

Untersuchungen zur Übertragbarkeit der Ergebnisse verschiedener Auslaugverfahren im Hinblick auf bestehende Bewertungsmaßstäbe - Teil 2

FA 6.089

Forschungsstelle: FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V., Duisburg

Bearbeiter: Bialucha, R. / Sokol, A.

Auftraggeber: Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung, Bonn

Abschluss: Juli 2010

1. Aufgabenstellung

Schadstoffhaltige Böden/Baustoffe, die zur Reduzierung der Eluierbarkeit umweltrelevanter Inhaltsstoffe mit Bindemittel behandelt wurden, müssen im Ausgangszustand sowie im behandelten Zustand untersucht werden. Hierfür bietet sich das Trogverfahren an, mit dem sowohl ungebundene als auch verfestigte Materialien untersucht werden können. Im ersten Teil des Forschungsvorhabens (FE 6.085) wurde daher geprüft, ob eine statistisch gesicherte Aussage darüber möglich ist, dass die Ergebnisse des Trogverfahrens gemäß TP Gestein-StB 7.1.2 mit denen des modifizierten S4-Verfahrens (TP Gestein-StB 7.1.1) weitgehend übereinstimmen. Zur Erfahrungssammlung wurde zudem das neu entwickelte Ultraschallverfahren (TP Gestein-StB 7.1.5) mit einbezogen.

Da ein Vergleich nur möglich ist, wenn Inhaltsstoffe in gut messbaren Konzentrationen auslaugen, wurden bewusst Materialien ausgewählt, die eine hohe Schwermetall- oder Salzauslaugung aufweisen. Dies waren ein schwermetallbelasteter Boden, ein RC-Material sowie eine HMV-Asche. Alle drei Materialien sind nicht als typisch für die entsprechenden Materialgruppen zu bezeichnen. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass zwischen dem S4- und dem Trogverfahren eine recht gute Übereinstimmung besteht, wobei tendenziell durch den stärkeren mechanischen Abrieb bei dem S4-Verfahren etwas höhere Konzentrationen gemessen werden. Allgemeine Umrechnungsfaktoren waren wegen fehlender systematischer Unterschiede mit den erhobenen Daten allerdings nicht zu ermitteln. Die Ergebnisse des Ultraschall-Verfahrens weichen generell stärker von denen der beiden anderen Verfahren ab - meist in Richtung niedrigerer Werte.

Von dem Betreuungsausschuss des ersten Teils des Forschungsprojekts wurde bereits während der Laufzeit des Vorhabens vorgeschlagen, den Umfang der Untersuchungen um weitere Auslaugversuche mit den derzeit im Rahmen der Ersatzbaustoffverordnung diskutierten Verfahren zu ergänzen. Da dies damals aus zeitlichen Gründen nicht möglich war, wurde das vorliegende Nachfolgeprojekt initiiert. In diesem Vorhaben wurden nun die im ersten Teil des Projekts untersuchten Materialien ergänzend mit dem Säulenkurztest und dem ausführlichen Säulenversuch, beide DIN 19528 sowie dem Schüttelverfahren mit einem W/F-Verhältnis von 2:1 (DIN 19529) untersucht. Ein wesentliches Ziel der Untersuchungen bestand darin, eine Anbindung der Ergebnisse von den bisher durchgeführten Auslaugverfahren an die in dem derzeitigen Entwurf einer bundeseinheitlichen Ersatzbaustoffverordnung vorgeschlagenen Auslaugverfahren zu schaffen.

2. Untersuchungsmethodik

Bereits bei der Bearbeitung des ersten Teils des Projekts wurden entsprechend große Probemengen genommen, sodass für die zusätzlichen Untersuchungen genug Material zur Verfügung stand. Die Proben wurden schonend getrocknet und luftdicht verschlossen, um eine Materialveränderung möglichst zu verhindern. Aus diesen Materialien wurden unter Verwendung von

Portlandzement Proctorkörper hergestellt, 28 Tage feucht gelagert und anschließend auf < 16 mm gebrochen. Sowohl die Originalmaterialien als auch die gebrochenen Proctorkörper wurden mittels der oben genannten Verfahren untersucht. Aus statistischen Gründen wurden alle Auslaugversuche in sechs Parallelen durchgeführt.

