

ISSN 1612-118X

50

Wasserchemie Karlsruhe

Schriftenreihe Bereich Wasserchemie
Engler-Bunte-Institut, Karlsruher Institut für Technologie



Dynamische versus statische
Elutionsversuche –
Ein Beitrag zur Beurteilung der
Wiederverwertbarkeit von
Abfallmaterialien

Markus Delay



50

Band 50

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

**Dynamische versus statische Elutionsversuche –
Ein Beitrag zur Beurteilung der Wiederverwertbarkeit
von Abfallmaterialien**

Markus Delay

Herausgeber
Fritz H. Frimmel

Karlsruhe 2010

Markus Delay

Dynamische versus statische Elutionsversuche –

Ein Beitrag zur Beurteilung der Wiederverwertbarkeit von Abfallmaterialien

Herausgeber: Fritz H. Frimmel

Band 50

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am

Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Karlsruhe 2010

ISSN: 1612-118X

Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Engler-Bunte-Ring 1

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-2580

Fax: +49-(0)721-699154

E-mail: fritz.frimmel@kit.edu

<http://wasserchemie.ebi.kit.edu/>

Titelbild: Detailaufnahme der Säulenelutionseinheit

(Foto: Axel Heidt, Bildbearbeitung: Markus Delay)

Dieses Werk wird durch das deutsche Urheberrechtsgesetz und internationale Verträge urheberrechtlich geschützt. © 2010 Prof. Dr. F. H. Frimmel. Alle Rechte vorbehalten. All rights reserved.

Dynamische versus statische Elutionsversuche – Ein Beitrag zur Beurteilung der Wiederverwertbarkeit von Abfallmaterialien

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

an der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
an der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von
Dipl.-Geoökol. Markus Delay
aus Karlsruhe

Tag des Kolloquiums: 10.11.2009
Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Fritz H. Frimmel
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind

*Die wichtigste Motivation der Menschen,
die in die Wissenschaft gehen,
war ursprünglich und ist wohl auch heute
die Suche nach der Wahrheit.*
Carl Friedrich von Weizsäcker

Meinen Lieben

*Die Größe eines Berufes besteht vor
allem darin, dass er Menschen vereinigt.
Es gibt nur einen echten Luxus, das sind
menschliche Beziehungen.*
Antoine de Saint-Exupéry

Vorwort und Danksagungen

Die vorliegende Arbeit mit dem Titel „*Dynamische versus statische Elutionsversuche – Ein Beitrag zur Beurteilung der Wiederverwertbarkeit von Abfallmaterialien*“ entstand am Lehrstuhl für Wasserchemie der Universität Karlsruhe (TH).

Die Arbeit basiert auf Forschungsergebnissen eigener Projektarbeiten, die im Rahmen des Förderschwerpunkts „Sickerwasserprognose“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) erzielt wurden (Förderkennzeichen 02WP0089 und 02WP0516). In diesem Förderschwerpunkt sollten insbesondere die Grundlagen für wissenschaftlich fundierte und praktikable Methoden erarbeitet werden, um die Grundwasserträglichkeit von schadstoffhaltigen Materialien vor einer potenziellen Verwertung zu beurteilen. Das Gesamtfördervolumen von rund 11 Millionen Euro für 41 Projekte unterstreicht zum einen den erheblichen Forschungsbedarf zur wissenschaftlichen Absicherung entsprechender Regelungen in der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV), zum anderen die große gesellschaftspolitische Relevanz der vorgelegten Arbeit.

Ferner finden die Ergebnisse intensiver und erfolgreicher wissenschaftlicher Kooperationen mit zahlreichen Arbeitsgruppen Eingang in diese Arbeit: Die exzellente Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Karlsruhe begann schon lange vor der Gründung des Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Mit dem Institut für Technische Chemie (ITC-WGT) wurden erstmals Versuche zur hochempfindlichen *on-line*-Detektion der Partikelfreisetzung aus Laborsäulen mit Hilfe eines Nanopartikel-Analysators auf Basis der Laser-induzierten Breakdown Detektion (NPA/LIBD) durchgeführt. An der Röntgenabsorptions-Beamline der Ångströmquelle Karlsruhe (ANKA) wurde die Chrom-Speziierung in Abfallmaterialien und wässrigen Eluaten untersucht (Projekte ENV-50, ENV-72 und MI-9). Basierend auf den experimentellen Befunden der Elutionsversuche wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Geoökologie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig die Stofffreisetzung aus Abfallmaterialien modelliert; mit dem Institut für Geochemie und Hydrogeologie der Universität Bremen erfolgte ein intensiver Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Elutionsverfahren.

Ein solch umfassendes Arbeitspaket hätte ich allein wohl nur schwer erfolgreich bearbeiten können. Ich bedanke mich an dieser Stelle deshalb bei allen, die zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei *Prof. Fritz Frimmel* besuchte ich 1998 die Vorlesung „*Chemische Technologie des Wassers*“ – ich bin „beim Wasser“ geblieben! Ich danke meinem Doktorvater sehr herzlich für die vertrauensvolle Zusammenarbeit und die mannigfaltige Förderung in den letzten Jahren! Die fachlichen Diskussionen sowie die anvertrauten Projekt- und Institutsarbeiten haben nicht nur meinen wasserchemischen Horizont erweitert. Die offene und liberale Gangart, mit der Herr Frimmel den Lehrstuhl führt, gepaart mit der exzellenten instrumentellen

Ausstattung, haben einen fruchtbaren Nährboden für mein wissenschaftliches Arbeiten dargestellt. Für die entstandenen Netzwerke und Kontakte bin ich ihm sehr dankbar!

Prof. Matthias Kind danke ich sehr herzlich für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferats! Ich bin mir des damit verbundenen Aufwandes bewusst. Die fachlichen Anregungen, die sich bei der Diskussion der Arbeit ergaben, waren äußerst wertvoll und haben die Arbeit sehr bereichert.

Bei *Dr. Gudrun Abbt-Braun* habe ich als wissenschaftliche Hilfskraft gearbeitet und wurde so bereits als Student in das Institut integriert. Ich danke ihr sehr für ihre vielfältige und wohlwollende Unterstützung und die persönlichen Gespräche. Insbesondere beim Durchqueren des Bürokratie-Dschungels hat mich ihre Hilfe oft vor manchem unerwarteten Hintergrund bewahrt.

Allen Kolleginnen und Kollegen am Institut danke ich sehr für die angenehme Arbeitsatmosphäre und das gute Miteinander! Einige sollen hier besonders erwähnt und hervorgehoben werden: *George Metreveli* hat mit mir einige Jahre als „Metaller im Untergrund“ verbracht. Diese Jahre des georgisch-deutschen Fach- und Kulturaustauschs werde ich in bester Erinnerung behalten! *Reinhard Sembritzki* danke ich ganz besonders für die zuverlässige und umfangreiche Unterstützung bei der Analytik der Metalle und ihrer Spezies in wässrigen Lösungen und in Feststoffen. *Domnic Bandara, Ulrich Reichert* und *Matthias Weber* haben mit großem Engagement bei der Analytik des gelösten organischen Kohlenstoffs und bei der Bestimmung der Anionen in den Eluaten mitgewirkt. *Luis Tercero* hatte immer ein offenes Ohr, wenn ich meine Modellierungsansätze mit jemandem diskutieren wollte – ¡muchas gracias!, auch für die leiblichen und seelischen Stärkungen! *Elly Karle* und *Angela Klüpfel* sorgten mit humorvollem Beistand für viele Lichtblicke in trüben Momenten. *Sylvia Heck* und *Ursula Schäfer* danke ich für die kulinarischen Schmankerl. *Axel Heidt* war bei Fragen und Notfällen aller Art immer ein zuverlässiger Ratgeber und Helfer.

Allen Studentinnen und Studenten, die im Rahmen ihrer Diplomarbeit, Studienarbeit oder als wissenschaftliche Hilfskräfte diese Arbeit bereichert haben, danke ich an dieser Stelle ganz besonders: *Sabrina Bahnmüller, Dirk Bastian, Peter Demarez, Daniel Kiesel, Daniel Klein, Angela Klüpfel, Diego Martinez, Göril Möschner, Ulrike Schade, Eike Ziegler, Gunnar Zipfel* und *Tina Zscherpe*.

Für das Team aus der „Metall-Werkstatt“ (*Manfred Haug, Fredi Herbst, Hans Kowach, Joachim Lang, Peter Schäfer und Erwin Wachter*) war (fast) nichts unmöglich! Ich danke allen sehr herzlich für die konstruktive und unkomplizierte Zusammenarbeit und die perfekten Anfertigungen, insbesondere der Säulenelutionseinheit.

In Kooperation mit *Prof. Rainer Köster, Dr. Tobias Wagner* und *Birgit Hetzer* (Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH) wurden Kopplungsversuche von Elutionssäulen mit einem Nanopartikel-Analysator auf Basis der Laser-induzierten Breakdown Detektion (NPA/LIBD) durchgeführt und einige Veröffentlichungen erarbeitet. Ihnen sei ganz besonders für die langjährige fruchtbare Zusammenarbeit gedankt!

Dr. Stefan Mangold (Institut für Synchrotronstrahlung, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH) danke ich sehr herzlich für seine weitreichende und geduldige Unterstützung bei der Chrom-Speziierung an der ANKA; ohne seine Hilfe wäre dieser sehr spannende Teil der Arbeit nicht von solchem Erfolg gekrönt gewesen.

In Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. Horst D. Schulz* und *Dr. Tanja Lager* (Fachbereich Geowissenschaften, Geochemie und Hydrogeologie, Universität Bremen) entstanden zwei Ver-

öffentlichungen zum Auslaugungsverhalten von Abfallstoffen. Ich danke ihnen sehr für den intensiven Austausch und die erfolgreiche Zusammenarbeit!

Ich danke *Prof. Wolfgang Durner* und *Sascha Iden* (Institut für Geoökologie, TU Braunschweig) sehr für die gute Zusammenarbeit bei der modellhaften Beschreibung der Daten aus den Schüttelversuchen und bei der Veröffentlichung der Ergebnisse.

Dr. Bernd Susset (ehemals beim Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW) hat mir dankenswerterweise Lysimeterdaten zur Verfügung gestellt, auf die ich in der Arbeit zurückgreifen konnte.

Prof. Siegfried H. Eberle, *Dr. Frank Oberacker* (†), *Rainer Freyas*, *Susanne Huckele*, *Susanne Reicherter* und *Inna Haag* (Heinrich-Sontheimer-Labor, wissenschaftliche Koordination „Sickerwasserprognose“) danke ich sehr herzlich für die langjährige gute Kooperation und für den wertvollen Erfahrungs- und Informationsaustausch.

Dr. Utz Kramar (Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe) danke ich sehr für die röntgenfluoreszenzanalytischen Feststoffcharakterisierungen.

Ich danke *Benjamin Dietrich* (Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe) sehr herzlich für die Diskussion der mathematischen Beschreibung der Stofffreisetzung.

Dem *Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)* danke ich für die finanzielle Unterstützung im BMBF-Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)* danke ich für die finanzielle Unterstützung während meiner Zeit als Kollegiat im Graduiertenkolleg 366 „Grenzflächenphänomene in aquatischen Systemen und wässrigen Phasen“. Der *Ängströmquelle Karlsruhe (ANKA)* danke ich sehr für die Bewilligung von Strahlzeit (Projekte ENV-50, ENV-72 und MI-9).

Dr. Birgit Gordalla, *Dr. Christian Jirauschek*, *Angela Klüpfel*, *Dr. George Metreveli*, *Anne Rühl*, *Dr. Werner Sörgel* und *Gunnar Zipfel* danke ich ganz herzlich für die kritische Durchsicht der Arbeit!

Ganz besonders danke ich meiner Frau *Inga* für ihre Geduld und die Unterstützung in den letzten Jahren – ein promovierender Mann ist nicht immer einfach in der Handhabung!

Meine Eltern *Anita* und *Horst* unterstützen und fördern mich treu und haben mir immer viele Freiheiten gelassen – dafür danke ich ihnen besonders herzlich!

Markus Delay

Inhaltsübersicht

1	Einführung	1
1.1	Problemstellung und Motivation	1
1.2	Zielsetzungen und Arbeitsschritte	3
2	Stand des Wissens	7
2.1	Hydrogeologischer Rahmen	7
2.2	Rechtliche Grundlagen	9
2.2.1	Einführende Bemerkungen	9
2.2.2	Abfallrecht.....	9
2.2.2.1	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG)	10
2.2.2.2	Abfallablagerungsverordnung (AbfAbIV) und TA Siedlungsabfall (TASi).....	10
2.2.3	Bodenschutz-Recht.....	11
2.2.3.1	Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG).....	11
2.2.3.2	Bundes-Bodenschutz-Verordnung (BBodSchV).....	12
2.2.4	Bewertung von Metallen und Metalloiden nach BBodSchV	12
2.3	Abfallmaterialien	13
2.3.1	Bauschutt.....	13
2.3.1.1	Definition und Quellen	13
2.3.1.2	Zusammensetzung und Eigenschaften.....	13
2.3.1.3	Verwendung, Verwertung und Entsorgung	14
2.3.2	Hausmüllverbrennungsprodukte.....	15
2.3.2.1	Definition und Quellen	15
2.3.2.2	Zusammensetzung und Eigenschaften.....	16
2.3.2.3	Verwertung und Entsorgung.....	18
2.4	Freisetzungsverhalten anorganischer Komponenten	19
2.4.1	Mechanismen der Stofffreisetzung.....	19
2.4.2	Physikalisch-chemische Einflussfaktoren der Stofffreisetzung.....	21
2.4.2.1	pH-Wert.....	22
2.4.2.2	Redoxpotenzial	23
2.4.2.3	Ionenstärke	23
2.4.2.4	Organische Substanz.....	24
2.5	Chrom	24
2.5.1	Vorkommen und Darstellung	24
2.5.2	Physikalisch-chemische Eigenschaften	25
2.5.3	Verwendung	27
2.5.4	Humantoxikologische Aspekte.....	27
2.5.5	Grenzwerte und Prüfwerte für Chrom	29
2.5.6	Analytische Methoden zu Quantifizierung und Speziierung von Chrom	29
2.5.6.1	Wässrige Proben.....	29
2.5.6.2	Feststoff-Proben	30
2.6	Elutionsverfahren zur Quantifizierung der Stofffreisetzung	30
2.6.1	Vorbemerkungen und Begriffsbestimmungen.....	30
2.6.2	Statische Elutionsverfahren	33
2.6.2.1	Schüttelversuche.....	33
2.6.2.2	Bodensättigungsextrakte.....	33
2.6.2.3	pH _{stat} -Test	34
2.6.2.4	Ammoniumnitrat-Extraktion nach DIN 19730.....	34
2.6.2.5	Extraktion mit Königswasser.....	35

2.6.3	Dynamische Elutionsverfahren	35
2.6.3.1	Säulenelutionsversuche.....	35
2.6.3.2	Lysimetertests	37
2.6.3.3	Kaskadentests.....	37
2.7	Modelle zur Beschreibung der Elementspezifizierung und der Stofffreisetzung.....	38
2.7.1	Vorbemerkungen	38
2.7.2	Geochemische Modellierung zur Elementspezifizierung.....	38
2.7.3	Modellansätze zur Beschreibung der Stofffreisetzung.....	39
2.7.3.1	Anmerkungen zur Bilanzierung der Stofffreisetzung	39
2.7.3.2	Empirische Modellansätze	41
2.7.3.3	Prozessbasierte Modellansätze.....	42
2.7.3.4	Numerische Modelle.....	45
2.8	Analytische Instrumente.....	46
2.8.1	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).....	46
2.8.1.1	Prinzip der Atomemission.....	46
2.8.1.2	Induktiv gekoppeltes Plasma	46
2.8.1.3	Geräteaufbau.....	46
2.8.1.4	Störungen bei der ICP-OES.....	47
2.8.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).....	48
2.8.2.1	Prinzip der XAS.....	48
2.8.2.2	Geräteaufbau.....	50
2.8.3	Nanopartikel-Analysator auf Basis der Laser-induzierten Breakdown Detektion (NPA/LIBD)	51
2.8.3.1	Prinzip der LIBD	51
2.8.3.2	Geräteaufbau.....	53
3	Materialien und Methoden	55
3.1	Untersuchte Abfallmaterialien	55
3.1.1	Referenzmaterialien, Herkunft.....	55
3.1.2	Eigenschaften der Referenzmaterialien.....	55
3.1.3	Probenvorbereitung.....	56
3.1.3.1	Teilen	56
3.1.3.2	Mahlen	57
3.2	Grundlegende Charakterisierung der Materialien.....	57
3.2.1	Bestimmung des pH-Werts	57
3.2.2	Bestimmung des Wassergehaltes.....	57
3.2.3	Bestimmung der mit Königswasser extrahierbaren Metallgehalte.....	57
3.2.4	Bestimmung der Elementgehalte mit röntgenfluoreszenzanalytischen Methoden.....	57
3.3	Säulenelutionsversuche zur Stofffreisetzung.....	58
3.3.1	Anforderungen an die Säulenelutionseinheit	58
3.3.2	Aufbau der Säulenelutionseinheit	58
3.3.3	Durchführung der Säulenelutionsversuche	60
3.3.3.1	Einbau der Materialien in die Säulen.....	60
3.3.3.2	Veränderungen der physikalisch-chemischen Elutionsbedingungen	60
3.3.3.3	Sättigung der Säulen und Probenahme	62
3.3.4	Bestimmung der hydraulischen Kenngrößen.....	62
3.3.4.1	Bestimmung des Volumenstroms und des kumulativen Lösemittel/Feststoff-Verhältnisses.....	62
3.3.4.2	Experimentelle Bestimmung der Porosität.....	63
3.3.4.3	Berechnung der Gesamtporosität und der Kontaktzeit	64
3.3.5	Kopplung der Säulenelutionseinheit mit NPA/LIBD zur Untersuchung der Partikel-freisetzung.....	64

3.4	Weitere Elutionsversuche zur Stofffreisetzung	65
3.4.1	Schüttelversuche	65
3.4.2	Modifizierter Bodensättigungsextrakt (MBSE)	65
3.4.3	Lysimeterversuche	66
3.5	Chemische Charakterisierung der Eluate und Quantifizierung der Stofffreisetzung	66
3.5.1	Bestimmung der wasserchemischen Grundparameter	66
3.5.2	Bestimmung von Metall(oid)en mit Hilfe der ICP-OES	66
3.5.2.1	Probenvorbereitung	66
3.5.2.2	Geräteeigenschaften und Messung	67
3.5.3	Bestimmung der Anionen mit Ionenaustauschchromatographie (IC)	68
3.5.3.1	Probenvorbereitung	68
3.5.3.2	Geräteeigenschaften und Messung	68
3.5.4	Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs	68
3.5.4.1	Probenvorbereitung	68
3.5.4.2	Geräteeigenschaften und Messung	68
3.6	Speziierung von Chrom	68
3.6.1	Geochemische Modellierung mit PHREEQC	68
3.6.2	Kopplung von Ionenaustauschchromatographie und ICP-OES	69
3.6.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	69
3.6.3.1	Untersuchung von Feststoffen	69
3.6.3.2	Untersuchung von Modelllösungen und Eluaten	70
3.7	Mathematische Beschreibung der Stofffreisetzung	71
3.7.1	Säulenelutionsversuche	71
3.7.1.1	Bilanzierung der Stofffreisetzung	71
3.7.1.2	Mathematische Beschreibung der Stofffreisetzung	71
3.7.2	Schüttelversuche	74
4	Ergebnisse und Diskussion	75
4.1	Materialeigenschaften	75
4.1.1	pH-Wert	75
4.1.2	Wassergehalt	76
4.1.3	Metallgehalte	76
4.2	Stofffreisetzung in Säulenelutionsversuchen	78
4.2.1	Porositäten und Kontaktzeiten	78
4.2.1.1	Porositäten	78
4.2.1.2	Kontaktzeiten	79
4.2.2	Einfluss der verschiedenen physikalisch-chemischen Parameter auf die Stofffreisetzung ..	80
4.2.2.1	Vorbemerkungen	80
4.2.2.2	Bezugsversuche	81
4.2.2.3	Einfluss der Temperatur	91
4.2.2.4	Einfluss der Ionenstärke	94
4.2.2.5	Einfluss der Filtergeschwindigkeit	99
4.2.2.6	Variable Filtergeschwindigkeit	103
4.2.2.7	Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen	107
4.2.3	Vergleich der Stofffreisetzung aus Säulen im Laboratorium und Lysimetern	110
4.3	Charakterisierung der Partikelfreisetzung bei der Säulenelution	113
4.4	Stofffreisetzung in Schüttelversuchen und bei modifizierten Bodensättigungsextrakten	118
4.4.1	Zusammenhang zwischen L/S-Verhältnis und Konzentrationen in den Eluaten	118
4.4.2	Quantifizierung der Elementmobilisierung in Abhängigkeit vom L/S-Verhältnis	122
4.4.3	Freisetzungskinetik und Gleichgewichtsbedingungen bei Schüttelversuchen	124

4.5	Mathematische Beschreibung des Freisetzungsverhaltens anorganischer Komponenten	126
4.5.1	Schüttelversuche	126
4.5.2	Säulenelutionsversuche	129
4.6	Vergleich von dynamischen und statischen Elutionsversuchen	133
4.6.1	Freigesetzte Massenanteile	133
4.6.2	Massenkonzentrationen in den Eluaten	134
4.6.3	Praxisbezogener Vergleich von dynamischen und statischen Elutionsversuchen und Empfehlungen für den Einsatz von Elutionsverfahren	136
4.7	Untersuchung der Bindungsform des Chroms in Feststoffen und in Eluaten	139
4.7.1	Geochemische Modellierung der Chrom-Speziierung in Eluaten	139
4.7.2	Speziierung von Chrom	140
4.7.2.1	Referenzmaterialien	140
4.7.2.2	Eluate aus Elutionsversuchen und Modelllösungen	143
5	Zusammenfassung und Ausblick	149
5.1	Zusammenfassung	149
5.2	Ausblick	157
6	Literaturverzeichnis	159
7	Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	177
7.1	Symbole	177
7.1.1	Lateinische Symbole	177
7.1.2	Griechische Symbole	179
7.2	Abkürzungen	180
8	Verzeichnis der Abbildungen	183
9	Verzeichnis der Tabellen	189
	Anhang	191
A	Datenanhang 1	193
B	Datenanhang 2	194
C	Ergänzungen zu Kapitel 4.2.2.3	195
D	Ergänzungen zu Kapitel 4.2.2.4	196
E	Ergänzungen zu Kapitel 4.2.2.5	197
F	Ergänzungen zu Kapitel 4.2.2.6	198
G	Ergänzungen zu Kapitel 4.2.2.7	200
H	Ergänzungen zu Kapitel 4.2.3	203
I	Ergänzungen zu Kapitel 4.3	204
J	Ergänzungen zu Kapitel 4.4	205
K	Änderungsvorschläge zur Berücksichtigung bei einer Novellierung der BBodSchV	206

*Ich kann freilich nicht sagen, ob es
besser werden wird, wenn es anders
wird; aber so viel kann ich sagen, es muss
anders werden, wenn es gut werden soll.*

Georg Christoph Lichtenberg

1 Einführung

1.1 Problemstellung und Motivation

Das hohe Aufkommen von Abfallmaterialien und der Umgang mit ihnen ist ein weltweites Problem [1, 2]. Die Quellen der Abfallmaterialien und deren stoffliche Zusammensetzung sind sehr unterschiedlich – das Spektrum reicht von Hausmüll über Bauschutt bis zu Baggergut aus Häfen. Allein in Deutschland betrug das Aufkommen von Bau- und Abbruchabfällen (einschließlich Straßenaufbruch) im Jahr 2000 knapp 260 Millionen Tonnen; ferner fielen nach statistischen Erhebungen des Umweltbundesamtes im selben Jahr in Deutschland 50 Millionen Tonnen an Siedlungsabfällen an [3]. Die damit verbundenen Stoffströme sind aus ökonomischen, ökologischen und gesellschaftspolitischen Gesichtspunkten von größter Relevanz.

Abfälle sind nach dem Kreislaufwirtschafts- und Abfall-Gesetz (KrW-/AbfG) [4] primär zu vermeiden, zumindest ist deren Wiederverwertung anzustreben und einer Deponierung vorzuziehen (vermeidungsorientierte Pflichtenhierarchie) [5]. Die Deponierung von Abfallmaterialien birgt enorme Kosten; seit 2005 ist insbesondere die Deponierung von unbehandeltem Hausmüll nicht mehr erlaubt [6]. Eine unkontrollierte Ausbringung von Abfallmaterialien verbietet sich aus Gründen des Umwelt- und Grundwasserschutzes. Neben der Abfallvermeidung wird der Abfallverwertung somit in der nahen Zukunft eine immer größere Bedeutung zukommen. Die Erfolge sind bereits erkennbar – im Jahr 2005 wurden in Deutschland gut zwei Drittel des gesamten Abfallaufkommens verwertet [3].

Die stoffliche oder energetische Verwertung muss umweltverträglich erfolgen. Vor der Verwertung von Abfallmaterialien – etwa im Rahmen einer Nutzung als Baustoff im Kontakt mit dem Bodenkörper – ist daher zu prüfen, ob daraus Risiken für die Umwelt resultieren können, insbesondere für Boden und Grundwasser. Ziel dieser Untersuchungen ist es, festzustellen, ob Materialien unbedenklich sind und somit umweltgerecht und sinnvoll verwertet werden können oder ob ein das Grundwasser gefährdendes Material vorliegt, das sachgerecht entsorgt werden muss. Gleichzeitig erfolgt ein Schritt hin zum vorsorgenden Grundwasserschutz, der die Folgekosten einer Ausbringung bedenklicher Materialien – wie etwa eine Sanierung – vermeiden hilft. Unnötige Kosten für die Deponierung unbedenklicher Materialien können ebenfalls vermieden werden.

Nach § 2 II des Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBodSchG, [7]) erfüllt der Boden insbesondere hinsichtlich des Schutzgutes Grundwasser wichtige Funktionen – etwa als Filter-, Puffer- und Stoffumwandlungsmedium. Schädliche Veränderungen des Bodens können daher auch das Grundwasser negativ beeinträchtigen. Werden Abfallstoffe bei ihrer Wiederverwertung auf oder in den Boden verbracht, besteht das Risiko einer Boden- und Grundwasser-Kontamination. Beim Versickern von Regenwasser kann es zu einer Auslaugung und Freisetzung

von anorganischen und organischen Schadstoffen aus den Abfallmaterialien kommen, die mit dem Sickerwasser in tiefere Bodenschichten transportiert werden, bis sie schließlich in das Grundwasser gelangen (Wirkungspfad Boden–Sickerwasser–Grundwasser) [8, 9] (Abbildung 1.1). Die sich an der Unterkante der aufgetragenen Schicht eines Abfallmaterials nach Kontakt mit Wasser ergebende Stoffkonzentration wird als „Quellstärke“ bezeichnet [10, 11].

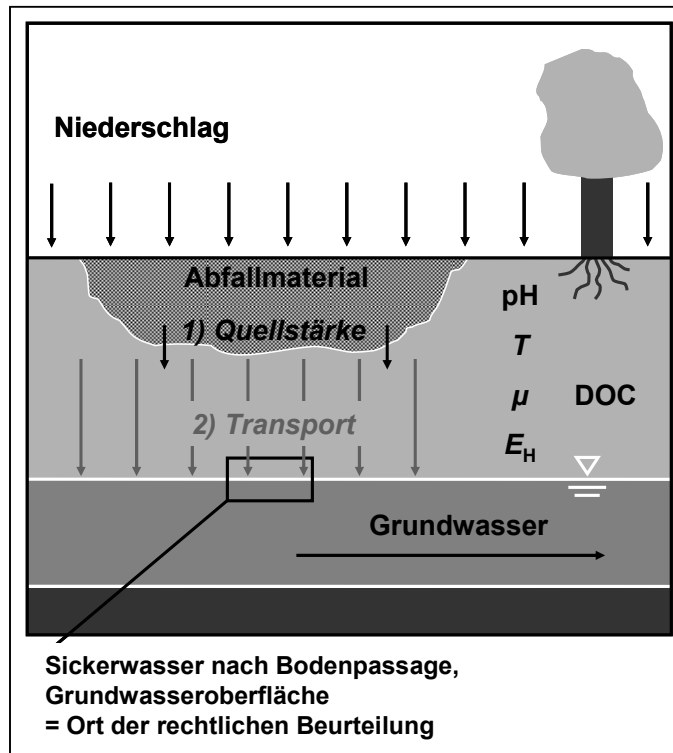


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Wirkungspfad Boden–Sickerwasser–Grundwasser. Die Konzentration eines Stoffs im Grundwasser hängt von 1) Quellstärke und 2) Transport ab. pH: pH-Wert, T: Temperatur, μ : Ionenstärke, DOC: gelöster organischer Kohlenstoff (*Dissolved Organic Carbon*), E_H : Redoxpotenzial.

Zur Bewertung und Beurteilung von Materialien, die im Rahmen einer Verwertung auf oder in den Boden gebracht werden sollen, verlangt die Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV) [12] die Durchführung einer „Sickerwasserprognose“ (§ 2 V BBodSchV), bei der die Stoffeinträge über das Sickerwasser in das Grundwasser abgeschätzt werden müssen (zur genauen Definition siehe Kapitel 2.2.3.2). Von zentraler Bedeutung ist hierbei die Abschätzung und Bewertung einer möglichen Überschreitung des Prüfwerts für die Schadstoffkonzentration im Sickerwasser am Ort der rechtlichen Beurteilung (nach § 4 III BBodSchV). In Anhang 2 der BBodSchV sind die Prüfwerte für anorganische und organische Schadstoffe für den Wirkungspfad Boden–Grundwasser festgelegt.

Hinsichtlich der rechtlichen Schadensbeurteilung können prinzipiell zwei Fälle unterschieden werden [13-15]:

- Die Bodenverunreinigung befindet sich oberhalb der Grundwasseroberfläche. Ort der rechtlichen Beurteilung ist dann die betroffene Grundwasseroberfläche – bei einem Stoffeintrag über das Sickerwasser also der Bereich, wo das Sickerwasser in das Grundwasser übergeht (Abbildung 1.1).

- Die Bodenverunreinigung befindet sich im Grundwasser. Ort der rechtlichen Beurteilung ist hier der Kontaktbereich zwischen der Bodenverunreinigung und dem Grundwasser (Kontaktgrundwasser).

Mögliche Untersuchungsmethoden für eine Sickerwasserprognose sind in Anhang 1, Nr. 3.3 der BBodSchV dargestellt. Bezüglich der erforderlichen Untersuchungen und Kriterien, um zu einer realitätsnahen Beschreibung und Bewertung des Wirkungspfades Boden–Grundwasser zu gelangen, bestehen nach FÖRSTNER allerdings bisher noch „wesentliche Kenntnislücken“ [13]. Weder für die Ermittlung der zeitlichen Entwicklung der Quellstärke noch für die Transportprognose stehen bislang praktikable und rechtlich belastbare Methoden und Instrumente zur Verfügung. Die bisher in Deutschland für die abfall- und bodenschutzrechtliche Bewertung von Feststoffen eingesetzten Testmethoden zur Quantifizierung der Stofffreisetzung aus Abfallmaterialien – zum Beispiel Schüttelversuche nach DIN 38414-4 (oft kurz „S4“ genannt) [16] – reflektieren die realen physikalisch-chemischen Ablagerungsbedingungen nicht. Die Grenzen der Aussagekraft von Schüttelversuchen werden bereits in den Normen erwähnt; dies scheint in der teilweise emotional geführten Diskussion um Schüttelversuche wie den „S4“ aber selten berücksichtigt worden zu sein. In anderen Ländern werden schon seit Jahrzehnten alternative Testmethoden angewendet; nach DARCEL ersetzen Säulenelutionsversuche in Kanada seit 1973 Schüttelversuche zur Materialuntersuchung [17]. Auf Grund dieses Sachverhaltes hat das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) mit einer öffentlichen Bekanntmachung im Herbst 1999 den Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“ initiiert. Innerhalb des Förderschwerpunkts sollten die Grundlagen für wissenschaftlich fundierte, rechtlich belastbare und praktikable Methoden zur Durchführung der Sickerwasserprognose erarbeitet werden, die in eine geplante Novellierung der BBodSchV einfließen können.

1.2 Zielsetzungen und Arbeitsschritte

Basierend auf der Problemstellung und Ausgangssituation haben sich für die Arbeit Zielsetzungen ergeben, die von

- der anwendungsorientierten Verfahrensentwicklung über
- die mathematische Beschreibung der Stofffreisetzung bis hin zur
- Weiter- und Neuentwicklung analytischer Methoden

reichen.

Die einzelnen Ziele und die ihrer Erreichung notwendigen Arbeitsschritte sind im Folgenden näher dargestellt. Ferner werden Verweise auf die jeweiligen Kapitel in der Arbeit gegeben (Stand des Wissens, Materialien und Methoden, Ergebnisse und Diskussion).

I. Entwicklung eines Säulenelutionsverfahrens

Die BBodSchV sieht als Untersuchungsverfahren zur Bewertung von Boden- und Abfallmaterialien für anorganische Stoffe bislang keine Säulenelutionsversuche vor. Ein Hauptziel der Arbeit bestand deshalb darin, ein Säulenelutionsverfahren zur Quantifizierung der Stofffreisetzung anorganischer Komponenten aus granulären Abfallmaterialien zu entwickeln, das realitätsnah und einfach handhabbar ist sowie reproduzierbare Ergebnisse liefert. Bislang liegen kaum systematische Untersuchungen zur Stofffreisetzung anorganischer Komponenten vor, die auf Säulenelutionsversuchen basieren.

1. Bei der Verfahrensentwicklung war es daher erforderlich, wesentliche **Einflussfaktoren der Stofffreisetzung** zu berücksichtigen (Variation von Temperatur, Ionenstärke und Fließgeschwindigkeit bei der Elution). Die detaillierte Untersuchung der physikalisch-chemischen Einflussfaktoren der Stofffreisetzung war notwendig, um die wissenschaftlichen Grundlagen für ein Verfahren zu erarbeiten, das in eine Norm eingehen und das in einer Novellierung der BBodSchV verankert werden kann, und um die Praktikabilität des Verfahrens im Hinblick auf seine Kosten und die Versuchsdauer zu gewährleisten.

Stand des Wissens:	Kapitel 2.4, 2.6.1 und 2.6.3
Materialien und Methoden:	Kapitel 3.3.1 bis 3.3.4
Ergebnisse und Diskussion:	Kapitel 4.2.1 und 4.2.2.1 bis 4.2.2.5

2. Bei der Verfahrensentwicklung war es ferner notwendig, die **natürliche Variabilität von Niederschlagsereignissen** zu berücksichtigen und modellhaft durch Fließunterbrechungen und Wechsel der Fließgeschwindigkeit in Säulenelutionsversuchen experimentell zu simulieren. Ziel war es, den Zusammenhang zwischen der Variabilität von Regenereignissen und der Freisetzung anorganischer Schadstoffe aus Lockermaterialien zu untersuchen. Die Mehrzahl der Säulenelutionsversuche wird bislang bei konstanter Fließgeschwindigkeit durchgeführt. Gerade der experimentell simulierte Wechsel von Phasen der Stagnation von Porenwasser bei ausbleibenden Niederschlägen und der Schadstoffauswaschung bei erneutem Niederschlag war erforderlich, um auch solche Prozesse zu erfassen, die bei Versuchen mit konstanten Fließgeschwindigkeiten bislang nicht berücksichtigt werden.

Stand des Wissens:	Kapitel 2.4, 2.6.1 und 2.6.3
Materialien und Methoden:	Kapitel 3.3.1 bis 3.3.4
Ergebnisse und Diskussion:	Kapitel 4.2.2.6 und 4.2.2.7

3. Im Hinblick auf eine Standardisierung des entwickelten Säulenelutionsverfahrens war es erforderlich, die bei diesen Versuchen erzielten Ergebnisse mit denen zu vergleichen, die beim **Einsatz etablierter und gesetzlich verankerter Elutionsverfahren** – etwa Schüttelversuche nach DIN 38414-4 oder (modifizierter) Bodensättigungsextrakt nach BBodSchV – gewonnen wurden. Zur Beurteilung, inwieweit Säulenelutionsversuche im Laboratoriumsmaßstab die unter realen Ablagerungsbedingungen beobachtete Stofffreisetzung widerspiegeln, waren die Ergebnisse aus den Säulenelutionsversuchen mit den **Ergebnissen aus Großlysimeterversuchen** zu vergleichen. Bei der Bewertung der unterschiedlichen Elutionsverfahren war neben der Quantifizierung der Stofffreisetzung auch ihre praktische Umsetzbarkeit und Realitätsnähe zu berücksichtigen.

Stand des Wissens:	Kapitel 2.6
Materialien und Methoden:	Kapitel 3.4
Ergebnisse und Diskussion:	Kapitel 4.2.3, 4.4 und 4.6

4. Aus den gewonnenen Ergebnissen war ein **Konzept** abzuleiten, das zukünftig den Untersuchungen zur Quantifizierung der Freisetzung anorganischer Komponenten aus granulären Materialien und der Beurteilung ihrer Verwertbarkeit zu Grunde gelegt werden kann.

Stand des Wissens:	Kapitel 2.2 und 2.6
Ergebnisse und Diskussion:	Kapitel 4.6.3 und Anhang K

II. Modellbeschreibung der Stofffreisetzung

1. Bei Schüttelversuchen bei kleinen Lösemittel/Feststoff-Verhältnissen (L/S -Verhältnis, von Englisch: *liquid/solid ratio*) stehen oft nur geringe Eluatmengen für die anschließende Analytik zur Verfügung. Aus diesem Grund war es ein weiteres Ziel der Arbeit, für **Schüttelversuche** einen **mathematischen Ansatz** abzuleiten, um die **Verfügbarkeit von anorganischen Komponenten** in Abhängigkeit vom L/S -Verhältnis abschätzen zu können.

Stand des Wissens:	Kapitel 2.6.1, 2.6.2, 2.7.1 und 2.7.3
Materialien und Methoden:	Kapitel 3.4.1 und 3.7.2
Ergebnisse und Diskussion:	Kapitel 4.5.1, 4.6.1 und 4.6.2

2. Die Abschätzung der Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser muss rechtlich belastbar sein. Die verlässliche Bestimmung der Schadstoff-Quellstärke von Lockermaterialien ist dabei von zentraler Bedeutung und Ausgangspunkt für eine anschließende Transportmodellierung. Aus diesem Grund war es notwendig, die **zeitlich veränderliche Stofffreisetzung mit Hilfe mathematischer Funktionen zu beschreiben**, um diese dann in Programmen zur Modellierung des Stofftransports zu verwenden. Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand deshalb darin, für **Säulenelutionsversuche** einen funktionalen Zusammenhang zwischen dem kumulativen L_{ku}/S -Verhältnis bzw. dem Verhältnis von Elutionsdauer und Kontaktzeit (t_{el}/τ) und der Konzentration einzelner Komponenten in der wässrigen Phase zu ermitteln.

Stand des Wissens:	Kapitel 2.6.1, 2.6.3, 2.7.1 und 2.7.3
Materialien und Methoden:	Kapitel 3.3 und 3.7.1
Ergebnisse und Diskussion:	Kapitel 4.5.2, 4.6.1 und 4.6.2

III. Weiter- und Neuentwicklung leistungsfähiger analytischer Methoden

Während der Entwicklung des Säulenelutionsverfahrens haben sich wichtige weiterführende Fragestellungen und Zielsetzungen ergeben, die nur durch die Anwendung sowie die Weiter- und Neuentwicklung leistungsstarker Analysenmethoden untersucht werden konnten:

1. Zum besseren **Verständnis des Verhaltens der Festphase bei der Säulenelution** (Stabilität, Umwandlung und Auflösung) war es notwendig, die **Partikelfreisetzung zu Beginn der Säulenelution sowie nach Fließunterbrechungen** näher zu untersuchen. Dabei war insbesondere zu ermitteln, inwiefern die Dauer von Stagnationsphasen während der Säulenelution die Partikelneubildung und die anschließende Partikelfreisetzung beeinflusst. Zu diesem Zweck wurde ein Nanopartikel-Analysator auf Basis der Laser-induzierten Breakdown Detektion (NPA/LIBD) erstmals derart eingesetzt, dass die Partikelfreisetzung aus Laborsäulen *on-line* – und damit möglichst artefaktfrei – detektiert werden konnte.

Stand des Wissens:	Kapitel 2.8.3
Materialien und Methoden:	Kapitel 3.3.5
Ergebnisse und Diskussion:	Kapitel 4.3

2. Bei den Säulenelutionsversuchen konnten in den Eluaten Chromkonzentrationen von bis zu 500 $\mu\text{g/L}$ nachgewiesen werden – trotz geringer Chromgehalte in den untersuchten Feststoffen. Theoretischen Berechnungen zufolge war davon auszugehen, dass es sich beim freigesetzten Chrom um toxikologisch relevantes Chrom mit der Oxidationszahl + 6 (Cr(VI))

handelt. Im ungünstigsten Fall (keine Reduktion, keine Sorption) kann die Quellstärke-Konzentration der Konzentration im Grundwasser entsprechen. Aus diesem Grund war es erforderlich, neben den geochemischen Modellrechnungen auch experimentell zu bestimmen, in welcher **Bindungsform (Speziierung)** das freigesetzte **Chrom im Eluat** vorliegt. Zum besseren Verständnis der Freisetzung des Chroms war es ferner notwendig, die **Bindungsform des Chroms im Feststoff** detailliert zu untersuchen.

Die Speziierung des Chroms in den Eluaten erforderte die Entwicklung eines leistungsfähigen Analysenverfahrens. Zu diesem Zweck wurde die Kopplung von Ionenchromatographie und optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) gewählt. Zur methodisch unabhängigen Validierung dieser Ergebnisse wurde die Röntgenabsorptionsspektroskopie (*X-Ray Absorption Spectroscopy*, XAS) eingesetzt; dabei war eine neue Methode zu entwickeln, um die Bindungsform des Chroms in wässrigen Lösungen bei geringen Konzentrationen untersuchen zu können. Der Einsatz der XAS war auch notwendig, um Chrom in den untersuchten Feststoffen möglichst artefaktfrei zu speziiieren.

Stand des Wissens:	Kapitel 2.5, 2.7.2, 2.8.1 und 2.8.2
Materialien und Methoden:	Kapitel 3.6
Ergebnisse und Diskussion:	Kapitel 4.7

*Wer ernsthaft die Wahrheit der Dinge ergründen will,
darf sich keiner einzelnen Wissenschaft verschreiben;
denn alle Teile der Wissenschaft
stehen im Verbund wechselseitiger Abhängigkeit.*

René Descartes

2 Stand des Wissens

2.1 Hydrogeologischer Rahmen

Wasser ist auf Grund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften, insbesondere auf Grund der Dipolnatur seiner Moleküle, ein geeignetes Löse- und Transportmedium für viele Schadstoffe [18]. Unter „Schadstoffen“ versteht man allgemein *„natürliche und synthetische Stoffe, die das Potenzial haben, direkte und indirekte schädigende Wirkungen auf Menschen, Tiere, Pflanzen, Ökosysteme oder Sachgüter auszuüben“* [19]. Emittierte Schadstoffe werden über die Luft, durch das Wasser und auch im Boden verbreitet [20]. Das Verständnis des Wasserkreislaufs spielt deshalb neben den physikalisch-chemischen Prozessen bei der Gefährdungsabschätzung des Schutzgutes Grundwasser eine zentrale Rolle.

Das in den Untergrund infiltrierende Wasser – im Allgemeinen Niederschlagswasser – bewegt sich vor dem Erreichen der Grundwasseroberfläche als Sickerwasser in der Zone zwischen Erdoberfläche und Grundwasseroberfläche (wasserungesättigte Bodenzone, Sickerraum) zunächst durch Überwiegen der Schwerkraft abwärts [18]. Beim Kontakt des Sickerwassers mit der Bodenluft und der Bodenmatrix finden bereits physikalisch-chemische und biologische Prozesse statt, die die spätere Beschaffenheit des Grundwassers wesentlich beeinflussen. Das Sickerwasser tritt schließlich in die wassergesättigte Zone über, in der es als Grundwasser die Hohlräume der Lithosphäre zusammenhängend ausfüllt und in seiner Bewegungsmöglichkeit ausschließlich von der Schwerkraft bestimmt wird (DIN 4049-3) [21]. Als relevante physikalisch-chemische und biologische Prozesse in der wasserungesättigten und wassergesättigten Zone sind zu nennen [18]:

- Lösung, Komplexierung, Hydrolyse und Ausfällung,
- Sorption und Ionenaustausch,
- Advektion, Dispersion und Diffusion,
- Oxidation und Reduktion sowie
- mikrobielle Stoffumsetzungen bis hin zur Mineralisation organischer Stoffe.

Detaillierte Darstellungen der aufgeführten Prozesse finden sich zum Beispiel in APPELO UND POSTMA [22], in MATTHESS [18] sowie in STUMM UND MORGAN [23]. Im Zusammenhang mit der Freisetzung anorganischer Komponenten aus Feststoffen werden in dieser Arbeit die Prozesse noch näher beschrieben und diskutiert (siehe 2.4). Eine wichtige Rolle spielen die Verweildauer des Sickerwassers in der wasserungesättigten Zone und die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers in der wassergesättigten Zone, da sie die Kontaktzeit zwischen der Wasserphase, der Gasphase und der festen Phase und damit die Einstellung chemischer Gleichgewichte beeinflussen [18]. Die für Lösungs- und Transportvorgänge wichtige Sickergeschwindigkeit liegt im humiden Klimabereich größenordnungsmäßig bei 1 m/a. Somit kann

es zu langen Aufenthaltszeiten (> 1 Jahr) des Sickerwassers in der wasserungesättigten Zone kommen; die Kontaktzeiten mit der Matrix und der Luft sind entsprechend lang [18]. Die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers hängt sehr stark von der Beschaffenheit des Grundwasserleiters ab und kann von einigen wenigen m/d (Poren-Grundwasserleiter) bis mehreren km/d (Karst- und Kluft-Grundwasserleiter) reichen [18].

Zur Beschreibung der Wasserbewegung in der gesättigten Zone kann die (fiktive) Filtergeschwindigkeit v_f (in m/s) herangezogen werden [24]. Sie ergibt sich als Quotient des Volumenstroms bzw. Durchflusses Q (in m^3/s) und der durchflossenen Querschnittsfläche A (in m^2) nach Gleichung (2.1) (DIN 4049-3 [21]):

$$v_f = \frac{Q}{A} \quad (2.1)$$

Nach dem DARCY-Gesetz hängt die v_f vom hydraulischen Gradienten I (dimensionslos) ab, wobei der Proportionalitätsfaktor der Durchlässigkeitsbeiwert k_f (in m/s) ist:

$$v_f = k_f \cdot I \quad (2.2)$$

Typische Werte für den Durchlässigkeitsbeiwert k_f in Lockergesteinen liegen zwischen 100 m/s und 10^{-2} m/s in reinem Kies (sehr stark durchlässig), $< 10^{-8}$ m/s in Ton (sehr schwach durchlässig); in Schluff sind Werte zwischen 10^{-6} m/s und 10^{-9} m/s typisch [24-26].

Die Ausbreitung von Schadstoffen in wassergesättigten porösen Medien – wie sie bei Böden vorliegen – kann mit Hilfe der Transportgleichung (2.3) beschrieben werden. Als Transportmechanismen werden die hydrodynamische Dispersion (Diffusion und mechanische Dispersion), Advektion, Sorption sowie chemische und biologische Reaktionen berücksichtigt. Für wassergesättigte Porenwasserleiter gilt für die zeitliche Konzentrationsänderung eines Stoffs i an einem Punkt z entlang eines Transportwegs folgender Zusammenhang (eindimensionaler Fall, Annahme lineare Sorptionsisotherme und Reaktionen erster und nullter Ordnung) [18, 22, 27-31]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \underbrace{-v_a \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z}}_{\text{Advektion}} + \underbrace{D \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}}_{\text{Dispersion, Diffusion}} - \underbrace{\frac{\rho_p}{n} \cdot \frac{\partial X_i}{\partial t}}_{\text{Sorption}} \pm \underbrace{k_1 \cdot c_i \pm k_0}_{\text{Reaktion}} \quad (2.3)$$

mit

$$X_i = K_{\text{lin}} \cdot c_i \quad (2.4)$$

Dabei sind:

- c_i Molare Konzentration des Stoffs i im Wasser in mol/L
- v_a Abstandsgeschwindigkeit in m/s
- D Dispersionskoeffizient (mechanische Dispersion und Diffusion) in m^2/s
- ρ_p Dichte des durchströmten porösen Mediums in kg/L
- n Porosität (dimensionslos)
- X_i Am Feststoff sorbierter Anteil des Stoffs i in mol/kg
- k_1, k_0 Reaktionskonstante erster Ordnung in 1/s, Reaktionskonstante nullter Ordnung in $\text{kg}/(\text{L} \cdot \text{s})$
(negativ bei Degradation bzw. Abbau, positiv bei Stofffreisetzung)
- K_{lin} Linearer Sorptionskoeffizient in L/kg

Einsetzen von (2.4) in (2.3) und Umstellen der Gleichung ergibt:

$$\left(1 + \frac{\rho_p \cdot K_{\text{lin}}}{n}\right) \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} = -v_a \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} + D \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \pm k_1 \cdot c_i \pm k_0 \quad (2.5)$$

Der Term $1 + (\rho_p \cdot K_{\text{lin}}/n)$ wird oft als dimensionsloser Retardationsfaktor R_d ausgedrückt; er gibt an, wie stark der Stoff i mit der Festphase wechselwirkt und dabei zurückgehalten wird [18, 27, 31].

2.2 Rechtliche Grundlagen

2.2.1 Einführende Bemerkungen

Der rechtliche Rahmen, der dieser Arbeit zu Grunde liegt, sowie die fundamentalen Probleme der Abfallwirtschaft und des Bodenschutzes wurden bereits in der Einleitung kurz angerissen. Sie sollen hier vertieft werden.

Folgende aktuelle Aspekte sind besonders hervorzuheben:

- Die abfallrechtliche Situation bezüglich der Deponierung von Siedlungsabfällen (Hausmüll) hat sich zum 1. Juni 2005 dahin gehend verändert, dass Hausmüll auf Grund seines Gehaltes an organischer Substanz vor einer Deponierung (thermisch) behandelt werden muss. Das in dieser Arbeit untersuchte Referenzmaterial (RM) Hausmüllverbrennungsasche (HMVA) der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) stellt damit einen typischen Vertreter für Materialien dar, die in Zukunft von besonderer abfallwirtschaftlicher Relevanz sein werden.
- Es hat sich im Rahmen des Förderschwerpunkts „Sickerwasserprognose“ gezeigt, dass die Säulenelutionstests, die in dieser Arbeit entwickelt und eingesetzt worden sind, aussagekräftige und reproduzierbare Ergebnisse zur Quantifizierung der Freisetzung anorganischer Stoffe aus Abfallmaterialien liefern. Säulenelutionstests stellen daher ein geeignetes Instrument zur Sickerwasserprognose nach § 4 III BBodSchV dar, das eine Bewertung der von Verdachtsflächen oder altlastverdächtigen Flächen ausgehenden Gefahren für das Grundwasser erlaubt. Eine entsprechende Norm zur Säulenelution ist seit Anfang 2009 verfügbar (DIN 19528) [32].
- Die Anwendung von Säulenelutionstests ist in Verordnungs-Entwürfen bereits vorgesehen, zum Beispiel im Entwurf zur Verordnung über den Einbau von mineralischen Ersatzbaustoffen in technischen Bauwerken (Ersatzbaustoffverordnung – ErsatzbaustoffV) [33]. Derzeit wird eine Bundesverwertungsverordnung erarbeitet [34]; diese soll die Anforderungen an die ordnungsgemäße und schadlose Verwertung mineralischer Abfälle regeln, zu denen neben dem bereits erwähnten RM HMVA auch das in dieser Arbeit untersuchte RM Bauschutt (BS) zählt. Eine Materialuntersuchung und -bewertung unter Zuhilfenahme von Säulenelutionsverfahren ist in diesem Zusammenhang ebenfalls denkbar.

2.2.2 Abfallrecht

In Deutschland fallen jährlich mehrere hundert Millionen Tonnen Abfallmaterialien an [3]. Es ist angesichts dieser Abfallmengen erforderlich, dass der Gesetzgeber abfallwirtschaftliche Gesetze und Verordnungen erlässt, um die mit den Abfallmaterialien verbundenen ökologischen, ökonomischen und gesellschaftspolitischen Probleme zu minimieren. Einige für diese Arbeit wichtige Gesetze, Verordnungen und Verwaltungsvorschriften werden hier kurz

beschrieben; eine ausführliche Einführung in das Abfallrecht findet sich in VERSTEYL [35] und NÖTHE [36].

2.2.2.1 Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG)

Zweck des KrW-/AbfG [4] ist die „*Förderung der Kreislaufwirtschaft zur Schonung der natürlichen Ressourcen und die Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen*“ (§ 1 KrW-/AbfG). Im KrW-/AbfG wird der Abfallbegriff definiert. Abfälle sind nach § 3 I 1 KrW-/AbfG „*alle beweglichen Sachen, [...] deren sich ihr Besitzer entledigt, entledigen will oder entledigen muss*“. Es wird klar, dass damit verschiedene Tatbestände eine Abfalleigenschaft begründen können, wobei der subjektive Abfallbegriff („*entledigt, entledigen will*“) vom objektiven Abfallbegriff („*entledigen muss*“) unterschieden werden kann. Das KrW-/AbfG regelt die Grundsätze der Kreislaufwirtschaft. Neben der Abfallvermeidung als zentraler Priorität spielen die Abfallmengenverringerung und die Abfallverwertung eine bedeutende Rolle im KrW-/AbfG: Abfälle sind „*in erster Linie zu vermeiden, insbesondere durch die Verminderung ihrer Menge und Schädlichkeit, in zweiter Linie stofflich zu verwerten oder zur Gewinnung von Energie zu nutzen (energetische Verwertung)*“ (§ 4 I KrW-/AbfG). Der § 5 II 1 unternimmt noch eine weitere Abstufung, wonach die „*Verwertung von Abfällen Vorrang vor deren Beseitigung*“ hat. Die Verwertung kann sowohl stofflich als auch energetisch erfolgen (§§ 4 III und 4 IV KrW-/AbfG).

Bei der Abfallverwertung und -beseitigung ist insbesondere die damit verbundene Gefährdung verschiedener Schutzgüter (zum Beispiel Grundwasser oder Boden) zu berücksichtigen. In § 10 IV Nr. 3 wird explizit aufgeführt, dass eine Beeinträchtigung des Allgemeinwohls durch eine schädliche Beeinflussung von Gewässer und Boden bei der Abfallbeseitigung zu vermeiden ist. Die enge Verzahnung abfallrechtlicher und umweltrechtlicher Bestimmungen wird hier besonders deutlich.

2.2.2.2 Abfallablagerungsverordnung (AbfAbIV) und TA Siedlungsabfall (TASi)

Seit dem 1. Juni 2005 dürfen Siedlungsabfälle und Abfälle, die wie Siedlungsabfälle entsorgt werden können, nicht mehr ohne Vorbehandlung abgelagert werden. Gesetzliche Grundlagen sind die AbfAbIV [6] (insbesondere § 6) und die Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen (TA Siedlungsabfall, TASi) [37]. Der Hauptgrund für die Vorbehandlung dieser Abfallmaterialien ist die darin enthaltene organische Substanz. Diese kann bei einer Abfall-Deponierung ohne (thermische oder biologische) Vorbehandlung zu unerwünschten Sekundärreaktionen im Deponiekörper führen (zum Beispiel zur Bildung von Deponiegasen); ferner kann die organische Substanz Schwermetalle komplexieren, zu deren Mobilisierung beitragen und folglich zu einer Gefährdung des Grundwassers führen.

Die Ablagerung der oben aufgeführten Abfälle auf Deponien und deren Behandlung zum Zweck der Einhaltung der Deponiezuordnungskriterien wird durch die AbfAbIV geregelt (§ 1 AbfAbIV). Nach § 3 I AbfAbIV dürfen Siedlungsabfälle „*nur auf Deponien oder Deponieabschnitten abgelagert werden, die die Anforderungen für die Deponieklasse I oder II einhalten*.“ Die Anforderungen bzw. Zuordnungskriterien für die Ablagerung der Abfallmaterialien sind in Anhang I der AbfAbIV sowie in der TASi (Anhang B) aufgeführt. Die TASi konkretisiert die Anforderungen an die Abfallverwertung und -entsorgung nach dem Stand der Technik. Neben den Zuordnungskriterien enthält die TASi auch methodische Angaben zur Abfalluntersuchung, zum Beispiel zur Gewinnung eines Eluats nach DIN 38414,

Teil 4 (S4) [16]. Neben methodischen Angaben und begrifflichen Definitionen formuliert die TAsi die Grundsätze und Ziele der Abfallwirtschaft deutlich (Nummer 1):

- möglichst vollständige Verwertung nicht vermiedener Abfälle,
- möglichst geringer Schadstoffgehalt der Abfälle,
- Sicherstellung der umweltverträglichen Behandlung und Ablagerung der nicht verwertbaren Abfälle.

Abfälle dürfen nur dann deponiert werden, wenn sie nicht verwertet werden können und die Zuordnungskriterien eingehalten werden (Nummer 4.2.1). Detaillierte rechtliche Angaben zum Betrieb einer Deponie finden sich in der Deponieverordnung (DepV) [38].

2.2.3 Bodenschutz-Recht

2.2.3.1 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG)

Bei der Verwertung von Abfallmaterialien ist die Situation denkbar, dass diese in Bau-maßnahmen (Straßenbau, Lärmschutzwälle) eingesetzt werden. Dabei kommt es zum Kontakt der Abfallmaterialien mit dem Umwelt-Kompartiment „Boden“. Dies bedarf einer rechtlichen Regelung, da hier eine potenziell schädliche Bodenveränderung vorliegt. Ein entsprechendes Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz, BBodSchG) [7] trat erst am 1. März 1999 in Kraft – bereits 1991 hatte das Bundesland Baden-Württemberg ein Bodenschutz-Gesetz erarbeitet [39]. VERSTEYL [35] macht darauf aufmerksam, dass die Notwendigkeit eines BBodSchG lange Zeit in Frage gestellt wurde angesichts einer Vielzahl von bodenschutzrechtlichen Regelungen in anderen Gesetzen, etwa im Bundes-Immissionsschutzgesetz (§§ 1, 3 II BImSchG) [40] oder in § 10 IV KrW-/AbfG.

Der Schutz des Bodens ist aus dem Grundgesetz (Art. 20a GG) [41] ableitbar, in dem der Staat *„auch in Verantwortung für die künftigen Generationen die natürlichen Lebensgrundlagen [...] im Rahmen der verfassungsmäßigen Ordnung durch die Gesetzgebung“* schützt. Das BBodSchG hat neben diesem vorsorgeorientierten Zweck auch die Gefahrenabwehr zum Ziel. Wo schädliche Bodenveränderungen bereits vorliegen, sind nach dem BBodSchG Sanierungsmaßnahmen durchzuführen: *„Zweck dieses Gesetzes ist es, nachhaltig die Funktionen des Bodens zu sichern oder wiederherzustellen. Hierzu sind schädliche Bodenveränderungen abzuwehren, der Boden und Altlasten sowie hierdurch verursachte Gewässerverunreinigungen zu sanieren und Vorsorge gegen nachteilige Einwirkungen auf den Boden zu treffen.“* (§ 1 BBodSchG).

Der enge Zusammenhang zwischen Bodenschutz und Grundwasserschutz wird in § 2 II BBodSchG formuliert; die Relevanz des Umwelt-Kompartiments „Boden“ für den Wasserkreislauf und die unterschiedlichen Stoffkreisläufe wird dabei besonders betont. Es ist in diesem Zusammenhang einleuchtend, dass das oben erwähnte Auf- oder Einbringen von Materialien auf oder in den Boden geregelt wird, was die Einhaltung definierter Schadstoffgehalte und Prüfwerte sowie Instrumente zur Untersuchung dieser Materialien erfordert (§ 6 BBodSchG). Das BBodSchG gibt den rechtlichen Rahmen für nähere Vorschriften vor, die insbesondere einzuhaltende Werte und Anforderungen an die Materialien beinhalten sowie Instrumente zur Gefährdungsabschätzung und Untersuchungsanordnungen konkretisieren (§§ 8 bis 10 BBodSchG). Die wichtigste Verordnung in diesem Zusammenhang ist die Bundes-Bodenschutz-Verordnung (BBodSchV).

2.2.3.2 Bundes-Bodenschutz-Verordnung (BBodSchV)

Die BBodSchV konkretisiert den gesetzlichen Rahmen des BBodSchG.

Die Verordnung regelt

- die Untersuchung und Bewertung von Verdachtsflächen, altlastverdächtigen Flächen, schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten,
- die Anforderungen an die Probennahme, Analytik und Qualitätssicherung,
- die Anforderungen an die Gefahrenabwehr durch verschiedene Maßnahmen,
- ergänzende Anforderungen an Sanierungsuntersuchungen und Sanierungspläne bei bestimmten Altlasten,
- Anforderungen zur Vorsorge gegen das Entstehen schädlicher Bodenveränderungen einschließlich der Anforderungen an das Auf- und Einbringen von Materialien auf oder in den Boden,
- die Festlegung von Prüf- und Maßnahmenwerten sowie von Vorsorgewerten.

Insbesondere definiert die Verordnung den Begriff „Sickerwasserprognose“:

Unter einer Sickerwasserprognose versteht man die *„Abschätzung der von einer Verdachtsfläche, altlastverdächtigen Fläche, schädlichen Bodenveränderung oder Altlast ausgehenden oder in überschaubarer Zukunft zu erwartenden Schadstoffeinträge über das Sickerwasser in das Grundwasser, unter Berücksichtigung von Konzentrationen und Frachten und bezogen auf den Übergangsbereich von der ungesättigten zur wassergesättigten Zone.“* (§ 2 BBodSchV). Eine Sickerwasserprognose ist nach § 4 III BBodSchV zu erstellen, um zu bewerten, ob von Verdachtsflächen oder altlastverdächtigen Flächen Gefahren für das Grundwasser ausgehen. Bei der Bewertung ist zu beurteilen, inwieweit zu erwarten ist, dass die Schadstoffkonzentration im Sickerwasser den Prüfwert am Ort der Beurteilung überschreitet. Ort der Beurteilung ist der Bereich des Übergangs von der wasserungesättigten in die wassergesättigte Zone (siehe 1.1). In § 12 werden die Anforderungen an das Aufbringen und Einbringen von Materialien auf oder in den Boden dargelegt. Die einzusetzenden Untersuchungsmethoden (zum Beispiel instrumentell-analytische Vorgaben, DIN-Normen und Verfahren) sowie die einzuhaltenden Prüfwerte für verschiedene Wirkungspfade sind im Anhang der BBodSchV aufgeführt.

2.2.4 Bewertung von Metallen und Metalloiden nach BBodSchV

Zur Bewertung der von metall- oder metalloidgehaltigen Feststoffen (Böden oder Abfallstoffe) ausgehenden potenziellen Grundwassergefährdung werden häufig Gesamtgehalte im Feststoff betrachtet. Entscheidend sind aber die mobilen Anteile der Metalle oder Metalloide (im Folgenden als Metall(oid)e bezeichnet). Die Mobilisierung der Metall(oid)e ist dabei wesentlich von den physikalisch-chemischen Milieubedingungen abhängig.

In Tabelle 2.1 sind die Prüfwerte zur Beurteilung des Pfades Boden-Grundwasser nach BBodSchV für einige Metall(oid)e aufgeführt.

Unter einem „Prüfwert“ versteht man einen Wert, bei dessen Überschreiten eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt (nach § 8 I 1 BBodSchG [7]). Es fällt auf, dass für Chrom die Bindungsform (Speziierung) berücksichtigt wird; der Prüfwert für die Konzentration des toxikologisch relevanten sechswertigen Chroms (siehe 2.5.4) liegt fast eine Größenordnung unter dem Prüfwert für die Gesamtkonzentration an Chrom in der wässrigen Probe.

Tabelle 2.1: Prüfwerte zur Beurteilung des Pfades Boden-Grundwasser (nach BBodSchV [12]).

Element	Prüfwert in µg/L
As	10
Cd	5
Cr (gesamt)	50
Cr(VI)	8
Cu	50
Ni	50
Pb	25
Sb	10
Zn	500

2.3 Abfallmaterialien

Im Folgenden werden kurz die allgemeinen Eigenschaften und Verwertungsmöglichkeiten der Abfallmaterialien dargestellt, die exemplarisch in dieser Arbeit untersucht wurden.

2.3.1 Bauschutt

2.3.1.1 Definition und Quellen

Nach der TA Siedlungsabfall (TASi) [37] versteht man unter „Bauschutt“ „*mineralische Stoffe aus Bautätigkeiten, auch mit geringfügigen Fremdanteilen*“.

Das Aufkommen in Deutschland von Bauschutt (inklusive Bodenaushub, Straßenaufbruch und Baustellenabfällen) betrug im Jahr 2000 ungefähr 260 Millionen Tonnen [3]. Bauschutt fällt bei Baumaßnahmen im Hochbau (zum Beispiel Wohnungsbau, gewerblicher Bau, Industriebau) und Tiefbau an [42].

2.3.1.2 Zusammensetzung und Eigenschaften

Eine generelle Aussage über die Zusammensetzung von Bauschutt lässt sich nur schwer treffen, da sich Angaben jeweils nur auf ein Gebäude eines bestimmten Alters, einer bestimmten Größe und einer bestimmten Nutzungsart beziehen können. In einem Bauwerk bilden die Baustoffe untereinander häufig feste Verbindungen, weshalb beim Abbruch der Bauschutt oft als Konglomerat anfällt [43]. Zur Steigerung der Verwendungs- und Verwertungsrate ist daher beim Abbruchprozess darauf zu achten, Materialgemische aus unterschiedlichen Bestandteilen möglichst zu vermeiden [42].

Im Allgemeinen besteht Bauschutt aus folgenden Komponenten: Holz, Papier, Nichteisen-Metalle, Eisen-Metalle, Kunststoffe, Farben, Klebstoffe, Glas, Ziegel, Fliesen, Kunst- und Natursteine, Gips, Mörtel, Sand, Pech, Teer und Beton (mit und ohne Bewehrungsstahl). Dabei umfassen Steine, Mörtel und Beton mengenmäßig den größten Anteil [42, 44].

In den im Zement vorhandenen hydraulischen Bindemitteln sind Calcium-Silikat-Hydrate, Calcium-Aluminat-Hydrate und Aluminium-Silikat-Hydrate wichtige Bestandteile, da sie für die Zementhärtung verantwortlich sind. In Anlehnung an die in der Zementchemie üblichen Abkürzungen werden die Calcium-Aluminium-Silikat-Hydrate im Folgenden als CASH-Phasen bezeichnet; Beispiele sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Die CASH-Phasen entstehen

durch die Hydratisierung der jeweiligen Oxide. Die Stabilität der CASH-Phasen spielt bei der Auslaugung von zementgebundenen Werkstoffen eine wichtige Rolle – die damit verbundenen Prozesse sind äußerst komplex. An dieser Stelle sei auf weiterführende Literatur verwiesen [45-47]; die für diese Arbeit wichtigen Aspekte werden in der Diskussion vertieft. Bedingt durch den hohen Gehalt an Calciumoxid ergeben sich bei der Auslaugung von Bauschutt mit Wasser meist stark alkalische pH-Werte im Bereich von 12 bis 13 [1].

Tabelle 2.2: Zusammensetzung einiger Calcium-Aluminium-Silikat-Hydrate (CASH-Phasen). ¹⁾In der Zementchemie übliche Abkürzungen: C \equiv CaO, S \equiv SiO₂, H \equiv H₂O, A \equiv Al₂O₃, s \equiv SO₃ (nach [45, 48]).

Name	Summenformel	Abkürzung ¹⁾
Tricalciumsilikat(Alit)-Hydrat	3 CaO · SiO ₂ · 2 H ₂ O	C ₃ SH ₂
Hillebrandit	2 CaO · SiO ₂ · H ₂ O	C ₂ SH
1,1 nm Tobermorit	5 CaO · 6 SiO ₂ · 5 H ₂ O	C ₅ S ₆ H ₅
Gehlenit-Hydrat	2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · 8 H ₂ O	C ₂ ASH ₈
Trisulfat (Ettringit)	3 CaO · Al ₂ O ₃ · 3 CaSO ₄ · 32 H ₂ O	C ₃ A(Cs) ₃ H ₃₂

Schadstoffe können auf unterschiedliche Weise in den Bauschutt gelangen. Als Quellen sind zu nennen [49]:

- geogen bedingte Schadstoffgehalte in Baustoffen (zum Beispiel Chrom in Zement),
- schwermetallhaltige Anstrichmittel (Farben),
- chlorphenolhaltige Holzschutzmittel,
- Einwirken schadstoffhaltiger Feststoffe, Flüssigkeiten und Gase (z. B. Fußböden in Chemikalienlagern, Rohrleitungen, Quecksilber in Chlor-Alkali-Elektrolyse-Anlagen, Schwermetalle und PAK bei Verbrennungsanlagen),
- Zuschlagstoffe in Beton, etwa Naphthalinsulfonate.

2.3.1.3 Verwendung, Verwertung und Entsorgung

Bauschutt kann auf verschiedene Arten verwendet, verwertet oder entsorgt werden (Abbildung 2.1) [43]. Das Ausmaß und die Möglichkeit der Wiederverwendung und der Wiederverwertung hängen entscheidend von der durchgeführten Abbruchtechnik (konventioneller Abbruch oder selektiver Rückbau), von der Qualität des Ausgangsmaterials und von der Aufbereitung ab [50].

Verbundwerkstoffe sind bei der Verwertung und Verwendung problematisch; ihre Aufbereitung (insbesondere Trennung) ist schwierig. Nicht zu stark verunreinigte mineralische Feinfraktionen können als Füllsand wiederverwendet werden; wiederverwertbar sind insbesondere Ziegel, Holz, Glas, Metalle und Papier. Gipshaltige Bauabfälle sind bei der Wiederverwendung und Wiederverwertung als Sekundärrohstoff kritisch einzustufen, da das Sulfat die Stabilität und Festigkeit speziell von Beton negativ beeinflusst (Sulfatreiben); auf eine entsprechende Abtrennung aus den Abbruchrestmassen ist daher zu achten [44].

Der Einsatz von nicht aufbereitetem Bauschutt als Baustoff für ein neues Bauwerk ist nicht empfehlenswert und ökologisch bedenklich: der Bauschutt würde auf diese Weise als geringwertig wiederverwertet werden (so genanntes Downcycling oder auch Primärrecycling); das verwendete Bauschutt-Material ist zudem oft unzerkleinert und stark mit sonstigem Müll und Schadstoffen verunreinigt. Die Aufbereitung von Bauschutt (Sekundärrecycling) hat zum Ziel, wieder hochwertige Baumaterialien herzustellen, etwa als Betonzuschlag oder zum Ein-

satz in Lärmschutzwällen, im Straßen- und Wegebau sowie bei der Bodenverfestigung [42, 43, 51, 52].

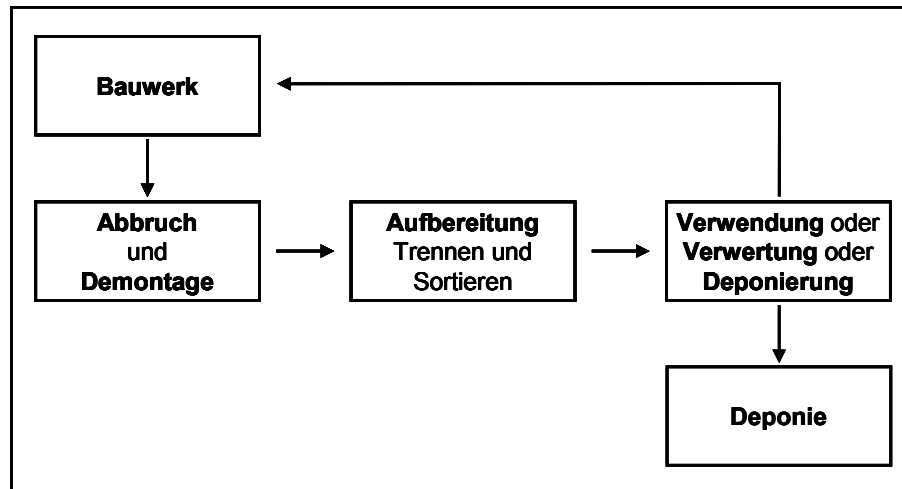


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Bauschutt-Stoffstroms.

An Deponien, die zur Bauschutt-Ablagerung dienen, sind bestimmte Anforderungen geknüpft. Es gilt – wie für Hausmüll-Deponien auch –, dass die Deponie mit der Wassergewinnung sowie dem Gewässer- und Hochwasserschutz vereinbar ist und dass Oberflächen- und Sickerwasser schadlos abgeleitet bzw. aufgefangen werden können. Bauschutt- und Bodenaushub-Deponien erfordern in der Regel keine künstliche Basisabdichtung, weshalb Standorte benötigt werden, die eine hydraulische Durchlässigkeit von $k_f \leq 10^{-7}$ m/s aufweisen [42]. Problematisch ist die Deponierung von Kunststoffen, Kabelabfällen, Installationsabfällen und organischen Abfällen. Eine Anreicherung des Sickerwassers mit Schadstoffen wäre die Folge [42]. Wenn solche Verunreinigungen vorhanden sind, wird das Material meistens (gegen eine höhere Gebühr) auf einer Hausmüll-Deponie abgelagert [43].

2.3.2 Hausmüllverbrennungsprodukte

2.3.2.1 Definition und Quellen

Nach der TASI [37] gilt für „Hausmüll“ folgende Definition: „*Abfälle hauptsächlich aus privaten Haushalten, die von den Entsorgungspflichtigen selbst oder von beauftragten Dritten in genormten, im Entsorgungsgebiet vorgeschriebenen Behältern regelmäßig gesammelt, transportiert und der weiteren Entsorgung zugeführt werden*“.

Im Jahr 2000 betrug das Aufkommen von Siedlungsabfällen in Deutschland ungefähr 50 Millionen Tonnen [3]. Hausmüll wurde bis zum Jahr 2005 auf Deponien abgelagert; mittlerweile ist die Deponierung aus abfallrechtlichen Gründen ohne eine entsprechende Vorbehandlung nicht mehr erlaubt [6]. Eine Vorbehandlung kann beispielsweise mittels thermischer Verfahren durchgeführt werden. Die entstehenden Produkte können teilweise wiederverwertet werden [53]. Bei der thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen kommen meist Rostfeuerungsöfen zum Einsatz [54]. Die dabei anfallenden Rostaschen (oft synonym als Rostschlacken, Hausmüllverbrennungsaschen oder Hausmüllverbrennungsschlacken bezeichnet) machen etwa 20 bis 30 % der Ausgangsmasse des eingebrachten Abfalls aus; sie bilden mit rund 90 % den größten Massenanteil am festen Reststoffstrom [55-57]. 2005 betrug die Kapazität zur Verbrennung von Siedlungsabfall in Deutschland etwa 16 Millionen Tonnen in 66

Müllverbrennungsanlagen [58]. Durch die Verbrennung wird eine Gewichtsreduktion auf etwa 30 % der gesamten eingegangenen Masse erreicht (Abbildung 2.2); die Volumenreduktion beträgt bis zu 90 % [59].

Die wichtigsten Prozessschritte bei der Rostfeuerung sind [5, 53, 60]: Trocknung (20 bis 100 °C), Entgasung (100 bis etwa 250 °C), Zündung (250 bis 300 °C), Vergasung, Verbrennung und Ausbrand (bis 1.200 °C), Nachverbrennung (850 °C) und Sinterung und Kühlung (113 °C). Für eine detaillierte Darstellung sei auf [5] verwiesen.

Auf diese Weise wird aus einer Tonne Hausmüll [5, 53]:

- etwa 250 bis 350 kg Schlacke (synonym oftmals auch als Asche bezeichnet),
- etwa 20 bis 50 kg Flugstaub (Filterstaub und Kesselasche),
- bis zu 50 kg Rauchgasreinigungsprodukte (Gips und HCl werden verwertet).

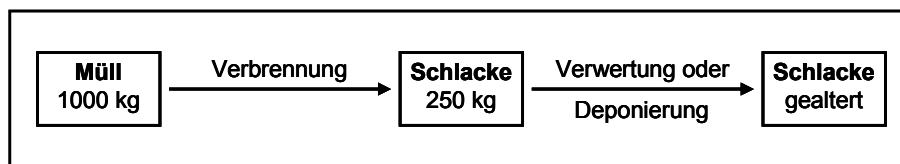


Abbildung 2.2: Thermische Verwertung von Hausmüll (nach [56]).

Die Hauptziele bei der Verbrennung von Siedlungsabfällen sind [5, 37, 53, 59, 60]:

- Zerstörung der organischen Inhalts- und Schadstoffe,
- Hygienisierung,
- Inertisierung und Stabilisierung der in der Schlacke verbleibenden lithophilen Elemente,
- Volumenverminderung,
- Verwertung des Stoffinhalts (Sekundärprodukte zur Verwertung) und
- Verwertung des Energieinhaltes (Heizwert).

Die bis 2005 praktizierte Deponierung unbehandelter Abfälle verursachte, bedingt durch die Verschiedenartigkeit der Stoffe, im Deponiekörper kaum beeinflussbare chemische, physikalische und mikrobiologische Prozesse [61]. Hier ist insbesondere auf die Bildung von für den Treibhauseffekt relevanten Deponiegasen (Methan) sowie auf die Komplexbildung und Mobilisierung anorganischer Schadstoffe durch organische Bestandteile des Deponiesickerwassers hinzuweisen. Im Hinblick auf die mit der thermischen Abfallbehandlung einhergehenden Emissionen (insbesondere Luftschadstoffe) konnten in den letzten Jahren enorme technische Verbesserungen erzielt werden. Nach dem Stand der Technik stellt die thermische Abfallbehandlung einen als praktikabel zu bewertenden Kompromiss im abfallwirtschaftlichen Spannungsfeld dar. Eine ausführliche Diskussion über das Für und Wider der Müllverbrennung kann hier aus Platzgründen nicht erfolgen (siehe hierzu [58, 61]).

2.3.2.2 Zusammensetzung und Eigenschaften

Siedlungsabfälle stellen bereits ein sehr heterogenes Gemisch aus unterschiedlichen Abfallkomponenten dar. Die aus der thermischen Abfallbehandlung resultierenden Hausmüllverbrennungsschlacken sind daher ebenfalls sehr heterogene Stoffgemische (Multikomponentenmatrix), hauptsächlich mit mineralischen Anteilen (Oxide, Carbonate), aber auch mit elementaren metallischen Komponenten (zum Beispiel Al(0) oder Fe(0)) [53, 62]. Zusammensetzung und Schadstoffpotenzial der Müllverbrennungsschlacken hängen entscheidend von der Art

des verbrannten Restmülls und den Verbrennungsbedingungen ab. In den Verbrennungsprodukten treten sehr unterschiedliche Schadstoffe auf, die einer Vielzahl von Mobilisierungs- und Immobilisierungs-Mechanismen unterliegen. Im Folgenden werden die wichtigsten Grundlagen kurz dargestellt.

Hausmüllverbrennungsschlacken können als mit Eisen durchsetzte Calcium-Aluminium-Silikate von hoher Reaktivität angesehen werden [62, 63]. Bezüglich der Hauptelementgehalte ähneln die Aschen basischen Vulkaniten, zum Beispiel Basalten [64, 65]. Im Vergleich zu den basischen Vulkaniten sind allerdings in Hausmüllverbrennungsschlacken leicht lösliche Salze, Schwermetalle und organischer Kohlenstoff stark angereichert [66]. Daraus kann ein nicht unerhebliches Risiko für die Umwelt resultieren, wenn die Hausmüllverbrennungsschlacken nicht ordnungsgemäß aufbereitet, verwendet oder deponiert werden.

Hausmüllverbrennungsschlacken setzen sich aus Aschen, Schmelzprodukten und materialspezifischen Komponenten zusammen [67]. Bezogen auf das Volumen ergibt sich eine Verteilung der Bestandteile in etwa 45 % Asche, 40 % Schmelzprodukte, 5 % Bruchglas, 5 % Metall, 2 % Organik, 2 % Keramik und 1 % Steine [63, 67]. Die Aschen sind Gemische von [67]:

- anorganischen Rückständen, die bei der Verbrennung organischen Materials (etwa Kunststoff) entstehen,
- Rußpartikeln,
- nicht brennbaren Staubpartikeln und
- feinkörnigem Abrieb von anorganischem Material (beispielsweise Keramik, Glas, Metall).

Bei den Schmelzprodukten handelt es sich allgemein um erstarrte Schmelzen mit silikatischer Zusammensetzung. Aluminium-, Eisen- und Calcium-Oxid-Gehalte variieren, sind in der Regel aber hoch. Die Schmelzprodukte der thermischen Behandlung sind größtenteils amorph, wobei jedoch auch vielfältige Auskristallisationen auftreten (Silikate und Oxide). Die silikatischen Phasen werden von Melilithen (Kristallphasen der Mischreihe Åkermanit und Gehlenit), Pyroxenen, Amphibolen und Olivinen dominiert (Tabelle 2.3). Der bei abgelagerten Proben entstehende Zement besteht aus Eisenhydroxiden und ebenfalls calciumreichen Silikat- und Aluminium-Silikat-Kristallen [67]. Die verschiedenen (Mineral-)Phasen wurden von zahlreichen Autoren identifiziert und beschrieben [62, 65, 67-73].

Tabelle 2.3: Ausgewählte in Müllverbrennungsschlacken auftretende (Mineral-)Phasen und deren Strukturformeln (nach [62, 65, 67, 72]).

Mineral	Strukturformel
„Glas“	$\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Si}_6\text{O}_{14}]$
Quarz	SiO_2
Magnetit	Fe_3O_4
Åkermanit	$\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$
Gehlenit	$\text{Ca}_2\text{Al}[(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7]$
Feldspäte	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8], \text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8], \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
Pyroxene (z. B. Augit)	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}(+\text{II}), \text{Fe}(+\text{III}), \text{Ti}, \text{Al})_2[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$
Diopsid	$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$
Olivine (z. B. Fayalit, Forsterit)	$\text{Fe}_2[\text{SiO}_4], \text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$

Metall(oid)e gelangen durch unterschiedliche Wege in den Hausmüll. So ist Cadmium in Keramiküberzügen enthalten, wird als Stabilisator für PVC verwendet oder durch falsch entsorgte Ni-Cd-Batterien in den Hausmüll eingebracht. Zink dient als Oberflächenschutz von Eisenteilen oder als Farbzusatz. [74]. In Abhängigkeit von ihrem Ionenradius und ihrer Ladung können Metall(oid)-Ionen durch Substitutionsreaktionen in die silikatischen oder carbonatischen Mineralphasen eingebaut werden, was zu ihrer Festlegung führt. Da diese Prozesse in der Regel bei höheren Temperaturen gefördert werden, führt ein ausreichendes Sintern zu einer verstärkten Immobilisierung der Metalle [72]. Wichtig bei der Bewertung des Verhaltens und der Mobilisierungswahrscheinlichkeit der Metall(oid)e ist deren Bindungsform (Speziierung); diese wird entscheidend von den Verbrennungsbedingungen beeinflusst. Bei vielen Metall(oid)en, etwa Cadmium, stellen ihre Chlorid-Verbindungen (hier: CdCl_2) thermisch mobile Formen dar. Daher haben Aschen meist nur einen sehr geringen Restgehalt an Cadmium, während der Austrag über die Flugstäube dementsprechend hoch ist. Im Gegensatz zu Cadmium ist der Austrag über die Flugstäube bei Blei und Zink nicht so hoch, da die Bildungswahrscheinlichkeit von PbCl_2 und ZnCl_2 deutlich geringer ist [72]. Eine detaillierte Untersuchung und Bilanzierung der Stoffflüsse ausgewählter anorganischer Komponenten bei der Müllverbrennung findet sich in [75] und [76].

Beim Kontakt von Schlacken mit Wasser ergeben sich stark alkalische pH-Werte im Bereich von pH 11 bis 12,5 [53]. Die Mineralphasen sind im Kontakt mit Wasser und Luft in der Regel thermodynamisch nicht stabil, sodass sich die Qualität der Schlacken zeitlich stark verändert. Dabei kommt es teilweise zur Verfestigung und Stabilisierung der Schlacke sowie zu Umbildungen und zu Neubildungen von Mineralphasen, zum Beispiel von Tonmineralen [53, 67, 69]. Vor einer Verwertung oder Deponierung werden Schlacken daher mindestens drei Monate gelagert [56].

Im Einzelnen sind folgende Reaktionen von Bedeutung, die auch das Langzeitverhalten der Schlacken hinsichtlich der Mobilität von anorganischen Komponenten bestimmen [53, 56, 69, 76, 77]:

- Oxidation von elementaren Metallen zu Metalloxiden,
- Hydrolyse und Hydratation von Metalloxiden und Calciumsulfat,
- Carbonatisierung (hauptsächlich Reaktion von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit CO_2 zu CaCO_3 und Wasser, führt zur Erhöhung der mechanischen Stabilität und zum Einbau von Schwermetallen – vor allem Pb und Zn – in die Reaktionsprodukte),
- Bildung von Calcium-Silikat-Hydraten, Calcium-Aluminium-Silikat-Hydraten (CASH-Phasen) sowie von Ettringit (puzzolanische Effekte, Verfestigung des Materials, auch hier Einbau von Schwermetallen, zum Beispiel von Chromat in Ettringit [78, 79]),
- Silikatverwitterung und -umbildung, Neubildung von Tonmineralen sowie
- Abbau organischer Substanz.

Phasen, die bei der Verbrennung des Primärmülls oder bei der Alterung der dabei entstehenden Schlacke unverändert bleiben, werden als Durchläufer bezeichnet; als Beispiele sind Quarz und Feldspäte zu nennen [69].

2.3.2.3 Verwertung und Entsorgung

Im Zuge einer möglichst weitgehenden Kreislaufwirtschaft soll auch für Hausmüllverbrennungsprodukte die Deponierung zu Gunsten der Verwertung möglichst minimiert werden [37]. Bei der Verwertung müssen die abfall- und umweltrechtlichen Anforderungen eingehalten werden; nicht verwertbare Schlacken sind nach [37] abzulagern. Um Schlacken ver-

werten zu können, müssen sie aufbereitet werden. Bei der Aufbereitung von Müllverbrennungsprodukten können metallische Wertstoffe zurückgewonnen und Sekundärbaustoffe hergestellt werden. Zunächst wird die Schlacke gewaschen, danach entwässert (mehrwöchentliche Zwischenlagerung) und danach noch stabilisiert (mehrmonatige Zwischenablagerung). Das dabei entstehende Prozesswasser muss aufgefangen und ebenfalls behandelt werden. Eisenmetalle können über einen Magnetabscheider abgetrennt werden; je nach Verwertungszweck wird das Material in die gewünschten Korngrößen abgesiebt [59, 80, 81].

Als Einsatzmöglichkeiten für aufbereitete Schlacken kommen in Frage [59, 63, 80, 82-84]:

- Einsatz im Deponiebau,
- Baumaterial für Dämme und Lärmschutzwälle,
- Tragschichten unter Platten- und Pflasterbelägen,
- Straßen- und Wegebau,
- Zuschlagstoff für Bausteine und Zement.

Die Verwertung ist weniger wichtig, um Ressourcen zu schonen, sondern vielmehr zur Einsparung kostbaren Deponieraums. Von knapp 4 Millionen Tonnen anfallender Schlacke pro Jahr in Deutschland (2007) wurden nach Angaben von Müllverbrennungsanlagen-Betreibern knapp 85 % verwertet, allein 45 % im Straßenbau [58]. Bei der Verwendung von Hausmüllverbrennungsprodukten als Ersatzbaustoff bzw. Sekundärstoff für Bauwerke muss nicht nur gewährleistet sein, dass daraus keine schädlichen Veränderungen und Beeinträchtigungen von Boden und Grundwasser resultieren, sondern es müssen auch die erforderlichen bauphysikalischen Anforderungen eingehalten werden [33].

2.4 Freisetzungsverhalten anorganischer Komponenten

2.4.1 Mechanismen der Stofffreisetzung

Beim Kontakt von Feststoffen mit einem Lösemittel – in der Regel Wasser – kommt es zu verschiedenen (Grenzflächen-)Prozessen, die zu einer Freisetzung oder zu einer Immobilisierung anorganischer Komponenten führen. Die aus der Beschreibung geochemischer Prozesse (zum Beispiel Verwitterung) bekannten Mechanismen der Stofffreisetzung lassen sich auch auf Abfallmaterialien übertragen. Abbildung 2.3 zeigt schematisch die Prozesse und Mechanismen, die für das Freisetzung- bzw. Auslaugungsverhalten anorganischer Komponenten aus Feststoffen (auch als *leaching* bezeichnet [76, 85-87]) relevant sind. Für eine nähere Darstellung sei auf die hydro- und geochemische Literatur [18, 22, 23, 88] verwiesen. Hier sind nur kurz die wichtigsten Grundlagen aufgeführt sowie die für die Reaktionen von Bauschutt und Hausmüllverbrennungsprodukten typischen Besonderheiten.

Ursache für die Freisetzung (oder Immobilisierung) von Stoffen sind Abweichungen von thermodynamischen Gleichgewichten, ausdrückbar in Differenzen des chemischen Potentials oder der Freien Reaktionsenthalpie. Allgemein gilt folgender Zusammenhang zwischen der Differenz der Freien Reaktionsenthalpie G (in J/mol), dem Reaktionskoeffizienten Q_R und der Gleichgewichtskonstanten K (beide in mol^n/L^n), R ist die Gaskonstante in $\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ und T die Temperatur (in K) [22, 23]:

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln \frac{Q_R}{K} \quad (2.6)$$

Im Fall des Gleichgewichtszustandes ist $\Delta G = 0$. Aus diesen Betrachtungen lassen sich insbesondere Löslichkeitsprodukte für Salze ableiten sowie Sättigungszustände von Lösungen beurteilen.

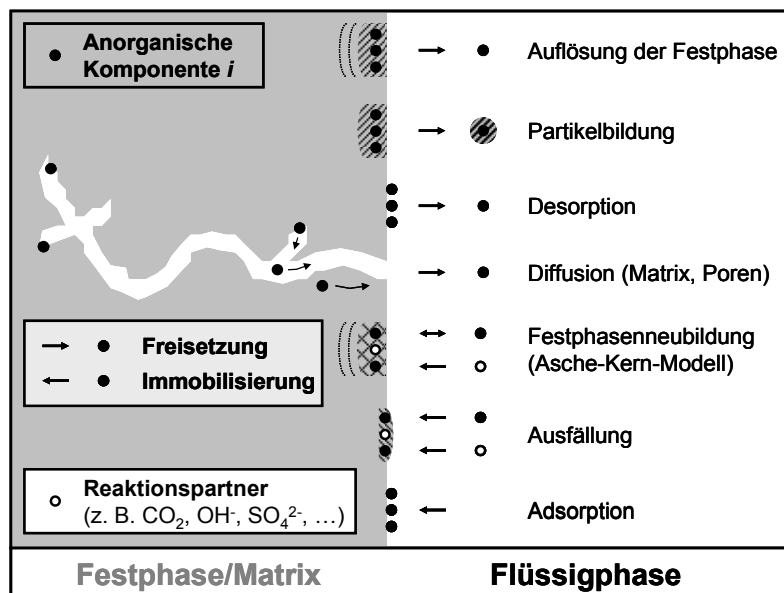


Abbildung 2.3: Schematische Übersicht der Prozesse und Mechanismen, die zur Freisetzung oder zur Immobilisierung von anorganischen Komponenten aus Festphasen führen können.

