer fünf Stunden und ist unabhängig von den Materialien und der Versuchsdauer. Kein signifikanter Unterschied wurde bei Versuchen mit unterschiedlicher Verdichtungsmethode festgestellt. Das heißt, eine intensive Verdichtung ist nicht notwendig und wirtschaftlich ungünstig (wegen geringer Porosität und demzufolge längerer Versuchsdauer). Das Verhältnis von Säulenlänge zu Säulendurchmesser sollte $L/D \geq 4$ betragen. Bei geringerem L/D-Verhältnis wurden deutlich niedrigere Calciumkonzentrationen festgestellt.

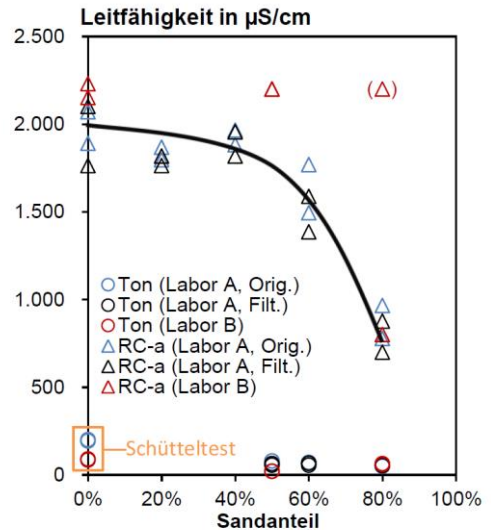


Bild 2: Elektrische Leitfähigkeiten - Versuche mit unterschiedlichem Sandanteil. Orig.: Messung vor der Filtration, Filt.: Messung direkt nach der Filtration

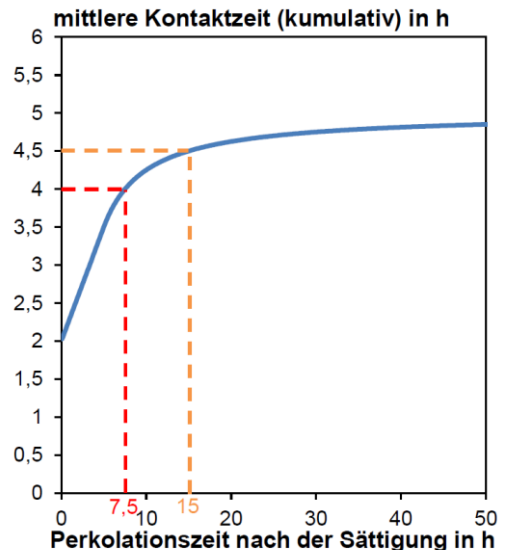


Bild 3: Mittlere Kontaktzeit im gesammelten Eluat in Abhängigkeit von der Perkolationszeit (im Anschluss an die zweistündige Sättigung)

Die Analytik und die Aufbereitungsmethode des Eluats wurden ebenfalls im Rahmen des Projekts optimiert. Bei tonhaltigen Böden muss damit gerechnet werden, dass sehr feine Feststoffpartikel den 0,45 µm-Filter passieren. Diese werden per Definition als "gelöst" angesehen. Für die Schwermetallanalytik werden die Proben nach dem Filtrieren angesäuert. Dabei kann es zu einer Agglomeration der feinen Partikel kommen – es entstehen eine Trübung und gegebenenfalls ein Bodensatz. Durch einen Königwasseraufschluss können die Partikel wieder in Lösung gebracht werden. Im aufgeschlossenen Eluat wurden daher erhöhte Konzentrationen der umweltrelevanten Spurenelemente gemessen. Dies war auch bei den Toneluaten der Fall, bei denen die Trübung optisch nicht erkennbar war (Beispiele s. Bild 4). Königwasseraufschlüsse wurden auch an Eluaten anderer Böden, unterschiedlicher Aschen, Hüttensandmehl und dem Recyclingmaterial RC-a durchgeführt. Bei dem

Eluat aus grobkörnigem RC-a wurden keine höheren Konzentrationen nach dem Königswasseraufschluss festgestellt. Bei den Eluaten der Böden, der Aschen und des Hüttensandmehls wurden zum Teil erhöhte Konzentrationen an Arsen, Bor, Chrom, Kupfer, Nickel und Vanadium nach dem Königswasseraufschluss festgestellt. Die Differenz der Konzentrationen lag bei den meisten Spurenelementen unter 15 µg/l, bei Chrom maximal bei 30 µg/l und bei Bor maximal bei 80 µg/l. Die Einstufung der Materialien nach [1] änderte sich durch die Aufschluss- und Analysenverfahren bis auf eine Ausnahme nicht.