Als interne Zusatzuntersuchung wurden außerdem Rückstellproben der gebrochenen Proctorkörper des Bodens und des RC-Materials aus dem ersten Teil des Forschungsvorhabens mittels des Trogverfahrens und des Säulenkurztests ausgelaugt. Diese Rückstellproben wurden über eine Zeit von etwa 1,5 Jahren unter Luftzutritt gelagert. Durch die zusätzlichen Auslaugungen sollte geprüft werden, inwiefern sich die längere Lagerungsdauer auf das Auslaugverhalten der zementbehandelten Materialien auswirkt.

3. Untersuchungsergebnisse und Diskussion

Der Umfang der in den Eluaten analysierten Parameter orientierte sich im Wesentlichen an Teil 1 des Forschungsvorhabens. Er wurde allerdings bei allen drei Materialien um die Parameter Ca (zur Erfahrungssammlung) und DOC (sollte laut DIN 19528 gemessen werden) erweitert. Gestrichen wurde dagegen bei HMVA und Boden das Cyanid, das gemäß Ersatzbaustoffverordnung keine Bedeutung mehr hat. Im Einzelnen wurden in den Eluaten aller Materialien die folgenden Parameter analysiert: pH-Wert, Leitfähigkeit, As, Ca, Cd, Cr_{gesamt}, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn, Cl, SO₄, DOC. Für RC-Material und Boden wurden zusätzlich PAK gemessen, da sie gemäß Ersatzbaustoffverordnung ebenfalls zu bestimmen sind.

Da alle Versuche in sechs Parallelen durchgeführt wurden, ergab sich die Möglichkeit, die Reproduzierbarkeit der einzelnen Verfahren zu beurteilen. Außerdem wurden Vergleiche zwischen den einzelnen Verfahren angestellt, wobei aufgrund der methodenbedingt unterschiedlichen W/F-Verhältnisse die Ergebnisse in Frachten umgerechnet wurden.

3.1 Reproduzierbarkeit der einzelnen Auslaugverfahren

Bei der Betrachtung der Reproduzierbarkeit wurden zum einen für jede Methode die materialübergreifenden Streubreiten der einzelnen Parameter um die jeweiligen Mediane (aus den Sechsfachbestimmungen) herangezogen. Zum anderen wurden die materialübergreifenden Variationskoeffizienten der Parameter betrachtet. Beim ausführlichen Säulenversuch wurden die kumulierten Frachten bis Fraktion 3 und die kumulierten Gesamtfrachten getrennt ausgewertet. Bei allen drei Verfahren ist die Reproduzierbarkeit der Werte sehr gut. Die Anteile der Messwerte, die um weniger als 25 % von den jeweiligen Medianen abweichen, liegen zwischen 82 und 87 %. Die Auswertung der Variationskoeffizienten der einzelnen Parameter ergab, dass die Anteile der Variationskoeffizienten, die größer als 20 % sind, beim ausführlichen Säulenversuch 31 % (kumulierte Frachten bis Fraktion 3) bzw. 23 % (gesamte kumulierte Frachten), beim Säulenkurztest 27 % und beim Schüttelverfahren (2:1) nur 17 % betragen. Demnach weist das Schüttelverfahren (2:1) über alle Parameter und Materialien hinweg eine geringfügig höhere Reproduzierbarkeit auf. Der Grund hierfür liegt höchstwahrscheinlich darin, dass beim Schüttelverfahren die Rahmenbedingungen stets konstant sind, während bei den Säulentests Faktoren wie die Durchflussrate, der Verdichtungs-zustand sowie die Benetzung der Materialkörner bei Parallelproben variieren können.