Für den Massenstrom $J_{m,i}$ (in kg/s) einer Komponente i aus der Festphase in die Flüssigphase kann bei einer Konzentrationsdifferenz zwischen der Massenkonzentration $\rho_{i,O}$ (in kg/m^3) der Komponente an der Festphasenoberfläche mit der Fläche A (in m^2) und der Massenkonzentration der Komponente in der Lösung $\rho_{i,L}$ der in Gleichung (2.7) dargestellte allgemeingültige Zusammenhang abgeleitet werden; dabei ist β_i der Stoffübergangskoeffizient der Komponente i (in m/s), der sich im Fall der Filmdiffusion als Quotient des Diffusionskoeffizienten D_i der Komponente i (in m^2/s) und der Diffusionsstrecke bzw. Filmdicke δ (in m) ausdrücken lässt (Integration des 1. FICK'schen Gesetzes, stationäre Bedingungen, Vernachlässigung der Konvektion) [22, 89-92]:

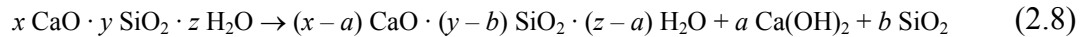
$$J_{m,i} = \beta_i \cdot A \cdot (\rho_{i,O} - \rho_{i,L}) = \frac{D_i}{\delta} \cdot A \cdot (\rho_{i,O} - \rho_{i,L}) \quad (2.7)$$

In durchströmten porösen Medien hängt der Stoffübergangskoeffizient insbesondere von der Diffusion, der transversalen Dispersion sowie von der Fließgeschwindigkeit der fluiden Phase ab [90].

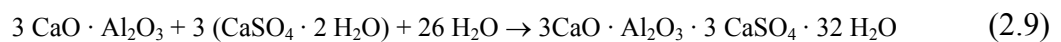
In Hinsicht auf die Kinetik der Stofffreisetzung kommt es beim Kontakt zwischen Feststoff und Wasser zunächst zur Freisetzung der leicht löslichen Komponenten, zum Beispiel von Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} oder organischen Säuren (Kurzzeit-Freisetzungsverhalten) [53, 76, 93]. In thermodynamisch instabilen, reaktiven Mehrstoffgemischen, wie sie bei Bauschutt und Hausmüllverbrennungsasche vorliegen, spielen ferner Mineralauflösungen, -umwandlungen und -neubildungen eine bedeutende Rolle, womit sich die Modellbeschreibung der Stofffreisetzung als äußerst komplex darstellt. Einige Beispiele sollen dies verdeutlichen.

Beim Kontakt mineralischer Festphasen mit Wasser kann es zur inkongruenten Auflösung der festen Phase kommen, das heißt, es wird eine gut lösliche Komponente ausgewaschen, während ein weniger gut löslicher Feststoff verbleibt [22, 94]. ZEVENBERGEN ET AL. [95, 96]

zeigen in Untersuchungen von Hausmüllverbrennungsprodukten, dass sich aus den glasreichen Ausgangsprodukten durch chemische Verwitterung Tonminerale bilden. Die inkongruente Auflösung von Mineralen führt zum einen zur Bildung neuer Minerale, zum anderen können die freigesetzten Ionen (in der Regel Na^+ , K^+ , Ca^{2+} oder Mg^{2+}) mit anderen gelösten Komponenten reagieren und ihrerseits zur Bildung neuer Mineralphasen führen. Exemplarisch sei die inkongruente Auflösung von CASH-Phasen schematisch dargestellt (Gleichung (2.8)) [56, 97] :



Beim Einwirken sulfathaltiger Lösungen auf CASH-Phasen (hier: Calciumaluminat) kann sich Ettringit bilden – diese Reaktion spielt bei der Stabilität von Beton eine große Rolle, da die Reaktionsprodukte ein größeres Volumen aufweisen als die Ausgangsmatrix (Sulfat-treiben; Gleichung (2.9)):



In den beschriebenen Fällen bildet sich an der Festphasenoberfläche eine Reaktionsschicht (*leached layer* oder *ash layer*). Die ursprüngliche Festphase wird durch eine andere feste Phase ersetzt. Hier wird häufig das Modell mit schrumpfendem Feststoffkern (Asche-Kern-Modell, *shrinking core model*) zur Beschreibung herangezogen [76, 94, 98-100] (Abbildung 2.3).

Es ist erkennbar, dass die in dieser Arbeit untersuchten Abfallmaterialien (Bauschutt, Hausmüllverbrennungsasche) hochkomplexe und reaktive Systeme sind. Eine detaillierte Modellierung der Stofffreisetzung sowie der relevanten Feststoffumwandlungen und -neubildungen ist äußerst schwierig, weil viele Feststoffphasen amorph vorliegen und damit mineralogisch schwer identifizierbar sind und weil für viele Komponenten keine thermodynamischen und kinetisch basierten Datensätze vorliegen.

2.4.2 Physikalisch-chemische Einflussfaktoren der Stofffreisetzung

Die Wechselwirkung zwischen anorganischen Komponenten und Feststoffen (hier: Abfallmaterialien, Boden) hängt entscheidend von der Erscheinungsform oder Speziierung der Elemente in den Komponenten ab. Unter der „Speziierung“ eines Elements versteht man die Unterscheidung zwischen den verschiedenen möglichen Bindungsformen (Spezies) eines Elements [29]. Die Speziierung beeinflusst die Wechselwirkung einer Komponente mit einem Feststoff (kovalent, koordinativ, ionar, Dipol-Dipol, Einbau im Kristall) und somit das Adsorptions- und Desorptionsverhalten sowie die Lösungs- und Fällungsvorgänge [101]. Als Erscheinungsformen sind möglich (nach [102, 103]):

- „freie“, hydratisierte Ionen,
- anorganische und organische Komplexe (Koordinationsverbindungen),
- Elementspezies, gebunden an hochmolekulares organisches Material,
- Elementspezies in Form von hoch dispergierten Kolloiden,
- sorbierte Elementspezies (Ionenaustausch, Adsorption an Festphasenoberflächen oder Kolloide) oder
- Elementspezies, eingebunden in die Festphase (Gitter).

Die Speziierung und die Stofffreisetzung anorganischer Komponenten hängen entscheidend von den Milieubedingungen ab. Einige wichtige werden im Folgenden kurz erläutert.

2.4.2.1 pH-Wert

Der pH-Wert (dimensionslos, negativer dekadischer Logarithmus der H_3O^+ -Aktivität in mol/L) ist einer der wichtigsten und häufigsten verfügbaren Kenngrößen von wässrigen Systemen und Böden [18, 88]. Das unterschiedliche Löslichkeits- und Mobilitätsverhalten der verschiedenen Metall(oid)e ist vor allem auf den Einfluss des pH-Werts zurückzuführen. Die Änderungen des pH-Werts beim Kontakt von Wasser mit Festphasen hängen entscheidend von deren Puffereigenschaften und Säurebildungspotenzial ab [88].

Bei neutralen pH-Werten ist die Mobilität der meisten Metall(oid)e in der Regel gering. Die meisten Metall(oid)e besitzen bei stark saurem oder bei stark alkalischem pH-Milieu ihre größte Löslichkeit und damit ihre größte Mobilität. Das Löslichkeitsverhalten ist dabei sehr stark elementspezifisch. Bei pH-Werten von 6,5 und tiefer wird beispielsweise Cadmium zunehmend mobil, während Blei erst unterhalb eines pH-Werts von 4 mobil wird [88]. In Tabelle 2.4 sind die so genannten Grenz-pH-Werte für eine beginnende Mobilisierung verschiedener Metall(oid)e angegeben.

Tabelle 2.4: Grenz-pH-Werte für eine beginnende Mobilisierung verschiedener Metall(oid)e (nach [88, 104]).

Element	Grenz-pH-Wert
Cd	6,5
Cr (III)	4,5
Cu	4,5
Ni	5,5
Pb	4,0
Zn	5,5 bis 6,0

Die Mobilisierung der Metall(oid)e kann auch im alkalischen Milieu zunehmen, was auf die Bildung von Hydroxo- oder Carbonato-Komplexen und die bessere Löslichkeit von Huminsäuren im Alkalischen zurückzuführen ist [101]. Elemente wie Aluminium und Zink zeigen ein amphoterer Verhalten und sind sowohl bei stark sauren pH-Werten (als hydratisierte Kationen) als auch bei stark alkalischen pH-Werten (als Hydroxo-Komplexe) mobil.

Insbesondere die Sorption und Bindung der Metall(oid)e an verschiedene Festphasen und die organische Substanz hängen entscheidend vom pH-Wert ab, da der pH-Wert die Oberflächenladung von Festphasen und die Protonierung funktioneller Gruppen beeinflusst [23, 29]. Oberflächenladungen entstehen bei isomorphem Ersatz von höherwertigen (niederwertigen) durch niederwertige (höherwertige) Kationen in Mineralen oder wenn funktionelle Gruppen vorhanden sind. Da die durch funktionelle Gruppen verursachte Oberflächenladung vom pH-Wert abhängig ist (beispielsweise Protonierung bzw. Deprotonierung von Hydroxyl- oder Carboxyl-Gruppen), wird sie als variable Ladung bezeichnet. Die Ladung durch isomorphen Ersatz stellt eine permanente Ladung dar. Ist die Oberflächenladung negativ, können Kationen (z. B. Cu^{2+} , Pb^{2+}), bei positiver Ladung Anionen (z. B. Chromat, Arsenat), sorbiert werden. Oberflächenladungen können bei folgenden Festphasenbestandteilen auftreten [88]:

- Tonminerale (z. B. Smectite und Vermiculite) (permanente und variable Ladungen),
- Oxide und Hydroxide des Siliciums, des Aluminiums und des Eisens (hauptsächlich variable Ladungen) und
- Huminstoffe (variable Ladungen).

Die in der Regel schnellere Auflösung von Mineralphasen bei niedrigen pH-Werten ([23, 88]) kann zu einer Freisetzung der in den Mineralen gebundenen Metall(oid)e führen. Der pH-Wert ist insbesondere bei der Korrosion von Werkstoffen (zementgebundene Werkstoffe sowie Metalle) eine wichtige Größe, da er maßgeblich in die Löslichkeitsgleichgewichte eingeht und damit den Sättigungszustand der Lösungen beeinflusst (zum Beispiel Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht).

2.4.2.2 Redoxpotenzial

Neben dem pH-Wert beeinflusst das Redoxpotenzial (angegeben als E_H in V) die Spezierung und damit die Mobilität der Elemente. So liegt etwa Eisen im System Fe–O–H bei einem pH-Wert von 7 und einem Redoxpotenzial von 0 V als Fe^{2+} vor, während es bei gleichem pH-Wert und erhöhtem Redoxpotenzial als $Fe(OH)_3$ ausgefällt werden kann [105]. Reduzierende Bedingungen in Umweltsystemen treten insbesondere bei Wassersättigung auf. Dabei können Oxide und Hydroxide verwittern, wenn etwa dreiwertige Eisenverbindungen zu Fe^{2+} reduziert und die Mineralstrukturen verändert werden. Dadurch kann es zu einer Freisetzung vormals fest gebundener Metall(oid)e kommen [101]. Daneben können länger andauernde reduzierende Bedingungen in einem Boden oder Sediment jedoch auch zu einer Immobilisierung der Metall(oid)e führen, wenn etwa SO_4^{2-} zu S^{2-} reduziert wird. Viele Metall(oid)e (Kupfer, Zink) werden dann als Metall(oid)sulfide gefällt und immobilisiert [88, 106, 107]. Redoxprozesse sind häufig eng an den pH-Wert gebunden. So führt beispielsweise die Oxidation von S^{2-} zu SO_4^{2-} zu einer Säurefreisetzung.

Thermodynamisch hergeleitete Stabilitätsfelder der Metall(oid)spezies in Abhängigkeit von pH-Wert und E_H können bei der Beurteilung der Prozesse behilflich sein, gelten aber nur für definierte Stoffsysteme und berücksichtigen nicht die Reaktionskinetik. Eine Sammlung von E_H -pH-Diagrammen der meisten Elemente findet sich in [105]; SCHÜRING ET AL. [HRSG.] [108] geben einen detaillierten Überblick wichtiger Redoxprozesse in der Umwelt. Häufig wird statt des Redoxpotenzials E_H der pe-Wert (dimensionslos) als Maß für die Intensität eines Redox-Gleichgewichts verwendet; analog zum pH-Wert ist er als negativer dekadischer Logarithmus der (hypothetischen) Elektronen-Aktivität (in mol/L) definiert [18, 23, 29].

2.4.2.3 Ionenstärke

Die Ionenstärke μ einer Lösung (in mol/L) ergibt sich nach Gleichung (2.10); dabei ist c_i die molare Konzentration einer Komponente i in mol/L und z_i die Ladungszahl (dimensionslos) [109]:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot c_i \quad (2.10)$$

Die Ionenstärke hat einen direkten Einfluss auf die Aktivität einer Metall(oid)spezies und damit auf deren Löslichkeit [23]. Die Ionenstärke ist nach der DEBYE-HÜCKEL-Theorie ein Maß für die Aktivität aller Ionen in einer Lösung [22, 110]. Jedoch gilt die einfache DEBYE-HÜCKEL-Theorie nur für Lösungen mit niedriger Ionenstärke ($\mu < 0,1$ mol/L) [22]. Bei hoher Ionenstärke werden die Wechselwirkungen zwischen den Ionen so dominant, dass die einfache DEBYE-HÜCKEL-Theorie nicht mehr angewendet werden kann und entsprechend korrigiert werden muss [22, 111].

Wie auch der pH-Wert spielt die Ionenstärke eine wichtige Rolle bezüglich der Oberflächenladung mineralischer Festphasen. Adsorptions- und Desorptionsprozesse werden so beein-

flusst. Wird etwa die Oberflächenladung negativer, werden entsprechend positiv geladene Kationen auf Grund elektrostatischer Anziehungskräfte gebunden [23].

Daneben können die für die Ionenstärke verantwortlichen gelösten Salze auch mit den Metall(oid)en reagieren und Komplexe oder schwer lösliche Verbindungen bilden ([112, 113]). Ferner können schwerer lösliche Salze bei zunehmender Ionenstärke in Lösung gehen [47].

Weiterhin beeinflusst die Ionenstärke einer Lösung die Fähigkeit der Teilchen zur Agglomeration, da mit steigender Ionenstärke die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht komprimiert und somit eine Agglomeration dieser Teilchen wahrscheinlicher wird [110]. Durch Agglomeration und Flockungsprozesse können Metall(oid)e (mit) ausgefällt und immobilisiert werden.

Im Hinblick auf die Verwitterung von Feststoffen (Korrosion) und die damit verbundene Stofffreisetzung ist anzumerken, dass sowohl Lösungen mit niedriger Ionenstärke („weiche“ Wässer) auf Grund ihres starken Sättigungsdefizits (Sättigungsindices < 0) als auch Lösungen mit hoher Ionenstärke (zum Beispiel Sulfatreiben bei sulfathaltigen Wässern) zur Auflösung von Feststoffen führen können [114].

2.4.2.4 Organische Substanz

Neben mineralischen Bestandteilen enthalten Abfallmaterialien und Böden auch organische Komponenten. Zur organischen Substanz des Bodens gehören alle in und auf dem Mineralboden befindlichen abgestorbenen pflanzlichen und tierischen Stoffe sowie deren organische Umwandlungsprodukte [88]. In Hausmüllverbrennungsaschen befinden sich organische Komponenten, die aus dem Hausmüll stammen und bei der thermischen Behandlung nicht vollständig oxidiert wurden [115]. In Bauschutt können organische Stoffe über Betonzuschlagstoffe (zum Beispiel Naphthalinsulfonate [116]) gelangen.

Zwischen organischer Substanz und mineralischen Komponenten besteht eine Vielzahl sehr enger Wechselwirkungen. Von besonderer Bedeutung ist der Einfluss löslicher, komplexierend wirkender organischer Elektronendonatoren auf die Löslichkeit von Metall(oid)en [88]. Die organische Substanz kann Metall(oid)e komplexieren und so zu deren Mobilisierung, aber auch zu deren Festlegung führen, wenn sie etwa organomineralische Verbindungen oder Tonhumuskomplexe bildet [117]. Insbesondere die funktionellen Gruppen von Huminstoffen wechselwirken mit Metall(oid)ionen, da sie Elektronendonoreigenschaften besitzen. Mit Kupfer- und Eisenionen werden besonders stabile Komplexe gebildet [118-120]. In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, dass die Freisetzung von Kupfer aus Müllverbrennungsaschen sehr stark von der Komplexbildung durch organische Substanz dominiert wird – einige Autoren gehen davon aus, dass mehr als 90 % des Kupfers in der wässrigen Phase organisch komplexiert vorliegt [121-123].

2.5 Chrom

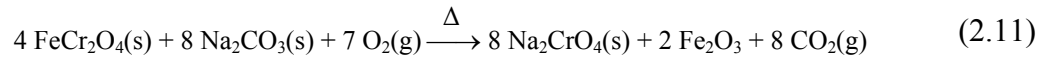
2.5.1 Vorkommen und Darstellung

Chrom wurde 1797 vom französischen Chemiker Louis Nicolas Vauquelin entdeckt. Vauquelin gewann elementares (verunreinigtes) Chrom nach Aufschluss und Reduktion von Bleichromit („ PbOCr_2O_3 “, PbCr_2O_4 ; Rotbleierz, Krokoit). Der Name „Chrom“ für das Element geht auf die Farbenvielfalt seiner Verbindungen (von griechisch *chroma* = Farbe) zurück [47, 124]. Chrom kommt in der Lithosphäre vorwiegend als Chromeisenstein

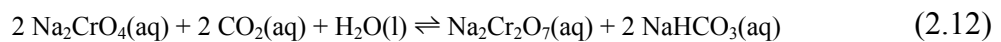
(„FeOCr₂O₃“, FeCr₂O₄; Chromit) vor, einem schwarzen Spinell, der zur großtechnischen Gewinnung von Chrom und chromhaltigen Verbindungen verwendet wird. PbCr₂O₄ und Cr₂O₃ (Chromocker) kommen zwar ebenfalls natürlich vor, spielen aber für die Chromgewinnung auf Grund ihrer Seltenheit keine Rolle [47]. Die wichtigsten Vorkommen von Chromerzen finden sich in Südafrika [125, 126].

Reines, elementares Chrom kann aus FeCr₂O₄ in folgenden Reaktionsschritten dargestellt werden [47, 127]:

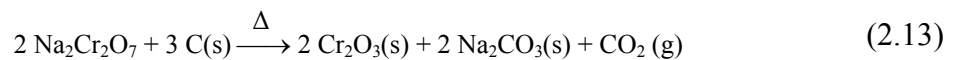
(1) Trennen von Eisen und Chrom (Vermischen mit Soda, Oxidation bei 1.100 °C mit Sauerstoff):



(2) Lösen von Na₂CrO₄ (Natriumchromat) in Wasser und Überführen in Na₂Cr₂O₇ (Natriumdichromat) (mit H₂SO₄ oder mit CO₂ aus obiger Reaktion unter Druck):



(3) Kristallisieren von Na₂Cr₂O₇ durch Eindampfen und anschließende Reduktion mit Holzkohle zu Cr₂O₃:



(4) Aluminothermische Reduktion zu Cr:

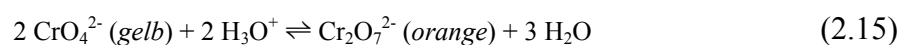


Wird Chrom als Legierungsbestandteil in Edelstählen verwendet, kann der Chromeisenstein direkt reduziert werden – entweder mit Koks oder im Lichtbogenofen (Kohleelektroden, 2.800 °C); die Abtrennung von Eisen entfällt. Dabei entsteht Ferrochrom, das in der Stahlindustrie als Legierungszusatz verwendet wird [47, 127] (siehe 2.5.3).

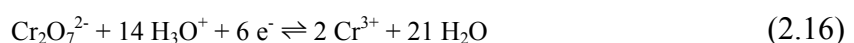
2.5.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Elementares Chrom ist ein silberglänzendes Metall und gehört zur 6. Gruppe des Periodensystems (Nebengruppenelement). Die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften des Chroms sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst [47, 128].

Chrom liegt hauptsächlich in den Oxidationsstufen Cr(0), Cr(III) und Cr(VI) vor; die Spezies unterscheiden sich aber in ihren chemischen Eigenschaften und hinsichtlich ihres Umweltverhaltens erheblich. Cr(III)-Verbindungen sind thermodynamisch stabiler als Cr(VI)-Verbindungen, weshalb natürlicherweise überwiegend Cr(III)-haltige Minerale vorkommen; Cr(VI)-haltige Verbindungen gehen meist auf menschliche Produktion zurück [129]. Cr(VI) bildet mit Sauerstoff Chromat-Anionen, die in wässriger Lösung je nach Konzentration und pH-Wert als gelb gefärbtes Chromat (CrO₄²⁻) oder orange gefärbtes Dichromat (Cr₂O₇²⁻) vorliegen:



Im sauren Milieu stellt sechswertiges Chrom ein sehr starkes Oxidationsmittel dar ($E^0 = 1,38 \text{ V}$) [47]:



Cr(VI) weist bei hohem Redoxpotenzial und alkalischen pH-Werten seine größte thermodynamische Stabilität auf (siehe Abbildung 2.4). Dies ist vor allem bei der Untersuchung und Bewertung alkalisch reagierender Abfallmaterialien – wie zum Beispiel Bauschutt oder Hausmüllverbrennungsasche – von großer Bedeutung; hier liegt das freigesetzte Chrom in wässriger Lösung meistens als toxischologisches Cr(VI) vor.

Tabelle 2.5: Wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften von Chrom.

Ordnungszahl	24
Molare Masse	51,9961 g/mol
Dichte	7,14 g/cm ³
Schmelzpunkt	1.903 °C
Siedepunkt	2.640 °C
Wichtigste Oxidationsstufen	Cr(0), Cr(III) und Cr(VI)
Elektronenkonfigurationen	
Grundzustand	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Cr(III)	[Ar] 3d ³ 4s ⁰
Cr(VI)	[Ar] 3d ⁰ 4s ⁰

In Umweltsystemen (Boden, Grundwasser) ist Cr(VI) nicht dauerhaft beständig und wandelt sich in stabile Cr(III)-Verbindungen um [130]. Die Reduktions-Kinetik hängt vom pH-Wert und dem Vorhandensein von organischer Substanz sowie anorganischen Reduktionsmitteln wie Fe(II) oder Schwefel ab [131-135]. Die Bildung von Cr(VI) aus Cr(III) unter natürlichen Bedingungen ist angesichts des großen Oxidationspotenzials des Cr(VI) selten; RAI [130], SALEH ET AL. [131] sowie PANTSAR-KALLIO et al. [132] weisen darauf hin, dass hierbei Manganoxide eine wichtige Rolle spielen.

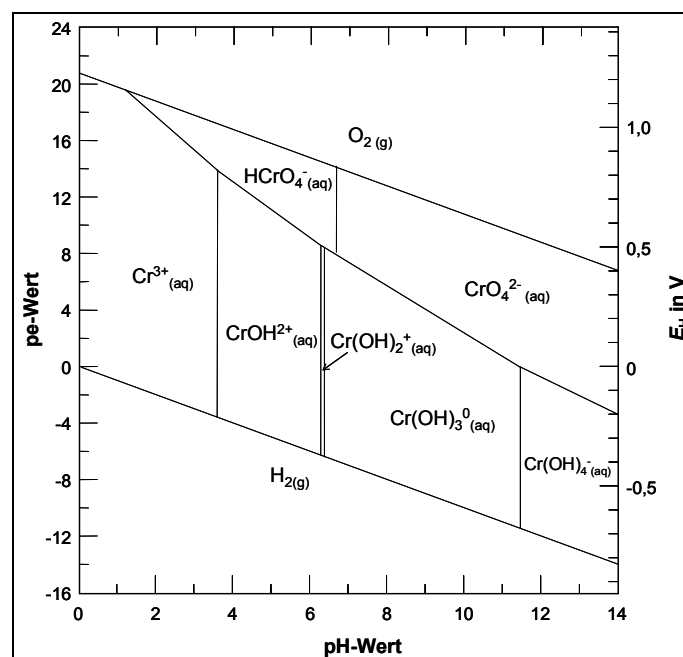


Abbildung 2.4: E_H -pH-Diagramm für wässrige Chrom-Lösungen im System Cr-H₂O (bei 25 °C und 10⁵ Pa, $\rho(\text{Cr}_{\text{gesamt}}) = 10^{-6}$ mol/L, vereinfacht nach [105, 136]).

Cr(VI) kann bei der thermischen Behandlung chromhaltiger Abfälle gebildet werden [137-139]. Nach CHEN ET AL. [140] ist die Ausgangszusammensetzung des Abfalls entscheidend; Chlorid und Sauerstoff fördern demnach die Bildung von Cr(VI)-Verbindungen, während Schwefel, Natrium und Calcium der Bildung entgegenwirken [140]. WANG ET AL. [138] weisen ferner darauf hin, dass beim Sintern von Abfällen unter Stickstoff-Atmosphäre weniger extrahierbares Cr(VI) gebildet wird als unter Sauerstoff-Atmosphäre. Damit ergeben sich für die thermische Abfallbehandlung Herausforderungen und Möglichkeiten, die Bildung von Cr(VI)-Verbindungen zu minimieren.

Cr(VI)-Verbindungen sind mobiler als Cr(III)-Verbindungen, die meist nur bei stark sauren oder stark alkalischen pH-Werten löslich sind (amphoterer Charakter). Die Mobilität von Cr(III) wird in Anwesenheit von Eisen weiter eingeschränkt, weil es zu einer begünstigten Bildung von (Cr,Fe)-Hydroxiden kommen kann [130, 131]. Cr(VI) ist im alkalischen Milieu am mobilsten, kann bei pH-Werten < 7-8 aber an Feststoffphasen adsorbieren und somit (temporär) immobilisiert werden. In Gegenwart von Sulfat kann die Sorptionskapazität der Festphasen für Chromat erheblich vermindert werden (konkurrierende Sorption) [141].

Weitere spezifische Reaktionen des Chroms, die insbesondere sein Verhalten in Abfallmaterialien betreffen, werden in der Diskussion der Ergebnisse vertieft.

2.5.3 Verwendung

Chrom wird jährlich weltweit im Kilotonnen-Maßstab hergestellt, die Weltproduktion von Chromit liegt im Megatonnen-Maßstab [47, 126, 128]. Die Verwendung von chromhaltigen Verbindungen ist vielfältig, wodurch es zu ihrer Freisetzung in die Umwelt kommen kann:

- Chrom wird als Legierungsbestandteil insbesondere zur Veredelung von Stählen verwendet [125]; DONATH [142] weist aus diesem Grund auf die herausragende Bedeutung des Chroms bei der neuzeitlichen industriellen Entwicklung hin.
- Mit Hilfe galvanischer Prozesse werden Metalle mit einer dünnen Chromschicht überzogen und so vor Oxidation geschützt (galvanisches Verchromen) [126].
- Chromat wird als starkes Oxidationsmittel in der organischen Chemie (Farbstoffproduktion), als Holzschutzmittel sowie als Korrosionsinhibitor in der Flugzeugtechnik [143, 144] eingesetzt.
- Auf Grund ihrer intensiven Färbung werden feste Cr(VI)-Verbindungen (gelb bis rot, je nach Verbindung) sowie Cr(III)-Verbindungen (grün) als Pigmente in Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Keramiken und Gläsern eingesetzt [47, 125].
- Cr(III) wird zur Gerbung von Leder verwendet [125]; die dabei entstehenden Abwässer enthalten auch Cr(VI) und sind daher unter Umweltgesichtspunkten relevant (siehe 2.5.4).
- Cr(III)-oxid spielt in der Lasertechnik bei der Herstellung synthetischer Rubine eine bedeutende Rolle; zu diesem Zweck werden Mischkristalle von Al_2O_3 (Korund) und Spuren von Cr(III)-oxid erzeugt [127].
- Cr(IV)-oxid wurde auf Grund seiner ferromagnetischen Eigenschaften bei der Herstellung von Magnetbändern eingesetzt.

2.5.4 Humantoxikologische Aspekte

Während Cr(III)-Verbindungen eine essenzielle Rolle im menschlichen Stoffwechsel einnehmen (Bestandteil des Glucose-Toleranzfaktors), sind Cr(VI)-Verbindungen als toxikologisch relevant einzustufen, da sie stark allergieerzeugende und kanzerogene Eigenschaften

besitzen [125, 145]. Dieses gänzlich unterschiedliche Toxizitätsverhalten drei- und sechswertiger Chrom-Verbindungen führte zur Bezeichnung „Chrom-Paradoxon“ [146].

Die Schädigung durch Cr(VI) beruht primär auf der starken Oxidationskraft des Chromats. Beim Kontakt mit der Haut wird Cr(VI) durch Cystein, Cystin und Methionin reduziert, wobei reizende Hautproteinkomplexe entstehen; bei Maurern sind aus diesem Grund Ekzeme zu beobachten, die eine allergische Reaktion auf im Zement enthaltenes Cr(VI) darstellen [126]. Die inhalative Aufnahme von Cr(VI)-haltigen Verbindungen kann zu Asthma sowie Lungen- oder Nasenkrebs führen [125].

Bedingt durch den sauren pH-Wert im Magen wird Cr(VI) nach der oralen Aufnahme teilweise zu Cr(III) reduziert, wobei das Ausmaß der dabei auftretenden Zellschädigung von im Magen vorhandener Nahrung abhängig ist [147]. Im Zusammenhang mit der Aufnahme von Cr(VI) mit dem Trinkwasser, dessen Schädlichkeit und daraus abzuleitenden Grenzwerten gibt es große Unsicherheiten. Einige Autoren gehen davon aus, dass Konzentrationen von Cr(VI) im Trinkwasser von bis zu 10 mg/L die Reduktionskapazität des Magens nicht überschreiten [148, 149]; demnach wird ein Wert von 100 µg/L für die Gesamtkonzentrationen von Cr im Trinkwasser als unbedenklich eingeschätzt [150]. BEAUMONT ET AL. [151] stellen einen engen Zusammenhang zwischen der Häufigkeit von Magenkrebskrankungen und der Aufnahme von mit Cr(VI) kontaminiertem Trinkwasser her (bei Cr(VI)-Konzentrationen im Trinkwasser bis zu 20 mg/L). Auch SEDMANN ET AL. [152] gehen von einem karzinogenen Risiko bei Cr(VI)-haltigem Trinkwasser aus. Die Beurteilung der Karzinogenität von Cr(VI)-haltigem Trinkwasser nach oraler Aufnahme und die Ableitung von entsprechenden Leit- oder Grenzwerten ist angesichts der toxikologischen Datenlage allerdings schwierig und vor allem in den Vereinigten Staaten von Amerika seit vielen Jahren ein großes Diskussionsthema [150, 153-155].

Insbesondere auf WETTERHAHN ET AL. [156, 157] gehen Ansätze zurück, um die Schädigung von Cr(VI) auf molekularer Ebene zu verstehen. In Abbildung 2.5 ist schematisch die Wechselwirkung von Cr(VI) und einer Zelle dargestellt („uptake-reduction“-Modell).

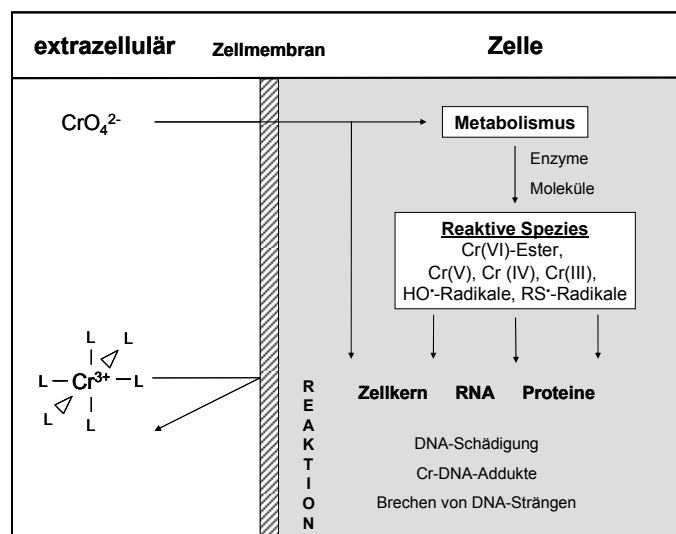


Abbildung 2.5: Reaktionsmodell von Cr(VI) in einer Zelle („uptake-reduction“-Modell, nach [156, 157]).

Cr(VI) kann die Zellmembran durchdringen und somit in die Zelle gelangen. In der Zelle kann Cr(VI) mit Zellbestandteilen (Moleküle, Proteine) reagieren und wird entweder direkt zu Cr(III) reduziert oder bildet reaktive Metabolite, wobei hier Cr(IV)- und Cr(V)-Verbindungen

sowie Radikale (zum Beispiel Glutathion-Thiyl-Radikal) eine zentrale Rolle spielen [145, 156, 157]. Die Bildung der reaktiven Metaboliten ist ein wichtiger Faktor bei der karzinogenen Schädigung der Zelle [125]. Es kommt dabei zum Bruch von DNA-Strängen, zur Bildung von DNA–Cr(III)–Protein-Komplexen und somit zu einer schweren Schädigung der Zelle [158].

2.5.5 Grenzwerte und Prüfwerte für Chrom

Die Ableitung von Grenzwerten für Chrom für verschiedene Umwelt-Kompartimente und das Trinkwasser ist nicht unproblematisch. In Deutschland ist Chrom laut DIETER [159] weder als Schadstoff noch als Inhaltsstoff für die Trinkwasserversorgung von Bedeutung. In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) [160] ist ein Grenzwert von 50 µg/L für die Gesamtkonzentration von Chrom im Wasser angegeben. Dies entspricht dem gesundheitlichen Leitwert der Weltgesundheitsorganisation WHO [153]. Eine Berücksichtigung der Speziierung erfolgt in der TrinkwV nicht. In der BBodSchV wird der Toxizität des Cr(VI) Rechnung getragen: Für den Wirkungspfad Boden–Grundwasser liegt der Prüfwert für Cr(gesamt) bei 50 µg/L, für Cr(VI) bei 8 µg/L. Für den Wirkungspfad Boden–Mensch unterscheiden sich die Prüfwerte für den Feststoffgehalt von Chrom in der Trockenmasse je nach Nutzungsart des Bodens. Die strengsten Prüfwerte gelten für Kinderspielflächen (200 mg/kg) und Wohngebiete (400 mg/kg). Für Park- und Freizeitanlagen sowie Industrie- und Gewerbegrundstücke gilt ein Prüfwert von 1.000 mg/kg. Die Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates [161] sieht vor, dass in Elektro- und Elektronikgeräten keine Werkstoffe oder Bauteile mehr verwendet werden dürfen, die Cr(VI) enthalten.

2.5.6 Analytische Methoden zu Quantifizierung und Speziierung von Chrom

2.5.6.1 Wässrige Proben

Die Gesamtkonzentration von Chrom in wässrigen Lösungen wird hauptsächlich mit Hilfe von massen- oder atomspektrometrischen Verfahren bestimmt. Für die optische Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ergeben sich Nachweisgrenzen von rund 0,1 µg/L, die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) ist bis zu drei Größenordnungen empfindlicher (bis 0,1 ng/L). Bei der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) werden Nachweisgrenzen im unteren µg/L-Bereich (Flamme) bzw. im unteren ng/L-Bereich (Graphitrohr) erreicht [162].

Die Speziierung des Chroms in wässrigen Lösungen ist auf Grund der Toxizität von Cr(VI) von großer Bedeutung. Für die Bestimmung von Cr(VI) in wässrigen Systemen stehen folgende Methoden zur Verfügung:

- Gemäß DIN 38405-24 [163] und DIN EN ISO 18412 [164] lässt sich Cr(VI) photometrisch nach Reaktion mit 1,5-Diphenylcarbazid bestimmen; dabei bildet sich 1,5-Diphenylcarbazon, das mit dem bei der Reaktion entstandenen Chrom(III) einen rotvioletten Komplex bildet (Bestimmung bei $\lambda = 550$ nm [163] bzw. 540 nm [164]). In der Ausgangslösung möglicherweise vorhandenes Cr(III) wird zuvor ausgefällt [163]. Die in den Normen angegebenen Konzentrationsbereiche sind: 2 µg/L bis 50 µg/L (DIN EN ISO 18412 für gering belastete Wässer) bzw. 50 µg/L bis 3.000 µg/L (DIN 38405-24 für natürliche Wässer und Abwässer).
- Durch die Kopplung analytischer Trennsysteme (zum Beispiel Ionenchromatographie (IC) oder Ionenpaarchromatographie) mit leistungsfähigen Detektoren (wie etwa ICP-MS oder

ICP-OES) können die wässrigen Chrom-Spezies von der Matrix und voneinander getrennt (Separation) und anschließend sehr empfindlich elementspezifisch nachgewiesen werden (Detektion) [165]. Die Nachweisgrenzen für Cr(VI) und Cr(III) bei der Kopplung von Ionenchromatographie und ICP-MS liegen im Bereich von 0,1 µg/L bis 0,5 µg/L [166-169] (zum Vergleich: Arbeitsbereich bei der Bestimmung von Cr(VI) durch Kopplung von IC mit UV-Detektion nach DIN EN ISO 10304-3: 50 µg/L bis 50 mg/L [170]). Bei den Kopplungsverfahren ist darauf zu achten, dass die Spezies – insbesondere Cr(VI) – bei der Probenvorbereitung stabil bleiben. Die Derivatisierung von Cr(III) mit organischen Komplexbildnern, etwa mit EDTA [171], kann durch andere Wasserinhaltsstoffe wie Calcium gestört werden. MARQUÉS ET AL. [172] geben einen detaillierten Überblick der eingesetzten Techniken.

- Prinzipiell eignet sich auch die Röntgenabsorptionsspektroskopie (*X-Ray Absorption Spectroscopy*, XAS) zur Speziierung von Chrom in wässrigen Lösungen; erste Untersuchungen werden in dieser Arbeit vorgelegt [173]. Im Vergleich zu den etablierten Routineverfahren sind jedoch instrumenteller Aufwand und die damit verbundenen Kosten hoch – für hohe Empfindlichkeit wird ein Synchrotron benötigt. Die bisher erzielten Nachweisgrenzen für Cr(III) und Cr(VI) liegen im Bereich von 0,5 mg/L bis 1 mg/L. Die Methode eignet sich insbesondere zur Validierung von Ergebnissen, die mit anderen Verfahren – etwa durch die beschriebene Kopplung von IC und ICP-MS – gewonnen wurden.

2.5.6.2 Feststoff-Proben

Die Bestimmung des Gesamtchromgehalts in Feststoff-Proben erfolgt meist mit röntgenfluoreszenzanalytischen (RFA) Methoden. Bei der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA) werden für Chrom Nachweisgrenzen im unteren ppm-Bereich erzielt [174]. Beim Aufschluss von Feststoffen mit starken Säuren und der Überführung des Analyten in eine flüssige Phase, zum Beispiel bei der Extraktion mit Königswasser nach DIN ISO 11466 [175], wird aus der Konzentration in der gewonnenen flüssigen Phase der Gehalt im Feststoff berechnet. Allerdings werden dabei viele Elemente nicht vollständig quantifiziert, da sie in schwer löslichen Oxiden eingebaut sind; dies gilt insbesondere für Cr(III) in silikatischen Matrices.

Die Speziierung von Chrom im Feststoff ist indirekt nasschemisch durch sequenzielle Extraktionsschritte möglich; jedoch können dabei starke Artefakte auftreten und der Oxidationszustand kann sich bei der Extraktion verändern (siehe [176] für das Beispiel Blei). Die direkte Speziierung von Chrom in Feststoffen kann mit Hilfe der XAS erfolgen. Bedingt durch die unbesetzten 3d-Orbitale und die tetraedrische Koordination zeigt Cr(VI) einen Vorkantenpeak bei der Röntgenabsorption (im Bereich von 5,997 keV) und kann von Cr(III) und Cr(0) unterschieden werden.

2.6 Elutionsverfahren zur Quantifizierung der Stofffreisetzung

2.6.1 Vorbemerkungen und Begriffsbestimmungen

Auslaugungs- bzw. Elutionstests (von lateinisch *eluere* = auswaschen, auch *leaching tests* genannt) dienen der Untersuchung der Auslaugbarkeit bzw. Freisetzung von anorganischen und organischen Komponenten aus Feststoffen. Sie stellen damit eine Methode dar, um die Mobilisierung von Schadstoffen aus Abfallmaterialien zu quantifizieren. Generell lassen sich Elutionstests in statische und dynamische Verfahren einteilen (Abbildung 2.6). Bei statischen

Elutionsverfahren wird das Probenmaterial mit einer definierten Menge Flüssigkeit eine bestimmte Zeit eluiert, ohne dass die Elutionsflüssigkeit dabei ausgetauscht wird. Bei den dynamischen Verfahren wird das Elutionsmittel kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgetauscht und erneuert. Für die unterschiedlichen Reaktortypen ergeben sich die in Abbildung 2.6 schematisch dargestellten zeitlichen und räumlichen Konzentrationsverläufe einer freigesetzten Zielkomponente im Porenwasser [177-179].

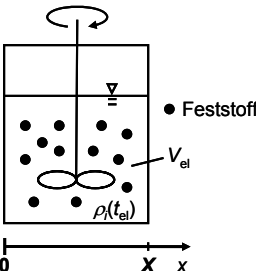
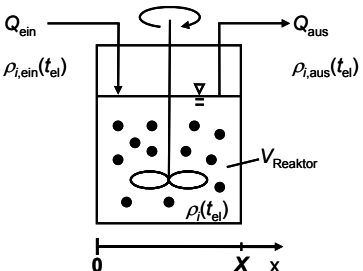
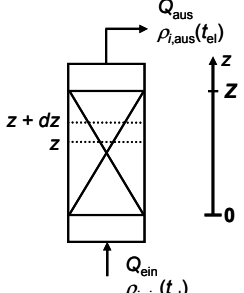



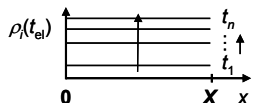
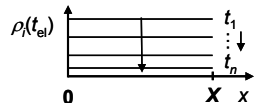
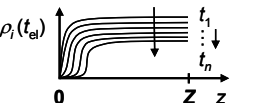
statisch	dynamisch	
Schüttelversuch (ideal durchmischter Rührkessel)	Rührkessel (ideal durchmischte, kontinuierlich durchströmt)	Säulenelutionsversuch
		
<u>zeitlicher Konzentrationsverlauf</u> 	<u>zeitlicher Konzentrationsverlauf</u> (x = X, Auslauf) 	<u>zeitlicher Konzentrationsverlauf</u> (z = Z, Auslauf) 
<u>räumlich-zeitliches Konzentrationsprofil</u> 	<u>räumlich-zeitliches Konzentrationsprofil</u> 	<u>räumlich-zeitliches Konzentrationsprofil</u> 

Abbildung 2.6: Klassifizierung von Elutionstests: Schematische Darstellung der Reaktortypen, zeitlicher Verlauf sowie räumlich-zeitliches Profil der Konzentration ρ_i einer Komponente i in der wässrigen Phase.

Im Folgenden werden die wichtigsten in der Praxis eingesetzten Elutionsverfahren zur Bewertung von granulären Materialien kurz beschrieben. Bezüglich weiterer Elutionsverfahren sei aus Platzgründen auf ausgewählte Quellen verwiesen, in denen sich ausführliche Übersichten befinden [8, 76, 180]. Nähere Angaben sind den entsprechenden aufgeführten Normen zu entnehmen. Ferner seien die im Rahmen zahlreicher nationaler und internationaler Forschungsprogramme erstellten Berichte und Zusammenstellungen über Elutionstests erwähnt – zu nennen sind unter anderem Arbeiten des Energy Research Centre of the Netherlands (ECN) [87, 181, 182], des Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management [183] oder des Washington State Department of Ecology [184].

Bei Elutionstests wird der Feststoff mit einem Lösemittel (Eluent) in Kontakt gebracht. Die sich nach der Reaktion zwischen Feststoff und dem Eluenten ergebende Lösung wird Eluat genannt. Das Verhältnis von Lösemittelvolumen L und eingesetzter Feststofftrockenmasse m_{tr} wird als Lösemittel/Feststoff-Verhältnis oder L/S -Verhältnis (vom Englischen *liquid to solid ratio*) bezeichnet. Ferner wird die Bezeichnung Wasser/Feststoff-Verhältnis (W/F -Verhältnis) verwendet [32, 185, 186].

Bei Schüttelversuchen (auch Satz- bzw. Batchversuche genannt) entspricht L dem anfänglich zugegebenen Lösemittelvolumen; die Volumenausbeute an Eluat ist in der Regel geringer. m_{tr} ist die anfängliche Feststofftrockenmasse im Reaktorgefäß. Bei Säulenelutionsversuchen (auch Perkulationsversuche genannt) ist L das nach einer bestimmten Zeit aus der Säule geströmte gesamte Volumen an Eluat $V_{el}(t)$; es hängt von der Elutionszeit t_{el} und dem Volumenstrom Q (in L/s) ab. Das L/S -Verhältnis in dynamischen Tests wird daher oft auch als kumulatives L/S -Verhältnis bezeichnet. Es ergibt sich nach Gleichung (2.17) (konstanter Volumenstrom), wobei m_{tr} die Feststofftrockenmasse in der Säule ist [187-189]. Alternativ kann für dynamische Elutionsversuche statt des kumulativen L/S -Verhältnisses auch das dimensionslose Verhältnis von Elutionszeit t_{el} und mittlerer Verweildauer τ des Eluenten in der Säule verwendet werden. Das kumulative L/S -Verhältnis lässt sich über das Verhältnis aus Porosität n und Schüttdichte $\rho_{Schütt}$ (in kg/L) nach Gleichung (2.17) in t_{el}/τ umrechnen (V_{Pore} ist das Porenvolumen in der Säule in L, $V_{Säule}$ ist das gesamte Säulenvolumen in L):

$$(L/S)(t_{el}) = \frac{V_{el}(t_{el})}{m_{tr}} = \frac{Q}{m_{tr}} \cdot t_{el} = \frac{V_{Pore}}{\tau \cdot m_{tr}} \cdot t_{el} = \frac{n \cdot V_{Säule}}{m_{tr}} \cdot \frac{t_{el}}{\tau} = \frac{n}{\rho_{Schütt}} \cdot \frac{t_{el}}{\tau} \quad (2.17)$$

Die Ergebnisse aus dynamischen Elutionsversuchen (zum Beispiel Stoffkonzentrationen in den Eluaten) können über dem kumulativen L/S -Verhältnis oder über t_{el}/τ aufgetragen werden. Dieser Ansatz ermöglicht den Vergleich und die Übertragung von Ergebnissen aus dynamischen Elutionsverfahren unterschiedlicher Dimensionierungen (Laborsäulen, Freilandlysimeter). Die Auftragung über t_{el}/τ ist allerdings universeller. Wird über dem kumulativen L/S -Verhältnis aufgetragen, muss beim Ergebnisvergleich auch das Verhältnis aus Porosität und Schüttdichte berücksichtigt werden. Für reaktive Spezies und beim Erreichen von Löslichkeitsgleichgewichten ergeben sich Grenzen für diesen Ansatz [188, 190].

Die Auftragung von Daten aus dynamischen Elutionsversuchen erfolgt in der Literatur hauptsächlich über dem kumulativen L/S -Verhältnis [188, 189, 191-193]. In den entsprechenden Normen (2.6.3.1) ist diese Art von Auftragung vorgesehen (dort: kumulatives W/F -Verhältnis). Auf Grund der obigen Ausführungen ist aber zu berücksichtigen, dass die L/S -Verhältnisse aus statischen und dynamischen Elutionsversuchen eine unterschiedliche Bedeutung haben. Im Folgenden wird aus Gründen der guten Vergleichbarkeit mit den Normen und den Arbeiten anderer Gruppen in diesem Bereich für die dynamischen Elutionsverfahren im Allgemeinen das kumulative L/S -Verhältnis verwendet. Zur besseren Unterscheidbarkeit von dem bei statischen Elutionsversuchen erhaltenen L/S -Verhältnis wird das kumulative L/S -Verhältnis aus den dynamischen Elutionsversuchen als L_{ku}/S -Verhältnis abgekürzt:

$$(L/S)(t_{el}) = L_{ku} / S \quad (2.18)$$

Neben der aufgeführten Klassifizierung von Elutionsverfahren in statische und dynamische Verfahren lassen diese sich auch untergliedern in [32, 186]:

- Verfahren zur grundlegenden Charakterisierung (Informationen über das kurz- und langfristige Elutionsverhalten von Materialien, Berücksichtigung unterschiedlicher L/S - bzw. L_{ku}/S -Verhältnisse),
- Verfahren zur Übereinstimmungsuntersuchung (Deklarationstests) (Vergleich mit Bezugswerten, Elutionsverhalten zu einer bestimmten Zeit oder bei einem bestimmten L/S - bzw. L_{ku}/S -Verhältnis) sowie
- Verifizierung vor Ort (Bestätigung, ob es sich um das gleiche Untersuchungsmaterial handelt, das dem (den) Deklarationstest(s) unterzogen wurde).

2.6.2 Statische Elutionsverfahren

Zu den statischen Elutionsverfahren zählen unter anderem Schütteltests, Standtests und Sättigungstests. In der BBodSchV, Anhang 1, Nr. 3.1.2 sind verschiedene experimentelle Verfahren zur Ermittlung der Quellstärke für anorganische Schadstoffe aufgeführt (ausschließlich statische Verfahren). Zulässig sind die Elution mit Wasser nach DIN 38414, Teil 4 [16], der Bodensättigungsextrakt (BSE) [12] und die Extraktion mit Ammoniumnitrat nach DIN 19730 [194]. Diese Verfahren sind jedoch nicht realitätsnah. Es handelt sich um statische Versuche, bei denen sich die Wechselwirkungen zwischen Festphase und Eluenten von den unter natürlichen Bedingungen auftretenden Interaktionen mit Regen- bzw. Sickerwasser stark unterscheiden. Bei der Beurteilung und Untersuchung von Abfällen und kontaminierten Böden wird in vielen Bundesländern bisher das Eluat nach DIN 38414, Teil 4 [16] verwendet, in Nordrhein-Westfalen auch der pH_{stat} -Test [8].

2.6.2.1 Schüttelversuche

Bei Schüttelversuchen (auch Schütteltests oder Batch-Tests genannt) wird eine definierte Menge des zu untersuchenden Materials mit einem Lösemittel (in der Regel Wasser) versetzt und unter ständiger Vermischung für eine bestimmte Zeit eluiert. In den meisten Normen beträgt das L/S -Verhältnis 10 L/kg (DIN 38414-4 [16], DIN EN 12457-2 [195], DIN EN 12457-4 [196]); daneben gibt es auch Normen mit L/S -Verhältnissen von 2 L/kg (DIN EN 12457-1 [197], DIN 19529 [186]). Am weitesten verbreitet in der Beurteilung von Abfallmaterialien ist die Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser nach DIN 38414-4 (kurz: S4) [16]. Die Vorbereitung der Probe sieht vor, dass keine Korngröße > 10 mm vorliegt; ansonsten ist die Probe zu zerkleinern. Es werden 100 g des zu untersuchenden Materials für 24 h bei Raumtemperatur in 1 L destilliertem Wasser über Kopf gedreht oder geschüttelt. Das L/S -Verhältnis beträgt somit 10 L/kg. In dem nach Filtration oder Zentrifugation gewonnenen Eluat können die zu bestimmenden Konzentrationen und Parameter ermittelt werden. Dieser Schütteltest setzt voraus, dass die zu bestimmenden Stoffe wasserlöslich sind.

Sehr vorteilhaft bei diesem Verfahren ist die Durchführung mit laborüblichen Gerätschaften. Ungünstig dagegen wirkt sich die geringe Ionenstärke im Eluat aus, da dies die Kolloidstabilität fördert. Kolloide werden durch eine Filtration nicht vollständig abgetrennt und daher teilweise mitbestimmt. Das als Elutionsmittel verwendete destillierte Wasser weist im Vergleich zu Sicker- und Regenwasser in der Regel ein unterschiedliches Mobilisierungsvermögen für Schadstoffe auf [9]. Außerdem konkretisiert die DIN 38414-4 nicht jeden Verfahrensschritt. Beispielsweise bleibt offen, ob eine Filtration oder eine Zentrifugation durchgeführt wird, so dass dort ein gewisser Spielraum herrscht, der sich auf die Ergebnisse auswirkt.

Der S4 unterliegt demnach massiver Kritik, hinsichtlich seiner Bewertung herrscht eine kontroverse und bisweilen emotionale Diskussion ([198] sowie die Auseinandersetzungen zwischen WÄCHTER und WIENBERG [199, 200] und FÖRSTNER und RUF [201, 202]). Allerdings wird in der DIN 38414-4 (S. 1) bereits eingeschränkt, dass nur „*die Stoffe bestimmt werden, die unter den Bedingungen dieses Verfahrens in Wasser gelöst werden*“. Zur Beantwortung besonderer Fragestellungen werden andere Elutionsflüssigkeiten als Wasser vorgeschlagen.

2.6.2.2 Bodensättigungsextrakte

Die Herstellung des Bodensättigungsextraktes (BSE) ist in der BBodSchV, Anhang 1, Nr. 3.1.2 [12] beschrieben. Zur Vorbereitung der zu untersuchenden Bodenprobe wird diese mit bidestilliertem Wasser vollständig durchfeuchtet. Dabei sollte die verwendete Menge Wasser ungefähr der Feldkapazität entsprechen, außerdem muss sie gravimetrisch erfasst werden.

Dann wird die Probe 24 h bei 5 °C stehen gelassen. Anschließend wird bidestilliertes Wasser solange zugegeben, bis die Fließgrenze erreicht ist. Die Fließgrenze ist an der Bildung einer glänzenden Oberfläche und an dem Zerfließen einer Spachtelkerbe zu erkennen. Die zugegebene Wassermenge muss ebenfalls gravimetrisch bestimmt werden. Zur Gleichgewichtseinstellung wird die Probe wieder für 24 h bei 5 °C aufbewahrt. Darauf folgen Zentrifugation, Dekantieren und Membranfiltration (0,45 µm Porenweite) der Lösung. Das Filtrat wird durch die Zugabe von Salpetersäure stabilisiert.

Laut GERTH [203] entsteht ein Problem bei diesem Verfahren, wenn grobkörnige Substrate wie Reststoffe aus der Müllverbrennung oder Bauschutt verwendet werden, da sich keine definierte Sättigung herstellen lässt. Die Probe müsste bis zum Austritt freien Wassers gesättigt werden, da hier das Kriterium der „Fließgrenze“ nicht erfüllbar ist. Ferner ist noch unklar, ob die im Extrakt erhaltenen Konzentrationen reproduzierbar sind; vielmehr muss noch nachgewiesen werden, ob die bei dem Kriterium „Fließgrenze“ ermittelten Konzentrationen überhaupt auf Sickerwasser-Verhältnisse übertragbar sind [203]. Außerdem ist die gewinnbare Extraktmenge relativ gering. So ergibt sich bei einer Einwaage von 250 g Boden ein Extrakt von maximal 100 mL, was vor allem bei der Untersuchung von organischen Stoffen ein Problem darstellen kann [9].

Im Rahmen von Ringversuchen im BMBF-Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“ wurde die in der BBodSchV beschriebene Verfahrensvorschrift zur Herstellung des BSE modifiziert; bei diesem modifizierten Bodensättigungsextrakt (MBSE) wird ein definiertes L/S-Verhältnis von 0,25 L/kg eingestellt; die ungenügend klar definierte Sättigung „bis zur Fließgrenze“ wird damit durch einen konkreten Arbeitsschritt ersetzt.

2.6.2.3 pH_{stat}-Test

Im Auftrag des Landes Nordrhein-Westfalen wurde der pH_{stat}-Test als Routinetest zur Beurteilung der Elution von Schwermetallen aus Abfällen und kontaminierten Böden entwickelt. Bei der Probenvorbereitung muss darauf geachtet werden, dass große Einzelpartikel auf maximal 6 mm gebrochen werden.

Es handelt sich um einen Schütteltest, bei dem das zu untersuchende Material 24 h lang unter konstantem pH-Wert (in der Regel bei pH = 4 und pH = 11) eluiert wird. Das L/S-Verhältnis beträgt 10 L/kg. Der pH-Wert wird durch kontinuierliche und geregelte Zugabe von Säure oder Base konstant gehalten. Durch die verbrauchte Menge an Säure bzw. Base kann die Säuren- bzw. Basenneutralisationskapazität berechnet werden. Die Suspension wird anschließend über ein Membranfilter (Cellulosenitrat-Filter, Porenweite: 0,8µm) bei Überdruck filtriert und das Filtrat mittels Salpetersäure stabilisiert [204].

Durch den Test soll das Langzeitverhalten von Feststoffen im Kontakt mit Wasser simuliert werden. Insbesondere die Elution bei pH = 4 simuliert einen *worst-case*-Zustand, da viele Metalle bei diesem pH-Wert sehr mobil sind. Ein Vorteil des pH_{stat}-Tests ist zum einen die Möglichkeit, die Eluierbarkeit von Schadstoffen unter sauren *und* alkalischen Bedingungen abzuschätzen. Zum anderen wird durch die Bestimmung der Säuren- bzw. Basenkapazität Auskunft über das Puffervermögen des Materials gegeben. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass es nicht in der BBodSchV erwähnt ist. Da es keine justiziablen Werte liefert, kann es allenfalls als Ergänzung zu den oben genannten Tests dienen [9].

2.6.2.4 Ammoniumnitrat-Extraktion nach DIN 19730

Zur Abschätzung von anorganischen Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser nach BBodSchV kann (noch) die Ammoniumnitrat-Extraktion nach DIN 19730 [194] verwendet

werden. Zur Probenvorbereitung muss der Boden bei 30 °C getrocknet werden. Vorhandene Fraktionen, die größer als 2 mm sind, müssen zerkleinert werden. Der Boden (20 g) wird mit Ammoniumnitrat-Lösung (50 mL, $c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \text{ mol/L}$) in eine Schüttelflasche gegeben. Diese wird 2 h bei Raumtemperatur über Kopf geschüttelt. Nach dem Sedimentieren (15 Minuten) wird die überstehende Lösung dekantiert und membranfiltriert (0,45 µm Porenweite). Zur Stabilisierung des Filtrats wird dieses mit Salpetersäure angesäuert.

Die Ammoniumnitrat-Lösung ist ein wirksames Elutionsmittel für wasserlösliche anorganische Schadstoffe. Durch die erhöhte Ionenstärke wird die Tendenz zur Kolloidbildung vermindert. Im Vergleich zur Elution mit Wasser nach DIN 38414-4 werden hier höhere Konzentrationen von Schadstoffen im Extrakt gemessen. Gegenüber dem Bodensättigungsextrakt liefert diese Extraktion eine relativ große Extraktmenge, die für die Analysen zur Verfügung steht. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Auslaugbarkeit von Schadstoffen überschätzt werden kann [9]. Insbesondere die Komplexierung von Kupfer kann zu dessen verstärkter Freisetzung führen.

2.6.2.5 Extraktion mit Königswasser

Die Extraktion mit Königswasser (Mischung aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure im Volumenverhältnis 3:1) stellt eine Art „*worst case*“ für die Mobilisierung von anorganischen Komponenten aus Feststoffen dar, auch wenn die Feststoffe oft nicht vollständig in Lösung gehen. Bei der Extraktion mit Königswasser nach DIN ISO 11466 [175] werden gemahlene Proben (Korngröße < 150 µm) mit Königswasser unter Rückfluss extrahiert. Dabei werden für viele Elemente keine Gesamtgehalte ermittelt – Silikate werden nicht komplett aufgeschlossen, für V, Cr, Mo, Sb, As werden die Gehalte in der Regel unterschätzt. Co, Ni, Cu, Zn, Cd und Pb werden meistens nahezu vollständig erfasst (> 80 % Wiederfindung) [175].

2.6.3 Dynamische Elutionsverfahren

Der wichtigste Vertreter für dynamische Elutionsverfahren ist der Säulenelutionstest, der hinsichtlich seiner Dimensionierung vom Labormaßstab bis zum Feldmaßstab reichen kann (Lysimeterversuche). Einen Übergang von statischen zu dynamischen Verfahren bilden die Kaskadentests, bei denen in einem Schüttelversuch der Eluent regelmäßig ersetzt wird.

Kontinuierlich betriebene, ideal durchmischte Rührkessel (continuously stirred tank reactor, CSTR; Abbildung 2.6) finden in der Praxis bei Untersuchungen zur Bewertung von granulären Feststoffen kaum Anwendung und werden daher hier nicht näher dargestellt. Im Vergleich zu Säulenreaktoren können CSTR allerdings einfacher mathematisch beschrieben werden, da unter anderem keine Konzentrationsgradienten im Reaktor auftreten. Die mathematischen Ansätze zur Beschreibung der Stofffreisetzung bei CSTR werden daher oft zur vereinfachten Bilanzierung von Säulenreaktoren verwendet [177, 178]. Eine ausführlichere Darstellung findet sich in Kapitel 2.7.3.

2.6.3.1 Säulenelutionsversuche

Säulenelutionsverfahren (auch Perkolationsversuche genannt) gehören zu den dynamischen Verfahren, da bei ihnen der Eluent kontinuierlich durch die Probe strömt [8]. Säulenelutionstests für anorganische Stoffe sind bislang nicht in der BBodSchV verankert, aber Gegenstand aktueller Normungsarbeiten (DIN 19528) [32]. Meist werden die Säulenelutionsversuche im Aufwärtsstrom durchgeführt (wassergesättigte Verhältnisse), um das Risiko einer Kanalbildung und einer Vorzugsströmung zu verringern [205].

Der seit Anfang 2009 standardisierte Perkolationsversuch nach DIN 19528 [32] ist ein wassergesättigter Säulenversuch im Aufwärtsstrom; er kann als Säulenversuch zur grundlegenden Charakterisierung (Sammeln mehrerer Proben bei unterschiedlichen L_{ku}/S -Verhältnissen) oder zur Übereinstimmungsuntersuchung (Sammeln bis zu einem bestimmten L_{ku}/S -Verhältnis) eingesetzt werden. Eluiert werden Feststoffe bis zu einem Korndurchmesser von 32 mm. Als Eluent dient demineralisiertes Wasser; eluiert wird bis zu einem L_{ku}/S -Verhältnis von $4 \pm 0,8$ L/kg (Kontaktzeit zwischen Feststoff und Eluent: $5 \pm 0,5$ h).

Ein 2004 erschienener Säulenelutionsversuch nach der Vornorm DIN CEN/TS 14405 (Normentwurf: 2003) stellt eine Prüfung zur grundlegenden Charakterisierung dar und dient der Bestimmung des Auslageverhaltens anorganischer Bestandteile aus körnigen Abfallmaterialien unter standardisierten Bedingungen [205, 206]. Bei dem Verfahren wird das Material in Säulen gepackt und mit entsalztem Wasser im vertikalen Aufwärtsstrom bis zu einem L_{ku}/S -Verhältnis von 10 L/kg eluiert. Der Normentwurf enthält insbesondere Angaben über die Säulendimensionierung und das Packen der Säule, je nach Korngröße und Eigenschaften des Materials. Liegt die Fraktion mit einer Korngröße von über 10 mm mit mehr als 5 % Massenanteil vor, wird eine Vorzerkleinerung vorgeschrieben. Dieser Entwurf wurde auch außerhalb der Europäischen Union beachtet und aufgegriffen, allerdings wurde auf die noch geringe Verfügbarkeit von Daten hingewiesen [183, 184].

Die Durchführung von Säulenelutionsversuchen ist in der Regel zeitaufwendiger als die Durchführung statischer Elutionstests. Allerdings liefern Säulenelutionsversuche Informationen über den zeitlichen Verlauf der Stofffreisetzung (Freisetzungskinetik) und spiegeln naturnahe Szenarien eher wider als statische Verfahren. Auf ihre Eignung als praktikables und realitätsnahes Untersuchungsverfahren zur Bestimmung der Stofffreisetzung aus granulären Abfallstoffen wird in der Literatur hingewiesen [17, 207-209].

Insbesondere die Arbeiten verschiedener Arbeitsgruppen im BMBF-Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“ haben gezeigt, dass

- die Schadstoff-Quellstärke zeitlich veränderlich ist. Vor allem im initialen Elutionsstadium kommt es durch Lösungsprozesse zu einer starken Stofffreisetzung [208, 210].
- die Durchführung von Säulenelutionsversuchen mit Fließunterbrechungen Rückschlüsse auf (Un-)Gleichgewichtsbedingungen im System sowie auf die diffusionslimitierte Freisetzung von Schadstoffen erlaubt.

Viele anorganische Komponenten werden zu Beginn der Elution verstärkt freigesetzt (Lösungsprozesse); daher sind die Probenahmeintervalle entsprechend zu wählen, um eine ausreichende zeitliche Auflösung der Stofffreisetzungskinetik zu erzielen [180]. Säulenelutionsversuche, bei denen die ersten Eluatproben verworfen werden, bis eine konstante elektrische Leitfähigkeit und eine konstante Trübung erreicht werden, sind aus folgenden Gründen als wenig aussagekräftig im Hinblick auf die Stofffreisetzung zu bewerten:

- Zu Beginn der Elution treten meistens die höchsten Stoffkonzentrationen in den Eluaten auf. Eine Nicht-Erfassung bzw. Vernachlässigung der Proben aus dieser Elutionsphase führt daher zu einer falschen Bilanzierung der Stofffreisetzung. Ferner werden die aus Umweltgesichtspunkten äußerst relevanten hohen Stoff-Konzentrationen nicht berücksichtigt (siehe hierzu auch [211]).
- Neben den gelösten Komponenten lässt sich in diesem frühen Elutionsstadium auch eine verstärkte Freisetzung von Partikeln feststellen [212-214]. Wie sich in den letzten Jahren gezeigt hat, ist der partikelgebundene Stofftransport für viele Schadstoffe nicht vernachlässigbar [215, 216]. Das vorgeschlagene Auswaschen des Säulenmaterials bis zum Er-

reichen einer konstanten (niedrigen) Trübung ist auch aus diesem Grund problematisch und müsste separat quantifiziert werden, auch wenn der Hauptanteil der Stofffreisetzung über die gelösten Spezies erfolgt.

Eine Darstellung der Durchführung von wasserungesättigten Säulenelutionsversuchen im Hinblick auf anorganische Schadstoffe findet sich bei GERTH [203].

2.6.3.2 Lysimetertests

Lysimeter („Lösungsmesser“) sind im Untergrund versenkte Behältnisse, die mit gestörtem oder ungestörtem Boden- oder Feststoffmaterial befüllt sind; ihre Oberfläche schließt mit der umgebenden Geländeoberfläche in gleicher Höhe ab [24]. Lysimeter stellen damit Großsäulen dar, die zur Bestimmung der Stofffreisetzung unter natürlichen Bedingungen verwendet werden können. In der Regel erfolgt keine künstliche Beregnung, sondern es werden die natürlichen Niederschläge genutzt; im Gegensatz zu den meisten Säulenversuchen im Labor herrschen in Lysimetern wasserungesättigte Elutionsbedingungen. Ferner unterscheiden sich Lysimeter von Laborsäulen hinsichtlich ihrer Dimensionierung und der eingesetzten Stoffmassen. Lysimeter des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen, die im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunkts „Sickerwasserprognose“ eingesetzt wurden, wiesen einen Durchmesser von 1,4 m und eine Höhe von 1,5 m auf. Die Masse des pro Lysimeter eingebauten Feststoffs betrug über 1.000 kg [208, 210, 217-219].

Angesichts der räumlichen Dimensionen von Lysimetern und den damit verbundenen Installations- und Betriebskosten sind Lysimeter nicht zur routinemäßigen Untersuchung und Bewertung von Feststoffen geeignet, sondern erfüllen eher Forschungszwecke. Daten aus Lysimeterversuchen werden oft mit in Laborversuchen erzielten Werten verglichen, um auf wirklichkeitsnahe Ergebnisse zu schließen. Allerdings ergeben sich bei Lysimeterversuchen in Folge der geringen Sickerraten oft lange Kontaktzeiten zwischen Sickerwasser und Festphase und entsprechend lange Probenahmeintervalle. Dies kann zu Veränderungen der gesammelten Eluate führen, etwa durch Reaktion mit CO₂ aus der Luft (Absorption in alkalischen Lösungen, Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht etc.) [208, 210].

2.6.3.3 Kaskadentests

Kaskadentests sind mehrstufige Schüttelversuche, bei denen das Elutionsmittel in bestimmten zeitlichen Abständen erneuert wird [180]. Bei den Versuchen kann das L/S -Verhältnis der einzelnen Elutionsschritte variiert werden. Gemäß DIN EN 12457-3 [220] (zweistufiges Schüttelverfahren) erfolgt der erste Fest/Flüssig-Trennschritt nach dem Schütteln bei einem L/S -Verhältnis von 2 L/kg. Nach dem ersten Trennschritt wird wieder Eluent zum Feststoff gegeben (entsprechend einem L/S -Verhältnis von 8 L/kg). Nach dem Schütteln erfolgt der zweite Trennschritt (gesamtes L/S -Verhältnis: 10 L/kg). Durch die Erneuerung des Eluenten werden neue Konzentrationsgradienten erzeugt, die im Vergleich zum einstufigen Schüttelversuch bei insgesamt gleichem L/S -Verhältnis in der Regel eine verstärkte Gesamtstofffreisetzung ergeben (ableitbar aus Verteilungsgleichgewichten und dem Massenwirkungsgesetz). Den Grenzfall des Kaskadentests stellt der Säulenelutionstest dar, bei dem der Eluent ständig erneuert wird.

2.7 Modelle zur Beschreibung der Elementspeziiierung und der Stofffreisetzung

2.7.1 Vorbemerkungen

Eine exakte Modellierung der Elementspeziiierung sowie der Stofffreisetzung in Anwesenheit komplexer, heterogener Feststoffmatrizes – wie sie bei Bauschutt und Hausmüllverbrennungsprodukten vorliegen – erfordert die genaue Kenntnis des Mineralbestandes des Feststoffes sowie der thermodynamischen Stabilitätsdaten der Verbindungen und der zu erwartenden Mineralneubildungen. Ferner sind die Lösungs- und Umwandlungskinetiken der mineralischen und gelösten Komponenten sowie die physikalisch-chemischen Einflussgrößen (zum Beispiel pH-Wert, Redoxpotenzial, Temperatur) in das Modell einzubeziehen. Angesichts der großen Komplexität dieser Systeme ist eine solche Modellierung in der Praxis nur mit Einschränkungen und Vereinfachungen durchführbar, zumal für viele Komponenten keine thermodynamischen Daten vorliegen. Allein die experimentelle und modellhafte Bestimmung der Löslichkeit definierter Komponenten wie zum Beispiel Ettringit erfordert häufig großen Aufwand und ist Gegenstand intensiver Studien [221]. Insbesondere bei Zementphasen bzw. CASH-Phasen spielen inkongruente Löseprozesse und Neubildungen mineralischer und amorpher Phasen eine wichtige Rolle. Der Einbau von Metallen wie Cr oder Zn in die CASH-Phasen ist für die Mobilität der Metalle von entscheidender Bedeutung, allerdings liegen für diese Systeme nur vereinzelt Daten vor [79, 222, 223].

Die modellhafte Beschreibung der Elementspeziiierung sowie der Stofffreisetzung erfordert sinnvolle Vereinfachungen, um auch das Verhalten komplexer Systeme besser zu verstehen. Es existieren unterschiedliche Ansätze, die jeweils nur ausgewählte Randbedingungen und Komponenten berücksichtigen.

Die wichtigsten Ansätze zur Beschreibung der Elementspeziiierung sowie der Stofffreisetzung sind im Folgenden kurz aufgeführt.

2.7.2 Geochemische Modellierung zur Elementspeziiierung

Es stehen zahlreiche hydrogeochemische Programme zur Verfügung, um die Speziation von Inhaltsstoffen – und deren Transportverhalten – in wässrigen Systemen zu modellieren. MERKEL UND PLANER-FRIEDRICH [224, 225] geben eine kurze Übersicht der gängigen hydrogeochemischen Modellierungsprogramme. Der Vorteil dieser Programme besteht darin, dass verschiedene, meist nicht-lineare und nicht-linear voneinander abhängige Reaktionen (zum Beispiel Komplexbildung, Löslichkeitsgleichgewichte und Sorptionsreaktionen) einer Spezies in wässrigen Systemen berücksichtigt werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Modellierung der Speziiierung des Chroms das Programm PHREEQC (von: pH-Redox-Equilibrium, geschrieben in C) verwendet. PHREEQC ist ein Computer-Programm zur Simulation von chemischen Reaktionen und zur Elementspeziiierung in wässrigen Systemen [22]. Das Programm basiert auf Gleichgewichtsreaktionen und berücksichtigt Reaktionen zwischen gelösten Spezies, Mineralphasen und Gasen. Ferner können auch Ionenaustausch-Prozesse, Diffusions- und Sorptionsvorgänge sowie Transportreaktionen und Reaktionskinetiken modelliert werden.

Für die Gleichgewichtsberechnungen einer Spezies i verwendet PHREEQC Datensätze, welche die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten dieser Spezies beinhalten. Grundlegende Variablen für die Berechnungen sind neben den Gleichgewichtskonstanten der Re-

aktionen die Aktivität a_i der Spezies i sowie der Aktivitätskoeffizient γ_i ; wenn c_i die molare Konzentration der Spezies i in der Lösung ist, gilt:

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad (2.19)$$

Die Aktivitätskoeffizienten γ_i können beispielsweise mit Hilfe der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung ($\mu < 0,1$ mol/L) (2.20) oder der DAVIES-Gleichung ($\mu \approx 0,5$ mol/L) (2.21) berechnet werden (μ ist die Ionenstärke in mol/L, z_i ist die Ladungszahl der Komponente i (dimensionslos), A^* und B^* sind temperaturabhängige Koeffizienten (in $L^{0,5}/\text{mol}^{0,5}$ bzw. in $L^{0,5}/(\text{mol}^{0,5} \cdot \text{m})$), r_i ist ein ionenspezifischer Fitparameter in m) [22, 110]:

$$\lg \gamma_i = -\frac{A^* \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B^* \cdot r_i \cdot \sqrt{\mu}} \quad \mu < 0,1 \text{ mol/L} \quad (2.20)$$

$$\lg \gamma_i = -A^* \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,3 \cdot \mu \right) \quad \mu \approx 0,5 \text{ mol/L} \quad (2.21)$$

PHREEQC ermöglicht insbesondere die flexible Erstellung von E_{H} -pH-Diagrammen und die Berechnung von Sättigungsindizes für Komponenten in wässrigen Systemen verschiedenster Zusammensetzung. Die Elementspezierung mit Hilfe von PHREEQC erlaubt bei kritischer Anwendung eine Beurteilung wässriger Proben hinsichtlich toxikologisch relevanter Spezies (wie zum Beispiel Cr(VI)) oder löslichkeitslimitierender Festphasen (wie zum Beispiel Gips). Sind die wichtigsten Mineralphasen und die Freisetzungsraten in Feststoff-Wasser-Systemen bekannt, stellt PHREEQC ein wertvolles Instrument zur Modellierung der Elementspezierung sowie der Stofffreisetzung dar [226].

2.7.3 Modellansätze zur Beschreibung der Stofffreisetzung

Zur mathematischen Beschreibung der Stofffreisetzung anorganischer Komponenten aus Feststoffen existieren zahlreiche Modellansätze unterschiedlicher fachlicher Provenienz (zum Beispiel Umwelt- und Geochemie, Mineralogie, Verfahrenstechnik, Baustoffkunde) und unterschiedlicher Komplexität. Die Komplexität der Modelle reicht dabei von (einfachen) empirischen Modellbeschreibungen über Bilanzmodelle und prozessbasierte Ansätze bis zu numerischen Modellen [227].

Im Folgenden wird ein Überblick über die wichtigsten Modellansätze gegeben, die zur mathematischen Beschreibung der Stofffreisetzung aus granulären Feststoffen eingesetzt werden und die zum Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Die aufgeführten Modellansätze zur Stofffreisetzung gelten prinzipiell für dynamische und statische Elutionsverfahren, wobei insbesondere bei dynamischen Elutionsversuchen (ständiger Austausch des Eluenten) sowie bei statischen Elutionsversuche mit großem L/S -Verhältnis von der Annahme verdünnter Lösungen ausgegangen wird.

2.7.3.1 Anmerkungen zur Bilanzierung der Stofffreisetzung

Zum besseren Verständnis der später verwandten Begrifflichkeiten wird zunächst auf die prinzipielle Bilanzierung der Stofffreisetzung in Säulenelutions- und Schüttelversuchen eingegangen.

Die meisten Säulenelutionsversuche werden unter wassergesättigten Bedingungen und mit konstantem Volumenstrom durchgeführt [205]. In der Regel wird die Massenkonzentration ρ_i einer Komponente i im Säulenauslauf in Abhängigkeit des L_{ku}/S -Verhältnisses bzw. des t_{el}/τ -

Verhältnisses aufgetragen. Das Verhältnis der zu einem bestimmten L_{ku}/S -Verhältnis insgesamt aus der Säule eluierten Masse einer Komponente $m_{\text{el},i}(L_{\text{ku}}/S)$ und der initialen Gesamttrockenmasse in der Säule m_{tr} wird auch als kumulativer freigesetzter Massenanteil bezeichnet und im Folgenden mit $E_i(L_{\text{ku}}/S)$ abgekürzt. Hier zeigt sich die Zweckmäßigkeit, ρ_i über dem L_{ku}/S -Verhältnis aufzutragen, denn $E_i(L_{\text{ku}}/S)$ ergibt sich nach Integration von ρ_i über dem L_{ku}/S -Verhältnis:

$$E_i(L_{\text{ku}}/S) = \int_0^{L_{\text{ku}}/S} \rho_i(L_{\text{ku}}/S) dL_{\text{ku}}/S \quad (2.22)$$

Werden bei einem Säulenversuch alle Eluate gesammelt, kann $E_i(L_{\text{ku}}/S)$ als Summe der in den einzelnen Eluaten freigesetzten Massen ermittelt werden; dabei ist $\rho_{i,j}$ die Massenkonzentration von i im j -ten Eluat mit dem Volumen L_j :

$$E_i(L_{\text{ku}}/S) = \frac{1}{m_{\text{tr}}} \sum_{j=1}^n \rho_{i,j} \cdot L_j; \quad \text{mit } L_1 + L_2 + \dots + L_n = L_{\text{ku}} \quad (2.23)$$

Bei Schüttelversuchen nach DIN 38414-4 wird in der Regel davon ausgegangen, dass sich eine Komponente i im Gleichgewichtszustand zwischen der gelösten Phase und dem Feststoff befindet. Die gesamte mobilisierbare Masse einer Komponente i $m_{\text{mob},i}$ ergibt sich als Summe der eluierten Masse $m_{\text{el},i}$ in der Lösung und der an den Feststoff sorbierten Masse $m_{\text{sorb},i}$ [228-230]:

$$m_{\text{mob},i} = m_{\text{el},i} + m_{\text{sorb},i} \quad (2.24)$$

Unter Annahme einer linearen Sorptionsisotherme ergibt sich (K_{lin} : linearer Verteilungskoeffizient in L/kg):

$$m_{\text{mob},i} = \rho_i \cdot L + m_{\text{tr}} \cdot K_{\text{lin}} \cdot \rho_i \quad (2.25)$$

Division durch m_{tr} ergibt den insgesamt im Schüttelversuch mobilisierbaren Massenanteil $Av_{\text{mob},i}$ einer Komponente i (in $\mu\text{g}/\text{kg}$):

$$Av_{\text{mob},i} = \frac{m_{\text{mob},i}}{m_{\text{tr}}} = \rho_i \cdot \frac{L}{m_{\text{tr}}} + K_{\text{lin}} \cdot \rho_i = \rho_i \cdot \left(\frac{L}{m_{\text{tr}}} + K_{\text{lin}} \right) \quad (2.26)$$

Durch Auflösen nach ρ_i erhält man einen funktionellen Zusammenhang zwischen ρ_i und dem L/S -Verhältnis (Gleichung (2.27)). $Av_{\text{mob},i}$ kann experimentell durch mindestens zwei Schüttelversuche bei unterschiedlichen L/S -Verhältnissen ermittelt werden.

$$\rho_i = \frac{Av_{\text{mob},i}}{\frac{L}{m_{\text{tr}}} + K_{\text{lin}}} \quad (2.27)$$

Bezieht man $Av_{\text{mob},i}$ auf den Gesamtgehalt einer Komponente i im Feststoff w_i (in $\mu\text{g}/\text{kg}$), kann der Mobilisierungsfaktor f_i berechnet werden:

$$f_i = \frac{Av_{\text{mob},i}}{w_i} \quad (2.28)$$

Analog kann f_i auch für Säulenelutionsversuche berechnet werden, indem der gesamte eluierte Massenanteil einer Komponente i $E_{\text{ges},i}$ bei einem bestimmten L_{ku}/S -Verhältnis auf w_i bezogen wird.

Zur Beschreibung des Sorptionsgleichgewichts können prinzipiell auch die Ansätze nach LANGMUIR (2.29) und nach FREUNDLICH (2.30) benutzt werden (K_{F} : FREUNDLICH-Koeffizient in $(\text{L/kg})^{n_{\text{F}}}$, n_{F} : FREUNDLICH-Exponent, K_{L} : LANGMUIR-Koeffizient in L/kg , $m_{\text{sorb,max},i}$: maximal sorbierbare Masse der Komponente i).

$$\frac{m_{\text{sorb},i}}{m_{\text{tr}}} = m_{\text{sorb,max},i} \cdot \frac{K_{\text{L}} \cdot \rho_i}{1 + K_{\text{L}} \cdot \rho_i} \quad (2.29)$$

$$\frac{m_{\text{sorb},i}}{m_{\text{tr}}} = K_{\text{F}} \cdot \rho_i^{n_{\text{F}}} \quad (2.30)$$

Die lineare Sorptionsisotherme (als Spezialfall der FREUNDLICH-Sorptionsisotherme für $n_{\text{F}} = 1$) ist mathematisch einfacher handhabbar und wird insbesondere bei der Transportmodellierung oft verwendet [23, 31]. Die Annahme einer Gleichgewichtseinstellung bei Schüttelversuchen nach 24 h – so sieht es die DIN 38414-4 vor – ist bei reaktiven Materialien wie Müllverbrennungsaschen problematisch, da es im Laufe der Elution insbesondere zu inkongruenten Auflöseprozessen und Festphasenumbildungen kommen kann.

2.7.3.2 Empirische Modellansätze

Viele empirische Ansätze zur Beschreibung der Stofffreisetzung beschränken sich auf das Anpassen experimentell ermittelter Daten, die unter bestimmten physikalisch-chemischen Randbedingungen erhalten worden sind. Eine Übertragung auf andere Versuchsszenarien ist daher oft schwierig, da wichtige Einflussgrößen und Prozesse nicht berücksichtigt werden. Im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunkts „Sickerwasserprognose“ wurden empirische Formeln zur Beschreibung der Quellstärke anorganischer Abfallstoffe vorgestellt, um die bei Säulenelutionsversuchen eluierte Masse $m_{\text{el},i}$ einer Komponente i und den Konzentrationsverlauf im Säulenausgang in Abhängigkeit des L_{ku}/S -Verhältnisses abschätzen zu können. Als Beispiel sei eine von DURNER UND HOPP (2006) formulierte Funktion aufgeführt, die einen Zusammenhang zwischen M_{ku} (dem Verhältnis der aus der Säule eluierten Masse $m_{\text{el},i}$ einer Komponente i und der Trockenmasse m_{tr}) in Abhängigkeit des L_{ku}/S -Verhältnisses (hier als x bezeichnet) herstellt; b und n sind Anpassungsparameter, M_{max} ist der „maximal mobilisierbare Stoffaustrag unter den Versuchsbedingungen“ [231]:

$$M_{\text{ku}} = M_{\text{max}} \cdot \frac{b \cdot x^n}{1 + b \cdot x^n} \quad (2.31)$$

Der Ansatz weist eine formale Ähnlichkeit mit der Sorptionsisotherme nach LANGMUIR auf – allerdings tritt x als nichtlinearer Term x^n auf, was an die Sorptionsisotherme nach FREUNDLICH erinnert.

Ein Nachteil des Ansatzes ist sicherlich das Fehlen einer theoretischen Herleitung. Als vorteilhaft zählt, dass nur drei Anpassungsparameter benötigt werden und dass für viele Schwermetalle gute Anpassungen experimenteller Daten aus Säulenelutionsversuchen erzielt werden konnten [231].

2.7.3.3 Prozessbasierte Modellansätze

Universeller als empirische Ansätze sind prozessbasierte Modelle und Bilanzmodelle, da sie auf theoretischen Herleitungen beruhen und somit oft auch auf Systeme mit unterschiedlichen Randbedingungen übertragen werden können. In Kapitel 2.4.1 wurden die wichtigsten Mechanismen aufgeführt, die zu einer Freisetzung anorganischer Komponenten aus Feststoffen (und zu ihrer Immobilisierung) führen können. Für das Auslaugeverhalten (*leaching*) sind insbesondere Auflösungs- und Sorptionsprozesse sowie Diffusionsvorgänge entscheidend.

Für wassergesättigte Säulenelutionsversuche gibt es sehr vereinfachte Ansätze, die von einer spontanen Lösung der gesamten mobilisierbaren Komponenten beim Kontakt des granulären Feststoffs mit Wasser ausgehen und bei denen Konzentrationsgradienten im Säulenreaktor vernachlässigt werden. Dadurch stellt sich in der Porenlösung mit dem Volumen V_{Pore} in der Säule eine anfängliche Massenkonzentration $\rho_{i,0}$ einer Komponente i ein.

Wird die Säule dabei vereinfacht als CSTR (siehe auch Abbildung 2.6) angesehen, an dessen Zustrom immer neuer Eluent der Konzentration $\rho_{i,\text{ein}} = 0$ mit dem Volumenstrom Q zugegeben wird, ergibt sich die Stoffkonzentration einer Komponente i im Säulenauslauf $\rho_{i,\text{aus}}$ nach Verdünnung bzw. Verdrängung durch den Eluenten; die Konzentration von i in der Porenlösung $\rho_{i,\text{Pore}}$ entspricht auf Grund der vollständigen Durchmischung $\rho_{i,\text{aus}}$ [188, 232]:

$$\frac{d\rho_{i,\text{Pore}}}{dt_{\text{el}}} \cdot V_{\text{Pore}} = \frac{d\rho_{i,\text{aus}}}{dt_{\text{el}}} \cdot V_{\text{Pore}} = -Q \cdot \rho_{i,\text{aus}}(t_{\text{el}}) \quad (2.32)$$

Trennung der Veränderlichen und Integration ergibt (2.33), wobei τ die Verweilzeit des Eluenten im Reaktor ist:

$$\rho_{i,\text{aus}}(t_{\text{el}}) = \rho_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{V_{\text{Pore}}} \cdot t_{\text{el}}\right) = \rho_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{1}{\tau} \cdot t_{\text{el}}\right) \quad (2.33)$$

$\rho_{i,0}$ hängt von der eluierbaren Masse $M_{\text{el},i,0}$ pro Masseneinheit an Trockenmasse m_{tr} in der Säule ab. In diesem Fall der vollständigen Auflösung entspricht die eluierbare Masse $M_{\text{el},i,0}$ der tatsächlich eluierten Masse $m_{\text{el},i}$. Der eluierbare Massenanteil $M_{\text{el},i,0}/m_{\text{tr}}$ einer Komponente i wird als $E_{i,0}$ bezeichnet. Für $\rho_{i,0}$ ergibt sich ($\rho_{\text{Schütt}}$: Schüttdichte, n : Porosität in der Säule):

$$\rho_{i,0} = \frac{M_{\text{el},i,0}}{V_{\text{Pore}}} = \frac{M_{\text{el},i,0} \cdot \rho_{\text{Schütt}}}{m_{\text{tr}} \cdot n} = E_{i,0} \cdot \frac{\rho_{\text{Schütt}}}{n} \quad (2.34)$$

Wird $\rho_{i,\text{aus}}$ in Abhängigkeit vom L_{ku}/S -Verhältnis ausgedrückt, ergibt sich nach (2.17) und (2.18):

$$\rho_{i,\text{aus}}(L_{\text{ku}}/S) = E_{0,i} \cdot \frac{\rho_{\text{Schütt}}}{n} \cdot \exp\left(-\frac{\rho_{\text{Schütt}}}{n} \cdot L_{\text{ku}}/S\right) \quad (2.35)$$

Der bis zu einem bestimmten L_{ku}/S -Verhältnis eluierte Massenanteil $E_i(L_{\text{ku}}/S)$ ergibt sich durch Integration der Auslaufkonzentration über dem L_{ku}/S -Verhältnis [31, 188]:

$$E_i(L_{\text{ku}}/S) = E_{i,0} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\rho_{\text{Schütt}}}{n} \cdot L_{\text{ku}}/S\right)\right] \quad (2.36)$$

Dieser integrale Modellansatz ist sehr einfach. Er vernachlässigt die auftretenden Konzentrationsgradienten im Porenwasser des Säulenkörpers, geht von nicht-reaktiven Spezies aus und berücksichtigt weder die Wechselwirkungen der Komponenten mit der Festphase noch

deren Transportverhalten in der Säule. Die Stoffnachlieferung über kinetisch kontrollierte Auflöse- und Desorptionsprozesse sowie über Diffusion wird ebenfalls nicht integriert. Dennoch liefert der vereinfachte Ansatz erste Informationen über das zeitliche Auslaageverhalten einer Komponente in Säulenelutionsverfahren.

Der aufgezeigte Ansatz kann derart weiter modifiziert werden, dass er die Massenänderung der eluierten Komponente im Reaktionsraum durch Festphasenauflösung, Desorptionsprozesse sowie durch diffusive Stofffreisetzung berücksichtigt.