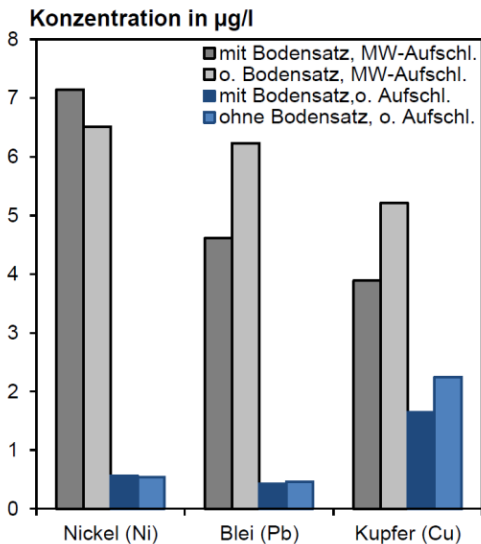


Bild 4: Konzentrationen der Spurenelemente in den Eluaten aus Säulenversuchen mit 40 % Ton und 60 % Sand mit und ohne Königswasseraufschluss (in der Mikrowelle)

Es wird empfohlen, nur bei Ton standardmäßig einen Königswasseraufschluss von Eluaten durchzuführen, weil die zusätzliche Aufbereitung eine Kontaminationsquelle für die Probe darstellt und der Versuchsaufwand und die Kosten erhöht werden. Wenn eine Trübung beim Ansäuern entsteht, ist in jedem Fall ein Königswasseraufschluss zu empfehlen. Basierend auf den Ergebnissen des Vergleichs zwischen drei Analyselaboren werden folgende Empfehlungen zur Aufbereitung der Eluate gegeben:

pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Redoxpotenzial

- Bestimmung direkt nach dem Säulenversuch, da sich diese Parameter bei Luftkontakt ändern können,
- Bestimmung an unbehandelten oder filtrierten (Filterporengröße 0,45 µm) Proben sind zulässig.

Hauptinhaltsstoffe

- Filtrierung direkt nach dem Versuch (Filterporengröße 0,45 µm),
- Lagerung bis zur Analyse bei 4±2 °C,
- Empfehlung für Lagerungsdauer: max. 14 Tage.

Spurenelemente

- Filtrierung direkt nach dem Versuch (Filterporengröße 0,45 µm),

- Ansäuern mit konzentrierter Salpetersäure (suprapur), Zugabe ca. 1:100,
- bei Toneluaten oder bei einer Eintrübung des Eluats nach dem Ansäuern: Königswasseraufschluss mit Mikrowellenbehandlung nach DIN ISO 15587-1 am Eluat,
- kein Aufschluss bei Eluaten grobkörniger Materialien ohne Trübung, um Kontaminationen durch weitere Analysenschritte zu vermeiden,
- Lagerung bis zur Analyse bei 4±2 °C,
- die Lagerungszeiten nach ISO 5667-3 (je nach Element ein bis sechs Monate) sind zu lang. Empfehlung: max. 14 Tage.

PAK

- Zentrifugierung direkt nach dem Versuch wenn Trübung > 100 FNU, keine Filtrierung,
- Innerhalb von 24 h extrahieren oder mit Extraktionsmittel überschichten (dann Extraktion innerhalb von 72 Stunden nach dem Überschichten),
- Lagerung in Braunglasflaschen bis zur Analyse bei 4±2 °C (max. 72 h),
- GC-MS nach DIN 38407-F39.

Mit dem optimierten Analyseverfahren wurden 8-fach-Bestimmungen bei zwei RC-Materialien mit und ohne 50 % Sandzumischung durchgeführt. Die Versuche wurden an der RWTH durchgeführt. Anschließend wurden die Eluate aufbereitet und an drei Analyselabore geliefert und analysiert. Die Ergebnisse wurden statistisch ausgewertet. Die Streuungen zwischen den Materialien mit und ohne Sandzumischung waren deutlich geringer als die Streuungen zwischen den Ergebnissen der unterschiedlichen Labore.