3.2 Vergleich zwischen dem Säulenkurztest und dem Schüttelverfahren (2:1)

Bei dem Vergleich dieser beiden Verfahren wurden die Mediane der Sechsfachbestimmungen (als Frachten) herangezogen. In einem Diagramm gegeneinander aufgetragen, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Methoden, wobei das Bestimmtheitsmaß bei 0,9927 liegt und als hoch einzustufen ist. Insgesamt liegen 69 % aller Abweichungen des Schüttelverfahrens (2:1) im $\pm 50\%$ - Bereich des Säulenkurztest-Medians, 45 % weichen sogar weniger als 20 % ab. Abweichungen, die größer oder gleich 100 % betragen, sind bei 17 % der Fälle vorhanden. Die beschriebenen Differenzen sind nicht systematisch. Generelle Tendenzen zu höheren bzw. niedrigeren Werten existieren nicht. Es lässt sich somit nicht verallgemeinern, ob ein bestimmter Parameter mittels des einen oder des anderen Verfahrens in höheren Konzentrationen auslaugt. Die Ergebnisse beider Verfahren liegen jedoch in der gleichen Größenordnung, und es kann von einer hohen Übereinstimmung ausgegangen werden.

3.3 Vergleich zwischen dem ausführlichen Säulenversuch und dem Säulenkurztest

Laut Norm (DIN 19528) können die Ergebnisse des Säulenkurztests aus den Ergebnissen des ausführlichen Säulenversuchs rechnerisch ermittelt werden, wenn die dritte der insgesamt vier Fraktionen bei einem W/F-Verhältnis von $2 \pm 0,05$ l/kg beprobt wird. Dazu wird die kumulative Freisetzung (1. bis 3. Fraktion) der zu untersuchenden Stoffe herangezogen. Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus diesen beiden Vorgehensweisen zu prüfen, wurden auch hier die Mediane der Sechsfachbestimmungen (als Frachten) gegeneinander in einem Diagramm aufgetragen. Es ergab sich eine Regressionsgerade mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,9881. Bei der Betrachtung der Abweichungen der Mediane des ausführlichen Säulenversuchs von den Medianen des Säulenkurztests zeigt sich, dass 83 % der Mediane des ausführlichen Säulenversuchs innerhalb des $\pm 50\%$ -Bereichs des Säulenkurztests liegen. 61 % weichen sogar um weniger als 20 % ab. Abweichungen von $>100\%$ kommen in 13 % der Fälle vor. Insgesamt kann festgestellt werden, dass zwischen dem Säulenkurztest und dem ausführlichen Säulenversuch, bei dem die Ergebnisse aus der kumulativen Freisetzung der Frachten bis Fraktion 3 rechnerisch ermittelt wurden, eine hohe Übereinstimmung herrscht. Systematische Unterschiede existieren nicht.

3.4 Vergleich zwischen dem Schüttelverfahren (2:1) und dem modifizierten S4-Verfahren

Für diesen Vergleich wurden die Ergebnisse des mod. S4-Verfahrens aus dem ersten Teil des Forschungsvorhabens herangezogen, wobei ausschließlich die Mediane aus den Neunfachbestimmungen betrachtet wurden. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse ergibt eine Tendenz zu höheren Frachten im mod. S4-Verfahren. Insgesamt liegen 75 % der Mediane des mod. S4-Verfahrens (W/F 10:1) über denen des Schüttelverfahrens (W/F 2:1), dabei weichen 49 % davon sogar um 100 % und mehr ab. Im Gegensatz dazu ergibt die Betrachtung der Konzentrationen (statt Frachten), dass ein Großteil (67 %) der Messwerte des mod. S4-Verfahrens niedriger ist als die des Schüttelverfahrens (2:1). Das größere Wasserangebot im mod. S4-Verfahren führt offensichtlich dazu, dass größere Stoffmengen gelöst werden. Gleichzeitig bewirkt die fünffache Wassermenge bei vielen Parametern eine Verdünnung des Stoffes im Eluat. Möglicherweise wurde bei dem Schüttelverfahren (2:1) innerhalb der Versuchsdauer (24 h) eine bessere Annäherung an die maximal mögliche Löslichkeit erreicht, so dass keine weitere Stoffübertragung zwischen Feststoff und Eluent erfol-

gen konnte, während beim mod. S4-Verfahren durch das größere W/F-Verhältnis weiterhin ein Austausch erfolgen konnte.