Die Auflösung einiger Minerale und lineare Desorptionsprozesse können für verdünnte Lösungen formal mit Hilfe von Reaktionen erster Ordnung beschrieben werden [18, 31, 90]. Hier ist die Konzentrationsänderung $d\rho_{i,G}(t_{el})/dt_{el}$ einer Komponente i an der Grenzfläche Feststoff-Wasser zur Elutionszeit t_{el} proportional zur noch vorhandenen Restkonzentration $\rho_{i,G}(t_{el})$ an der Grenzfläche Feststoff-Wasser, wobei k die Geschwindigkeitskonstante ist (in 1/s). Dieser Zusammenhang kann auch aus Gleichung (2.7) hergeleitet werden:

$$\frac{d\rho_{i,G}(t_{el})}{dt_{el}} = -k \cdot \rho_{i,G}(t_{el}) \quad (2.37)$$

Für den eluierten Anteil E_i in Abhängigkeit von der Elutionszeit t_{el} ergibt sich Gleichung (2.38)). Entsprechend den obigen Ausführungen kann E_i auch in Abhängigkeit von L_{ku}/S angegeben werden.

$$E_i(t_{el}) = E_{i,0} \cdot [1 - \exp(-k \cdot t_{el})] \quad (2.38)$$

Die mathematische Beschreibung der Stofffreisetzung durch Kombination mehrerer Reaktionen erster Ordnung im Reaktionsraum ist ein nützlicher Ansatz, mit Hilfe dessen Verdrängungs-, Auflösungs- und Desorptionsvorgänge für unterschiedliche Stoff-Pools und Spezies mit verschiedener Freisetzungskinetik (d. h. mit unterschiedlichen Werten für E_i und k) beschrieben werden können [233]. Unter Annahme unabhängiger Reaktionen kann dann der gesamte Freisetzunganteil $E_{i,ges}(t_{el})$ einer Komponente als Summe der aus den einzelnen Pools freigesetzten Anteile $E_{i,1}(t_{el})$ bis $E_{i,n}(t_{el})$ bestimmt werden. Die vereinfachende Annahme unabhängiger Reaktionen ist für kleine Massenkonzentrationen vertretbar, wenn keine Löslichkeitsprodukte für einzelne Komponenten überschritten werden. Ferner erfolgt durch die permanente Erneuerung des Eluenten beim dynamischen Elutionsversuch eine Aufrechterhaltung des Konzentrationsgradienten zwischen der Festphase und der wässrigen Phase. Bei Schüttelversuchen ergeben sich für kleine L/S -Verhältnisse oft hohe Stoffkonzentrationen im Eluat, sodass hier Sättigungskonzentrationen und Ionenstärken berücksichtigt werden müssen. Insbesondere für dynamische Elutionsverfahren erlaubt der Ansatz eine gute Abschätzung der zeitabhängigen Stofffreisetzung aus unterschiedlichen Materialien (Abfallmaterialien, Kompost) mit überschaubarem Rechenaufwand [181, 234]. Er findet auch bei der Modellierung des Waschens von Filterkuchen Anwendung (Verdrängung der Porenlösung durch Waschwasser), wobei darauf hinzuweisen ist, dass hier verschiedene k -Werte zur Beschreibung der unterschiedlich schnellen Entleerung verschiedener Porensysteme (Grob- und Feinporen) benutzt werden [235]. Unterschiedliche k -Werte können generell auch über die Wechselwirkung mit der Festphase erklärt werden (als Vielfache der Verweilzeit τ , Retardation) [188]. Für zementgebundene Werkstoffe und stabilisierte Abfallmaterialien (zum Beispiel nukleare Abfälle und Beton) ist die Stofffreisetzung der darin immobilisierten Komponenten häufig (matrix-)diffusionskontrolliert [236]. Im Fall der dynamischen Elutionstests, bei denen konti-

nuerlich neuer Eluent zugeführt wird, wird ein ständiger Gradient zwischen der Konzentration einer Komponente i in der Festphase und in der Flüssigphase aufrecht erhalten (Gradient in x -Richtung, siehe auch Abbildung 2.7). Bei Anwendung des 1. FICK'schen Gesetzes (siehe (2.7)) über einem differentiellen Volumenelement gleicher Ein- und Ausgangsfläche mit Bilanzierung des Massenstroms $J_{m,i}$ (in kg/s) ergibt sich für die ortsabhängige Änderung der Massenkonzentration ρ_i über der Zeit (instationärer Stofftransport) [31, 89]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = D_i \cdot \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x^2} \quad (2.39)$$

Gleichung (2.39) wird in der Literatur [103, 237] oft als 2. FICK'sches Gesetz bezeichnet, lässt sich aber leicht aus der Anwendung des 1. FICK'schen Gesetzes auf ein differentiell Volumenelement herleiten [22, 91]. Unter Vernachlässigung weiterer Transportwiderstände und unter der Annahme, dass der Feststoff ein halbumendlicher Körper ist, dass der Diffusionskoeffizient konstant ist und dass die Konzentration an der Feststoffoberfläche $\rho_{i,0}$ durch den permanenten Austausch von Eluenten gleich 0 ist, ergibt sich aus der Differenzialgleichung folgende Lösung für die in Abhängigkeit von der Zeit durch Diffusion vom Feststoff in die Flüssigphase eluierte Masse $m_{el,D,i}$ (nach Integration des Massenflusses $J_{m,i}$ über der Zeit) [89, 238, 239]:

$$m_{el,D,i}(t_{el}) = \int_0^{t_{el}} J_{m,i}(t_{el}) dt = 2 \cdot \rho_{schütt} \cdot w_{av,0,i} \cdot A_F \cdot \sqrt{\frac{D_i \cdot t_{el}}{\pi}} \quad (2.40)$$

Dabei ist $w_{av,0,i}$ der anfänglich verfügbare Gehalt der Komponente i im Feststoff (in $\mu\text{g}/\text{kg}$) und A_F die Gesamtoberfläche des Feststoffs in der Reaktoreinheit (in m^2). Dieser Ansatz wird analog für die Beschreibung der instationären Wärmeleitung verwendet. Er wird häufig zur Abschätzung der Stofffreisetzung aus zementgebundenen Werkstoffen und aus stabilisierten Feststoffen eingesetzt, die Schadstoffe in quasi-immobilisierter Form enthalten [189, 230, 240-247].

Die Abhängigkeit der durch Diffusion freigesetzten Masse von der Wurzel der Zeit wird auch als parabolische Kinetik bezeichnet [248]. Sie liegt vielen Modellansätzen zur Mineralauflösung und zur Korrosion zu Grunde, bei denen ein diffusiver Austausch von Komponenten zwischen der Festphase und der wässrigen bzw. der Gasphase stattfindet. Die Dicke der bei der Reaktion gebildeten Schicht bzw. die Penetrationstiefe (*leached layer* oder Korrosionsschicht) ist dabei proportional zur Wurzel der Zeit [249-253]. Bei der Beschreibung der Stofffreisetzung aus Feststoffen wird auch oft ein modifizierter Ansatz verwendet, bei dem die Abhängigkeit der Massenfreesetzung von der Wurzel der Zeit allgemein durch eine t^n -Abhängigkeit ersetzt wird [238]. Damit werden Freisetzungsprozesse beschrieben und angepasst, die nicht ausschließlich auf FICK'scher Diffusion beruhen, sondern bei denen auch das Aufquellen des Materials – etwa bei Polymeren oder bei Glas – eine Rolle spielt [90, 254].

Die beschriebenen halbempirischen Modellansätze haben sich als praktikabel zur Beschreibung der Stofffreisetzung aus Abfallmaterialien herausgestellt. Die in der Praxis angewandten Modelle berücksichtigen die Auflösung der Festphase, Desorptionsprozesse und die diffusive Freisetzung von Komponenten aus der Feststoffmatrix; dabei werden die einzelnen Massenströme $J_{m,i,1} \dots n$ im Bilanzraum addiert (siehe auch Abbildung 2.7) [239, 255, 256].

Im Gegensatz zu den aufwendigeren numerischen Modellansätzen beziehen die halbempirischen Ansätze meist die (nichtlinearen) Wechselwirkungen der unterschiedlichen Komponenten miteinander und mit der Festphase sowie Sättigungsgleichgewichte nicht mit ein, stellen aber einen guten Kompromiss zwischen rein empirischen und aufwendigen numerischen Modellen dar.

Die exakte modellhafte Beschreibung der zeitlich veränderlichen Stofffreisetzung aus Säulenreaktoren und der (ortsabhängigen) Konzentration einer Komponente im Porenwasser erfordert eine differenzielle Bilanzierung der Stoffströme (Abbildung 2.7) [177]. Zu diesem Zweck wird der Säulenreaktor in differenzielle Volumenelemente aufgeteilt; dabei ist $\rho_{i,z}$ die Konzentration einer Komponente i im Zulauf des Volumenelements, $\rho_{i,z+dz}$ die entsprechende Konzentration im Ablauf. Die sich ergebenden Differenzialgleichungen sind oft analytisch nicht lösbar und erfordern den Einsatz numerischer Verfahren [257] (siehe nächster Abschnitt). Zur weiteren Vertiefung sei auf die Literatur verwiesen [22, 90, 177, 179, 257].

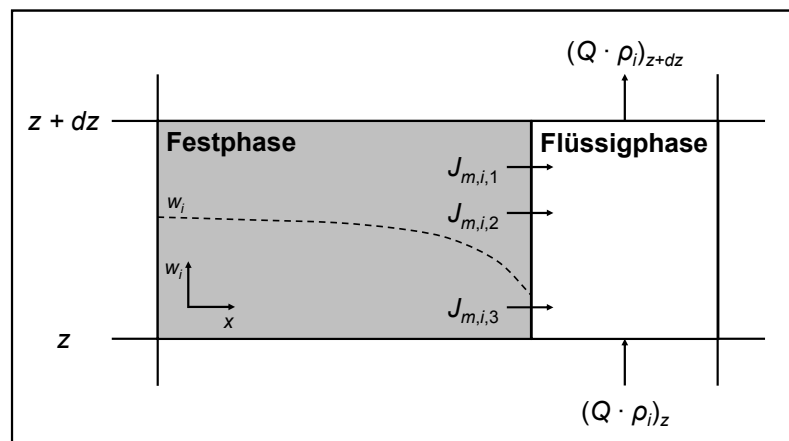


Abbildung 2.7: Differenzielle Bilanzierung einer Elutionssäule. $J_{m,i,1}$, $J_{m,i,2}$, $J_{m,i,3}$: Massenströme bei der Stofffreisetzung aus der Festphase in die Flüssigphase. w_i : Gehalt einer Komponente i im Feststoff.

2.7.3.4 Numerische Modelle

Die Beschreibung realer Systeme erfordert komplexe Ansätze mit entsprechender Prozessidentifikation und Parametrisierung. Bei der Modellierung der Stofffreisetzung spielen insbesondere die Auflösung der Festphase, die diffusive Freisetzung von Komponenten sowie die Wechselwirkung der Komponenten miteinander und mit der Festphase (zum Beispiel Sorptions- und Desorptionsprozesse) und ihre jeweilige Abhängigkeit von unterschiedlichen Parametern (zum Beispiel Partikelgröße, Porosität, Ratenkonstanten) eine bedeutende Rolle [258, 259]. Bei dynamischen Elutionsversuchen wird bei der Beschreibung der Stofffreisetzung insbesondere das Transportverhalten der Komponenten in der Säule (Retardation, Dispersion) mit einbezogen; mathematische Grundlage ist dabei die Transportgleichung (siehe Gleichung (2.3)) [260-262]. Zur Modellierung des Einflusses anderer Inhaltsstoffe in der wässrigen Phase auf die Stofffreisetzung können die Modellansätze mit geochemischen Speziierungsprogrammen gekoppelt werden; dies erfolgt häufig bei der Transportmodellierung [22, 263-266]. Diese Modellbeschreibungen erfordern meist den Einsatz komplexer numerischer Modelle und sind entsprechend aufwendig [22, 227, 267]. Ihre Anwendung ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.

2.8 Analytische Instrumente

2.8.1 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die optische Emissionsspektrometrie, bei der die Proben in ein induktiv gekoppeltes Plasma eingebracht werden, stellt das zentrale Untersuchungsinstrument zur Stoffdetektion in dieser Arbeit dar.

2.8.1.1 Prinzip der Atomemission

Bei der Elementanalyse mit der optischen Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) werden Atome vom Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt. Bei dieser Anregung nehmen die äußeren Elektronen diskrete Energiebeiträge auf, erreichen ein höheres Energieniveau und fallen nach etwa 10^{-8} s [268] unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung im UV/vis-Bereich wieder in den Grundzustand zurück. Es entsteht ein elementspezifisches Emissionsspektrum, das aus den Spektrallinien der emittierten Lichtquanten besteht. Nach der Quantentheorie entspricht eine Spektrallinie der Differenz zwischen zwei Energiezuständen E_1 und E_2 eines Elektrons (Gleichung (2.41)):

$$E = E_1 - E_2 = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.41)$$

Dabei ist h das PLANCK'sche Wirkungsquantum in J·s, c die Lichtgeschwindigkeit in m/s und λ die Wellenlänge der emittierten Strahlung in m. Die Wellenlänge λ ist elementspezifisch (qualitative Analyse), die Intensität der emittierten Strahlung ist eine Funktion der Elementkonzentration (quantitative Analyse).

2.8.1.2 Induktiv gekoppeltes Plasma

Als Anregungsquelle für die Atome wird bei der ICP-OES ein induktiv gekoppeltes (Hochfrequenz-)Plasma (ICP) verwendet, wobei Argon das Plasmagas darstellt. Unter einem Plasma versteht man eine „*elektrisch leitende gasförmige Mischung von Kationen und Elektronen mit signifikanter Konzentration*“ [269]. Die Plasmafackel (der Plasmabrenner) besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren. Im innersten Rohr wird das Probenaerosol im Argonstrom in das Plasma transportiert. Im mittleren Rohr strömt Argon als Kühl- und Hilfsgas, im äußeren Rohr wird das Plasma-Argon dem Plasma zugeführt. Am oberen Ende des Brenners befindet sich eine Induktionsspule, die von einem Hochfrequenz(HF)-Generator gespeist wird und über ein oszillierendes Magnetfeld Energie in das Argon-Plasma einträgt [270-272]. Das Plasma erreicht Temperaturen bis zu 10.000 K; im beobachteten Emissionsbereich (15 mm bis 20 mm über der Spule) herrschen Temperaturen um 6.000 K [269]. Elemente mit einer niedrigen Ionisationsenergie (etwa Kalium) können im Plasma teilweise ionar vorliegen. Um ihre Emissionsspektren quantitativ zu erfassen, muss die Ionisierung unterdrückt werden. Dies geschieht durch die Zugabe von Ionisationspuffern, die ein nicht zu bestimmendes, leicht ionisierbares Element (etwa Cäsium) enthalten und den Elektronenpartialdruck und damit den Elementanteil des zu bestimmenden Analyten im Plasma erhöhen.

2.8.1.3 Geräteaufbau

Abbildung 2.8 zeigt schematisch den Aufbau eines ICP-OES-Spektrometers. Die Probenlösung wird über eine Pumpe dem Zerstäuber zugeführt und gelangt mit dem Argonstrom (Probenaerosol) in die Plasmafackel. Bei der simultanen Bestimmung der Elemente wird die vom Plasma emittierte polychromatische Strahlung über ein Echelle-Gitter gleichzeitig in

einzelne Spektrallinien zerlegt. Entscheidend ist hierbei das spektrale Auflösungsvermögen des Gitters. Durch einen CCD-Detektor (*charge-coupled device*) werden die Strahlungsintensitäten der jeweiligen Wellenlängen gleichzeitig erfasst. Über eine Kalibrierung mit Standards definierter Konzentrationen werden den Intensitäten Konzentrationen zugeordnet (Relativverfahren). Die Auswertung der Daten und die Steuerung des Gerätes erfolgt am Rechner.

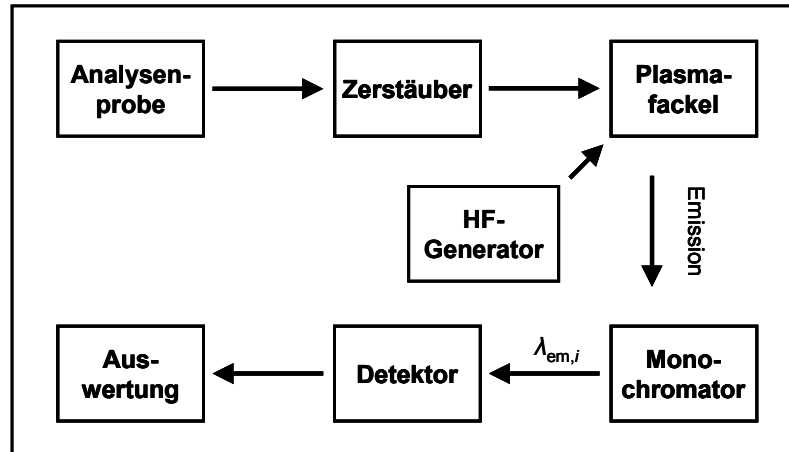


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau eines ICP-OES-Spektrometers, $\lambda_{em,i}$ ist die Emissionswellenlänge zur Analyse einer Spezies i (nach [273]).

2.8.1.4 Störungen bei der ICP-OES

Als mögliche spezifische Störung bei der Elementbestimmung mit der ICP-OES können spektrale Interferenzen angeführt werden. Dabei wird der Nachweis einer definierten Wellenlänge λ des zu bestimmenden Elements durch Wellenlängen anderer Elemente (Matrix) gestört, die nahe an λ liegen. Das Ausmaß der Störung hängt von dem spektralen Auflösungsvermögen des Gitters und von dem Verhältnis von Analyt- zu Matrixkonzentration ab. Die spektralen Interferenzen müssen bei der Auswertung berücksichtigt werden. Bekannte spektrale Interferenzen sind in der Geräte-Software oder in Tabellen aufgeführt.

Als weitere, unspezifische Störung sind allgemeine Matrixeffekte zu nennen. Ein hoher Salzgehalt in der Probe führt zu einer Abkühlung des Plasmas, zu einer Verminderung der Anregung und damit zu einem Minderbefund des zu bestimmenden Elementes.

Die Matrixeffekte können durch folgende Maßnahmen minimiert werden:

- Bei der Standardaddition werden jeweils geringe Volumina definierter Konzentrationen des zu bestimmenden Elementes zu der Probe gegeben. Die Matrixeinflüsse sind in allen Teilproben weitgehend gleich, nur die Elementkonzentrationen sind verschieden. Das Auftragen der Intensität über die zugegebenen Mengen an Standard ermöglicht die Bestimmung der gesuchten Elementkonzentration [101]. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig, da mehrere Standards zu jeder Probe zugegeben werden müssen, was die Anzahl der Messproben vervielfacht.
- Durch Verdünnen der Probe wird der Matrixeinfluss verringert. Da hierbei aber auch die Konzentration des zu bestimmenden Elementes sinkt, ist dieses Verfahren vor allem bei Elementen mit niedriger Bestimmungsgrenze anwendbar.
- Sind die maßgeblichen Komponenten der Matrix bekannt (etwa bei Elutionsversuchen mit definierten Eluenten), können diese den Kalibrierstandards zugegeben werden (matrixangepasste Kalibrierung).

- Eine Angleichung der Matrizes von Kalibrierstandards und Proben kann durch Zugabe eines Ionisationspuffers in hoher Konzentration zu allen Lösungen erfolgen.
- Durch das Einbeziehen des Intensitätsverlaufs eines während der Messung ständig zugegebenen internen Standards bekannter Konzentration, der ein in der Probe nicht vorhandenes Element (zum Beispiel Ir, Rh oder Y) enthält, kann über die sich ändernde Signalintensität des internen Standards auf Matrixeffekte geschlossen werden, womit die Konzentration des zu bestimmenden Elements korrigierbar wird.

Detaillierte Darstellungen der Störungen bei der ICP-OES und Anwendungsbeispiele finden sich in [274] und [275].

2.8.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

2.8.2.1 Prinzip der XAS

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (*X-ray Absorption Spectroscopy*, XAS) basiert auf der wellenlängenabhängigen Schwächung von Röntgenstrahlung bei ihrer Wechselwirkung mit Feststoffen oder Lösungen. Die Schwächung der energiereichen Röntgenstrahlung kann prinzipiell wie bei der UV/VIS-Spektroskopie mit Hilfe des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes beschrieben werden [174, 276, 277]:

$$I_d(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\mu(\lambda) \cdot d} = I_0(\lambda) \cdot e^{-(\mu(\lambda)/\rho) \cdot \rho \cdot d} \quad (2.42)$$

Dabei sind $I_0(\lambda)$ die Intensität der Primärstrahlung, $I_d(\lambda)$ die Intensität der Strahlung nach dem Probendurchgang, $\mu(\lambda)$ der wellenlängenspezifische lineare Absorptions- oder Schwächungskoeffizient in 1/m, d die Schichtdicke in m und ρ die Materialdichte in kg/m^3 . Der Quotient $\mu(\lambda)/\rho$ wird auch Massenabsorptions- oder Massenschwächungskoeffizient genannt. Er hängt entscheidend von der Wellenlänge bzw. der Energie der Ausgangsstrahlung sowie von der Ordnungszahl Z des absorbierenden Elements ab [174]. Bei Mehrstoffsystemen kann der gesamte Massenschwächungskoeffizient bei einer gegebenen Wellenlänge als Summe der Massenschwächungskoeffizienten der einzelnen Komponenten bei derselben Wellenlänge berechnet werden.

Die Schwächung der primären Röntgenstrahlung beruht zum einen auf photoelektrischer Absorption (Photoeffekt), bei der Elektronen aus der Elektronenhülle herausgeschlagen werden. Ferner wird die Strahlung durch Streuung geschwächt, die inkohärent (COMPTON-Streuung) oder kohärent (RAYLEIGH-Streuung) sein kann. $\mu(\lambda)$ setzt sich also aus mehreren Schwächungskoeffizienten zusammen:

$$\mu(\lambda) = \mu(\lambda)_{\text{Photoeffekt}} + \mu(\lambda)_{\text{Compton}} + \mu(\lambda)_{\text{Rayleigh}} \quad (2.43)$$

Den größten Anteil an der Gesamtabsorption der Probe hat die photoelektrische Absorption; sie ist proportional zu $Z^4 \cdot \lambda^3$ [174]. Erreicht die Primärstrahlung Energien, die ausreichen, um ein Elektron aus einer (inneren) Schale herauszulösen, ändert sich der Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ signifikant; man spricht von Absorptionskanten.

Von Bedeutung für die Molekülanalytik sind das Verhalten und die Änderung des Massenschwächungskoeffizienten im Bereich um die Absorptionskante (Feinstruktureffekte in der Nähe der Absorptionskante). Diesen Bereich bezeichnet man als XAFS-Bereich (*X-Ray Absorption Fine Structure*). Der XAFS-Bereich kann weiter unterteilt werden. Der kantennahe Bereich vom Kantensprung bis etwa 40 eV nach dem Kantensprung wird XANES-Bereich genannt (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*). Der durch stark oszillie-

rende Änderung des Massenschwächungskoeffizienten geprägte anschließende kantenferne Bereich jenseits von 40 eV oberhalb der Absorptionskante ist der sogenannte EXAFS-Bereich (*Extended X-Ray Absorption Fine-Structure*) [174, 176, 276]. In Abbildung 2.9 ist exemplarisch das Absorptionsspektrum einer bleihaltigen Probe dargestellt (L_3 -Absorptionskante von Pb); die entsprechenden XAFS-Bereiche sind eingezeichnet.

Die Photoelektronenwellen, die vom Absorberatom emittiert werden, wechselwirken mit dessen Nachbaratomen. Die Oszillation der Änderung des Massenschwächungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge hängt stark von den Streueigenschaften der Nachbaratome des Absorberatoms ab. So lassen sich durch XAS detaillierte Informationen über die Bindungsform eines Atoms bzw. eines Elements gewinnen. Im EXAFS-Bereich kommt es zu Einfachstreuungen der vom Absorberatom emittierten Photoelektronen an den Nachbaratomen. Aus der Auswertung von EXAFS-Spektren können für ein Atom Informationen über die Anzahl der Nachbaratome und die Koordinationszahl (enthalten in der Amplitude der Oszillation) sowie über Bindungsabstände (enthalten in der Wellenlänge der Oszillation) erhalten werden [176]. Im XANES-Bereich finden Mehrfachstreuungen der von einem Atom emittierten Photoelektronen an den Nachbaratomen statt. Die Analyse des XANES-Spektrums erlaubt Aussagen über die Oxidationsstufe bzw. die Valenz eines Atoms und seine Koordinationsgeometrie. Für den XANES-Bereich ist die detaillierte Datenauswertung auf Grund der Vielzahl von Streuungen aufwendiger als für den EXAFS-Bereich. Bei der Auswertung von XANES-Spektren ist der Vergleich mit Referenzspektren bekannter Verbindungen von großer Bedeutung; das Spektrum der Probe wird dabei durch Linearkombination von Referenzspektren rekonstruiert, was allerdings eine hohe Rechenleistung erfordert. XANES wird daher häufig qualitativ als „Fingerprint-Methode“ eingesetzt [176]. Eine vertiefte Darstellung der Datenauswertung und der zu Grunde liegenden Theorie findet sich in [176, 278, 279].

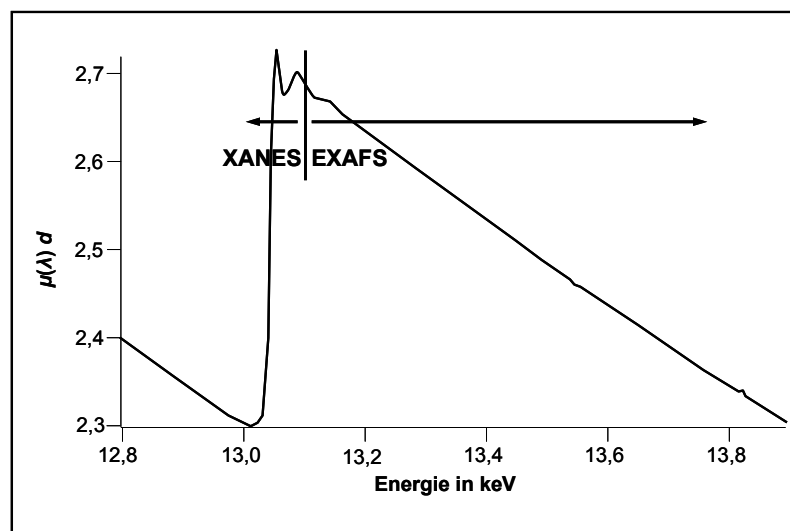


Abbildung 2.9: Absorptionsspektrum einer bleihaltigen Probe (Pb L_3 -Absorptionskante) mit Darstellung der bei der XAFS unterscheidbaren Bereiche XANES und EXAFS (Erläuterungen im Text).

Die in dieser Arbeit eingesetzte XANES-Methode hat sich als äußerst leistungsstark erwiesen, um den Oxidationszustand von Elementen in komplexen Verbindungen und Proben zu bestimmen. Die Proben können dabei im festen oder im flüssigen Zustand untersucht werden. Die Lage der Absorptionskante eines Elements verschiebt sich in Abhängigkeit seiner Elek-

tronenkonfiguration. Dies wird am Beispiel des Chroms deutlich. Abbildung 2.10 zeigt die Verschiebung der K-Absorptionskante von Cr in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe.

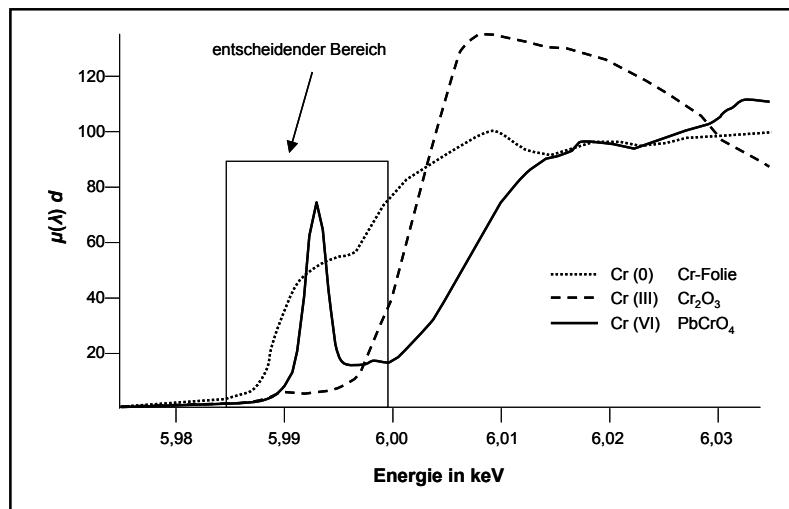


Abbildung 2.10: Absorptionsspektren für chromhaltige Referenzsubstanzen in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Chroms. Deutlich erkennbar sind die Verschiebung der Absorptionskante sowie der charakteristische Vorkantenpeak für Cr(VI).

Bei Cr(VI)-haltigen Verbindungen tritt ein Vorkantenpeak auf, der durch freie *d*-Orbitale und die tetraedrische Koordination des Chroms im Chromat verursacht wird. Mit Hilfe der XAS kann die Bindungsform des Chroms direkt in Proben (in der Regel Feststoffe, bislang selten Flüssigkeiten) ohne große Probenvorbereitung bestimmt werden [280-282]. Dieser methodische Ansatz ist im Vergleich zu nasschemischen Extraktionsmethoden zur Elementspezifizierung in Feststoffen (sequenzielle Extraktion) weniger artefaktanfällig, da sich bei der Extraktion oft auch die Bindungsform des Analyten stark verändern kann [176]. Bei der Untersuchungen einer Probe mit Hilfe der XAS kann allerdings der Eintrag von Strahlungsenergie auch zu Änderungen des Oxidationszustandes der Komponenten in der Probe führen. Um dies zu erkennen, ist die zeitliche Entwicklung des Absorptionsspektrums zu verfolgen.

2.8.2.2 Geräteaufbau

Für die XAS wird als primäre Strahlung Röntgenstrahlung mit veränderbarer bzw. durchstimmbarer Energie benötigt. Da die Analyten häufig in geringen Konzentrationen vorliegen, ist eine Strahlung hoher Brillanz, das heißt mit einem hohen Photonenfluss pro Fläche und Raumwinkel, erforderlich. Zu diesem Zweck wird für die XAS die Synchrotronstrahlung eines Elektronenspeicherrings verwendet. Synchrotronstrahlung wird emittiert, wenn geladene Teilchen wie Elektronen mit relativistischer Geschwindigkeit mit Hilfe eines Magnetfelds auf eine gekrümmte Bahn in Synchrotron Speicherringen gezwungen werden [283]. Die Elektronen werden in Speicherringen sukzessive bis auf Energien im Bereich von 2 bis 8 GeV beschleunigt [283] (Ångströmquelle Karlsruhe (ANKA): 2,5 GeV [284]).

Die Synchrotronstrahlung wird monochromatisiert, um aus dem kontinuierlichen Spektrum Strahlung einer bestimmten Energie zu erhalten. Die monochromatische Röntgenstrahlung wird auf die Probe eingestrahlt und wechselwirkt dort mit dieser (Abbildung 2.11).

Je nach Probenart und Konzentration des Analyten stehen zwei Betriebsarten der Detektion zur Verfügung: im Transmissionsmodus werden die Intensitäten in drei Ionisierungskammern detektiert, im Fluoreszenzmodus (bei dicken oder stark verdünnten Proben) erfolgt die

Detektion senkrecht zum Strahlgang mit Hilfe eines energiedispersiven Detektors. Für niedrige Analytkonzentrationen ist das Fluoreszenzsignal proportional zum Absorptionskoeffizienten [283]. Die Intensität des Eingangsstrahls wird jeweils in der ersten Ionisationskammer detektiert. Zum Vergleich der Analysenprobe mit bekannten Proben können Referenzproben (zum Beispiel Folien aus dem Material des entsprechenden Analyten) in den Strahlgang eingebracht werden. Nähere instrumentelle Details finden sich in [176, 284].

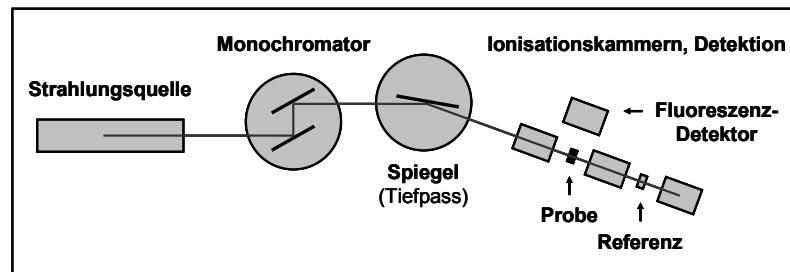


Abbildung 2.11: Aufbau einer XAS-Beamline.

2.8.3 Nanopartikel-Analysator auf Basis der Laser-induzierten Breakdown Detektion (NPA/LIBD)

2.8.3.1 Prinzip der LIBD

Die Laser-induzierte Breakdown Detektion (LIBD) ermöglicht die höchst empfindliche Detektion von Partikeln in der wässrigen Phase. In Abhängigkeit von den Partikeleigenschaften können Partikelgrößen von etwa 10 nm bis 1.000 nm und Massenkonzentrationen von Partikeln bis in den Bereich von wenigen ng/L bestimmt werden. Die Nachweisempfindlichkeit der LIBD für Partikel < 100 nm ist um 6 bis 9 Größenordnungen größer als bei Lichtstreuerverfahren [285]. Bei der LIBD werden an den Partikeln in der Analysenprobe mit Hilfe eines gepulsten Lasers Plasmen erzeugt. Die Anzahl der Plasmenereignisse in Bezug auf die Gesamtzahl der während des Messintervalls abgegebenen Laserpulse wird als Breakdown-Häufigkeit bezeichnet. Die Breakdown-Häufigkeit ist eine Trefferwahrscheinlichkeit für ein Plasma-Ereignis und kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Sie ist ein Maß für die Partikelkonzentration in der Probe in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Bei der Plasma-Erzeugung werden die entsprechenden Partikel zerstört. Im Vergleich zu der in der Probe vorhandenen Gesamtzahl an Partikeln ist die Anzahl der zerstörten Teilchen jedoch gering – die LIBD wird daher als nicht-invasive Methode bezeichnet. Im Folgenden werden kurz die zum Verständnis der Arbeit erforderlichen Grundlagen dargestellt; detaillierte Darstellungen finden sich in SCHERBAUM ET AL. [286] sowie in RADZIEMSKI UND CREMERS [HRSG.] [287].

Die Erzeugung des Plasmas an den Partikeln erfolgt bei der LIBD durch hochenergetische gepulste Laserstrahlung. Die kritische Flächenleistungsdichte $P_{A,crit}$ des Laserpulses, die notwendig ist, um ein Plasma zu erzeugen (sogenannte Breakdown-Schwelle, in W/m^2), ist für Feststoffe niedriger als für Flüssigkeiten und für Flüssigkeiten sehr viel niedriger als für Gase [288]:

$$P_{A,crit}(\text{Feststoff}) < P_{A,crit}(\text{Flüssigkeit}) \ll P_{A,crit}(\text{Gas}) \quad (2.44)$$

Aus diesem Grund lassen sich Plasmen selektiv an Partikeln erzeugen, die sich in Flüssigkeiten oder Gasen befinden. Die Energie des Laserpulses wird dabei so eingestellt, dass in der

reinen Lösemittel- bzw. Gasphase keine Breakdown-Ereignisse ausgelöst werden und bei Anwesenheit von Partikeln $P_{A,crit}$ (Feststoff) gerade überschritten wird [286, 289].

$P_{A,crit}$ liegt für Wasser in der Größenordnung von 10^{11} W/cm² und für Feststoffe – je nach Partikelgröße und Partikeleigenschaften – eine bis drei Größenordnungen darunter [286]. Die entsprechenden Laserpulsenergien liegen im Bereich von wenigen mJ bei Pulsdauern unter 10 ns. Die dabei erzielten elektrischen Feldstärken von bis zu 10^{11} V/m führen zur Freisetzung von (Initial-)Elektronen aus dem Feststoff und zu dessen Ionisierung durch Multiphotonenabsorption [288, 290]. Die freigesetzten Elektronen nehmen im elektrischen Feld Strahlungsenergie auf und führen bei der Wechselwirkung mit dem Feststoff zur dessen weiteren Ionisierung. Während dieses Prozesses werden Plasmen mit einer Temperatur von einigen Tausend Kelvin erzeugt. Die lokale Erhitzung verursacht eine starke lokale Volumenausdehnung, wodurch akustisch wahrnehmbare Druckwellen entstehen. Die Bildung eines Plasmas an einem Partikel führt zum Zusammenbruch dessen dielektrischer Materialeigenschaften, der als Breakdown bezeichnet wird [286, 290]. Das Plasma kühlt sich nach der Einwirkung des Laserpulses wieder ab; während der dabei stattfindenden Rekombination kommt es zunächst zur Emission kontinuierlicher Strahlung (Schwarzkörperstrahlung), anschließend zur elementspezifischen Atomemission [290]. Die Atomemission kann zur spektroskopischen Analyse des Feststoffs verwendet werden; man bezeichnet dies als Laser-induzierte Breakdown-Spektroskopie (LIBS). In der Praxis der Analytik wässriger Proben hat sich die Anwendung der LIBS aber als schwierig herausgestellt, da durch den großen Lösemittelüberschuss die Emissionsstrahlung stark geschwächt wird.

Bei der LIBD wird der gepulste Laserstrahl in eine mit der wässrigen Probe befüllte Messküvette einfokussiert. Eine Plasma-Zündung an einem Partikel kann nur dann auftreten, wenn sich das Partikel im Fokusbereich aufhält. Bei größeren Partikeln stehen mehr Initial-Elektronen zur Verfügung als bei kleineren Partikeln; entsprechend ist bei größeren Partikeln die erforderliche Leistungsdichte zur Erzeugung eines Plasmas geringer. Größere Partikel mit größerer Querschnittsfläche können daher auch außerhalb des Fokuszentrums – in Bereichen geringerer Energiedichte – zünden [285]. Die Bestimmung der räumlichen Verteilung der Plasma-Ereignisse entlang der Einstrahlachse erlaubt die Ermittlung des Partikeldurchmessers. Aus der Partikelgröße und der Breakdown-Häufigkeit kann die Partikelkonzentration berechnet werden [289]. Die mathematischen Grundlagen finden sich in [285-287, 289-291]. Die wichtigsten Zusammenhänge werden hier aufgezeigt.

Damit in der Messküvette ein Breakdown-Ereignis auftritt, muss die kritische Flächenleistungsdichte des entsprechenden Partikels P überschritten werden. Der Teil des Fokusbereichs, in dem die kritische Flächenleistungsdichte für das jeweilige Teilchen $P_{A,crit}(P)$ erreicht wird, wird als dessen effektives Fokusbereichsvolumen $V_{F,eff}(P)$ bezeichnet. Für kleine Kolloide lässt sich dessen Form näherungsweise durch ein Rotationsellipsoid beschreiben, für größere gleicht es einem Doppelkegel. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Partikels in $V_{F,eff}(P)$ hängt von der Konzentration der Partikel ab. Basierend auf einer Binomialstatistik ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Breakdown-Häufigkeit W_{Bd} und $V_{F,eff}(P)$ in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration c_p in Teilchen/m³, V_p ist das Partikelvolumen [285, 286, 290]:

$$W_{Bd} = 1 - (1 - c_p V_p)^{\frac{V_{F,eff}(P)}{V_p}} \quad (2.45)$$

Für $V_{F,\text{eff}}(P)$ ergibt sich daraus:

$$V_{F,\text{eff}}(P) = V_p \cdot \frac{\log(1 - W_{\text{Bd}})}{\log(1 - c_p \cdot V_p)} \quad (2.46)$$

$V_{F,\text{eff}}(P)$ nimmt mit der Partikelgröße zu, da größere Partikel in energieärmeren Bereichen des Laserfokus zünden können. $V_{F,\text{eff}}(P)$ bzw. $P_{A,\text{crit}}(P)$ hängt ferner von der chemischen Zusammensetzung der Kolloide ab: Bei gleicher Partikelkonzentration und -größe ist $P_{A,\text{crit}}(P)$ für Partikel aus Al_2O_3 um den Faktor 1,6 größer als bei Partikeln aus Polystyrol, bei Partikeln aus SiO_2 ergibt sich ein Faktor von 1,8 [285, 292].

In der Praxis wird die lineare Ausdehnung von $V_{F,\text{eff}}(P)$ in der Strahlrichtung, die so genannte Zündlänge $L_Z(P)$ ermittelt; zwischen dem Partikeldurchmesser d_p und $L_Z(P)$ besteht folgender Zusammenhang (a und b sind Anpassungsparameter bei der Kalibrierung) [285]:

$$d_p = 10^{\frac{\lg L_Z(P) - a}{b}} \quad (2.47)$$

2.8.3.2 Geräteaufbau

In Abbildung 2.12 ist der Aufbau eines NPA/LIBD-Systems schematisch dargestellt.

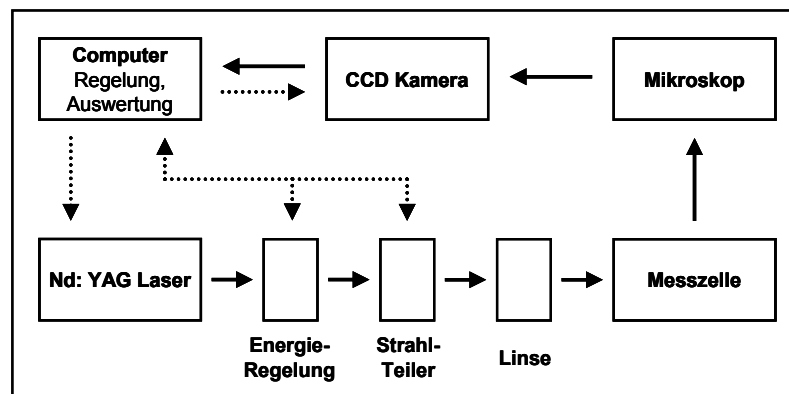


Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau eines NPA/LIBD.

Zur Plasma-Erzeugung wird ein frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser (Grundwellenlänge $\lambda_{\text{em},0} = 1064 \text{ nm}$; Messwellenlänge $\lambda_{\text{em},1} = 532 \text{ nm}$) eingesetzt. Der Laserstrahl wird durch eine plankonvexe Linse in eine in der Regel aus Quarzglas gefertigte Küvette fokussiert. Die durch das Breakdown-Ereignis verursachten Lichtblitze werden von einer CCD-Kamera aufgezeichnet, vor der sich ein Mikroskop befindet. Die in der Probe gestreute Laserstrahlung wird zuvor herausgefiltert. Die von der Kamera detektierten Bildsignale werden im Rechner mit Hilfe einer auf den dargestellten Grundlagen beruhenden Software ausgewertet [292].

*Ein Experiment, dem nicht eine Theorie,
das heißt ein Idee vorausgeht, verhält sich zur
Naturforschung wie das Rasseln einer
Kinderklapper zur Musik.*
Justus von Liebig

3 Materialien und Methoden

3.1 Untersuchte Abfallmaterialien

3.1.1 Referenzmaterialien, Herkunft

In dieser Arbeit wurden zwei aus abfallwirtschaftlichen Gesichtspunkten relevante Materialien untersucht: die Referenzmaterialien (RM) Bauschutt (BS) und Hausmüllverbrennungsschlacke (HMVA). Die RM wurden von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) für den BMBF-Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“ hergestellt.

Unter einem „Referenzmaterial“ versteht man nach ISO-Leitfaden 30 [293] ein „*Material oder eine Substanz von ausreichender Homogenität, von dem ein oder mehrere Merkmalswerte so genau festgelegt sind, dass sie zur Kalibrierung von Messgeräten, zur Beurteilung von Messmethoden oder zur Zuweisung von Stoffwerten verwendet werden können*“. Die RM wurden in Eimern mit jeweils 15 L Volumen zur Verfügung gestellt.

3.1.2 Eigenschaften der Referenzmaterialien

Das RM BS ist ein Gemisch aus bauschutttypischen Komponenten; das Ausgangsmaterial bildet Betonbruch mit Ziegelresten, dazu kommen Asphalt-Straßenaufbruchmaterial und Gips [294]. Das Ausgangsmaterial für das RM HMVA wurde von einem Abfallverwerter bezogen und vor der Aufbereitung insgesamt sechs Monate abgelagert [294]. Eine umfassende Darstellung der RM und ihrer Aufbereitung findet sich in BERGER ET AL. [294, 295].

Die Anforderungen an die RM bestanden in einer ausreichenden Homogenität und Stabilität, einer guten Rieselfähigkeit und Trockenheit sowie einer maximalen Korngröße von 4 mm. Ferner sollten die RM genügend hohe Schadstoffgehalte (RM BS: anorganische und organische Schadstoffe, RM HMVA: anorganische Schadstoffe) aufweisen, damit in den resultierenden wässrigen Eluaten Geringfügigkeitsschwellenwerte gemäß Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) [296] überschritten wurden [294].

In Tabelle 3.1 sind ausgewählte Eigenschaften der RM angegeben [294, 295]. Eine detaillierte Darstellung ihrer chemischen Zusammensetzung findet sich in der Diskussion der Ergebnisse. Beide RM besitzen hydraulische Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-6} m/s, der Feuchtgehalt beider RM liegt unter 5 Massenprozent. Der maximale Korndurchmesser der RM beträgt 4 mm. Abbildung 3.1 zeigt die Korngrößenanalysen (Trockensiebung) der RM (nach [294, 295]).

Tabelle 3.1: Ausgewählte Charakteristika der Referenzmaterialien (nach [294, 295]). ¹⁾nach DIN ISO 10390 [297], ²⁾TOC: *Total Organic Carbon* (Gesamter organischer Kohlenstoff), ³⁾Königswasser-Extraktion nach DIN ISO 11466 [175].

Parameter	Einheit	RM BS	RM HMVA
pH-Wert (in H ₂ O) ¹⁾	-	11,9	11,1
TOC ²⁾	Massenprozent	0,6	0,5
Carbonatgehalt	Massenprozent	5,3	3,4
Restfeuchte	Massenprozent	2,4	3,7
Korndichte ρ_M	kg/L	2,57	2,60
k_f -Wert	m/s	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Elementgehalte ³⁾			
Blei	mg/kg	109	727
Chrom	mg/kg	16	67
Kupfer	mg/kg	29	1.657
Nickel	mg/kg	15	68
Zink	mg/kg	66	2.073

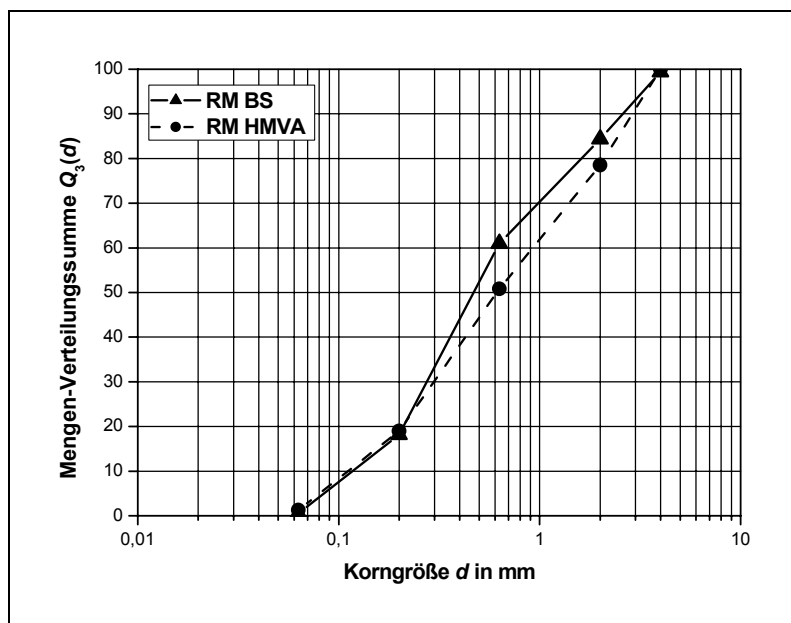


Abbildung 3.1: Kornsummenkurve der RM BS und HMVA (Trockensiebung) (nach [294, 295]).

3.1.3 Probenvorbereitung

3.1.3.1 Teilen

Die RM wurden über einen Rotations-Kegelprobenteiler (laborette 27, Firma Fritsch) geteilt, um für die verschiedenen Versuche repräsentative Teilproben der Gesamtprobe zu erhalten. Es wurde ein Teilkopf aus eloxiertem Aluminium mit Teilungsverhältnis 1:8 verwendet.

Zunächst wurde die gesamte Probe eines von der BAM ausgelieferten Probeneimers (15 L Volumen) aufgeteilt, danach die Teilproben, bis die für den jeweiligen Versuch erforderliche Menge an Probe erhalten wurde. Wenn nicht anders vermerkt, wurden diese Proben in den Versuchen verwendet.

3.1.3.2 Mahlen

Für die Bestimmung der Metallgehalte im Feststoff sowie für die Untersuchungen mit der XAS zur Chrom-Speziierung wurden die nach 3.1.3.1 erhaltenen Aliquote der RM analysenfein gemahlen. Zur Zerkleinerung wurden eine Scheibenschwingmühle (Firma Siebtechnik, Mahlgarnitur aus Achat) sowie eine Kugelmühle (pulverisette 6, Firma Fritsch, Mahlbecher und Kugeln aus Zirconiumdioxid) verwendet.

3.2 Grundlegende Charakterisierung der Materialien

3.2.1 Bestimmung des pH-Werts

Der pH-Wert der RM wurde nach DIN ISO 10390 [297] bestimmt. Es wurden Suspensionen aus den RM (jeweils 10 mL) und dem Fünffachen ihres Volumens (jeweils 50 mL) in demineralisiertem Wasser (pH-H₂O) und in einer Lösung von CaCl₂ (pro analysi, Firma Riedel-de Haën,) in demineralisiertem Wasser ($c(\text{CaCl}_2) = 0,01 \text{ mol/L}$; pH-CaCl₂) hergestellt. Es wurden jeweils drei Suspensionen ($n = 3$) angesetzt und kräftig geschüttelt. Der pH-Wert wurde nach 2 h und 24 h gemessen.

3.2.2 Bestimmung des Wassergehaltes

Der Wassergehalt der RM wurde nach DIN ISO 11465 [298] bestimmt. Jeweils drei Teilproben der RM ($n = 3$) wurden eingewogen, bei 105 °C im Trockenschrank (Firma Heraeus) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Wassergehalt $w_{\text{H}_2\text{O}}$ ermittelt.

3.2.3 Bestimmung der mit Königswasser extrahierbaren Metallgehalte

Zur Bestimmung der mit Königswasser extrahierbaren Metallgehalte der RM wurde jeweils 500 mg des in der Kugelmühle gemahlene RM ($n = 4$) in ein Aufschlussgefäß aus Teflon (XP-1500 plus, Firma CEM) eingewogen und mit 9 mL HCl (32 %, suprapur, Firma Merck) und 3 mL HNO₃ (65 %, suprapur, Firma Merck) versetzt. Die so erhaltenen Proben wurden in einem Mikrowellendruckaufschlussystem (MARS 5, Firma CEM) aufgeschlossen (Temperaturprogramm: a) in 20 min auf 100 °C, 10 min halten, Leistung: 600 W; b) in 10 min auf 150 °C, 5 min halten, Leistung: 1.200 W; c) in 10 min auf 200 °C, 10 min halten, Leistung: 1.200 W). Anschließend erfolgte die quantitative Überführung der Proben in Messkolben mit 50 mL Volumen, die mit Reinstwasser (Milli-Q, Firma Millipore) aufgefüllt wurden. Die Bestimmung der Elementkonzentrationen in den Extrakten erfolgte mit der ICP-OES.

3.2.4 Bestimmung der Elementgehalte mit röntgenfluoreszenzanalytischen Methoden

Die chemische Zusammensetzung der RM wurde in Pulverschüttproben mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) sowie wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA) am Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität Karlsruhe (TH) bestimmt. Es wurde jeweils eine Probe der in der Scheibenschwingmühle und in der Kugelmühle gemahlene RM untersucht. Die Proben wurden in Spectro-Cups aus Polyethylen (PE) gegeben, die am unteren Ende (Eintritt des Messstrahls) mit einer Folie aus Mylar (Dicke: 6 µm) verschlossen wurden. Die Schüttung wurde mit einem Flietuch aus Cellulose bedeckt und am oberen Ende mit einem Cup-Deckel aus PE verschlossen. Die Elemente Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si wurden mit WDRFA (S4 EXPLORER, Firma Bruker AXS) bestimmt, die Elemente Ba, Cl, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Sr, und Zn mit EDRFA (Epsilon 5, Firma PANalytical).

3.3 Säulenelutionsversuche zur Stofffreisetzung

Die Entwicklung eines Säulenelutionsverfahrens stellte einen zentralen Schwerpunkt der Arbeit dar, weshalb der Aufbau der Säulenelutionseinheit sowie die Durchführung der Säulenelutionsversuche im Folgenden ausführlich beschrieben sind.

3.3.1 Anforderungen an die Säulenelutionseinheit

Die Säulenelutionseinheit musste den parallelen Betrieb mehrerer Säulen erlauben, um die Ergebnisse statistisch absichern zu können und um einen optimalen Probendurchsatz zu gewährleisten. Alle Komponenten, die mit den untersuchten Materialien und den Eluenten in Berührung kamen, mussten metallfrei sein. Zur Ermittlung der hydraulischen Parameter musste eine Injektionsschleife für die Zudosierung eines Tracers am Säulenzulauf und eine *on-line*-Detektionsmöglichkeit zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit am Säulenauslauf vorgesehen werden. Ferner war darauf zu achten, dass die Totvolumina in den Leitungen möglichst gering waren.

3.3.2 Aufbau der Säulenelutionseinheit

Die Säulenelutionseinheit mit ihren Komponenten ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

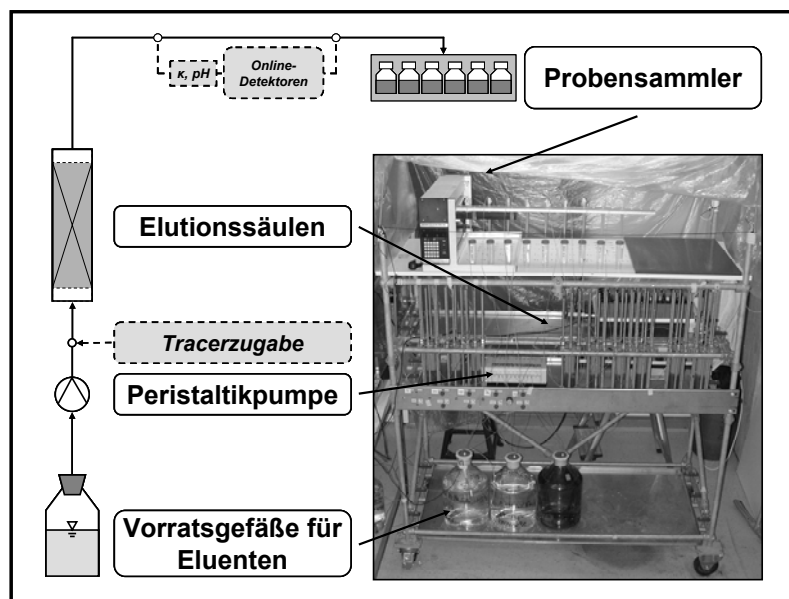


Abbildung 3.2: Schema und Foto der Versuchsanlage (wassergesättigte Bedingungen).

Als **Vorratsgefäße für die Eluenten** dienten Glasflaschen mit einem Fassungsvermögen von 10 L (DURAN-Glas, Firma Schott). Diese wurden mit durchbohrten Kunststoffdeckeln verschlossen, durch die Kapillaren und bei Bedarf eine Begasungsleitung geführt werden konnten. Aus einer Vorratsflasche wurden jeweils drei Säulen gespeist.

Die Eluenten wurden den Säulen über eine **Mehrkanal-Peristaltikpumpe** (Modell IPC-24, Firma Ismatec) zugeführt. Der Innendurchmesser der verwendeten Pumpenschläuche (Firma Ismatec) betrug 1,02 mm. Um den Volumenstrom Q und damit die Filtergeschwindigkeit v_f zu variieren, wurden verschiedene Pumpleistungen eingestellt. Als Leitungssystem wurden Kapillaren aus FEP (Tetrafluorethylen-Perfluorpropylen, Firma Bohlender) mit einem Innendurchmesser von 0,8 mm verwendet, um möglichst kleine Totvolumina im System zu erhalten.

Die **Säulen** wurden in der Werkstatt des Engler-Bunte-Instituts aus Acrylglas hergestellt. Ihr Innendurchmesser d_S betrug 4 cm, ihre Länge l_S 23,7 cm. Daraus ergab sich eine Querschnittsfläche von $A_S = 12,6 \text{ cm}^2$ und ein Säulenvolumen von $V_S = 298 \text{ mL}$. Die Säulendimensionen wurden so gewählt, um Wandeffekte zu minimieren: Nach einer Empfehlung des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen [Hrsg.] [299] sollte die maximale Korngröße des eingebauten Materials den 0,2-fachen Wert des Säuleninnendurchmessers nicht überschreiten und zudem das Verhältnis von Säulenlänge zu deren Durchmesser den Wert 3 nicht unterschreiten. Am Ein- und Auslauf der Säulen befand sich jeweils eine Kunststofffritte (aus Polyvinylchlorid, PVC) und ein Filtertuch (aus Polyester, $21 \mu\text{m}$ Maschenweite, Firma neoLab), um eine gleichmäßige Ein- und Auslaufströmung zu erzielen und den Austrag von Partikeln $> 21 \mu\text{m}$ zu verhindern. Abbildung 3.3 zeigt die Komponenten der Säule.

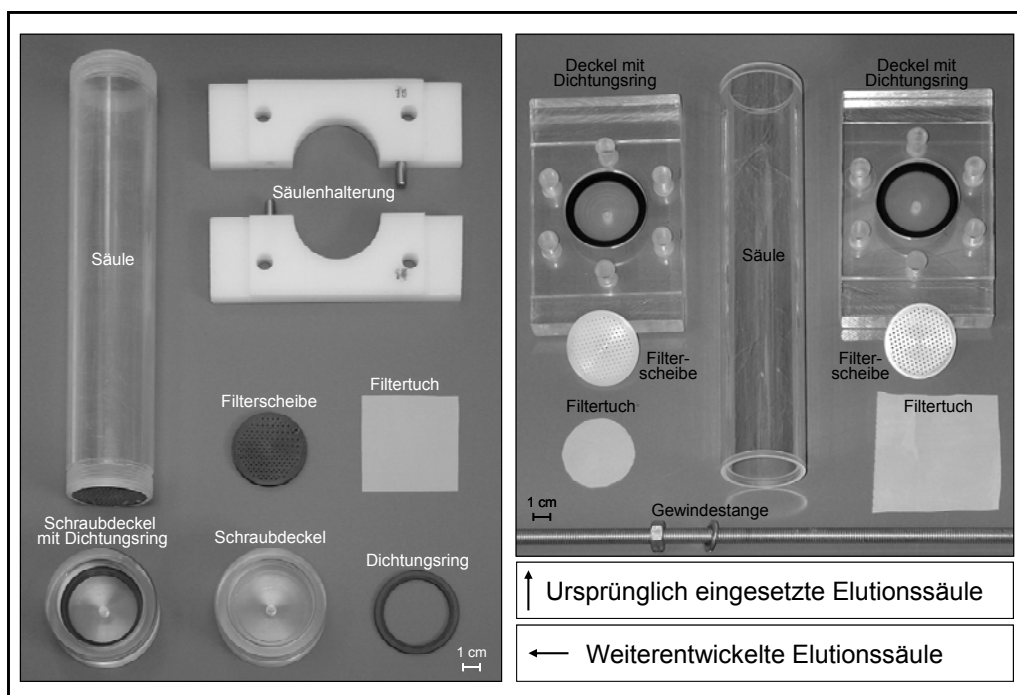


Abbildung 3.3: Komponenten der Elutionssäulen (Erläuterungen im Text). Im linken Bild ist die weiterentwickelte Elutionssäule zu sehen, im rechten Bild die ursprünglich eingesetzte Variante.

Im Rahmen der Arbeit wurde durch Modifizierung der Säulen die Versuchsdurchführung optimiert. Die Säulendeckel waren anfangs über jeweils sechs Gewindestangen gegeneinander gespannt worden. Die Anfertigung von schraubbaren Deckeln und das Versehen der Säule mit einem Außengewinde ersetzte später das zeitaufwändige Spannen der Säulen mit Gewindestangen.

Zum Sammeln einer jeweils definierten Menge an Eluat im Säulenauslauf wurde ein **Probensammler** (Fraction Collector Frac-300, Firma Pharmacia Fine Chemicals) verwendet. Die Zeitintervalle der Probenahme konnten am Gerät programmiert werden. Ein Umbau des Gerätes ermöglichte das gleichzeitige Sammeln von mindestens neun Proben pro Zeitintervall.

Ein metallfreies Sechswegeventil mit angeschlossener Probenschleife erlaubte die **Zugabe eines Tracers** (Markierungsstoff) zur Bestimmung der effektiven Porosität (3.3.4.2). Die

Probenschleife besaß ein Volumen von 1 mL. Am Säulenauslauf wurde der Tracer über Änderung der elektrischen Leitfähigkeit detektiert. Es wurde eine Durchfluss-Leitfähigkeitsmesszelle (Firma WTW) an einem Leitfähigkeitsmessgerät (Conductivity Meter LF 538, Firma WTW) benutzt. Die Datenaufzeichnung erfolgte mit Hilfe des Programms MultiLab Pilot (Firma WTW).

3.3.3 Durchführung der Säulenelutionsversuche

Alle Säulenelutionsversuche wurden unter wassergesättigten Bedingungen durchgeführt, wobei die senkrecht in die Anlage eingebauten Säulen dabei gegen die Schwerkraft von den Eluenten durchströmt wurden.

3.3.3.1 Einbau der Materialien in die Säulen

Die nach 3.1.3.1 vorbereiteten Materialien wurden im Originalzustand (trocken) in die am unteren Ende mit Filtertuch, Filterscheibe und Deckel versehene Säule eingebracht. Die Befüllung erfolgte lagenweise; nach dem Einfüllen jeder Lage (etwa 2 bis 3 cm) wurde mit einem Plastikhammer an die Außenwand der Säule geklopft. Damit sollte eine gleichmäßige Verteilung des Materials und eine möglichst vollständige Ausfüllung der Säule gewährleistet werden. Sobald die Füllhöhe der Säule erreicht war, wurde die Säule am oberen Ende mit Filtertuch, Filterscheibe und Deckel verschlossen. Im Vergleich zur DIN 19528 [32] wurde keine Filterschicht aus Quarzsand oder Quarzwolle eingebaut.

In einer Versuchsreihe (Ringversuche im Rahmen des Förderschwerpunkts „Sickerwasserprognose“) wurde das lagenweise in die Säule eingefüllte Material mit Hilfe einer Rammvorrichtung mit Fallgewicht gemäß [300] verdichtet und geglättet. Die Rammvorrichtung bestand aus einer Scheibe aus PE (Außendurchmesser: 3,95 cm, Dicke: 1,8 cm), die den gesamten Säulenquerschnitt abdeckte, sowie einer Führungsstange aus Edelstahl (Länge: 29 cm, Außendurchmesser: 0,8 cm), die über ein Gewinde mittig auf einer Fläche der Scheibe angebracht wurde. Beim Packen der Säule wurde über die Führungsstange ein ringförmiger Gewichtskörper aus Edelstahl (Masse: 80 g) bei jeder Lage dreimal aus einer Höhe von 20 cm auf die Scheibe fallengelassen.

Die Masse des in die Säule eingebauten Materials m_s wurde entweder durch Wiegen der zur Befüllung verwendeten Teilproben oder der Säule vor und nach der Befüllung (Differenzwägung) bestimmt. Die Einwaage an Material pro Säule betrug jeweils rund 600 g.

Um lichtabhängige mikrobiologische Prozesse zu minimieren, wurden die Säulen während der Elution mit Aluminiumfolie lichtdicht verpackt.

3.3.3.2 Veränderungen der physikalisch-chemischen Elutionsbedingungen

Bei den Säulenelutionsversuchen wurden die physikalisch-chemischen Elutionsbedingungen systematisch variiert (Temperatur, Ionenstärke, Filtergeschwindigkeit, Wechsel der Filtergeschwindigkeit während des Versuchs, Fließunterbrechungen), um ihren Einfluss auf die Freisetzung anorganischer Komponenten aus den untersuchten RM zu untersuchen. Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht der durchgeführten Versuche.

Als **Bezugsversuch** für alle weiteren Säulenelutionsversuche diente ein Versuch, der bei $20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ und mit einer mittleren Filtergeschwindigkeit von 1,1 bis 1,2 m/d durchgeführt wurde. Als Eluent wurde demineralisiertes Wasser verwendet, das mit HNO_3 (suprapur, Firma Merck) auf $\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$ eingestellt wurde. Dieser Eluent wurde bei allen Säulenelutionsversuchen eingesetzt, wenn nicht anders vermerkt. Es wurden für jedes RM jeweils drei Parallelversuche durchgeführt ($n = 3$). Die beim Bezugsversuch eingestellte Filterge-

schwindigkeit wurde bei den Elutionsversuchen konstant gehalten, bei denen die Temperatur und die Ionenstärke verändert wurden (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Durchgeführte Säulenelutionsversuche: Mittlere Filtergeschwindigkeiten und Anzahl der Parallelversuche. ¹⁾Versuchstemperatur bei sonstigen Versuchen: 20 °C ± 2 °C.

Veränderter Parameter	RM Bauschutt	RM HMVA
Bezugsversuch	$v_{f,0} = 1,2 \text{ m/d } (n = 3)$	$v_{f,0} = 1,1 \text{ m/d } (n = 3)$
Temperatur (5 °C) ¹⁾	$v_f = 1,1 \text{ m/d } (n = 3)$	$v_f = 1,1 \text{ m/d } (n = 3)$
Ionenstärke	$v_f = 1,2 \text{ m/d } (n = 3)$	$v_f = 1,1 \text{ m/d } (n = 3)$
Konstante Filtergeschwindigkeit	$v_{f,1} = 2,4 \text{ m/d } (n = 3)$ $v_{f,2} = 11,2 \text{ m/d } (n = 1)$ $v_{f,3} = 0,11 \text{ m/d } (n = 2)$	$v_{f,1} = 2,2 \text{ m/d } (n = 3)$ $v_{f,2} = 10,8 \text{ m/d } (n = 1)$ $v_{f,3} = 0,12 \text{ m/d } (n = 2)$
Variable Filtergeschwindigkeit	Wechsel zwischen $v_f = 1 \text{ m/d}$ und $0,1 \text{ m/d } (n = 2)$	Wechsel zwischen $v_f = 1 \text{ m/d}$ und $0,1 \text{ m/d } (n = 2)$
Fließunterbrechungen	$v_f = 1,2 \text{ m/d } (n = 3 \times 2)$ $t_{\text{stopp}} = 1 \text{ d; } 5 \text{ d; } 10 \text{ d}$	$v_f = 1,2 \text{ m/d } (n = 3 \times 2)$ $t_{\text{stopp}} = 1 \text{ d; } 5 \text{ d; } 10 \text{ d}$

Um den **Einfluss der Temperatur** auf die Freisetzung anorganischer Komponenten aus den RM zu untersuchen, wurde neben den Versuchsreihen bei 20 °C in einem Versuch auch bei $5^\circ \pm 1^\circ \text{C}$ eluiert (Filtergeschwindigkeit $v_f = 1,1 \text{ m/d}$, $n = 3$). Die Versuche wurden im Kühl-Labor des Engler-Bunte-Instituts, Bereich Wasserchemie durchgeführt.

Zur **Erhöhung der Ionenstärke** wurde als Eluent eine wässrige Lösung mit $c(\text{NaClO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$ verwendet. Es wurde Natriumperchlorat-Monohydrat (pro analysi, Firma Fluka) in demineralisiertem Wasser gelöst und mit HNO_3 (suprapur, Firma Merck) $\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$ eingestellt. NaClO_4 wurde verwendet, weil es als inerte Elektrolyt mit geringer Komplexierungskapazität für Metalle gilt [23, 301, 302].

Um den **Einfluss der Filtergeschwindigkeit** auf die Stofffreisetzung zu untersuchen, wurden jeweils konstante Filtergeschwindigkeiten von $v_{f,1} = 2,2$ und $2,4 \text{ m/d}$ ($n = 3$) sowie $v_{f,2} = 10,8$ und $11,2 \text{ m/d}$ ($n = 1$) eingestellt. Die Versuchsbedingungen entsprachen sonst denen beim Bezugsversuch.

In einer weiteren Versuchsreihe (Ringversuche im Rahmen des Förderschwerpunkts „Sickerwasserprognose“) wurde eine Filtergeschwindigkeit von $v_{f,3} = 0,11$ und $0,12 \text{ m/d}$ ($n = 2$) eingestellt (20 °C ± 2 °C). Als Eluent wurde hierbei demineralisiertes, mit Stickstoff gesättigtes Wasser verwendet.

Bei den Elutionsversuchen mit **variabler Filtergeschwindigkeit während des Versuchs** wurde zunächst mit demineralisiertem Wasser ($\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$, 20 °C ± 2 °C) bei einer Filtergeschwindigkeit von 1 m/d eluiert. Nach der initialen Freisetzung der löslichen Komponenten wurde in jeweils zwei parallelen Versuchen ($n = 2$) die Filtergeschwindigkeit auf 0,1 m/d erniedrigt. Nach einer bestimmten Zeit wurde die Geschwindigkeit wieder auf 1 m/d erhöht. Dieser Wechsel von schnellerer zu langsamerer Filtergeschwindigkeit wurde drei Mal in regelmäßigen Abständen durchgeführt.

Ferner wurden Säulenelutionsversuche mit **Fließunterbrechungen** durchgeführt. Die Säulen wurden mit demineralisiertem Wasser ($\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$, 20 °C ± 2 °C) bei einer Filtergeschwindigkeit von 1 m/d durchströmt. Nach der initialen Freisetzung der löslichen Kom-

ponenten wurde in drei Versuchsreihen mit jeweils zwei parallelen Versuchen ($n = 2$) die Elution in regelmäßigen Abständen unterbrochen. Die Fließunterbrechungen erfolgten bei L_{ku}/S -Verhältnissen von etwa 2,5 L/kg, 5 L/kg und 7,5 L/kg. In den drei Versuchsreihen wurden dabei jeweils unterschiedliche Fließunterbrechungsdauern eingestellt von $t_{\text{stopp}} = 1$ d, 5 d und 10 d.

3.3.3.3 Sättigung der Säulen und Probenahme

Die Säulen wurden gegen die Schwerkraft mit Eluent gesättigt. Die Filtergeschwindigkeit zur Sättigung entsprach dabei der auch später im Versuch eingestellten Filtergeschwindigkeit. Bei den Ringversuchen wurden die Säulen gemäß der Versuchsvorschrift der BAM bei einer Filtergeschwindigkeit gesättigt, die um den Faktor 10 größer war als die später im Versuch eingestellte Filtergeschwindigkeit [300].

Sobald die erste Säule einer Versuchsreihe gesättigt war und das Eluat den Probensammler erreicht hatte, wurde die Probenahme am Probensammler gestartet. Die Eluate wurden in Röhrchen mit Stehrand aus Polypropylen (PP, 50 mL Fassungsvermögen, Firma Greiner Bio-One) oder in Weithalsflaschen aus PP (bis 500 mL Fassungsvermögen, diverse Hersteller) aufgefangen.

Bei den Ringversuchen wurden alle Eluate bis zu einem L_{ku}/S -Verhältnis von rund 6 L/kg aufgefangen. Die Volumina der einzelnen Eluate betragen hier 25 mL zu Elutionsbeginn, mit zunehmender Elutionsdauer wurden die Volumina der Einzelproben sukzessive bis auf 500 mL erhöht.

In allen anderen Versuchen wurden jeweils etwa 50 mL als Einzelprobe aufgefangen. Zu Elutionsbeginn wurden alle Eluate aufgefangen, um eine möglichst große zeitliche Auflösung der Freisetzungsprozesse zu erzielen. Mit zunehmender Versuchsdauer wurden die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Probenahmen verlängert (tägliche Einzelprobenahme) [180]. Das zwischen den Probenahmen anfallende Eluat konnte über eine Überlaufwanne ablaufen und wurde verworfen. Die entsprechenden Probenahme- und Ablaufzeiten wurden notiert.

Nach den jeweiligen Probenahmen wurden die Probengefäße gut verschlossen und die Proben wurden zeitnah ihrer Untersuchung zugeführt.

Die Konstanz der Filtergeschwindigkeit (bzw. des Volumenstroms) wurde regelmäßig überwacht; falls notwendig, wurde die Pumpenleistung entsprechend korrigiert (3.3.4.1).

3.3.4 Bestimmung der hydraulischen Kenngrößen

3.3.4.1 Bestimmung des Volumenstroms und des kumulativen Lösemittel/Feststoff-Verhältnisses

Nach Gleichung (2.1) konnte der einzustellende Volumenstrom als Produkt von Filtergeschwindigkeit v_f und durchströmter Säulenquerschnittsfläche A_S berechnet werden. Die experimentelle Bestimmung des Volumenstromes erfolgte gravimetrisch über Differenzwägung der gefüllten Probenahmegefäße. Mit der Dichte des Eluats von $\rho_{El} = 1$ kg/L ergab sich für den Volumenstrom Q , wobei m_{El} die jeweilige Masse von Eluat einer Probe im Probenahmeintervall Δt ist:

$$Q = \frac{m_{El}}{\rho_{El} \cdot \Delta t} \quad (3.1)$$

Das nach einer bestimmten Elutionszeit t_{el} insgesamt aus der Säule eluierte Eluatvolumen $V_{el}(t_{el})$ wurde durch Addition der Teilvolumina aller bis zu diesem Zeitpunkt gewonnenen Einzelproben ermittelt; wenn erforderlich, wurde die zwischen den Probenahmen verworfene Eluatmenge berechnet und in der Bilanz berücksichtigt. Nach Gleichungen (2.17) und (2.18) konnte so das L_{kl}/S -Verhältnis berechnet werden. Die in die Säule gefüllte Trockenmasse m_{tr} wurde unter Berücksichtigung des ermittelten Wassergehalts der RM aus der jeweiligen Einwaage m_S berechnet.

3.3.4.2 Experimentelle Bestimmung der Porosität

Zur Bestimmung der **Gesamtporosität** n wurde nach der Elution in einigen betriebenen Säulen (RM BS: $n = 13$, RM HMVA: $n = 15$) die Gesamtmasse des wassergesättigten Materials (m_{ges}) gravimetrisch bestimmt (Differenzwägung). Die jeweilige Trockeneinwaage (m_{tr}) wurde unter Verwendung des Wassergehalts (siehe 3.2.2) aus der Masse des in die Säule eingebauten Materials m_S berechnet. Unter Verwendung der Dichte des Wassers ($\rho_{H_2O} = 1 \text{ kg/L}$) ergibt sich in der Säule mit dem Volumen V_S für die Gesamtporosität n :

$$n = \frac{m_{ges} - m_{tr}}{\rho_{H_2O} \cdot V_S} \quad (3.2)$$

Zur Ermittlung der **effektiven Porosität** bzw. des **durchflusswirksamen Porenraumes** (n_{eff}) wurden nach der Elution der RM bei $v_{f,1} = 2,2$ bis $2,4 \text{ m/d}$ pro Material zwei Markierungsversuche an jeweils zwei Säulen durchgeführt. Durch Markierungsversuche kann die mittlere Abstandsgeschwindigkeit v_a des bewegten Wassers bestimmt werden [18, 24, 26]. Bei bekannter Filtergeschwindigkeit v_f errechnet sich die dimensionslose effektive Porosität nach Gleichung (3.3):

$$n_{eff} = \frac{v_f}{v_a} \quad (3.3)$$

Die mittlere Abstandsgeschwindigkeit v_a ist dabei der Quotient aus der Fließstrecke s zwischen der Eingabestelle des Markierungsstoffes (Tracer) und der Beobachtungsstelle (in diesem Fall der Durchfluss-Messzelle für die elektrische Leitfähigkeit) und dem Zeitintervall t_{50} zwischen dem Zeitpunkt der Injektion des Tracers und dem Zeitpunkt, zu dem 50 % des Tracers die Beobachtungsstelle passiert haben [18]. Wegen der zu vernachlässigenden Totvolumina in den Leitungen kann für s die Säulenlänge l_S eingesetzt werden und es ergibt sich:

$$v_a = \frac{s}{t_{50}} = \frac{l_S}{t_{50}} \quad (3.4)$$

Als „Tracer“ wurde NaClO_4 verwendet. Über ein Injektionsventil wurde je Versuch 1 mL einer wässrigen Lösung ($c(\text{NaClO}_4) = 1 \text{ mol/L}$; Natriumperchlorat-Monohydrat; p.a., Firma Merck) aufgegeben und *on-line* am Säulenausgang über die quantitative Änderung der elektrischen Leitfähigkeit mit Hilfe einer Durchfluss-Messzelle (Firma WTW) an einem Leitfähigkeitsmessgerät (Conductivity Meter LF 538, Firma WTW) detektiert. Die Daten wurden mit dem Computer-Programm MultiLab Pilot (Firma WTW) *on-line* aufgezeichnet. Die so erhaltene Durchgangskurve des Tracers wurde mit Hilfe des Computer-Programms Microcal Origin 6.0 integriert und t_{50} ermittelt.

3.3.4.3 Berechnung der Gesamtporosität und der Kontaktzeit

Ergänzend zur den experimentellen Bestimmungen wurde die Gesamtporosität n (dimensionslos) in der jeweiligen Elutionssäule unter Verwendung der von der BAM angegebenen Korndichte ρ_M (in kg/L) der RM [294, 295] nach folgender Formel berechnet (V_S : Säulenvolumen in L, m_{tr} : Trockenmasse des eingefüllten Materials in kg):

$$n = 1 - \frac{m_{tr}}{\rho_M \cdot V_S} \quad (3.5)$$

Unter Verwendung der experimentell ermittelten oder der berechneten Gesamtporosität n wurde die mittlere **Kontaktzeit** τ des Eluenten in der Elutionssäule nach folgender Gleichung berechnet (Q : Volumenstrom in L/s, V_S : Säulenvolumen in L):

$$\tau = \frac{V_S}{Q} \cdot n \quad (3.6)$$

3.3.5 Kopplung der Säulenelutionseinheit mit NPA/LIBD zur Untersuchung der Partikelfreisetzung

Zur Untersuchung der Stabilität der untersuchten Feststoffe und der Partikelfreisetzung während der Säulenelution wurde die Säulenelutionseinheit mit einem Nanopartikel-Analysator auf Basis der Laser-induzierten Breakdown Detektion (NPA/LIBD) gekoppelt. Die Versuche wurden in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Karlsruhe am Institut für Technische Chemie, Wasser- und Geotechnologie (ITC-WGT) durchgeführt.

In einer **ersten Versuchsreihe** wurden mit den RM befüllte Elutionssäulen (3.3.3.1) über 30 bis 96 Stunden hinweg bei einer konstanten Filtergeschwindigkeit von $v_f = 1,1$ m/d (entsprechend einem Volumenstrom von 1 mL/min) mit Reinstwasser eluiert (Milli-Q; pH = 5, eingestellt mit HNO₃, suprapur, Firma Merck). Zur Simulation einer Stagnationsphase wurde die Elution für 5 d durch Abschalten der Pumpe unterbrochen. Nach dieser Zeit wurde der Versuch durch erneutes Anschalten der Pumpe fortgesetzt.

In einer **zweiten Versuchsreihe** wurden die Referenzmaterialien ebenfalls bei einer konstanten Filtergeschwindigkeit von $v_f = 1,1$ m/d mit dem gleichen Eluenten eluiert. Die Elution wurde mehrfach unterschiedlich lang unterbrochen ($t_{stopp} = 2$ h, 4 h, 1 d und 5 d) und wieder neu gestartet, um Fließunterbrechungsphasen zu simulieren und den Einfluss der Fließunterbrechungszeit auf den Partikelaustrag zu untersuchen. Vor jeder neuen Fließunterbrechungsphase (Abschalten der Pumpe) wurde gewartet, bis die Breakdown-Häufigkeit auf ein konstantes Untergrundniveau abgefallen war.

Die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert wurden während der Elutionsversuche *on-line* bestimmt und aufgezeichnet (Software: MultiLab Pilot, Firma WTW). Zu diesem Zweck wurden Durchflussmesszellen aus Acrylglas und PVC konstruiert, in denen Stabelektroden eingebracht werden konnten (elektrische Leitfähigkeit: Elektrode TetraCon 325 mit Conductivity Meter LF 538, Firma WTW; pH-Wert: Elektrode SenTix 41 mit ProfiLab pH 597, Firma WTW). Die Partikelfreisetzung wurde *on-line* mit Hilfe eines NPA/LIBD erfasst. Es wurde eine Durchflussmesszelle mit einem Volumen von 0,75 mL verwendet. Die Laserpulsenergie betrug 0,52 mJ.

Ausgewählte aufgefängene Eluatfraktionen (jeweils 10 mL Volumen, Probensammler: FRAC-100, Pharmacia Fine Chemicals) wurden mittels NPA/LIBD charakterisiert, um absolute Werte für Partikelgröße und -konzentration zu erhalten. Die Kalibrierung erfolgte mit Partikeln aus Polystyrol [292]. In der ersten Versuchsreihe wurden in ausgewählten Eluaten die Metall(oid)-Konzentrationen mit Hilfe der ICP-OES bestimmt.

3.4 Weitere Elutionsversuche zur Stofffreisetzung

3.4.1 Schüttelversuche

Mit den Referenzmaterialien RM BS und RM HMVA wurden drei Versuchsreihen von Schüttelversuchen bei unterschiedlichen L/S -Verhältnissen durchgeführt (ein Ringversuch und zwei Versuchsreihen mit jeweils $n = 2$). Die eingestellten L/S -Verhältnisse beim Ringversuch waren 2 und 10 L/kg, in den anderen beiden Versuchsreihen 0,25 L/kg, 0,5 L/kg, 1 L/kg, 2 L/kg, 5 L/kg, 10 L/kg und 50 L/kg (50 L/kg nur in Versuchsreihe 2).

Die Herstellung der Eluate erfolgte modifiziert nach DIN 38414-4 [16], DIN EN 12457-1 [197], DIN EN 12457-4 [196] und nach einer für die durchgeführten Ringversuche vorgegebenen Verfahrensvorschrift [300]. Die Materialien wurden im Originalzustand in eine Glas-Flasche (Duran-Glas, 2 L, Firma Schott) eingewogen und mit einem auf die Trockeneinwaage bezogenen entsprechenden Volumen an demineralisiertem Wasser versetzt (Genauigkeit: $\pm 5\%$). Die Ansätze wurden für 24 h bei Raumtemperatur (23 °C) über Kopf geschüttelt (3 Umdrehungen pro Minute, im Ringversuch 6-8 Umdrehungen pro Minute; Reax 20, Firma Heidolph).

Zur Untersuchung der Freisetzungskinetik wurden ferner jeweils 2 Ansätze mit $L/S = 2$ L/kg und 10 L/kg für 168 h geschüttelt.

Beim anschließenden Flüssig/Fest-Trennungsschritt wurden die Suspensionen zunächst für 15 min stehen gelassen, die Eluate wurden dekantiert und durch einen Membranfilter (Celluloseacetat, 0,45 μm) unter Verwendung einer Vakuumfiltrationseinheit (Durchmesser 100 mm, Firma Sartorius) filtriert.

Das Filtratvolumen wurde gravimetrisch bestimmt. Für die Bestimmung der Metall(oid)e wurde eine Teilprobe des Eluats mit HNO_3 (65 %, suprapur, MERCK) so angesäuert, dass dies einer Zugabe von 0,5 mL einer HNO_3 mit $c(\text{HNO}_3) = 5$ mol/L auf 50 mL entspricht. Für die Analyse von Anionen wurde eine nicht angesäuerte Teilprobe des Eluats verwendet.

3.4.2 Modifizierter Bodensättigungsextrakt (MBSE)

Es wurden modifizierte Bodensättigungsextrakte (MBSE) hergestellt, die im Vergleich zur Vorschrift nach BBodSchV (1999) dahingehend verändert wurden, dass eine definierte Menge an demineralisiertem Wasser zum Feststoff gegeben wurde, anstatt „bis zur Fließgrenze“ zu sättigen. Die Anleitung für diesen MBSE war im Rahmen eines Ringversuchs erarbeitet worden [300].

Es wurden jeweils etwa 250 g der Materialien in ein Polyethylengefäß eingewogen und so viel demineralisiertes Wasser zugegeben, dass sich ein Lösemittel/Feststoff-Verhältnis (L/S -Verhältnis) von 0,25 L/kg ergab (Genauigkeit: $\pm 5\%$). Das demineralisierte Wasser wurde unter Rühren mit einem Glasstab langsam zur Probe zugeben, bis eine gleichmäßige Durchfeuchtung erzielt wurde. Anhaftendes Material wurde vom Glasstab in die Probe gespült; dabei wurde die insgesamt zugegebene Menge Wasser gravimetrisch kontrolliert.

Die angerührte Paste wurde im Kühlschrank 24 h bei 5°C verschlossen aufbewahrt. Die Paste wurde anschließend in einer Kühlzentrifuge (Rotanta 460 RS, Firma Hettich) für 30 min bei 20 °C und 4.700 g zentrifugiert.

Die überstehende Lösung wurde dekantiert und wie unter 3.4.1 beschrieben weiter verarbeitet.

3.4.3 Lysimeterversuche

Die in den Säulenelutionsversuchen gewonnenen Daten wurden mit Ergebnissen aus Freiland-Lysimeterversuchen verglichen, die vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) durchgeführt wurden [303]. Die Lysimeter bestanden aus Edelstahl (Höhe: 1,5 m, Durchmesser: 1,4 m) und waren wie folgt befüllt: Als Filterschicht am Boden des Lysimeters diente eine 10 cm dicke Schicht aus Quarzkies und Quarzsand (je 5 cm, Körnung: 0 bis 2 mm und 8 bis 16 mm). Darüber wurde eine etwa 50 cm mächtige Schicht mit dem jeweiligen RM eingebaut, gefolgt von einer 90 cm dicken Schicht aus Quarzkies (Körnung: 8 bis 16 mm). Die Masse der RM in den Lysimetern betrug für das RM BS 1.194 kg und 1.267 kg für das RM HMVA.

Die Lysimeter wurden durch natürlichen Niederschlag beregnet. Das Sickerwasser wurde durch ein Lochblech (Lochdurchmesser: 5 mm) am Boden des Lysimeters in Auffanggefäße aus Edelstahl geführt. Die durchschnittliche Filtergeschwindigkeit betrug knapp 0,1 cm/d. Detaillierte Angaben finden sich in [303].

3.5 Chemische Charakterisierung der Eluate und Quantifizierung der Stofffreisetzung

3.5.1 Bestimmung der wasserchemischen Grundparameter

Die Parameter pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit wurden mit Messelektroden an Messgeräten der Firma WTW bestimmt (Tabelle 3.3):

Tabelle 3.3: Verwendete Messelektroden und Messgeräte (Firma WTW).

Parameter	Messelektrode	Messgerät
pH-Wert	SenTix 41	ProfiLab pH 597
elektrische Leitfähigkeit	TetraCon [®] 325	Conductivity Meter LF 538

Die Bestimmung des pH-Werts erfolgte nach Kalibrierung des Messsystems mit pH-Pufferlösungen (Firma Roth) bei pH = 4,00 ± 0,02, pH = 7,00 ± 0,02 und 10,00 ± 0,02. Die gemessenen Werte beziehen sich auf 20 °C.

Die Messwerte der elektrischen Leitfähigkeit κ wurden bereits im Messgerät auf 25 °C bezogen (DIN EN 27888 [304]). Die Zellkonstante der Messelektrode betrug $K = 0,475 \text{ cm}^{-1}$.

3.5.2 Bestimmung von Metall(oid)en mit Hilfe der ICP-OES

3.5.2.1 Probenvorbereitung

Die wässrigen Proben wurden vor der Messung mit HNO₃ (65 %, suprapur, Firma Merck) auf $\varphi(\text{HNO}_3) = 1 \%$ angesäuert. Je nach Kalibrierbereich wurden Verdünnungen mit Reinstwasser (Milli-Q, Firma Millipore) hergestellt. Die Proben aus den Säulenelutionsversuchen wurden nicht filtriert; bei den statischen Elutionsversuchen waren die Proben bereits beim Fest/Flüssig-Trennschritt filtriert worden (siehe 3.4.2 und 3.4.3).

3.5.2.2 Geräteigenschaften und Messung

Die in Tabelle 3.4 aufgeführten Metall(oid)e in den wässrigen Lösungen (Eluate, Eluenten) wurden mit Hilfe der ICP-OES (Vista-Pro CCD Simultaneous ICP-OES, Firma Varian) bestimmt.

Wenn nicht anders vermerkt, entspricht die angegebene Massenkonzentration einer Komponente i ihrer Gesamtmassenkonzentration in der wässrigen Phase, ohne eine genauere Spezierung vorgenommen zu haben: ρ_{Cr} oder $\rho(Cr)$ gibt beispielsweise die gesamte Massenkonzentration von Chrom in der Lösung an.

Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit Kalibrierstandards (Matrix: $\varphi(HNO_3) = 1\%$), die aus Standardlösungen (suprapur, Firma Merck) hergestellt wurden. Die Kalibrierbereiche für die einzelnen Metall(oid)e sind in Tabelle 3.4 angegeben.

Tabelle 3.4: Messwellenlängen und Kalibrierbereiche der untersuchten Metall(oid)e.

Element	Messwellenlänge λ in nm	Kalibrierbereich in $\mu\text{g/L}$
Al	167,019	3 – 1.000
As	188,980; 193,696	2 – 2.500
Ba	233,527	1 – 250
Ca	370,602; 422,673	20 – 5.000
Cd	226,502	1 – 250
Cr	205,560; 267,716	1 – 500
Cu	213,598	2 – 1.000
Fe	238,204	1 – 500
K	766,491	30 – 7.500
Mg	279,553	2 – 500
Mo	202,032	3– 1.500
Na	588,995	50 – 2.500
Ni	216,555	2 – 1.250
Pb	182,143; 220,353	15 – 3.750
Sb	206,834	20 – 5.000
Si	250,690	20 – 5.000
Sr	421,552	1 – 2.500
V	311,837	4 – 1.250
Zn	206,200; 202,548	2 – 750
Y	377,433	Interner Standard

Bei den Messungen der Eluate der Säulenelutionsversuche, bei denen die Ionenstärke verändert wurde, wurde die Elutionsmatrix zu den Kalibrierstandards gegeben und deren Konzentrationen entsprechend korrigiert (matrixangepasste Kalibrierung).

Am HF-Generator wurde eine Leistung von 1,25 kW eingestellt. Die Volumenströme für Argon betragen 15 L/min (Plasmastrom) sowie 1,5 L/min (Hilfsgasstrom).

Zur Qualitätssicherung wurden Laborkontrollstandards mit bekannten Konzentrationen und Blindproben (*blanks*) mitgemessen und die Ergebnisse korrigiert, wenn dies erforderlich war.

Die Elemente wurden bei allen Bestimmungen einer Versuchsreihe jeweils möglichst auf derselben Wellenlänge (Tabelle 3.4) gemessen.

Zur Verminderung von Matrixeffekten und zur quantitativen Bestimmung leicht ionisierbarer Elemente (etwa Kalium) wurde Cäsium (als CsCl) als Ionisationspuffer verwendet ($\rho(\text{Cs}) = 10 \text{ g/L}$). Zur Korrektur der Gerätedrift wurden die gemessenen Intensitäten der Elemente auf die Intensitäten des zugegebenen internen Yttrium-Standards ($\rho(\text{Y}) = 2 \text{ mg/L}$) normiert.