Anschließend wurde ein Laborvergleichstest mit fünf Prüfstellen durchgeführt, bei dem zwei RC-Materialien mit und ohne Sandzumischung (50 %) geprüft wurden. Die Materialien sollten von den Prüflaboren mit dem optimierten Säulenverfahren geprüft und die Eluate analysiert werden. Obwohl alle beteiligten Labore für den Säulenversuch nach DIN 19528 akkreditiert sind, wurden einige Versuche nicht nach Normvorgaben durchgeführt. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die meisten Standardprüfungen zur Umweltverträglichkeit zurzeit noch Schütteltests sind, und somit die Nachfrage an Säulenversuchen und die Erfahrung gering sind.

Die Ergebnisse des Laborvergleichstests (ohne die nicht normkonform durchgeführten Versuche) wurden zusammen mit den Ergebnissen der 8-fach-Bestimmung der RWTH statistisch ausgewertet. Die statistischen Verteilungen der meisten analysierten Parameter sind bei den Materialien mit und ohne Sandzumischung gleich (Beispiel s. Bild 5). Eine Ausnahme stellt Vanadium dar, dessen Konzentrationen bei den Materialien mit 50 % Sandzumischung höher als bei den Materialien ohne Sandzumischung lagen. Bei Sandzumischung wird dieser Parameter somit etwas strenger beurteilt.

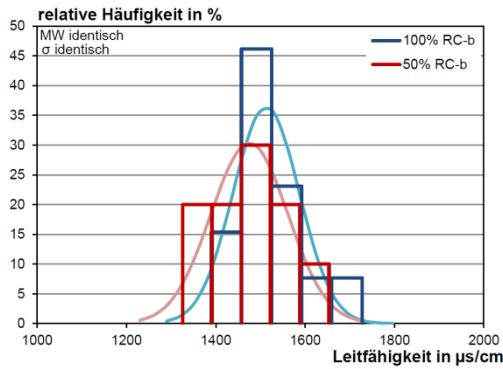


Bild 5: Gegenüberstellung der statistischen Verteilung der Analyseergebnisse der Eluate von RC-b mit und ohne Sandzumischung (50 %): elektrische Leitfähigkeit (Ergebnisse aus Laborvergleichstests und 8-fach-Bestimmung der RWTH)

Des Weiteren wurden zur Validierung des optimierten Verfahrens 16 unterschiedliche Materialien mit und ohne Sandzumischung im Säulenversuch getestet. SFA, BFA und HSM waren zu dicht, sodass das Wasser ohne Sandzumischung nicht gleichmäßig über dem gesamten Durchschnitt durchsickern konnte. Bei diesen Materialien wurden die Säulenversuche mit 50 % und 80 % Sandzumischungen durchgeführt. Es wurden

kaum signifikante Unterschiede zwischen den Versuchen an der Originalprobe und mit 50 % Sandzumischung festgestellt (Bild 6).

Eine Sandzumischung von 50 % kann somit als Standard für den Säulenversuch eingeführt werden, um die Versuchsdauer zu verkürzen.

4 Offene Fragen

Einige Fragen konnten im Rahmen des Projekts nicht beantwortet werden. Bei einem sehr dichten Material (wie zum Beispiel feuchter Ton) entstehen trotz der 50 % Sandzumischung präferenzielle Fließwege während der Sättigung beziehungsweise Perkolation. Ein solches Material ist nicht sinnvoll mit dem Säulenversuch zu prüfen. In der CEN/TS 14405:2004 wird eine Durchlässigkeit von 10^{-8} m/s als Untergrenze angegeben. Dies erscheint sinnvoll. Leider sind in DIN 19528 keine Begrenzungen der Wasserdurchlässigkeit des Materials angegeben.

Hydraulische oder latent hydraulische Materialien reagieren nach dem Kontakt mit dem Wasser. Das Elutionsverhalten ist abhängig von dem Reaktionsfortschritt. Um Kenntnis über das langfristige Auslaugverhalten zu bekommen, sollte das Material feucht eingebaut und eine angemessene Reaktionszeit festgelegt werden, nach der der Versuch beginnt.