3.5 Bewertung des ausführlichen Säulenversuchs

Die nähere Betrachtung des ausführlichen Säulenversuchs hat ergeben, dass zu Beginn der Perkolatation in der ersten Fraktion die Ergebnisse für die Parameter SO_4 , Cl und DOC eine bessere Reproduzierbarkeit aufweisen als die Fraktionen im weiteren Verlauf des Versuchs. Dies ist möglicherweise auf die leichte Löslichkeit dieser Parameter und die Annäherung an Gleichgewichtsbedingungen zurückzuführen. Bei der Betrachtung der Metalle ist jedoch ein gegenläufiger Trend zu beobachten, was auf fehlende Gleichgewichtsbedingungen schließen lässt. Die Beprobung der 3. Fraktion bei einem W/F-Verhältnis von $2 \pm 0,05$ l/kg, stellte sich bei einigen Materialien als problematisch heraus. Da aber diese sehr kleine Spannbreite von $\pm 0,05$ laut Norm notwendig ist, um das Ergebnis der Übereinstimmungsuntersuchung aus dem Ergebnis der grundlegenden Charakterisierung rechnerisch zu bestimmen, ist eine solche Ermittlung in vielen Fällen streng genommen nicht möglich. Die hier durchgeführten Versuche haben zudem gezeigt, dass das Eluatvolumen der einzelnen Fraktionen oft nicht ausreicht, um PAKs und Phenolindex zu analysieren. Die Norm sieht in solchen Fällen die Durchführung von Parallelversuchen vor. Dies ist jedoch sehr aufwendig, zeitintensiv und kostspielig und damit auch schwer mit der Laborroutine zu vereinbaren.

3.6 Einfluss des Bindemittels

Der Einfluss der Zementbehandlung wirkt sich unterschiedlich auf die drei hier untersuchten Materialien aus. Die Ergebnisse des ersten Teils des Forschungsvorhabens haben ergeben, dass - sofern die Materialien im verfestigten Zustand vorliegen (als Proctorkörper) - Zement als Bindemittel zur Reduktion der Schadstofffreisetzung für eine überwiegende Anzahl von Parametern geeignet ist. Nach dem Aufbrechen der Proctorkörper wurde allerdings eine verstärkte Freisetzung von Schadstoffen beobachtet, die teilweise deutlich höher ist als aus dem unbehandelten Originalmaterial. Dies wurde auch im vorliegenden Projekt festgestellt. Das Auslaugverhalten lässt sich jedoch nicht generalisieren. Die Reduzierung bzw. Erhöhung der Freisetzung ist sehr parameter- sowie materialspezifisch, wobei die pH-Wert-Erhöpfung höchstwahrscheinlich die wesentliche Einflussgröße ist. Im Vergleich zu RC-Material und HMVA hat die Zementzugabe bei dem Material Boden die stärkste pH-Wert-Änderung hervorgerufen. Daher sind in diesem Fall die Veränderungen der Auslaugbarkeit am deutlichsten zu beobachten. Von einer durch die Zementbehandlung hervorgerufenen verstärkten Mobilisierung sind hier insbesondere Chrom, Molybdän, Kupfer und Blei betroffen.