3.5.3 Bestimmung der Anionen mit Ionenaustauschchromatographie (IC)

3.5.3.1 Probenvorbereitung

Vor der Analyse wurden die zu untersuchenden wässrigen Proben membranfiltriert ($0,45 \mu\text{m}$, Celluloseacetat-Filter). Die Proben wurden dem Kalibrierbereich entsprechend mit Reinstwasser (Milli-Q) verdünnt.

3.5.3.2 Geräteeigenschaften und Messung

Die Bestimmung von Chlorid und Sulfat wurde mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie (IC) durchgeführt (Gerät: Personal IC 790, Trennsäule: Metrosep Anion Dual 2, beide Firma Metrohm). Als Eluent diente Phthalsäure ($c(\text{Phthalsäure}) = 5 \text{ mmol/L}$) mit 5 % Acetonitril (pH-Wert = 4,6, eingestellt mit NaOH). Die Trennung der Anionen erfolgte isokratisch bei einem Volumenstrom von $0,8 \text{ mL/min}$. Die Detektion erfolgte über Änderung der elektrischen Leitfähigkeit.

Zur Kalibrierung wurde ein Anionen-Mehrelementstandard (Nr. II, CertiPUR, Firma Merck) verwendet. Der Kalibrierbereich für Chlorid und Sulfat lag jeweils bei $0,5$ bis 100 mg/L .

3.5.4 Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs

3.5.4.1 Probenvorbereitung

Die Proben wurden jeweils dem Kalibrierbereich entsprechend mit Reinstwasser (Milli-Q) verdünnt und mit HCl angesäuert, um zunächst den anorganisch gebundenen Kohlenstoff im Stickstoffstrom als CO_2 entfernen zu können. Die Proben aus den Säulenelutionsversuchen wurden nicht filtriert; bei den statischen Elutionsversuchen waren die Proben bereits beim Fest/Flüssig-Trennschritt filtriert worden (siehe 3.4.2 und 3.4.3).

3.5.4.2 Geräteeigenschaften und Messung

Die Bestimmung des TOC bzw. des DOC in den wässrigen Eluaten wurde mit einem Total Organic Carbon Analyzer (TOC-V CSN, Firma Shimadzu) durchgeführt. Die organische Substanz wurde jeweils im Sauerstoffstrom an einem Platinkatalysator bei $680 \text{ }^\circ\text{C}$ verbrannt und das entstehende CO_2 mittels Infrarotspektrometrie detektiert.

Die Kalibrierung (von $\rho(\text{C}) = 0,5$ bis 50 mg/L) erfolgte mit Kaliumhydrogenphthalat (pro analysi, Firma Merck).

3.6 Speziierung von Chrom

3.6.1 Geochemische Modellierung mit PHREEQC

Zur Modellierung der Chrom-Speziierung in ausgewählten Eluaten aus Säulenelutions- und Schüttelversuchen wurde das Computerprogramm PHREEQC for Windows (Version 2.15.07) und die Datenbank MINTEQ.V4 verwendet [305]. Die Massenkonzentrationen der mit Hilfe von ICP-OES und IC quantifizierten anorganischen Komponenten sowie der pH-Wert der

einzelnen Eluate dienten als Eingangsdaten für die Modellierung. Der rechnerische Ladungsausgleich („charge“) erfolgte über die Anionen Hydrogencarbonat bzw. Carbonat, die experimentell nicht bestimmt wurden.

3.6.2 Kopplung von Ionenaustauschchromatographie und ICP-OES

Die experimentelle Speziierung von Chrom (hier: Quantifizierung von Cr(VI) als CrO_4^{2-}) in ausgewählten Eluaten erfolgte mit Hilfe der Kopplung von Ionenaustauschchromatographie und ICP-OES.

Es wurde eine HPLC-Anlage (HP 1100 Series) und eine Anionentrennsäule (IonPac AS11 mit Vorsäule, Firma DIONEX) verwendet. Es wurde unter isokratischen Bedingungen mit einer wässrigen Lösung von NaOH ($c(\text{NaOH}) = 15 \text{ mmol/L}$, Volumenstrom: 2 mL/min) eluiert. Das Injektionsvolumen der Probe betrug jeweils 200 μL . Die Detektion des Chroms erfolgte mit dem unter 3.5.2 beschriebenen Gerät der Firma Varian (Vista-Pro CCD Simultaneous ICP-OES) im Kopplungsmodus.

Zur Kalibrierung wurden Lösungen von Kaliumdichromat (pro analysi, Riedel-de Haën) verwendet, die aus einer Stammlösung ($\rho(\text{Cr(VI)}) = 1 \text{ g/L}$) durch entsprechendes Verdünnen mit Eluentlösung hergestellt wurden. Der Kalibrierbereich reichte von $\rho(\text{Cr(VI)}) = 5 \text{ }\mu\text{g/L}$ bis 500 $\mu\text{g/L}$. Die zu untersuchenden Eluate wurden vor der Injektion (jeweils $n = 2$) mit dem vierfachen Volumen an Eluentlösung verdünnt (Verdünnungsfaktor: 5).

3.6.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Die Bindungsform des Chroms (Cr(0), Cr(III), Cr(VI)) in den originalen und in behandelten RM sowie in Modelllösungen und Eluaten wurde an der XAS-Beamline der Ångströmquelle Karlsruhe (ANKA) untersucht (Energiebereich zwischen 5,8 und 6,6 keV). Es sollte insbesondere untersucht werden, ob sich im Feststoff während des Kontakts der RM mit Wasser und Luft noch zusätzlich Cr(VI) bildet.

3.6.3.1 Untersuchung von Feststoffen

Zunächst wurde die Bindungsform des Chroms in den nach 3.1.3.2 aufbereiteten originalen RM untersucht. Zu diesem Zweck wurden jeweils 180 mg der fein gemahlene RM mit 240 mg Cellulose (20 μm , Firma Aldrich) in einem Mörser gründlich vermischt und homogenisiert. Aus dem erhaltenen Pulvergemisch wurden jeweils zwei Tabletten zu 140 mg hergestellt (Presswerkzeug: Manual Pellet Press Modell 4350, Firma Carver); der Rest des Pulvergemischs wurde verworfen.

Als Kontroll- und Referenzproben wurden nach der beschriebenen Methode Tabletten nur aus Cellulose (90 mg Cellulose pro Tablette), aus Kaliumdichromat (pro analysi, Riedel-de Haën) und Cellulose sowie aus Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat (pro analysi, Firma Merck) und Cellulose (jeweils 80 mg Cellulose und 10 mg Feststoff) hergestellt.

Um eine mögliche Bildung von Cr(VI) aus Cr(III) im Feststoff bei Kontakt mit Wasser und Luft zu untersuchen, wurden jeweils 50 g der in der Kugelmühle gemahlene RM mit 100 mL demineralisiertem Wasser ($L/S\text{-Verhältnis} = 2 \pm 0,1 \text{ L/kg}$) versetzt und für 24 h in offenen Erlenmeyer-Kolben auf einem Horizontalschüttler geschüttelt (130 Umdrehungen pro Minute, 20 °C; Lab-Shaker LSR, Firma Adolf Kühner AG). Dieser Ansatz wurde gewählt, weil in ersten Vorversuchen unter Begasung mit Druckluft eine sehr starke und schnelle Verflüchtigung der Wasserphase stattgefunden hatte.

Parallel zu den Versuchen wurden gleiche Ansätze der RM in verschlossenen Erlenmeyer-Kolben unter sonst gleichen Bedingungen mit demineralisiertem Wasser geschüttelt. Nach 24 h wurde das Eluat abfiltriert (0,45 μm , Celluloseacetat-Filter); im verbleibenden Reststoff sollte der Restgehalt an Cr(VI) bestimmt werden, um so das Verhalten von Cr(VI) beim Auslaugen zu beurteilen. Die Materialien wurden bei 65 °C im Trockenschrank (Firma Heraeus) für 24 h getrocknet, in einem Mörser zerkleinert und nach der beschriebenen Methode zu Tabletten verarbeitet.

Um den Einfluss der Trocknung auf die Bindungsform des Chroms zu untersuchen, wurde jeweils eine nicht mit Wasser versetzte Probe der RM ebenfalls wie oben beschrieben getrocknet und weiter verarbeitet. Aus den erhaltenen Feststoffpulvern wurden nach dem beschriebenen Verfahren Tabletten hergestellt.

Die Tabletten wurden in einen Probenhalter (Abbildung 3.4) eingespannt und im Fluoreszenzmodus (Fünf-Elemente-Ge-Detektor, Firma Canberra) an der XAS-Beamline der ANKA untersucht.

3.6.3.2 Untersuchung von Modelllösungen und Eluaten

Zur Untersuchung flüssiger Proben wurden Probenzellen aus Kunststoffolie (PETP/PE/EVOH/PE, PETP: Polyethylenterephthalat, EVOH: Ethylenvinylalkohol; Firma PK-Verpackungen) (Abbildung 3.4) hergestellt. Die Kunststoffolie wurde entsprechend zugeschnitten, mittig gefalzt und an den offenen Kanten verschweißt. Durch eine ausgesparte Öffnung wurde die Probenlösung mit Hilfe einer Spritze injiziert und die Zelle anschließend komplett verschweißt.

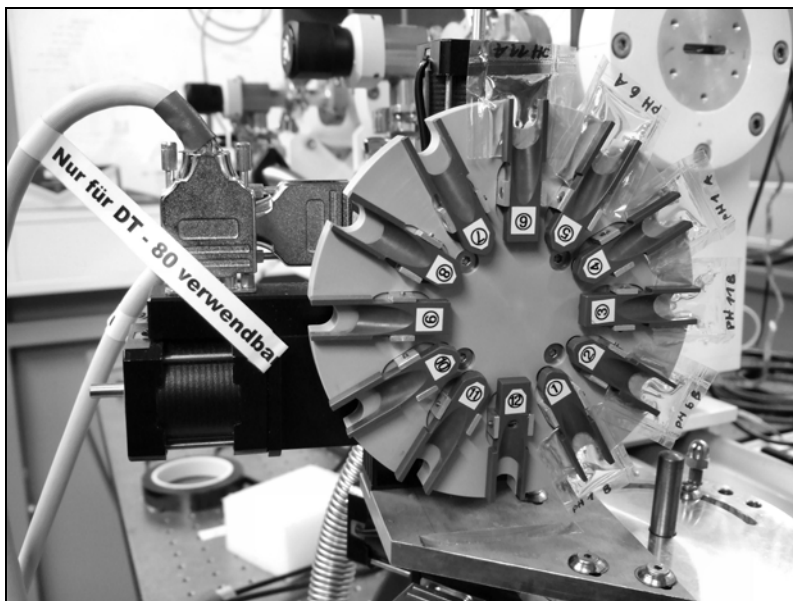


Abbildung 3.4: Probenhalter zur Aufnahme von Feststoffproben und Probenzellen aus Kunststoffolie (hier im Bild).

Neben ausgewählten Eluaten aus Säulenelutionsversuchen wurden wässrige Modelllösungen (Milli-Q) von Kaliumdichromat (pro analysi, Riedel-de Haën) sowie von Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat (pro analysi, Firma Merck) untersucht. Ziele der Untersuchungen waren, eine Methode zu entwickeln und ihre Grenzen aufzuzeigen sowie die mit Hilfe der Ionenchromatographie erzielten Ergebnisse zu validieren. Ferner sollte die Stabilität von Modelllösungen untersucht werden.

Es wurden folgende Modelllösungen untersucht:

- wässrige Lösungen von $K_2Cr_2O_7$ ($\rho(Cr) = 1 \text{ mg/L}$; pH-Werte von 1,1, 6,1 und 11,1, eingestellt mit HCl oder NaOH),
- wässrige Lösung von $K_2Cr_2O_7$ und $Cr(NO_3)_3$ (jeweils $\rho(Cr) = 1 \text{ mg/L}$; pH-Wert ≈ 5).

Aliquote der Proben ($n = 2$) wurden mehrmals für jeweils 1 h bestrahlt. Ein parallel in die Probenzellen abgefüllter Probenatz wurde nach einer Lagerungszeit von zwei Tagen für eine Stunde bestrahlt. Es sollte herausgefunden werden, inwiefern sich pH-Wert, Bestrahlungsdauer und die Reaktion mit dem Material der Probenzellen auf die Stabilität der Proben auswirken.

3.7 Mathematische Beschreibung der Stofffreisetzung

3.7.1 Säulenelutionsversuche

3.7.1.1 Bilanzierung der Stofffreisetzung

Die Massenkonzentration ρ_i der anorganischen Komponente i im Eluat (in $\mu\text{g/L}$) wurde in der Regel über dem L_{ku}/S -Verhältnis (in L/kg) aufgetragen. Für die bis zu einem bestimmten L_{ku}/S -Verhältnis aus der Säule eluierte Masse $m_{el,i}$ (in μg) einer Komponente i gilt:

$$m_{el,i}(L_{ku} / S) = m_{tr} \cdot \int_0^{L_{ku}/S} \rho_i(L_{ku} / S) dL_{ku} / S \quad (3.7)$$

Der bis zu einem bestimmten L_{ku}/S -Verhältnis eluierte Massenanteil $E_{i,ges}$ einer Komponente i im Bezug auf die Feststofftrockenmasse (in $\mu\text{g/kg}$) ergibt sich dann wie folgt:

$$E_{i,ges}(L_{ku} / S) = \frac{m_{el,i}}{m_{tr}} = \int_0^{L_{ku}/S} \rho_i(L_{ku} / S) dL_{ku} / S \quad (3.8)$$

Die Integration der entsprechenden Elutionskurven erfolgte mit dem Computer-Programm Microcal Origin 7.0.

Basierend auf den mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz ermittelten Elementgehalten in den Referenzmaterialien wurde das Verhältnis f_i zwischen eluiertem Massenanteil $E_{i,ges}$ und dem Gesamtgehalt einer Komponente i im Feststoff w_i berechnet. Dies ermöglicht den direkten Vergleich der Elementmobilisierbarkeit aus den untersuchten Materialien:

$$f_i = \frac{E_{i,ges}(L_{ku} / S)}{w_i} \quad (3.9)$$

3.7.1.2 Mathematische Beschreibung der Stofffreisetzung

Bei der Beschreibung des Auslageverhaltens der Feststoffe in den Säulenelutionsversuchen wurde die Säule als integraler Bilanzraum betrachtet. Die räumliche Abhängigkeit der Stoffkonzentration einer Komponente i im Porenwasser (Abbildung 2.6) wurde nicht berücksichtigt; ebenso wurden Transport- und Ausfällungsreaktionen nicht in die Modellbeschreibung einbezogen. Die Modellbeschreibung dieses Systems entspricht daher formal der eines ideal durchmischten Rührkessels (Abbildung 2.6). Diese Vereinfachung war aus folgenden Gründen vertretbar:

Die Verwendung kürzerer Elutionssäulen als in den Bezugsversuchen ($l_s = 11,7$ cm gegenüber $l_s = 23,7$ cm) hatte unter sonst identischen Elutionsbedingungen einen nahezu identischen Verlauf der $\rho_i/L_{ku}/S$ -Kurven für die Freisetzung einzelner Komponenten ergeben [306]. Das bedeutet, dass sich die Stoffkonzentrationen im Porenwasser – nach einem raschen Anstieg im Säuleneingangsbereich – im nachfolgenden Elutionsraum nur wenig ändern. Daher wurden die Konzentrationsgradienten im Säulenreaktor vernachlässigt und die Säule als integraler Bilanzraum aufgefasst (Modellbeschreibung als CSTR). Ähnliche Vereinfachungen zur mathematischen Beschreibung der Konzentration einer Komponente im Säulenauslauf finden sich auch in der Literatur [188, 229, 239].

Die Modellbeschreibung des Auslageverhaltens einer Komponente aus Feststoffen in realen Elutionssäulen ist mathematisch aufwändiger. Sie erfordert detaillierte Modelle auf Basis differenzieller Bilanzen, bei denen weitere Parameter berücksichtigt werden (zum Beispiel räumliche und zeitliche Variabilität der Sorptions- und Diffusionskoeffizienten, Löslichkeitsgleichgewichte, Partikelgrößenabhängigkeit von Reaktionen). Die Formulierung entsprechender Modellansätze und die detaillierte Untersuchung einzelner Einflussfaktoren auf die Stofffreisetzung sind Gegenstand weiterer Forschung.

Die modellhafte Beschreibung des Freisetzungsverhaltens löslicher anorganischer Komponenten in den Säulenelutionsversuchen erfolgte mit Hilfe einer halbempirischen Gleichung, die auf den in 2.7.3.3 dargestellten Modellansätzen basiert.

Der die Säule im Eluat verlassende Massenstrom einer Komponente i $J_{m,i,aus}(t_{el})$ ergibt sich als Summe des über den Eluenten in die Säule gelangenden Massenstroms $J_{m,i,ein}(t_{el})$ und der aus der Stofffreisetzung in der Säule resultierenden Massenströme $J_{m,i,1}(t_{el})$, $J_{m,i,2}(t_{el})$ und $J_{m,i,3}(t_{el})$ (Abbildung 3.5). Unter der Annahme, dass $J_{m,i,ein}(t_{el}) = 0$ (Eluent enthält die Komponente i nicht bzw. nur in vernachlässigbarer Konzentration), ergibt sich:

$$J_{m,i,aus}(t_{el}) = J_{m,i,1}(t_{el}) + J_{m,i,2}(t_{el}) + J_{m,i,3}(t_{el}) \quad (3.10)$$

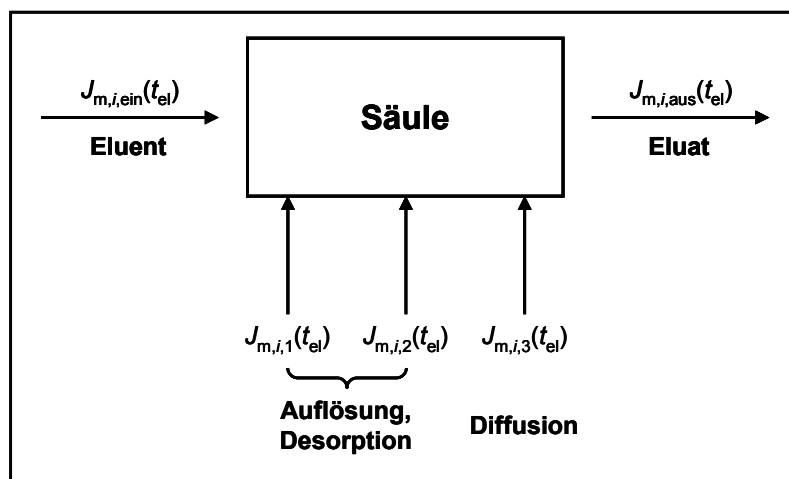


Abbildung 3.5: Bilanzraum Säule (integraler Ansatz): Beschreibung der Stofffreisetzung über Stoffströme (Erläuterungen im Text).

Das fortwährende Nachströmen von wässrigem Eluenten in die Säule führt zu einer ständig aufrecht gehaltenen chemischen Potenzialdifferenz (bzw. einem Sättigungsgradienten) zwischen der tatsächlichen Konzentration einer Komponente i in der Porenlösung und der theoretisch möglichen Gleichgewichtskonzentration in der Porenlösung. Es kommt daher auf

Grund von Festphasenauflösungs-, Desorptions- und Diffusionsvorgängen zu einer allmählichen Stofffreisetzung und zu einer Nachlieferung von Komponenten aus dem Feststoff.

$J_{m,i,1}(t_{el})$ und $J_{m,i,2}(t_{el})$ sind im Folgenden die durch Auflösung und Desorption bedingten Massenströme. Sie werden jeweils über eine Kinetik erster Ordnung beschrieben (siehe auch 2.7.3.3), wobei hier unterschiedlich schnelle Reaktionen angenommen werden (ausgedrückt durch zwei unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2):

$$J_{m,i,1}(t_{el}) = k_1 \cdot M_{el,i,1} \cdot \exp(-k_1 \cdot t_{el}); \quad J_{m,i,2}(t_{el}) = k_2 \cdot M_{el,i,2} \cdot \exp(-k_2 \cdot t_{el}) \quad (3.11)$$

$M_{el,i,1}$ und $M_{el,i,2}$ sind die hierbei jeweils eluierbaren Massenpools.

$J_{m,i,3}(t_{el})$ ist der in Abhängigkeit von der Zeit durch Diffusion vom Feststoff in die Flüssigphase übergehende Massenstrom. Nach Gleichung (2.40) ergibt sich für $J_{m,i,3}(t_{el})$:

$$J_{m,i,3}(t_{el}) = \rho_{Schütt} \cdot w_{av,0,i} \cdot A_F \cdot \sqrt{\frac{D_i}{\pi \cdot t_{el}}} = M'_D \cdot \sqrt{\frac{1}{t_{el}}} \quad (3.12)$$

Dabei ist $\rho_{Schütt}$ die Schüttdichte (in kg/L), $w_{av,0,i}$ der anfänglich verfügbare Gehalt der Komponente i im Feststoff (in $\mu\text{g}/\text{kg}$), A_F die Gesamtoberfläche des Feststoffs in der Reaktoreinheit (in m^2) und D_i der Diffusionskoeffizient der Komponente i (in m^2/s). Die Parameter werden im Folgenden zusammengefasst in der Konstanten M'_D (in $\text{kg}/\text{s}^{0,5}$).

Integration von (3.10) nach t_{el} und Einsetzen von (3.11) und (3.12) ergibt die in Abhängigkeit von der Elutionszeit t_{el} aus der Säule eluierte Gesamtmasse $m_{el, ges,i}$:

$$m_{el,i,ges}(t_{el}) = M_{el,i,1} \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t_{el})] + M_{el,i,2} \cdot [1 - \exp(-k_2 \cdot t_{el})] + 2 \cdot M'_D \cdot t_{el}^{0,5} \quad (3.13)$$

Division von $m_{el,i,ges}(t_{el})$ durch m_{tr} ergibt den gesamten Freisetzungsanteil $E_{i,ges}(t_{el})$, die Quotienten $M_{el,i,1}/m_{tr}$ bzw. $M_{el,i,2}/m_{tr}$ werden durch $E_{i,1}$ bzw. $E_{i,2}$ und $2 \cdot M'_D/m_{tr}$ durch E'_D ersetzt:

$$E_{i,ges}(t_{el}) = E_{i,1} \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t_{el})] + E_{i,2} \cdot [1 - \exp(-k_2 \cdot t_{el})] + E'_D \cdot t_{el}^{0,5} \quad (3.14)$$

Substitution von t_{el} durch L_{ku}/S (siehe Gleichungen (2.17) und (2.18)) ergibt:

$$E_{i,ges}(L_{ku}/S) = E_{i,1} \cdot [1 - \exp(-k^*_1 \cdot L_{ku}/S)] + E_{i,2} \cdot [1 - \exp(-k^*_2 \cdot L_{ku}/S)] + E'^*_D \cdot (L_{ku}/S)^{0,5} \quad (3.15)$$

Dabei sind k^*_1 und k^*_2 die auf das L_{ku}/S -Verhältnis bezogenen Geschwindigkeitskonstanten in kg/L ; E'^*_D ist ein Koeffizient zur Berechnung des auf das L_{ku}/S -Verhältnis bezogenen durch Diffusion freisetzbaren Massenanteils in $\mu\text{g}/(\text{kg}^{0,5} \cdot \text{L}^{0,5})$.

Nach Gleichung (3.8) ergibt sich die Massenkonzentration einer Komponente i durch Ableitung von Gleichung (3.15) nach dem L_{ku}/S -Verhältnis:

$$\rho_i(L_{ku}/S) = E_{i,1} \cdot k^*_1 \cdot \exp(-k^*_1 \cdot L_{ku}/S) + E_{i,2} \cdot k^*_2 \cdot \exp(-k^*_2 \cdot L_{ku}/S) + 0,5 \cdot E'^*_D \cdot (L_{ku}/S)^{-0,5} \quad (3.16)$$

Gleichung (3.16) wurde zur Beschreibung der Abhängigkeit der Massenkonzentration einer Komponente i im Säulenauslauf vom L_{ku}/S -Verhältnis verwendet. Die Anpassung an die Daten erfolgte mit Hilfe des Computer-Programms Microcal Origin 7.0 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Als Anpassungsparameter wurden $E_{i,1}$, $E_{i,2}$, k^*_1 , k^*_2 und E'^*_D verwendet.

3.7.2 Schüttelversuche

Die Verteilung zwischen gelöstem Anteil und sorbiertem Anteil wurde über eine Massenbilanz hergestellt [228-230]. Wie in den Gleichungen (2.24) und (2.25) aufgeführt, wurde die im Schüttelversuch mobilisierbare Masse einer Komponente i $m_{\text{mob},i}$ als Summe der eluierten Masse $m_{\text{el},i}$ in der Lösung und der an den Feststoff sorbierten Masse $m_{\text{sorb},i}$ angenommen:

$$m_{\text{mob},i} = m_{\text{el},i} + m_{\text{sorb},i} = \rho_i \cdot L + m_{\text{tr}} \cdot K_{\text{lin},i} \cdot \rho_i \quad (3.17)$$

Unter Annahme einer linearen Sorptionsisotherme ergibt sich folgender funktioneller Zusammenhang zwischen ρ_i , dem L/S -Verhältnis, dem linearen Verteilungskoeffizienten $K_{\text{lin},i}$ (in L/kg) und den insgesamt im Schüttelversuch mobilisierbaren Massenanteil $A_{V_{\text{mob},i}}$ einer Komponente i (in $\mu\text{g}/\text{kg}$) (siehe auch Gleichungen (2.26) und (2.27)):

$$\rho_i = \frac{A_{V_{\text{mob},i}}}{\frac{L}{m_{\text{tr}}} + K_{\text{lin},i}} \quad (3.18)$$

Gleichung (3.18) wurde zur Anpassung der experimentell erhaltenen Daten verwendet. Als Anpassungsparameter dienten $A_{V_{\text{mob},i}}$ und $K_{\text{lin},i}$. Die Anpassung der Daten erfolgte unter Verwendung des Computer-Programms Microcal Origin 7.0 (Methode der kleinsten Fehlerquadrate). $A_{V_{\text{mob},i}}$ wurde ferner mit dem beim jeweiligen L/S -Verhältnis tatsächlichen eluierten Massenanteil E_i verglichen, der sich wie folgt ergibt:

$$E_i = \rho_i \cdot \frac{L}{m_{\text{tr}}} \quad (3.19)$$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Materialeigenschaften

4.1.1 pH-Wert

Beide RM reagieren bei Kontakt mit Wasser (nach DIN ISO 10390 [297]) stark alkalisch, wobei der pH-Wert des RM BS ($\text{pH-H}_2\text{O} = 12,0$ nach 2 h) um ungefähr eine Einheit über dem pH-Wert der RM HMVA ($\text{pH-H}_2\text{O} = 11,3$ nach 2 h) liegt (Tabelle 4.1). Dieser Befund steht im Einklang mit den von der BAM angegebenen Werten für einen $\text{pH-H}_2\text{O}$ von 11,9 für das RM BS und 11,1 für das RM HMVA [294, 295].

Tabelle 4.1: pH-Werte beider Referenzmaterialien in demineralisiertem Wasser und CaCl_2 -Lösung. Je Material wurden 4 Proben untersucht ($n = 4$).

Material	pH-H ₂ O nach 2 h	pH-H ₂ O nach 24 h	pH-CaCl ₂ nach 2 h	pH-CaCl ₂ nach 24 h
RM BS	12,0 ± 0,0	12,2 ± 0,0	11,9 ± 0,0	12,1 ± 0,0
RM HMVA	11,3 ± 0,0	11,4 ± 0,0	10,9 ± 0,1	11,0 ± 0,0

Für die alkalische Reaktion verantwortlich sind die in beiden Materialien enthaltenen Alkali- und Erdalkali-Komponenten, vor allem CaO , Ca(OH)_2 sowie CaCO_3 . Diese Komponenten sind Bestandteile der Zementmatrix (RM BS) oder werden bei der thermischen Behandlung von Hausmüll und der nachfolgenden Hydratisierung und Carbonatisierung gebildet (RM HMVA) [47, 53]. Das RM BS enthält rund 5,3 Massenprozent Carbonat, das RM HMVA rund 3,4 Massenprozent (Tabelle 3.1). Wie später bei den Darstellungen der Ergebnisse der Säulenelutionsversuche gezeigt wird, ist Calcium im Bauschutt leichter mobilisierbar, was die höheren pH-Werte erklärt. Auf Grund der Kinetik der Stofffreisetzung sind die pH-Werte nach 2 h Einwirkzeit leicht niedriger als die pH-Werte nach 24 h.

Der pH-CaCl_2 liegt leicht unter dem jeweiligen $\text{pH-H}_2\text{O}$, da durch die Zugabe von CaCl_2 zum einen oberflächlich gebundene H_3O^+ - oder Al^{3+} -Ionen durch Ca^{2+} -Ionen ausgetauscht werden können und die Lösung somit weniger alkalisch wird [88], zum anderen kann es zur Ausfällung von CaCO_3 in der alkalischen Porenlösung kommen, wodurch der pH-Wert ebenfalls leicht sinkt.

Die stark alkalischen pH-Werte geben erste Hinweise auf die Mobilisierbarkeit und die Bindungsform der anorganischen Komponenten in der Porenlösung. Während für viele Schwermetalle die Löslichkeit bei neutralen pH-Werten am geringsten ist, nimmt sie einerseits unter saurer werdenden Bedingungen zu, andererseits kann sie auch bei alkalisch werdenden Bedingungen zunehmen [101, 307] (siehe auch 2.4.2.1). Im alkalischen Milieu liegen viele Schwermetalle (zum Beispiel Kupfer) dann nicht mehr als (hydratisierte) Kationen vor, sondern als Hydroxo- oder Carbonato-Komplexe [101, 308].

4.1.2 Wassergehalt

Die für die Referenzmaterialien bestimmten Wassergehalte nach DIN 38414, Teil 2 betragen $2,5 \% \pm 0,1 \%$ ($n = 3$) für das RM BS und $3,3 \% \pm 0,2 \%$ ($n = 3$) für das RM HMVA. Die ermittelten Werte stimmen sehr gut mit denen von der BAM angegebenen Ergebnissen von $2,4 \%$ (RM BS) und $3,7$ (RM HMVA) überein [294, 295]. Die ermittelten Wassergehalte für die RM wurden verwendet, um die eingesetzten Feststoffmassen auf die Trockenmasse umzurechnen.

4.1.3 Metallgehalte

In Tabelle 4.2 und Tabelle 4.3 sind die mit Hilfe der Königswasseraufschlüsse und der RFA ermittelten Metallgehalte der Referenzmaterialien aufgeführt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der BAM mit angegeben [294, 295]. Zur Orientierung wurden die durchschnittlichen Elementgehalte in der kontinentalen Erdkruste ebenfalls in die Tabelle mit aufgenommen (nach KRAUSKOPF UND BIRD 1995 [302]).

Tabelle 4.2: Elementgehalte des RM Bauschutt (ermittelt durch Königswasser-Extraktion und RFA) im Vergleich mit Angaben der BAM [294, 295] (Probe A: gemahlen in Achat-Becher, Probe B: gemahlen in Zirconiumdioxid-Becher; k. A.: keine Angaben; n. n.: nicht nachweisbar, d. h. die Konzentrationen lagen unter dem Kalibrierbereich). Durchschnittliche Elementgehalte in der Erdkruste nach [302].

Element	Königswasser-Extraktion		RFA			Erdkruste
	Probe B	BAM	Probe A	Probe B	BAM	
g/kg						
Al	9,0 ± 0,5	k. A.	30	27	k. A.	81,3
Ca	58,7 ± 1,1	k. A.	130	104	48,0 ± 2,8	36,3
Fe	8,9 ± 0,3	k. A.	14	13	9,9 ± 0,3	50,0
Si	1,1 ± 0,5	k. A.	250	295	k. A.	277
Cl	n. b.	k. A.	n. n.	n. n.	k. A.	0,1
K	2,1 ± 0,1	k. A.	12	12	8,3 ± 0,3	25,9
Mg	3,3 ± 0,1	k. A.	9	7	k. A.	20,9
Na	0,4 ± 0,0	k. A.	5	5	k. A.	28,3
S	n. b.	k. A.	21	19	k. A.	0,3
mg/kg						
As	4 ± 1	3 ± 1	n. n.	n. n.	k. A.	2
Ba	98 ± 4	k. A.	318	310	197 ± 15	425
Cr	23 ± 9	16 ± 1	31	30	263 ± 29	100
Cu	19 ± 2	29 ± 27	39	30	34 ± 16	55
Ni	10 ± 2	15 ± 3	29	27	24 ± 5	75
Pb	20 ± 1	29 ± 2	31	24	22 ± 5	13
Sr	225 ± 7	k. A.	319	303	k. A.	375
Zn	70 ± 3	66 ± 16	97	104	84 ± 13	70

Tabelle 4.3: Elementgehalte des RM HMVA (ermittelt durch Königswasser-Extraktion und RFA) im Vergleich mit Angaben der BAM [294, 295] (Probe A: gemahlen in Achat-Becher, Probe B: gemahlen in Zirconiumdioxid-Becher; k. A.: keine Angaben; n. n.: nicht nachweisbar, d. h. die Konzentrationen lagen unter dem Kalibrierbereich). Durchschnittliche Elementgehalte in der Erdkruste nach [302].

Element	Königswasser-Extraktion		RFA			Erdkruste
	Probe B	BAM	Probe A	Probe B	BAM	
g/kg						
Al	23,0 ± 2,0	k. A.	62	56	k. A.	81,3
Ca	47,7 ± 2,2	k. A.	118	109	70,1 ± 4	36,3
Fe	50,9 ± 2,8	k. A.	60	55	52,5 ± 2	50,0
Si	1,3 ± 0,2	k. A.	274	258	k. A.	277
Cl	n. b.	k. A.	4	4	k. A.	0,1
K	3,0 ± 0,2	k. A.	14	13	9,2 ± 0	25,9
Mg	5,7 ± 0,3	k. A.	16	15	k. A.	20,9
Na	6,2 ± 0,4	k. A.	31	35	k. A.	28,3
S	n. b.	k. A.	12	12	k. A.	0,3
mg/kg						
As	4 ± 0	8 ± 5	n. n.	n. n.	k. A.	2
Ba	708 ± 24	n. b.	1.453	1.354	1.283 ± 94	425
Cr	82 ± 5	67 ± 5	276	295	314 ± 21	100
Cu	1.160 ± 380	1.660 ± 410	981	1.010	1.220 ± 170	55
Ni	57 ± 10	68 ± 13	86	74	95 ± 27	75
Pb	511 ± 55	727 ± 221	747	709	890 ± 94	13
Sr	131 ± 8	n. b.	220	225	k. A.	375
Zn	1.850 ± 160	2.070 ± 150	2.365	2.530	2.220 ± 180	70

Als Hauptbestandteile beider Materialien konnten Aluminium, Calcium, Eisen und Silicium identifiziert werden, die miteinander eine Vielzahl unterschiedlicher Mineralphasen bilden (Oxide, Calcium-Aluminium-Silikat-Hydrat-Phasen (CASH-Phasen) (Kapitel 2.3)).

Die Elementgehalte im RM HMVA sind im Vergleich zu denen im RM BS und in der Erdkruste meist stark erhöht (Cu: Faktor 20, Blei: Faktor 50), was auf die Massenverminderung bei der thermischen Behandlung des Hausmülls und der damit verbundenen Anreicherung der nicht-flüchtigen Stoffe zu erklären ist.

Für die meisten Elemente in beiden Materialien liegen die mit Hilfe von RFA ermittelten Elementgehalte über den Werten, die durch Königswasser-Extraktion bestimmt wurden. Insbesondere für Silicium ist diese Abweichung sehr groß, da durch den Königswasser-Extraktion Silikate kaum aufgeschlossen und damit nicht erfasst werden. Für Chrom im RM HMVA liegen die durch RFA ermittelten Gehalte um etwa den Faktor 3 über den Ergebnissen aus den Königswasser-Aufschlüssen. Es kann angenommen werden, dass ein Teil des Chroms in die silikatische Matrix (zum Beispiel in Resten von Grünglas) mit eingebaut ist und daher bei der Königswasser-Extraktion ebenfalls nicht erfasst wird.

Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Kupfergehalte, die durch RFA und die Extraktion mit Königswasser ermittelt wurden, kaum voneinander. Dies gibt Hinweise darauf, dass das Kupfer auch im Elutionsversuch eine gute Mobilisierbarkeit aufweist. Speziell für Produkte aus der Hausmüllverbrennung wird davon ausgegangen, dass der Hauptanteil des Kupfers beim Kontakt mit wässrigen Lösemitteln über Komplexbildung durch organische Restsubstanzen mobilisiert wird [122, 123]

Größenordnungsmäßig stimmen die mit beiden Analysenmethoden ermittelten Werte mit den von der BAM gefundenen Ergebnissen gut überein. Lediglich der durch RFA bestimmte Gehalt für Cr im RM Bauschutt liegt bei der BAM um eine Größenordnung höher als bei den eigenen Messungen. Der Wert der BAM von rund 300 mg/kg erscheint zu hoch. BODE [309] gibt für Cr im RM BS Gehalte von 27 mg/kg (RFA) sowie 19 mg/kg (Vollaufschluss mit Flusssäure) an; dieser Wert stimmt gut mit den eigenen Messwerten überein.

Im Folgenden werden die eigenen durch RFA ermittelten Elementgehalte (Mittelwerte aus Probe A und B) als Bezugsgehalte verwendet. Die in den Proben A und B gewonnenen Werte stimmen sehr gut miteinander überein.

4.2 Stofffreisetzung in Säulenelutionsversuchen

4.2.1 Porositäten und Kontaktzeiten

4.2.1.1 Porositäten

Die Gesamtporositäten und die durchflusswirksamen Porositäten wurden wie in 3.3.4 dargestellt ermittelt und berechnet (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Porositäten der Referenzmaterialien.

RM	n (experimentell)	n (berechnet)	n_{eff}
BS	$0,28 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,02$
HMVA	$0,29 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,00$	$0,30 \pm 0,02$

Die ermittelten Porositäten liegen im Bereich von rund 30 %. Zwischen den beiden RM können keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit ergeben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen der Gesamtporosität und der effektiven Porosität.

Bei der Gesamtporosität weisen die berechneten Werte eine geringere Streuung auf als die experimentell ermittelten. Dies kann auf den zusätzlichen Schritt der Wägung der gesättigten Säule zurückgeführt werden, der eine weitere Fehlerquelle darstellt.

Ferner weisen die geringen Streuungen bei den berechneten Gesamtporositäten auf die sehr gut reproduzierbare Befüllbarkeit der Säulen nach dem angewendeten Verfahren hin.

Bei den vorliegenden Materialien (mittlere Korngröße im Bereich von Mittelsand) wären theoretisch Gesamtporositäten um 40 % und effektive Porositäten von rund 25 % zu erwarten gewesen [24-26]. Ein Grund für die geringeren Gesamtporositäten ist in der schlechten Sortierung der Materialien zu sehen. Die Kornsummenkurven für die RM verlaufen relativ flach (vgl. Abbildung 3.1), was auf eine schlechte Sortierung hinweist. Der Ungleichförmigkeitsgrad U (Quotient aus Korngrößendurchmesser d_{60} bei 60 % Siebdurchgang und d_{10} bei 10 % Siebdurchgang) liegt für das RM BS bei etwa 4,4, für das RM HMVA bei rund

8,3 [25]. Die schlechte Sortierung führt zu geringeren Porositäten, da die kleineren Körner den Hohlraum zwischen den größeren Körnern besetzen.

Die großen effektiven Porositäten können zum einen über die gute Vernetzung (Konnektivität) der Poren erklärt werden, zum anderen zeigten die Durchgangskurven des „Tracers“ ein sehr ausgeprägtes Tailing. Dies deutet darauf hin, dass es wahrscheinlich zwischen dem Tracer und der Festphase Wechselwirkungen gab, die zu einer Verzögerung des Austrages des Tracers geführt haben. Diese Verzögerung bewirkt nun eine geringere Abstandsgeschwindigkeit v_a und nach Gleichungen (3.3) und (3.4) eine höhere effektive Porosität.

Für die weiteren Betrachtungen wird die berechnete Gesamtporosität verwendet. Es ergeben sich folgende **Porenvolumina pro Säule**:

- 80,4 mL für das RM Bauschutt,
- 77,4 mL für das RM Hausmüllverbrennungssasche.

Bei einem L_{ku}/S -Verhältnis von ungefähr 0,15 L/kg wurde ein Porenvolumen ausgetauscht. Bis zu einem L_{ku}/S -Verhältnis von etwa 50 L/kg wurden entsprechend rund 330 Porenvolumina ausgetauscht.

4.2.1.2 Kontaktzeiten

In Tabelle 4.5 sind die Kontaktzeiten τ des Eluenten mit der Festphase der Säulenelutionsversuche aufgeführt.

Tabelle 4.5: Kontaktzeiten τ des Eluenten mit der Festphase bei der Säulenelution.

Veränderter Parameter	RM BS	RM HMVA
Bezugsversuch	$\tau_0 = 1,1 \text{ h } (n = 3)$	$\tau_0 = 1,5 \text{ h } (n = 3)$
Temperatur (5 °C)	$\tau = 1,2 \text{ h } (n = 3)$	$\tau = 1,2 \text{ h } (n = 3)$
Ionenstärke	$\tau = 1,2 \text{ h } (n = 3)$	$\tau = 1,4 \text{ h } (n = 3)$
konstante Filtergeschwindigkeit	$\tau_1 = 0,6 \text{ h } (n = 3)$	$\tau_1 = 0,6 \text{ h } (n = 3)$
	$\tau_2 = 0,12 \text{ h } (n = 1)$	$\tau_2 = 0,14 \text{ h } (n = 1)$
	$\tau_3 = 14,1 \text{ h } (n = 2)$	$\tau_3 = 15,6 \text{ h } (n = 2)$
variable Filtergeschwindigkeit	Wechsel zwischen $\tau = 1,1 \text{ h}$ und $13 \text{ h } (n = 2)$	Wechsel zwischen $\tau = 1,2 \text{ h}$ und $13 \text{ h } (n = 2)$
Fließunterbrechungen	$\tau = 1,1 \text{ h } (n = 3 \times 2)$ $t_{\text{Stopp}} = 1 \text{ d}; 5 \text{ d}; 10 \text{ d}$	$\tau = 1,2 \text{ h } (n = 3 \times 2)$ $t_{\text{Stopp}} = 1 \text{ d}; 5 \text{ d}; 10 \text{ d}$

Die Kontaktzeiten wurden damit in einem Bereich von rund 10 Minuten bis 16 h variiert.

4.2.2 Einfluss der verschiedenen physikalisch-chemischen Parameter auf die Stofffreisetzung

Der Einfluss unterschiedlicher physikalisch-chemischer Parameter auf die Metall(oid)mobilität aus den untersuchten Abfallmaterialien wurde anhand der Eluate der Säulenelutionsversuche untersucht.

Nach den **Vorbemerkungen** (Kapitel 4.2.2.1) werden zunächst die Ergebnisse der **Bezugsversuche** für beide RM vergleichend dargestellt (Kapitel 4.2.2.2). Anschließend werden die physikalisch-chemischen Einflussfaktoren bei der Stofffreisetzung diskutiert:

- **Temperatur** (Kapitel 4.2.2.3)
- **Ionenstärke** (Kapitel 4.2.2.4)
- **Filtergeschwindigkeit** (Kapitel 4.2.2.5)
- **Variation der Filtergeschwindigkeit** (Kapitel 4.2.2.6)
- **Fließunterbrechungen** (Kapitel 4.2.2.7)

4.2.2.1 Vorbemerkungen

Bei der Elution der Referenzmaterialien zeigte sich, dass die Konzentrationen für einige der untersuchten Metalle in den Eluaten unterhalb des Kalibrierbereichs der ICP-OES und/oder unterhalb des Prüfwertes nach BBodSchV lagen (Tabelle 4.6).

Tabelle 4.6: Elementkonzentrationen in den Eluaten zu Beginn der Versuche (dynamische Elution).

Element	Material	Konzentration kleiner als Prüfwert nach BBodSchV	Konzentration kleiner als Kalibrierbereich der ICP-OES
As	RM BS	x	x
	RM HMVA	x	x
Cd	RM BS	x	x
	RM HMVA	x	x
Pb	RM BS	x	
	RM HMVA	x	
Sb	RM BS	x	x
Zn	RM HMVA	x	
	RM BS	x	

Die maximal gemessene Konzentration von Blei in den zu Versuchsbeginn gewonnenen Eluaten war für das RM BS $\rho(\text{Pb}) \approx 19 \mu\text{g/L}$ und $\rho(\text{Pb}) \approx 13 \mu\text{g/L}$ für das RM HMVA. Der Prüfwert nach BBodSchV liegt bei $25 \mu\text{g/L}$. Für Zink wurden für das RM BS $\rho(\text{Zn}) \approx 50 \mu\text{g/L}$ und für das RM HMVA maximal $60 \mu\text{g/L}$ gemessen. Der Prüfwert für Zink liegt bei $500 \mu\text{g/L}$.

Da die Konzentrationen für Blei und Zink mit zunehmender Elutionsdauer rasch unter die unterste Kalibrierschranke fallen, werden diese Elemente im Folgenden nicht näher diskutiert. Bei der Anionenanalyse lagen die Konzentrationen für Nitrat bei beiden Materialien unterhalb des Kalibrierbereiches und werden deswegen nicht dargestellt.

Im Folgenden werden schwerpunktmäßig

- der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit (grundlegende physikalisch-chemische Charakterisierung der Eluate),

- der TOC (summarischer Parameter für den gesamten organischen Kohlenstoff in den Eluaten),
- die Konzentrationen von Chlorid und Sulfat sowie von Aluminium, Calcium, Silicium und Kalium (als wichtige Hauptinhaltsstoffe in den Eluaten) und
- die Konzentrationen von Kupfer und Chrom (als relevante Schwermetalle) betrachtet.

Bei den graphischen Darstellungen der dynamischen Stofffreisetzung werden die jeweiligen Parameter über dem L_{ku}/S -Verhältnis aufgetragen (in der Regel doppelt-logarithmische Darstellung). Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die Konzentrationsangaben bei den Metallen auf deren Gesamtkonzentration.

4.2.2.2 Bezugsversuche

Zunächst werden die Bezugsversuche der RM BS und RM HMVA hinsichtlich ihres unterschiedlichen Elutionsverhaltens gegenübergestellt.

Das zeitliche Freisetzungsverhalten der anorganischen Komponenten ist sehr stark stoff- und materialspezifisch. Für die untersuchten Komponenten und Materialien zeigen sich folgende prinzipielle Typen der Stofffreisetzung (Abbildung 4.1):

- **Typ 1 (konkave Kurvenform):** Zu Elutionsbeginn können die höchsten Stoffkonzentrationen in den Eluaten festgestellt werden. Mit zunehmender Elutionsdauer nehmen die Konzentrationen dann stark ab. Dieses Verhalten wird insbesondere für den **TOC, Chlorid, Kalium, Chrom und Kupfer bei beiden RM sowie für Sulfat beim RM HMVA** beobachtet. Die hohen Stoffkonzentrationen zu Elutionsbeginn sind auf den Austrag gut löslicher Substanzen zurückzuführen („Auswaschung“). Mit zunehmender Elutionsdauer kommt es zu einer Verarmung der löslichen Komponenten. Auf Grund von unterschiedlich schnell ablaufenden Auflösungsprozessen sowie von Diffusionsprozessen weisen die Kurven oft Bereiche mit verschiedenen großen Steigungen auf.

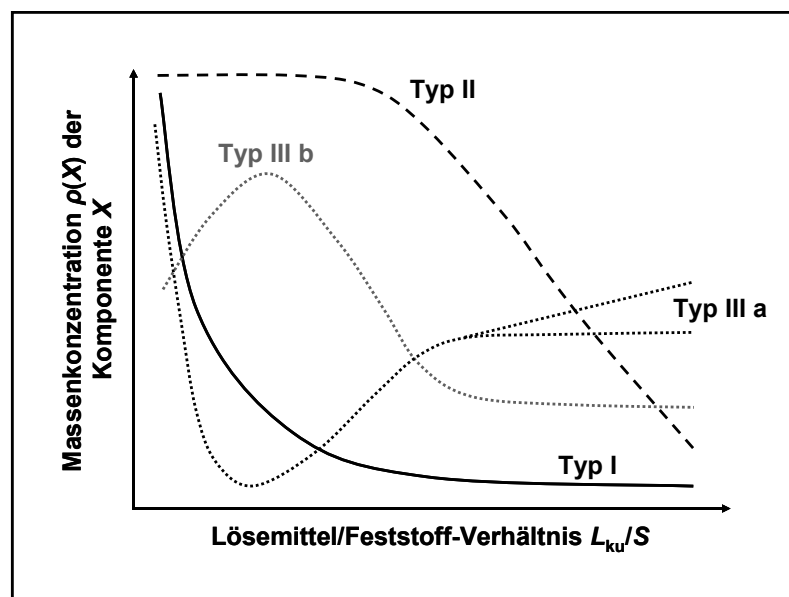


Abbildung 4.1: Prinzipielle Verlaufstypen der zeitlichen Stofffreisetzung (Erläuterungen im Text).

- **Typ II (konvexe Kurvenform):** In der Anfangsphase der Elution sind die Stoffkonzentrationen im Säulenauslauf über einen gewissen Zeitraum hinweg weitgehend konstant

und nehmen ab einem bestimmten Zeitpunkt ab. Dieses Freisetzungsverhalten zeigen **Calcium und Sulfat im RM BS**. Die sich im Eluat ergebenden Stoffkonzentrationen werden kontrolliert vom Löslichkeitsprodukt der dominierenden Festphase(n) (im RM BS: Gips-haltige Phasen). Nach der weitgehenden Auflösung und dem Austrag dieser dominierenden Festphase(n) nimmt die Konzentration der entsprechenden Komponenten im Eluat mit zunehmender Elutionsdauer ab.

- **Typ III (komplexe Kurvenform):** Das Stofffreisetzungsverhalten weist eine komplexe zeitliche Abhängigkeit auf. Nach einer initialen starken Stofffreisetzung nehmen die Stoffkonzentrationen im Säulenauslauf ab (Minimum) und steigen nach einer bestimmten Zeit wieder an (**Typ III a, bei Al und Si im RM BS sowie bei Ca im RM HMVA**). Einige Komponenten zeigen ein entgegengesetztes Verhalten mit einer maximalen Konzentration im Säulenauslauf bei einer bestimmten Elutionsdauer (**Typ III b, bei Al und Si im RM HMVA**). Das komplexe Freisetzungsverhalten ist auf inkongruente Lösungsprozesse von CASH-Phasen sowie auf gekoppelte Gleichgewichtsreaktionen zurückzuführen (Ausfällungen, Mineralneubildungen). Ferner spielt der Austrag von (Fein)Partikeln eine große Rolle (Kapitel 4.3).

Die näheren Gründe für das unterschiedliche Freisetzungsverhalten werden im Folgenden detailliert diskutiert.

Die **pH-Werte** in den Eluaten beider Referenzmaterialien liegen im stark alkalischen Bereich (Abbildung 4.2). Sowohl das RM BS als auch das RM HMVA enthalten Alkali- und Erdalkali-Komponenten, vor allem CaO, Ca(OH)₂ sowie CaCO₃. Diese Komponenten werden bei der Elution ausgewaschen und führen zu alkalischen pH-Werten in den Eluaten.

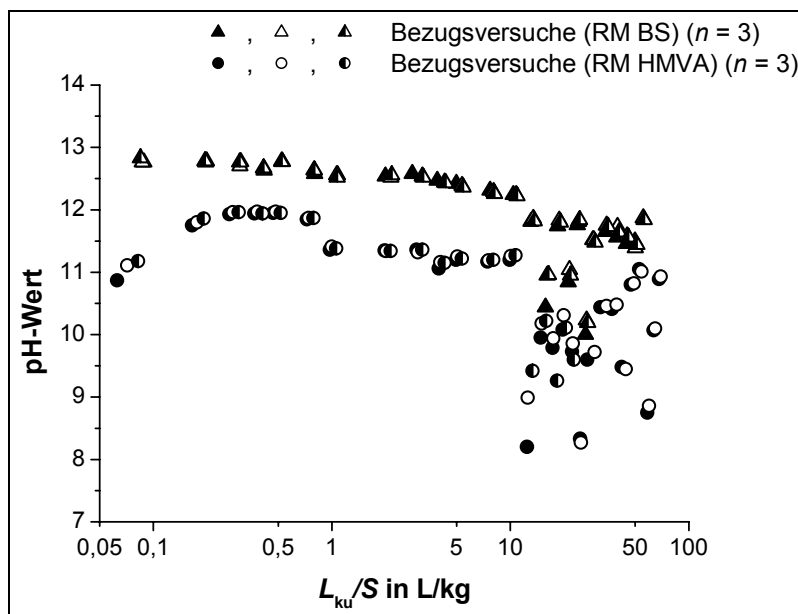


Abbildung 4.2: Verlauf des pH-Werts während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche)

Die pH-Werte der Eluate des RM BS sind meistens um ein bis zwei Einheiten höher als die pH-Werte der Eluate des RM HMVA. Dies kann auf die höhere Mobilisierbarkeit von Calcium bei Bauschutt zurückgeführt werden (Abbildung 4.7).

Der pH-Wert der HMVA-Eluate steigt zu Beginn der Elution von 11 auf 12, sinkt dann auf etwa 11,4 und bleibt bis zu einem L_{ku}/S -Verhältnis von ungefähr 10 L/kg nahezu konstant (Abbildung 4.2). Danach sind starke Schwankungen des pH-Wertes zu verzeichnen (ab einem $L_{ku}/S \approx 13$ L/kg Absenkungen um mehr als zwei Einheiten). Grund für die starken pH-Wert-Absenkungen kann die Lösung von atmosphärischem Kohlendioxid in den alkalischen Eluaten sein [208, 210]. Die gegen Ende des Versuchs gewonnenen Eluate standen länger im Probensammler als die zu Elutionsbeginn gewonnenen. Entsprechend konnte sich in diesen Proben mehr Kohlendioxid lösen, was zu niedrigeren pH-Werten geführt hat. Ähnliche Befunde ergaben sich auch bei den Lysimeterversuchen, bei denen die Eluate über einen längeren Zeitraum der Atmosphäre ausgesetzt waren.

Die **elektrische Leitfähigkeit** liegt zu Beginn der Elution bei beiden Materialien über 10 mS/cm (Abbildung 4.3). Dies kann durch den Austrag leicht löslicher anorganischer Komponenten sowie organischer Säuren erklärt werden. Mit fortschreitender Elutionsdauer sinken die elektrischen Leitfähigkeiten bei beiden Materialien stark ab, bei der Elution des RM HMVA allerdings schneller, was auf die schnellere Auswaschung von **Chlorid** im Vergleich zu Sulfat im RM BS zurückzuführen ist (Abbildung 4.4).

Die elektrische Leitfähigkeit ist in den Eluaten des RM BS – außer zu Elutionsbeginn – höher als in den Eluaten des RM HMVA. Die höheren elektrischen Leitfähigkeiten können beim RM BS durch die höheren pH-Werte der Eluate (hohe Äquivalentleitfähigkeit der OH⁻-Ionen) und die höhere Ionenstärke auf Grund der stärkeren Freisetzung u. a. von **Calcium** und **Sulfat** erklärt werden. Die drei Minima der elektrischen Leitfähigkeit der Bauschutt-Eluate bei $L_{ku}/S \approx 15$, 20 und 25 L/kg korrelieren mit den Minima der pH-Werte an gleicher Stelle. Wenn der pH-Wert sinkt, sinkt auch die Konzentration der OH⁻-Ionen, damit der Beitrag der Äquivalentleitfähigkeit und entsprechend die gemessene elektrische Leitfähigkeit.

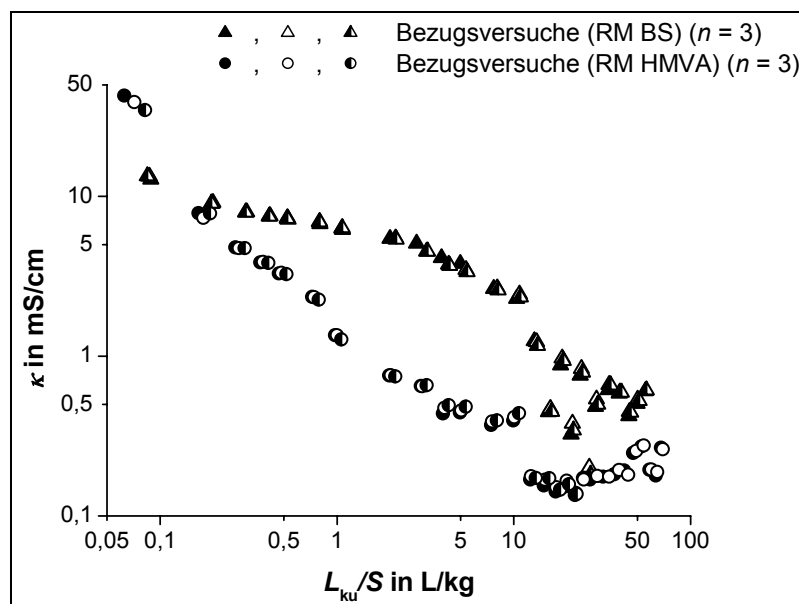


Abbildung 4.3: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).

Zu Elutionsbeginn kommt es insbesondere zu einer starken Freisetzung von **Chlorid** und **Sulfat** sowie von **Kalium** und Natrium (Natrium: hier nicht gezeigt), wodurch der Verlauf der

elektrischen Leitfähigkeiten bei den Versuchen erklärt werden kann. Die Konzentrationen nehmen mit zunehmender Elutionsdauer ab.

Die Chlorid-Konzentrationen in den Eluaten des RM HMVA liegen generell deutlich über den Chlorid-Konzentrationen in den Eluaten des RM BS (Abbildung 4.4). Entsprechend hatten die Untersuchungen mit RFA für den Gesamtchlorgehalt (gebunden als Chlorid) im RM HMVA knapp 4 g/kg ergeben, während dieser im RM BS unter der Nachweisgrenze lag.

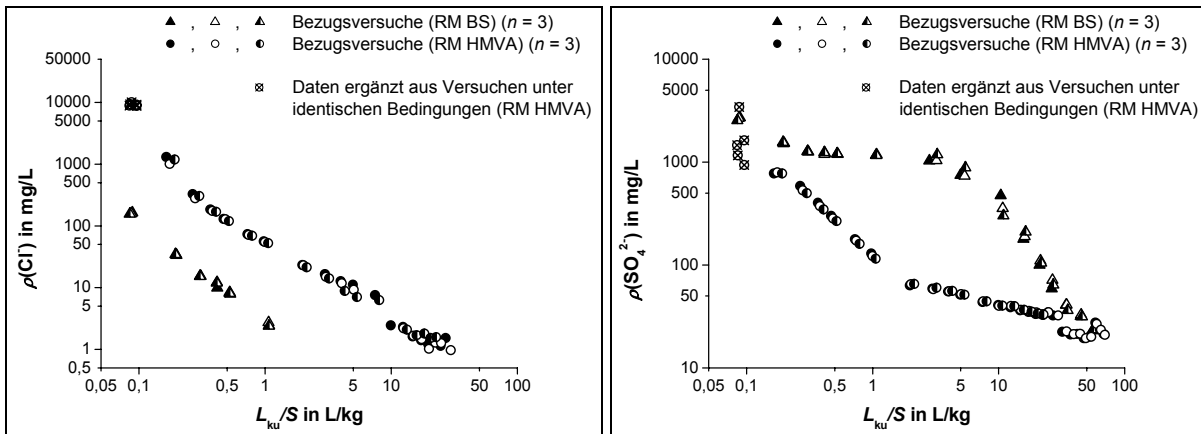


Abbildung 4.4: Verlauf der Chlorid- und Sulfat-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).

Die hohen Sulfat-Konzentrationen in den Bauschutt-Eluaten stören den Nachweis von Chlorid (Matrixeffekte). Bei entsprechenden Verdünnungen konnte Chlorid nicht mehr sicher gemessen werden. So konnte in den Eluaten des RM BS ab $L_{ku}/S \approx 3$ L/kg kein Chlorid mehr bestimmt werden. In den Eluaten des RM HMVA werden zu Beginn der Elution hohe Chlorid-Konzentrationen von > 1000 mg/L erhalten (Abbildung 4.4). Die Konzentrationen nehmen mit zunehmender Elutionsdauer ab, ab einem L_{ku}/S -Verhältnis von 30 L/kg liegen sie unter 1 mg/L.

Die Sulfat-Konzentrationen sind in den Eluaten des RM BS größer als in denen des RM HMVA. Der Anfangswert beträgt circa 2.500 mg/L. Sulfat wird in Bauschutt im Vergleich mit der Hausmüllverbrennungasche relativ langsam freigesetzt. Gegen Ende der Elution werden Sulfat-Konzentrationen um 25 mg/L erreicht. Zu Beginn der Elution beträgt die Sulfat-Konzentration in den Eluaten des RM HMVA etwa 750 mg/L. Die Konzentrationen fallen jedoch rasch ab, so dass bei einem L_{ku}/S -Verhältnis von ungefähr 5 L/kg die Werte unter 50 mg/L gesunken sind.

Die hohen Anfangskonzentrationen der Anionen Sulfat und Chlorid werden durch die Auslaugung leicht löslicher Salze hervorgerufen. Danach nehmen die Konzentrationen rasch ab. Eine Ausnahme bilden die Sulfat-Konzentrationen der Bauschutt-Eluate. Dies könnte zwei Gründe haben: Der in Bauwerken verwendete Gips (und auch Anhydrit) wird auf Grund der geringen Löslichkeit nicht so schnell ausgewaschen. Zudem wird das Sulfat aus Sulfathaltigen CASH-Phasen nur langsam mobilisiert.

Die Konzentrationen von **Kalium** in den Eluaten beider RM liegen beim jeweiligen L_{ku}/S -Verhältnis in derselben Größenordnung (Abbildung 4.5). Entsprechend ergeben sich für die eluierten Gesamtanteile von Kalium ($E_{ges}(K)$) ähnliche Werte.

Die Gesamtgehalte von Kalium in den beiden RM sind ebenfalls ähnlich (RM BS: 12 g/kg, RM HMVA: 13,5 g/kg), womit sich für die bei den jeweiligen L_{ku}/S -Verhältnissen eluierten Anteile (bzw. Mobilisierungsfaktoren) f_K (Verhältnis zwischen dem eluierten Massenanteil

$E_{\text{ges}}(\text{K})$ und dem Gesamtgehalt von Kalium im Feststoff $w(\text{K})$ Werte in derselben Größenordnung ergeben (Tabelle 4.7).

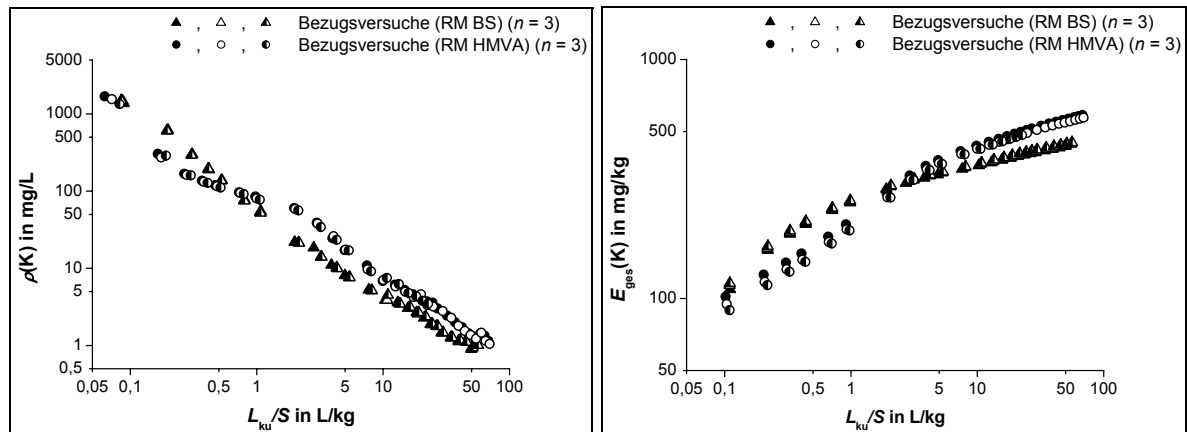


Abbildung 4.5: Verlauf der Kalium-Konzentration (links) und des eluierten Anteils (rechts) während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).

Der Anteil von Kalium, der bis zu einem L_{ku}/S -Verhältnis von 50 L/kg aus den beiden RM ausgetragen wurde, liegt bei rund 4 %. Kalium ist teilweise in die silikatische Matrix beider Materialien (zum Beispiel Glas) eingebaut und daher zum größten Teil nicht verfügbar. Der Vergleich der Kalium-Gehalte, die durch RFA und durch Königswasser-Extraktion erhalten wurden, zeigte, dass bei der Königswasser-Extraktion bei beiden Materialien nur rund 20 % des durch RFA bestimmten Gesamtgehalts an Kalium erfasst wird.

Tabelle 4.7: Mobilisierungsfaktoren für Kalium f_K in den beiden Referenzmaterialien (in %).

Material	L/S -Verhältnis in L/kg						
	0,25	0,5	1	2	5	10	50
RM BS	1,5	1,8	2,1	2,2	2,8	3,0	3,6
RM HMVA	0,9	1,2	1,5	2,0	2,7	3,2	4,1

Zu Versuchsbeginn kommt es bei beiden Materialien auch zu einer starken Freisetzung von organischem Kohlenstoff, mit **TOC-Konzentrationen** in den Eluaten von über 500 mg/L (Abbildung 4.6). Die Freisetzungskurven für beide RM verlaufen sehr ähnlich.

Die anfänglich freigesetzten hohen Konzentrationen gut löslicher organischer Verbindungen kommen von den bei der thermischen Abfallbehandlung nicht vollständig umgesetzten organischen Bestandteilen (RM HMVA) sowie von organischen Zuschlagsstoffen in Beton wie etwa Naphthalinsulfonate (RM BS) [122, 310]. Mit zunehmender Elutionsdauer sinken die TOC-Konzentrationen rasch ab.

In beiden RM spielen die Oxide und Hydrate des **Calciums**, des **Aluminiums** und des **Siliciums** eine große Rolle (siehe 2.3). Die bei der Lösung und Neubildung der CASH-Phasen beteiligten Reaktionen und Prozesse sind äußerst komplex und waren nicht Gegenstand der Untersuchungen.

Die Konzentrationen von **Calcium** in den Eluaten des RM BS liegen gleich zu Beginn der Elution bei ungefähr 800 mg/L und steigen auf eine konstante Konzentration von etwa 1.000 mg/L bis zum Verhältnis von $L_{\text{ku}}/S \approx 2$ L/kg an (Abbildung 4.7). Danach sinkt die

Konzentration kontinuierlich bis auf circa 80 mg/L. Bei den Eluaten des RM HMVA liegen die Konzentrationen unter den Werten der Bauschutt-Eluate. Am Anfang des Versuchs beträgt $\rho(\text{Ca}) \approx 400$ mg/L. Darauf fällt die Konzentration rasch ab auf ungefähr 10 mg/L, um ab einem L_{ku}/S -Verhältnis von etwa 1 L/kg allmählich wieder anzusteigen und dann Werte um 40 mg/L zu erreichen.

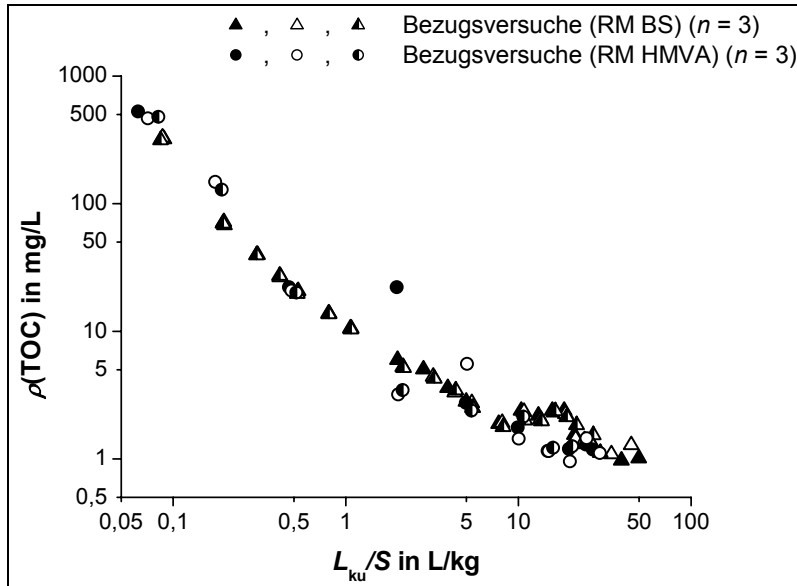


Abbildung 4.6: Verlauf der TOC-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).

Das unterschiedliche Verhalten der Calcium-Freisetzung aus beiden Materialien (RM BS: konvexer Kurventyp, RM HMVA: komplexer Kurvenverlauf) deutet auf verschiedene Mechanismen der Auflösung der vorhandenen Phasen hin (Erklärung: siehe unten). Betrachtet man den kumulativen Austrag von Calcium, so wird deutlich, dass aus dem RM Bauschutt mehr Calcium eluiert wird als aus dem RM HMVA (Gesamtgehalt im RM BS: 117 g/kg, RM HMVA: 114 g/kg).

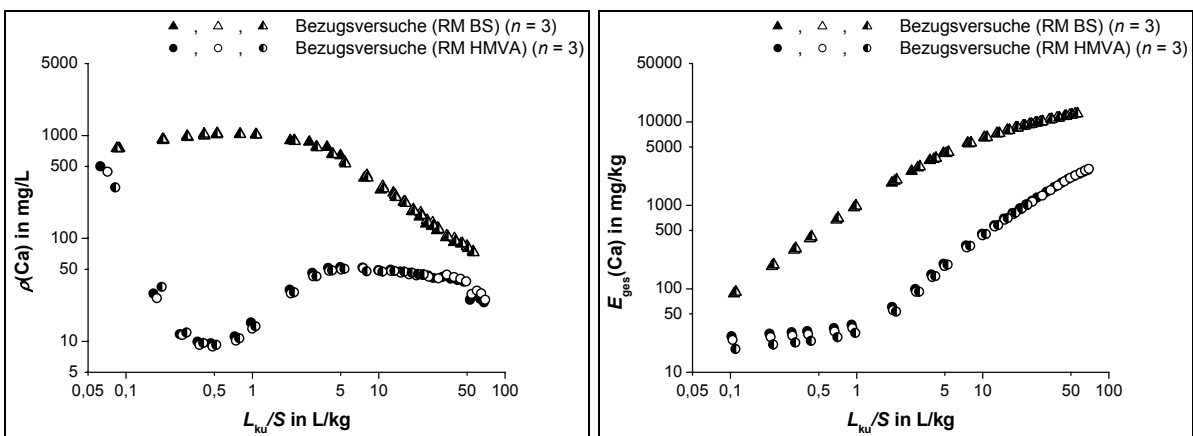


Abbildung 4.7: Verlauf der Calcium-Konzentration (links) und des eluierten Anteils (rechts) während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).

Bei **Aluminium** (Abbildung 4.8) weisen die Eluate des RM HMVA höhere Konzentrationen als die des RM BS auf. Zu Beginn der Elution steigt die Konzentration steil an, fällt dann aber wieder ab und bleibt bei ungefähr 5000 $\mu\text{g/L}$ konstant.

Am Anfang sinkt die Konzentration in Eluaten des RM BS rasch, danach steigen die Werte allmählich wieder auf ungefähr 1.000 $\mu\text{g/L}$ an und bleiben nahezu konstant.

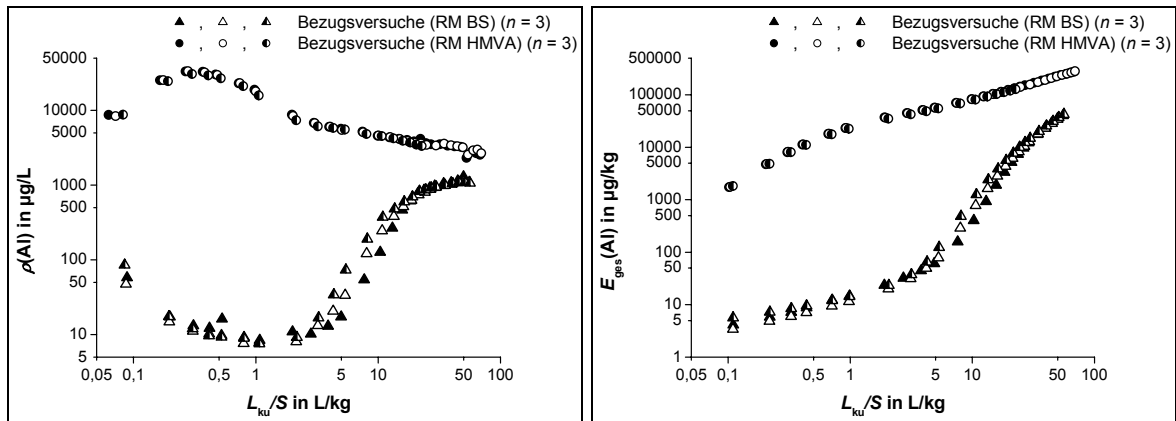


Abbildung 4.8: Verlauf der Aluminium-Konzentration (links) und des eluierten Anteils (rechts) während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).

Der Verlauf der Aluminium-Konzentrationen in den Eluaten beider Materialien weist somit ebenfalls ein unterschiedliches Verhalten auf. Dies deutet darauf hin, dass offensichtlich unterschiedliche Substanzspezies vorliegen und/oder verschiedene Mechanismen der Auflösung bzw. Immobilisierung dominant sind. Eine genauere Ausführung wird später gegeben. Die Darstellung des eluierten Anteils verdeutlicht, dass aus dem Referenzmaterial HMVA insgesamt mehr Aluminium mobilisiert wird.

Die Konzentrationen von **Silicium** verlaufen bei beiden Materialien qualitativ wie die Aluminium-Konzentrationen (Abbildung 4.9). Die Konzentrationen in den Eluaten des RM HMVA erreichen ein Plateau bei rund 5 mg/L zwischen L_{ku}/S -Verhältnissen von 1 und 50 L/kg, fallen danach aber wieder ab. Die Konzentration in den Eluaten des Bauschutts steigt dagegen bei zunehmender Elutionsdauer weiter an.

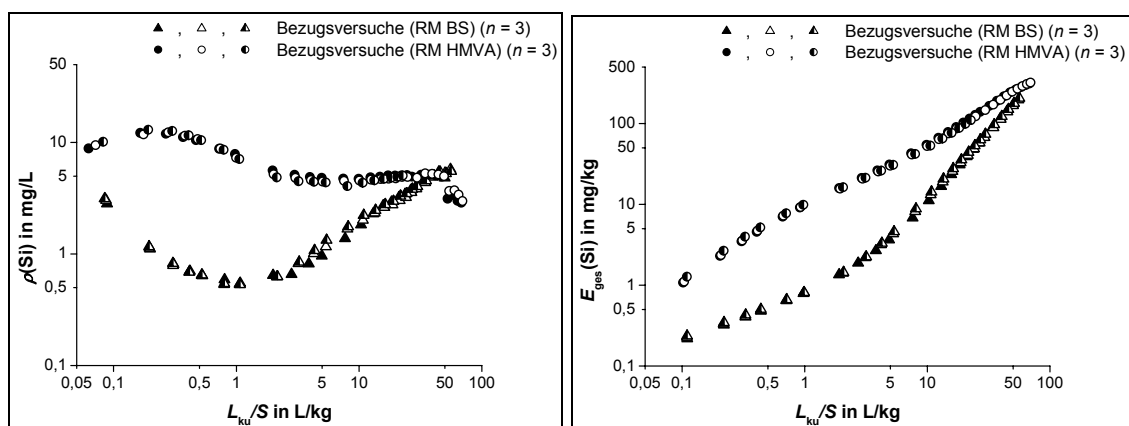


Abbildung 4.9: Verlauf der Silicium-Konzentration (links) und des eluierten Anteils (rechts) während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).

Die **Erklärung für das unterschiedliche Freisetzungsverhalten von Calcium, Aluminium und Silicium** liegt in der unterschiedlichen Bindungsform und Verfügbarkeit der Elemente in den verschiedenen Materialien. Eine besondere Rolle spielen dabei die CASH-Phasen:

Während das RM BS aus mechanisch behandelten (zerkleinerten) Feststoffphasen besteht, liegen beim RM HMVA thermisch behandelte Abfallstoffe vor. Bestandteile der HMVA sind oxidische Calcium-, Silicium- und Aluminium-Verbindungen. Bringt man diese Verbindungen in Kontakt mit Wasser, können sich im alkalischen Milieu CASH-Phasen bilden, bis diese im Gleichgewicht mit den in der Lösung befindlichen Metallen sind [53]. In Hausmüllverbrennungsaschen sind diese CASH-Phasen also sekundäre Verwitterungsprodukte bzw. Neubildungen. Sie entstehen durch Kontakt der erstarrten Schmelzphasen mit dem Calcium-reichen, alkalischen Wasser.

Der Verlauf der Kurven von Aluminium und Silicium bei den Eluaten des RM HMVA lässt vermuten, dass die Bildung dieser Phasen noch nicht abgeschlossen ist. Zuerst findet ein – möglicherweise auch partikulärer – Austrag beider Elemente statt. Dann entstehen durch die Interaktion der Festphasen mit dem Calcium-reichen, alkalischen Porenwasser weitere CASH-Phasen, bis die Phasen mit der Lösung im Gleichgewicht sind.

Bei Bauschutt sind die Zementphasen bereits vorhanden. Anfangs wird Calcium vermutlich aus Gips-haltigen Phasen freigesetzt (ähnliches Auswaschverhalten wie Sulfat). Sinken die hohen Calcium-Konzentrationen, erfolgt zunehmend die Lösung von CASH-Phasen, womit ein Anstieg der Aluminium- und Silicium-Konzentrationen in den Eluaten verbunden ist.

Die **Inhibition der Festphasen-Auflösung** durch hohe Konzentrationen einer Festphasen-Komponente im Porenwasser ist über das Massenwirkungsgesetz erklärbar; ähnliche Beobachtungen für die Lösung von Smektiten in Durchflusszellen werden von METZ UND GANOR aufgeführt [311].

Die anfänglich erhöhten Konzentrationen von Aluminium und Silicium in den Eluaten des RM BS können auf den Austrag von Feinstpartikeln zurückzuführen sein; eine genaue Ausführung wird bei der Diskussion der Ergebnisse der Kopplungsversuche von Säulen-elutionseinheit und NPA/LIBD gegeben.

Die Konzentrationen von **Chrom** in den Eluaten der beiden RM sind bei den unterschiedlichen L_{ku}/S -Verhältnissen sehr ähnlich (Abbildung 4.10). Bei der Beurteilung der Konzentrationswerte nach BBodSchV muss vor allem der Wert für Chromat beachtet werden, das die bei den vorliegenden alkalischen pH-Werten mobile Spezies darstellt. In alkalischen Porenwässern wurde Chrom zu > 99 % als Cr(VI) nachgewiesen [312], was unter den gegebenen E_H -pH-Bedingungen (Abbildung A.1 im Anhang) theoretisch auch zu erwarten ist [105]. Eine detaillierte Untersuchung der Chrom-Spezifizierung in den Eluaten und in den Feststoffen wird in Kapitel 4.7 gegeben. Der Prüfwert für Cr(VI) wird bei beiden Materialien erst nach einem L_{ku}/S -Verhältnis von circa 22 L/kg unterschritten. Unter der Annahme, dass Chrom im Eluat hauptsächlich als Cr(VI) vorliegt, bedeutet dies, dass bei einer Ablagerung der Materialien über einen Zeitraum von mehreren Jahren Sickerwässer anfallen, deren Cr(VI)-Konzentration deutlich über dem Prüfwert nach BBodSchV [12] liegen. Auch der Prüfwert für Cr(gesamt) wird zu Elutionsbeginn deutlich überschritten.

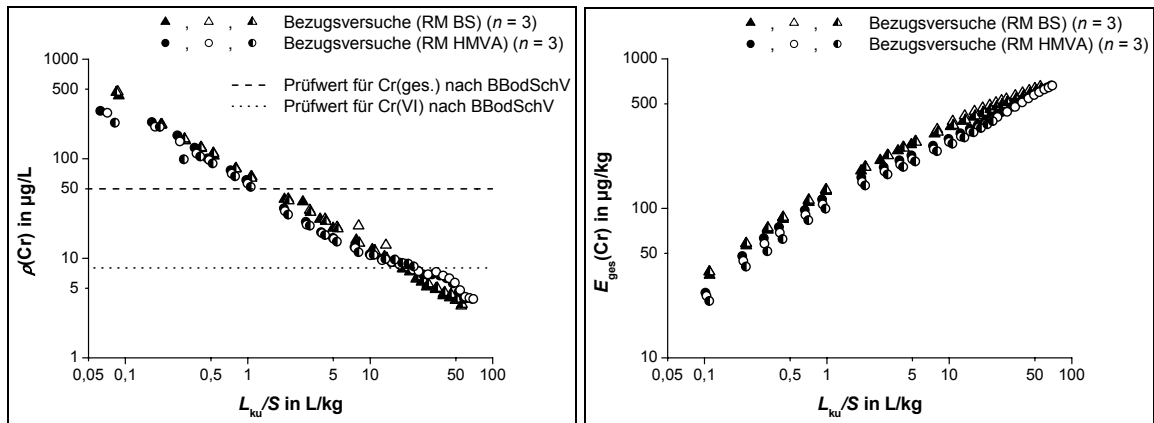


Abbildung 4.10: Verlauf der Chrom-Konzentration (links) und des eluierten Anteils (rechts) während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche). Eingezeichnet sind auch die Prüfwerte für Cr(gesamt) und Cr(VI) nach BBodSchV [12].

Betrachtet man den kumulativen Austrag des Chroms, so zeigt sich, dass beim RM BS am Anfang der Elution wenig mehr Chrom mobilisiert wird als beim RM HMVA. Gegen Ende ist bei beiden Materialien ungefähr der gleiche Massenanteil ausgetragen worden. Auf Grund der unterschiedlichen Chrom-Gehalte in den beiden RM liegt der eluierbare Anteil f_{Cr} beim RM BS Bauschutt allerdings deutlich höher als beim RM HMVA (Tabelle 4.8).

Die Mobilisierbarkeit von Chrom aus dem RM HMVA ist somit deutlich geringer als beim RM BS. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass Chrom als Chromat in Sulfat-haltigen CASH-Phasen (beispielsweise Ettringit) Sulfat substituieren kann [79]. Auf Grund der vermuteten Neubildung der CASH-Phasen in der HMVA ist es daher möglich, dass das Chrom als Cr(VI) mit eingebunden wird. Wahrscheinlicher ist die Annahme, dass Chrom durch die thermische Behandlung mit in die Schmelzprodukte eingebunden worden ist (Inertisierung) oder schon in den Ausgangsprodukten (zum Beispiel Glasphasen) als schwer mobilisierbares Cr(III) vorlag.

Tabelle 4.8: Mobilisierungsfaktoren für Chrom f_{Cr} in den beiden Referenzmaterialien (in %).

Material	L/S -Verhältnis in L/kg						
	0,25	0,5	1	2	5	10	50
RM BS	0,2	0,3	0,4	0,6	0,9	1,2	2,0
RM HMVA	0,02	0,03	0,04	0,05	0,08	0,09	0,2

Nur ein geringer Anteil von Chrom aus dem RM HMVA ist mobilisierbar. Nach KIRK [139] erfolgt bei Müllverbrennungsprodukten die Bildung von mobilem Cr(VI) aus Cr(III) bei der thermischen Behandlung von Abfallstoffen, bei der neben der Temperatur und dem Chlor-Gehalt [140] auch der Calcium-Gehalt der Ausgangsstoffe eine wichtige Rolle spielt:



Chromat liegt im RM BS in Sulfat-haltigen Zement-Phasen vor, wo es isomorph für Sulfat in die Festphasen eingebaut ist. Bei der Auflösung der Festphase wird somit Chrom freigesetzt. Bei beiden RM wird der größte Anteil von Chrom schnell freigesetzt; langfristig wird Chrom bei der Verwitterung der Gips- und CASH-Phasen und über Diffusionsprozesse aus den Feststoffen ausgetragen.

Abbildung 4.11 verdeutlicht, dass in den Eluaten des RM HMVA generell höhere **Kupfer**-Konzentrationen vorhanden sind als in den Eluaten des RM BS.

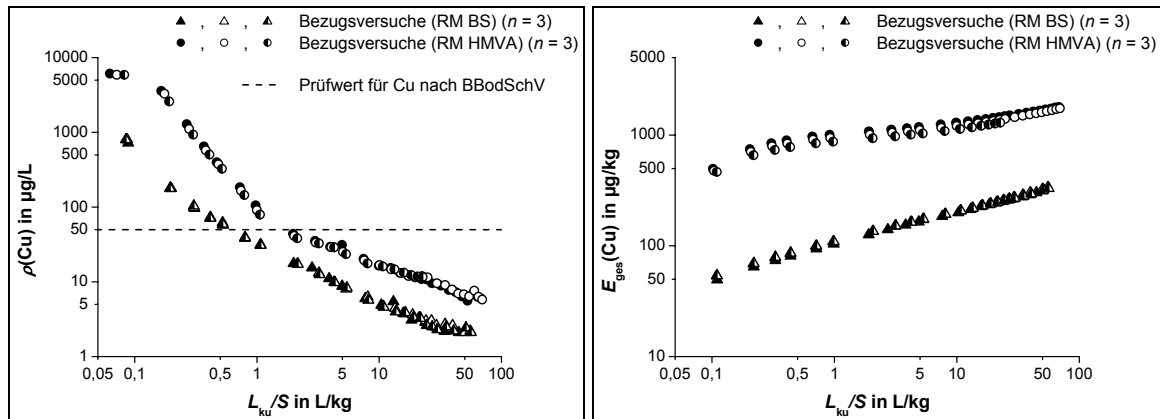


Abbildung 4.11: Verlauf der Kupfer-Konzentration (links) und des eluierten Anteils (rechts) während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche). Eingezeichnet ist auch der Prüfwert für Cu(gesamt) nach BBodSchV [12].

Zu Elutionsbeginn weisen die Eluate des RM BS ungefähr $750 \mu\text{g/L}$ Kupfer auf. Die Eluate des RM HMVA liegen mit fast $7.500 \mu\text{g/L}$ Kupfer eine Größenordnung darüber. Beide Kurven fallen jedoch schnell ab. Der Prüfwert nach der BBodSchV [12] wird schon nach einem L_{ku}/S -Verhältnis von etwa 2 L/kg beim RM BS und etwa 3 L/kg beim RM HMVA unterschritten. Die Darstellung des eluierten Anteils zeigt, dass aus dem RM HMVA mehr Kupfer eluiert wird. Der mobilisierbare Anteil des Kupfers ist aber insgesamt beim RM BS mit rund 1% größer als beim RM HMVA mit $0,2 \%$ (bei $L_{\text{ku}}/S = 50 \text{ L/kg}$) (Tabelle 4.9).

Die anfänglich hohen Kupfer-Konzentrationen können auf den „wash-out-Effekt“ zurückgeführt werden: Leicht lösliche Kupfer-Verbindungen und Komplexe mit organischer Substanz werden ausgetragen. Die bessere Mobilisierbarkeit aus dem RM BS kann auf die höheren pH-Werte in diesen Eluaten im Vergleich zu den Eluaten des RM HMVA zurückzuführen sein; Kupfer bildet im stark Alkalischen Hydroxo-Komplexe, die bei $\text{pH} = 12$ in höherer Konzentration vorliegen als bei $\text{pH} = 10$. Für die Mobilisierung sind ferner Komplexe zwischen Kupfer und organischer Substanz verantwortlich. In Eluaten aus Hausmüllverbrennungsaschen wurden diese Komplexe hauptsächlich für den Austrag von Kupfer verantwortlich gemacht [122, 123]. Eine genaue Untersuchung der Wechselwirkung von Kupfer und organischer Substanz mit Hilfe der Kopplung von Größenausschlusschromatographie (*Size Exclusion Chromatography*, SEC) und metallsensitiven Detektoren (zum Beispiel ICP-OES) kann zur Klärung dieser Fragestellung eingesetzt werden.

Tabelle 4.9: Mobilisierungsfaktoren für Kupfer f_{Cu} in den beiden Referenzmaterialien (in %).

Material	L_{ku}/S -Verhältnis in L/kg						
	0,25	0,5	1	2	5	10	50
RM BS	0,21	0,25	0,31	0,38	0,49	0,59	0,92
RM HMVA	0,07	0,08	0,10	0,10	0,11	0,12	0,17

4.2.2.3 Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Stofffreisetzung zu untersuchen, wurde mit demineralisiertem Wasser (pH = 5) bei 5 °C eluiert und mit den Werten der Bezugsversuche (20 °C) verglichen.

Die **pH-Werte** bei der Elution beider RM liegen bei den Versuchen bei 5 °C leicht unter den Werten der Bezugsversuche (Abbildung C. im Anhang). Dies kann an der besseren Löslichkeit von CO₂ in den Eluaten bei niedrigerer Temperatur liegen, die zu den geringeren pH-Werten beigetragen haben kann. Bei den Messungen des pH-Werts in den Eluaten wurde der Einfluss der Temperatur auf die Eigendissoziation des Wassers berücksichtigt; die Messwerte beziehen sich alle auf 20 °C.

Die **elektrischen Leitfähigkeiten** (alle bezogen auf 25 °C) bei den Versuchen bei erniedrigter Temperatur unterscheiden sich bei der Elution des RM BS nicht von den bei den Bezugsversuchen ermittelten (Abbildung C.2 im Anhang). Beim RM HMVA liegen die elektrischen Leitfähigkeiten bei L_{ku}/S -Verhältnissen zwischen 0,2 und 1 L/kg leicht unter denen, die in den Bezugsversuchen gefunden wurden.

Entsprechend dem Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit unterscheiden sich die Konzentrationen für **Sulfat** und **Kalium** in den Eluaten des **RM BS** bei erniedrigter Temperatur nicht signifikant von den in den Bezugsversuchen bei 20 °C ermittelten Konzentrationen (Abbildungen 4.12 und 4.13). Die bestimmten Konzentrationen von **Chlorid** (Abbildung 4.12) beim RM BS weisen wegen der hohen Sulfat-Matrix in den Eluaten starke Streuungen auf, da die Proben zum Teil stark verdünnt werden mussten.

Für das **RM HMVA** wurde wegen des zu erwartenden geringen Temperatureffekts auf eine Erhebung der Daten für **Chlorid** und **Sulfat** verzichtet. In den Eluaten des RM HMVA konnten für **Kalium** im Bereich von L_{ku}/S zwischen 0,2 und 1 L/kg geringere Konzentrationen als in den Bezugsversuchen gefunden werden (Abbildung 4.13). Dies erklärt die entsprechenden niedrigeren elektrischen Leitfähigkeiten in den jeweiligen Eluaten des RM HMVA.