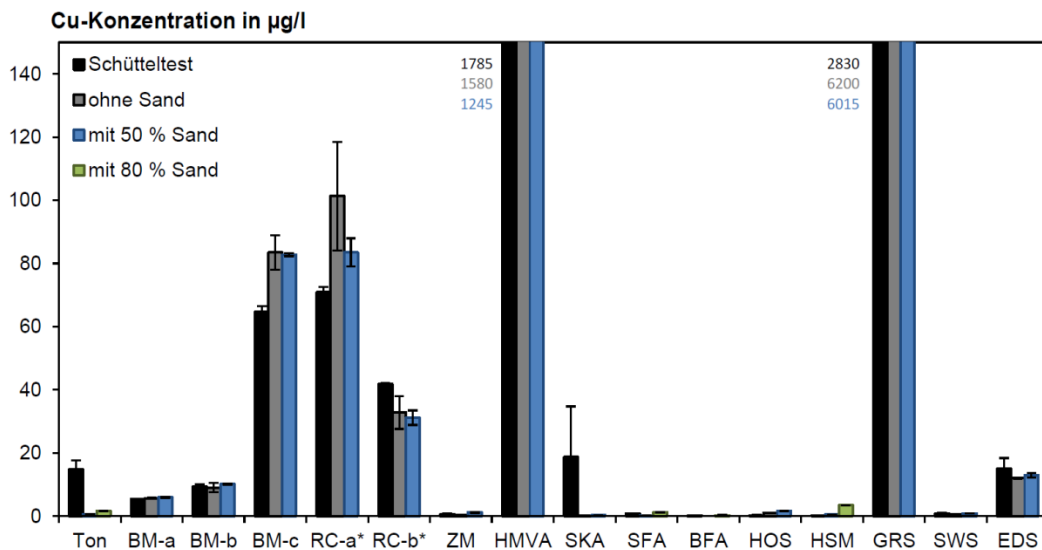


Bild 6: Validierung des Verfahrens an unterschiedlichen Materialien: Kupfer-Konzentration aus den Säulenversuchen (Fehlerindikator: einzelne Messung der Doppelbestimmung); *: Datensatz aus der 8-fach-Bestimmung bei RWTH (Fehlerindikator: Standardabweichung)

Einige Materialien (wie zum Beispiel BFA) werden nach dieser Reaktionszeit nicht mehr perkolierbar sein. Es ist fraglich, ob der Säulenversuch für diese Materialien das richtige Auslaugverfahren darstellt.

Ein weiterer wichtiger Punkt in Bezug auf die Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist die einzusetzende Probenmenge. Die DIN 19528 enthält keine Angaben zur Mindest-Probenmenge in Abhängigkeit vom Größtkorn. Eine 5-cm-Säule mit 50 % Sandzumischung und $L/D = 5$ enthält nur 300 bis 400 g zu prüfendes Material. Zum Vergleich: Beim Schütteltest nach DIN 19529 ist zum Beispiel für ein Material mit Größtkorn 16 mm eine Mindestprobenmenge von 1 kg vorgesehen (Bild 7). Es ist sinnvoll,

diese Vorgaben auch für den Säulenversuch zu übernehmen, um die Heterogenität des Probenmaterials besser abzubilden. Demzufolge ist ein größerer Säulendurchmesser zu empfehlen. Alternativ können auch mehrere Säulen genutzt werden. Die Eluate müssten dann vereint als Mischeluat untersucht werden.

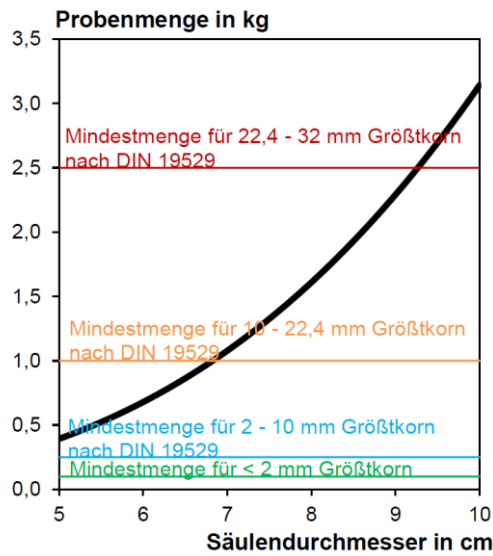


Bild 7: Probenmenge in Abhängigkeit vom Säulendurchmesser im Vergleich zu der Anforderung nach DIN 19529 (Schütteltest). Annahmen: Korndichte 2,65 g/cm³, Porosität 0,4, Sandanteil 50 %, L/D = 5

5 Literatur

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (Hrsg.): Verordnung zur Festlegung von Anforderungen für das Einbringen und das Einleiten von Stoffen in das Grundwasser, an den Einbau von Ersatzbaustoffen und für die Verwendung von Boden und bodenähnlichem Material (Mantelverordnung). 3. Arbeitsentwurf 23.07.2015