Die Auslaugung der gebrochenen und ca. 1,5 Jahre unter Luftzutritt gelagerten Proctorkörper zeigt, dass die anfangs beobachtete Erhöhung der Auslaugbarkeit nach dieser Lagerungszeit für viele Parameter wieder abnimmt. Dies ist wahrscheinlich auf Alterung und die damit verbundene Carbonatisierung der Bruchflächen zurückzuführen. In vielen Fällen liegen die Konzentrationen jedoch nach wie vor über denjenigen, die in Eluaten der Originalmaterialien gemessen wurden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In dem vorliegenden Forschungsvorhaben wurden die drei Materialien schwermetallbelasteter Boden, RC-Material und HMVA im Zuge einer Erweiterung des Projektes FE 6.085 zusätzlich mit den Methoden Säulenkurztest, ausführlicher Säulenversuch (beide DIN 19528)

und Schüttelverfahren 2:1 (DIN 19529) ausgelaugt. Die statistische Auswertung der Daten zeigt, dass das Schüttelverfahren

im Vergleich zu den Säulenverfahren über alle Parameter und Materialien hinweg geringfügig höhere Reproduzierbarkeiten aufweist. Bei einem Vergleich des Säulenkurztests mit dem Schüttelverfahren (2:1) wurde eine recht gute Übereinstimmung festgestellt. Systematische Abweichungen konnten nicht beobachtet werden. Zwischen den Ergebnissen des Säulenkurztests und des ausführlichen Säulenversuchs, bei dem die Ergebnisse aus der kumulativen Freisetzung der Frachten bis Fraktion 3 rechnerisch ermittelt wurden, wurde ebenfalls eine hohe Übereinstimmung festgestellt. Dagegen unterscheiden sich die Ergebnisse der Verfahren mit W/F 2:1 z. T. deutlich von denen mit W/F 10:1. Tendenziell werden bei Verfahren mit größeren W/F-Verhältnissen niedrigere Konzentrationen aber höhere Frachten ermittelt.

Der Einfluss der Zementbehandlung wirkt sich unterschiedlich auf die drei Materialien aus. Generell wird eine verstärkte Freisetzung einiger Schadstoffe nach der Zementbehandlung und dem Wiederaufbrechen der Probekörper im Vergleich zu den Originalproben beobachtet. Die jetzige Auslaugung der gebrochenen und ca. 1,5 Jahre unter Luftzutritt gelagerten Proctorkörper zeigt, dass die anfangs beobachtete stärkere Mobilisierung nach dieser Lagerungszeit für viele Parameter wieder abnimmt. Dies ist wahrscheinlich auf eine Alterung und der damit verbundenen Carbonatisierung der Bruchflächen zurückzuführen. In vielen Fällen liegen die Konzentrationen jedoch nach wie vor über den in Eluaten der Originalmaterialien gemessenen Konzentrationen.

In Teil 1 des Forschungsvorhabens wurde festgestellt, dass Zement als Bindemittel zur Reduktion der Schadstofffreisetzung für die überwiegende Zahl der Parameter geeignet ist. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die behandelten Materialien in Form intakter Proctorkörper ausgelaugt werden. Da von allen in Teil 1 und 2 des Forschungsvorhabens durchgeführten Auslaugverfahren nur das Trogverfahren hierfür geeignet ist, wird das Trogverfahren auch zukünftig von Bedeutung sein. Im Rahmen von "Lebenszyklusanalysen (life cycle assessment)" werden Materialien nicht nur vor oder während des Einbaus getestet, sondern es wird beispielsweise die Wiederaufnahme nach Abriss oder Veränderung eines Bauwerks betrachtet. Für solche Lebenszyklusanalysen ist die Untersuchung des Auslaugverhaltens über den gesamten Lebensweg des Baustoffs von Bedeutung. Da durch entsprechend frühzeitige Betrachtung des Lebenszykluses von Bauprodukten zukünftige Kosten minimiert werden können, wird hier entsprechender Forschungsbedarf gesehen. Da die verstärkte Schadstofffreisetzung höchstwahrscheinlich auf die starke pH-Wert-Erhöhung zurückzuführen ist, wird außerdem empfohlen, weitere Untersuchungen mit Bindemitteln durchzuführen, die den pH-Wert der Eluate nicht so stark verändern.