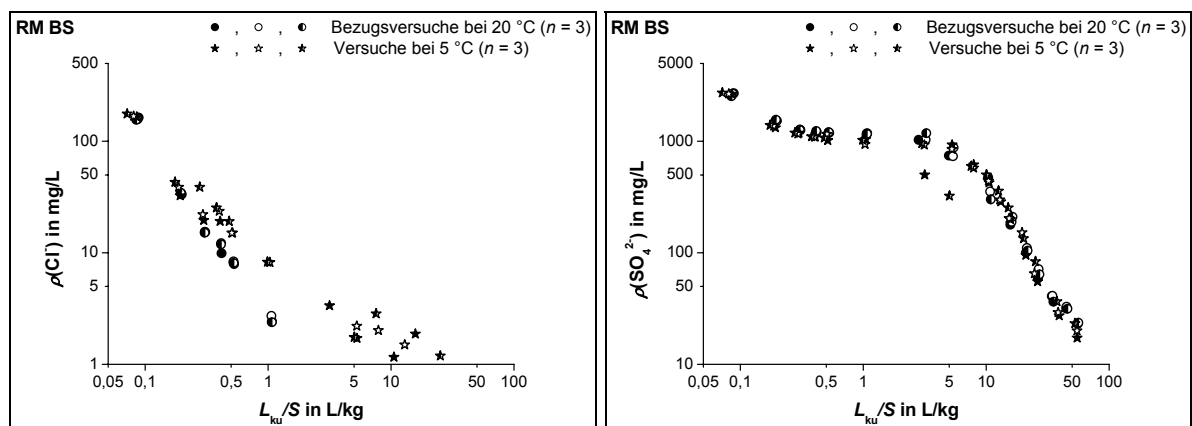


Abbildung 4.12: Verlauf der Chlorid- und Sulfat-Konzentration während der Elution des RM BS (Einfluss der Temperatur, Daten für RM HMVA nicht verfügbar)

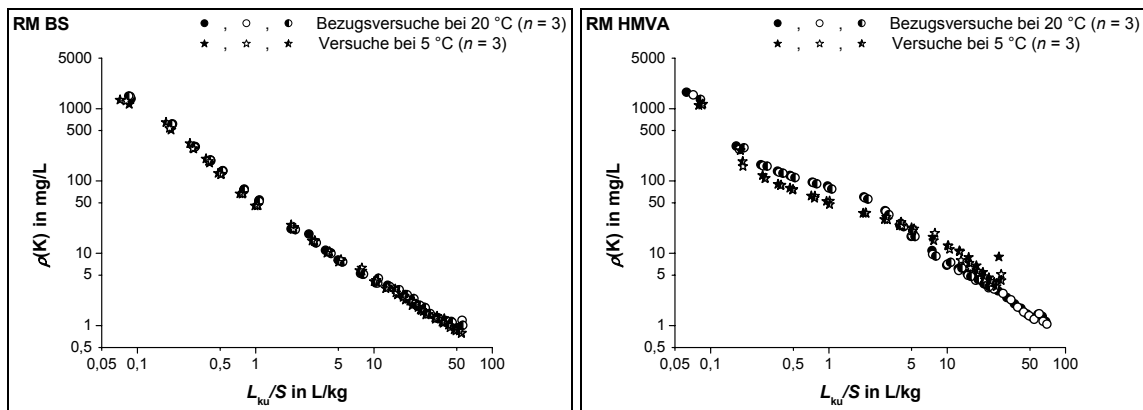


Abbildung 4.13: Verlauf der Kalium-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Temperatur).

Die Konzentrationen des **TOC** in den Eluaten unterscheiden sich bei der Elution der RM bei 5 °C nicht signifikant von den Konzentrationen in den Eluaten der Bezugsversuche; lediglich beim RM HMVA werden für die TOC-Konzentrationen zu Versuchsbeginn bei niedrigerer Temperatur etwas geringere Werte gefunden als in den Bezugsversuchen (Abbildung C.3 im Anhang). Unter der Annahme, dass Komplexe mit organischer Substanz hauptsächlich für die Kupfer-Freisetzung mit verantwortlich sind, sollte sich daher auch die Freisetzung von Kupfer bei erniedrigter Temperatur nicht signifikant ändern. Dies wird später noch näher diskutiert werden.

Für **Calcium**, **Aluminium** und **Silicium** liegen die Konzentrationen in den Eluaten bei erniedrigter Temperatur für beide RM etwas unter den jeweiligen Konzentrationen in den Bezugsversuchen (Abbildung 4.14). Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der Calcium-Aluminium-Silikat-Phasen wird entscheidend von der chemischen Zusammensetzung bzw. dem Mineralbestand dieser Phasen bestimmt. Eine Vorhersage der Löslichkeiten ist daher ansatzweise nur möglich, wenn die mineralogische Zusammensetzung bekannt ist. Allerdings liegen für viele Mineralphasen, die Calcium, Aluminium und Silicium enthalten, keine ausreichenden thermodynamischen Daten vor, um eine entsprechend genaue Berechnung vorzunehmen. Entsprechende Datensätze existieren oft nur für wenige ausgewählte Modellsysteme wie SiO_2 oder Ettringit [221, 302, 313].

Die geringeren Löslichkeiten der Calcium-, Aluminium- sowie Silicium-haltigen Mineralphasen bei niedrigerer Temperatur wirken sich nicht signifikant auf die Freisetzung der Schwermetalle Chrom und Kupfer aus.

Die **Chrom**-Konzentrationen in den Eluaten des RM BS liegen bei den Säulenversuchen bei 5 °C nur unwesentlich unter den in den Bezugsversuchen bei 20 °C ermittelten Werten (Abbildung 4.15).

In Abbildung 4.15 sind ferner die Ergebnisse für die Elution des RM HMVA dargestellt. Die Anfangswerte liegen bei ca. 300 $\mu\text{g/L}$ für die Bezugsversuche und bei ca. 250 $\mu\text{g/L}$ für die Versuche bei 5 °C. Bei einem L_{ku}/S -Verhältnis von 32 L/kg sind die Konzentration bei beiden Versuchen auf ungefähr 7 $\mu\text{g/L}$ gesunken. Zwischen ca. 2 und 16 L/kg sind die Chrom-Konzentrationen in den bei erniedrigter Temperatur gewonnenen Eluate leicht höher als die entsprechenden Konzentrationen der Bezugsversuche.

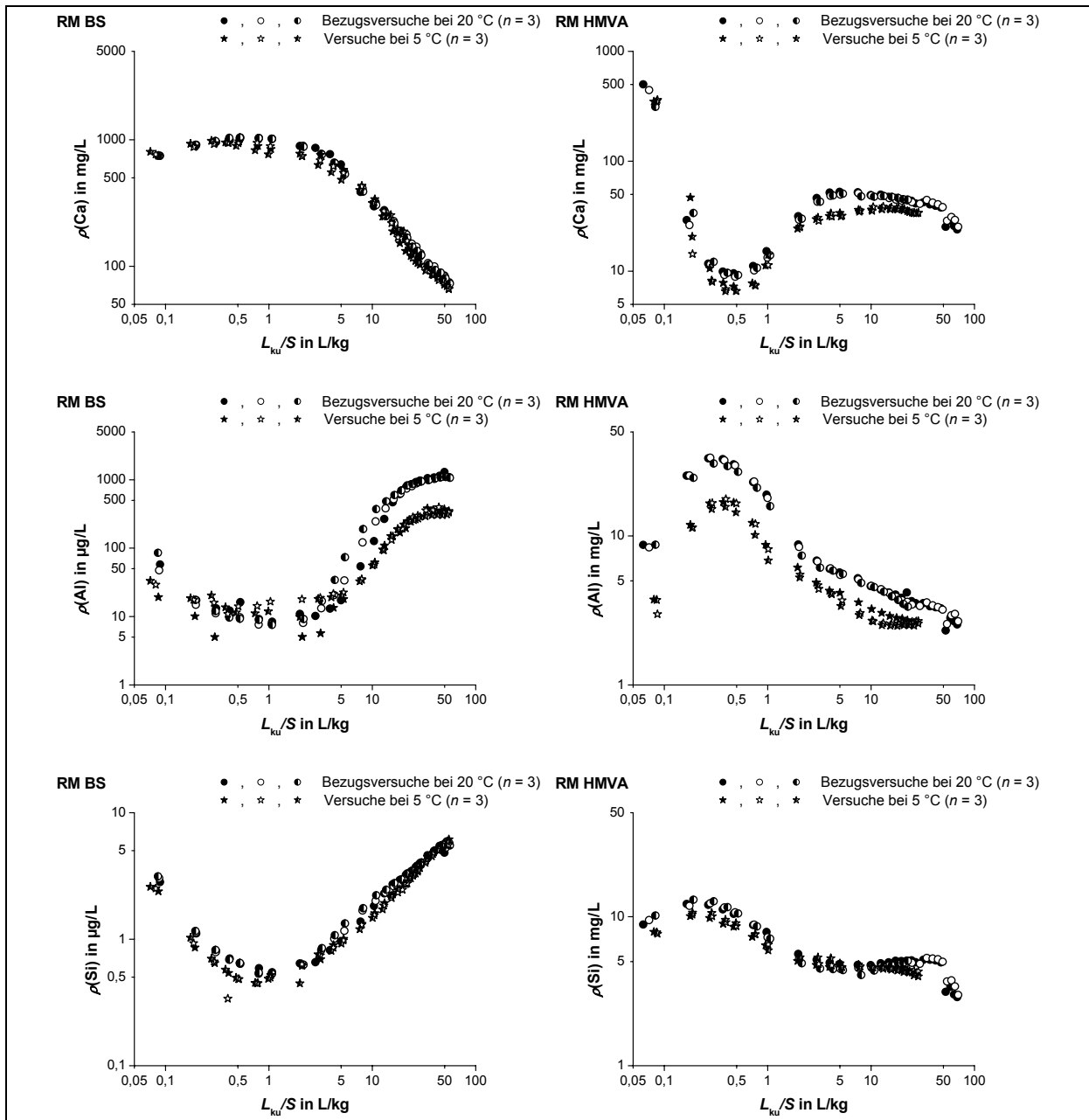


Abbildung 4.14: Verlauf der Konzentration von Calcium, Aluminium und Silicium während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Temperatur).

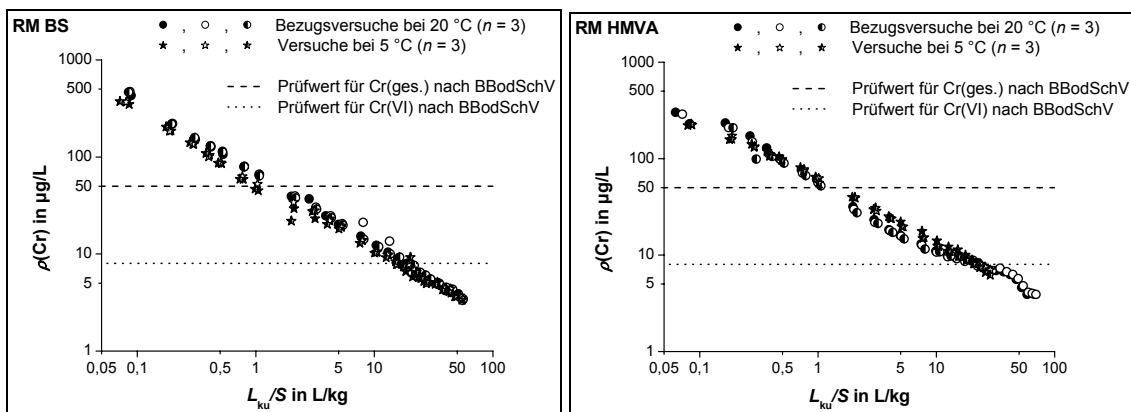


Abbildung 4.15: Verlauf der Chrom-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Temperatur). Eingezeichnet sind auch die Prüfwerte für Cr(gesamt) und Cr(VI) nach BBodSchV [12].

Auch die **Kupfer**-Konzentrationen in den Eluaten der Bezugsversuche und in den Eluaten der Versuche bei 5 °C sind sehr ähnlich (Abbildung 4.16).

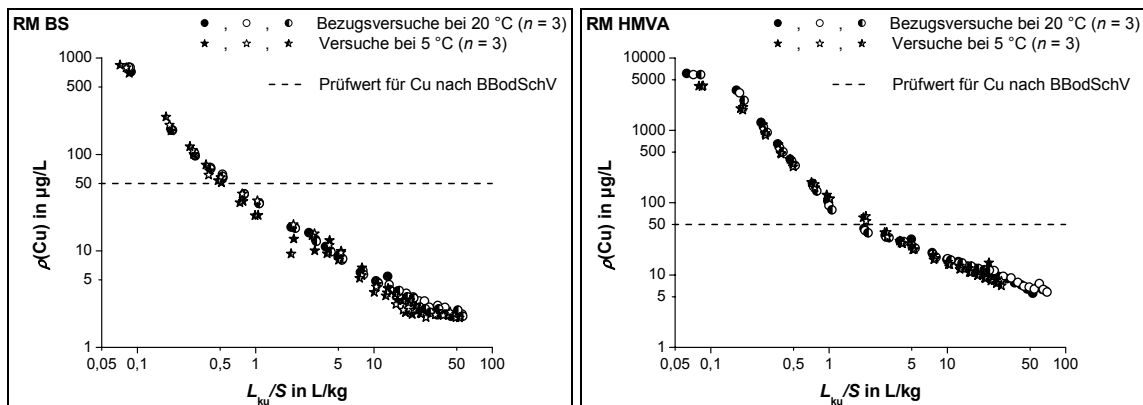


Abbildung 4.16: Verlauf der Kupfer-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Temperatur). Eingezeichnet ist auch der Prüfwert für Cu(gesamt) nach BBodSchV [12].

Der Einfluss der Temperatur ist nicht signifikant, das heißt der Unterschied der Konzentrationen beider Versuche liegt im Rahmen der Messschwankungen. Lediglich die Anfangskonzentrationen des Kupfers bei der Elution des RM HMVA bei den Bezugsversuchen und bei der Elution bei 5 °C unterscheiden sich leicht: Sie liegen bei verminderter Temperatur unter den Konzentrationen, die bei den Bezugsversuchen erhalten wurden. Da gleichzeitig auch die TOC-Konzentrationen geringere Werte als in den Bezugsversuchen aufweisen, kann die verminderte Freisetzung von Kupfer möglicherweise auf den verminderten Austrag von organischen Kupfer-Komplexen zurückgeführt werden.

Im Grundwasser liegt die Temperatur in Deutschland im Jahresmittel größenordnungsmäßig bei etwa 10 °C. Ein nicht-signifikanter Einfluss der Temperatur auf die Stofffreisetzung bedeutet, dass aus Gründen der Kosten und der Praktikabilität eine Durchführung der Versuche unter Laborbedingungen, also bei 20 bis 25 °C, vertretbar ist.

4.2.2.4 Einfluss der Ionenstärke

Bei der Veränderung der Ionenstärke entsprachen pH-Wert, Filtergeschwindigkeit und Temperaturbedingungen denen des Bezugsversuches.

Die **pH-Werte** für beide RM in den Versuchen mit erhöhter Ionenstärke sind leicht niedriger als in den Bezugsversuchen (Abbildung D. im Anhang). Eine Erklärung wurde bereits bei der Diskussion der Bestimmung des pH-Werts nach DIN ISO 10390 [297] gegeben, wonach eine Erhöhung der Ionenstärke in der Porenlösung zur Freisetzung oberflächlich gebundener H_3O^+ - oder Al^{3+} -Ionen durch Na^+ -Ionen führen kann (Kationenaustausch), wodurch die Porenlösung weniger alkalisch wird [88].

Die Minima der pH-Werte in beiden Versuchen werden, wie bereits ausgeführt, möglicherweise durch Diffusion von atmosphärischem CO_2 in die alkalischen Eluate und die damit verbundene Absenkung des pH-Werts verursacht.

Die Natriumperchlorat-Lösung ($c(\text{NaClO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$) weist eine **elektrische Leitfähigkeit** von etwa 9,5 mS/cm auf. Die für die Elution der RM mit Natriumperchlorat-Lösung

erhaltenen Werte entsprechen ungefähr der Summe aus der elektrischen Leitfähigkeit des Eluenten und der elektrischen Leitfähigkeit der entsprechenden Proben der Bezugsversuche (Abbildung 4.17).

Während bei der Elution mit demineralisiertem Wasser im Bezugsversuch die elektrische Leitfähigkeit allmählich sinkt, bleibt die elektrische Leitfähigkeit bei der Elution mit Natriumperchlorat bei etwa 10 mS/cm konstant, was hauptsächlich durch die Eigenleitfähigkeit der Natriumperchlorat-Lösung hervorgerufen wird. Die auftretenden Effekte können also eindeutig der Erhöhung der Ionenstärke zugewiesen werden.

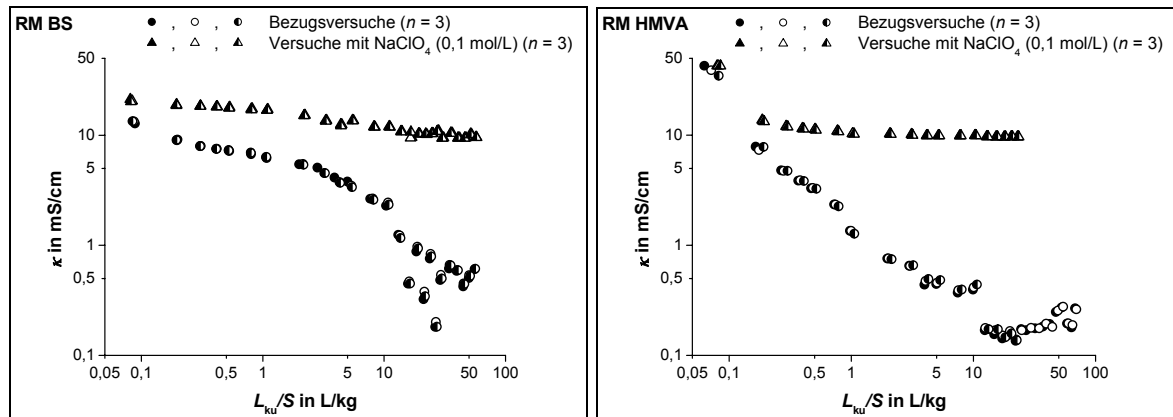


Abbildung 4.17: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Ionenstärke).

Auf Grund der hohen Konzentration an ClO_4^- im Eluenten wurde auf eine Bestimmung von **Chlorid** und **Sulfat** verzichtet, da die Proben sehr stark verdünnt hätten werden müssen. Eine sinnvolle Bestimmung wäre daher nicht möglich gewesen.

Bei der Freisetzung von **Kalium** (Abbildung 4.18) aus den RM fällt auf, dass es zu Elutionsbeginn bei erhöhter Ionenstärke beim RM BS zu geringeren Konzentrationen in den Eluaten als in den Bezugsversuchen kommt, beim RM HMVA jedoch zu erhöhten Konzentrationen.

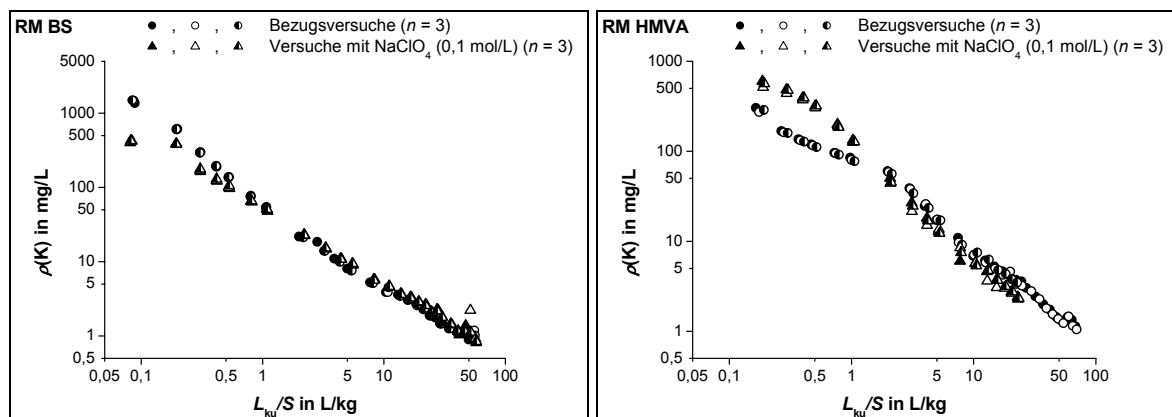


Abbildung 4.18: Verlauf der Kalium-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Ionenstärke).

Die Erhöhung der Konzentration von Kalium in den Eluaten beim RM HMVA zu Elutionsbeginn kann über Ionenaustauschprozesse erklärt werden; entsprechend sind die Konzentrationen im weiteren Elutionsverlauf geringer als bei den Bezugsversuchen, da das

verfügbare Kalium bereits mobilisiert wurde. Die verminderte Freisetzung von Kalium beim RM BS zu Elutionsbeginn ist nicht erklärbar. Analytische Minderbefunde bei der Elementbestimmung mit Hilfe der ICP-OES in Folge der Abkühlung des Plasmas durch erhöhte Salzkonzentrationen sind wenig wahrscheinlich, da eine matrixangepasste Kalibrierung durchgeführt wurde.

Die Freisetzung des TOC wird von der Erhöhung der Ionenstärke im Eluenten nicht beeinflusst (Abbildung D.2 im Anhang).

Bei **Calcium**, **Aluminium** und **Silicium** kommt es beim RM BS bei der Elution mit Natriumperchlorat-Lösung zu einer verstärkten Freisetzung (Abbildung 4.19).

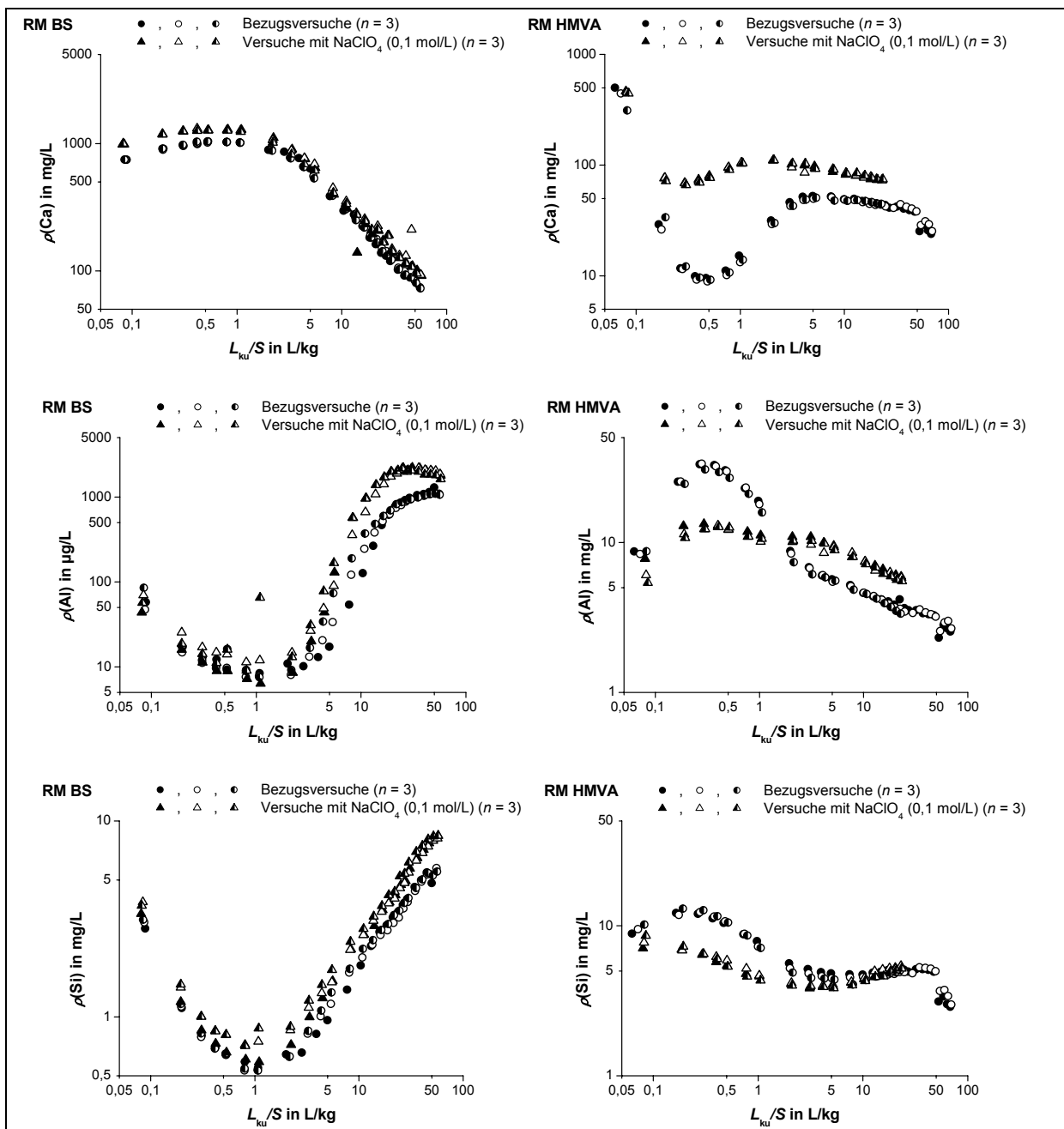


Abbildung 4.19: Verlauf der Konzentration von Calcium, Aluminium und Silicium während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Ionenstärke).

Als Gründe können Ionenaustauschprozesse sowie die verstärkte Verwitterung bzw. Korrosion des Materials in Folge der Erhöhung der Ionenstärke im Eluenten aufgeführt werden [48].

Zwar wurde auch bei der Elution des RM HMVA bei erhöhter Ionenstärke für Calcium eine stärkere Mobilisierung als in den Bezugsversuchen festgestellt, für Aluminium und Silicium wurden aber im L_{ku}/S -Bereich bis 1 L/kg geringere Konzentrationen als in den Bezugsversuchen detektiert. Dies kann damit zusammenhängen, dass bei der Elution Aluminium- und Silicium-haltige Kleinstpartikel ausgetragen werden. Bei hoher Ionenstärke zu Elutionsbeginn (in Folge der Freisetzung leicht löslicher Komponenten) kommt es zu einer Aggregation der Feinstpartikel auf Grund der Komprimierung der elektrischen Doppelschicht [23, 301]. Durch die Filtrationswirkung der Säulenpackung werden diese Aggregate zurückgehalten. Die Erniedrigung der Ionenstärke führt zur Aufweitung der elektrischen Doppelschicht und wirkt der Agglomeration entgegen. Als Folge kommt es zur Freisetzung der Feinstpartikel, erkennbar als Peak bei einem L_{ku}/S zwischen 0,1 und 0,5 L/kg. Bei den Versuchen bei erhöhter Ionenstärke bleiben die Feinstpartikel weitgehend agglomeriert und werden in der Säule zurückgehalten; entsprechend sind deshalb die Aluminium- und Silicium-Konzentrationen niedriger als in den Bezugsversuchen.

Die **Chrom**-Konzentrationen in den Eluaten des RM BS bei den Versuchen mit erhöhter Ionenstärke liegen leicht über den jeweiligen Konzentrationen der Bezugsversuche (Abbildung 4.20). Der Prüfwert für Chromat nach der BBodSchV wird erst bei $L_{ku}/S > 25$ L/kg unterschritten (Bezugsversuche: $L_{ku}/S \approx 20$ L/kg).

Der erhöhte Austrag von Chrom kann auf die verstärkte Auflösung der CASH-Phasen zurückgeführt werden, wodurch es auch zur Freisetzung von Chrom aus der Festphasen-Matrix kommt.

Bei der Elution des RM HMVA mit Natriumperchlorat-Lösung können zu Elutionsbeginn geringere Konzentrationen von Chrom in den Eluaten als in den Bezugsversuchen nachgewiesen werden. Ab einem L_{ku}/S -Verhältnis von ungefähr 2 L/kg liegen die Chrom-Konzentrationen der mit NaClO_4 eluierten Proben über den Konzentrationen der mit demineralisiertem Wasser eluierten. Diese verstärkte Freisetzung bei fortschreitender Elution kann wie beim RM BS an einer verstärkten Auflösung der Festphase bei höherer Ionenstärke liegen (siehe Aluminium und Calcium), bei der auch Chrom verstärkt mobilisiert wird. Die geringere Freisetzung von Chrom bei der Elution des RM HMVA zu Versuchsbeginn ist damit erklärbar, dass ein Teil des Chroms an Feinstpartikel gebunden oder in diese eingebaut ist. Die verminderte Freisetzung dieser Feinstpartikel bei erhöhter Ionenstärke würde dann auch eine verminderte Freisetzung von Chrom bedingen. Eine detaillierte Untersuchung der Partikelzusammensetzung mit Hilfe der Kopplung von asymmetrischer Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF⁴) und metallsensitiven Detektoren (zum Beispiel ICP-OES oder ICP-MS) könnte zur Klärung dieser Fragestellung beitragen.

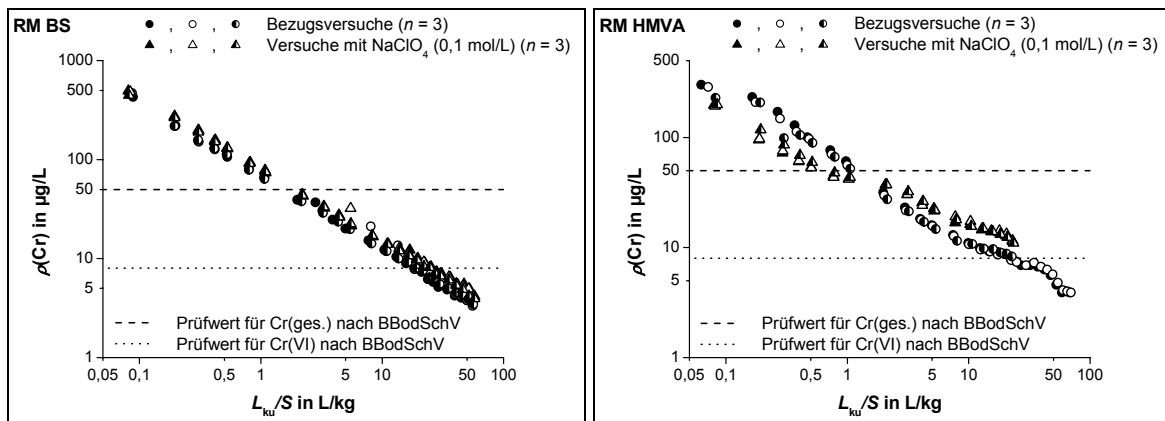


Abbildung 4.20: Verlauf der Chrom-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Ionenstärke). Eingezeichnet sind auch die Prüfwerte für Cr(gesamt) und Cr(VI) nach BBodSchV [12].

Wie bei Chrom liegen die **Kupfer**-Konzentrationen in den Eluaten des RM BS bei der Elution mit erhöhter Ionenstärke leicht über denen der Bezugsversuche (Abbildung 4.21). Der Prüfwert nach der BBodSchV wird aber ebenfalls rasch unterschritten ($L_{ku}/S \approx 2$ L/kg).

Da Kupfer mit ClO_4^- keine stabilen Komplexe bildet, ist die Mobilisierung durch entsprechende Komplexe wenig wahrscheinlich [314]. Vielmehr dürfte auch hier die verstärkte Auflösung der Festphase die Mobilisierung von Kupfer begünstigt haben.

Bei der Elution des RM HMVA zeigt Kupfer zu Beginn der Elution mit Natriumperchlorat ähnliche Konzentrationen wie in den Bezugsversuchen. Im Vergleich zur Elution mit demineralisiertem Wasser bei 20 °C führt die Elution mit Natriumperchlorat-Lösung bei L_{ku}/S -Verhältnissen ab 1 L/kg zu einer verstärkten Freisetzung von Kupfer (etwa Faktor 2). Dies kann analog zur Freisetzung von Chrom durch die verstärkte Festphasenauflösung (angezeigt über höhere Konzentrationen von Calcium und Aluminium in den Eluaten im Vergleich zu den Bezugsversuchen) erklärt werden. Der Prüfwert für die Kupfer-Konzentration in der wässrigen Phase (50 µg/L) nach der BBodSchV wurde in diesem Fall ab einem L_{ku}/S -Verhältnis von 5 L/kg unterschritten, in den Bezugsversuch bei etwa 3 L/kg.

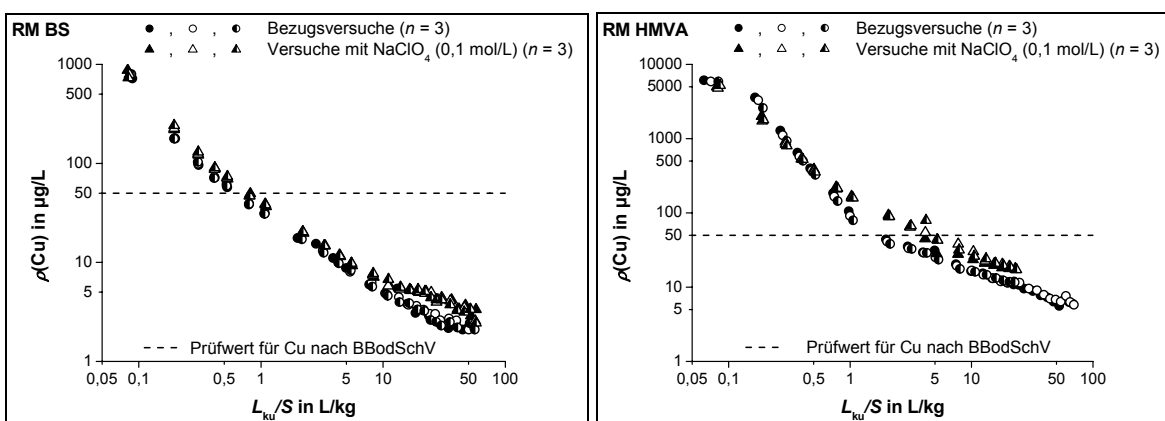


Abbildung 4.21: Verlauf der Kupfer-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Erhöhung der Ionenstärke). Eingezeichnet ist auch der Prüfwert für Cu(gesamt) nach BBodSchV [12].

4.2.2.5 Einfluss der Filtergeschwindigkeit

Bei der Variation der Filtergeschwindigkeit wurden Kontaktzeiten zwischen Eluent und Festphase von rund 10 min bis hin zu rund 15 h eingestellt. Neben den Bezugsversuchen (Kontaktzeit zwischen 1 und 1,5 h) wurden zwei Versuchsreihen mit kürzerer Kontaktzeit (rund 35 min und knapp 10 min) sowie eine Versuchsreihe mit längerer Kontaktzeit (rund 15 h) durchgeführt.

Der Verlauf des **pH-Werts** bei der Elution bei den verschiedenen Kontaktzeiten ist für beide RM jeweils qualitativ sehr ähnlich (Abbildung 4.22). Bei den längsten Kontaktzeiten liegen die pH-Werte etwas niedriger als in den anderen Versuchen, was durch die längere Versuchsdauer und die dadurch bedingte längere Exposition der Eluate an der Luft zu erklären ist. Dadurch kommt es zu einem stärkeren Eintrag von CO_2 in die alkalischen Proben und einer Abnahme des pH-Wertes in den Eluaten. Die Unterschiede der pH-Werte zwischen den Versuchen bei der langsamsten Filtergeschwindigkeit und der höchsten Filtergeschwindigkeit sind für das RM BS weniger stark ausgeprägt als für das RM HMVA. Offenbar verfügen die Eluate des RM BS über eine stärkere Säurepufferungskapazität als die des RM HMVA auf Grund der höheren Konzentration an Calcium; ferner ist der Carbonatgehalt im RM BS höher als im RM HMVA, was sich ebenfalls auf die Pufferungseigenschaften der resultierenden Eluate auswirken kann.

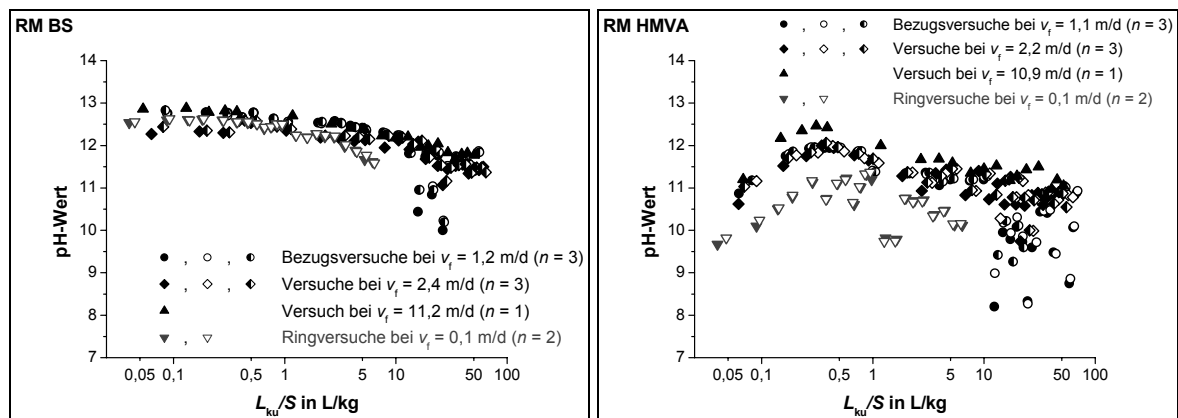


Abbildung 4.22: Verlauf des pH-Werts während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).

Die **elektrischen Leitfähigkeiten** in den Eluaten beider RM zeigen keine signifikante Abhängigkeit von der Filtergeschwindigkeit (Abbildung E. im Anhang). Es wäre zu erwarten gewesen, dass eine Verlängerung der Kontaktzeiten zwischen dem Porenwasser und der Festphase generell zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeiten in den Eluaten führt.

Zwar konnten für Chlorid (RM BS und RM HMVA), Sulfat (RM HMVA), Kalium (RM BS) sowie für Calcium (RM HMVA) bei der langsamsten Filtergeschwindigkeit in den jeweiligen Eluaten höhere Konzentrationen als bei den anderen Versuchen bestimmt werden, für viele die elektrische Leitfähigkeit beeinflussende Komponenten (Kalium (RM HMVA), Sulfat (RM BS) und TOC (RM BS und RM HMVA)) konnten aber keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Offenbar ist für viele Komponenten die Lösekinetik so schnell, dass sich bereits bei der höchsten Filtergeschwindigkeit dynamische Gleichgewichte zwischen der Lösemittelphase und der Festphase weitgehend einstellen.

Während für die Freisetzung von **Chlorid** für beide RM und für **Sulfat** für das RM HMVA eine verstärkte Freisetzung bei der höchsten Kontaktzeit festgestellt werden kann, ist die Freisetzung von Sulfat aus dem RM BS sowie von **Kalium** aus dem RM HMVA unabhängig von der Kontaktzeit bzw. der Filtergeschwindigkeit (Abbildungen 4.23 und 4.24 sowie Abbildung E.2 im Anhang). Offensichtlich liegt in diesen Fällen eine löslichkeitskontrollierte Freisetzung vor, bei der ein Gleichgewicht bereits bei hoher Filtergeschwindigkeit erreicht wird.

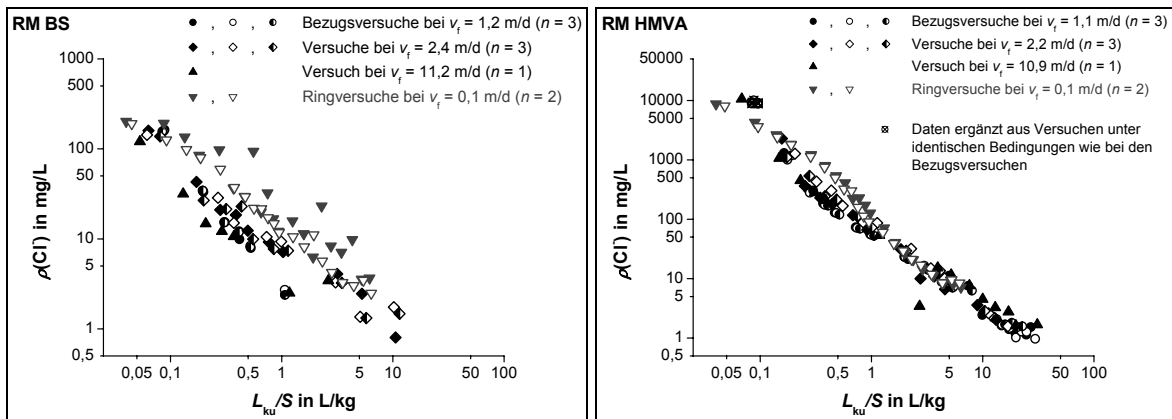


Abbildung 4.23: Verlauf der Chlorid-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).

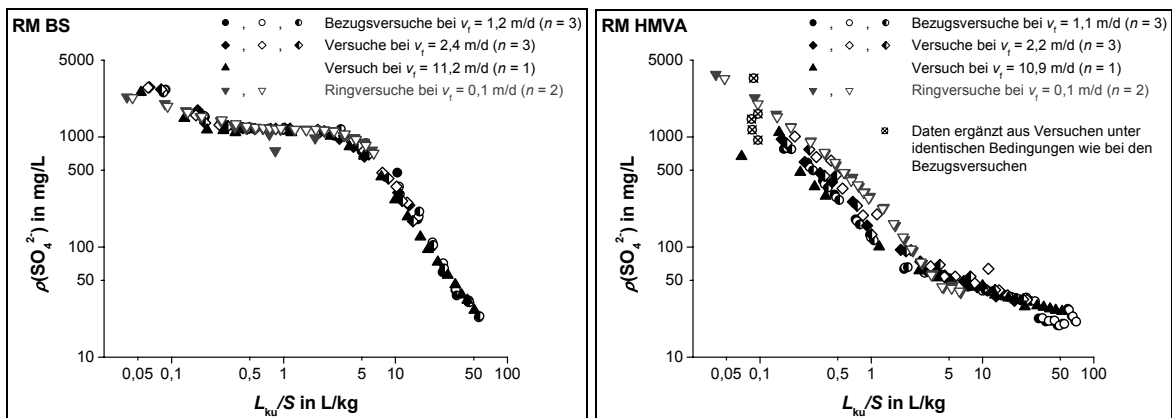


Abbildung 4.24: Verlauf der Sulfat-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).

Auch die Freisetzung des **TOC** aus dem RM BS zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Kontaktzeit zwischen Lösemittelphase und Feststoff (Abbildung E.3 im Anhang). Für das RM HMVA sind die Konzentrationen bei der niedrigsten Filtergeschwindigkeit zu Elutionsbeginn niedriger als bei den anderen Versuchen, zwischen einem L_{ku}/S -Verhältnis von 0,5 und 5 L/kg allerdings höher. Unter der Annahme, dass zu Elutionsbeginn auch partikuläre (bzw. hochmolekulare) organische Substanz ausgetragen wird, würde diese bei langsameren Filtergeschwindigkeiten auf Grund des geringeren Energieeintrags in der Säule zurückgehalten und entsprechend weniger stark mobilisiert. Die verstärkte Mobilisierung von TOC zwischen einem L_{ku}/S -Verhältnis von 0,5 und 5 L/kg bei der längsten Kontaktzeit kann auf die allmähliche Freisetzung von (niedermolekularen) Umwandlungsprodukten der zunächst zurückgehaltenen partikulären organischen Substanz zurückzuführen sein. Eine detaillierte Charakterisierung des organischen Kohlenstoffs und seiner molekularen Fraktionen durch größen-

schlusschromatographische Untersuchungen könnte zu einer Klärung dieser Fragestellung beitragen.

Die Filtergeschwindigkeit wirkt sich signifikant auf die Freisetzung von **Calcium** (RM HMVA), **Aluminium und Silicium** (jeweils beide RM) aus.

Während die Freisetzung von **Calcium** aus dem RM BS analog zu Sulfat nicht von der Filtergeschwindigkeit abhängt (Lösungslimitierung durch Gips-haltige Phasen), kommt es bei der Elution des RM HMVA bei der niedrigsten Filtergeschwindigkeiten zu Elutionsbeginn zu einer deutlich stärkeren Freisetzung als bei den anderen Versuchen (Abbildung 4.25). Die Nachlieferung aus dem Feststoff ist bei den Versuchen mit höherer Fließgeschwindigkeit zu langsam, wodurch es zu einer Verarmung der Calcium-Konzentration in den Eluaten kommt.

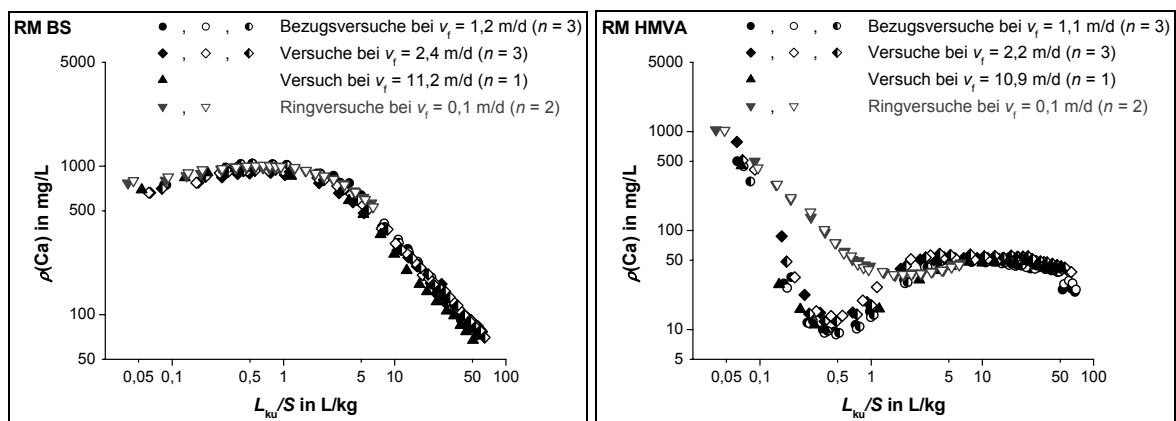


Abbildung 4.25: Verlauf der Calcium-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).

Eine Erhöhung der Filtergeschwindigkeit führt zu einer verstärkten Freisetzung von **Aluminium und Silicium** aus beiden RM (Abbildung 4.26). Ein Grund hierfür kann die verstärkte Freisetzung von Feinstpartikeln bei einer Zunahme der Filtergeschwindigkeit und damit der eingetragenen Energie sein. Die Konzentrationsunterschiede betreffen vor allem den Anfangsbereich der Elution, wo relativ viele Feinstpartikel im Feststoff vorliegen und ausgewaschen werden können. Die Ergebnisse stützen die Schlussfolgerungen, die bei der Elution der RM bei erhöhter Ionenstärke gezogen wurden. Aus den Ergebnissen leitet sich die Notwendigkeit einer detaillierten Untersuchung der Partikelfreisetzung mit Hilfe der Kopplung der Säulenelutionseinheit mit einem hochempfindlichen Partikeldetektor (NPA/LIBD) ab, die in dieser Arbeit durchgeführt wurde.

Als weiterer Grund für die verringerte Stofffreisetzung bei längerer Kontaktzeit können Sekundärreaktionen genannt werden, bei denen die freigesetzten Komponenten miteinander oder mit der Festphase reagieren und dabei wieder immobilisiert werden. Bei längeren Kontaktzeiten und einer entsprechend längeren Verweildauer einer Komponente in der Säule steigt die Wahrscheinlichkeit einer solchen Reaktion.

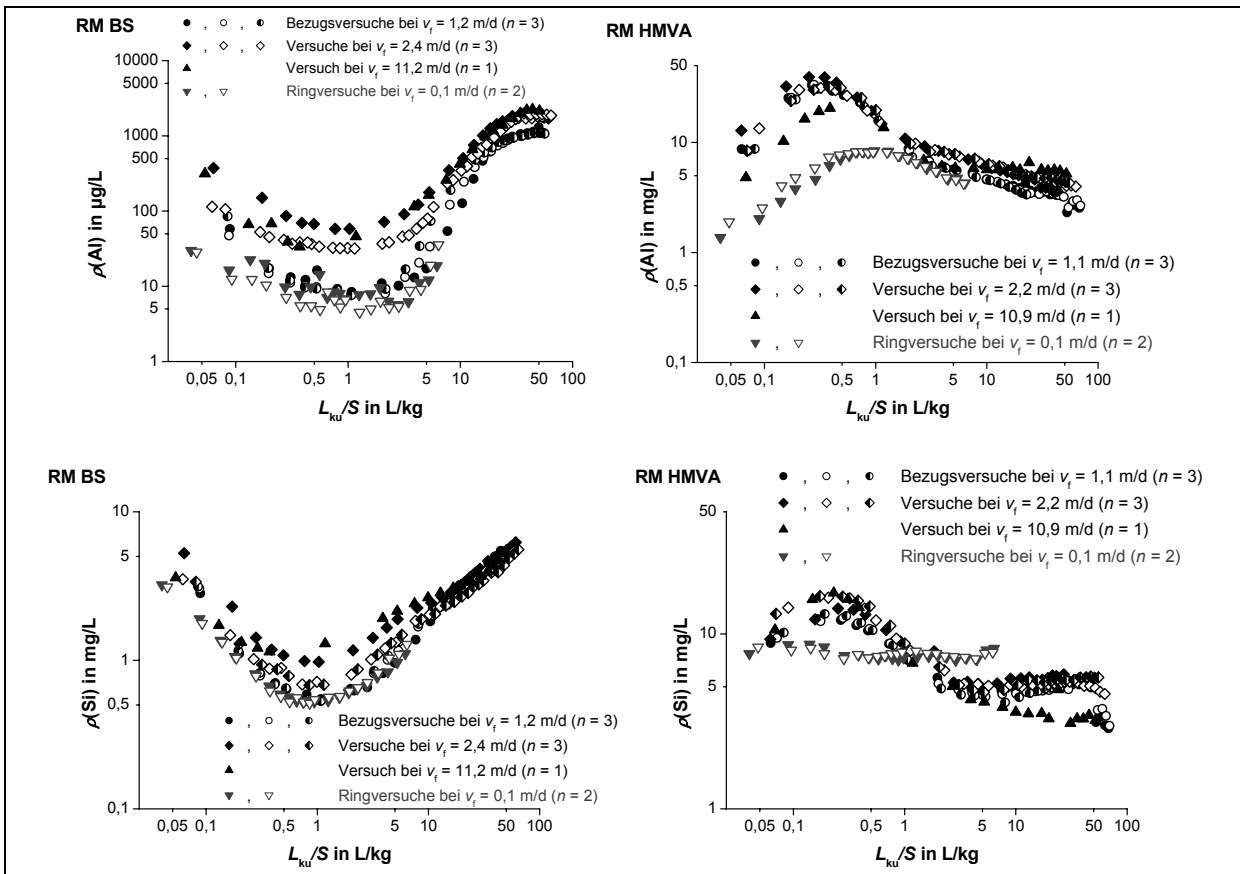


Abbildung 4.26: Verlauf der Konzentration von Aluminium und Silicium während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).

Die Freisetzung von **Chrom** aus beiden RM hängt ebenfalls stark von der Kontaktzeit zwischen Eluent und Festphase ab. Sind die anfänglichen Konzentrationen bei den jeweiligen RM in allen Versuchen noch gleich groß, sinkt die Konzentration in den Eluaten mit zunehmender Filtergeschwindigkeit (Abbildung 4.27). Dieses Verhalten lässt Rückschlüsse auf die Freisetzungsmechanismen zu. Zu Elutionsbeginn ist die Freisetzung löslichkeitslimitiert, bei zunehmender Elutionsdauer stark abhängig von der Kontaktzeit und damit offensichtlich sowohl diffusionslimitiert als auch bestimmt von der langsamen Lösungskinetik der Festphase. Diese Annahmen werden auch bei der Modellbeschreibung der Säulenelutionsversuche zu Grunde gelegt.

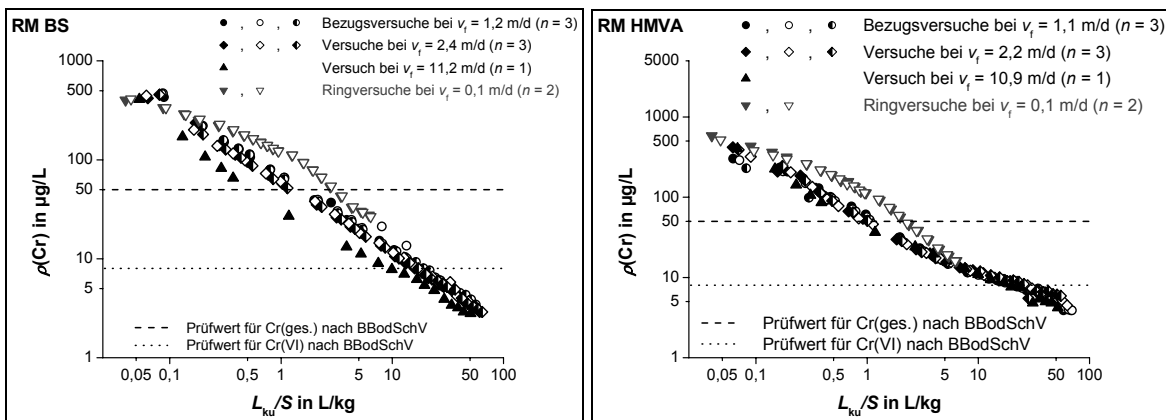


Abbildung 4.27: Verlauf der Chrom-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit). Eingezeichnet sind auch die Prüfwerte für Cr(gesamt) und Cr(VI) nach BBodSchV [12].

Für **Kupfer** wirkt sich die Variation der Filtergeschwindigkeit auf dessen Freisetzung aus den beiden Materialien unterschiedlich aus. Für das RM BS kann kein Einfluss der Kontaktzeit auf die Freisetzung von Kupfer festgestellt werden. Beim RM HMVA ist die Kupfer-Freisetzung bei den drei höchsten Filtergeschwindigkeiten gleich groß, bei der niedrigsten Filtergeschwindigkeit ist sie stark korreliert mit der Freisetzung des TOC. Die Wechselwirkung zwischen organischer Substanz und Kupfer wird auch hier erkennbar.

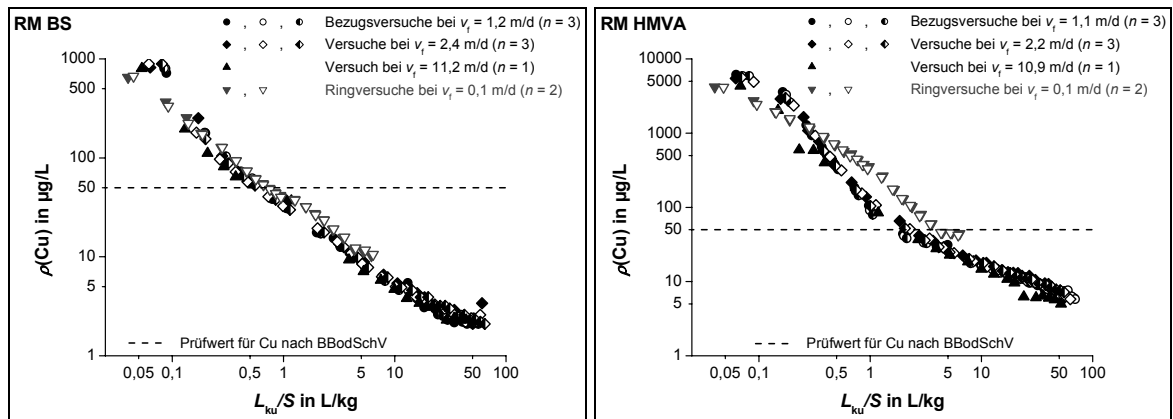


Abbildung 4.28: Verlauf der Kupfer-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit). Eingezeichnet ist auch der Prüfwert für Cu(gesamt) nach BBodSchV [12].

Zusammenfassend wird deutlich, dass der Einfluss der Filtergeschwindigkeit auf die Stoff-Freisetzung sowohl stark material- als auch elementspezifisch ist.

4.2.2.6 Variable Filtergeschwindigkeit

Im Folgenden werden ausgewählte Ergebnisse der Säulenelutionsversuche mit Wechsel der Filtergeschwindigkeit während der Elution dargestellt. Die Ergebnisse werden mit den Daten aus den Bezugsversuchen sowie den Ringversuchen verglichen.

Wie bei den Versuchen zum Einfluss der Filtergeschwindigkeit auf die Stofffreisetzung werden zu Elutionsbeginn bei den unterschiedlichen Versuchen für die meisten Komponenten keine signifikanten Konzentrationsunterschiede in den Eluaten festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass es zunächst zu einem von der Kontaktzeit weitgehend unabhängigen Austrag gut löslicher Komponenten kommt (oft als „wash-out“ bezeichnet); an diese initiale löslichkeitskontrollierte Auswaschphase schließt sich eine Phase an, in der die Freisetzung für viele Komponenten diffusionskontrolliert und kinetisch gehemmt ist. Eine erniedrigte Filtergeschwindigkeit führt hier zu längerer Kontaktzeit und damit zu größeren Konzentrationen im Eluat.

Die Versuche mit variabler Filtergeschwindigkeit bestätigen die Ergebnisse, die in den Versuchen mit unterschiedlichen, aber jeweils konstanten Filtergeschwindigkeiten erhalten wurden.

Bei Erniedrigung der Filtergeschwindigkeit kommt es zur Erniedrigung des **pH-Werts** auf Grund der längeren Standzeit der Eluate auf dem Probensammler und der damit verbundenen Absorption von atmosphärischem CO₂ in den alkalischen Proben (Abbildung F.1 im Anhang).

Die **elektrischen Leitfähigkeiten** (Abbildung F.2 im Anhang) hängen nicht signifikant von der Kontaktzeit ab. Lediglich eine Erniedrigung des pH-Werts im Eluat auf Grund der oben

beschriebenen Reaktion führt zu leicht geringeren elektrischen Leitfähigkeiten, da die OH⁻-Ionen in Lösung mit dem CO₂ zu Carbonat-Anionen reagieren und somit ihr Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit (hohe Äquivalentleitfähigkeit) verkleinert wird.

Die Abhängigkeit der Mobilisierung von **Chlorid** (RM BS und RM HMVA) und **Sulfat** (RM HMVA) von der Kontaktzeit konnte auch in diesen Versuchen gefunden werden; eine Zunahme der Kontaktzeit führt zu einer verstärkten Freisetzung dieser Anionen (Abbildungen 4.29 und 4.30).

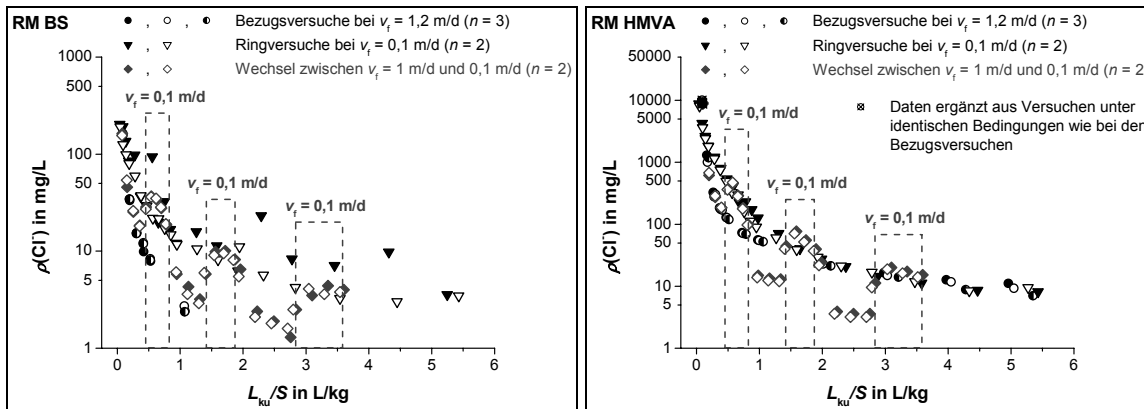


Abbildung 4.29: Chlorid-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1$ m/d und $v_f = 1$ m/d sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1$ m/d und $0,1$ m/d. Die Elutionsphasen mit einer Filtergeschwindigkeit von $v_f = 0,1$ m/d sind gestrichelt hervorgehoben.

Die Freisetzung von Sulfat (und Calcium) aus dem RM BS ist stark löslichkeitslimitiert und daher kaum abhängig von der Kontaktzeit. Der Grund für dieses Verhalten wurde schon aufgezeigt: Im Bauschutt-Material liegen Gips-Phasen vor, die über einen längeren Zeitraum Sulfat mit konstanter Quellstärke freisetzen; nach der anfänglich hohen Freisetzung (Konzentrationen über 2.500 mg/L) ergibt sich ein Konzentrations-Plateau bei etwa 1.200 mg/L, das bis zu einem L_{ku}/S -Verhältnis von etwa 3 L/kg besteht; anschließend nimmt die Konzentration an Sulfat im Eluat wieder ab.

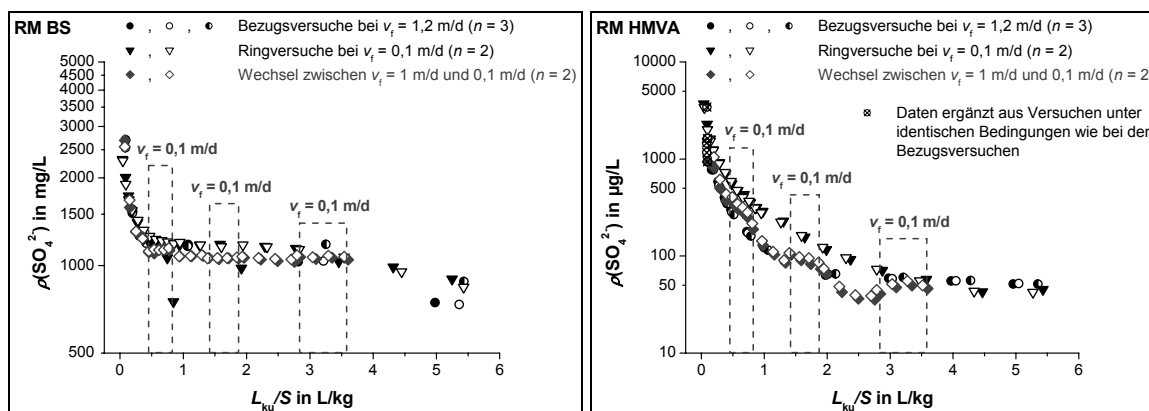


Abbildung 4.30: Sulfat-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1$ m/d und $v_f = 1$ m/d sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1$ m/d und $0,1$ m/d. Die Elutionsphasen mit einer Filtergeschwindigkeit von $v_f = 0,1$ m/d sind gestrichelt hervorgehoben.

Für die Freisetzung von **Kalium** aus dem RM BS und dem RM HMVA (Abbildung F.3 im Anhang) konnte im Gegensatz zu den Versuchen bei jeweils konstanten Filtergeschwindigkeiten eine Abhängigkeit der Freisetzung von der Kontaktzeit gefunden werden (verstärkte Freisetzung bei längerer Kontaktzeit).

Das Freisetzungsverhalten für **Calcium** ist bei beiden Materialien wiederum deutlich unterschiedlich (Abbildung 4.31). Beim RM BS wird erst bei einem L_{ku}/S -Verhältnis von 0,5 L/kg eine maximale Konzentration erreicht, die dann kontinuierlich abnimmt.

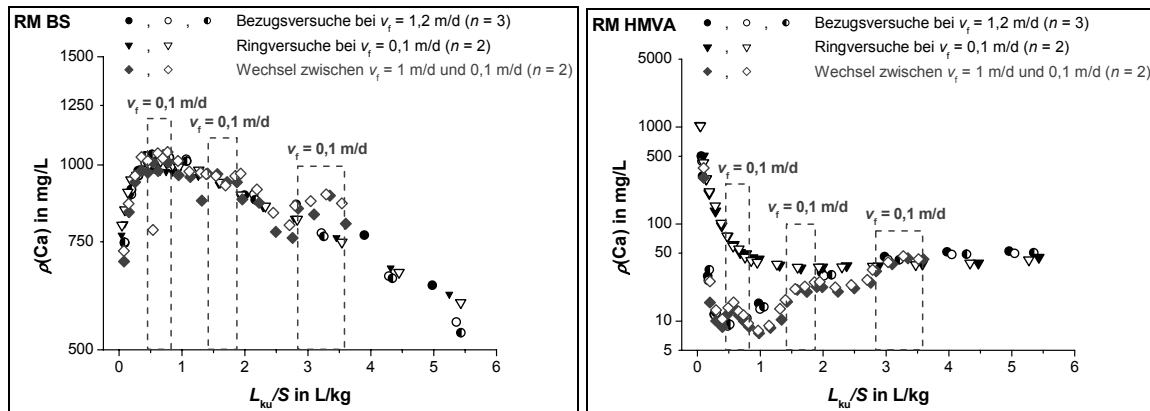


Abbildung 4.31: Calcium-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1$ m/d und $v_f = 1$ m/d sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1$ m/d und $0,1$ m/d. Die Elutionsphasen mit einer Filtergeschwindigkeit von $v_f = 0,1$ m/d sind gestrichelt hervorgehoben.

Beim RM HMVA kann bei der Elution bei einer konstanten Filtergeschwindigkeit von $0,1$ m/d eine kontinuierliche Abnahme der Calcium-Konzentration mit zunehmender Elutionsdauer festgestellt werden, wobei sich bei einem L_{ku}/S -Verhältnis von $2,5$ L/kg ein konstanter Wert von 40 mg/L einstellt. Bei der Elution bei höherer Fließgeschwindigkeit und bei den Versuchen mit Filtergeschwindigkeitswechseln kommt es zu einer rascheren Abnahme zu Elutionsbeginn und zu einem anschließenden Anstieg der Konzentrationen ebenfalls bis auf den konstanten Wert von 40 mg/L. Ein Grund für dieses Verhalten ist in der Lösekinetik des Feststoffs zu sehen. Bei höherer Fließgeschwindigkeit kommt es zunächst zu einer schnellen Auswaschung; die Nachlieferung von Calcium aus dem Feststoff erfolgt nur langsam. Die Verminderung der Filtergeschwindigkeit (hier bei einem L_{ku}/S -Verhältnis von etwa $0,4$ L/kg) führt zu einer Konzentrationserhöhung von Calcium im Eluat.

Für **Chrom** und **Kupfer** konnten die Befunde aus den Versuchen bei unterschiedlichen, konstanten Filtergeschwindigkeiten bestätigt werden (Abbildungen 4.32 und 4.33). Die Konzentrationen, die in den Eluaten bei wechselnden Filtergeschwindigkeiten gemessen werden konnten, entsprachen für Chrom beim RM BS und für Kupfer beim RM HMVA den Konzentrationen, die bei der jeweiligen Geschwindigkeit bei konstanter Filtergeschwindigkeit ermittelt wurden.

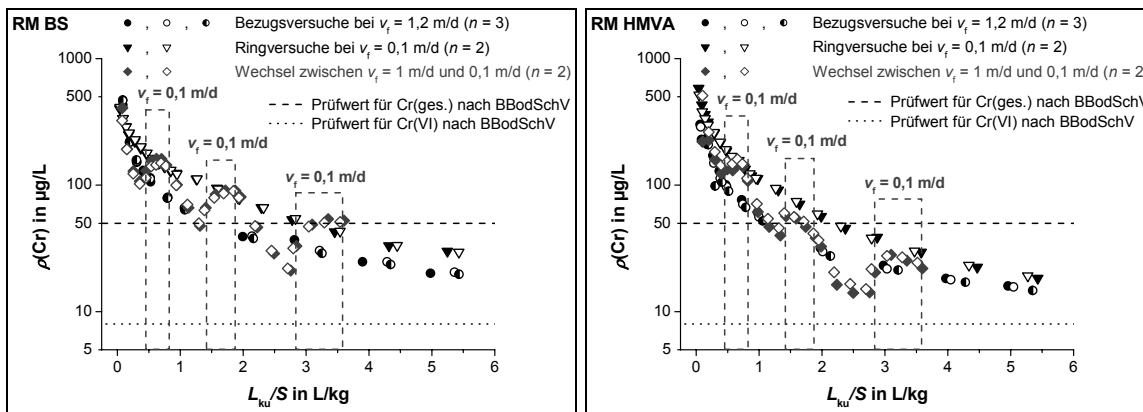


Abbildung 4.32: Chrom-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1 \text{ m/d}$ und $v_f = 1 \text{ m/d}$ sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1 \text{ m/d}$ und $0,1 \text{ m/d}$. Die Elutionsphasen mit einer Filtergeschwindigkeit von $v_f = 0,1 \text{ m/d}$ sind gestrichelt hervorgehoben. Eingezeichnet sind auch die Prüfwert für Cr(gesamt) und Cr(VI) nach BBodSchV [12].

Daneben zeigte sich für die Freisetzung für Kupfer aus dem RM BS in diesen Versuchen eine Abhängigkeit von der Kontaktzeit. Während bei den Versuchen mit konstanten Filtergeschwindigkeiten kein signifikanter Einfluss der Kontaktzeit auf die Kupfer-Freisetzung festgestellt werden konnte, wurde hier Kupfer mit zunehmender Kontaktzeit verstärkt freigesetzt.

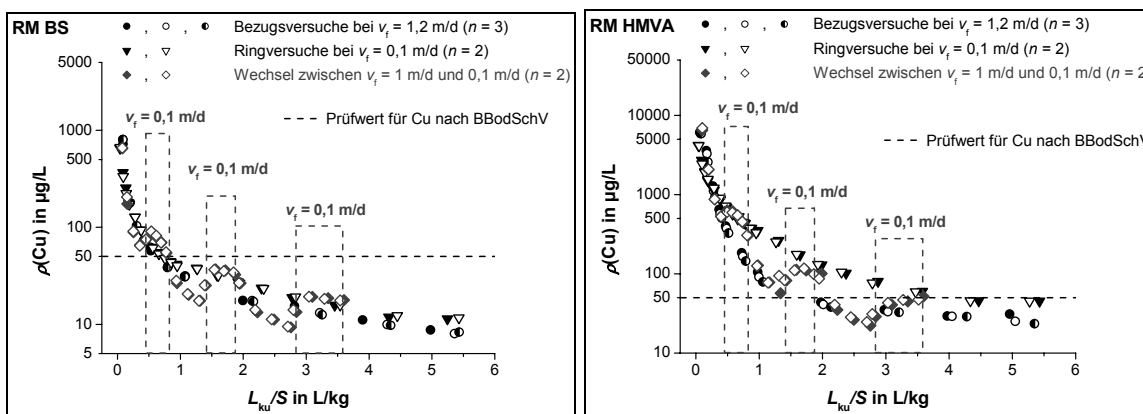


Abbildung 4.33: Kupfer-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1 \text{ m/d}$ und $v_f = 1 \text{ m/d}$ sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1 \text{ m/d}$ und $0,1 \text{ m/d}$. Die Elutionsphasen mit einer Filtergeschwindigkeit von $v_f = 0,1 \text{ m/d}$ sind gestrichelt hervorgehoben. Eingezeichnet ist auch der Prüfwert für Cu(gesamt) nach BBodSchV [12].

Es wird deutlich, dass die Versuche mit Änderung der Filtergeschwindigkeit mit geringem experimentellem Aufwand wertvolle Informationen über die Abhängigkeit der Stofffreisetzung von der Kontaktzeit und damit auch über Gleichgewichtszustände liefern. Ein Vorteil im Vergleich zu Versuchen mit konstanter Geschwindigkeit ist dabei, dass weniger Säulen benötigt werden und auch weniger Proben anfallen, gleichzeitig aber detaillierte Informationen gewonnen werden können. Die Änderung der Filtergeschwindigkeit kann über einen Rechner geregelt werden, der die Pumpe direkt ansteuert. Damit sind auch diese Versuche – wie die Versuche bei konstanter Filtergeschwindigkeit – gut automatisierbar.

4.2.2.7 Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen

Um den Einfluss der Dauer von Stagnationsphasen während der Elution auf die Konzentration einzelner Komponenten im Eluat detailliert zu untersuchen, wurden drei unabhängige Versuchsreihen durchgeführt, bei denen der Fluss jeweils drei Mal für eine bestimmte Zeit unterbrochen wurde. In einer Versuchsreihe wurde der Fluss jeweils für 1 d unterbrochen ($t_{\text{Stopp}} = 1 \text{ d}$), in den weiteren Versuchsreihen für 5 d und 10 d ($t_{\text{Stopp}} = 5 \text{ d}$, $t_{\text{Stopp}} = 10 \text{ d}$). Auf Grund eines technischen Defekts sind für die Fließunterbrechung von 5 d nur Daten für den ersten Stopp verfügbar. Die Fließunterbrechungen erfolgten bei L_{ku}/S -Verhältnissen von etwa 2,5 L/kg, 5 L/kg und 7,5 L/kg; sie sind zur Orientierung mit einer geschweiften Klammer in den nachstehenden Abbildungen kenntlich gemacht. Zum Vergleich sind Daten mit dargestellt, die bei denselben Filtergeschwindigkeiten, aber ohne Fließunterbrechungen durchgeführt wurden (Bezugsversuche, $t_{\text{Stopp}} = 0 \text{ d}$).

Die **pH-Werte** sinken bei beiden RM nach der Fließunterbrechung; beim RM HMVA deutlicher als beim RM BS (Abbildung G. im Anhang). Als Grund können Festphasenumwandlungen während der Fließunterbrechung aufgeführt werden, bei denen OH⁻-Ionen verbraucht werden, etwa durch Einbau in die sich bildenden Feststoffphasen. Dafür spricht, dass im RM HMVA für Aluminium nach den Fließunterbrechungen deutlich geringere Konzentrationen als vor der Fließunterbrechung gefunden werden (Abbildung G.7 im Anhang).

Während **Sulfat** und **Calcium** beim RM BS keinen Einfluss der Fließunterbrechungsdauer auf die Freisetzung erkennen lassen, können aus den Befunden für die **elektrische Leitfähigkeit** (Abbildung G.2 im Anhang), **Chlorid**, **Sulfat** (im RM HMVA) und **Kalium** (Abbildungen G.3 bis G.5 im Anhang) für **Calcium** (RM HMVA, Abbildung G.6 im Anhang), **Aluminium** (RM BS, Abbildung G.7 im Anhang) sowie **Chrom** (Abbildung 4.34) und **Kupfer** (Abbildung 4.35) folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die Konzentrationserhöhung einer Komponente nach den Fließunterbrechungen ist abhängig von der Dauer der Fließunterbrechung. Eine längere Fließunterbrechung führt in der Regel zu einer zunehmenden Konzentration im Eluat nach erneutem Start der Pumpe.
- Die Konzentrationserhöhung hängt vom Zeitpunkt der Fließunterbrechung und damit von der noch zur Verfügung stehenden mobilisierbaren Masse ab. Die Konzentrationserhöhungen nach dem ersten Stopp sind höher als bei den nächsten Stopps.
- Zwischen der Lösemittelphase und den Feststoffen bestehen für die meisten Komponenten keine Gleichgewichtszustände. Die Materialien unterliegen komplexen zeitabhängigen und stoffspezifischen Freisetzungs- und Umwandlungsreaktionen.

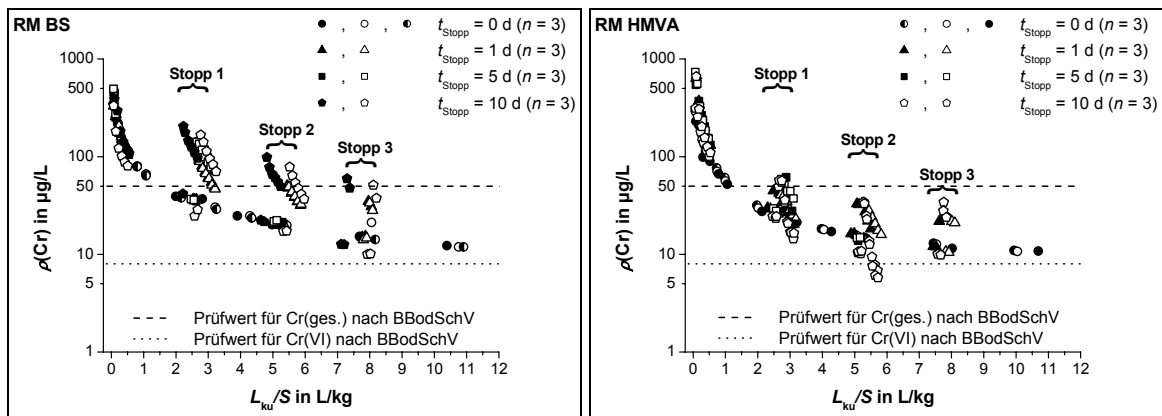


Abbildung 4.34: Chrom-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen; die Fließunterbrechungen sind mit geschweiften Klammer hervorgehoben (Stopp 1 bis 3). Eingezeichnet sind auch die Prüfwerte für Cr(gesamt) und Cr(VI) nach BBodSchV [12].

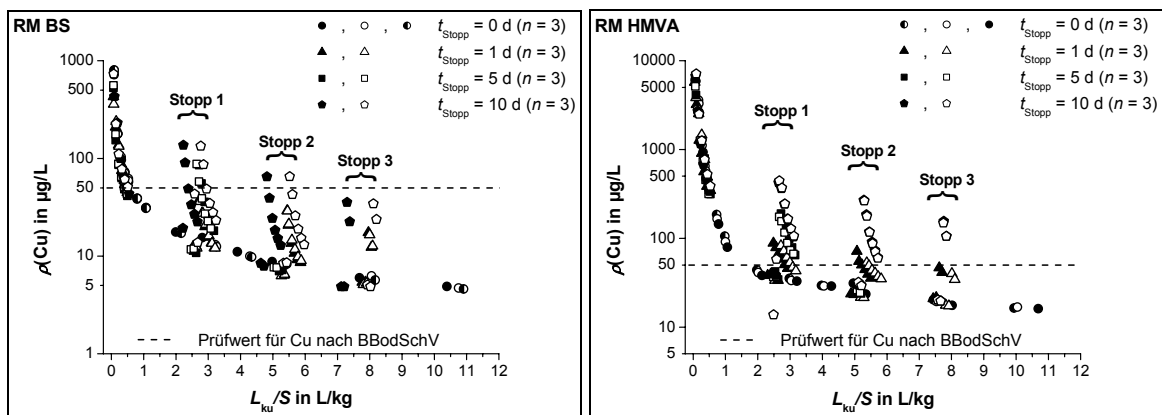


Abbildung 4.35: Kupfer-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen; die Fließunterbrechungen sind mit geschweiften Klammer hervorgehoben (Stopp 1 bis 3). Eingezeichnet ist auch der Prüfwert für Cu(gesamt) nach BBodSchV [12].

Exemplarisch sind in Abbildung 4.36 die Konzentrationserhöhungen von Chrom beim RM BS und beim RM HMVA in Abhängigkeit von der Fließunterbrechungszeit und vom Zeitpunkt der Fließunterbrechung dargestellt. Die Konzentrationserhöhungen wurden als Differenz der Konzentration im Eluat vor der Fließunterbrechung und der Konzentration im Eluat nach Fortsetzung der Elution bestimmt.

Es ist klar erkennbar, dass die Konzentrationserhöhungen von der Dauer der Fließunterbrechung und vom Zeitpunkt der Fließunterbrechung abhängen. Die Konzentrationserhöhung nimmt mit der Länge der Fließunterbrechungsdauer zu. Ferner fallen die bei Stopp 1 ($L_{ku}/S = 2,5 \text{ L/kg}$) ermittelten Konzentrationserhöhungen größer aus als die bei Stopp 2 und Stopp 3 ($L_{ku}/S = 5 \text{ L/kg}$, $L_{ku}/S = 7,5 \text{ L/kg}$). Dies ist auf die geringer werdende zur Verfügung stehende mobilisierbare Masse zurückzuführen.

Eine ausführliche Darstellung der Auswirkung von Fließunterbrechungen auf die Partikelfreisetzung wird in 4.3 gegeben.

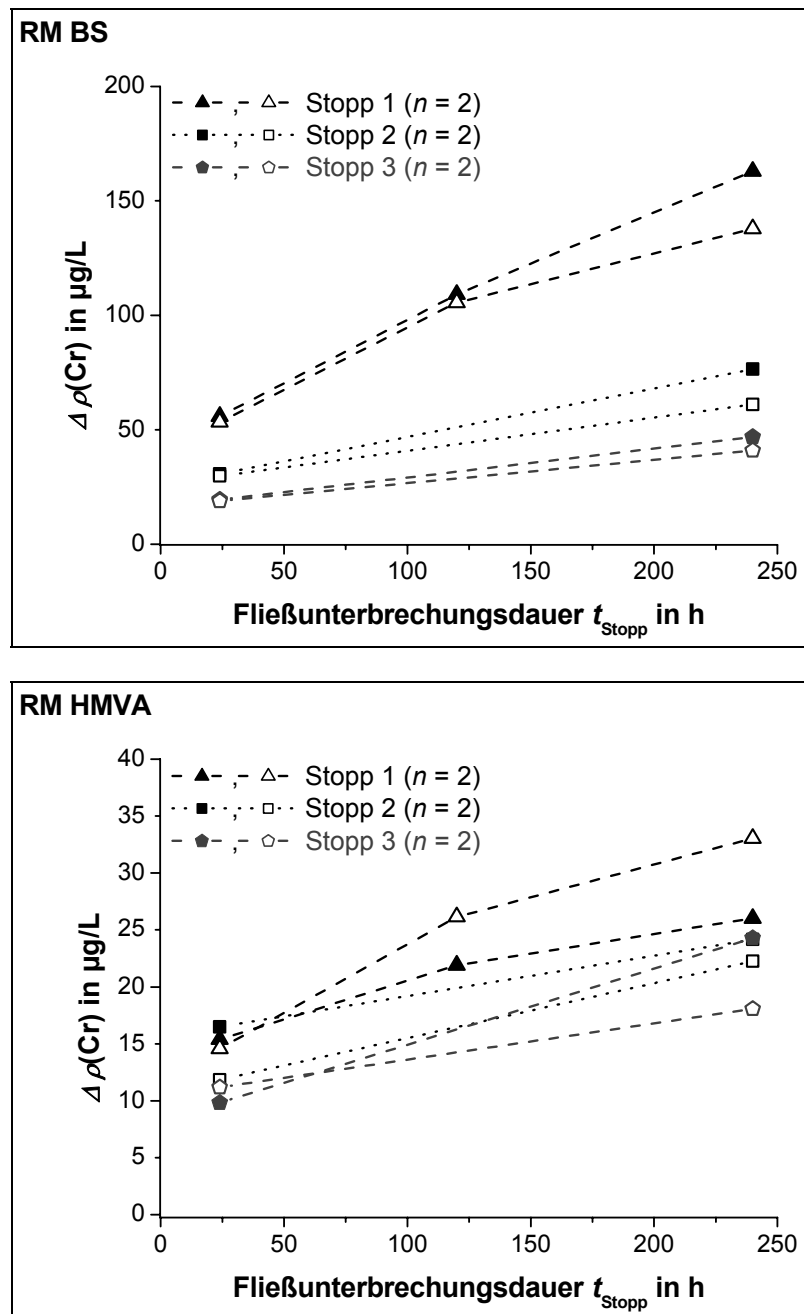


Abbildung 4.36: Konzentrationserhöhungen Chrom in Abhängigkeit von der Fließunterbrechungszeit und vom Zeitpunkt der Fließunterbrechung bei der Elution der RM BS (oben) und HMVA (unten).

4.2.3 Vergleich der Stofffreisetzung aus Säulen im Laboratorium und Lysimetern

Ein Ziel der Arbeit bestand darin, ein geeignetes Elutionsverfahren zu entwickeln, um die Stofffreisetzung aus granulären Abfallstoffen unter realitätsnahen Ablagerungsbedingungen experimentell quantifizieren zu können. Zur Bewertung der in den Säulenversuchen im Laboratorium erzielten Ergebnisse wurden diese mit Daten aus Großlysimeterversuchen des LANUV NRW verglichen [217, 219, 303]. Damit sollte geklärt werden, inwiefern die in den Säulenversuchen im Laboratorium gewonnenen Daten als realitätsnah eingestuft werden können.

Die **pH-Werte** in den Eluaten aus den Lysimetern liegen für beide RM unter den pH-Werten, die in den Säulenversuchen im Laboratorium erhalten wurden (Abbildung 4.37) – für das RM BS sogar bis um 5 pH-Wert-Einheiten darunter. Der Grund liegt in der Reaktion der alkalischen Eluate mit atmosphärischem CO_2 . Bei der Reaktion kommt es zur Bildung von Carbonat und zur Ausfällung von Calcit aus der Probenlösung. Ferner kann durch mikrobielle Prozesse in der Feststoffschüttung gebildetes, biogenes CO_2 zu einer Absenkung der pH-Werte geführt haben.

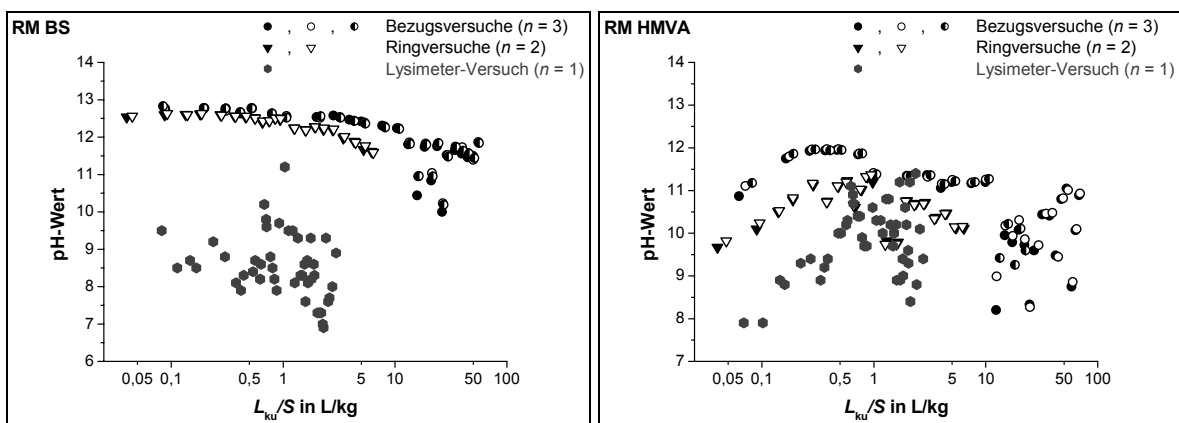


Abbildung 4.37: Vergleich der pH-Werte aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.

Entsprechend sind auch die **Calcium-Konzentrationen** für beide RM trotz längerer Kontaktzeit zwischen Porenlösung und Feststoff geringer als bei den Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Abbildung 4.38). Bei den Lysimeterversuchen waren die Eluate mehrere Wochen der Luft ausgesetzt, weshalb die Abweichungen zu den Ergebnissen aus den Laboratoriumssäulen so groß sind.

Es wird deutlich, dass die Daten aus Großlysimetern durch die langen Probenahmezeiten zum Teil sehr starke Artefakte aufweisen.

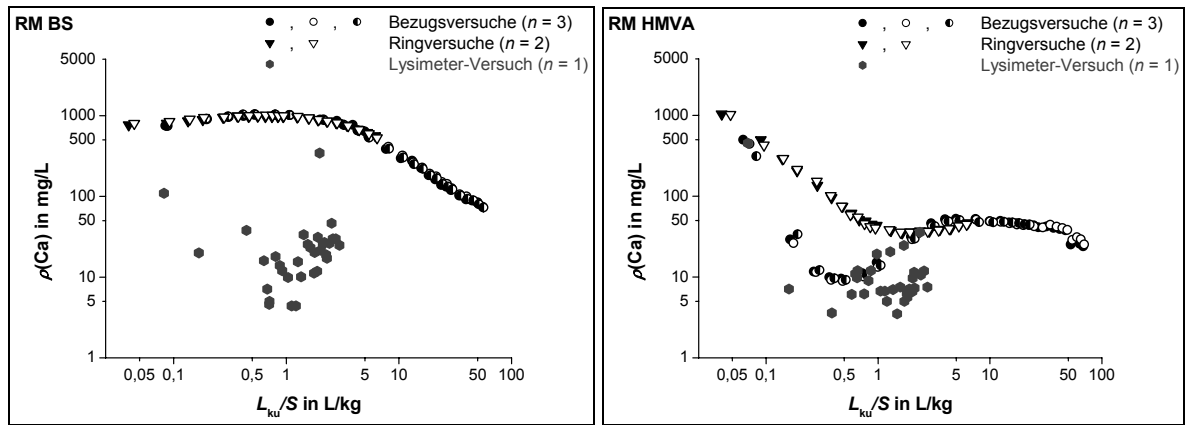


Abbildung 4.38: Vergleich der Calcium-Konzentrationen aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.

Die **elektrischen Leitfähigkeiten** in den Eluaten aus dem Lysimeterversuch sind für das RM BS deutlich geringer als in den Eluaten aus den Laborsäulenversuchen (Abbildung 4.39). Dies wird zum einen bedingt durch die Ausfällung von Calcium beim RM BS, zum anderen ist dies auf das deutlich unterschiedliche Freisetungsverhalten von **Sulfat** aus dem RM BS im Lysimeterversuch zu erklären (Abbildung 4.40).

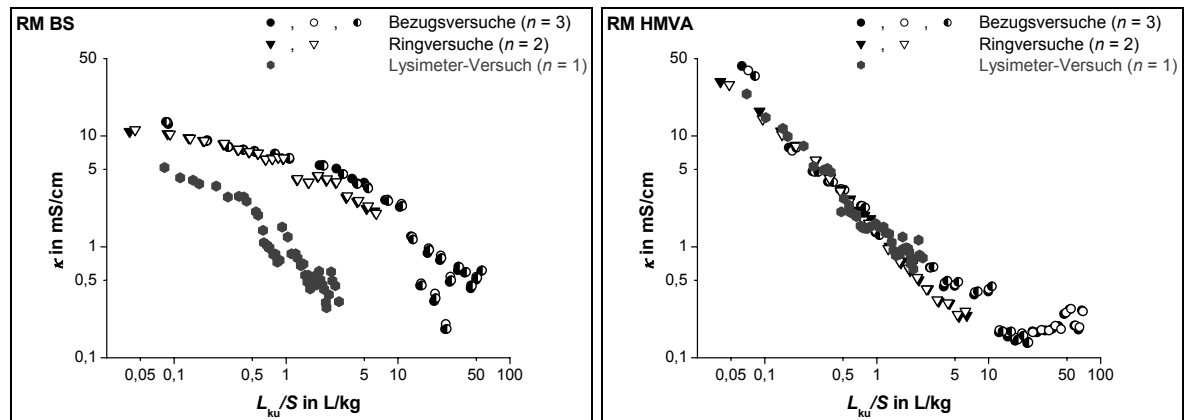


Abbildung 4.39: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.

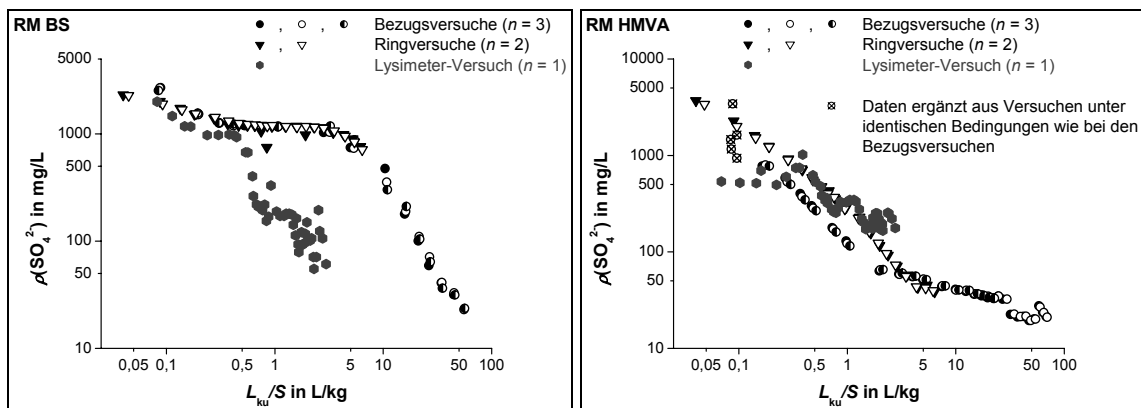


Abbildung 4.40: Vergleich der Sulfat-Konzentrationen aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.

Der im Vergleich zu den Laboratoriumssäulenversuchen frühere Abfall der Sulfat-Konzentrationen in den Lysimeterversuchen kann durch Bildung von schwerlöslichen Sulfat-Phasen oder durch mikrobielle Reduktion des Sulfats zu Sulfid erklärt werden (Sulfatreduktion). Für das RM HMVA ergeben sich keine solchen Abweichungen.

Prinzipiell stimmen die aus in den Lysimeterversuchen gewonnenen Freisetzungskurven der **anorganischen Komponenten** und des **TOC** sehr gut mit denen überein, die in den Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab ermittelt worden sind. Die im Vergleich zu den Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab leicht geringeren Konzentrationen von TOC in den Eluaten der Lysimeterversuche bei den jeweiligen L_{ku}/S -Verhältnissen sind wahrscheinlich auf den Abbau der organischen Substanz oder ihre Sorption zurückzuführen (Abbildung 4.41).

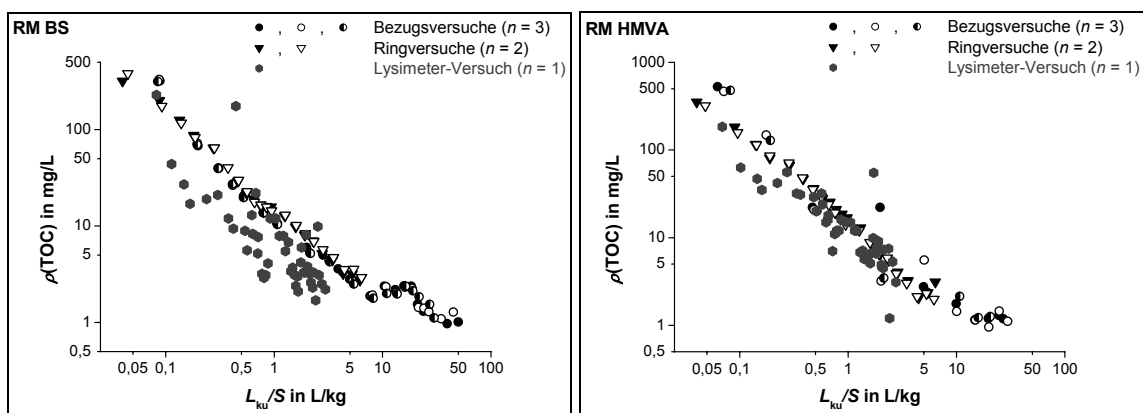


Abbildung 4.41: Vergleich der TOC-Konzentrationen aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.

Für **Chlorid und Kalium** (Abbildungen H.1 und H.2 im Anhang), **Kupfer** (Abbildung 4.43) und **Chrom** (Abbildung 4.42) ergeben sich jedoch hervorragende Übereinstimmungen zwischen den Ergebnissen aus den Lysimeterversuchen und den Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab. Erwartungsgemäß ergeben die Daten aus den Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab mit einer Kontaktzeit zwischen Eluent und Festphase von rund 15 h (Ringversuche) dabei bessere Übereinstimmungen mit den Daten aus den Lysimeterversuchen als die Daten aus den Bezugsversuchen mit einer Kontaktzeit von 1 bis 1,5 h.

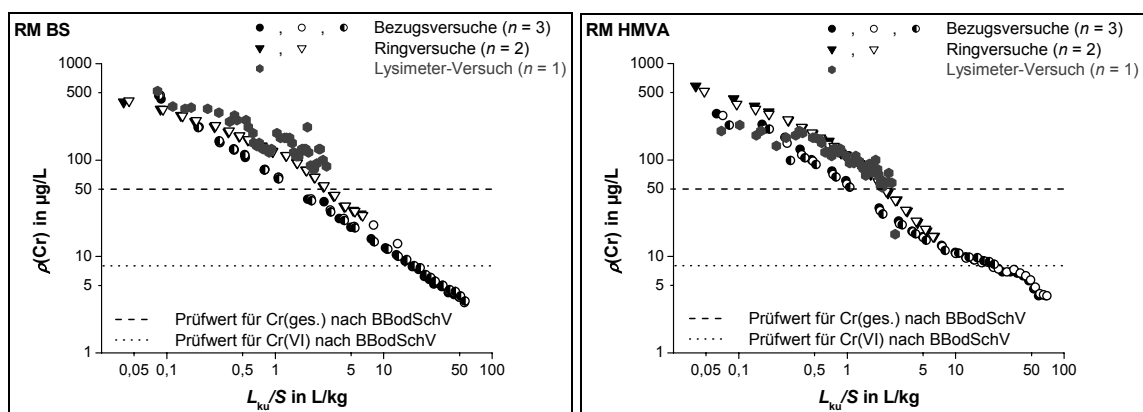


Abbildung 4.42: Vergleich der Chrom-Konzentrationen aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.

Der Vergleich der Daten aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab und Lysimeterversuchen lässt insgesamt erkennen, dass die Säulenversuche im Laboratoriumsmaßstab den Konzentrationsverlauf aus Feldversuchen sehr gut widerspiegeln. Säulenversuche im Laboratoriumsmaßstab stellen damit ein realitätsnahes und praktikables Instrument dar, um die Freisetzung anorganischer Komponenten aus Abfallmaterialien zu quantifizieren.

Aus den Ergebnissen ergibt sich ferner, dass die Wahl der Kontaktzeit eine zentrale Frage bei der Durchführung von Säulenelutionsversuchen darstellt. Die Festlegung der Kontaktzeit in einer normierten Versuchsvorschrift stellt einen Spagat zwischen der Realitätsnähe und dem zeitlichem Aufwand – und den damit verbundenen Kosten – dar. Die Kontaktzeit von 5 h, die in der kürzlich verabschiedeten Norm DIN 19528 [32] zur Untersuchung von Feststoffen durch Säulenelution festgelegt worden ist, stellt diesbezüglich einen praktikablen Kompromiss dar.

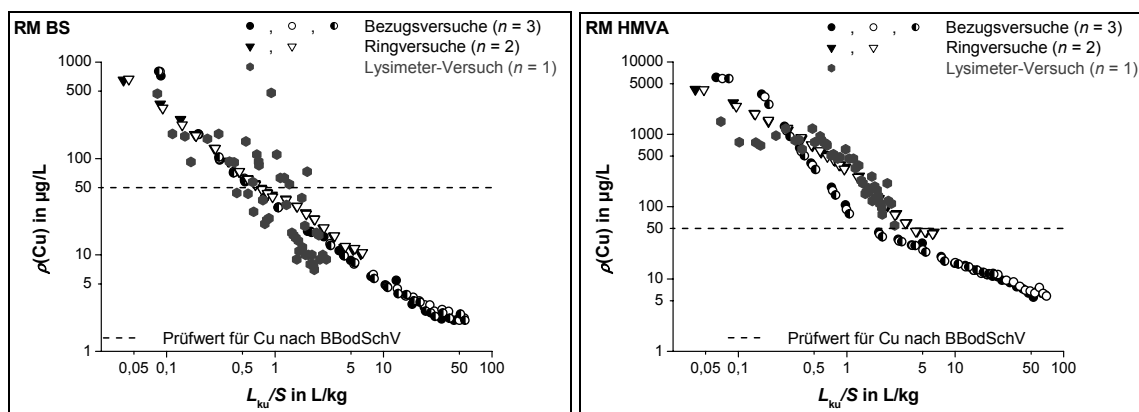


Abbildung 4.43: Vergleich der Kupfer-Konzentrationen aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.

4.3 Charakterisierung der Partikelfreisetzung bei der Säulenelution

Zur Charakterisierung des Partikelaustrags aus den Referenzmaterialien bei der Säulenelution wurden die Säulen *on-line* mit einem Nanopartikel Analysator auf Basis der Laser-induzierten Breakdown Detektion (NPA/LIBD) gekoppelt.

In einer ersten Versuchsreihe wurde nach der primären Austragung von Partikeln die Elution für 5 d gestoppt und dann wieder fortgesetzt. In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Fluss für unterschiedlich lange Zeiten gestoppt und wiederum der Partikelaustrag *on-line* erfasst.

Es sollte insbesondere geklärt werden, ob es sich bei der Partikelfreisetzung nach Fortsetzung der Elution um ein Artefakt handelt („Pumpenpeak“ in Folge von verstärkt auftretenden Scherkräften nach Wiederanschalten der Pumpe) und ob ein Zusammenhang zwischen der Partikelfreisetzung und der Fließunterbrechungszeit besteht.

Abbildung 4.44 und Abbildung 4.45 zeigen die Ergebnisse der Kopplungsversuche der Säulenelutionseinheit mit Detektoren für den pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit sowie mit NPA/LIBD für die RM BS und HMVA.

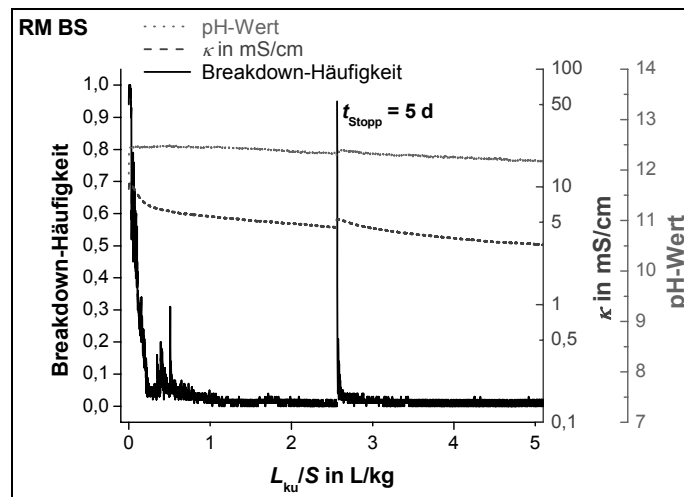


Abbildung 4.44: Breakdown-Häufigkeit, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert bei der Elution des RM BS. Bei einem L_{ku}/S -Verhältnis von 2,5 L/kg erfolgte eine Fließunterbrechung von 5 d.

Zu Elutionsbeginn können hohe Breakdown-Häufigkeiten registriert werden, die durch eine starke Freisetzung von Partikeln und Kolloiden auf Grund von Auswaschprozessen erklärt werden können. Die Breakdown-Häufigkeit stellt ein Maß für den Partikelaustrag dar und ist um so höher, je größer die Partikel sind und je höher deren Konzentration ist. In diesem Elutionsstadium werden auch die höchsten elektrischen Leitfähigkeiten gemessen, die auf der Freisetzung von leicht löslichen Ionen (Lösungs- und Desorptionsprozesse) beruhen.

Die elektrische Leitfähigkeit sinkt mit zunehmender Elutionsdauer stark ab und es tritt bei einem L_{ku}/S -Verhältnis von 0,15 bis 0,25 L/kg ein Sekundär-Peak bei der Breakdown-Häufigkeit auf. Das Auftreten des Sekundär-Peaks kann durch die Freisetzung von Partikeln in Folge der starken Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit erklärt werden. Die sinkende Ionenstärke führt zu einer Aufweitung der elektrischen Doppelschicht an den Oberflächen der Feinstpartikel und wirkt damit ihrer Agglomeration entgegen [23]. Folglich werden Feinstpartikel, wenn auch nur kurzfristig, verstärkt freigesetzt. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit den Befunden, die aus der Säulenelution der RM mit einer Natriumperchlorat-Lösung sowie bei unterschiedlichen Filtergeschwindigkeiten abgeleitet werden konnten.

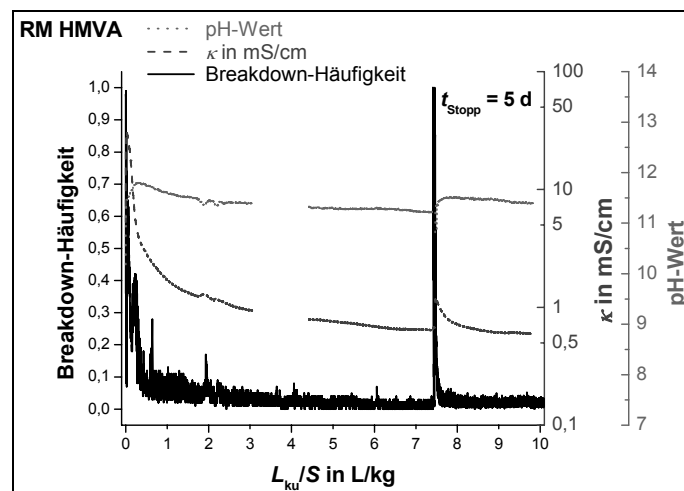


Abbildung 4.45: Breakdown-Häufigkeit, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert bei der Elution des RM HMVA. Bei einem L_{ku}/S -Verhältnis von 7,5 L/kg erfolgte eine Fließunterbrechung von 5 d.

Nach den Fließunterbrechungen von 5 Tagen kommt es bei beiden RM zu einem kurzfristig starken Anstieg der Breakdown-Häufigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit. FERSTL [213] konnte zeigen, dass kolloidale Fragmente durch Auflösung von Silicium-Phasen (pH-sensible Calcium-Silicat-Hydrate) von Schlacken bei Stagnationsphasen und bei einer Elektrolyt-erniedrigung freigesetzt werden. Gerade aus Umwelt-Gesichtspunkten ist diese Feststellung von Bedeutung, da in der Natur häufig Wechsel von Regenereignissen und Trockenperioden auftreten, während der es zu langen Stagnationszeiten des Porenwassers im Untergrund kommen kann. Die erwähnten Prozesse können dann zu den bereits diskutierten beobachteten Konzentrationserhöhungen führen.

In Abbildung 4.46 ist das Freisetzungsverhalten von Calcium, Silicium, Chrom und Kupfer bei den durchgeführten Kopplungsversuchen dargestellt.

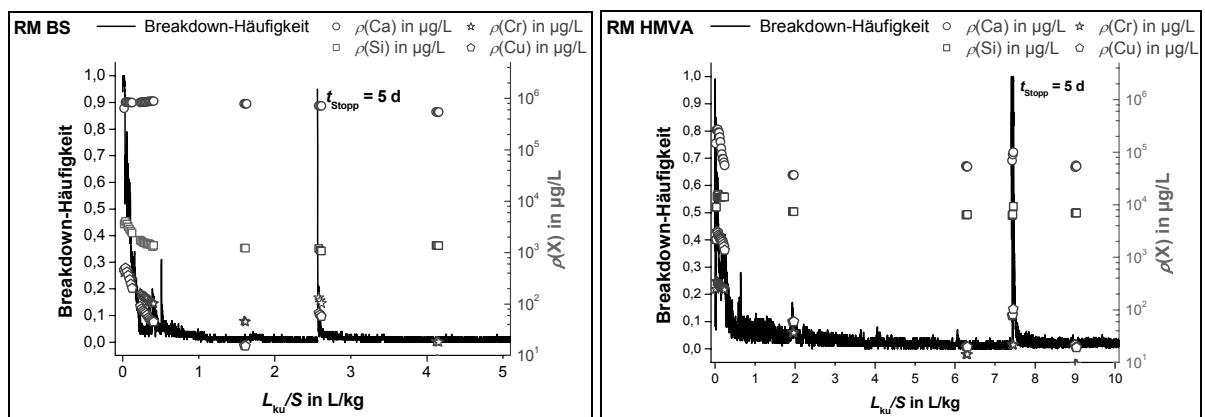


Abbildung 4.46: Freisetzung ausgewählter Elemente bei der Elution der RM BS (oben) und HMVA (unten).

Zu Elutionsbeginn kann eine starke Freisetzung von Silicium, Calcium, Chrom und Kupfer festgestellt werden, wobei die Konzentrationen in den Eluaten mit zunehmender Elutionsdauer abnehmen. Die mittels ICP-OES bestimmten Werte beinhalten sowohl gelöste wie auch kolloidal gebundene Metalle. Nach der Fließunterbrechung kann in den Eluaten des RM HMVA ein Anstieg der Konzentration von Silicium, Calcium, Kupfer und Chrom nachgewiesen werden. In den Eluaten des RM BS steigen nur die Konzentrationen von Kupfer und Chrom an. Der Grund für die erhöhten Konzentrationen nach der Fließunterbrechung sind Festphasenauflösungen und Diffusionsprozesse FERSTL [213]. Die gleichzeitig erhöhte Breakdown-Häufigkeit lässt vermuten, dass die Freisetzung der aufgeführten Elemente zum Teil kolloidal erfolgt. Eine detaillierte Charakterisierung des partikelgebundenen Stoffaustrags mit Hilfe von Kopplungsversuchen der Asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF⁴) mit NPA/LIBD und ICP-MS oder DOC-Detektion könnte Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der freigesetzten Partikel geben und zur Klärung beitragen, ob und in welchem Maß der partikelgebundene Stoffaustrag von Chrom und Kupfer bei den beiden RM stattfindet.

Für die Versuche mit unterschiedlich langen Fließunterbrechungen werden aus Gründen der übersichtlicheren Darstellung die Breakdown-Häufigkeiten, die Partikeldurchmesser, die Partikelkonzentrationen sowie die pH-Werte und die elektrischen Leitfähigkeiten nach Elutionsbeginn, nach einer Fließunterbrechung von 1 d sowie von 5 d in verschiedenen Diagrammen dargestellt (siehe auch Anhang I). Ferner wird statt des L_{ku}/S -Verhältnisses das jeweilige Elutionsvolumen verwendet.

Zu Elutionsbeginn zeigt sich bei beiden RM zunächst analog zu den Ergebnissen aus der ersten Versuchsreihe eine hohe Breakdown-Häufigkeit, die auf einen starken Partikelaustrag schließen lässt. Ursache sind wiederum Auswaschprozesse. Die Freisetzung von leicht löslichen Ionen durch Lösungs- und Desorptionsprozesse führt wiederum zu hohen elektrischen Leitfähigkeiten im Eluat (Abbildung 4.47 und Abbildung I.1 im Anhang).

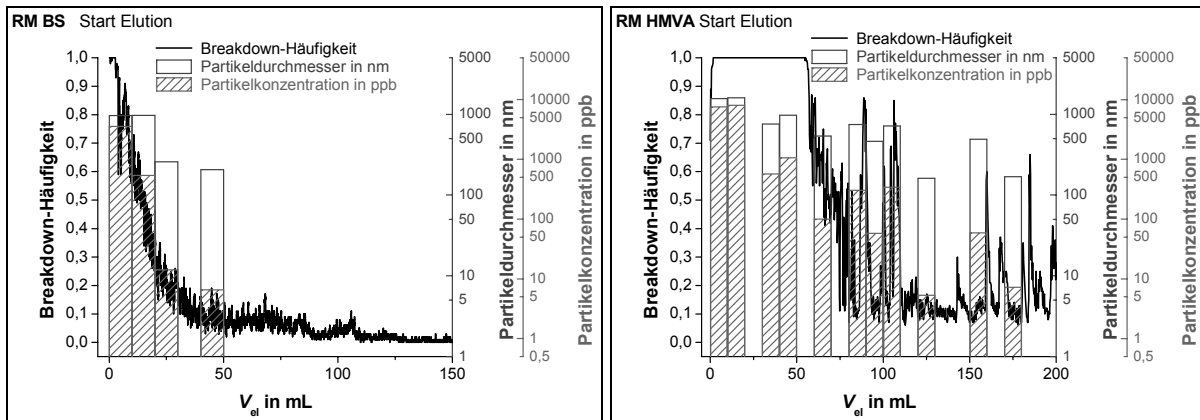


Abbildung 4.47: Breakdown-Häufigkeit, Partikeldurchmesser und Partikelkonzentration bei der Elution der RM BS und HMVA (Elutionsbeginn).

Die Breakdown-Häufigkeit zu Elutionsbeginn beim RM BS fällt schneller ab als beim RM HMVA. Bei beiden RM können Sekundär-Peaks auf Grund der bereits erläuterten Aufweitung der elektrischen Doppelschicht durch die Abnahme der Ionenstärke festgestellt werden.

Die jeweils nach Elutionsbeginn bzw. den einzelnen Fließunterbrechungen erhaltenen Fraktionen wurden auch *off-line* mittels NPA/LIBD analysiert und die absoluten Partikelgrößen und -konzentrationen bestimmt. Zu beachten ist dabei, dass die einzelnen Probenfraktionen in der Regel nicht jeweils einen Peak der Breakdown-Häufigkeit umfassen und die erhaltenen Werte daher Mittelwerte der durch die Fraktionierung erreichten Auflösung darstellen. In den Abbildungen ist dies durch die Balkenbreite symbolisiert. Generell konnte eine Abnahme der Partikelgröße mit zunehmender Elutionsdauer sowie auch ein Rückgang der Partikelkonzentration festgestellt werden.

Aus dem RM HMVA werden zu Elutionsbeginn für längere Zeit Partikel freigesetzt als beim RM BS. Diese Partikel sind zum einen größer und liegen auch in höherer Konzentration vor. Dies steht im Einklang mit den Korngrößenangaben der BAM, wonach für das RM HMVA der Anteil der Kronfraktion $< 63 \mu\text{m}$ bei rund 5,1 Massenprozent, für das RM BS bei rund 1,9 Massenprozent liegt (Nasssiebung) [294, 295]. Im RM HMVA sind damit originär mehr Feinpartikel vorhanden als im RM BS, was die stärkere Freisetzung von Partikeln aus diesem Material erklärt.

Nach den Fließunterbrechungsphasen zeigt sich erneut ein partikulärer Austrag (Abbildungen 4.48 und 4.49 sowie Abbildungen I.2 und I.3 im Anhang). Der Partikelaustrag ist umso stärker, je länger die vorhergehende Fließunterbrechungsphase gedauert hat. Nach Fließunterbrechungen von 2 h und 4 h konnte kein signifikanter Partikelaustrag registriert werden (hier nicht gezeigt). Es kann daraus gefolgert werden, dass der Partikelaustrag nach Fließunterbrechungsphasen keinen Artefakt durch das erneute Anfahren der Elution und

damit Einschalten der Pumpe darstellt. Vielmehr handelt es sich um die Freisetzung kolloidaler Fragmente durch Festphasenauflösung und Partikelneubildungen [213].

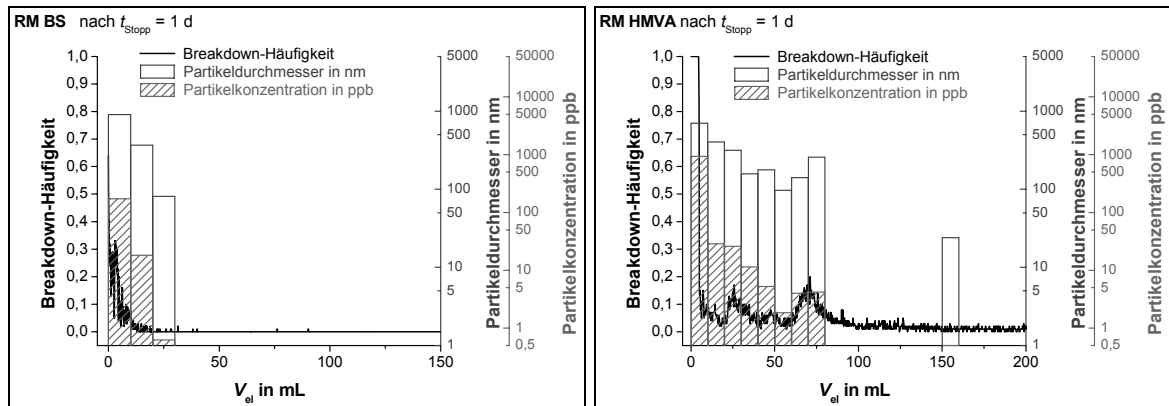


Abbildung 4.48: Breakdown-Häufigkeit, Partikeldurchmesser und Partikelkonzentration bei der Elution der RM BS und HMVA (nach einer Fließunterbrechungszeit von 1 d).

Das RM HMVA zeigt im Vergleich mit dem RM BS nach den Fließunterbrechungen höhere Breakdown-Häufigkeiten sowie höhere Partikelkonzentrationen und -durchmesser. Dies deutet auch auf eine größere Reaktivität des Materials hin. ZEVENBERGEN [315] verweist in diesem Zusammenhang insbesondere auf die Bildung von Tonmineralen bei der Verwitterung von Müllverbrennungsprodukten.

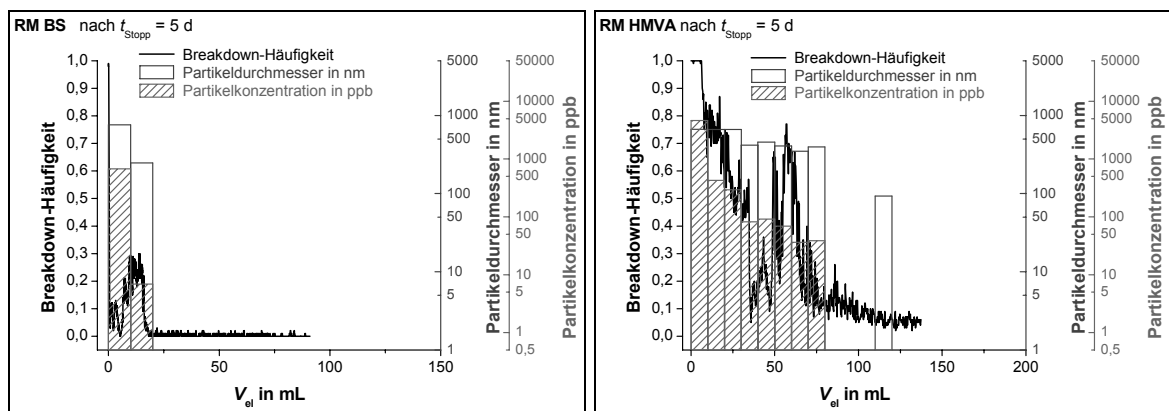


Abbildung 4.49: Breakdown-Häufigkeit, Partikeldurchmesser und Partikelkonzentration bei der Elution der RM BS und HMVA (nach einer Fließunterbrechungszeit von 5 d).

Die eingesetzte Methode erlaubt zuverlässige Aussagen über die Freisetzung von Feinstpartikeln bei der Säulenelution und die Stabilität von Feststoffen nach verschiedenen langem Kontakt mit wässrigen Lösemitteln.

Inzwischen ist es aus gerätetechnischer Sicht auch möglich, Partikeldurchmesser und Partikelkonzentration *on-line* zu bestimmen. Dies birgt den Vorteil, dass zur entsprechenden Partikelcharakterisierung keine Eluatfraktionen mehr gesammelt werden müssen, was in der Vergangenheit mit Artefaktbildung und einer geringeren zeitlichen Auflösung verbunden war.

4.4 Stofffreisetzung in Schüttelversuchen und bei modifizierten Bodensättigungsextrakten

4.4.1 Zusammenhang zwischen L/S -Verhältnis und Konzentrationen in den Eluaten

Im Folgenden werden die Resultate der Schüttelversuche sowie der modifizierten Bodensättigungsextrakte (MBSE) diskutiert. In den Abbildungen 4.50 bis 4.55 sowie J.1 und J.2 im Anhang sind die pH-Werte, die elektrische Leitfähigkeit sowie die Konzentrationen von Chlorid, Sulfat, Calcium, Kalium, Kupfer und Chrom in den Eluaten der beiden RM in Abhängigkeit vom L/S -Verhältnis dargestellt. Das L/S -Verhältnis wurde bei den Schüttelversuchen variiert, bei den MBSE betrug es immer rund 0,25 L/kg. Bei der Diskussion wird zunächst auf die Schüttelversuche eingegangen, anschließend werden die MBSE betrachtet.

Die Konzentrationen der Komponenten in den Eluaten der Schüttelversuche sinken generell mit zunehmendem L/S -Verhältnis. Es wird deutlich, dass sich die Konzentrationen in den Eluaten nicht indirekt proportional zum L/S -Verhältnis verhalten. Eine Verdopplung des L/S -Verhältnisses führt beispielsweise für die meisten Komponenten nicht zu einer Halbierung der sich ergebenden Konzentration im Eluat. Insbesondere bei kleinen L/S -Verhältnissen zeigen sich auch für gut lösliche Spezies (Kalium, Chlorid) deutliche Abweichungen von einer indirekten Proportionalität zwischen der Konzentration im Eluat und dem L/S -Verhältnis. Auf die Gründe für dieses Verhalten wird im Folgenden eingegangen.

Die **pH-Werte** in den Eluaten des RM BS sind für L/S -Verhältnisse bis 2 L/kg konstant und sinken bei zunehmendem L/S -Verhältnis in Folge von Verdünnungseffekten durch den neutralen Eluenten leicht (Abbildung 4.50). Die pH-Werte in den Eluaten des RM BS liegen bei den jeweiligen L/S -Verhältnissen um knapp eine pH-Wert-Einheit über denen, die in den Eluaten des RM HMVA bestimmt werden. Auf die Gründe wurde bereits näher eingegangen (4.1.1 und 4.2.2.2).

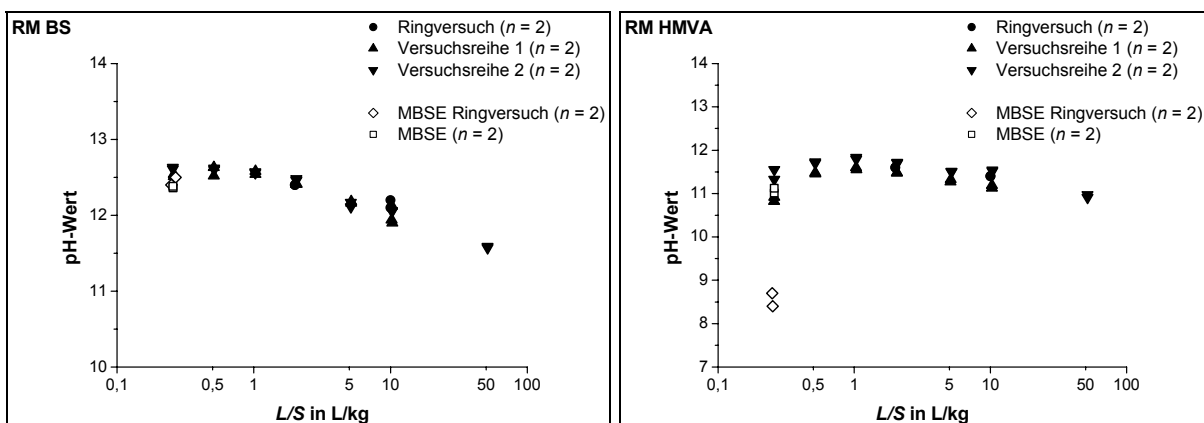


Abbildung 4.50: pH-Werte in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE (links: RM BS, rechts: RM HMVA).

Das RM BS zeigt in den statischen Elutionsversuchen ein ähnliches Verhalten wie bei den Säulenelutionsversuchen bezüglich der Freisetzung von **Calcium und Sulfat**: Ihre stark löslichkeitslimitierte Freisetzung aus den Gips-Phasen im RM BS führt dazu, dass ihre Konzentrationen bis zu L/S -Verhältnissen von 5 L/kg nahezu konstant bleiben (Abbildung

4.51 und 4.52). Bei steigendem L/S -Verhältnis kommt es zu einer Verdünnung der Konzentrationen durch den Eluenten.

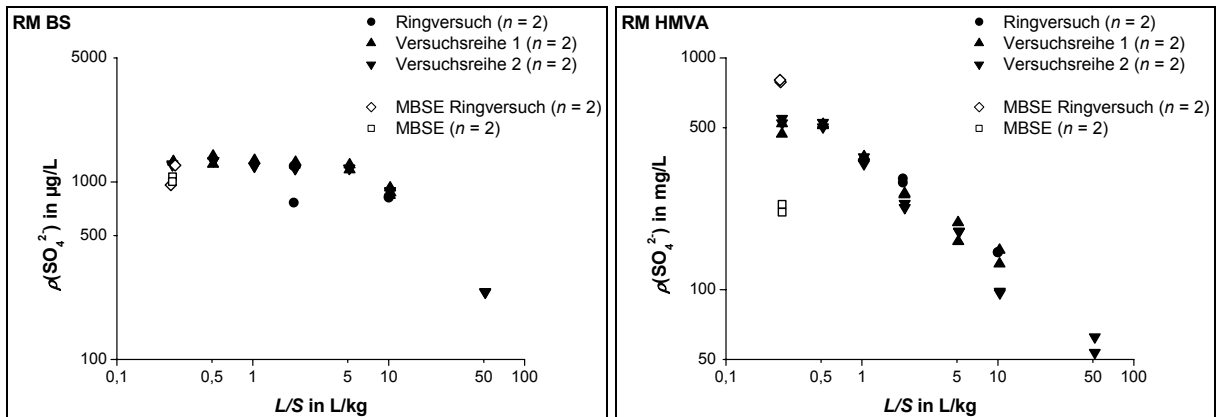


Abbildung 4.51: Sulfat-Konzentrationen in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE (links: RM BS, rechts: RM HMVA).

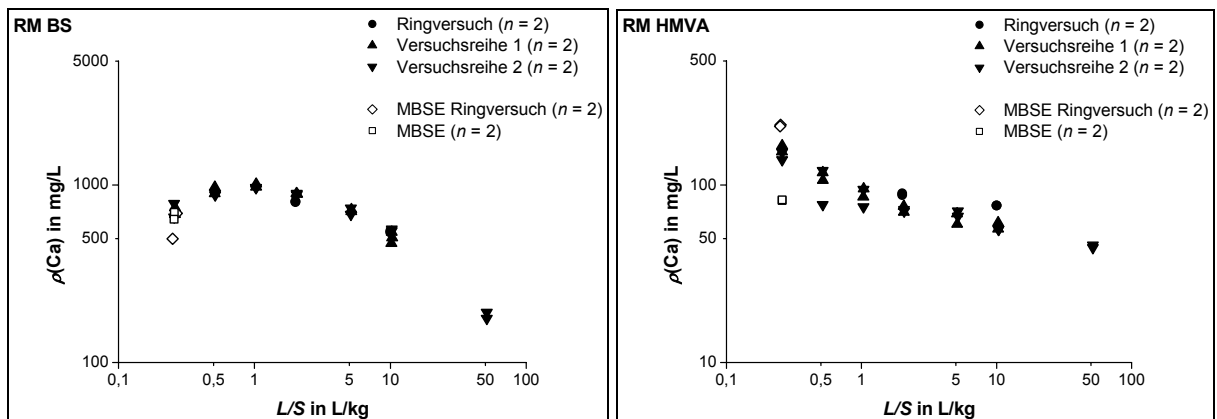


Abbildung 4.52: Calcium-Konzentrationen in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE (links: RM BS, rechts: RM HMVA).

Entsprechend bleibt auch die **elektrische Leitfähigkeit** bis zu einem L/S -Verhältnis von etwa 1 L/kg weitgehend konstant und sinkt dann bei zunehmendem L/S -Verhältnis (Abbildung 4.53).

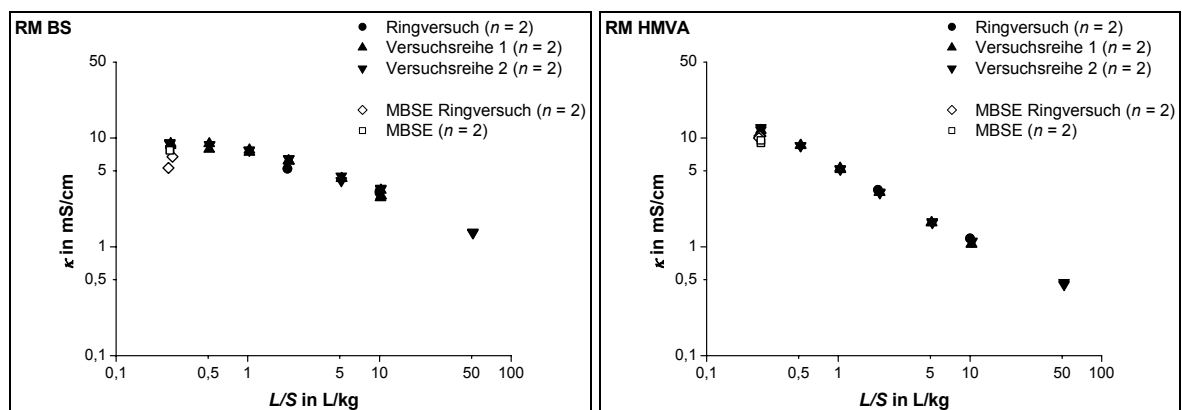


Abbildung 4.53: Elektrische Leitfähigkeiten in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE (links: RM BS, rechts: RM HMVA).

Bei beiden RM sinkt die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmendem L/S -Verhältnis. Analog verhalten sich auch die Konzentrationen von **Chlorid, Sulfat sowie Kalium** (Abbildung 4.51 sowie Abbildungen J.1 und J.2 im Anhang).

Auffällig beim **RM HMVA** sind die großen **Schwankungen der Konzentrationen von Calcium und Chrom** in den jeweiligen Versuchsreihen, insbesondere bei kleinen L/S -Verhältnissen. Im Gegensatz zu den dynamischen Elutionsversuchen werden bei den statischen Elutionsversuchen die Porenlösungen nicht durch nachströmenden Eluenten erneuert, sodass es bei kleinen L/S -Verhältnissen auf Grund des hohen Feststoff-Anteils und der hohen Stoff-Konzentrationen in den Porenlösungen zu Sekundärreaktionen kommen kann, bei denen gelöste Komponenten entweder miteinander oder mit der Festphase reagieren (siehe 2.4.1).

Im Fall von **Chrom** (Abbildung 4.54) können Reaktionen des mobilisierten Cr(VI) mit Bestandteilen der HMVA dazu führen, dass Cr(VI) in sich bildende CASH-Phasen eingebaut wird oder von in HMVA vorhandenem elementarem Aluminium zu Cr(III) reduziert und damit immobilisiert wird [316, 317]:

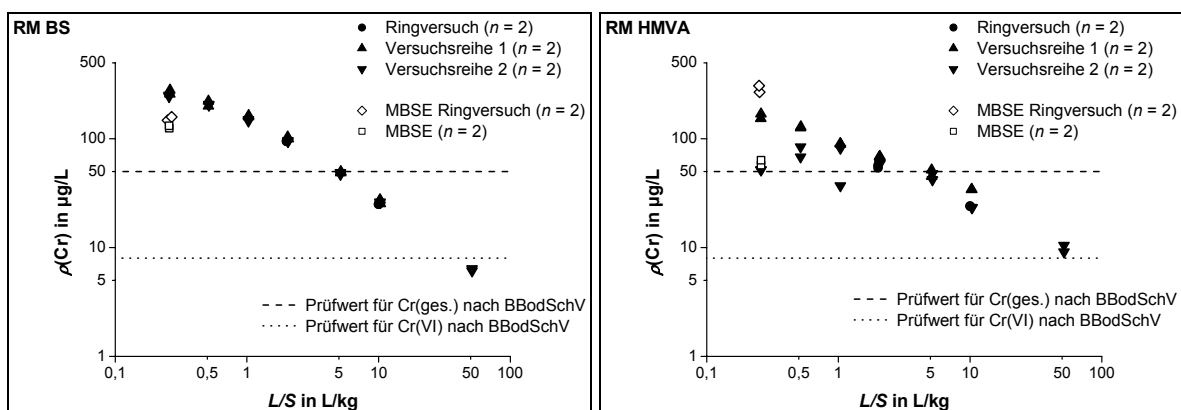
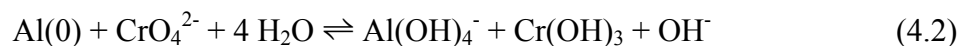


Abbildung 4.54: Chrom-Konzentrationen in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE (links: RM BS, rechts: RM HMVA).

Ähnlich wie in den Säulnelutionsversuchen konnten bei der Elution des RM HMVA für **Kupfer** Konzentrationen in den Eluaten gefunden werden, die den Prüfwert nach BBodSchV um fast zwei Größenordnungen überschreiten.

Wie bei den Schüttelversuchen bei kleinen L/S -Verhältnissen ergeben sich beim RM HMVA für die Konzentrationen einiger Komponenten in den Eluaten ebenfalls deutliche Streuungen in den Ergebnissen. In Tabelle 4.10 sind die Konzentrationen in den Eluaten der MBSE mit den Konzentrationen in den Eluaten der Schüttelversuche bei einem L/S -Verhältnis von 0,25 L/kg gegenübergestellt (Mittelwerte aus den einzelnen Versuchsreihen).

Für die meisten Komponenten sind die Konzentrationen, die in den Schüttelversuchen bei einem L/S -Verhältnis von 0,25 L/kg erhalten wurden, größer als die in den MBSE-Eluaten bei gleichem L/S -Verhältnis. Dies kann durch die intensivere Durchmischung von Festphase und Eluent beim Schüttelversuch erklärt werden, bei dem das Probengefäß über Kopf geschüttelt

wird. Darüber hinaus kann es beim Schütteln der Proben selbst bei geringen Umdrehungszahlen zu einer Materialzerkleinerung und damit zu einer stärkeren Stofffreisetzung kommen.

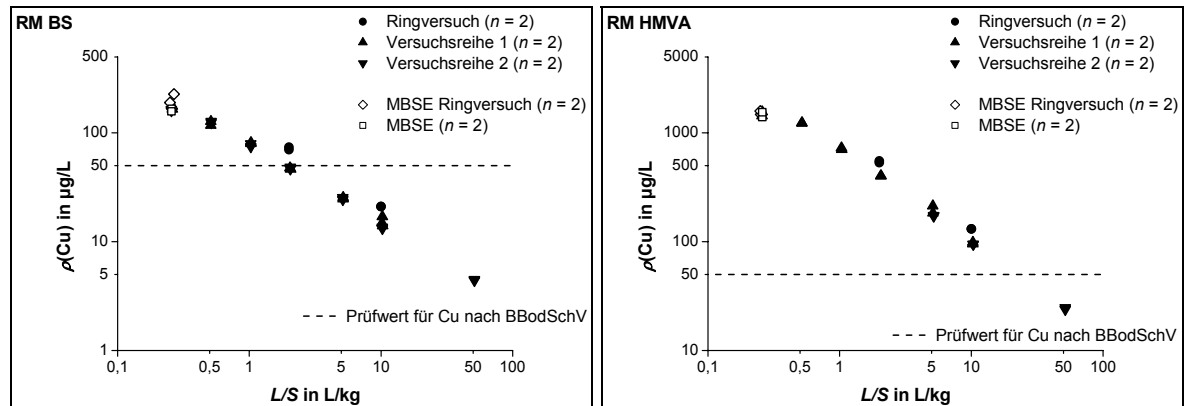


Abbildung 4.55: Kupfer-Konzentrationen in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE (links: RM BS, rechts: RM HMVA).

Tabelle 4.10: Vergleich der Konzentrationen in den Eluaten von Schüttelversuch und MBSE für $L/S = 0,25$ L/kg (RM BS und RM HMVA, jeweils Mittelwerte).

Komponente	Einheit	RM BS		RM HMVA	
		MBSE	Schüttelversuch	MBSE	Schüttelversuch
Chlorid	mg/L	48	78	2.191	3.060
Sulfat	mg/L	1.070	1.280	510	516
K	mg/L	480	585	335	451
Na	mg/L	201	232	1.670	2.100
Ca	mg/L	634	720	149	153
Cr	mg/L	0,141	0,259	0,174	0,107
Cu	mg/L	0,186	0,166	1,51	2,02

Um zu bestimmen, ob sich die in den Schüttelversuchen bei unterschiedlichen L/S -Verhältnissen erhaltenen Stoffkonzentrationen unter Berücksichtigung der Verdünnung ineinander umrechnen lassen, wurden die bei den unterschiedlichen L/S -Verhältnissen erhaltenen Konzentrationen auf die bei $L/S = 10$ L/kg gewonnenen Werte bezogen.

In Tabelle 4.11 sind Quotienten aus den bei $L/S = 0,5$ L/kg, 1 L/kg, 2 L/kg, 5 L/kg und 50 L/kg bestimmten Konzentrationen bezogen auf die bei $L/S = 10$ L/kg erhaltenen Konzentrationen dargestellt (als Quotienten $Q_{0,5/10}$ bis $Q_{50/10}$ bezeichnet).

Für die gut löslichen Komponenten (DOC, Kalium und Natrium sowie Chlorid und Kupfer im RM HMVA) ergibt sich zwischen $L/S = 1$ L/kg und $L/S = 50$ L/kg ein indirekt proportionaler Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem L/S -Verhältnis (entsprechend einem proportionalen Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem S/L -Verhältnis). Auffällig ist insbesondere die gute Übereinstimmung der Quotienten für den DOC und Kupfer im RM HMVA. Dies kann durch die Freisetzung von Kupfer durch organische Komplexe erklärt werden.

Für größere S/L -Verhältnisse, das heißt mit zunehmendem Feststoffanteil, weichen die Konzentrationen zunehmend von dem idealen linearen Zusammenhang ab.

Die zunehmende Abweichung von der Linearität zwischen der Konzentration und dem S/L -Verhältnis bei zunehmender Feststoffmasse hat mehrere Ursachen:

- **Erreichen des Löslichkeitsprodukts für bestimmte Komponenten:** Im Fall von Calcium und Sulfat bei der Elution des RM BS wird eine Löslichkeitsgrenze schon bei einem L/S -Verhältnis von 2 L/kg bzw. einem S/L von 0,5 kg/L erreicht. Eine Zunahme des Feststoffanteils führt daher zu keiner weiteren Erhöhung der Konzentration in der Lösung.
- **Wechselwirkung der gelösten Komponenten:** Die gelösten Komponenten liegen bei kleinen L/S -Verhältnissen teilweise in sehr hoher Konzentration vor. Es kann zu sekundären Ausfällungsvorgängen (Festphasenneubildungen) kommen, wodurch die Komponenten der Lösung wieder entzogen werden. Zur genauen Beschreibung müssen auf Grund der hohen Ionenstärke nicht die Konzentrationen, sondern die Aktivitäten der einzelnen Spezies berücksichtigt werden.
- **Sorption an der Feststoffmatrix:** Zwischen den gelösten Komponenten und der Festphase kann es ebenfalls zu Wechselwirkungen kommen. Im Idealfall stellt sich ein Gleichgewicht zwischen einem gelösten Anteil der jeweiligen Komponente und einem an der Feststoffmatrix sorbierten Anteil ein.

Tabelle 4.11: Quotienten aus den bei $L/S = 0,5$ L/kg, 1 L/kg, 2 L/kg, 5 L/kg und 50 L/kg erhaltenen Konzentrationen bezogen auf die bei $L/S = 10$ L/kg bestimmten Werte. Die den Idealwerten am ehesten entsprechenden Werte sind fett und unterstrichen hervorgehoben.

Material	RM BS						RM HMVA					
	$Q_{0,25/10}$	$Q_{0,5/10}$	$Q_{1/10}$	$Q_{2/10}$	$Q_{5/10}$	$Q_{50/10}$	$Q_{0,25/10}$	$Q_{0,5/10}$	$Q_{1/10}$	$Q_{2/10}$	$Q_{5/10}$	$Q_{50/10}$
Idealwert	40	20	10	5	2	0,2	40	20	10	5	2	0,2
DOC	<u>29,2</u>	<u>16,0</u>	<u>8,1</u>	<u>4,4</u>	<u>1,9</u>	<u>0,2</u>	<u>17,8</u>	<u>12,5</u>	<u>7,1</u>	<u>5,0</u>	<u>1,9</u>	<u>0,2</u>
Chlorid	14,3	9,6	5,5	3,0	1,7	0,2	<u>26,3</u>	<u>17,4</u>	<u>9,2</u>	<u>4,7</u>	<u>2,0</u>	<u>0,2</u>
Sulfat	1,5	1,5	1,5	1,3	1,4	0,3	4,1	4,0	2,9	2,1	1,4	0,5
Ca	1,4	1,7	1,8	1,6	1,3	0,3	2,4	1,6	1,4	1,2	1,0	0,7
Cr	9,9	8,0	5,9	3,7	1,9	0,2	3,9	3,7	2,7	2,3	1,7	0,4
Cu	10,2	7,6	4,8	3,4	1,5	0,3	<u>18,8</u>	<u>13,1</u>	<u>7,2</u>	<u>4,1</u>	<u>1,7</u>	<u>0,2</u>
K	<u>16,7</u>	<u>12,6</u>	<u>7,8</u>	<u>4,3</u>	<u>1,9</u>	<u>0,2</u>	<u>12,5</u>	<u>8,0</u>	<u>5,5</u>	<u>3,3</u>	<u>1,7</u>	<u>0,2</u>
Na	<u>20,0</u>	<u>14,0</u>	<u>8,3</u>	<u>4,4</u>	<u>1,9</u>	<u>0,2</u>	<u>20,6</u>	<u>12,1</u>	<u>7,8</u>	<u>4,4</u>	<u>1,9</u>	<u>0,2</u>

4.4.2 Quantifizierung der Elementmobilisierung in Abhängigkeit vom L/S -Verhältnis

Mit zunehmendem L/S -Verhältnis sinken in den Schüttelversuchen die Konzentrationen der jeweiligen Komponenten in den Eluat. Der Anteil der eluierten Masse einer Komponente i pro kg Trockenmasse E_i nach Gleichung (3.19) steigt allerdings mit zunehmendem L/S -Verhältnis an. Durch den größeren Gradienten zwischen der Konzentration einer Komponente im Feststoff und ihrer Konzentration in der wässrigen Phase kommt es bei größeren L/S -Verhältnissen zu einer stärkeren Freisetzung der jeweiligen Komponente. In den Abbildungen 4.56 bis 4.59 sind die eluierten Anteile für **Chlorid, Kalium, Chrom und Kupfer** in Abhängigkeit vom L/S -Verhältnis dargestellt.

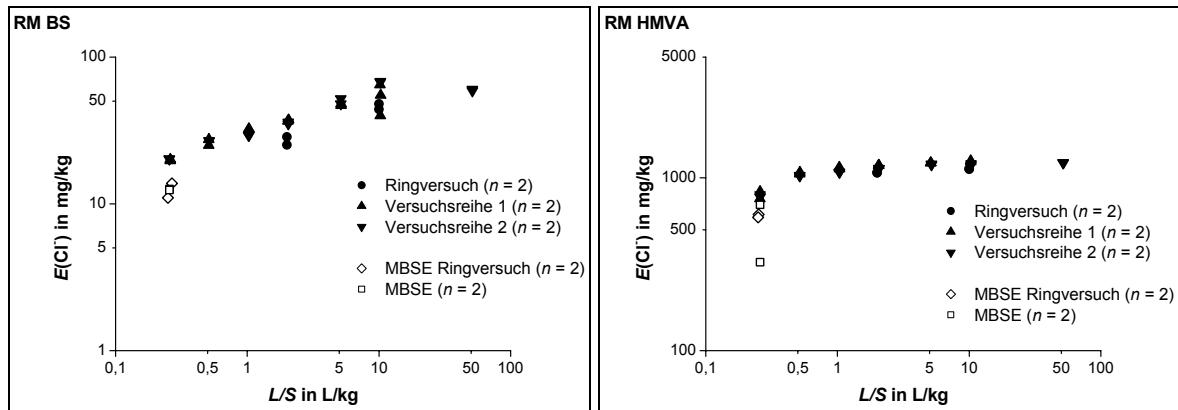


Abbildung 4.56: Eluierter Anteil von Chlorid in Abhängigkeit vom L/S -Verhältnis (RM BS und HMVA, statische Elutionsversuche).

Für Chlorid und Kupfer im RM HMVA sowie für Kalium und Cr im RM BS scheint sich der eluierte Anteil bei zunehmendem L/S -Verhältnis einem konstanten Wert anzunähern. Im nächsten Kapitel wird der verfügbare eluierbare Anteil mit Hilfe einer Modellgleichung rechnerisch bestimmt.

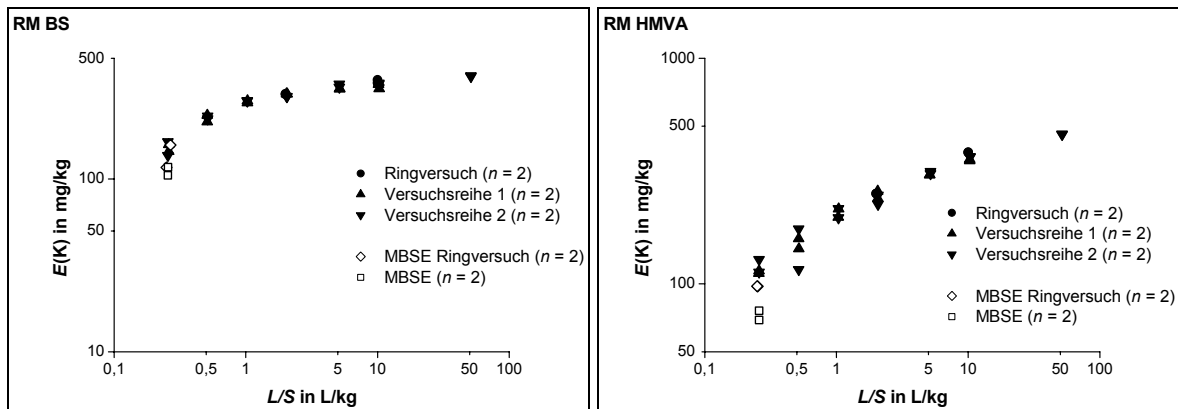


Abbildung 4.57: Eluierter Anteil von Kalium in Abhängigkeit vom L/S -Verhältnis (RM BS und HMVA, statische Elutionsversuche).

Gut erkennbar in den Abbildungen ist die in der Regel geringere Mobilisierung der jeweiligen Komponente bei den MBSE im Vergleich zu den Schüttelversuchen beim gleichen L/S -Verhältnis von 0,25 L/kg.

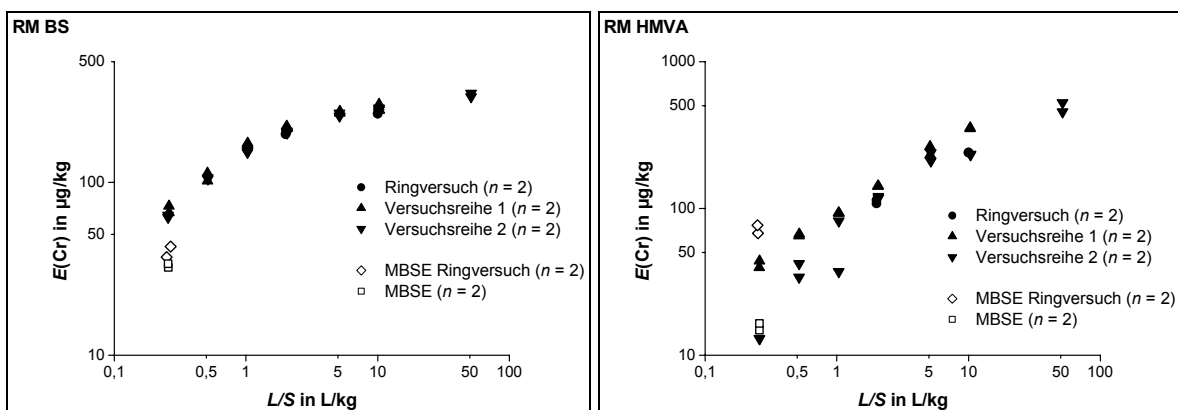


Abbildung 4.58: Eluierter Anteil von Chrom in Abhängigkeit vom L/S -Verhältnis (RM BS und HMVA, statische Elutionsversuche).

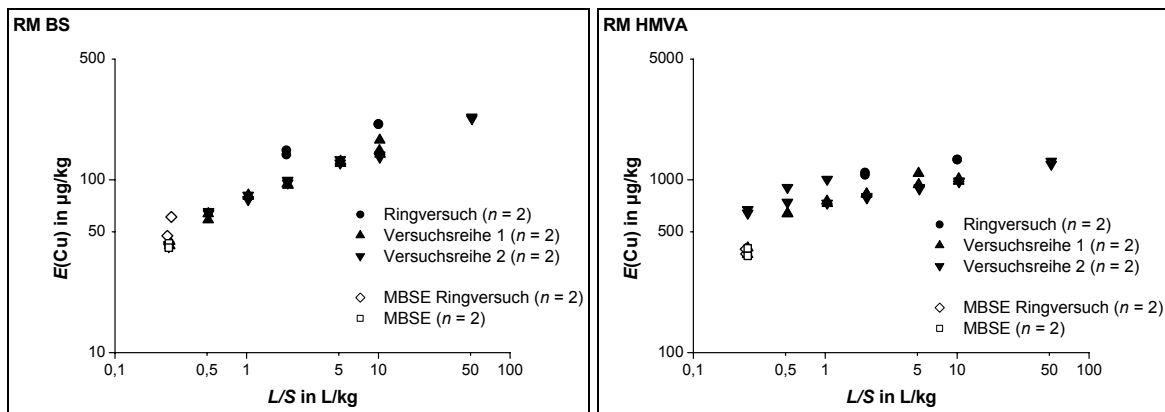


Abbildung 4.59: Eluierter Anteil von Kupfer in Abhängigkeit vom L/S -Verhältnis (RM BS und HMVA, statische Elutionsversuche).

Bezieht man die bei einem bestimmten L/S -Verhältnis eluierten Anteile einer Komponente auf deren Gesamtkonzentration im Feststoff, lassen sich wie bei den Säulenelutionsversuchen Mobilisierungsfaktoren berechnen (Tabelle 4.12). Es zeigt sich eine gute größenordnungsmäßige Übereinstimmung von den aus den statischen Elutionsversuchen und den aus den Säulenelutionsversuchen (Bezugsversuche) abgeleiteten Mobilisierungsfaktoren (siehe 4.2.2.2).

Tabelle 4.12: Mobilisierungsfaktoren für Kalium, Chrom und Kupfer (f_K , f_{Cr} , f_{Cu}) in den beiden Referenzmaterialien (in %).

Element	RM	MBSE	Schüttelversuche, L/S -Verhältnis in L/kg						
			0,25	0,5	1	2	5	10	50
Kalium	RM BS	1,0	1,3	1,9	2,3	2,6	2,8	3,0	3,3
	RM HMVA	0,63	0,86	1,1	1,5	1,8	2,3	2,7	3,4
Chrom	RM BS	0,12	0,22	0,35	0,52	0,65	0,82	0,87	1,1
	RM HMVA	0,02	0,01	0,02	0,03	0,04	0,08	0,10	0,17
Kupfer	RM BS	0,14	0,12	0,18	0,23	0,32	0,37	0,48	0,66
	RM HMVA	0,04	0,05	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11	0,13

4.4.3 Freisetzungskinetik und Gleichgewichtsbedingungen bei Schüttelversuchen

Die Kontaktzeit zwischen Lösemittel und Feststoff in den Schüttelversuchen nach DIN 38414, Teil 4 sowie gemäß MBSE beträgt 24 h. Oben wurde davon ausgegangen, dass sich zwischen der Konzentration einer Komponente i im Eluat und ihrem Gehalt im Feststoff nach 24 h ein Gleichgewicht eingestellt hat. Um zu prüfen, ob dies zutrifft oder ob sich nach längerer Kontaktzeit eine höhere Konzentration im Eluat einstellt, wurden bei den L/S -Verhältnissen 2 L/kg und 10 L/kg Schüttelversuche mit 7 Tagen (168 h) Dauer durchgeführt. Die dabei erhaltenen Konzentrationen sowie die pH-Werte und die elektrischen Leitfähigkeiten wurden mit den Werten, die nach 24 h bestimmt wurden, ins Verhältnis gesetzt ($Q_{168/24}$). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.13 dargestellt. Es zeigen sich deutliche material- und elementspezifische Unterschiede. Tendenziell kommt es nach längerer Kontaktzeit zu einer Konzentrationserhöhung, die in den meisten Fällen aber $\leq 20\%$ der Konzentration nach 24 h beträgt. Für Kupfer im RM HMVA kommt es zu deutlich verstärkten Freisetzungen bei längerer Kontaktzeit (Quotient $> 1,2$).

Die Konzentration von Chrom beim RM HMVA sinkt nach längerer Kontaktzeit allerdings signifikant. Es ist möglich, dass es bei längerer Kontaktzeit zu Reaktionen sowie zu Um- und Neubildungen der Festphase kommt, bei denen das Chrom mit in die resultierenden Festphasen eingebaut wird und daher nicht mehr in der Lösung verfügbar ist. Ferner würde eine nach Gleichung (4.2) ablaufende Reaktion mit elementarem Aluminium zu einer Verminderung der Chrom-Konzentration in der wässrigen Phase führen.

Es ist schwierig, bei den untersuchten Materialien von einem Gleichgewichtszustand ab einer bestimmten Kontaktzeit zu sprechen, da insbesondere in reaktiven Materialien wie Hausmüllverbrennungsaschen neben der Auflösung der Festphase komplexe Festphasen-Umbildungen und -Neubildungen berücksichtigt werden müssen. Ferner liegen bei den Schüttelversuchen geschlossene Systeme vor, bei denen sich durch die Limitierung von O₂ und CO₂ zeitliche Änderungen der Redox-Bedingungen ergeben, die sich auf die Auflösung und Ausfällung von Festphasen auswirken.

Tabelle 4.13: Quotienten aus den nach 168 h und nach 24 h ermittelten Konzentrationen in Schüttelversuchen bei L/S-Verhältnissen von 2 L/kg und 10 L/kg. Auffällige Abweichungen (> ± 30 % von 1) sind fett und unterstrichen hervorgehoben.

Material	RM BS		RM HMVA	
	L/S in L/kg	2	10	2
Komponente	$Q_{168/24}$			
Chlorid	1,2	0,9	1,0	1,0
Sulfat	1,1	<u>0,6</u>	<u>1,3</u>	0,9
Calcium	1,0	0,9	<u>1,3</u>	1,1
Kalium	1,1	1,2	1,1	1,1
Natrium	1,1	1,1	1,1	1,1
Chrom	1,1	1,2	<u>0,6</u>	<u>0,7</u>
Kupfer	1,1	1,0	<u>1,3</u>	<u>1,3</u>

Für die Etablierung eines praktikablen Verfahrens sind aber operationelle Festlegungen notwendig, insbesondere hinsichtlich der Kontaktzeit. Im Hinblick auf die Praktikabilität ist es allerdings sehr aufwendig, die Stofffreisetzungskinetik für die jeweils zu untersuchenden Materialien in Schüttelversuchen oder durch den MBSE mit Variation der Kontaktzeit detailliert zu untersuchen. Vorstellbar ist, dass neben der bislang vorgeschriebenen Kontaktzeit von 24 h bei beiden Untersuchungsmethoden eine weitere Kontaktzeit hinzugefügt wird, um zu prüfen, ob die Konzentrationen im Eluat deutliche Abweichungen zeigen.

In diesem Zusammenhang wird der Vorteil dynamischer Elutionstests erkennbar. Diese Tests erlauben sowohl die Erfassung der zeitlichen Änderung der Stofffreisetzung als auch die Beurteilung von Gleichgewichtszuständen, wenn sie mit Fließunterbrechungen oder Änderung der Fließgeschwindigkeit durchgeführt werden.

4.5 Mathematische Beschreibung des Freisetungsverhaltens anorganischer Komponenten

4.5.1 Schüttelversuche

Basierend auf Gleichung (3.18) wurden die in den beiden unabhängigen Messreihen gewonnenen Datensätze der Schüttelversuche beider RM ausgewertet. Nach Auftragung der Massenkonzentration über dem L/S -Verhältnis wurden für ausgewählte Komponenten der lineare Verteilungskoeffizient K_{lin} (in L/kg) und der insgesamt im Schüttelversuch mobilisierbare Massenanteil $A_{v_{mob}}$ einer Komponente (in $\mu\text{g}/\text{kg}$ bzw. in mg/kg) berechnet.

In Abbildung 4.60 ist exemplarisch die Anpassungskurve für Chlorid im RM HMVA dargestellt. Prinzipiell kann mit dem gewählten Modellansatz für die meisten Komponenten eine gute Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Massenkonzentration der Komponenten im Eluat und dem L/S -Verhältnis erzielt werden. Dies ist vor allem deshalb von großer Relevanz, weil so die bei unterschiedlichen L/S -Verhältnissen gewonnenen Massenkonzentrationen ineinander umgerechnet werden können. So können auch Massenkonzentrationen in Eluaten und Porenwässern bei kleinen L/S -Verhältnissen abgeschätzt werden, die den Bedingungen in der Realität eher entsprechen als die großen L/S -Verhältnisse, die in Schüttelversuchen im Laboratorium angewandt werden.

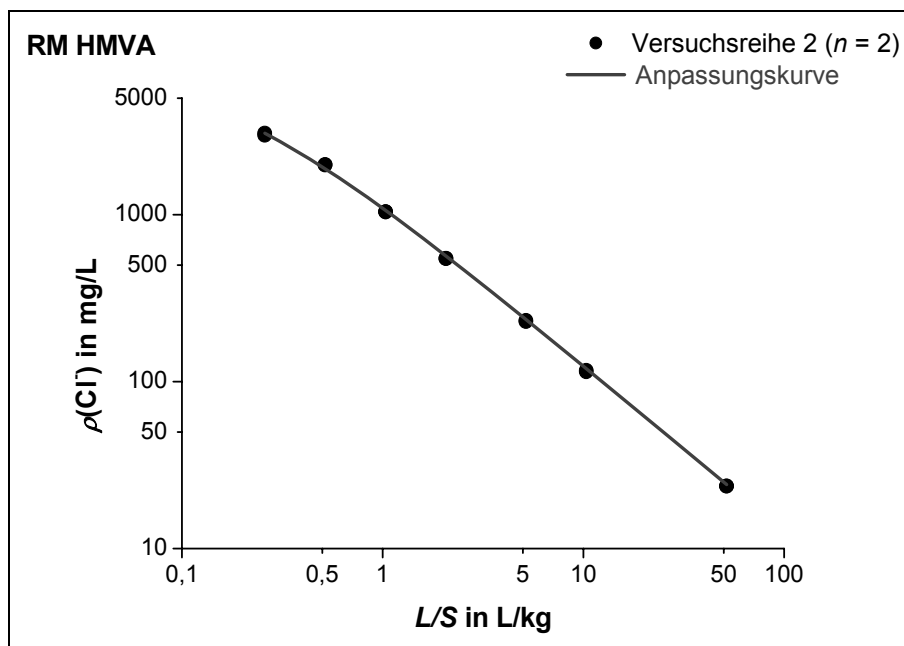


Abbildung 4.60: Anpassungskurve für die Chlorid-Freisetzung im RM HMVA.

In den Tabellen 4.14 und 4.15 sind für beide RM die Ergebnisse der Berechnungen für $A_{v_{mob}}$ und K_{lin} aufgeführt.

Die Komponenten Chlorid, Kupfer, Kalium und Natrium weisen für beide RM kleine Werte für K_{lin} auf. Dies deutet auf eine geringe Wechselwirkung mit der Festphase und eine gute Löslichkeit hin. Für Chlorid im RM HMVA ist K_{lin} mit einem Mittelwert von 0,16 L/kg am geringsten; es ergibt sich damit praktisch ein indirekt proportionaler Zusammenhang zwischen der Konzentration im Eluat und dem L/S -Verhältnis. Dies wurde auch schon bei der Diskussion der Ergebnisse der Schüttelversuche deutlich; dort konnte der indirekt

proportionale Zusammenhang zwischen der Massenkonzentration von Chlorid in den Eluaten des RM HMVA und den L/S -Verhältnissen aufgezeigt werden (Tabelle 4.11).

Tabelle 4.14: Ergebnisse der Berechnung von $A_{v_{mob}}$ und K_{lin} für ausgewählte Komponenten im RM BS.

RM BS	$A_{v_{mob}}(X)$ in mg/kg	$K_{lin}(X)$ in L/kg	Bestimmtheitsmaß R^2
Chlorid	45	0,34	0,9924
	42	0,29	0,9868
Sulfat	28.530	20,78	0,8883
	20.230	14,84	0,9705
Ca	13.760	15,09	0,696
	14.220	15,75	0,9371
Cr	0,298	0,86	0,9963
	0,287	0,90	0,9994
Cu	0,131	0,53	0,9905
	0,130	0,55	0,9942
K	374	0,37	0,9968
	379	0,38	0,9947
Na	124	0,26	0,9955
	119	0,26	0,9949

Tabelle 4.15: Ergebnisse der Berechnung von $A_{v_{mob}}$ und K_{lin} für ausgewählte Komponenten im RM HMVA.

RM HMVA	$A_{v_{mob}}(X)$ in mg/kg	$K_{lin}(X)$ in L/kg	Bestimmtheitsmaß R^2
Chlorid	1.330	0,17	0,9966
	1.260	0,15	0,9987
Sulfat	1.340	2,41	0,9414
	1.100	1,82	0,9474
Ca	671	5,34	0,6431
	2.450	26,34	0,4861
Cr	0,298	1,81	0,9294
	0,534	8,36	0,8453
Cu	1,07	0,43	0,9927
	0,928	0,10	0,9899
K	307	0,47	0,9919
	288	0,41	0,9689
Na	1.003	0,26	0,9961
	946	0,19	0,9815

Für Chrom wurden unterschiedliche Ergebnisse für beide RM gefunden. So ist K_{lin} im RM HMVA deutlich größer als im RM BS. Grund kann die Reaktion des Chroms mit Festphasenbestandteilen (Einbau in CASH-Phasen, Reduktion durch elementares Aluminium) sein.

Auch für Calcium und Sulfat ergaben sich für beide Materialien deutliche Abweichungen. Die großen Werte von K_{lin} für Calcium und Sulfat im RM BS sind auf die löslichkeitslimitierte Freisetzung dieser Komponenten aus den Gips-haltigen Phasen des RM BS zurückzuführen.

Nach Gleichung (3.19) wurden die bei den jeweiligen L/S -Verhältnissen tatsächlichen eluierten Massenanteile E_i für die ausgewählten Komponenten berechnet und mit den berechneten mobilisierbaren Massenanteilen $Av_{mob,i}$ verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.16 aufgeführt.

Tabelle 4.16: Vergleich der berechneten mobilisierbaren Massenanteile $Av_{mob,i}$ und der mobilisierten Massenanteile E_i verschiedener Komponenten in Abhängigkeit vom L/S -Verhältnis (Mittelwerte, Angaben in mg/kg).

Element	RM	Av_{mob} (Mittelwert)	Schüttelversuche, L/S -Verhältnis in L/kg						
			0,25	0,5	1	2	5	10	50
Chlorid	BS	44	20	27	31	33	49	55	60
	HMVA	1.290	790	1.047	1.109	1.127	1.208	1.189	1.224
Sulfat	BS	24.380	330	678	1.311	2.351	6.191	8.824	12.323
	HMVA	1.220	133	266	381	534	917	1.296	3.003
Ca	BS	13.990	186	466	1.010	1.758	3.685	5.420	9.465
	HMVA	1.560	40	55	91	159	343	652	2.335
Cr	BS	0,293	0,067	0,107	0,159	0,198	0,251	0,265	0,321
	HMVA	0,416	0,027	0,052	0,076	0,124	0,236	0,275	0,490
Cu	BS	0,131	0,042	0,063	0,080	0,112	0,127	0,165	0,228
	HMVA	0,999	0,522	0,731	0,807	0,902	0,955	1,096	1,257
K	BS	377	151	226	282	307	340	357	394
	HMVA	298	117	148	206	245	308	367	460
Na	BS	121	60	83	99	104	113	118	117
	HMVA	975	542	638	827	917	998	1.039	1.126

Es lässt sich erkennen, dass die berechneten mobilisierbaren Massenanteile Av_{mob} der meisten Komponenten kleiner sind als die experimentell ermittelten eluierten Massenanteile E bei einem L/S -Verhältnis von 50 L/kg. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in die Berechnungen die Konzentrations-Werte eingehen, die bei kleinen L/S -Verhältnissen bestimmt wurden. Bei kleinen L/S -Verhältnissen liegen hohe Massenkonzentrationen für die meisten Komponenten vor, die teilweise ihrer Sättigungskonzentration entsprechen. Damit ist die weitere Stofffreisetzung aus dem Feststoff unterdrückt. Der ermittelte Wert für $Av_{mob,i}$ stellt somit jeweils einen durchschnittlichen Wert für die Verfügbarkeit einer Komponente i dar.

Es liegt die Vermutung nahe, dass das Modell durch die Nichtberücksichtigungen maximaler Löslichkeiten, des Einflusses der Ionenstärke auf die Aktivität der gelösten Komponenten sowie nicht-linearer Sorptionsprozesse dazu führt, dass die berechneten $Av_{mob,i}$ der meisten Komponenten kleiner sind als die experimentell ermittelten eluierten Massenanteile E_i . Eine detaillierte Untersuchung der Datensätze für die beiden RM unter Berücksichtigung der Ionenstärke und nicht-linearer Adsorptionsprozesse [318, 319] ergab für die mobilisierbaren Anteile $Av_{mob,i}$ allerdings größenordnungsmäßig gute Übereinstimmung mit den mit dem

vereinfachten Ansatz ermittelten Werten. Lediglich für Kupfer in beiden RM wurden durch den nicht-linearen Ansatz signifikant höhere Werte für $Av_{\text{mob},i}$ berechnet als durch den linearen Ansatz (RM BS: Faktor 4 bis 5, RM HMVA: Faktor 2) [319], was an der Wechselwirkung von Kupfer mit der gelösten organischen Substanz und dadurch verursachte deutlich nicht-lineare Adsorptionsprozessen erklärt werden kann.

Trotz der Einfachheit und der erkennbaren Grenzen des Ansatzes ermöglicht er also für die meisten Komponenten eine gute Beschreibung des funktionalen Zusammenhangs zwischen der Massenkonzentration und dem L/S -Verhältnis in Eluaten von Schüttelversuchen. Damit können – mit den aufgezeigten Einschränkungen – aus Massenkonzentrationen, die beim Einsatz großer L/S -Verhältnisse im Labor bestimmt wurden, Abschätzungen von Massenkonzentrationen in Porenlösungen bei kleinen L/S -Verhältnissen unter Feldbedingungen abgeschätzt werden.

4.5.2 Säulenelutionsversuche

Die bei den Säulenelutionsversuchen gewonnenen Daten für den Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit vom L_{ku}/S -Verhältnis wurden mit Hilfe von Gleichung (3.16) (3.7.1.2) angepasst. Es sollte geprüft werden, ob die entwickelte Modellgleichung geeignet ist, um die zeitliche Änderung der Konzentration einzelner Komponenten im Säulenauslauf zuverlässig zu beschreiben. Die erzielten Ergebnisse sollten ferner zu einem besseren Verständnis der bei der dynamischen Elution ablaufenden Prozesse beitragen. Im Folgenden sind die bei der Anpassung ermittelten Parameter aufgeführt (3.7.1.2): E_1 und E_2 sind die durch Löse- und Desorptionsprozesse eluierten Massenanteile in $\mu\text{g}/\text{kg}$, k^*_1 und k^*_2 die entsprechenden auf das L_{ku}/S -Verhältnis bezogenen Geschwindigkeitskonstanten in kg/L ; E'^*_D ist ein Koeffizient zur Berechnung des auf das L_{ku}/S -Verhältnis bezogenen durch Diffusion freisetzbaren Massenanteils in $\mu\text{g}/(\text{kg}^{0,5} \cdot \text{L}^{0,5})$

In den Abbildungen 4.61 und 4.62 sind exemplarisch die Anpassungskurven für die Freisetzung von Kupfer aus den RM BS und HMVA bei jeweils einem der drei Bezugsversuche dargestellt ($v_f \approx 1 \text{ m/d}$).

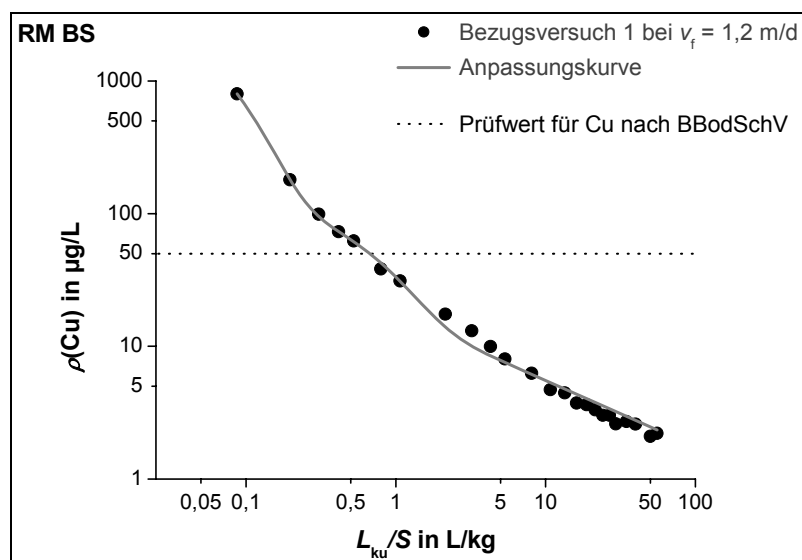


Abbildung 4.61: Modellhafte Beschreibung der Freisetzung von Kupfer aus dem RM BS (Bezugsversuch 1 bei $v_f \approx 1 \text{ m/d}$).

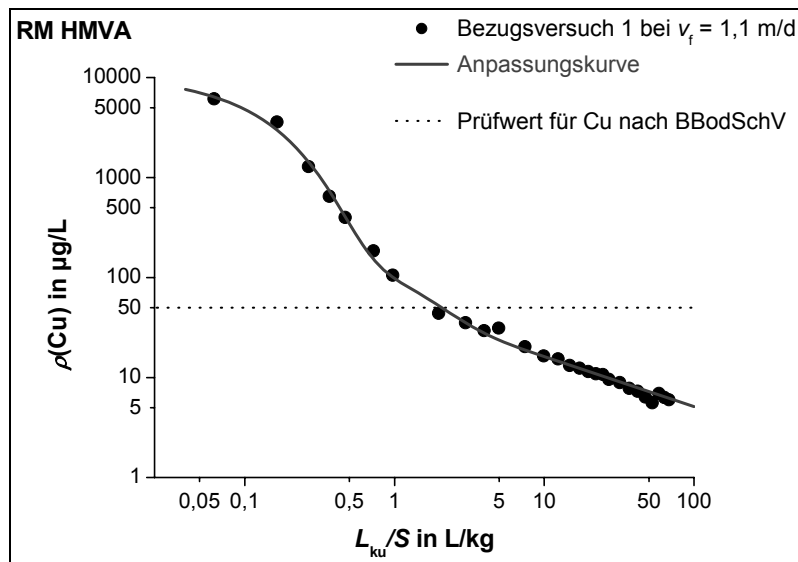


Abbildung 4.62: Modellhafte Beschreibung der Freisetzung von Kupfer aus den RM HMVA (Bezugsversuch 1 bei $v_f \approx 1$ m/d).

Die Modellgleichung erlaubt eine sehr gute Beschreibung des Konzentrationsverlaufs in Abhängigkeit vom L_{ku}/S -Verhältnis und eine Abschätzung der durch die einzelnen Prozesse freigesetzten Massenanteile. In Abbildung 4.63 sind für die Freisetzung von Kupfer aus dem RM HMVA die Konzentrationsanteile aus den einzelnen in der Modellgleichung berücksichtigten Teilprozessen eingezeichnet. Die Gesamtkonzentration im Eluat ergibt sich nach dem gewählten Ansatz als Summe der resultierenden Einzelkonzentrationen aus den einzelnen Prozessen (unterschiedlich schnelle Lösungsprozesse und Desorption sowie Diffusion aus dem Feststoff).

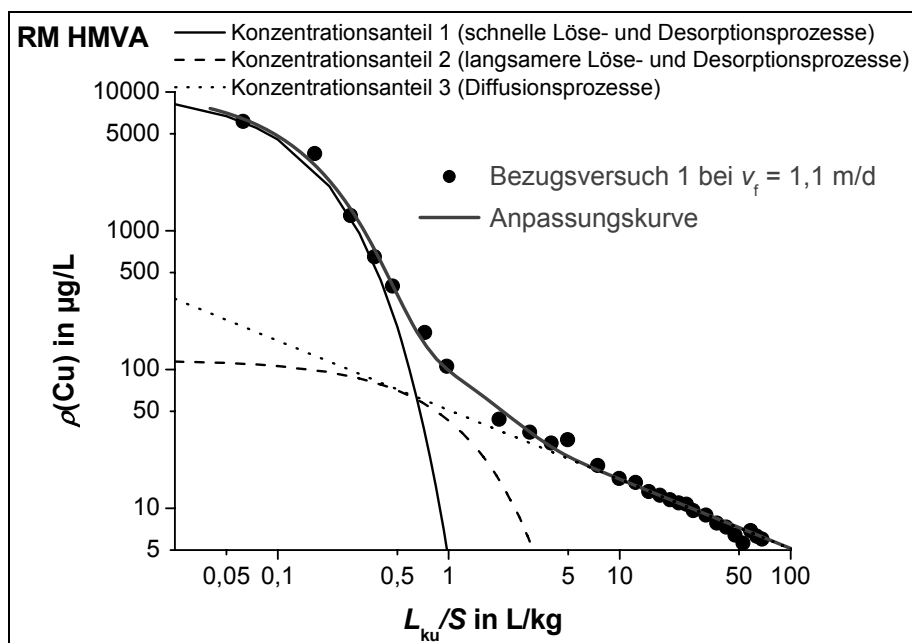


Abbildung 4.63: Konzentrationsanteile aus den einzelnen in der Modellbeschreibung berücksichtigten Prozesse bei der Freisetzung von Kupfer aus dem RM HMVA (Bezugsversuch 1 bei $v_f = 1,1$ m/d).

In den Tabellen 4.17 bis 4.19 sind die durch die Anpassungen der Daten aus verschiedenen Elutionsversuchen ermittelten Parameter für Chrom, Kupfer sowie Kalium für beide RM

aufgeführt. Für alle Komponenten wurde eine sehr gute Anpassung der Daten mit der Modellfunktion erzielt.

Tabelle 4.17: Ergebnisse der Anpassung von Daten aus Säulenelutionsversuchen für Chrom (Erläuterungen im Text). Wenn nicht anders vermerkt, beträgt die Versuchstemperatur 20 °C.

Versuch	E_1 in µg/kg	k^*_1 in kg/L	E_2 in µg/kg	k^*_2 in kg/L	E'^*_D in µg/(kg ^{0,5} · L ^{0,5})	Bestimmtheitsmaß R^2
RM BS						
Bezugsversuch $v_f = 1,2$ m/d	62 ± 2	10,61 ± 1,32	116 ± 6	0,67 ± 0,09	69 ± 3	0,9939 ± 0,0026
$v_f = 2,4$ m/d	54 ± 10	10,62 ± 2,84	100 ± 4	0,57 ± 0,09	61 ± 2	0,9960 ± 0,0014
$v_f = 11,2$ m/d	36	18,72	29	2,23	47	0,9989
$v_f = 0,11$ m/d	19 ± 1	3,61 ± 0,11	223 ± 17	0,54 ± 0,02	99 ± 10	0,9984 ± 0,0007
$v_f = 1,1$ m/d, $T = 5$ °C	58 ± 6	6,43 ± 1,30	78 ± 24	0,34 ± 0,08	60 ± 2	0,9944 ± 0,0022
RM HMVA						
Bezugsversuch $v_f = 1,1$ m/d	64 ± 12	2,52 ± 0,21	-	-	75 ± 0	0,9866 ± 0,0146
$v_f = 2,2$ m/d	66 ± 3	4,60 ± 0,18	-	-	79 ± 1	0,9934 ± 0,0046
$v_f = 10,8$ m/d	56	7,88	-	-	73	0,9970
$v_f = 0,12$ m/d	157 ± 6	1,60 ± 0,16	-	-	114 ± 5	0,9926 ± 0,0017
$v_f = 1,1$ m/d, $T = 5$ °C	56 ± 5	1,41 ± 0,23	-	-	87 ± 2	0,9951 ± 0,0024

Die Ergebnisse erlauben ein tieferes Verständnis der bei der dynamischen Elution relevanten Prozesse. Für alle Komponenten wird zu Elutionsbeginn der Großteil der eluierten Masse freigesetzt. Dies ist auf die schnelle Lösung einzelner Feststoffphasen, schnelle Desorptionsprozesse sowie eine gute Mobilisierbarkeit der Komponenten zurückzuführen. Insbesondere bei der Freisetzung von Kupfer aus dem RM HMVA fällt auf, dass dort nahezu der gesamte eluierte Anteil sehr schnell freigesetzt wird. Die Freisetzung von Kupfer ist wahrscheinlich auf die gute Mobilisierbarkeit von organischen Kupfer-Komplexen zurückzuführen [122].

Neben der schnellen Freisetzung der Komponenten spielen auch die allmähliche Auflösung der Festphase (ausgedrückt durch kleinere Werte für k^*_2 im Vergleich zu k^*_1) sowie Diffusionsprozesse eine wichtige Rolle. Insbesondere die Werte für E'^*_D nehmen mit steigender Kontaktzeit zwischen Eluent und Festphase für alle Komponenten zu. Daneben zeigt sich auch ein leichter Einfluss der Temperatur auf E'^*_D , der – außer für Chrom und Kalium im RM HMVA – mit abnehmender Temperatur sinkt.

Im Fall der Beschreibung der Freisetzung von Chrom aus dem RM HMVA ergab die Modellbeschreibung keine unterschiedlichen Werte für k^*_1 und k^*_2 . Es liegt die Vermutung nahe, dass hier zunächst Chrom als Cr(VI) freigesetzt wird, das sich an der Festphasenoberfläche bei der thermischen Behandlung des Materials unter oxidierenden Bedingungen aus Cr(III) gebildet hat [139, 140]. Nach der Auswaschung dieses Pools erfolgt die weitere Freisetzung durch Nachlieferung aus der Festphase über Diffusionsprozesse.

Tabelle 4.18: Ergebnisse der Anpassung von Daten aus Säulenelutionsversuchen für Kupfer (Erläuterungen im Text). Wenn nicht anders vermerkt, beträgt die Versuchstemperatur 20 °C.

Versuch	E_1 in µg/kg	k^*_1 in kg/L	E_2 in µg/kg	k^*_2 in kg/L	E^*_D in µg/(kg ^{0,5} · L ^{0,5})	Bestimmtheitsmaß R^2
RM BS						
Bezugsversuch $v_f = 1,2$ m/d	175 ± 14	18,98 ± 1,45	54 ± 1	1,64 ± 0,26	34 ± 1	0,9970 ± 0,0005
$v_f = 2,4$ m/d	152 ± 41	18,35 ± 4,45	51 ± 4	1,20 ± 0,35	35 ± 1	0,9980 ± 0,0007
$v_f = 11,2$ m/d	102	24,56	72	0,91	29	0,9984
$v_f = 0,11$ m/d	50 ± 8	20,45 ± 10,01	43 ± 4	2,82 ± 1,76	63 ± 6	0,9961 ± 0,0003
$v_f = 1,1$ m/d, $T = 5$ °C	143 ± 14	17,42 ± 2,88	58 ± 13	2,35 ± 1,51	29 ± 3	0,9952 ± 0,0013
RM HMVA						
Bezugsversuch $v_f = 1,1$ m/d	1.273 ± 6	8,31 ± 0,69	130 ± 34	1,50 ± 0,67	105 ± 3	0,9906 ± 0,0053
$v_f = 2,2$ m/d	1.170 ± 53	7,73 ± 0,41	155 ± 18	0,96 ± 0,08	110 ± 4	0,9961 ± 0,0026
$v_f = 10,8$ m/d	696	14,29	273	1,97	89	0,9810
$v_f = 0,12$ m/d	309 ± 44	15,08 ± 4,19	735 ± 18	1,86 ± 0,37	230 ± 14	0,9975 ± 0,0017
$v_f = 1,1$ m/d, $T = 5$ °C	926 ± 28	7,94 ± 0,58	203 ± 22	0,91 ± 0,04	90 ± 6	0,9983 ± 0,0012

Tabelle 4.19: Ergebnisse der Anpassung von Daten aus Säulenelutionsversuchen für Kalium (Erläuterungen im Text). Wenn nicht anders vermerkt, beträgt die Versuchstemperatur 20 °C.

Versuch	E_1 in mg/kg	k^*_1 in kg/L	E_2 in mg/kg	k^*_2 in kg/L	E^*_D in mg/(kg ^{0,5} · L ^{0,5})	Bestimmtheitsmaß R^2
RM BS						
Bezugsversuch $v_f = 1,2$ m/d	306 ± 5	9,00 ± 0,51	143 ± 2	1,08 ± 0,06	22 ± 1	0,9970 ± 0,0003
$v_f = 2,4$ m/d	308 ± 29	8,43 ± 1,49	147 ± 5	0,90 ± 0,14	22 ± 1	0,9960 ± 0,0010
$v_f = 11,2$ m/d	210	9,93	166	0,62	17	0,9903
$v_f = 0,11$ m/d	251 ± 2	4,93 ± 0,07	142 ± 2	1,08 ± 0,04	48 ± 0	0,9984 ± 0,0005
$v_f = 1,1$ m/d, $T = 5$ °C	264 ± 14	7,87 ± 0,49	119 ± 8	0,75 ± 0,09	19 ± 1	0,9966 ± 0,0019
RM HMVA						
Bezugsversuch $v_f = 1,1$ m/d	289 ± 16	21,03 ± 2,03	247 ± 18	0,47 ± 0,01	33 ± 6	0,9978 ± 0,0009
$v_f = 2,2$ m/d	295 ± 49	19,33 ± 1,10	234 ± 32	0,60 ± 0,05	43 ± 5	0,9939 ± 0,0030
$v_f = 10,8$ m/d	340	32,28	135	0,92	44	0,9863
$v_f = 0,12$ m/d	79 ± 22	33,32 ± 16,74	89 ± 7	4,02 ± 0,56	134 ± 0	0,9986 ± 0,0005
$v_f = 1,1$ m/d, $T = 5$ °C	312 ± 91	22,94 ± 5,06	135 ± 17	0,30 ± 0,02	54 ± 5	0,9953 ± 0,0010

Die hier vorgestellte Funktion hat sich – trotz ihrer Einfachheit und der komplexen Matrix der Feststoffe – als äußerst leistungsstark erwiesen, um die Freisetzung von Chrom, Kupfer und Kalium aus den beiden RM zu beschreiben. Dies schließt eine große Lücke, die bislang bei der prozessorientierten mathematischen Beschreibung von Daten aus Säulenelutionsversuchen

bestand. Die Funktion kann zur Formulierung der zeitlich variablen Eingangskonzentration bei einer anschließenden Transportmodellierung verwendet werden.

Die Freisetzung von Calcium, Aluminium und Silicium aus den beiden RM ist komplexer und hängt von zahlreichen Sekundärreaktionen wie etwa Festphasenneubildungen ab. Sie kann daher mit diesem Ansatz nicht beschrieben werden.

4.6 Vergleich von dynamischen und statischen Elutionsversuchen

4.6.1 Freigesetzte Massenanteile

In Tabelle 4.20 sind die experimentell bestimmten eluierten Massenanteile E_i aus statischen Elutionsversuchen (MBSE, Schüttelversuche) sowie aus den Säulenelutionsversuchen (Versuche bei $v_f = 1$ m/d bzw. 0,1 m/d) aufgeführt.

Tabelle 4.20: Vergleich der experimentell bestimmten eluierten Massenanteile E_i von Chrom, Kupfer und Kalium aus statischen und dynamischen Elutionsversuchen (jeweils Mittelwerte). Angaben für Chrom und Kupfer in $\mu\text{g/kg}$, für Kalium in mg/kg . Auffälligkeiten sind fett und unterstrichen hervorgehoben.

Element	Material	Statische Elutionsversuche, L/S -Verhältnis in L/kg							
		MBSE	Schüttelversuche						
		0,25	0,25	0,5	1	2	5	10	50
Cr	BS	36	67	107	159	198	251	265	<u>321</u>
	HMVA	44	27	52	76	124	236	275	490
Cu	BS	48	42	63	80	112	127	165	228
	HMVA	383	522	731	807	902	955	1.096	1.257
K	BS	124	151	226	282	307	340	357	394
	HMVA	85	117	148	206	245	308	367	460
Element	Material	Versuch	Säulenelutionsversuche, L_{ku}/S -Verhältnis in L/kg						
			0,25	0,5	1	2	5	10	50
Cr	BS	$v_f = 1,2$ m/d	64	90	132	186	274	363	<u>611</u>
		$v_f = 0,11$ m/d	69	120	188	284	422	-	-
	HMVA	$v_f = 1,1$ m/d	50	74	108	152	215	247	581
		$v_f = 0,12$ m/d	85	142	205	286	382	-	-
Cu	BS	$v_f = 1,2$ m/d	71	87	107	132	168	203	318
		$v_f = 0,11$ m/d	64	87	109	142	192	-	-
	HMVA	$v_f = 1,1$ m/d	744	827	948	1.013	1.111	1.213	1.648
		$v_f = 0,12$ m/d	490	713	923	1.1134	1.337	-	-
K	BS	$v_f = 1,2$ m/d	176	214	255	267	334	364	438
		$v_f = 0,11$ m/d	193	273	332	388	440	-	-
	HMVA	$v_f = 1,1$ m/d	125	156	202	273	371	428	554
		$v_f = 0,12$ m/d	114	159	205	266	371	-	-

Die eluierten Massenanteile in den Eluaten der statischen und der dynamischen Elutions-

verfahren, die sich bei einem bestimmten L/S - bzw. L_{ku}/S -Verhältnis ergeben, stimmen miteinander größenordnungsmäßig gut überein.

Die eluierten Massenanteile nach dem Kontakt einer bestimmten Feststoffmenge mit einer bestimmten Menge an Lösemittel L bzw. L_{ku} sind für die Komponenten Chrom, Kupfer und Kalium bei den Säulenelutionsversuchen größer als bei den Schüttelversuchen und bei diesen größer als beim MBSE.

Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass beim dynamischen Elutionsversuch ständig neuer Eluent nachgeliefert wird, wodurch der Konzentrationsunterschied zwischen der Konzentration einer Komponente an der Festphasenoberfläche und ihrer Konzentration im Eluat aufrecht erhalten wird. Dies führt im Vergleich zu den statischen Elutionsverfahren zu einer verstärkten Stofffreisetzung aus dem Feststoff. Bei den statischen Elutionsverfahren ergeben sich auf Grund der weniger intensiven Durchmischung von Eluent und Festphase beim MBSE im Vergleich zum Schüttelversuch beim selben L/S -Verhältnis in der Regel geringere eluierte Massenanteile.

Besonders deutlich wird der Unterschied zwischen den Ergebnissen aus den dynamischen und den statischen Elutionsversuchen bei der Freisetzung von Chrom aus dem RM BS. Während beim Schüttelversuch bei einem L/S -Verhältnis von 50 L/kg 321 $\mu\text{g}/\text{kg}$ an Chrom eluiert wurden, sind beim Säulenversuch mit einer Filtergeschwindigkeit von $v_f = 1,2$ m/d bei einem L_{ku}/S -Verhältnis von 50 L/kg 611 $\mu\text{g}/\text{kg}$ an Chrom freigesetzt worden, also fast die doppelte Menge.

Die erzielten Ergebnisse verdeutlichen, dass zwischen den Daten aus statischen und dynamischen Elutionsversuchen keine einfache Umrechnung möglich ist.

4.6.2 Massenkonzentrationen in den Eluaten

Häufig werden die Massenkonzentrationen aus dynamischen und statischen Elutionsversuchen miteinander verglichen, die sich im Eluat nach dem Kontakt eines bestimmten Lösemittelvolumens L_{ku} oder L mit der Festphase ergeben. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass bei statischen Elutionsversuchen das gesamte Lösemittelvolumen in permanentem Kontakt mit dem Feststoff steht, ohne dass das Lösemittel ausgetauscht wird. Bei dynamischen Elutionsversuchen hingegen erfolgt ein ständiger Austausch des Lösemittels, wodurch es auch zu einem Austrag der freigesetzten Komponenten kommt. Nach dem Austausch eines bestimmten Lösemittelvolumens L_{ku} liegen die sich ergebenden Momentankonzentrationen im Säulenauslauf in der Regel unter den Konzentrationen, die sich beim statischen Elutionsversuch nach dem Kontakt mit demselben Lösemittelvolumen L ergeben (Tabelle 4.21).

Ein sinnvoller Vergleich der Konzentrationen, die sich bei den unterschiedlichen Elutionsverfahren nach dem Kontakt der Festphase mit einem bestimmten Lösemittelvolumen L_{ku} oder L ergeben, ist nur unter Berücksichtigung einer Massenbilanz möglich. Für den dynamischen Elutionsversuch ist daher die gesamte bis zu einem bestimmten L_{ku}/S -Verhältnis eluierte Masse $m_{el,i,ges}$ zu berücksichtigen. Wird diese Masse auf das bis zu diesem Zeitpunkt eluierte Lösemittelvolumen L_{ku} bezogen, entspricht dies einer kumulativen Konzentration in einer Sammelprobe $\rho_{ku,i}(L_{ku}/S)$, die bis zu diesem L_{ku}/S -Verhältnis genommen wurde (Gleichung (4.3)).

$$\rho_{ku,i}(L_{ku}/S) = \frac{m_{el,i,ges}(L_{ku}/S)}{L_{ku}} = \frac{E_{i,ges}(L_{ku}/S)}{L_{ku}/S} \quad (4.3)$$

Tabelle 4.21: Vergleich der experimentell bestimmten Massenkonzentrationen ρ_i von Chrom, Kupfer und Kalium aus statischen und dynamischen Elutionsversuchen (jeweils Mittelwerte). Für die dynamischen Elutionsversuche sind ferner die kumulativen Massenkonzentrationen $\rho_{ku,i}$ aufgeführt. Angaben für Chrom und Kupfer in $\mu\text{g/L}$, für Kalium in mg/L .

Element	Material	Statische Elutionsversuche, L/S-Verhältnis in L/kg							
		MBSE	Schüttelversuche						
		0,25	0,25	0,5	1	2	5	10	50
Cr	BS	141	259	208	155	97	49	26	6
	HMVA	174	107	102	75	61	47	27	10
Cu	BS	186	166	124	79	56	25	16	5
	HMVA	1.505	2.019	1.413	779	442	186	108	24
K	BS	480	585	441	274	151	66	35	8
	HMVA	334	451	287	199	120	60	36	9
Tatsächliche Massenkonzentrationen			Säulenelutionsversuche, L_{ku}/S-Verhältnis in L/kg						
Element	Material	Versuch	0,25	0,5	1	2	5	10	50
Cr	BS	$v_f = 1,2 \text{ m/d}$	176	107	64	40	20	12	4
		$v_f = 0,11 \text{ m/d}$	230	173	123	75	31	-	-
	HMVA	$v_f = 1,1 \text{ m/d}$	170	92	55	30	16	11	5
		$v_f = 0,12 \text{ m/d}$	280	180	108	56	20	-	-
Cu	BS	$v_f = 1,2 \text{ m/d}$	130	59	32	18	9	5	2
		$v_f = 0,11 \text{ m/d}$	135	68	40	27	12	-	-
	HMVA	$v_f = 1,1 \text{ m/d}$	1.560	365	105	45	28	16	7
		$v_f = 0,12 \text{ m/d}$	1.290	664	330	129	47	-	-
K	BS	$v_f = 1,2 \text{ m/d}$	387	142	55	25	8	4	1
		$v_f = 0,11 \text{ m/d}$	503	237	84	33	11	-	-
	HMVA	$v_f = 1,1 \text{ m/d}$	190	114	80	56	18	7	1
		$v_f = 0,12 \text{ m/d}$	262	132	77	50	26	-	-
Kumulative Massenkonzentrationen			Säulenelutionsversuche, L_{ku}/S-Verhältnis in L/kg						
Element	Material	Versuch	0,25	0,5	1	2	5	10	50
Cr	BS	$v_f = 1,2 \text{ m/d}$	255	181	132	93	55	36	12
		$v_f = 0,11 \text{ m/d}$	276	239	188	142	84	-	-
	HMVA	$v_f = 1,1 \text{ m/d}$	199	147	108	76	43	25	12
		$v_f = 0,12 \text{ m/d}$	338	284	205	143	76	-	-
Cu	BS	$v_f = 1,2 \text{ m/d}$	284	174	107	66	34	20	6
		$v_f = 0,11 \text{ m/d}$	254	173	109	71	38	-	-
	HMVA	$v_f = 1,1 \text{ m/d}$	2.977	1.655	948	506	222	121	33
		$v_f = 0,12 \text{ m/d}$	1.958	1.426	923	567	267	-	-
K	BS	$v_f = 1,2 \text{ m/d}$	705	427	255	134	67	36	9
		$v_f = 0,11 \text{ m/d}$	770	545	332	194	88	-	-
	HMVA	$v_f = 1,1 \text{ m/d}$	501	311	202	137	74	43	11
		$v_f = 0,12 \text{ m/d}$	454	318	205	133	74	-	-

Tabelle 4.21 zeigt den Vergleich der Massenkonzentrationen in den Eluaten der statischen Elutionsversuche und der Massenkonzentrationen (Auslaufkonzentrationen sowie kumulative Konzentrationen) der dynamischen Elutionsversuche (Bezugsversuche bei $v_f \approx 1$ m/d und Versuche bei $v_f \approx 0,1$ m/d).

Da die bis zu einem bestimmten L_{ku}/S - und bei einem bestimmten L/S -Verhältnis eluierten Massenanteile proportional zur kumulativen Massenkonzentration bzw. zur Massenkonzentration sind, ergeben sich analog zur Argumentation bei der Diskussion der freigesetzten Massenanteile E_i im vorherigen Abschnitt (4.6.1) zum einen für den MBSE beim gleichen L/S -Verhältnis geringere Konzentrationen als beim Schüttelversuch. Zum anderen sind die kumulativen Konzentrationen im Säulenelutionsversuch beim entsprechenden L_{ku}/S -Verhältnis größer als beim Schüttelversuch.

Ferner sind die kumulativen Konzentrationen aus dem Säulenversuch und die Konzentrationen im Schüttelversuch bei den jeweiligen gleichen L_{ku}/S - bzw. L/S -Verhältnissen ähnlich, eine systematische Übertragung der Werte ineinander kann auch hier nicht erfolgen.

Die Ausführungen zeigen insbesondere, dass neben der Methodenwahl (dynamischer oder statischer Elutionsversuch) auch die Frage, welche Konzentration (Momentankonzentration oder kumulative Konzentration) zur Beurteilung letztendlich verwendet wird, eine große Rolle spielt. Auf Grund der experimentellen Befunde empfiehlt sich die Verwendung des dynamischen Elutionsverfahrens und der Konzentration im Säulenauslauf, um die unter natürlichen Bedingungen beobachteten Konzentrationsverläufe im Porenwasser abzuschätzen. Zur Untersuchung von maximalen Mobilisierbarkeiten bei definierten Kontaktzeiten und mit unterschiedlichen Lösemitteln ist der dynamische Säulenelutionsversuch derart einzusetzen, dass entweder eine Sammelprobe bis zu einem großen L_{ku}/S -Verhältnis aufgefangen wird oder dass diese basierend auf Stichproben und Massenbilanzen (vorliegende Beispiele) berechnet werden.

4.6.3 Praxisbezogener Vergleich von dynamischen und statischen Elutionsversuchen und Empfehlungen für den Einsatz von Elutionsverfahren

Säulenelutionsversuche im Laboratoriumsmaßstab bilden das zeitliche Stofffreisetzungverhalten aus Abfallmaterialien ab, wie es in (naturnahen) Großlysimetern im Geländemaßstab beobachtet wird. Säulenelutionsverfahren erlauben damit mit einem vertretbaren finanziellen und experimentellen Aufwand eine realitätsnähere Abschätzung der Stofffreisetzungskinetik anorganischer Stoffe aus Abfallmaterialien als dies mit statischen Elutionsversuchen möglich ist. Insbesondere erlauben Säulenelutionsversuche, die unter natürlichen Bedingungen herrschenden Milieuparameter (Lagerungsdichte, pH-Wert, Redoxpotenzial, Ionenstärke, Gehalt an organischer Substanz, Filtergeschwindigkeit des Wassers) gezielt und wirklichkeitsnah zu simulieren. Säulenelutionsversuche eignen sich also für den praktischen Vollzug einer Sickerwasserprognose, da mit ihnen der zeitabhängige Verlauf der Stofffreisetzung reproduzierbar quantifiziert werden kann. Sie erfüllen damit die Grundvoraussetzungen für eine justiziable und belastbare Bestimmung der Stofffreisetzung aus Lockermaterialien.

Die durch den Säulenelutionsversuch erfassbare Stofffreisetzungskinetik kann als Eingangsgröße für eine anschließende Transportmodellierung dienen. Im Hinblick auf öko-

toxikologische Wirkungen ist insbesondere die Abschätzung der sich im Porenwasser ergebenden Massenkonzentrationen einzelner Komponenten von großer Relevanz.

Die weiteren Vorzüge dieses Verfahrens liegen in seiner einfachen Handhabbarkeit und den reproduzierbaren Ergebnissen. Tabelle 4.22 zeigt einen Vergleich zwischen Säulenelutions- und Schüttelversuch, bei dem vor allem Aspekte der praktischen Durchführung berücksichtigt werden.

Tabelle 4.22: Praxisbezogener Vergleich von Säulenelutions- und Schüttelversuchen.

Parameter	Säulenelutionsversuch (Bemerkungen)	Schüttelversuch (Bemerkungen)
Versuchsdauer	variabel, wenige h bis einige Wochen (abhängig von Kontaktzeit, Filtergeschwindigkeit und Probenvolumen, Freisetzungskinetik erfassbar)	24 h (nach Definition)
Befüllung des Reaktionsgefäßes	Einbau des Materials, Wiegen der Säule (Zeitbedarf/Probe: 15 bis 30 Minuten)	Einwiegen des Materials (Zeitbedarf/Probe: 5 Minuten)
Probenanzahl	1 und mehr (abhängig von der Auflösung der Prozesse)	1, je nach Korngröße sind mehrere Einzelproben zu einer Probe zu vereinigen [186] (nur <u>ein</u> Beurteilungswert)
Probenahme	automatisierbar (Personalkosten gering)	manuell, schlecht automatisierbar (fester Zeitrahmen: 24 h)
Fest/Flüssig-Trennschritt	in der Regel nicht notwendig, Filtration (0,45 µm) je nach Analyse („Filtereffekt“ des Säulenbettes)	Filtration bzw. Zentrifugation (Filtration aufwändig, je nach Probe 20 bis 120 min Dauer)
Spezifische Kosten	Säulenelutionseinheit (rund 3.000 €)	Über-Kopf-Schüttler (rund 3.000 €)
Aussagekraft und Realitätsnähe	Elutionsverhalten unter naturnahen Bedingungen simulierbar (grundlegende Charakterisierung und Übereinstimmungsuntersuchung)	Eluierbarkeit unter den Bedingungen des Verfahrens; operationell definiert (Übereinstimmungsuntersuchung)

Bislang sind Säulenelutionsversuche im Vergleich zu Schüttelversuchen hinsichtlich ihrer Durchführung als aufwändig und nicht praktikabel angesehen worden – zu Unrecht. Säulenelutionsversuche erfordern in der Regel keinen zeitaufwändigen Fest/Flüssig-Trennschritt (Filtration). Die Probenahme ist automatisierbar. Lediglich das Befüllen der Säulen benötigt wenig mehr Zeit als das Einwiegen des Materials beim Schüttelversuch.

Prinzipiell kann beim Säulenversuch auch nur eine Sammelprobe genommen werden; dann wird bis zu einem definierten Wasser/Feststoffverhältnis eluiert und die gewonnene Eluatprobe untersucht. Somit ist der Säulenversuch nicht nur zur grundlegenden Charakterisierung eines Materials geeignet, sondern kann prinzipiell auch zur Übereinstimmungsuntersuchung eingesetzt werden [32, 186].

Der Einsatz von Säulenelutionsversuchen stellt damit ein äußerst flexibles und aussagekräftiges Instrument zur Bewertung von Abfallstoffen dar. Mit dem Verfahren können reproduzierbare und realitätsnahe Informationen über die Stofffreisetzung einzelner

Komponenten gewonnen werden. Die zu Elutionsbeginn auftretenden Konzentrationen entsprechen den unter natürlichen Bedingungen zu beobachtenden Werten zu Beginn der Ablagerung; das kurz- und mittelfristige Verhalten von abgelagerten Stoffen kann in Säulenversuchen im „Zeitraffer“ reproduzierbar abgeschätzt werden. In der wassertechnologischen Praxis sind Schnellsäulenversuche im Labormaßstab längst etabliert, etwa um die Entfernbarkeit organischer Stoffe durch Aktivkohle abzuschätzen und die Ergebnisse auf reale Systeme zu übertragen [320].

Die vor Kurzem verabschiedete Norm DIN 19528 [32] sieht eine Kontaktzeit zwischen Wasser und Feststoff von etwa 5 h vor. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, stellt diese Kontaktzeit einen vertretbaren Kompromiss zwischen zeitlichem Aufwand und Realitätsnähe dar. Der zeitliche Aufwand zur Abschätzung der initialen Freisetzung unter natürlichen Bedingungen entspricht also dem der etablierten Schüttelversuche, er ist jedoch mit einem wesentlich größeren Informationsgewinn verbunden. Die Verankerung von Säulenelutionsverfahren in der Normung und Gesetzgebung stellen daher einen sinnvollen und nötigen Beitrag für eine nachhaltigere Abfallwirtschaft sowie für den vorsorgenden Grundwasserschutz dar.

Die Grenzen der Praktikabilität sowohl von Säulenelutionstests als auch von Schüttelversuchen liegen in der Untersuchung von Prüfkörpern bei einem Partikeldurchmesser bei 32 mm. Bei seiner Überschreitung schreiben die aktuellen Normen zur Elution von Feststoffen durch Säulenelutionsverfahren oder Schüttelverfahren [32, 186] eine Zerkleinerung des zu prüfenden Materials vor. Dies kann allerdings zu einer Überschätzung der Stofffreisetzung führen, da die zerkleinerten Materialien eine größere spezifische Oberfläche aufweisen als die Ausgangsmaterialien. Es ist daher noch festzulegen, bis zu welcher maximalen Korngröße der Einsatz der Elutionsverfahren noch sinnvoll ist.

Für Prüfkörper mit einem Partikeldurchmesser < 32 mm hängt die Säulendimensionierung bei den Säulenelutionsversuchen entscheidend vom Durchmesser des Größtkorns ab. Mit zunehmendem maximalem Partikeldurchmesser des Materials steigen auch der bei der Untersuchung zu verwendende Innendurchmesser der Säule und deren notwendige Länge. Nach DIN 19528 [32] soll der einzusetzende Säuleninnendurchmesser mindestens dem doppelten Durchmesser des Größtkorns entsprechen. Dieser Wert muss kritisch hinterfragt werden; zur Verminderung von Wandeffekten wurde in früheren Veröffentlichungen ein Faktor von mindestens 5 empfohlen [299]. Bei Schüttelversuchen steigt mit zunehmendem Durchmesser des Größtkorns die notwendige Masse des einzusetzenden Materials und folglich die Größe des einzusetzenden Gefäßes; in diesem Fall können auch Teilproben in kleineren Gefäßen eluiert und später zu einer Sammelprobe vereinigt werden. Hierbei steigt der geräte- und arbeitstechnische Aufwand allerdings stark an.

Für sehr feinkörnige, bindige Prüfkörper sieht die DIN 19528 [32] eine Vermischung mit Quarzsand vor. Dies ist allerdings problematisch, da zwar die Perkulierbarkeit verbessert wird, aber die Poren- und Oberflächenverteilungen der resultierenden Mischung nicht mehr denen des Ausgangsstoffs entsprechen. Es ist daher nicht mehr möglich, das zeitliche Stofffreisetzungverhalten des Gemischs auf das des Ausgangsmaterials zu übertragen.

4.7 Untersuchung der Bindungsform des Chroms in Feststoffen und in Eluaten

4.7.1 Geochemische Modellierung der Chrom-Speziierung in Eluaten

Bei der Freisetzung von Chrom aus den beiden RM wurde die Annahme getroffen, dass es sich hauptsächlich um mobiles toxisches Cr(VI) handelt, das in die wässrige Phase übergeht. Zur Absicherung dieser Annahme wurden zunächst die Daten ausgewählter Elutionsversuche mit Hilfe von PHREEQC modellhaft ausgewertet:

Es wurden die Daten für die ersten beiden zu Elutionsbeginn gewonnenen Eluate aus Säulenelutionsversuchen bei einer anfänglichen Filtergeschwindigkeit von rund 1 m/d (Bezugsversuche, Versuche mit Änderung der Filtergeschwindigkeit sowie Versuche mit Fließunterbrechungen) verwendet. Des Weiteren wurden die Daten aus den Schüttelversuchen bei einem L/S -Verhältnis von 10 L/kg ausgewertet. Die Chrom-Speziierung in entsprechenden Proben wurde auch experimentell-analytisch bestimmt. Bei der Modellierung wurden jeweils die Mittelwerte aus allen Versuchen eingesetzt.

Tabelle 4.23 enthält die Ergebnisse der Modellrechnungen für die wässrigen Eluate.

In sämtlichen Eluaten ergeben die Modellrechnungen, dass das freigesetzte Chrom vollständig als Cr(VI) vorliegt. Die dominierende Spezies bei den vorliegenden pH-Werten ist das Chromat-Anion (CrO_4^{2-}), Spezies mit Natrium und Kalium (NaCrO_4^- , KCrO_4^-) liegen nach den Modellrechnungen jeweils zu geringen Anteilen (im unteren Prozentbereich) vor.

Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse sind die bei den dynamischen und statischen Elutionsversuchen bestimmten Chrom-Konzentrationen mit zum Teil deutlichen und langfristigen Überschreitungen des Prüfwerts für Cr(VI) nach der BBodSchV [12] aus ökotoxikologischen Gesichtspunkten als sehr kritisch einzustufen. Zwar kann es nach der Freisetzung von Cr(VI) – etwa bei Absenkungen des pH-Wertes oder in Anwesenheit von organischer Substanz [133] – zu der Bildung von toxikologisch weniger kritischem Cr(III) kommen, aus Gründen des Vorsorgeprinzips ist aber eine entsprechende Vorbehandlung der beiden Materialien vor einer Verwertung erforderlich. Geeignet wären zum Beispiel eine Wäsche der Materialien und eine anschließende Aufbereitung der Cr(VI)-haltigen Washwässer durch Reduktion mit Fe(II)SO_4 , nullwertigem Eisen (Fe(0)) oder Photokatalyse [321-323].

Tabelle 4.23: Übersicht der geochemischen Modellierung der Chrom-Speziierung in ausgewählten Eluaten beider RM.

Material	Versuch	L_{ku}/S bzw. L/S -Verhältnis in L/kg	pH-Wert	$\rho(\text{Cr}_{\text{gesamt}})$ in $\mu\text{g/L}$	Anteil von Cr(VI) in der Lösung
RM BS	Säulenelution	0,08	12,6	409	jeweils 100%
		0,16	12,6	234	
	Schüttelversuch	10	12,0	26	
RM HMVA	Säulenelution	0,08	10,8	503	jeweils 100%
		0,17	11,6	334	
	Schüttelversuch	10	11,4	27	

Es wird ferner deutlich, dass trotz geringer Ausgangsgehalte von Chrom in den Feststoffen eine differenzierte Bewertung der Materialien erfolgen muss; die Einstufung des Umwelt-

gefährdungspotenzials von Materialien allein auf Grund ihrer Feststoffzusammensetzung ist daher nicht möglich.

4.7.2 Speziierung von Chrom

4.7.2.1 Referenzmaterialien

Mit Hilfe der Untersuchung der RM durch XAS sollte untersucht werden, ob und in welchen Anteilen mobilisierbares Cr(VI) in den Ausgangsfeststoffen vorliegt. Es sollte insbesondere geklärt werden, ob sich Cr(VI) beim Kontakt der Materialien mit Wasser und Luft verstärkt bildet. Ferner sollte ermittelt werden, ob ein Zusammenhang zwischen den Anteilen von Cr(VI) am Gesamtchromgehalt im Feststoff und der Freisetzung von Cr(VI) in die wässrige Phase besteht.

Bei der Auswertung der Spektren erfolgte zunächst eine Untergrundkorrektur; anschließend eine Normierung der Signalhöhe auf den Differenzbetrag des Massenschwächungskoeffizienten beim Kantensprung ($\mu(\lambda)d_{\text{norm}}$, in den folgenden Abbildungen μd_{norm} genannt). Die resultierenden Spektren zeigen damit den Anteil der Chrom-Spezies im Bezug auf den Gesamtchromgehalt und keine absoluten Gehalte.

Zur Speziierung des Chroms in den beiden RM wurden in einer **ersten Messreihe** zunächst Proben der gemahlene RM mit Hilfe der XAS untersucht. Dabei wurden die nach 3.1.3.2 vorbereiteten Proben A und B verwendet. Zusätzlich wurden die RM bei 65 °C getrocknet, um den Einfluss der Trocknung auf die Chrom-Spezies in den Feststoffen zu untersuchen.

In den Abbildungen 4.64 und 4.65 sind die Ergebnisse der Untersuchungen der beiden RM sowie der Referenzsubstanzen $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dargestellt.

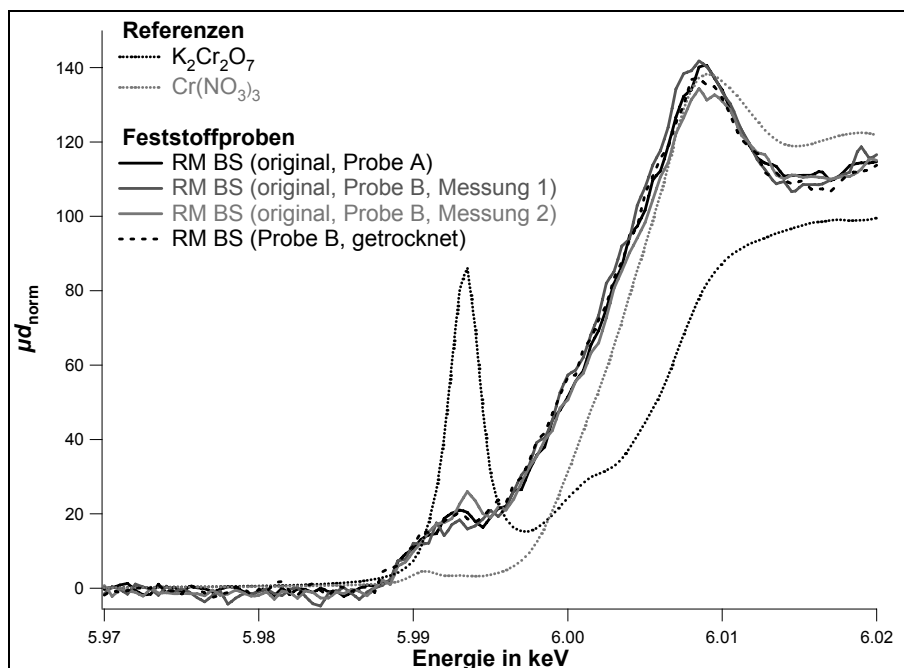


Abbildung 4.64: XAS-Spektren für das RM BS (im Originalzustand und nach Trocknung) sowie für die Referenzsubstanzen $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Für $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zeigt sich der charakteristische Vorkantenpeak bei einer Energie von 5.993 keV. Das RM Bauschutt weist einen Anteil von rund 4 bis 5 % Cr(VI) auf, das RM HMVA einen Anteil von rund 1 bis 2 % Cr(VI) bezogen auf den Gesamtchromgehalt.

Diese Werte spiegeln sich in der unterschiedlichen Mobilisierbarkeit von Chrom aus den beiden RM wider. In den Elutionsversuchen hatte sich gezeigt, dass Chrom aus dem RM BS besser mobilisierbar ist als aus dem RM HMVA, was mit dem größeren Anteil an leichter mobilisierbarem Cr(VI) im RM BS übereinstimmt.

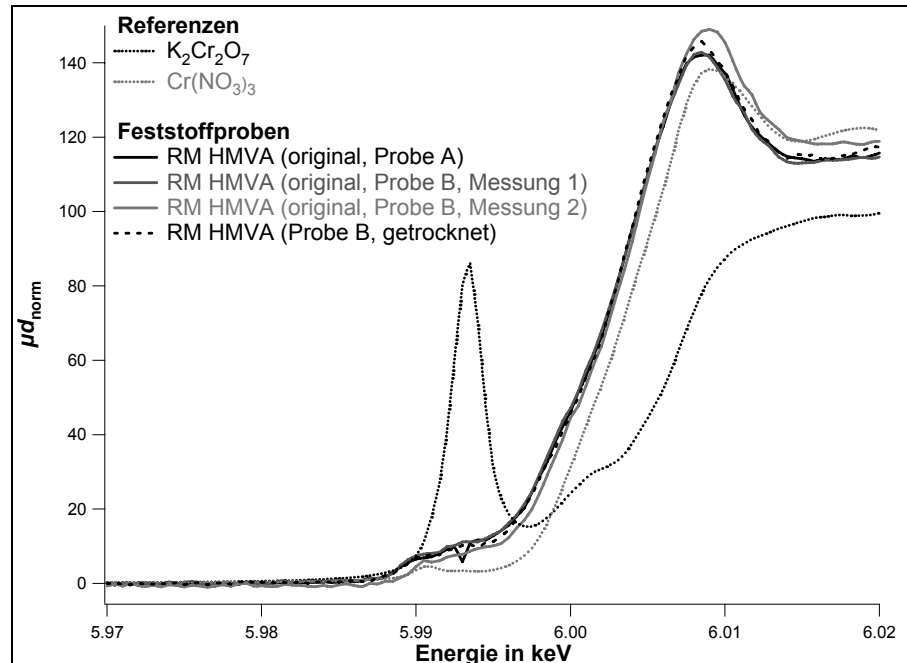


Abbildung 4.65: XAS-Spektren für das RM HMVA (im Originalzustand und nach Trocknung) sowie für die Referenzsubstanzen $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Es konnten für beide RM keine signifikanten Unterschiede zwischen den in unterschiedlichen Gefäßen gemahlten Proben A und B festgestellt werden. Auch die Trocknung bei 65 °C zeigt keinen erkennbaren Einfluss auf die Chrom-Spezies.

In einer **zweiten Messreihe** wurden die RM (jeweils Aliquote der Probe B) bei einem L/S -Verhältnis von 2 L/kg mit demineralisiertem Wasser versetzt. Die Ansätze wurden entweder für 24 h unter Luftkontakt behandelt und anschließend bei 65 °C getrocknet oder für 24 h in verschlossenen Gefäßen eluiert und nach Abtrennung der Porenlösung durch Filtration bei 65 °C getrocknet. Damit sollte zum einen untersucht werden, ob sich beim Kontakt der RM mit Wasser und Luft weiteres Cr(VI) in den RM bildet und ob die Auslaugung von Cr(VI) aus den Materialien bei der Elution erfasst werden kann (Abbildungen 4.66 und 4.67). Es zeigt sich, dass bei der Reaktion mit Wasser und Luft in 24 h keine signifikanten Mengen an Cr(VI) in den Materialien neu gebildet werden.

Ferner wird deutlich, dass die Freisetzung von Cr(VI) aus beiden RM bei einem L/S -Verhältnis von 2 L/kg mit dieser Methode nicht mehr aufgelöst werden kann. Die leichten Unterschiede für das RM BS im Cr(VI)-Signal für die Originalprobe und die eluierte Probe liegen im Bereich der Messunsicherheit.

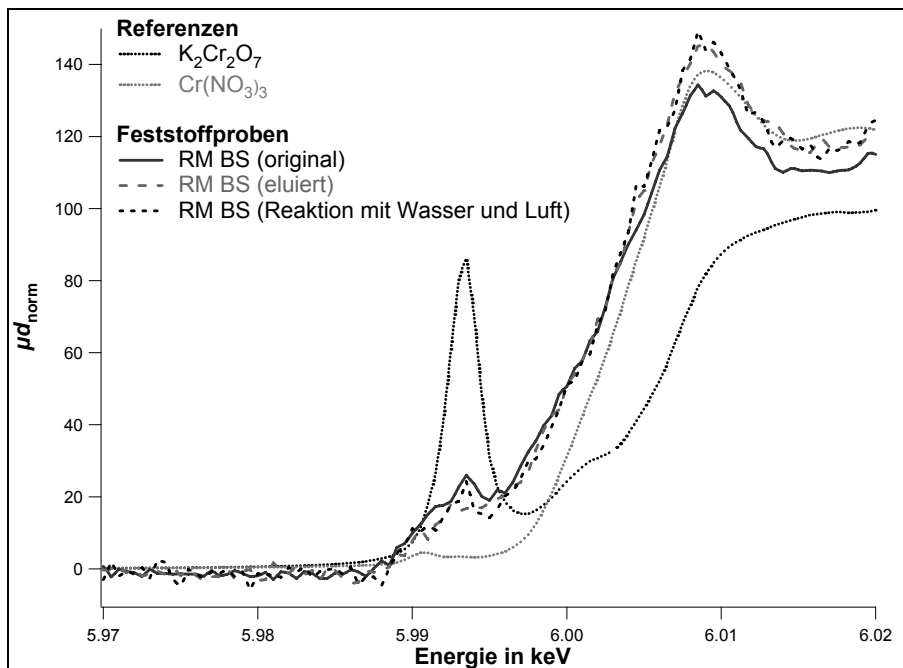


Abbildung 4.66: Chrom-Spezies im RM BS (Originalzustand sowie nach Elution oder Kontakt mit Wasser und Luft). Zum Vergleich sind die Referenzsubstanzen $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eingezeichnet.

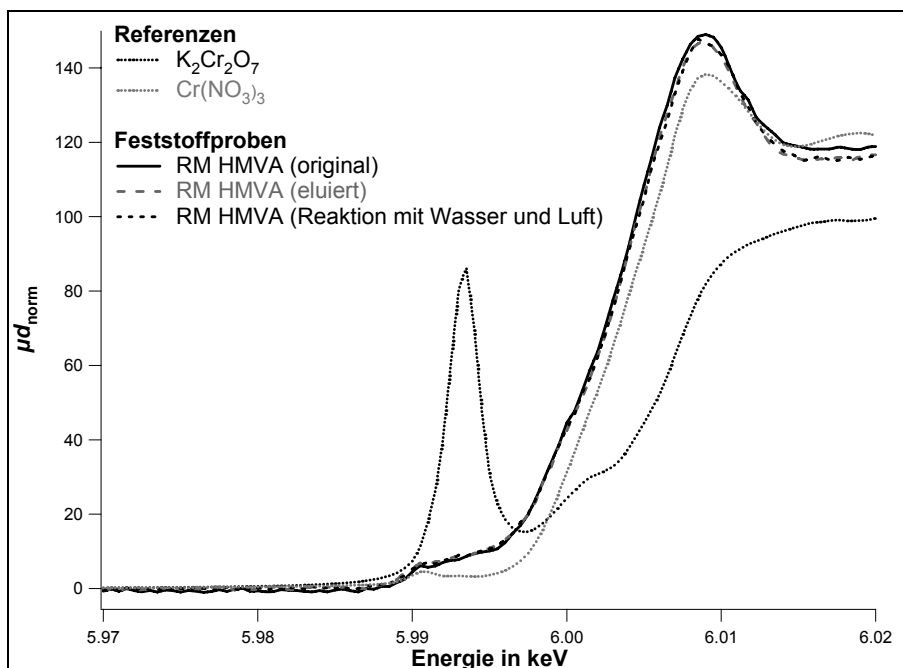


Abbildung 4.67: Chrom-Spezies im RM HMVA (Originalzustand sowie nach Elution oder Kontakt mit Wasser und Luft). Zum Vergleich sind die Referenzsubstanzen $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eingezeichnet.

Die eingesetzte Methode stellte sich als äußerst leistungsstark heraus, um eine Spezierung von Chrom trotz der komplexen Matrix und den geringen Konzentrationen von Cr(gesamt) und Cr(VI) in den RM vorzunehmen [173]. Die Ergebnisse beweisen die getroffenen Annahmen über die Bindungsform des Chroms in den Feststoffen. So ist im RM BS zwar insgesamt weniger Chrom vorhanden als im RM HMVA (etwa eine Größenordnung Unterschied); durch den höheren Anteil an Cr(VI) im RM BS ist aber erklärbar, dass die resultierenden Konzentrationen in den Eluaten der Elutionsversuche in einer ähnlichen Größenordnung liegen.

4.7.2.2 Eluate aus Elutionsversuchen und Modelllösungen

Mit Hilfe der Kopplung von Ionenaustauschchromatographie (IC) und ICP-OES wurde die Bindungsform von gelöstem Chrom in ausgewählten Eluaten der dynamischen und statischen Elutionsversuche untersucht. Die Proben wurden bei Versuchen gewonnen, deren zu Grunde liegenden Bedingungen den der hydrochemischen Modellierung dargestellten entsprechen.

Ferner wurde die Bindungsform des Chroms mit Hilfe der XAS in Cr(III)- und Cr(VI)-haltigen Modelllösungen sowie in zwei Eluaten aus dynamischen Säulenversuchen für beide RM bestimmt. Die Eluate wurden bei einem L_{ku}/S -Verhältnis von 0,08 L/kg genommen (Filtergeschwindigkeit rund 1 m/d, wie bei den Bezugsversuchen).

Ziel der Untersuchungen war es, die theoretisch ermittelte Bindungsform des Chroms in den Eluaten experimentell-analytisch zu überprüfen. Ferner sollte die XAS als weitere Methode zur Validierung der Ergebnisse eingesetzt werden. Dazu wurde die Stabilität Cr(VI)-haltiger Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Die Chrom-Speziierung in wässrigen Lösungen mit Hilfe der XAS wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal durchgeführt.

Die **Kopplung von IC und ICP-OES** erlaubt die sichere Bestimmung von Cr(VI) (als CrO_4^{2-}) in wässrigen Proben ab einer Konzentration von $\rho(\text{Cr(VI)}) = 5 \mu\text{g/L}$. Bei der Verwendung eines Eluenten von $c(\text{NaOH}) = 15 \text{ mmol/L}$ und einem Volumenstrom von 2 mL/min werden mit der eingesetzten Säule (Dionex AS 11) Retentionszeiten für Chromat von rund 230 s erzielt (Abbildung 4.68). In ersten Versuchen mit einem Eluenten von $c(\text{NaOH}) = 12 \text{ mmol/L}$ bei gleichem Volumenstrom konnten Retentionszeiten von 330 s erzielt werden (Ergebnis nicht gezeigt).

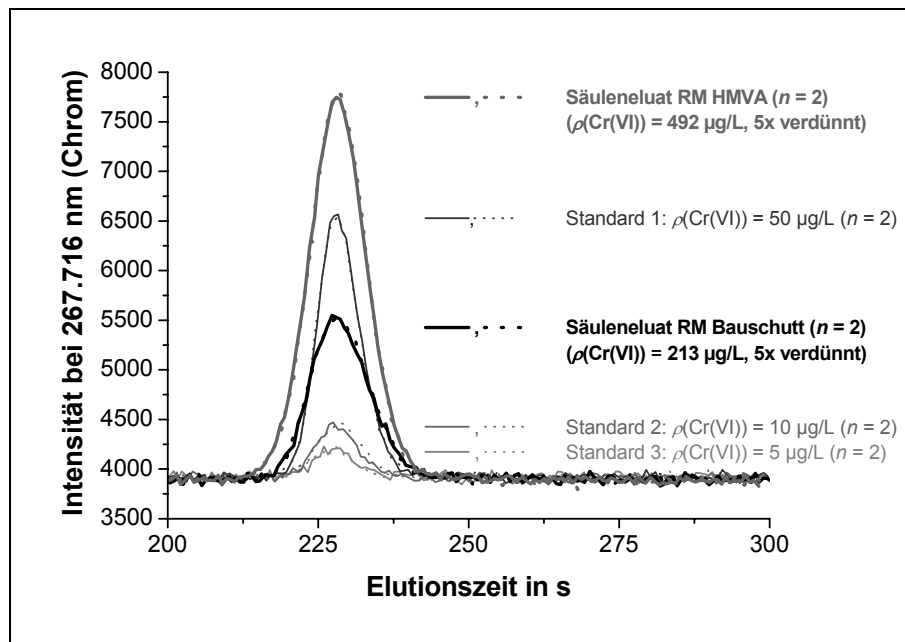


Abbildung 4.68: Ausschnitt aus Chromatogrammen von Eluaten aus Säulenelutionsversuchen (RM BS und RM HMVA) sowie von Standardlösungen ($\rho(\text{Cr(VI)}) = 5, 10 \text{ und } 50 \mu\text{g/L}$) (jeweils $n=2$, Säule: Dionex AS 11, Eluent: $c(\text{NaOH}) = 15 \text{ mmol/L}$, Volumenstrom: 2 mL/min, Detektor: ICP-OES).

Mit Hilfe der eingesetzten und optimierten Methode kann die Konzentration von Cr(VI) in wässrigen Lösungen reproduzierbar, schnell und empfindlich bestimmt werden.

In Tabelle 4.24 sind die Ergebnisse der mit Hilfe der Kopplung von IC mit ICP-OES experimentell bestimmten Konzentrationen von Cr(gesamt) und Cr(VI) in Eluaten aus dynamischen und statischen Elutionsversuchen dargestellt.

Das in den wässrigen Eluaten gelöste Chrom liegt nahezu ausschließlich als Cr(VI) vor. Die Ergebnisse der Untersuchungen der Eluate mit Hilfe der IC/ICP-OES stehen damit in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Modellrechnungen.

Tabelle 4.24: Experimentell bestimmte Konzentrationen von Cr(gesamt) und Cr(VI) in Eluaten aus dynamischen und statischen Elutionsversuchen (jeweils Proben aus unterschiedlichen Versuchsreihen).

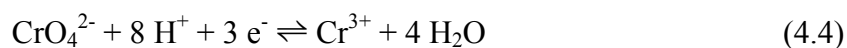
Material	Versuch	L_{ku}/S bzw. L/S -Verhältnis in L/kg	$\rho(\text{Cr}_{\text{gesamt}})$ in $\mu\text{g/L}$	$\rho(\text{Cr(VI)})$ in $\mu\text{g/L}$
RM BS	Säulenelution	0,08	284	285
			294	289
			216	213
	Schüttelversuch	10	16	16
			17	17
			17	17
RM HMVA	Säulenelution	0,08	432	444
			492	491
			510	492
	Schüttelversuch	10	301	311
			321	325
			329	314
Schüttelversuch	10	17	16	
		16	16	

Diese Befunde für die Spezierung von Chrom in den wässrigen Eluaten wurden mit Hilfe der XAS validiert.

Zur Untersuchung der Empfindlichkeit der Methode wurde zunächst eine Modelllösung hergestellt, die $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (jeweils $\rho(\text{Cr}) = 1 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5$) enthält. Die in die Probenbeutel injizierte Lösung wurde mehrmals für jeweils 1 h bestrahlt (Scans a bis e, Abbildung 4.69).

Sowohl Cr(III) als auch Cr(VI) können im Konzentrationsbereich von rund 1 mg/L sicher nachgewiesen werden. Es zeigt sich, dass der Gehalt von Cr(VI) mit zunehmender Bestrahlungszeit abnimmt, während der Gehalt an Cr(III) ansteigt.

Es ist davon auszugehen, dass unter den leicht sauren Bedingungen in der Modelllösung ($\text{pH} = 5$) Cr(VI) nach folgender Reaktion allmählich zu Cr(III) reduziert wurde:



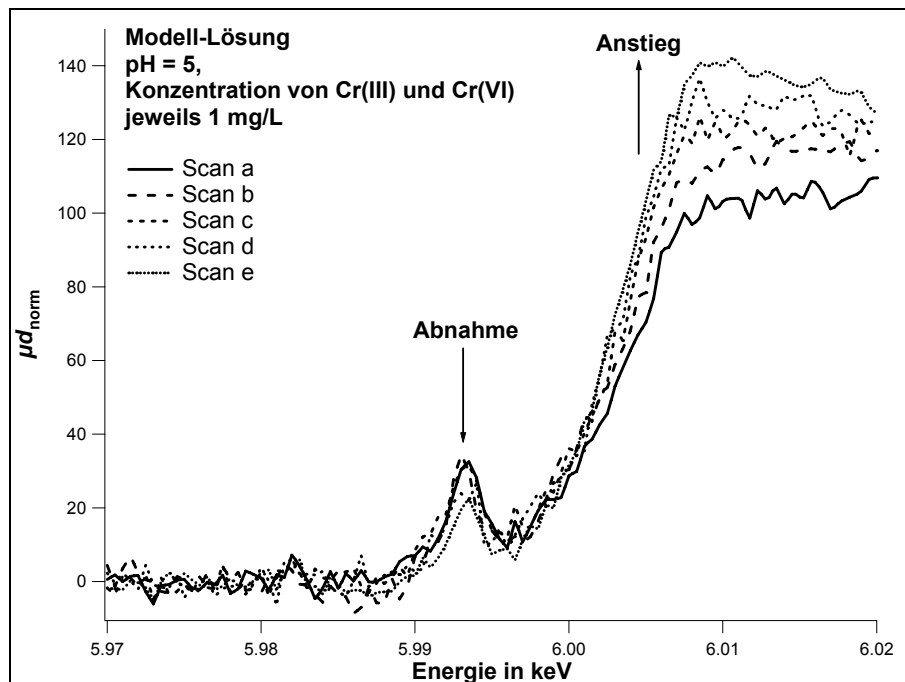


Abbildung 4.69: Zeitliche Entwicklung von XAS Spektren einer Lösung von $K_2Cr_2O_7$ und $Cr(NO_3)_3$ ($\rho(Cr) = 1$ mg/L, pH = 5). Die Proben wurden mehrmals für jeweils 1 h bestrahlt (Scans a bis e).

Um die Abhängigkeit der Stabilität von Cr(VI) in wässrigen Proben vor der Charakterisierung der wässrigen Eluate zu untersuchen, wurden Modelllösungen von $K_2Cr_2O_7$ mit unterschiedlichen pH-Werten von 1, 6 und 11 hergestellt (jeweils $\rho_0(Cr(VI)) = 1$ mg/L). Aliquote der Lösungen wurden jeweils in 3 Probenbeutel gefüllt. Die Proben der ersten Probenreihe (Reihe 1) wurden einmal für 1 h bestrahlt (Scan a). Die Proben der zweiten Probenreihe (Reihe 2) wurden mehrmals für 1 h bestrahlt (Scans a, b, c). Die Proben der dritten Probenreihe (Reihe 3) wurden nach zwei Tagen Lagerung im Probenbeutel für 1 h bestrahlt. In Abbildung 4.70 sind die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt.

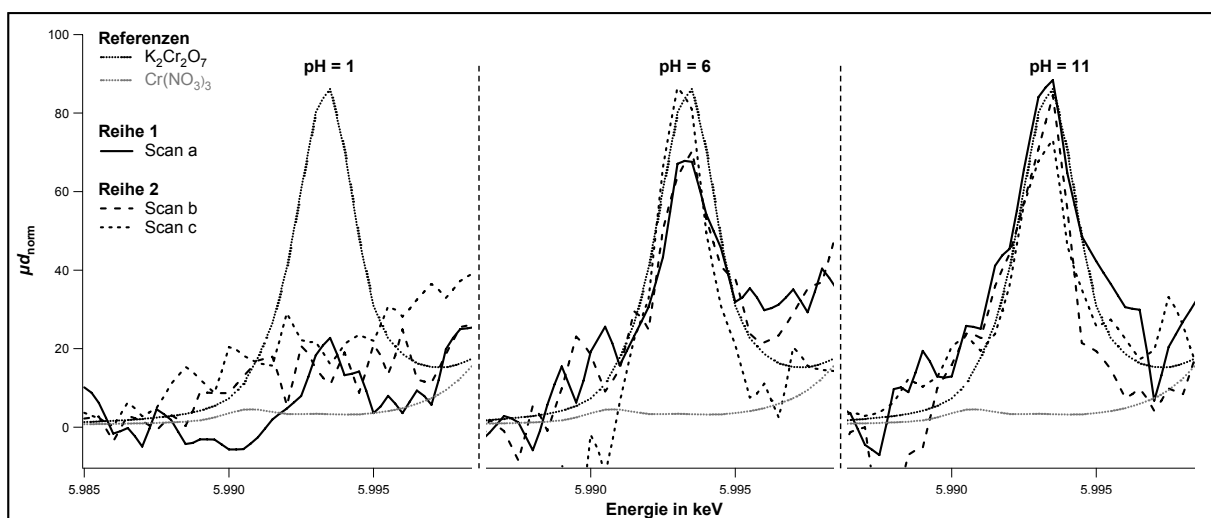


Abbildung 4.70: Stabilität Cr(VI)-haltiger Lösungen bei pH-Werten von 1, 6 und 11 (Erläuterungen im Text).

Die Ergebnisse lassen erkennen, dass die Stabilität Cr(VI)-haltiger Lösungen sehr stark von deren pH-Wert abhängig ist. Im sauren Milieu stellt Cr(VI) ein starkes Oxidationsmittel dar und wird in Anwesenheit oxidierbarer Substanzen (hier: Kunststoffmaterial der Probenzellen

oder Rest-Konzentrationen organischer Substanz in den Modelllösungen) zu Cr(III) reduziert. Unter alkalischen Bedingungen sind gelöste Cr(VI)-Verbindungen stabiler.

Die Modelllösungen mit pH-Werten von 6 und 11 waren sowohl bei der Messung als auch nach einer Lagerung von 2 Tagen noch stabil hinsichtlich ihrer Konzentration an Cr(VI). Die Proben mit pH = 1 zeigten eine sehr schnelle Umwandlung zu Cr(III). Es muss in weiteren Versuchen geklärt werden, inwiefern die Bestrahlung die Umwandlung von Cr(VI) zu Cr(III) unter saueren Bedingungen zusätzlich beschleunigt.

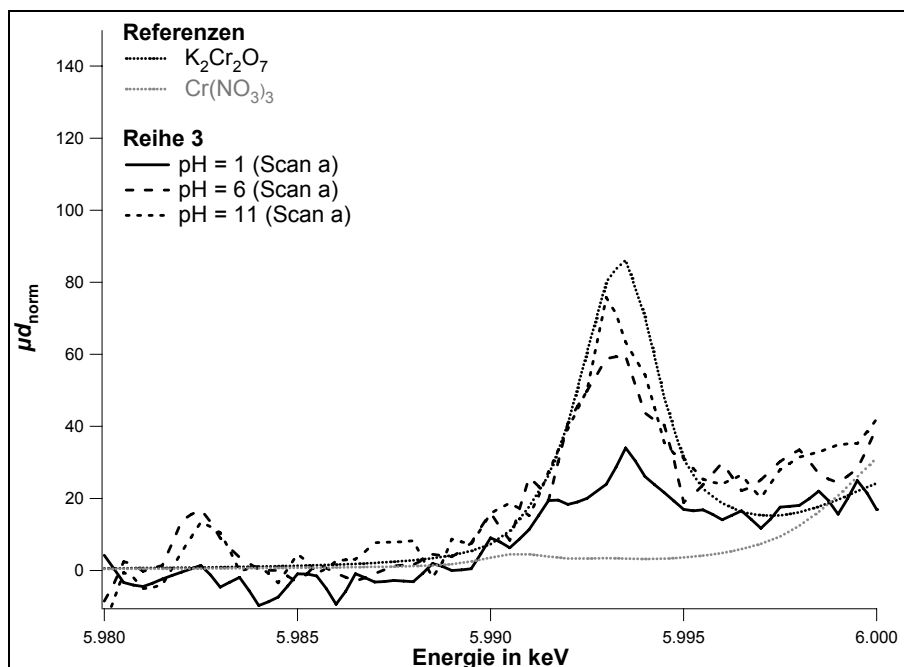


Abbildung 4.71: Anteile von Cr(VI) in einer Cr(VI)-haltigen Lösung nach einer Lagerung von zwei Tagen in einer Probenzelle bei unterschiedlichen pH-Werten (Erläuterungen im Text).

Von fundamentaler Bedeutung im Hinblick auf die Untersuchungen war die Erkenntnis, dass Chromat-haltige alkalische Modelllösungen sich während der Bestrahlung als stabil erwiesen haben. Ferner zeigten die Voruntersuchungen, dass Cr(VI) in wässrigen Lösungen noch sicher bei einer Konzentration von 500 µg/L nachgewiesen werden kann.

In Abbildung 4.72 sind die Spektren für zwei Eluate dargestellt, die zu Beginn der Säulenelution der RM BS und HMVA gewonnen wurden (Filtergeschwindigkeit: 1 m/d). Die Konzentration von Cr(gesamt) in den Eluaten lag bei 330 µg/L (RM BS) und 349 µg/L (RM HMVA).

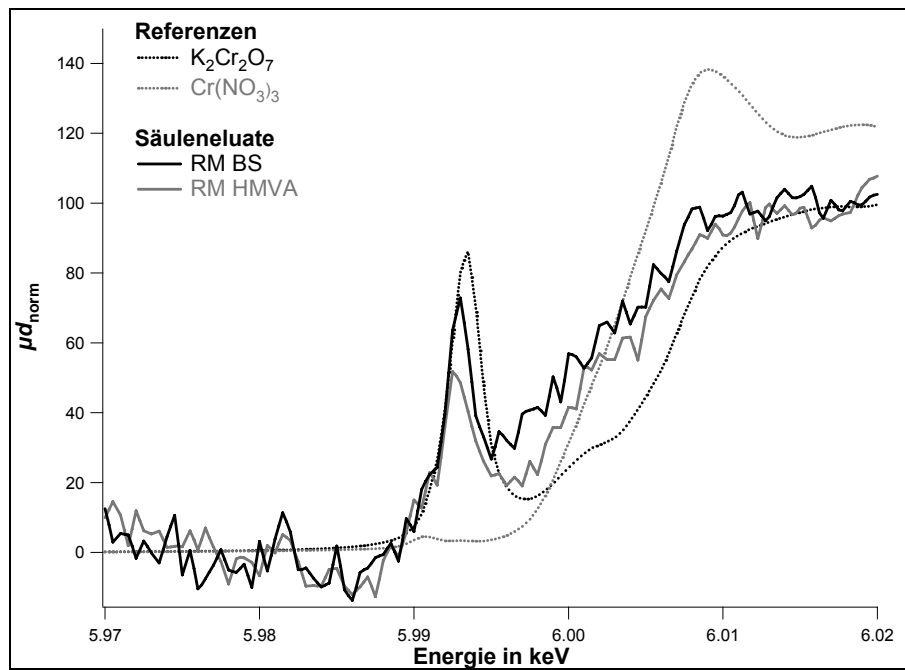


Abbildung 4.72: XAS-Spektren für zwei Eluate aus Säulenelutionsversuchen der RM BS und HMVA (Filtergeschwindigkeit: 1 m/d).

Die mit Hilfe der XAS gewonnenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Modellrechnungen sowie mit den Befunden aus den experimentell-analytischen Bestimmungen mit der Ionenaustauschchromatographie. Damit kann es als gesichert gelten, dass das aus beiden RM freigesetzte Chrom fast ausschließlich als Cr(VI) vorliegt. Ferner ergibt sich, dass die Kopplung von IC mit ICP-OES im Vergleich zur nicht-routinemäßigen und weniger empfindlichen Bestimmung von Cr(VI) mit Hilfe der XAS eine praktikable, schnelle und zuverlässige Methode darstellt, um Cr(VI) in wässrigen Proben empfindlich zu bestimmen.

Wissen ist wie ein Baum: Je größer und verzweigter er ist, umso ausgeprägter ist sein Kontakt mit dem Unbekannten.
Blaise Pascal

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Problemstellung und Motivation

Das zivilisationsbedingte Aufkommen von Abfallmaterialien und der Umgang mit ihnen ist ein weltweites Problem. Die damit verbundenen Stoffströme sind aus ökonomischen, ökologischen und gesellschaftspolitischen Gesichtspunkten von größter Relevanz. Die stoffliche Wiederverwertung von Abfallstoffen wird gefordert und auch bereits praktiziert. Vor der Verwertung von Abfallstoffen ist allerdings zu prüfen, ob daraus mögliche Risiken für die Umwelt resultieren können.

Zur Bewertung und Beurteilung von Materialien, die im Rahmen einer Verwertung auf oder in den Boden gebracht werden sollen, verlangt in Deutschland die Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) die Durchführung einer „Sickerwasserprognose“, bei der die Stoffeinträge über das Sickerwasser in das Grundwasser abgeschätzt werden müssen. Aus ökotoxikologischen Gesichtspunkten spielen dabei die auftretenden (Maximal-)Konzentrationen einzelner Stoffe im Sickerwasser eine fundamentale Rolle.

Sowohl bei bodenschutzrechtlichen als auch bei abfallrechtlichen Fragestellungen werden bislang statische Schüttelversuche zur Untersuchung und Bewertung von Feststoffen eingesetzt. Diese Tests reflektieren die realen physikalisch-chemischen Ablagerungsbedingungen allerdings nicht und lassen keine realitätsnahe Abschätzung der zeitlichen Entwicklung der Stofffreisetzung von Feststoffen zu.

Das Fehlen entsprechender Untersuchungsmethoden ist darauf zurückzuführen, dass es kaum systematische und wissenschaftlich fundierte Untersuchungen und Verfahrensentwicklungen gibt, die zum tiefen Verständnis des Stofffreisetzungsverhaltens aus Abfallmaterialien und der hierbei relevanten Prozesse beitragen.

Zielsetzungen

- Ein Hauptziel der Arbeit bestand darin, ein dynamisches Säulenelutionsverfahren zur Quantifizierung der zeitlichen Entwicklung der Stofffreisetzung anorganischer Komponenten aus granulären Abfallmaterialien zu entwickeln, das realitätsnah und einfach handhabbar ist sowie reproduzierbare Ergebnisse liefert. Bei der Verfahrensentwicklung war es erforderlich, wesentliche Einflussfaktoren der Stofffreisetzung systematisch zu variieren (Temperatur, Ionenstärke und Fließgeschwindigkeit) sowie die natürliche Variabilität von Niederschlagsereignissen zu berücksichtigen und modellhaft durch Fließunterbrechungen und Wechsel der Fließgeschwindigkeit in Säulenelutionsversuchen experimentell zu simulieren. Zur Beurteilung, inwieweit Säulenelutionsversuche im Laboratoriumsmaßstab die unter realen Ablagerungsbedingungen beobachtete Stofffreisetzung widerspiegeln, war ein Vergleich mit Ergebnissen aus Großlysimeterversuchen erforderlich. Im Hinblick auf

eine Standardisierung des Verfahrens ergab sich auch die Notwendigkeit, die gewonnenen Ergebnisse mit denen zu vergleichen, die bei standardisierten und gesetzlich verankerten statischen Elutionsversuchen gewonnen wurden. Bei der Bewertung der unterschiedlichen Elutionsverfahren war neben der Quantifizierung der Stofffreisetzung auch die praktische Umsetzbarkeit und Realitätsnähe zu berücksichtigen.

- Bei Schüttelversuchen bei kleinen Lösemittel/Feststoff-Verhältnissen (L/S -Verhältnis, *Liquid/Solid Ratio*) stehen oft nur geringe Eluatmengen für die Analytik zu Verfügung. Daher war es ein weiteres Ziel der Arbeit, einen mathematischen Ansatz abzuleiten, um die Verfügbarkeit von anorganischen Komponenten in Abhängigkeit vom L/S -Verhältnis abschätzen zu können.
- Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand darin, für Säulenelutionsversuche einen funktionalen Zusammenhang zwischen dem kumulativen L_{ku}/S -Verhältnis bzw. dem Verhältnis von Elutionsdauer und Kontaktzeit (t_{el}/τ) und der Freisetzbarkeit einzelner Komponenten aus dem Feststoff in die wässrige Phase zu ermitteln. Unter dem L_{ku}/S -Verhältnis bei dynamischen Elutionsversuchen versteht man das Verhältnis aus dem ausgetauschten Elutionsvolumen und der Feststofftrockenmasse in der Säule. Die Ermittlung einer Funktion zur Beschreibung der zeitlichen Änderung der Stofffreisetzung aus Feststoffen ist von fundamentaler Bedeutung bei der Risikoabschätzung von abgelagerten Abfällen und Grundlage für eine Modellierung des Stofftransports im Boden.
- Zum besseren Verständnis des in den dynamischen Elutionsversuchen beobachteten Verhaltens der Festphase (Stabilität, Umwandlung und Auflösung) war es erforderlich, die Partikelfreisetzung – insbesondere zu Beginn der Säulenelution sowie nach Fließunterbrechungen – detailliert zu untersuchen.
- Bei den Säulenelutionsversuchen konnten in den Eluaten Chromkonzentrationen von bis zu 500 $\mu\text{g/L}$ nachgewiesen werden. Hydrochemischen Berechnungen zufolge war davon auszugehen, dass es sich dabei um toxikologisch relevantes Cr(VI) handelt. Aus ökotoxikologischen Gesichtspunkten war es daher notwendig, die Bindungsform (Spezifizierung) des freigesetzten Chroms in den Eluaten experimentell zu bestimmen. Ferner war zu untersuchen, in welcher Bindungsform das Chrom im Feststoff vorliegt, um die zu Grunde liegenden Mechanismen der Chrom-Freisetzung im Detail besser zu verstehen.

Durchgeführte Arbeitsschritte und untersuchte Materialien

Zum Erreichen der aufgeführten Ziele wurden die in Abbildung 5.1 dargestellten Arbeitsschritte durchgeführt.

Als Vertreter für typische und mengenmäßig relevante granuläre Abfallstoffe wurden zwei Referenzmaterialien (RM) der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) untersucht. Es handelte sich um ein Bauschutt-Material (RM BS) und eine Hausmüllverbrennungsasche (RM HMVA).

Die chemische Zusammensetzung der Materialien und der resultierenden Eluate wurden mit Hilfe von Röntgenfluoreszenzspektroskopie sowie von optischer Atomemissionsspektrometrie charakterisiert. Aus Umweltgesichtspunkten waren hierbei besonders die Schwermetalle Kupfer und Chrom von großer Relevanz, da sie bereits in geringen Konzentrationen schädigende Wirkungen auf Menschen, Tiere, Pflanzen, Ökosysteme oder Sachgüter hervorrufen können.

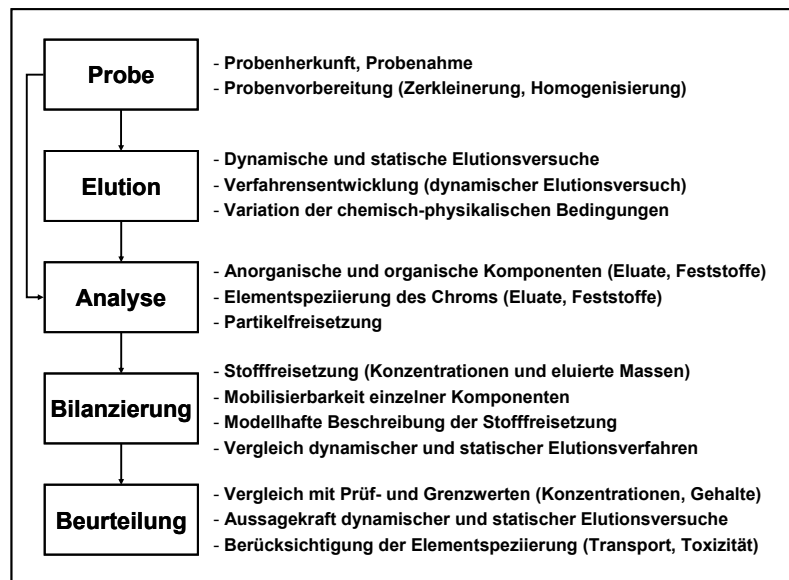


Abbildung 5.1: Überblick über die bei der Untersuchung und Bewertung von Feststoffen durchgeführten Arbeitsschritte.

Stofffreisetzung in Säulenelutionsversuchen

Die Ergebnisse der Säulenelutionsversuche zeigen generell, dass die Stofffreisetzung zeitlich variabel ist. Zu Beginn der Elution werden für die meisten Komponenten durch schnelle Auswaschungs- und Löseprozesse sehr hohe Stoffkonzentrationen in den Eluaten erreicht, die in der Regel mit fortschreitender Elutionsdauer stark abfallen. Bei großen L_{ku}/S -Verhältnissen ist die Stofffreisetzung für viele Komponenten stark kinetisch kontrolliert und von der weiteren Nachlieferung aus dem Feststoff abhängig (Diffusionsprozesse, langsame Festphasenauflösung und -umwandlung).

Der zeitlich veränderliche Konzentrationsverlauf der freigesetzten Komponenten ist insbesondere als Eingangsgröße für die anschließende Transportmodellierung von Bedeutung. Abbildung 5.2 stellt einen häufig beobachteten Verlauf der zeitabhängigen Stofffreisetzung bei dynamischen Elutionsverfahren (konstante Filtergeschwindigkeit) dar (konkave Kurvenform).

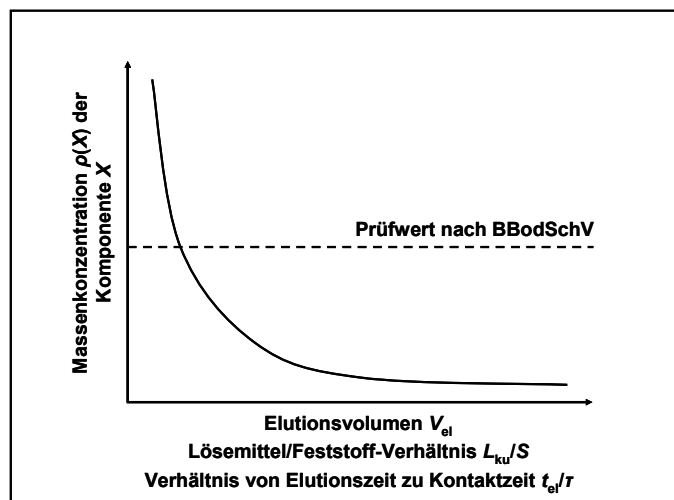


Abbildung 5.2: Zeitlicher Verlauf der Massenkonzentration im Säulenauslauf bei dynamischen Elutionsverfahren (konkave Kurvenform, konstante Filtergeschwindigkeit).

Zu Elutionsbeginn wurden für beide Materialien die Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden–Grundwasser insbesondere für Chrom (50 µg/L für $\rho(\text{Cr}(\text{gesamt}))$), 8 µg/L für $\rho(\text{Cr}(\text{VI}))$) und Kupfer (50 µg/L für $\rho(\text{Cu}(\text{gesamt}))$) stark überschritten. Daraus leitet sich die Notwendigkeit einer Behandlung der Materialien vor ihrer Verwertung ab, zum Beispiel eine Wäsche.

Einfluss der Änderung physikalisch-chemischer Parameter auf die Stofffreisetzung

Die unter Variation verschiedener physikalisch-chemischer Bedingungen durchgeführten Säulenelutionsversuche erlauben eine detaillierte Untersuchung der Prozesse, die der Stofffreisetzung zu Grunde liegen. Die Veränderung der physikalisch-chemischen Parameter bei den Säulenelutionsversuchen wirkte sich unterschiedlich auf die Stofffreisetzung einzelner Komponenten aus den beiden RM aus.

- Eine **Erniedrigung der Temperatur** (in den Versuchen: von 20 °C auf 5 °C) führte zu einer leicht geringeren Freisetzung der Hauptbestandteile der Feststoffe (Calcium, Aluminium, Silicium). Für Chrom und Kupfer ergaben sich keine signifikanten Unterschiede der Freisetzung bei niedrigerer Temperatur. Es konnte dadurch abgeleitet werden, dass die Durchführung von Säulenelutionsversuchen unter Standardbedingungen vertretbar ist. Aus Gründen der Praktikabilität und der Versuchskosten war dies von großer Relevanz.
- Die **Erhöhung der Ionenstärke** bewirkte zum einen eine verstärkte Auflösung der Festphasen und eine geringfügig verstärkte Freisetzung von Chrom und Kupfer. Ferner konnte beim RM HMVA festgestellt werden, dass die Erhöhung der Ionenstärke die partikuläre Freisetzung von Aluminium und Silicium zu Elutionsbeginn vermindert. Als Grund sind Agglomerationsprozesse von Feinstpartikeln aufzuführen, die dadurch in der Säule zurückgehalten werden.
- Bei **unterschiedlichen (konstanten) Filtergeschwindigkeiten** kommt es zu Elutionsbeginn zunächst zu einem von der Kontaktzeit weitgehend unabhängigen Austrag gut löslicher Komponenten (oft als „wash-out“ bezeichnet). An diese löslichkeitskontrollierte Auswaschphase schließt sich eine Phase an, in der die Freisetzung für viele Komponenten stark kinetisch kontrolliert ist (Diffusion, langsame Auflösung der Festphase). Für Chrom und Kupfer führt eine Verminderung der Fließgeschwindigkeit auf Grund der längeren Kontaktzeit zu einer Erhöhung ihrer Konzentration im Eluat. Für Aluminium und Silicium führt die Erhöhung der Filtergeschwindigkeit in beiden Materialien zu einem verstärkten Austrag. Es ist anzunehmen, dass die Freisetzung partikulär erfolgt und daher größere Filtergeschwindigkeiten zu einer verstärkten Mobilisierung dieser Komponenten führen.
- Die Versuche mit **Änderung der Filtergeschwindigkeit** während der Elution bestätigten die Befunde, die in den Säulenelutionsversuchen bei unterschiedlichen (konstanten) Filtergeschwindigkeiten erzielt wurden. Der Wechsel der Filtergeschwindigkeit während der Elution ermöglicht, mit geringem experimentellem Aufwand wertvolle Informationen über die Abhängigkeit der Stofffreisetzung von der Kontaktzeit und damit auch über sich einstellende Gleichgewichtszustände zu erhalten.
- Bei Säulenelutionsversuchen mit mehrmaligen unterschiedlich langen **Fließunterbrechungen** während der Elution konnte festgestellt werden, dass die Konzentrationen der meisten Komponenten in den Eluaten nach den Fließunterbrechungen stark erhöht sind. Dies ist aus ökotoxikologischen Gesichtspunkten von großer Relevanz, da das Überschreiten von bestimmten Konzentrationswerten zu akuten Schadwirkungen bei Organismen führen kann. Während der Fließunterbrechung kommt es zu Auflösungs- und Um-

wandlungsprozessen der Festphase. Eine Verlängerung der Fließunterbrechungszeit führte in der Regel zu einer zunehmenden Konzentration im Eluat nach erneutem Start der Pumpe. Die Konzentrationserhöhungen hingen weiterhin vom Zeitpunkt der Fließunterbrechung und damit von der noch zur Verfügung stehenden mobilisierbaren Masse ab. Die Konzentrationserhöhungen nach der ersten Unterbrechung kurz nach Elutionsbeginn waren höher als bei den nachfolgenden Fließunterbrechungsphasen.

- Der Vergleich der Daten aus **Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab und Lysimeterversuchen** ließ erkennen, dass die Säulenversuche im Laboratoriumsmaßstab den Konzentrationsverlauf aus Feldversuchen sehr gut widerspiegeln. Säulenversuche im Laboratoriumsmaßstab stellen damit ein realitätsnahes und praktikables Instrument dar, um die Freisetzung anorganischer Komponenten aus Abfallmaterialien zu quantifizieren.
- Aus den Ergebnissen ergibt sich ferner, dass die Wahl der **Kontaktzeit** eine zentrale Frage bei der Durchführung von Säulenelutionsversuchen darstellt. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen, dass die Kontaktzeit von 5 h, die in der kürzlich verabschiedeten Norm DIN 19528 zur Untersuchung von Feststoffen durch Säulenelution festgelegt worden ist, bezüglich Realitätsnähe und zeitlichem Aufwand einen praktikablen Kompromiss darstellt.

Untersuchung der Partikelfreisetzung

Zur Charakterisierung des Partikelaustrags aus den Referenzmaterialien bei der Säulenelution wurden die Säulen *on-line* mit einem Nanopartikel Analysator auf Basis der Laser-induzierten Breakdown Detektion (NPA/LIBD) gekoppelt. Diese Versuche wurden erstmalig durchgeführt. Durch die *on-line*-Kopplung von Laborsäule und hochempfindlichem Partikel-detektor sollte die möglichst artefaktfreie Untersuchung der Partikelfreisetzung erfolgen.

Zu Elutionsbeginn konnte für beide Materialien eine sehr starke Partikelfreisetzung detektiert werden, die auf der Mobilisierung anorganischer und organischer Feinstpartikel beruht. Die Freisetzung von Partikeln aus dem RM HMVA war auf Grund des größeren Feinkornanteils des Materials größer als beim RM BS. Nach unterschiedlich langen Fließunterbrechungen während der Elution konnte festgestellt werden, dass der Partikelaustrag umso stärker war, je länger die vorhergehende Fließunterbrechungsphase gedauert hatte. Es konnte daraus gefolgert werden, dass der Partikelaustrag nach Fließunterbrechungsphasen keinen Artefakt durch das erneute Anfahren der Elution darstellt. Vielmehr handelt es sich um die Freisetzung kolloidaler Fragmente durch Festphasenauflösung und Partikelneubildungen.

Die eingesetzte Methode erlaubte zuverlässige Aussagen über die Freisetzung von Feinstpartikeln aus Laborsäulen und die Stabilität von Feststoffen nach verschieden langem Kontakt mit wässrigen Lösemitteln.

Stofffreisetzung in statischen Elutionsversuchen

Es wurden Schüttelversuche bei unterschiedlichen *L/S*-Verhältnissen von 0,25 bis 50 L/kg durchgeführt. Die Herstellung der Eluate erfolgte modifiziert nach DIN 38414-4. Ferner wurden modifizierte Bodensättigungsextrakte (MBSE) hergestellt, die im Vergleich zur Vorschrift nach BBodSchV dahingehend verändert wurden, dass eine definierte Menge an demineralisiertem Wasser zum Feststoff gegeben wurde, sodass sich ein *L/S*-Verhältnis von 0,25 L/kg ergab.

- Die Konzentrationen der Komponenten in den Eluaten der Schüttelversuche nahmen generell mit zunehmendem L/S -Verhältnis ab. Der Anteil der eluierten Masse einer Komponente pro Trockenmasse stieg allerdings mit zunehmendem L/S -Verhältnis an. Die Abnahme der Konzentrationen in den Eluaten mit steigendem Flüssigkeitsanteil, also mit zunehmendem L/S -Verhältnis, führt zu einem größeren Gradienten zwischen der Konzentration einer Komponente im Feststoff und ihrer Konzentration in der wässrigen Phase. Wenn sich die Einzelkomponenten des Feststoffs in der Suspension unterhalb ihres Löslichkeitsprodukts befinden, kommt es zu einer stärkeren Freisetzung der jeweiligen Komponente mit zunehmendem L/S -Verhältnis.
- Es konnte darüber hinaus festgestellt werden, dass nach der durch DIN 38414-4 vorgeschriebenen Kontaktzeit von 24 h in den Schüttelversuchen für viele Komponenten noch keine maximale Konzentration im Eluat erreicht wurde; für manche Komponenten verringerten sich die Konzentrationen nach längerer Schüttelzeit aber auch. Dies lässt die Schwierigkeit erkennen, bei den untersuchten Materialien von Gleichgewichtszuständen ab einer bestimmten Kontaktzeit zu sprechen, da es insbesondere in reaktiven Materialien wie Hausmüllverbrennungsaschen zu Festphasenauflösungen, Festphasenumbildungen und Festphasenneubildungen kommen kann, die stark von der Reaktionszeit abhängen.
- Die Konzentrationen in den Eluaten der MBSE lagen meist unter den Konzentrationen in den Eluaten der Schüttelversuche, die beim gleichen L/S -Verhältnis von 0,25 L/kg erhalten wurden. Ein Grund dafür ist die bessere Durchmischung von Feststoff und Eluenten bei den Schüttelversuchen (Schütteln über Kopf). Zusätzlich kommt es auf Grund des Energieeintrags beim Schütteln zu einer Zerkleinerung der Materialien in Folge von mechanischem Abrieb.

Mathematische Beschreibung der Stofffreisetzung

- Die Beschreibung der Freisetzung anorganischer Komponenten bei den Schüttelversuchen erfolgte mit Hilfe einer Massenbilanz. Dabei wurde davon ausgegangen, dass sich zwischen der Konzentration einer Komponente in der Lösung und im Feststoff ein Gleichgewicht einstellt, das über eine lineare Sorptionsisotherme ausgedrückt werden kann. Die Verteilung zwischen gelöstem Anteil und sorbiertem Anteil einer Komponente wurde über eine Massenbilanz ausgedrückt. Die im Schüttelversuch mobilisierbare Masse einer Komponente wurde als Summe der eluierten Masse in der Lösung und der am Feststoff verbleibenden sorbierten Masse angenommen. Die Beschreibung ermöglicht eine größenordnungsmäßig gute Abschätzung der verfügbaren Masse einer Komponente. Ferner konnte ein Zusammenhang zwischen dem L/S -Verhältnis und der Konzentration einer Komponente in der Lösung hergestellt werden.
- Die modellhafte Beschreibung des Freisetzungsverhaltens löslicher anorganischer Komponenten in den Säulenelutionsversuchen erfolgte mit Hilfe einer prozessbasierten halbempirischen Gleichung. Bei der Beschreibung wurde die Säule als Bilanzraum angesehen. Es wurde berücksichtigt, dass bei dynamischen Elutionsversuchen das fortwährende Nachströmen von wässrigem Eluenten in die Säule zu einem ständig aufrecht erhaltenen Unterschied zwischen der tatsächlichen Konzentration einer Komponente in der Porenlösung und der theoretisch möglichen Gleichgewichtskonzentration in der Porenlösung führt. Es kommt daher auf Grund von Festphasenauflösungs-, Desorptions- und Diffusionsvorgängen zu einer allmählichen Stofffreisetzung und zu einer Nachlieferung von Komponenten aus dem Feststoff. Diese Freisetzung wurde durch

die Bilanzierung von drei Massenströmen ausgedrückt. Die beiden durch Auflösung und Desorption bedingten Massenströme wurden jeweils durch eine Reaktionskinetik erster Ordnung beschrieben. Ferner wurde ein Massenstrom einbezogen, der die in Abhängigkeit von der Zeit durch Diffusion vom Feststoff in die Flüssigphase übergehende Stoffmenge ausdrückt. Mit Hilfe dieser Gleichung konnte die zeitliche Änderung der Massenkonzentration einzelner Komponenten im Säulenauslauf sehr gut abgebildet werden. Die ermittelte Funktion kann daher für lösliche Komponenten als Eingangsfunktion für eine anschließende Transportmodellierung eingesetzt werden. Sie schließt damit eine große Lücke, die bislang bei der Beschreibung der Daten aus Säulenelutionsversuchen bestanden hat.

Vergleich von dynamischen und statischen Elutionsverfahren und Empfehlungen für den Einsatz von Elutionsversuchen

- Die Bestimmung der mobilisierbaren Massenanteile aus beiden Materialien mit Hilfe von Schüttelversuchen und Säulenelutionsversuchen ergab größenordnungsmäßig gute Übereinstimmungen zwischen den beiden Versuchsmethoden. Prinzipiell waren die Komponenten aus dem RM HMVA weniger gut mobilisierbar als aus dem RM BS. Dies kann mit der thermischen Behandlung des RM HMVA und der damit verbundenen Immobilisierung und Stabilisierung verschiedener Komponenten erklärt werden.
Der eluierte Massenanteil nach dem Kontakt einer bestimmten Menge an Lösemittel mit einer bestimmten Menge an Feststoff ist im dynamischen Elutionsversuch in der Regel größer als bei statischen Elutionsversuchen. Dies ist auf die ständige Erneuerung des Eluenten und die Aufrechterhaltung eines Konzentrationsgradienten zwischen der Festphase und der Lösemittelphase beim dynamischen Elutionsversuch zurückzuführen; beim statischen Elutionsversuch spielen Sättigungsgleichgewichte eine dominierende Rolle.
- Ein direkter Vergleich der Konzentrationswerte, die sich bei beiden Versuchsmethoden nach dem Kontakt einer bestimmten Menge an Lösemittel mit einer bestimmten Menge an Feststoff im Eluat einstellen, ist nicht sinnvoll. Auf Grund ständigen Austauschs des Eluenten beim dynamischen Elutionsversuch kommt es bei gleichen L_{ku}/S und L/S -Werten zu niedrigeren Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche. Zum Vergleich der Konzentrationswerte aus dynamischen Elutionsversuchen mit den Werten für statische Elutionsversuche sollten daher für den Säulenversuch zunächst kumulative Konzentrationen als Quotient der zu einem bestimmten Zeitpunkt eluierten Masse einer Komponente und dem ausgetauschten Elutionsvolumen verwendet werden. Die so bei einem bestimmten L_{ku}/S -Verhältnis berechnete kumulative Konzentration entspricht dann der Konzentration in einer Sammelprobe, die bis zu diesem L_{ku}/S -Verhältnis genommen wurde. Hier zeigen sich größenordnungsmäßig gute Übereinstimmungen der Konzentrationswerte aus Säulenelutionsversuchen und Schüttelversuchen, allerdings ist eine Umrechnung der Werte ineinander bedingt durch das unterschiedliche Kontaktverhalten zwischen Feststoff und Lösemittelphase nicht möglich.
- Säulenelutionsversuche bilden im Laboratoriumsmaßstab das zeitliche Stofffreisetzungverhalten aus Abfallmaterialien ab, wie es in (naturnahen) Großlysometern im Geländemaßstab beobachtet wird. Säulenelutionsverfahren erlauben damit mit einem vertretbaren Aufwand eine realitätsnähere Abschätzung der Stofffreisetzung anorganischer und organischer Stoffe aus Abfallmaterialien als dies mit Schüttelversuchen möglich ist.

Insbesondere erlauben Säulenelutionsversuche, die unter natürlichen Bedingungen herrschenden Milieuparameter (Lagerungsdichte, pH-Wert, Redoxpotenzial, Ionenstärke, Gehalt an organischer Substanz, Fließgeschwindigkeit des Wassers) gezielt und wirklichkeitsnah zu simulieren. Säulenelutionsversuche eignen sich also für den praktischen Vollzug einer Sickerwasserprognose, da mit ihnen detaillierte Informationen über die Kinetik der Stofffreisetzung gewonnen werden können. In Abbildung 5.3 ist ein praxisbezogener Vergleich von dynamischen und statischen Elutionsverfahren aufgezeigt.

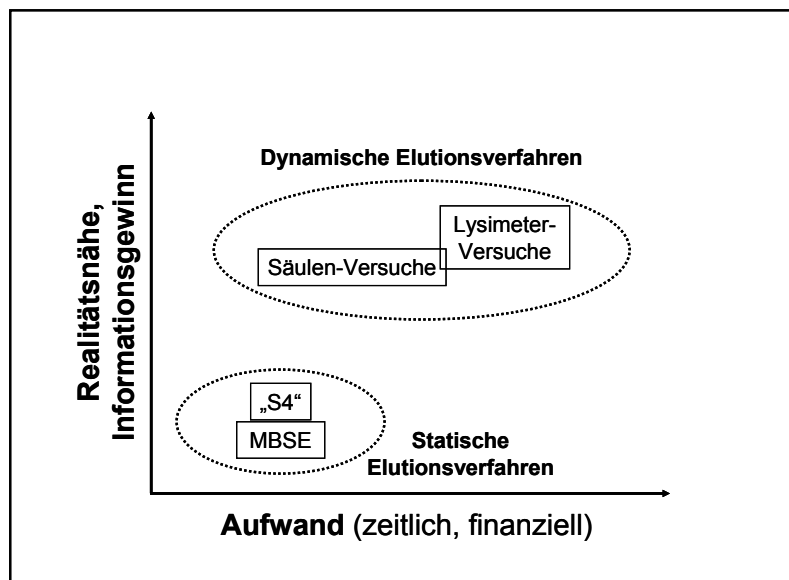


Abbildung 5.3: Praxisbezogener Vergleich von dynamischen und statischen Elutionsverfahren.

Die weiteren Vorzüge dieses Verfahrens liegen in seiner einfachen Handhabbarkeit, Automatisierbarkeit und den reproduzierbaren Ergebnissen. Säulenelutionsversuche erfordern in der Regel keinen zeitaufwändigen Fest/Flüssig-Trennschritt (Filtration), da das Festbett bereits als Filter wirkt. Die Probennahme ist automatisierbar. Lediglich das Befüllen der Säulen benötigt ein wenig mehr Zeit als das Einwiegen des Materials beim Schüttelversuch.

Prinzipiell kann beim Säulenversuch auch nur eine Sammelprobe genommen werden; dann wird bis zu einem definierten Wasser/Feststoffverhältnis eluiert und die gewonnene Eluatprobe untersucht. Somit ist der Säulenversuch nicht nur zur grundlegenden Charakterisierung eines Materials geeignet, sondern kann prinzipiell auch als Übereinstimmungsuntersuchung eingesetzt werden.

Speziierung des Chroms in Feststoffen und Eluaten

- Zur Modellierung der Chrom-Speziierung in ausgewählten Eluaten aus Säulenelutions- und Schüttelversuchen wurde das Computerprogramm PHREEQC for Windows verwendet. Die experimentelle Speziierung von Chrom (Quantifizierung von Cr(VI) als CrO_4^{2-}) in ausgewählten Eluaten aus Säulenelutions- und Schüttelversuchen erfolgte mit Hilfe der Kopplung von Ionenaustauschchromatographie und ICP-OES. Des Weiteren wurde die Bindungsform des Chroms (Cr(0), Cr(III), Cr(VI)) in den originalen und in behandelten RM sowie in Modelllösungen und Eluaten an der XAS-Beamline an der Ängströmquelle Karlsruhe (ANKA) untersucht. Die Untersuchungen wässriger Proben mit geringen Konzentrationen an Chrom mit Hilfe der XAS dienten zur Validierung der

Ergebnisse aus der Modellrechnung und aus den Kopplungsversuchen von IC mit ICP-OES. Diese Untersuchungen wurden in dieser Arbeit zum ersten Mal durchgeführt.

- Die rechnerische und experimentell-analytische Speziierung von Chrom in den Eluaten der beiden RM mit IC-ICP-OES sowie mit XAS ergab, dass das gelöste Chrom überwiegend als Cr(VI) vorliegt, welches im Vergleich zu Cr(III) wesentlich toxischer und karzinogen ist. Unter dem Hintergrund dieser Ergebnisse sind die bei den dynamischen und statischen Elutionsversuchen bestimmten Chrom-Konzentrationen mit zum Teil deutlichen und langfristigen Überschreitungen des Prüfwerts für Cr(VI) nach der BBodSchV aus ökotoxikologischen Gesichtspunkten als sehr problematisch einzustufen. Aus Gründen des Vorsorgeprinzips ist eine entsprechende Vorbehandlung der beiden Materialien vor einer Verwertung erforderlich.
- Die eingesetzte und optimierte Kopplungs-Methode von IC und ICP-OES erlaubte die reproduzierbare, schnelle und empfindliche Bestimmung von Cr(VI) in wässrigen Lösungen ab einer Konzentration von 5 µg/L. Mit Hilfe der XAS konnten sowohl Cr(III) als auch Cr(VI) in wässrigen Proben im Konzentrationsbereich von rund 1 mg/L sicher bestimmt werden.
- Bei den Feststoffuntersuchungen mit Hilfe der XAS zeigte sich, dass der Anteil von Cr(VI) am Gesamtanteil von Chrom in den Feststoffen unter 10 % liegt. Diese geringen Mengen können aber mobilisiert werden und zu toxikologisch relevanten Konzentrationen in den Eluaten führen. Im RM Bauschutt konnte ein Cr(VI)-Anteil von rund 4 bis 5 % nachgewiesen werden, das RM HMVA wies einen Cr(VI)-Anteil von rund 1 bis 2 % bezogen auf den Gesamtchromgehalt auf. Diese Werte spiegeln größenordnungsmäßig gut die unterschiedliche Mobilisierbarkeit von Chrom aus den beiden RM wider, die auch in den Elutionsversuchen gefunden wurden.
- Mit Hilfe der XAS konnte gezeigt werden, dass sich beim Kontakt der RM mit Wasser und Luft keine signifikanten Mengen an Cr(VI) in den RM neu bilden. Beim Kontakt mit Wasser kommt es also nur zur Auswaschung der in den RM vorhandenen Cr(VI)-Mengen.

5.2 Ausblick

Aus den erzielten Ergebnissen haben sich noch weitere Frage- und Aufgabestellungen ergeben, die Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein sollten.

- **Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Kupfer und organischer Substanz in wässrigen Eluaten:** Die Ergebnisse für die Freisetzung von Kupfer aus dem RM HMVA führten zu der Annahme, dass Kupfer in den gewonnenen Eluaten hauptsächlich komplexiert durch organische Substanz vorliegt. Eine genaue Untersuchung der Wechselwirkung von Kupfer und organischer Substanz mit Hilfe der Kopplung von Größenausschlusschromatographie (*Size Exclusion Chromatography*, SEC) und metallsensitiven Detektoren (zum Beispiel ICP-OES) kann zur Klärung dieser Fragestellung eingesetzt werden.
- **Einfluss der Filtergeschwindigkeit auf die Molekülgrößenverteilung der freigesetzten organischen Substanz in Säulenelutionsversuchen:** Aus den Säulenelutionsversuchen bei unterschiedlicher Filtergeschwindigkeit wurde abgeleitet, dass eine Erniedrigung der Filtergeschwindigkeit zu einem verstärkten Rückhalt partikulärer bzw. hochmolekularer organischer Substanz im Festbett führt. Diese Beobachtung kann durch eine detaillierte Charakterisierung der Molekülgrößenverteilung des freigesetzten organischen Kohlen-

stoffs mit Hilfe der Kopplung von SEC und anschließender Detektion des organischen Kohlenstoffs weiter aufgeklärt werden.

- **Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von mobilen Partikeln bei Säulenelutionsversuchen:** Eine detaillierte Charakterisierung des partikelgebundenen Stoffaustrags mit Hilfe von Kopplungsversuchen der Asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF⁴) mit NPA/LIBD und ICP-MS oder DOC-Detektion könnte Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der freigesetzten Partikel geben und zur Klärung beitragen, ob und in welchem Maß der partikelgebundene Stoffaustrag von Schadstoffen wie Chrom und Kupfer aus den beiden RM stattfindet.

Darüber hinaus sollte eine Vereinheitlichung der gesetzlich verankerten Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung und Bewertung von Feststoffen erfolgen. Die vor kurzer Zeit eingeführten Normen zur Elution von Feststoffen (DIN 19528: Säulenelutionsverfahren, DIN 19529: Schüttelverfahren) sollten hierbei sowohl in die bodenschutzrechtlichen als auch in die abfallrechtlichen Gesetze und Verordnungen aufgenommen werden, um eine einheitliche Untersuchungsbasis zu schaffen.

*Wer nicht gelegentlich auch einmal
kausalwidrige Dinge zu denken vermag,
wird seine Wissenschaft nie um eine
neue Idee bereichern können.*

Max Planck

6 Literaturverzeichnis

- [1] Wahlström, M., Laine-Ylijoki, J., Maattanen, A., Luotojarvi, T. und Kivekas, L.: *Environmental quality assurance system for use of crushed mineral demolition wastes in road constructions*. Waste Management, 2000, 20: 225-232.
- [2] Kartam, N., Al-Mutairi, N., Al-Ghusain, I. und Al-Humoud, J.: *Environmental management of construction and demolition waste in Kuwait*. Waste Management, 2004, 24: 1049-1059.
- [3] Umweltbundesamt: *Umweltdaten Deutschland - Umweltindikatoren Ausgabe 2007*. 2007, Umweltbundesamt: Berlin.
- [4] KrW-/AbfG: *Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz, KrW-/AbfG) vom 27. September 1994 (BGBl. I S. 2705, zuletzt geändert durch Artikel 2 des Gesetzes vom 19. Juli 2007, BGBl. I S. 1462)*.
- [5] Thomé-Kozmiensky, K. J.: *Thermische Abfallbehandlung*. 2. Auflage. 1994, EF-Verlag: Berlin.
- [6] Abfallablagerungsverordnung (AbfAbIV): *Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen (Abfallablagerungsverordnung AbfAbIV) vom 20. Februar 2001 (BGBl. I S. 305, geändert durch Verordnung vom 13. Dezember 2006, BGBl. I S. 2860)*.
- [7] BBodSchG: *Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz, BBodSchG) vom 17. März 1998 (BGBl. I S. 502, geändert durch Gesetz vom 9. Dezember 2004, BGBl. I S. 314)*.
- [8] Blankenhorn, I.: *Derzeitige Anwendung und Entwicklung von Elutionsverfahren*. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung. Vol. 11. 1994, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Karlsruhe.
- [9] Landesamt für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz: *Untersuchung und Beurteilung des Wirkungspfades Boden-Grundwasser, Sickerwasserprognose*. Altablagerungen, Altstandorte und Grundwasserschäden. Merkblatt ALEX 13. 2001.
- [10] Rudek, R. und Eberle, S. H.: *Der Förderschwerpunkt "Sickerwasserprognose" des Bundesministeriums für Bildung und Forschung - Ein Überblick*. altlasten spektrum, 2001, 10: 294-304.
- [11] Eberle, S. H. und Oberacker, F. E.: *Die Sickerwasserprognose - Spagat zwischen wissenschaftlicher Genauigkeit und praktikablem Vollzug*. altlasten spektrum, 2001, 10: 281-282.
- [12] BBodSchV: *Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554, geändert durch Verordnung vom 23. Dezember 2004, BGBl. I S. 3758)*.
- [13] Förstner, U.: *Neues Bodenschutzrecht - Herausforderung an die Wasserchemie*. Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium, 1999, 47: 1220-1223.
- [14] Ruf, J.: *Stand der Regelungen im Rahmen des Bundes-Bodenschutzgesetzes zum Wirkungspfad Boden/Altlasten/Grundwasser*. In: Beudt, J. [Hrsg.]: *Präventiver Grundwasser- und Bodenschutz. Europäische und nationale Vorgaben*. 1999, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg. S. 29-39.
- [15] Gemeinsame Arbeitsgruppe der LAWA/LABO/LAGA: *Gefahrenbeurteilung von Bodenverunreinigungen/Altlasten als Gefahrenquelle für das Grundwasser*. Fassung vom 17. Juni 1998. 1998.
- [16] DIN 38414-4: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Schlamm und Sedimente (Gruppe S). Bestimmung der Ehierbarkeit mit Wasser (S4)*. 1984, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).

- [17] Darcel, F. C.: *Column leach testing of solid industrial wastes*. In: Conway, R. A. und Gullledge, W. P. [Hrsg.]: *Hazardous and Industrial Solid Waste Testing: Second Symposium*. 1983, ASTM Special Technical Publication 805. S. 127-140.
- [18] Mattheß, G.: *Die Beschaffenheit des Grundwassers*. 3., überarbeitete Auflage. 1994, Gebrüder Borntraeger: Berlin, Stuttgart.
- [19] Wilke, B.-M.: *Emissionen und Wirkungen von Schadstoffen im Boden*. In: Brauer, H. [Hrsg.]: *Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik*. 1996, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York. S. 413-553.
- [20] Alloway, B. J. und Ayres, D. C.: *Schadstoffe in der Umwelt: Chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzung*. 1996, Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg, Berlin, Oxford.
- [21] DIN 4049-3: *Hydrologie. Begriffe zur quantitativen Hydrologie*. 1994, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).
- [22] Appelo, C. A. J. und Postma, D.: *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. 2nd Edition. 2005, A. A. Balkema: Leiden.
- [23] Stumm, W. und Morgan, J. J.: *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd Edition. 1996, John Wiley and Sons: New York.
- [24] Mattheß, G. und Ubell, K.: *Allgemeine Hydrogeologie - Grundwasserhaushalt*. 1983, Gebrüder Borntraeger: Berlin, Stuttgart.
- [25] Langguth, H.-R. und Voigt, R.: *Hydrogeologische Methoden*. 1980, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York.
- [26] Hölting, B. und Coldewey, W. G.: *Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie*. 6., überarbeitete und erweiterte Auflage. 2005, Elsevier GmbH: München.
- [27] Kinzelbach, W. und Rausch, R.: *Grundwassermodellierung. Eine Einführung mit Übungen*. 1995, Gebrüder Borntraeger: Berlin, Stuttgart.
- [28] Wienberg, R. und Schneider, W.: *Ausbreitung von Schadstoffen*. In: Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh [Hrsg.]: *Chemie und Biologie der Altlasten*. 1996, VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo. S. 117 - 130.
- [29] Sigg, L. und Stumm, W.: *Aquatische Chemie: eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*. 4., durchgesehene Auflage. 1996, Teubner: Stuttgart.
- [30] Beek, W. J., Muttzall, K. M. K. und Van Heuven, J. W.: *Transport Phenomena*. 2nd Edition. 1999, John Wiley and Sons: Chichester.
- [31] Schnoor, J. L.: *Environmental Modeling. Fate and Transport of Pollutants in Water, Air, and Soil*. 1996, John Wiley and Sons: New York.
- [32] DIN 19528: *Elution von Feststoffen – Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen*. 2009, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).
- [33] ErsatzbaustoffV: *Verordnung zur Regelung des Einbaus von mineralischen Ersatzbaustoffen in technischen Bauwerken und zur Änderung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 13.11.2007. Arbeitsentwurf*. 2007.
- [34] Doetsch, P.: *Qualitätsanforderungen an Recyclingbaustoffe – Das Zerren um die Bundesverwertungsverordnung*. altlasten spektrum, 2007, 16: 1-3.
- [35] Versteyl, L.-A.: *Abfall und Altlasten*. 2. Auflage. 2002, DTV-Beck: München.
- [36] Nöthe, M.: *Abfall: Behandlung, Management, Rechtsgrundlagen*. 1999, Wiley-VCH: Weinheim.
- [37] TA Siedlungsabfall: *Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall) vom 14. Mai 1993 (BAnz. Nr. 99 a)*.
- [38] DepV: *Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung, DepV) vom 24. Juli 2002 (BGBl. I S. 2807, zuletzt geändert durch Verordnung vom 12. August 2004, BGBl. I S. 2190)*.
- [39] BodSchG: *Gesetz zum Schutz des Bodens (Bodenschutzgesetz, BodSchG) vom 24. Juni 1991 (GBl. I S. 434, geändert durch Art 13G vom 12. Dezember 1994, GBl. I S. 653)*.
- [40] BImSchG: *Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz, BImSchG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 26.*

- September 2002 (BGBl. I S. 3830), zuletzt geändert durch Artikel 1 des Gesetzes vom 23. Oktober 2007 (BGBl. I S. 2470).
- [41] GG: Grundgesetz für die Bundesrepublik Deutschland vom 23. Mai 1949 (BGBl. I S. 1, zuletzt geändert durch Gesetz vom 28. August 2006, BGBl. I S. 2034).
- [42] Bilitewski, B., Gewiese, A., Härdtle, G. und Marek, K.: *Bauschutt- und Asphaltrecycling. Grundlagen – Technik – Wirtschaftlichkeit*. 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage. Beihefte zu Müll und Abfall. Vol. 30. 1990, Erich Schmidt Verlag: Berlin.
- [43] Offermann, H.: *Recycling von Bauschutt. Technische und ökonomische Kriterien bei der Verfahrenswahl*. Mitteilungen aus dem Fachgebiet Baubetrieb und Bauwirtschaft. 1988, Dissertation, Universität-Gesamthochschule-Essen: Essen.
- [44] Andrä, H.-P., Schneider, R. und Wickbold, T.: *Baustoff-Recycling: Arten, Mengen und Qualitäten der im Hochbau eingesetzten Baustoffe. Lösungsansätze für einen Materialkreislauf*. 2. Auflage. 1994, ecomed: Landsberg.
- [45] Locher, F. W.: *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. 2000, Verlag Bau und Technik: Düsseldorf.
- [46] Taylor, H. F. W.: *Cement Chemistry*. 1990, Academic Press Limited: London.
- [47] Holleman, A. F. und Wiberg, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101., verbesserte und stark erweiterte Auflage. 1995, de Gruyter: Berlin, New York.
- [48] Henning, O. und Knöfel, D.: *Baustoffchemie. Eine Einführung für Bauingenieure und Architekten*. 6., aktualisierte Auflage. 2002, Verlag Bauwesen: Berlin.
- [49] Rump, H. H. und Scholz, B.: *Untersuchung von Abfällen, Reststoffen und Altlasten. Praktische Anleitung für chemische, physikalische und biologische Methoden*. 1995, VCH: Weinheim.
- [50] Rentz, O., Ruch, M., Schultmann, F., Sindt, V., Zundel, T., Charlot-Valdieu, C. und Vimond, E.: *Selektiver Gebäuderückbau und konventioneller Abbruch*. 1998, ecomed: Landsberg.
- [51] Spengler, T., Ruch, M., Schultmann, F. und Rentz, O.: *Stand und Perspektiven des Bauschuttrecyclings im Oberrheingraben (Baden - Elsaß). Konzeption integrierter Demontage- und Recyclingstrategien für Wohngebäude*. Müll und Abfall, 1995, 27: 97-109.
- [52] Winkler, A.: *Herstellung von Baustoffen aus Baurestmassen. Erstellung eines ganzheitlichen Konzepts zur Wiederverwertung von Mauerwerksabbruch in zementgebundenen Systemen*. 2001, Shaker Verlag: Aachen.
- [53] Förstner, U. und Hirschmann, G.: *Langfristiges Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacken*. Abschlussbericht, Verbundvorhaben Deponiekörper, Teilvorhaben 1. 1997, Technische Universität Hamburg-Harburg: Hamburg-Harburg.
- [54] Görner, K. und Hübner, K. [Hrsg.]: *Abfallwirtschaft und Bodenschutz*. 2002, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg.
- [55] Vehlow, J.: *Bewertung des Umweltverhaltens von Reststoffen der Müllverbrennung*. KfK-Nachrichten, 1993, 25: 173-181.
- [56] Hirschlag, H.: *Zum geochemischen Langzeitverhalten von Müllverbrennungsschlacken. Analytik organischer Restkomponenten und deren Einfluss auf die Schwermetallmobilisierung*. Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6221. 1999, Forschungszentrum Karlsruhe: Karlsruhe.
- [57] Simon, F.-G., Schmidt, V. und Carcer, B.: *Alterungsverhalten von MVA-Schlacken*. Müll und Abfall, 1995, 27: 759-764.
- [58] Umweltbundesamt: *Stellenwert der Abfallverbrennung in Deutschland*. 2008, Umweltbundesamt: Berlin.
- [59] Reimann, D. O.: *Menge, Beschaffenheit und Verwertungsmöglichkeiten von MV-Schlacke - Gesamtübersicht*. In: Reimann, D. O. [Hrsg.]: *Entsorgung von Schlacken und sonstigen Reststoffen. Behandlung - Aufbereitung - Verwertung - Ablagerung von Reststoffen und Rückständen der Abfallverbrennung und anderer thermischer Prozesse*. 1994, Erich Schmidt Verlag: Berlin. S. 30-37.
- [60] Bilitewski, B., Härdtle, G. und Marek, K.: *Abfallwirtschaft: Eine Einführung*. 3. Auflage. 1990, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg.
- [61] Barniske, L. und Johnke, B.: *Abfallverbrennung im Spannungsfeld einer modernen Abfallentsorgung*. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. [Hrsg.]: *Müllverbrennung und Umwelt 4*. 1990, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH: Berlin. S. 15-35.

- [62] Schneider, J., Pfrang-Stotz, G. und Kössl, H.: *Charakterisierung von MV-Schlacken*. In: Reimann, D. O. [Hrsg.]: *Entsorgung von Schlacken und sonstigen Reststoffen. Behandlung – Aufbereitung – Verwertung – Ablagerung von Reststoffen und Rückständen der Abfallverbrennung und anderer thermischer Prozesse*. 1994, Erich Schmidt Verlag: Berlin. S. 38-43.
- [63] Beck, R. und Kröger, W.: *Aschen aus der Müllverbrennung - Baustoff auf Deponien oder Abfall zur Ablagerung?* LfU-Schriftenreihe, Heft 178. 2005, Bayerisches Landesamt für Umwelt: München.
- [64] Amt für Gewässerschutz und Wasserbau des Kantons Zürich (AGW): *Emissionsabschätzung für Kehrrichtschlacke*. 1992, Auftraggebergemeinschaft Kantone AG und ZH.
- [65] Pfrang-Stotz, G. und Schneider, J.: *Comparative studies of waste incineration bottom ashes from various grate and firing systems, conducted with respect to mineralogical and geochemical methods of examination*. Waste Management and Research, 1995, 13: 273-292.
- [66] Knorr, W., Hentschel, B., Marb, C., Schädel, S., Swerov, M., Vierle, O. und Lay, J. P.: *Rückstände aus der Müllverbrennung: Chancen für eine stoffliche Verwertung von Aschen und Schlacken*, Deutsche Bundesstiftung Umwelt. 1999, Erich Schmidt Verlag: Berlin.
- [67] Lichtensteiger, T.: *Müllschlacken aus petrologischer Sicht*. Geowissenschaften, 1996, 14: 173-179.
- [68] Kirby, C. S. und Rimstidt, J. D.: *Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash*. Environmental Science and Technology, 1993, 27: 652-660.
- [69] Pfrang-Stotz, G. und Reichelt, J.: *Einfluss geänderter Stoffströme in der Abfallwirtschaft auf die zukünftige Qualität und die Verwertungsmöglichkeiten von Müllverbrennungsschlacken*. Wissenschaftliche Berichte, FZKA 7025. 2005, Forschungszentrum Karlsruhe: Karlsruhe.
- [70] Eighmy, T. T., Eusden, J. D., Marsella, K., Hogan, J., Domingo, D., Krzanowski, J. E. und Stämpfli, D.: *Particle Petrogenesis and Speciation of Elements in MSW Incineration Bottom Ashes*. In: Goumans, J. J. J. M., van der Sloot, H. A. und Aalbers, T. G. [Hrsg.]: *Environmental Aspects of Construction With Waste Materials*. 1994, Elsevier: Amsterdam, London, New York, Tokyo. S. 111-136.
- [71] Eighmy, T. T., Eusden, J. D., Krzanowski, J. E., Domingo, D. S., Staempfli, D., Martin, J. R. und Erickson, P. M.: *Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash*. Environmental Science and Technology, 1995, 29: 629-646.
- [72] Vehlow, J.: *Reststoffe der Müllverbrennung. Sonderabfall oder Wertstoffe?* In: Faulstich, M. [Hrsg.]: *Rückstände aus der Müllverbrennung*. 1992, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH: Berlin. S. 161-192.
- [73] Eusden, J. D., Eighmy, T. T., Hockert, K., Holland, E. und Marsella, K.: *Petrogenesis of municipal solid waste combustion bottom ash*. Applied Geochemistry, 1999, 14: 1073-1091.
- [74] Müller-Contreras, M. und Frhr. von Gültlingen, H.: *Rückstände aus thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Baden-Württemberg*. Stäube, Aschen, Schlacken. Rückstände aus Verbrennungsanlagen. 1987, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. Institut für Wasser und Abfallwirtschaft: Karlsruhe.
- [75] Brunner, P. H. und Mönch, H.: *The flux of metals through municipal solid waste incinerators*. Waste Management and Research, 1986, 4: 105-119.
- [76] Chandler, A. J., Eighmy, T. T., Hartlen, J., Hjelm, O., Kosson, D. S., Sawell, S. E., van Der Sloot, H. und Vehlow, J.: *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*. 1996, Elsevier: Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo.
- [77] Hirschmann, G.: *Langzeitverhalten von Deponien*. In: Förstner, U. und Grathwohl, P. [Hrsg.]: *Ingenieurgeochemie. Natürlicher Abbau und Rückhalt, Stabilisierung von Massenabfällen*. 2003, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg. S. 273-297.
- [78] Chrysochoou, M. und Dermatas, D.: *Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study*. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136: 20-33.
- [79] Perkins, R. B. und Palmer, C. D.: *Solubility of $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, the chromate analog of ettringite; 5-75 °C*. Applied Geochemistry, 2000, 15: 1203-1218.

- [80] Faulstich, M. und Zachäus, D.: *Verfahren zur Behandlung von Rückständen aus der Müllverbrennung*. In: Faulstich, M. [Hrsg.]: *Rückstände aus der Müllverbrennung*. 1992, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH: Berlin. S. 1-159.
- [81] Astrup, T.: *Pretreatment and utilization of waste incineration bottom ashes: Danish experiences*. *Waste Management*, 2007, 27: 1452-1457.
- [82] Pan, J. R., Huang, C., Kuo, J.-J. und Lin, S.-H.: *Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement*. *Waste Management*, 2008, 28: 1113-1118.
- [83] Collivignarelli, C. und Sorlini, S.: *Reuse of municipal solid wastes incineration fly ashes in concrete mixtures*. *Waste Management*, 2002, 22: 909-912.
- [84] Lin, K. L., Wang, K. S., Tzeng, B. Y. und Lin, C. Y.: *The reuse of municipal solid waste incinerator fly ash slag as a cement substitute*. *Resources, Conservation and Recycling*, 2003, 39: 315-324.
- [85] Rousseau, R. W. [Hrsg.]: *Handbook of Separation Process Technology*. 2. Auflage. 1987, John Wiley: New York.
- [86] Coulson, J. M., Richardson, J. F., Backhurst, J. R. und Harker, J. H.: *Chemical Engineering*. 4th Edition. Vol. 2. 1991, Pergamon Press: Oxford, New York, Seoul, Tokyo.
- [87] van der Sloot, H. A., Heasman, L. und Quevauviller, P.: *Harmonization of Leaching/Extraction Tests*. *Studies in Environmental Science*. Vol. 70. 1997, Elsevier Science: Amsterdam.
- [88] Blume, H.-P., Brümmer, G. W., Schwertmann, U., Horn, R., Kögel-Knabner, I., Stahr, K., Auerswald, K., Beyer, L., Hartmann, A., Litz, N., Scheinost, A., Stanjek, H., Welp, G. und Wilke, B.-M.: *Scheffer/Schachtschabel. Lehrbuch der Bodenkunde*. 15., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. 2002, Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg.
- [89] Crank, J.: *The Mathematics of Diffusion*. 1975, Oxford University Press: London.
- [90] Grathwohl, P.: *Natürlicher Abbau und Rückhalt von Schadstoffen* In: Förstner, U. und Grathwohl, P. [Hrsg.]: *Ingenieurgeochemie. Technische Geochemie – Konzepte und Praxis*. 2007, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg. S. 151-242.
- [91] Cussler, E. L.: *Diffusion. Mass Transfer in Fluid Systems*. 2nd Edition. 1997, Cambridge University Press: Cambridge.
- [92] Schlünder, E.-U.: *Einführung in die Stoffübertragung*. 1996, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH: Braunschweig/Wiesbaden.
- [93] Abbas, Z., Moghaddam, A. P. und Steenari, B.-M.: *Release of salts from municipal solid waste combustion residues*. *Waste Management*, 2003, 23: 291-305.
- [94] Schnoor, J. L.: *Kinetics of chemical weathering: A comparison of laboratory and field weathering rates*. In: Stumm, W. [Hrsg.]: *Aquatic Chemical Kinetics*. 1990, John Wiley and Sons: New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore. S. 475-504.
- [95] Zevenbergen, C., Reeuwijk, L. P. V., Keijzer, J. und Bradley, J. O.: *Mechanism and Kinetics of the Weathering of MSWI Bottom Ash Glass*. In: Dhir, R. K., Dyer, T. D. und Paine, K. A. [Hrsg.]: *Use of Incinerator Ash*. 2000, Thomas Telford Publishing: London. S. 137-145.
- [96] Zevenbergen, C., Bradley, J. P., Vander Wood, T., Brown, R. S., Van Reeuwijk, L. P. und Schuiling, R. D.: *Microanalytical investigation of mechanisms of municipal solid waste bottom ash weathering*. *Microbeam Analysis*, 1994, 3: 125-135.
- [97] Berner, U. R.: *Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals* *Radiochimica Acta*, 1988, 44/45: 387-393.
- [98] Fitzer, E., Fritz, W. und Emig, G.: *Technische Chemie. Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*. 4., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. 1995, Springer-Verlag: Berlin.
- [99] Wadsworth, M. E.: *Leaching - Metals Applications*. In: Rousseau, R. W. [Hrsg.]: *Handbook of Separation Process Technology*. 1987, John Wiley and Sons: New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore. S. 500-539.
- [100] Missen, R. W., Mims, C. A. und Saville, B. A.: *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*. 1999, John Wiley and Sons: New York.
- [101] Lewandowski, L., Leitschuh, S. und Koß, V.: *Schadstoffe im Boden: eine Einführung in Analytik und Bewertung; mit Versuchsanleitungen*. 1997, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York.

- [102] Stumm, W. und Keller, L.: *Chemische Prozesse in der Umwelt - Die Bedeutung der Speziation für die chemische Dynamik der Metalle in Gewässern, Böden und Atmosphäre*. In: Merian, E. [Hrsg.]: *Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz*. 1984, Verlag Chemie: Weinheim, Deerfield Beach Florida, Basel. S. 21-33.
- [103] Reddy, L. M. und Inyang, H. I.: *Geoenvironmental Engineering*. 2000, Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel.
- [104] Kuntze, H., Roeschmann, G. und Schwerdtfeger, G.: *Bodenkunde*. 5., neubearbeitete und erweiterte Auflage. 1994, Ulmer: Stuttgart.
- [105] Brookins, D. G.: *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. 1988, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York.
- [106] Bourg, A. C. M.: *Speciation of Heavy Metals in Soils and Groundwater and Implications for their Natural and Provoked Mobility*. In: Salomons, W., Förstner, U. und Mader, P. [Hrsg.]: *Heavy Metals. Problems and Solutions*. 1995, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg. S. 19-31.
- [107] Schlieker, M., Schüring, J., Hencke, J. und Schulz, H. D.: *The influence of redox processes on trace element mobility in a sandy aquifer – an experimental approach*. Journal of Geochemical Exploration, 2001, 73: 167-179.
- [108] Schüring, J., Schulz, H. D., Fischer, W. R., Böttcher, J. und Duijnsveld, W. H. M.: *Redox: Fundamentals, Processes and Applications*. 2000, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York.
- [109] Atkins, P. W.: *Physikalische Chemie*. 2001, Wiley-VCH: Weinheim.
- [110] Morel, F. M. M.: *Principles of Aquatic Chemistry*. 1983, John Wiley and Sons: New York.
- [111] Turner, D. R.: *Problems in Trace Metal Speciation Modeling*. In: Tessier, A. und Turner, D. R. [Hrsg.]: *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems*. 1995, John Wiley and Sons: Chichester. S. 149-203.
- [112] McBride, M.: *Environmental Chemistry of Soils*. 1994, Oxford University Press: New York, Oxford.
- [113] Herms, U. und Brümmer, G.: *Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden*. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 1984, 147: 400-424.
- [114] Holtschulte, H., Heinrich, B., Schwenk, W. und Wagner, I.: *Feldversuche zum Korrosionsschutz von Wasserleitungen durch Zementmörtel und Zementauskleidung*. gwf-Wasser/Abwasser, 1984, 125: 595-598.
- [115] Chimenos, J. M., Segarra, M., Fernandez, M. A. und Espiell, F.: *Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator*. Journal of Hazardous Materials, 1999, 64: 211-222.
- [116] Ruckstuhl, S., Suter, M. J. F., Kohler, H.-P. E. und Giger, W.: *Leaching and primary biodegradation of sulfonated naphthalenes and their formaldehyde condensates from concrete superplasticizers in groundwater affected by tunnel construction*. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 3284-3289.
- [117] Schwertmann, U. und Niederbudde, E.-A.: *Tonminerale in Böden*. In: Jasmund, K. und Lagaly, G. [Hrsg.]: *Tonminerale und Tone*. 1993, Steinkopff: Darmstadt. S. 212-265.
- [118] Abbt-Braun, G.: *Praktische Aspekte von Huminstoffen*. [Hrsg.]: *Wasserchemie für Ingenieure*. 1993, Deutscher Verein des Gas-und Wasserfaches e. V. (DVGW): Oldenburg, München, Wien. S. 69-95.
- [119] Temminghoff, E. J. M., Van der Zee, S. E. A. T. M. und de Haan, F. A. M.: *Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter*. Environmental Science and Technology, 1997, 31: 1109-1115.
- [120] Frimmel, F. H. und Geywitz, J.: *Zur koordinativen Bindung von Metallionen an Gewässerhuminstoffe*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1983, 316: 582-588.
- [121] Meima, J. A., van Zomeren, A. und Comans, R. N. J.: *Complexation of Cu with dissolved organic carbon in municipal solid waste incinerator bottom ash leachates*. Environmental Science and Technology, 1999, 33: 1424-1429.

- [122] Olsson, S., van Schaik, J. W. J., Gustafsson, J. P., Kleja, D. B. und van Hees, P. A. W.: *Copper(II) binding to dissolved organic matter fractions in municipal solid waste incinerator bottom ash leachate*. Environmental Science and Technology, 2007, 41: 4286-4291.
- [123] van Zomeren, A. und Comans, R. N. J.: *Contribution of natural organic matter to copper leaching from municipal solid waste incinerator bottom ash*. Environmental Science and Technology, 2004, 38: 3927-3932.
- [124] Sully, A. H. und Brandes, E. A.: *Chromium*. 2nd Edition. Metallurgy of the Rarer Metals, Finniston, H. M. 1967, Butterworths: London.
- [125] Katz, S. A. und Salem, H.: *The Biological and Environmental Chemistry of Chromium*. 1994, VCH: Weinheim.
- [126] Gaughhofer, J.: *Chrom*. In: Merian, E. [Hrsg.]: *Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz*. 1984, Verlag Chemie: Weinheim, Deerfield Beach Florida, Basel. S. 409-424.
- [127] Binnewies, M., Jäckel, M., Willner, H. und Rayner-Canham, G.: *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 2004, Elsevier GmbH, Spektrum Akademischer Verlag: München.
- [128] Emsley, J.: *Die Elemente*. 1994, Walter de Gruyter: Berlin, New York.
- [129] Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L. und Mabuni, C.: *A critical assessment of chromium in the environment*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1999, 29: 1-46.
- [130] Rai, D., Eary, L. E. und Zachara, J. M.: *Environmental chemistry of chromium*. The Science of The Total Environment, 1989, 86: 15-23.
- [131] Saleh, F. Y., Parkerton, T. F., Lewis, R. V., Huang, J. H. und Dickson, K. L.: *Kinetics of chromium transformations in the environment*. The Science of The Total Environment, 1989, 86: 25-41.
- [132] Panssar-Kallio, M., Reinikainen, S.-P. und Oksanen, M.: *Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils*. Analytica Chimica Acta, 2001, 439: 9-17.
- [133] Banks, M. K., Schwab, A. P. und Henderson, C.: *Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants*. Chemosphere, 2006, 62: 255-264.
- [134] Buerge, I. J. und Hug, S. J.: *Influence of organic ligands on chromium(VI) reduction by iron(II)*. Environmental Science and Technology, 1998, 32: 2092-2099.
- [135] Rinehart, T. L., Schulze, D. G., Bricka, R. M., Bajt, S. und Blatchley, E. R.: *Chromium leaching vs. oxidation state for a contaminated solidified/stabilized soil*. Journal of Hazardous Materials, 1997, 52: 213-221.
- [136] Ball, J. W. und Nordstrom, D. K.: *Critical evaluation and selection of standard state thermodynamic properties for chromium metal and its aqueous ions, hydrolysis species, oxides, and hydroxides*. Journal of Chemical and Engineering Data, 1998, 43: 895-918.
- [137] Prokisch, J., Katz, S. A., Kovacs, B. und Gyori, Z.: *Speciation of chromium from industrial wastes and incinerated sludges*. Journal of Chromatography A, 1997, 774: 363-371.
- [138] Wang, K.-S., Sun, C.-J. und Liu, C.-Y.: *Effects of the type of sintering atmosphere on the chromium leachability of thermal-treated municipal solid waste incinerator fly ash*. Waste Management, 2001, 21: 85-91.
- [139] Kirk, D. W., Chan, C. C. Y. und Marsh, H.: *Chromium behavior during thermal treatment of MSW fly ash*. Journal of Hazardous Materials, 2002, 90: 39-49.
- [140] Chen, J.-C., Wey, M.-Y., Chiang, B.-C. und Hsieh, S.-M.: *The simulation of hexavalent chromium formation under various incineration conditions*. Chemosphere, 1998, 36: 1553-1564.
- [141] Richard, F. C. und Bourg, A. C. M.: *Aqueous geochemistry of chromium: A review*. Water Research, 1991, 25: 807-816.
- [142] Donath, M.: *Chrom*. Die Metallischen Rohstoffe: Ihre Lagerungsverhältnisse und ihre wirtschaftliche Bedeutung, Friedensburg, F. Vol. 14. Band. 1962, Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart.

- [143] Furman, S. A., Scholes, F. H., Hughes, A. E. und Lau, D.: *Chromate leaching from inhibited primers: Part II: Modelling of leaching*. Progress in Organic Coatings, 2006, 56: 33-38.
- [144] Kendig, M., Jeanjaquet, S., Addison, R. und Waldrop, J.: *Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys*. Surface and Coatings Technology, 2001, 140: 58-66.
- [145] Dayan, A. D. und Paine, A. J.: *Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000*. Human and Experimental Toxicology, 2001, 20: 439-451.
- [146] Salem, H.: *The chromium paradox in modern life: Introductory address to the symposium*. The Science of The Total Environment, 1989, 86: 1-3.
- [147] O'Flaherty, E. J., Kerger, B. D., Hays, S. M. und Paustenbach, D. J.: *A physiologically based model for the ingestion of chromium(III) and chromium(VI) by humans*. Toxicological Sciences, 2001, 60: 196-213.
- [148] Finley, B. L., Kerger, B. D., Katona, M. W., Gargas, M. L., Corbett, G. C. und Paustenbach, D. J.: *Human ingestion of chromium (VI) in drinking water: Pharmacokinetics following repeated exposure*. Toxicology and Applied Pharmacology, 1997, 142: 151-159.
- [149] Paustenbach, D., Finley, B., Mowat, F. und Kerger, B.: *Human health risk and exposure assessment of chromium (VI) in tap water*. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 2003, 66: 1295-1339.
- [150] Proctor, D. M., Otani, J. M., Finley, B. L., Paustenbach, D. J., Bland, J. A., Speizer, N. und Sargent, E. V.: *Is hexavalent chromium carcinogenic via ingestion? A weight-of-evidence review*. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 2002, 65: 701-746.
- [151] Beaumont, J. J., Sedman, R. M., Reynolds, S. D., Sherman, C. D., Li, L.-H., Howd, R. A., Sandy, M. S., Zeise, L. und Alexeeff, G. V.: *Cancer mortality in a Chinese population exposed to hexavalent chromium in drinking water*. Epidemiology, 2008, 19: 12-23.
- [152] Sedman, R. M., Beaumont, J., McDonald, T. A., Reynolds, S., Krowech, G. und Howd, R.: *Review of the evidence regarding the carcinogenicity of hexavalent chromium in drinking water*. Journal of Environmental Science and Health, Part C, 2006, 24: 155-182.
- [153] World Health Organization (WHO): *Guidelines for drinking-water quality. Vol. 1: Recommendations*. 3rd Edition. 2006: Geneva.
- [154] Kerger, B. D., Finley, B. L., Corbett, G. E., Dodge, D. G. und Paustenbach, D. J.: *Ingestion of chromium(VI) in drinking water by human volunteers: Absorption, distribution, and excretion of single and repeated doses*. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 1997, 50: 67-95.
- [155] Kerger, B. D., Paustenbach, D. J., Corbett, G. E. und Finley, B. L.: *Absorption and elimination of trivalent and hexavalent chromium in humans following ingestion of a bolus dose in drinking water*. Toxicology and Applied Pharmacology, 1996, 141: 145-158.
- [156] Wetterhahn, K., Hamilton, J., Aiyar, J., Borges, K. und Floyd, R.: *Mechanism of chromium(VI) carcinogenesis*. Biological Trace Element Research, 1989, 21: 405-411.
- [157] Wetterhahn, K. E. und Hamilton, J. W.: *Molecular basis of hexavalent chromium carcinogenicity: Effect on gene expression*. The Science of The Total Environment, 1989, 86: 113-129.
- [158] Flores, A. und Pérez, J. M.: *Cytotoxicity, apoptosis, and in vitro DNA damage induced by potassium chromate*. Toxicology and Applied Pharmacology, 1999, 161: 75-81.
- [159] Dieter, H. H.: *Die chemischen Stoffe mit geringer Bedeutung für die Wasserversorgung*. In: Grohmann, A., Hässelbarth, U. und Schwerdtfeger, W. [Hrsg.]: *Die Trinkwasserverordnung. Einführung und Erläuterungen für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden*. 2003, Erich Schmidt Verlag: Berlin S. 371-376.
- [160] TrinkwV: *Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung, TrinkwV) vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S.959, geändert durch Artikel 363 der Verordnung vom 31. Oktober 2006, BGBl. I S. 2407)*.

- [161] Rat der Europäischen Union: *Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Januar 2003 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten*. 2003.
- [162] PerkinElmer Life and Analytical Sciences: *Guide to Inorganic Analysis*. 2004: Shelton.
- [163] DIN 38405-24: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Anionen (Gruppe D). Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5 Diphenylcarbazon (D 24)*. 1987, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).
- [164] DIN EN ISO 18412: *Wasserbeschaffenheit. Bestimmung von Chrom(VI)-Photometrisches Verfahren für gering belastetes Wasser. (ISO 18412:2005) Deutsche Fassung EN ISO 18412:2006*. 2007, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).
- [165] Dunemann, L. und Begerow, J.: *Kopplungstechniken zur Elementspeziesanalytik*. 1995, VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim.
- [166] Pansar-Kallio, M. und Manninen, P. K. G.: *Speciation of chromium by coupled column HPLC-ICP-MS – the effects of interfering ions*. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 355: 716-718.
- [167] Pansar-Kallio, M. und Manninen, P. K. G.: *Speciation of chromium in aquatic samples by coupled column ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry*. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 318: 335-343.
- [168] Pansar-Kallio, M. und Manninen, P. K. G.: *Speciation of chromium in waste waters by coupled column ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A*, 1996, 750: 89-95.
- [169] Barnowski, C., Jakubowski, N., Stuewer, D. und Broekaert, J. A. C.: *Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12: 1155-1161.
- [170] DIN EN ISO 10304-3: *Wasserbeschaffenheit. Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie. Teil 3: Bestimmung von Chromat, Iodid, Sulfid, Thiocyanat und Thiosulfat*. 1997, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).
- [171] Inoue, Y., Sakai, T. und Kumagai, H.: *Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI) by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A*, 1995, 706: 127-136.
- [172] Marqués, M. J., Salvador, A., Morales-Rubio, A. und de la Guardia, M.: *Chromium speciation in liquid matrices: a survey of the literature*. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 367: 601-613.
- [173] Frimmel, F. H., Delay, M. und Mangold, S.: *Determination of chromium oxidation states in solid waste materials and eluates by XAS*. ANKA Annual Report. 2007, Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft: Karlsruhe.
- [174] Hahn-Weinheimer, P., Hirner, A. und Weber-Diefenbach, K.: *Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden: Grundlagen und praktische Anwendung in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften*. 1995, Vieweg: Braunschweig, Wiesbaden.
- [175] DIN ISO 11466: *Bodenbeschaffenheit. Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente (ISO 11466:1995)*. 1997, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).
- [176] Mangold, S.: *Untersuchung und Validierung sequenzieller Extraktionsverfahren durch X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (XAFS)*. 2003, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg: Hamburg-Harburg.
- [177] Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hofmann, H., Onken, U. und Renken, A.: *Technische Chemie*. 2006, Wiley-VCH: Weinheim.
- [178] Aboul-Kassim, T. und Simoneit, B.: *Sorption/Desorption of Organic Pollutants from Complex Mixtures: Modeling, Kinetics, Experimental Techniques and Transport Parameters*. In: Aboul-Kassim, T. und Simoneit, B. [Hrsg.]: *Pollutant-Solid Phase Interactions Mechanisms, Chemistry and Modeling*. 2001, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg. S. 169-242.
- [179] Kraume, M.: *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen*. 2004, Springer-Verlag: Berlin.

- [180] Reichert, J. K. und Roemer, M.: *Eluatuntersuchungen*. In: Fachgruppe Chemie in der GDCh [Hrsg.]: *Chemie und Biologie der Altlasten*. 1996, VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo. S. 292-355.
- [181] van der Sloot, H. A., van Zomeren, A., Seignette, P., Dijkstra, J. J., Comans, R. N. J., Meeussen, J. C. L., Kosson, D. S. und Hjelm, O.: *Evaluation of environmental aspects of alternative materials using an integrated approach assisted by a database/expert system*. In: *Advances in Waste Management and Recycling*. 2003, ECN: University of Dundee, Dundee, Scotland.
- [182] van der Sloot, H. A.: *Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification*. *Waste Management*, 1996, 16: 65-81.
- [183] Townsend, T. G., Jang, Y. C. und Tolaymat, T.: *Leaching Tests for Evaluating Risk in Solid Waste Management Decision Making*. 03-01. 2003, The Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management: Gainesville, Florida, USA.
- [184] Washington State Department of Ecology: *An assessment of laboratory leaching tests for predicting the impacts of fill material on ground water and surface water quality. A report to the legislature*. 03-09-107. 2003, Washington State Department of Ecology Olympia, USA.
- [185] E DIN 19528: *Elution von Feststoffen. Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen und anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm. Grundlegende Charakterisierung mit einem ausführlichen Säulenversuch und Übereinstimmungsuntersuchung mit einem Säulenschnelltest. Entwurf*. 2007, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).
- [186] DIN 19529: *Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg*. 2009, Deutsches Institut für Normung e.V.
- [187] Kylefors, K., Andreas, L. und Lagerkvist, A.: *A comparison of small-scale, pilot-scale and large-scale tests for predicting leaching behaviour of landfilled wastes*. *Waste Management*, 2003, 23: 45-59.
- [188] Guyonnet, D., Bodéan, F., Brons-Laot, G., Burnol, A., Chateau, L., Crest, M., Méhu, J., Moszkowicz, P. und Piantone, P.: *Multiple-scale dynamic leaching of a municipal solid waste incineration ash*. *Waste Management*, 2008, 28: 1963-1976.
- [189] Ogunro, V. O. und Inyang, H. I.: *Relating batch and column diffusion coefficients for leachable contaminants in particulate waste materials*. *Journal of Environmental Engineering*, 2003, 129: 930-942.
- [190] Schulz, H. D.: *Labormessung der Sättigungslänge als Maß für die Lösungskinetik von Karbonaten im Grundwasser*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52: 2651-2657.
- [191] Hwang, I. H. und Matsuto, T.: *Evaluation of carbonization as a thermal pretreatment method for landfilling by column leaching tests*. *Waste Management*, 2008, 28: 3-14.
- [192] Kim, S.-Y., Tanaka, N., Matsuto, T. und Tojo, Y.: *Leaching behaviour of elements and evaluation of pre-treatment methods for municipal solid waste incinerator residues in column leaching tests*. *Waste Management and Research*, 2005, 23: 220-229.
- [193] Hjelm, O.: *Leachate from land disposal of coal fly ash*. *Waste Management and Research*, 1990, 8: 429-449.
- [194] DIN 19730: *Bodenbeschaffenheit. Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung*. 1997, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).
- [195] DIN EN 12457-2: *Charakterisierung von Abfällen. Auslaugung – Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen. Teil 2: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg für Materialien mit einer Korngröße unter 4 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung). Deutsche Fassung EN 12457-2:2002*. 2003, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).
- [196] DIN EN 12457-4: *Charakterisierung von Abfällen. Auslaugung – Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen. Teil 4: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg für Materialien mit einer Korngröße unter 10 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung) Deutsche Fassung EN 12457-4:2002*. 2003, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).

- [197] DIN EN 12457-1: *Charakterisierung von Abfällen. Auslaugung – Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen. Teil 1: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg für Materialien mit hohem Feststoffgehalt und mit einer Korngröße unter 4 mm (ohne oder mit Kornvergrößenreduzierung). Deutsche Fassung EN 12457-1:2002.* 2003, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).
- [198] Förstner, U., Calmano, W. und Ahlf, W.: *Sedimente als Schadstoffsenken und -quellen: Gedächtnis, Schutzgut, Zeitbombe, Endlager.* In: Frimmel, F. H. [Hrsg.]: *Wasser und Gewässer. Ein Handbuch.* 1999, Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg, Berlin. S. 249-279.
- [199] Wächter, H.: *DEV S4 - Anmerkungen zu einem (un)beliebten Untersuchungsverfahren.* altlasten spektrum, 1997, 6: 225-230.
- [200] Wienberg, R.: *Eine wissenschaftliche Polemik aus Anlaß des Artikels von H. Wächter über die Ehrenrettung des Elutionstest DEV S4.* altlasten spektrum, 1998, 7: 150-152.
- [201] Förstner, U. und Thöming, J.: *Altlasten einfach wegrechnen?* Bodenschutz, 1997, 3: 72-73.
- [202] Ruf, J., Bistry, T. und Bannick, C. G.: *Altlasten einfach wegrechnen? Zur Kritik von Förstner und Thöming in BVB-Kontrovers.* Bodenschutz, 1997, 3: 112-113.
- [203] Gerth, J.: *Sickwasserprognose für anorganische Schadstoffe.* In: Förstner, U. und Grathwohl, P. [Hrsg.]: *Ingenieurgeochemie. Natürlicher Abbau und Rückhalt, Stabilisierung von Massenabfällen.* 2003, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg. S. 255-272.
- [204] Obermann, P. und Cremer, S.: *Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens.* Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Landesamt für Wasser und Abfall NRW. Vol. 6. 1993, P & W Druck und Verlag GmbH: Essen.
- [205] DIN CEN/TS 14405: *Charakterisierung von Abfällen - Auslaugungsverhalten - Perkulationsprüfung im Aufwärtsstrom (unter festgelegten Bedingungen). Deutsche Fassung CEN/TS 14405:2004.* 2004, Institut für Normung e.V. (DIN).
- [206] prEN 14405: *Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Up flow percolation test (under specified conditions).* 2003, Technical Committee CEN/TC 292.
- [207] Delay, M. und Frimmel, F. H.: *Säuleneleutionstests. Ein aussagekräftiges Konzept.* Labor Praxis, 2007, 31: 24-26.
- [208] Delay, M., Lager, T., Schulz, H. D. und Frimmel, F. H.: *Comparison of leaching tests to determine and quantify the release of inorganic contaminants in demolition waste.* Waste Management, 2007, 27: 248-255.
- [209] Delay, M., Schmitt, D. und Frimmel, F. H.: *Wassergesättigte Säulenversuche zur Bestimmung der Quellstärke anorganischer Schadstoffe aus Lockermaterialien.* Vom Wasser, 2003, 100: 49-60.
- [210] Lager, T., Delay, M., Karius, V., Hamer, K., Frimmel, F. H. und Schulz, H. D.: *Determination and quantification of the release of inorganic contaminants from municipal waste incineration ash.* Acta hydrochimica et hydrobiologica, 2006, 34: 73-85.
- [211] Durner, W. und Iden, S.: *Entwicklung eines Verfahrens zur Sickerwasserprognose am Beispiel schwerflüchtiger organischer Schadstoffe aus behandelten Böden.* Abschlussbericht im BMBF-Förderschwerpunkt Sickwasserprognose, 02WP0299. 2006: Braunschweig.
- [212] Delay, M., Wagner, T., Frimmel, F. H. und Köster, R.: *Untersuchung von Porenwasser: Kopplung einer Säuleneleutions-Einheit mit Laser-induzierter Breakdown-Detektion (LIBD).* GIT Labor-Fachzeitschrift, 2006, 50: 552-555.
- [213] Ferstl, W.: *Physikalisch-chemische Charakterisierung von Kolloiden in Wasser/Reststoff - Systemen: Kolloidgetragene Schwermetallmobilisierung in Schlacken.* Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6736. 2002, Forschungszentrum Karlsruhe: Karlsruhe.
- [214] Köster, R., Wagner, T., Delay, M. und Frimmel, F. H.: *Release of Contaminants from Bottom Ashes - Colloid Facilitated Transport and Colloid Trace Analysis by Means of Laser-Induced Breakdown Detection (LIBD).* In: Frimmel, F. H., von der Kammer, F.

- und Flemming, H.-K. [Hrsg.]: *Colloidal Transport in Porous Media*. 2007, Springer-Verlag: Berlin. S. 251-272.
- [215] Frimmel, F. H., Flemming, H.-K. und von der Kammer, F. [Hrsg.]: *Colloidal Transport in Porous Media*. 2007, Springer-Verlag.
- [216] Metreveli, G., Specht, C., Kaulisch, E.-M., Delay, M. und Frimmel, F. H.: *Kolloidaler Transport von Metallionen an Laponit (Modellsilikat)*. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 2002, 99: 199-200.
- [217] Susset, B., Delschen, T. und Leuchs, W.: *Stoffaustrag aus mineralischen Abfällen: Untersuchung der zeitlichen Quellstärkeentwicklung in Großlysimetern des LUA NRW. 37. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft*. 2004, Essen.
- [218] Susset, B. und Leuchs, W.: *Ableitung von Materialwerten im Eluat und Einbaumöglichkeiten mineralischer Ersatzbaustoffe*. FKZ 205 74 251. 2008, Umweltbundesamt.
- [219] Susset, B., Leuchs, W. und Delschen, T.: *Untersuchung der zeitlichen Quellstärkeentwicklung in Großlysimetern - ein Teilprojekt des LUA NRW im BMBF-Forschungsverbund „Sickerwasserprognose“*. In: Klotz, D. [Hrsg.]: *Untersuchungen zur Sickerwasserprognose in Lysimetern*. 2004, GSF München. S. 65-72.
- [220] DIN EN 12457-3: *Charakterisierung von Abfällen. Auslaugung – Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen. Teil 3: Zweistufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg und 8 l/kg für Materialien mit hohem Feststoffgehalt und einer Korngröße unter 4 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung)*. Deutsche Fassung EN 12457-3:2002. 2003, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).
- [221] Perkins, R. B. und Palmer, C. D.: *Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) at 5-75 °C*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 1969-1980.
- [222] Kulik, D. A. und Kersten, M.: *Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems. 4. A carbonation model for Zn-doped calcium silicate hydrate by Gibbs energy minimization*. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 2926-2931.
- [223] He, H. und Suito, H.: *Immobilization of hexavalent chromium in aqueous solution through the formation of $3\text{CaO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ phase, ettringite and C-S-H gel*. *ISIJ International*, 2002, 42: 139-145.
- [224] Merkel, B. J. und Planer-Friedrich, B.: *Grundwasserchemie. Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme*. 2002, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York.
- [225] Merkel, B. J. und Planer-Friedrich, B.: *Groundwater Geochemistry*, Nordstrom, D. K. 2005, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg.
- [226] Halim, C. E., Short, S. A., Scott, J. A., Amal, R. und Low, G.: *Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC*. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 125: 45-61.
- [227] Stöfen, H.: *Entwicklung eines Verfahrens für Sickerwasserprognosen im Sinne der Bundes- Bodenschutz- und Altlastenverordnung*. 2004, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg: Hamburg-Harburg.
- [228] Bürgisser, C. S., Cernik, M., Borkovec, M. und Sticher, H.: *Determination of nonlinear adsorption isotherms from column experiments: An alternative to batch studies*. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27: 943-948.
- [229] Tao, S., Lin, B., Liu, X. und Cao, J.: *Release kinetics of water soluble organic carbon (WSOC) from river sediment and wetland soil*. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2000, 118: 407-418.
- [230] Kim, I. und Batchelor, B.: *Empirical partitioning leach model for solidified/stabilized wastes*. *Journal of Environmental Engineering*, 2001, 127: 188-195.
- [231] Durner, W. und Hopp, L.: *Taskforce Sickerwasserprognose. Quellstärkefunktionen für Hauptionen und Schwermetalle (TFQ-1)*. Abschlussbericht im BMBF-Förderschwerpunkt Sickerwasserprognose, 02WA0071. 2006: Braunschweig.
- [232] Belevi, H. und Baccini, P.: *Long-term behavior of municipal solid waste landfills*. *Waste Management and Research*, 1989, 7: 43-56.

- [233] Shi, Z., DiToro, D. M., Allen, H. E. und Ponizovsky, A. A.: *Modeling kinetics of Cu and Zn release from soils*. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 4562-4568.
- [234] Song, Q. J. und Greenway, G. M.: *A study of the elemental leachability and retention capability of compost*. Journal of Environmental Monitoring, 2004, 6: 31-37.
- [235] Berger, W. und Ernst, H.: *Modelle für das Waschen von Filterkuchen*. Wissenschaftliche Zeitung TH Leuna-Merseburg, 1988, 30: 404-415.
- [236] De Groot, G. und Van der Sloot, H. A.: *Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification*. ASTM Special Technical Publication, 1992: 149-170.
- [237] Bird, R. B.: *Transport Phenomena*. 2nd Edition. 2002, John Wiley and Sons: New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto.
- [238] Brouwers, H. J. H.: *Leaching models for multiple immersed materials and for granular materials flushed in a column*. Journal of Hazardous Materials, 1997, 53: 1-17.
- [239] Suzuki, K. und Ono, Y.: *Leaching characteristics of stabilized/solidified fly ash generated from ash-melting plant*. Chemosphere, 2008, 71: 922-932.
- [240] Cai, Z., Bager, D. H. und Christensen, T. H.: *Leaching from solid waste incineration ashes used in cement-treated base layers for pavements*. Waste Management, 2004, 24: 603-612.
- [241] Barna, R., Rethy, Z., Imyim, A., Perrodin, Y., Moszkowicz, P. und Tiruta-Barna, L.: *Environmental behaviour of a construction made of a mixture of hydraulic binders and air pollution control residues from municipal solid waste incineration Part 1. Physico-chemical characterisation and modelling of the source term*. Waste Management, 2000, 20: 741-750.
- [242] Batchelor, B.: *Leach models for contaminants immobilized by pH-dependent mechanisms*. Environmental Science and Technology, 1998, 32: 1721-1726.
- [243] Batchelor, B.: *Leach models: Theory and application*. Journal of Hazardous Materials, 1990, 24: 255-266.
- [244] Godbee, H. W., Compere, E. L., Joy, D. S., Kibbey, A. H., Moore, J. G., Nestor, C. W., Anders, O. U. und Neilson, R. M.: *Application of mass transport theory to the leaching of radionuclides from waste solids*. Nuclear and Chemical Waste Management, 1980, 1: 29-35.
- [245] Côté, P. L. und Isabel, D.: *Application of a Dynamic Leaching Test to Solidified Hazardous Wastes*. In: Jackson, L. P., Rohlik, A. R. und Conway, R. A. [Hrsg.]: *Hazardous and Industrial Waste Management and Testing: Third Symposium*. 1984, ASTM Special Technical Publication. S. 48-60.
- [246] Kosson, D. S., van der Sloot, H. A. und Eighmy, T. T.: *An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues*. Journal of Hazardous Materials, 1996, 47: 43-75.
- [247] Kim, J. Y., Lak Kim, C. und Chung, C. H.: *Leaching characteristics of paraffin waste forms generated from Korean nuclear power plants*. Waste Management, 2001, 21: 325-333.
- [248] Lasaga, A. C.: *Kinetic Theory In The Earth Sciences*. 1998, Princeton University Press: Princeton, New Jersey.
- [249] Jorgensen, P. J., Wadsworth, M. E. und Cutler, I. B.: *Effects of oxygen partial pressure on the oxidation of Silicon Carbide*. Journal of the American Ceramic Society, 1960, 43: 209-212.
- [250] Tammann, G.: *Über Anlauffarben von Metallen*. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1920, 111: 78-89.
- [251] Tammann, G. und Köster, W.: *Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen. CV. Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und Halogenen auf Metalle*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1922, 123: 196-224.
- [252] Kienzler, B. und Köster, R. H.: *Experimental and theoretical investigations of corrosion mechanisms in cemented waste forms*. Nuclear Technology, 1985, 71: 590-596.

- [253] Dunn, J. S.: *The low temperature oxidation of copper*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1926, 111: 210-219.
- [254] Sinclair, G. W. und Peppas, N. A.: *Analysis of non-fickian transport in polymers using simplified exponential expressions*. Journal of Membrane Science, 1984, 17: 329-331.
- [255] Hohberg, I.: *Charakterisierung, Modellierung und Bewertung des Auslaugverhaltens umweltrelevanter, anorganischer Stoffe aus zementgebundenen Baustoffen*. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton. 2003, Beuth Verlag GmbH: Berlin, Wien, Zürich.
- [256] Guo, T., Deshpande, P. S. und Rusch, K. A.: *Identification of dynamic leaching kinetics of stabilized, water-soluble wastes*. Environmental Science and Technology, 2004, 38: 603-608.
- [257] Müller-Erlwein, E.: *Chemische Reaktionstechnik. 2.*, überarbeitete und erweiterte Auflage. 2007, Teubner Verlag: Wiesbaden.
- [258] Liu, J. und Brady, B.: *Evaluation of velocity-dependent in situ leaching processes: Single-porosity model*. Metallurgical and Materials Transactions B, 1998, 29: 1227-1234.
- [259] Tiruta-Barna, L., Fantozzi-Merle, C., de Brauer, C. und Barna, R.: *Leaching behaviour of low level organic pollutants contained in cement-based materials: Experimental methodology and modelling approach*. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138: 331-342.
- [260] Shackelford, C. D. und Glade, M. J.: *Analytical mass leaching model for contaminated soil and soil stabilized waste*. Ground Water, 1997, 35: 233-242.
- [261] Tiruta-Barna, L., Rethy, Z. und Barna, R.: *Release dynamic process identification for a cement based material in various leaching conditions. Part II. Modelling the release dynamics for different leaching conditions*. Journal of Environmental Management, 2005, 74: 127-139.
- [262] Seuntjens, P., Mallants, D., Cornelis, C. und Geuzens, P.: *Nonequilibrium cadmium leaching in layered sandy soils*. Soil Science, 2001, 166: 507-519.
- [263] Karius, V., Hamer, K. und Lager, T.: *Reaction fronts in brick-sand layers: Column experiments and modeling*. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 2875-2883.
- [264] Tiruta-Barna, L.: *Using PHREEQC for modelling and simulation of dynamic leaching tests and scenarios*. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157: 525-533.
- [265] Moszkowicz, P., Sanchez, F., Barna, R. und Mehu, J.: *Pollutants leaching behaviour from solidified wastes: a selection of adapted various models*. Talanta, 1998, 46: 375-383.
- [266] Rausch, R., Schäfer, W., Therrien, R. und Wagner, C.: *Solute Transport Modelling - An Introduction to Models and Solution Strategies*. 1st Edition. 2005, Gebr. Bornträger Science Publishers: Berlin, Stuttgart.
- [267] Meeussen, J. C. L.: *ORCHESTRA: An object-oriented framework for implementing chemical equilibrium models*. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 1175-1182.
- [268] Tipler, P. A.: *Physik*. 1994, Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg, Berlin, Oxford.
- [269] Skoog, D. A. und Leary, J. J.: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. 1996, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York.
- [270] Heinrichs, H. und Herrmann, A. G.: *Praktikum der Analytischen Geochemie*. 1990, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York.
- [271] Schwedt, G.: *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*. 1995, Thieme: Stuttgart, New York.
- [272] Schwedt, G.: *Taschenatlas der Analytik. 2.*, überarbeitete und erweiterte Auflage. 1996, Thieme: Stuttgart, New York.
- [273] Reichert, J. K.: *Wasseranalytik*. In: Frimmel, F. H. [Hrsg.]: *Wasser und Gewässer. Ein Handbuch*. 1999, Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg, Berlin. S. 69-101.
- [274] Montaser, A. und Golightly, D. W.: *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry*. 2nd Edition. 1992, VCH: Weinheim, Cambridge.
- [275] Nölte, J.: *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker. Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*. 2002 Wiley-VCH: Weinheim.

- [276] Lifshin, E. [Hrsg.]: *X-Ray Characterization of Materials*. 1999, Wiley-VCH: Weinheim.
- [277] Zschornak, G.: *Handbook of X-Ray Data*. 2007, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg.
- [278] Koningsberger, D. C., Mojet, B. L., van Dorssen, G. E. und Ramaker, D. E.: *XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis*. Topics in Catalysis, 2000, 10: 143-155.
- [279] Teo, B. K.: *EXAFS: Basic Principles And Data Analysis*. 1986, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- [280] Strub, E., Plarre, R., Radtke, M., Reinholz, U., Riesemeier, H., Schoknecht, U., Urban, K. und Jünger, P.: *Determination of Cr(VI) in wood specimen: A XANES study at the Cr K edge*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2008, 266: 2405-2407.
- [281] Jousseume, C., Ribot, F., Kahn-Harari, A., Vivien, D. und Villain, F.: *XAS study of chromium in Li_2MSiO_4 ($M=Mg, Zn$)*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003, 200: 425-431.
- [282] Rose, J., Moulin, I., Masion, A., Bertsch, P. M., Wiesner, M. R., Bottero, J. Y., Mosnier, F. und Haehnel, C.: *X-ray absorption spectroscopy study of immobilization processes for heavy metals in calcium silicate hydrates. 2. Zinc*. Langmuir, 2001, 17: 3658-3665.
- [283] Gerson, A. R., Halfpenny, P. J., Pizzini, S., Ristic, R., Roberts, K. J., Sheen, D. B. und Sherwood, J. N.: *Application of Synchrotron X-Radiation to Problems in Materials Science*. In: Lifshin, E. [Hrsg.]: *X-Ray Characterization of Materials*. 1999, Wiley-VCH: Weinheim. S. 105-169.
- [284] Heinrich, J.: *ANKA Instrumentation Book*. 2007, Forschungszentrum Karlsruhe: Karlsruhe.
- [285] Bundschuh, T., Hauser, W., Kim, J. I., Knopp, R. und Scherbaum, F. J.: *Determination of colloid size by 2-D optical detection of laser induced plasma*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 180: 285-293.
- [286] Scherbaum, F. J., Knopp, R. und Kim, J. I.: *Counting of particles in aqueous solutions by laser-induced photoacoustic breakdown detection*. Applied Physics B: Lasers and Optics, 1996, 63: 299-306.
- [287] Radziemski, L. J. und Cremers, D. A. [Hrsg.]: *Laser-induced plasmas and applications*. 1989, Dekker: New York, Basel.
- [288] Bettis, J. R.: *Correlation among the laser-induced breakdown thresholds in solids, liquids, and gases*. Applied Optics, 1992, 31: 3448-3452.
- [289] Bundschuh, T., Wagner, T. und Köster, R.: *Hochsensitive Partikelbestimmung mittels der laserinduzierten Breakdown-Detektion*. Chemie Ingenieur Technik, 2003, 75: 386-390.
- [290] Bundschuh, T., Wagner, T. U. und Köster, R.: *Laser-induced breakdown detection (LIBD) for the highly sensitive quantification of aquatic colloids. Part I: Principle of LIBD and mathematical model*. Particle and Particle Systems Characterization, 2005, 22: 172-180.
- [291] Wagner, T., Bundschuh, T. und Köster, R.: *Laser-induced breakdown detection (LIBD) for the highly sensitive quantification of aquatic colloids. Part II: Experimental setup of LIBD and applications*. Particle and Particle Systems Characterization, 2005, 22: 181-191.
- [292] Wagner, T.: *Kolloidchemie in aquatischen Systemen. Technische und methodische Weiterentwicklung der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD) von Nano-Teilchen*. 2005, Dissertation, Universität Regensburg: Regensburg.
- [293] ISO-Leitfaden 30: *Begriffe und Definitionen im Zusammenhang mit Referenzmaterialien*. 1996.
- [294] Berger, W., Kalbe, U. und Eckardt, J.: *Fachlicher Schlussbericht des FuE-Vorhabens „Aufbereitung von Referenzmaterialien für die Ableitung von Verfahren zur Sickerwasserprognose“*. 2005, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM): Berlin.

- [295] Berger, W., Kalbe, U., Eckhardt, J., Fischer, H. und Jansky, H.-J.: *Aufbereitung von Referenzmaterialien zur Untersuchung der Eluierbarkeit von Schadstoffen*. Aufbereitungstechnik, 2004, 45: 37-43.
- [296] Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA): *Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser*. 2004.
- [297] DIN ISO 10390: *Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Wertes (ISO 10390:2005)*. 2005, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).
- [298] DIN ISO 11465: *Bodenbeschaffenheit. Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse. Gravimetrisches Verfahren (ISO 11465:1993)*. 1996, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).
- [299] Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen: *Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz und Altlastenverordnung (BBodSchV)*. Vol. 20. 2000, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen: Essen.
- [300] Kalbe, U., Berger, W., Eckardt, J. und Christoph, G.: *Abschlussbericht zum FuE-Vorhaben „Laborvergleichsuntersuchungen SIWAP“ im Rahmen des UBA-Projektes „Evaluierung von Methoden zur Sickerwasserprognose“, Teil 1: Laborvergleichsuntersuchungen*. FKZ 20374278. 2006, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung: Berlin.
- [301] Stumm, W.: *Chemistry of the Solid Water Interface: Process at the Mineral Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. 1992, John Wiley and Sons: New York.
- [302] Krauskopf, K. B. und Bird, D. K.: *Introduction to Geochemistry*. 3rd Edition 1995, McGraw-Hill: New York.
- [303] Susset, B. und Leuchs, W.: *Stofffreisetzung aus mineralischen Ersatzbaustoffen und Böden - Ermittlung der Quellstärke-Entwicklung und des Rückhalte- und/oder Abbaupotentials mittels Freilandlysometern und Laborelutionen*. 02 WP 0286. 2008, Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF).
- [304] DIN EN 27888: *Wasserbeschaffenheit. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. (ISO 7888:1985) Deutsche Fassung EN 27888:1993*. 1993, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN).
- [305] Parkhurst, D. L. und Appelo, C. A. J.: *User's Guide to PHREEQC (Version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations.*, Water-Resources Investigations Report 99-4259. 1999, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey Denver, Colorado.
- [306] Frimmel, F. H. und Delay, M.: *Entwicklung eines Verfahrens zur experimentellen Quantifizierung der Schadstoff-Quellstärke für Lockermaterial: Teilprojekt 2: Einfluss von Redoxpotenzial, gelöstem organischen Kohlenstoff und Temperatur auf die Mobilisierung von anorganischen Schadstoffen*. Abschlussbericht im BMBF-Förderschwerpunkt "Sickerwasserprognose", Förderkennzeichen 02WP0089. 2004, Lehrstuhl für Wasserchemie, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (TH): Karlsruhe.
- [307] Dijkstra, J. J., van der Sloot, H. A. und Comans, R. N. J.: *The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time*. Applied Geochemistry, 2006, 21: 335-351.
- [308] Alloway, B. J. [Hrsg.]: *Schwermetalle in Böden: Analytik, Konzentration, Wechselwirkungen*. 1999, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York.
- [309] Bode, R.: *Auslaugung anorganischer Schadstoffe aus Abfall- und Altlastmaterialien: Vergleich von Lysimeterversuchen mit Ergebnissen gängiger Prognoseverfahren*. 2005, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen: Göttingen.
- [310] Lange, F. T., Stien, J., Bethmann, D., Merklinger, M. und Jentsch, S.: *Entwicklung eines Verfahrens zur experimentellen Quantifizierung der Schadstoff-Quellstärke für Lockermaterial. Teilprojekt 3: Mobilisierung von organischen Schadstoffen*. Abschlussbericht im BMBF-Förderschwerpunkt "Sickerwasserprognose", Förderkennzeichen 02WP0088. 2004: Karlsruhe.
- [311] Metz, V. und Ganor, J.: *Congruent dissolution of smectite in a flow-through system*. In: Schüßler, W. und Bauer, A. [Hrsg.]: *Mineral/Water Interactions Close to Equilibrium*. 1999, Forschungszentrum Karlsruhe: Karlsruhe. S. 87-91.
- [312] Kersten, M., Moor, H. C. und Johnson, C. A.: *Emissionspotential einer Müllverbrennungsschlacken-Monodeponie für Schwermetalle*. Müll und Abfall, 1995, 27: 748-758.

- [313] Rimstidt, J. D. und Barnes, H. L.: *The kinetics of silica-water reactions*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 1683-1699.
- [314] Bourg, A. C. M.: *Metals in Aquatic and Terrestrial Systems: Sorption, Speciation, and Mobilization*. In: Salomons, W. und Förstner, U. [Hrsg.]: *Chemistry and Biology of Solid Waste. Dredged Material and Mine Tailings*. 1988, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg. S. 3-32.
- [315] Zevenbergen, C., Reeuwijk, L. P. V., Bradley, J. P., Bloemen, P. und Comans, R. N. J.: *Mechanism and conditions of clay formation during natural weathering of MSWI bottom ash*. *Clays and Clay Minerals*, 1996, 44: 546-552.
- [316] Abbas, Z., Steenari, B.-M. und Lindqvist, O.: *A study of Cr(VI) in ashes from fluidized bed combustion of municipal solid waste: leaching, secondary reactions and the applicability of some speciation methods*. *Waste Management*, 2001, 21: 725-739.
- [317] Astrup, T., Rosenblad, C., Trapp, S. und Christensen, T. H.: *Chromium release from waste incineration air-pollution-control residues*. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 3321-3329.
- [318] Iden, S. C., Delay, M., Frimmel, F. H. und Durner, W.: *Assessing contaminant mobilization from waste materials: Application of Bayesian parameter estimation to batch extraction tests at varying liquid-to-solid ratios*. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42: 3717-3723.
- [319] Frimmel, F. H. und Delay, M.: *Elutionsversuche zur Ermittlung von Näherungsfunktionen für die Schadstoff-Quellstärke von Lockermaterialien. Fachlicher Schlussbericht*. Abschlussbericht im BMBF-Förderschwerpunkt "Sickerwasserprognose", Förderkennzeichen 02WP0516. 2006, Lehrstuhl für Wasserchemie, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (TH): Karlsruhe.
- [320] ASTM D 6586-03: *Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption on GAC In Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests*. 2003, American Society for Testing and Materials.
- [321] Astrup, T., Stipp, S. L. S. und Christensen, T. H.: *Immobilization of chromate from coal fly ash leachate using an attenuating barrier containing zero-valent iron*. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34: 4163-4168.
- [322] Sedlak, D. L. und Chan, P. G.: *Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 2185-2192.
- [323] Testa, J. J., Grela, M. A. und Litter, M. I.: *Heterogeneous photocatalytic reduction of chromium(VI) over TiO₂ particles in the presence of oxalate: Involvement of Cr(V) species*. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 1589-1594.

7 Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

7.1 Symbole

7.1.1 Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung und Einheit
a	Anpassungsparameter bei der Kalibrierung der LIBD (dimensionslos)
a_i	Aktivität einer Spezies i (dimensionslos)
A	Querschnittsfläche in m^2
A^*	Temperaturabhängiger Koeffizient in der DEBEY-HÜCKEL-Gleichung in $L^{0,5}/mol^{0,5}$
A_F	Oberfläche eines Feststoffs in m^2
A_S	Querschnittsfläche einer Säule in m^2
$Av_{mob,i}$	Im statischen Elutionsversuch mobilisierbarer Massenanteil einer Komponente i (in $\mu g/kg$)
b	Anpassungsparameter bei der Kalibrierung der LIBD (dimensionslos)
B^*	Temperaturabhängiger Koeffizient in der DEBEY-HÜCKEL-Gleichung $L^{0,5}/(mol^{0,5} \cdot m)$
c	Lichtgeschwindigkeit in m/s
c_i	Molare Konzentration des Stoffs i in der wässrigen Phase in mol/L
c_p	Partikelkonzentration in $Teilchen/m^3$
d	Schichtdicke in m
d_p	Partikeldurchmesser in m
D	Dispersionskoeffizient (mechanische Dispersion und Diffusion) in m^2/s
D_i	Diffusionskoeffizienten der Komponente i in m^2/s
$E_{0,i}$	Eluierbarer Massenanteil $M_{el,0,i}/m_{tr}$ einer Komponente i in $\mu g/kg$
E^{*}_D	Koeffizient zur Berechnung des auf das L_{ku}/S -Verhältnis bezogenen durch Diffusion freisetzbaren Massenanteils in $\mu g/(kg^{0,5} \cdot L^{0,5})$
$E_{ges,i}(t_{el})$	Gesamter Freisetzungsanteil einer Komponente i in $\mu g/kg$
E_H	Redoxpotenzial in mV
$E_i(L_{ku}/S)$	Kumulativer freigesetzter Massenanteil in $\mu g/kg$
$E_{i,n}$	Aus einem einzelnen Pool freigesetzter Massenanteil in $\mu g/kg$
f_i	Mobilisierungsfaktor einer Komponente i (dimensionslos)
G	Freie Reaktionsenthalpie in J/mol
h	PLANCK'sches Wirkungsquantum in $J \cdot s$
i	Betrachtete (anorganische) Komponente
I	Hydraulischer Gradient (dimensionslos)
$I_0(\lambda)$	Intensität der Primärstrahlung
$I_d(\lambda)$	Intensität der Strahlung nach dem Probendurchgang

$J_{m,i}$	Massenstrom einer Komponente i in kg/s
k	Geschwindigkeitskonstante in 1/s
k_1, k_0	Reaktionskonstanten erster Ordnung in 1/s oder nullter Ordnung in kg/(L·s)
k^*_1, k^*_2	Auf das L_{ku}/S -Verhältnis bezogene Geschwindigkeitskonstanten in kg/L
k_f	Durchlässigkeitsbeiwert in m/s
K	Gleichgewichtskonstante in mol ⁿ /L ⁿ
K_F	FREUNDLICH-Koeffizient in (L/kg) ^{n_F}
K_L	LANGMUIR-Koeffizient in L/kg
K_{lin}	Linearer Verteilungs- bzw. Sorptionskoeffizient in L/kg
l_s	Länge einer Säule in m
L	Lösemittelvolumen in L
L_{ku}	Kumulatives Lösemittelvolumen in L
L/S	Lösemittel/Feststoff-Verhältnis in L/kg
L_{ku}/S	Kumulatives Lösemittel/Feststoff-Verhältnis in L/kg
$L_Z(P)$	Zündlänge in m
m_{El}	Masse des Eluats in kg
$m_{el,D,i}$	In Abhängigkeit von der Zeit durch Diffusion vom Feststoff in die Flüssigphase eluierte Masse in kg
$m_{el,i}$	Eluierte Masse in der wässrigen Phase in kg
$m_{el,i}(L_{ku}/S)$	Insgesamt aus der Säule eluierte Masse einer Komponente in kg
$m_{mob,i}$	Gesamte mobilisierbare Masse einer Komponente i in kg
$m_{sorb,i}$	An einen Feststoff sorbierte Masse einer Komponente i in kg
$m_{sorb,max,i}$	Maximal an einen Feststoff sorbierbare Masse der Komponente i in kg
m_{tr}	Anfängliche Feststofftrockenmasse im Reaktorgefäß in kg
$M_{el,i,0}$	Eluierbare Masse pro Masseneinheit an Trockenmasse m_{tr} in der Säule in µg/kg
M_{ku}	Verhältnis der aus der Säule eluierten Masse $m_{el,i}$ einer Komponente i und der Trockenmasse m_{tr} in µg/kg
M_{max}	Maximal mobilisierbarer Stoffaustrag in µg/kg
n_F	FREUNDLICH-Exponent (dimensionslos)
n	(Gesamt-)Porosität (dimensionslos)
n_{eff}	Effektive Porosität (dimensionslos)
$P_{A,crit}$	Kritische Flächenleistungsdichte in W/cm ²
Q	Durchfluss bzw. Volumenstrom in m ³ /s bzw. in L/s
Q_R	Reaktionskoeffizient in mol ⁿ /L ⁿ
r_i	Ionenspezifischer Fitparameter in der DEBEY-HÜCKEL-Gleichung in m
R	Gaskonstante in J/(K mol)
R_d	Retardationsfaktor (dimensionslos)
s	Fließstrecke in m
t_{el}	Elutionszeit in s
t_{el}/τ	Verhältnis von Elutionsdauer und Kontaktzeit (dimensionslos)
t_{Stopp}	Dauer einer Fließunterbrechung in h
T	Temperatur in K
v_a	Abstandsgeschwindigkeit in m/s
v_f	Filtergeschwindigkeit in m/s

$V_{el}(t)$	Nach einer bestimmten Zeit t aus der Säule geströmtes Eluatvolumen in L
$V_{F,eff}(P)$	Effektives Fokusvolumen des Teilchens P
V_p	Partikelvolumen in L
V_{Pore}	Porenvolumen in der Säule in L
V_S	Volumen der Säule in L
$w_{av,0,i}$	Anfänglich verfügbarer Massengehalt der Komponente i im Feststoff in $\mu\text{g}/\text{kg}$
w_i	Massengehalt einer Komponente i im Feststoff $\mu\text{g}/\text{kg}$
W/F	Wasser/Feststoff-Verhältnis in L/kg
W_{Bd}	Breakdown-Häufigkeit (dimensionslos)
x	Ortskoordinate
X_i	Am Feststoff sorbierter Anteil des Stoffs i in mol/kg
z	Ortskoordinate (Fließrichtung)
z_i	Ladungszahl der Komponente i (dimensionslos)
Z	Ordnungszahl eines Elements

7.1.2 Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung und Einheit
β_i	Stoffübergangskoeffizient der Komponente i in m/s
γ_i	Aktivitätskoeffizient (dimensionslos)
δ	Diffusionsstrecke bzw. Filmdicke in m
λ	Wellenlänge in nm
μ	Ionenstärke in mol/L
$\mu(\lambda)d_{norm}$	Auf den Differenzbetrag des Schwächungskoeffizienten beim Kantensprung normiertes Produkt aus Schwächungskoeffizient $\mu(\lambda)$ und Schichtdicke d (dimensionslos)
$\mu(\lambda)$	Wellenlängenspezifischer linearer Absorptions- oder Schwächungskoeffizient in 1/m
$\mu(\lambda)/\rho$	Massenabsorptions- oder Massenschwächungskoeffizient in m^2/kg
ρ	Materialdichte in kg/m^3
ρ_p	Dichte des durchströmten porösen Mediums in kg/L
ρ_{El}	Dichte des Eluats in kg/L
$\rho_{i,aus}$	Massenkonzentration einer Komponente i im Säulenauslauf in kg/L
$\rho_{i,G}$	Massenkonzentration an der Grenzfläche Feststoff-Wasser in kg/L
$\rho_{i,j}$	Massenkonzentration von i im j -ten Eluat mit dem Volumen L_j in kg/L
$\rho_{i,L}$	Massenkonzentration der Komponente i in der Lösung in kg/L
$\rho_{i,O}$	Massenkonzentration der Komponente i an der Festphasenoberfläche in kg/m^3
$\rho_{i,Pore}$	Konzentration von i in der Porenlösung in kg/L
$\rho_{ku,i}$	Kumulative Konzentration in kg/L
ρ_M	Korndichte eines Feststoffs in kg/L
$\rho_{Schütt}$	Schüttdichte in kg/L
τ	Verweilzeit des Eluenten im Reaktor in s

7.2 Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AbfAbIV	Abfallablagerungsverordnung
AF ⁴	Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung
ANKA	Ångströmquelle Karlsruhe
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BS	Bauschutt
BSE	Bodensättigungsextrakt
CASH	Calcium-Aluminium-Silikat-Hydrate
CCD	<i>Charge-Coupled-Device</i>
CSTR	<i>Continuously Stirred Tank Reaktor</i> (kontinuierlich betriebener, ideal durchmischter Rührkessel)
DepV	Deponieverordnung
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DOC	<i>Dissolved Organic Carbon</i> (gelöster organischer Kohlenstoff)
ECN	Energy Research Centre of the Netherlands
EDRFA	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
EVOH	Ethylenvinylalkohol
EXAFS	<i>Extended X-Ray Absorption Fine-Structure</i>
GG	Grundgesetz
HF	Hochfrequenz
HMVA	Hausmüllverbrennungsasche
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Hochdruckflüssigkeits-chromatographie)
IC	Ionenchromatographie
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i> (induktiv gekoppeltes Plasma)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ITC-WGT	Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KrW-/AbfG	Kreislaufwirtschafts- und Abfall-Gesetz
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LIBD	Laser-induzierte Breakdown Detektion
LIBS	Laser-induzierte Breakdown-Spektroskopie
MBSE	Modifizierter Bodensättigungsextrakt
NPA/LIBD	Nanopartikel-Analysator auf Basis der Laser-induzierten Breakdown Detektion

OES	Optische Emissionsspektrometrie
PE	Polyethylen
PETP	Polyethylenterephthalat
PHREEQC	<u>p</u> H- <u>R</u> edox- <u>E</u> quilibrium, geschrieben in <u>C</u> (Computerprogramm)
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RM	Referenzmaterial
S4	Elutionsversuch nach DIN 38414-4
SEC	<i>Size Exclusion Chromatography</i> (Größenausschlusschromatographie)
TA	Technische Anleitung
TASi	Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen
TOC	<i>Total Organic Carbon</i> (Gesamter organischer Kohlenstoff)
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
WDRFA	Wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse
WHO	<i>World Health Organization</i> (Weltgesundheitsorganisation)
XAFS	<i>X-Ray Absorption Fine Structure</i>
XANES	<i>X-Ray Absorption Near Edge Structure</i>
XAS	<i>X-Ray Absorption Spectroscopy</i> (Röntgenabsorptionsspektroskopie)

8 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1.1:	Schematische Darstellung des Wirkungspfads Boden–Sickerwasser–Grundwasser.	2
Abbildung 2.1:	Schematische Darstellung des Bauschutt-Stoffstroms.	15
Abbildung 2.2:	Thermische Verwertung von Hausmüll.	16
Abbildung 2.3:	Schematische Übersicht der Prozesse und Mechanismen, die zur Freisetzung oder zur Immobilisierung von anorganischen Komponenten aus Festphasen führen können.	20
Abbildung 2.4:	E_H -pH-Diagramm für wässrige Chrom-Lösungen im System Cr-H ₂ O.	26
Abbildung 2.5:	Reaktionsmodell von Cr(VI) in einer Zelle („uptake-reduction“-Modell).	28
Abbildung 2.6:	Klassifizierung von Elutionstests: Schematische Darstellung der Reaktorentypen, zeitlicher Verlauf sowie räumlich-zeitliches Profil der Konzentration ρ_i einer Komponente i in der wässrigen Phase.	31
Abbildung 2.7:	Differenzielle Bilanzierung einer Elutionssäule.	45
Abbildung 2.8:	Schematischer Aufbau eines ICP-OES-Spektrometers.	47
Abbildung 2.9:	Absorptionsspektrum einer bleihaltigen Probe (Pb L3-Absorptionskante) mit Darstellung der bei der XAFS unterscheidbaren Bereiche XANES und EXAFS.	49
Abbildung 2.10:	Absorptionsspektren für chromhaltige Referenzsubstanzen in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Chroms.	50
Abbildung 2.11:	Aufbau einer XAS-Beamline.	51
Abbildung 2.12:	Schematischer Aufbau eines NPA/LIBD.	53
Abbildung 3.1:	Kornsummenkurve der RM BS und HMVA (Trockensiebung).	56
Abbildung 3.2:	Schema und Foto der Versuchsanlage (wassergesättigte Bedingungen).	58
Abbildung 3.3:	Komponenten der Elutionssäulen.	59
Abbildung 3.4:	Probenhalter zur Aufnahme von Feststoffproben und Probenzellen aus Kunststoffolie. ...	70
Abbildung 3.5:	Bilanzraum Säule: Beschreibung der Stofffreisetzung über Stoffströme.	72
Abbildung 4.1:	Prinzipielle Verlaufstypen der zeitlichen Stofffreisetzung (Erläuterungen im Text).	81
Abbildung 4.2:	Verlauf des pH-Werts während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche). ...	82
Abbildung 4.3:	Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).	83
Abbildung 4.4:	Verlauf der Chlorid- und Sulfat-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).	84
Abbildung 4.5:	Verlauf der Kalium-Konzentration und des eluierten Anteils während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).	85
Abbildung 4.6:	Verlauf der TOC-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).	86
Abbildung 4.7:	Verlauf der Calcium-Konzentration und des eluierten Anteils während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).	86
Abbildung 4.8:	Verlauf der Aluminium-Konzentration und des eluierten Anteils während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).	87
Abbildung 4.9:	Verlauf der Silicium-Konzentration und des eluierten Anteils während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).	87
Abbildung 4.10:	Verlauf der Chrom-Konzentration und des eluierten Anteils während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).	89

Abbildung 4.11:	Verlauf der Kupfer-Konzentration und des eluierten Anteils während der Elution der RM BS und HMVA (Bezugsversuche).....	90
Abbildung 4.12:	Verlauf der Chlorid- und Sulfat-Konzentration während der Elution des RM BS (Einfluss der Temperatur).....	91
Abbildung 4.13:	Verlauf der Kalium-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Temperatur).....	92
Abbildung 4.14:	Verlauf der Konzentration von Calcium, Aluminium und Silicium während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Temperatur).....	93
Abbildung 4.15:	Verlauf der Chrom-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Temperatur).....	93
Abbildung 4.16:	Verlauf der Kupfer-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Temperatur).....	94
Abbildung 4.17:	Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Ionenstärke).....	95
Abbildung 4.18:	Verlauf der Kalium-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Ionenstärke).....	95
Abbildung 4.19:	Verlauf der Konzentration von Calcium, Aluminium und Silicium während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Ionenstärke).....	96
Abbildung 4.20:	Verlauf der Chrom-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Ionenstärke).....	98
Abbildung 4.21:	Verlauf der Kupfer-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Erhöhung der Ionenstärke).....	98
Abbildung 4.22:	Verlauf des pH-Werts während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).....	99
Abbildung 4.23:	Verlauf der Chlorid-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).....	100
Abbildung 4.24:	Verlauf der Sulfat-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).....	100
Abbildung 4.25:	Verlauf der Calcium-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).....	101
Abbildung 4.26:	Verlauf der Konzentration von Aluminium und Silicium während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).....	102
Abbildung 4.27:	Verlauf der Chrom-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).....	102
Abbildung 4.28:	Verlauf der Kupfer-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).....	103
Abbildung 4.29:	Chlorid-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1$ m/d und $v_f = 1$ m/d sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1$ m/d und $0,1$ m/d.....	104
Abbildung 4.30:	Sulfat-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1$ m/d und $v_f = 1$ m/d sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1$ m/d und $0,1$ m/d.....	104
Abbildung 4.31:	Calcium-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1$ m/d und $v_f = 1$ m/d sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1$ m/d und $0,1$ m/d.....	105

Abbildung 4.32:	Chrom-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1$ m/d und $v_f = 1$ m/d sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1$ m/d und $0,1$ m/d.....	106
Abbildung 4.33:	Kupfer-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1$ m/d und $v_f = 1$ m/d sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1$ m/d und $0,1$ m/d.....	106
Abbildung 4.34:	Chrom-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen.....	108
Abbildung 4.35:	Kupfer-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen.....	108
Abbildung 4.36:	Konzentrationserhöhungen Chrom in Abhängigkeit von der Fließunterbrechungszeit und vom Zeitpunkt der Fließunterbrechung bei der Elution der RM BS und HMVA.....	109
Abbildung 4.37:	Vergleich der pH-Werte aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.....	110
Abbildung 4.38:	Vergleich der Calcium-Konzentrationen aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.....	111
Abbildung 4.39:	Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.....	111
Abbildung 4.40:	Vergleich der Sulfat-Konzentrationen aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.....	111
Abbildung 4.41:	Vergleich der TOC-Konzentrationen aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.....	112
Abbildung 4.42:	Vergleich der Chrom-Konzentrationen aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.....	112
Abbildung 4.43:	Vergleich der Kupfer-Konzentrationen aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.....	113
Abbildung 4.44:	Breakdown-Häufigkeit, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert bei der Elution des RM BS.....	114
Abbildung 4.45:	Breakdown-Häufigkeit, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert bei der Elution des RM HMVA.....	114
Abbildung 4.46:	Freisetzung ausgewählter Elemente bei der Elution der RM BS und HMVA.....	115
Abbildung 4.47:	Breakdown-Häufigkeit, Partikeldurchmesser und Partikelkonzentration bei der Elution der RM BS und HMVA (Elutionsbeginn).....	116
Abbildung 4.48:	Breakdown-Häufigkeit, Partikeldurchmesser und Partikelkonzentration bei der Elution der RM BS und HMVA (nach einer Fließunterbrechungszeit von 1 d).....	117
Abbildung 4.49:	Breakdown-Häufigkeit, Partikeldurchmesser und Partikelkonzentration bei der Elution der RM BS und HMVA (nach einer Fließunterbrechungszeit von 5 d).....	117
Abbildung 4.50:	pH-Werte in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE.....	118
Abbildung 4.51:	Sulfat-Konzentrationen in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE.....	119
Abbildung 4.52:	Calcium-Konzentrationen in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE.....	119
Abbildung 4.53:	Elektrische Leitfähigkeiten in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE.....	119
Abbildung 4.54:	Chrom-Konzentrationen in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE.....	120
Abbildung 4.55:	Kupfer-Konzentrationen in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE.....	121
Abbildung 4.56:	Eluierter Anteil von Chlorid in Abhängigkeit vom L/S -Verhältnis (RM BS und HMVA, statische Elutionsversuche).....	123

Abbildung 4.57:	Eluierter Anteil von Kalium in Abhängigkeit vom <i>L/S</i> -Verhältnis (RM BS und HMVA, statische Elutionsversuche).....	123
Abbildung 4.58:	Eluierter Anteil von Chrom in Abhängigkeit vom <i>L/S</i> -Verhältnis (RM BS und HMVA, statische Elutionsversuche).....	123
Abbildung 4.59:	Eluierter Anteil von Kupfer in Abhängigkeit vom <i>L/S</i> -Verhältnis (RM BS und HMVA, statische Elutionsversuche).....	124
Abbildung 4.60:	Anpassungskurve für die Chlorid-Freisetzung im RM HMVA.....	126
Abbildung 4.61:	Modellhafte Beschreibung der Freisetzung von Kupfer aus dem RM BS (Bezugsversuch 1 bei $v_f \approx 1$ m/d).....	129
Abbildung 4.62:	Modellhafte Beschreibung der Freisetzung von Kupfer aus den RM HMVA (Bezugsversuch 1 bei $v_f \approx 1$ m/d).....	130
Abbildung 4.63:	Konzentrationsanteile aus den einzelnen in der Modellbeschreibung berücksichtigten Prozesse bei der Freisetzung von Kupfer aus dem RM HMVA (Bezugsversuch 1 bei $v_f = 1,1$ m/d).....	130
Abbildung 4.64:	XAS-Spektren für das RM BS (im Originalzustand und nach Trocknung) sowie für die Referenzsubstanzen $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	140
Abbildung 4.65:	XAS-Spektren für das RM HMVA (im Originalzustand und nach Trocknung) sowie für die Referenzsubstanzen $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	141
Abbildung 4.66:	Chrom-Spezies im RM BS (Originalzustand sowie nach Elution oder Kontakt mit Wasser und Luft).....	142
Abbildung 4.67:	Chrom-Spezies im RM HMVA (Originalzustand sowie nach Elution oder Kontakt mit Wasser und Luft).....	142
Abbildung 4.68:	Ausschnitt aus Chromatogrammen von Eluaten aus Säulenelutionsversuchen (RM BS und RM HMVA) sowie von Standardlösungen.....	143
Abbildung 4.69:	Zeitliche Entwicklung von XAS Spektren einer Lösung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	145
Abbildung 4.70:	Stabilität Cr(VI)-haltiger Lösungen bei pH-Werten von 1, 6 und 11.....	145
Abbildung 4.71:	Anteile von Cr(VI) in einer Cr(VI)-haltigen Lösung nach einer Lagerung von zwei Tagen in einer Probenzelle bei unterschiedlichen pH-Werten.....	146
Abbildung 4.72:	XAS-Spektren für zwei Eluate aus Säulenelutionsversuchen der RM BS und HMVA.....	147
Abbildung 5.1:	Überblick über die bei der Untersuchung und Bewertung von Feststoffen durchgeführten Arbeitsschritte.....	151
Abbildung 5.2:	Zeitlicher Verlauf der Massenkonzentration im Säulenauslauf bei dynamischen Elutionsverfahren (konkave Kurvenform, konstante Filtergeschwindigkeit).....	151
Abbildung 5.3:	Praxisbezogener Vergleich von dynamischen und statischen Elutionsverfahren.....	156
Abbildung A.1:	Verlauf des Redoxpotenzials während der Elution der RM BS und HMVA mit demineralisiertem Wasser bei pH 5.....	193
Abbildung C.1:	Verlauf des pH-Werts während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Temperatur).....	195
Abbildung C.2:	Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Temperatur).....	195
Abbildung C.3:	Verlauf der TOC-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Erniedrigung der Temperatur).....	195
Abbildung D.1:	Verlauf des pH-Werts während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Ionenstärke).....	196
Abbildung D.2:	Verlauf der TOC-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Ionenstärke).....	196

Abbildung E.1:	Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).....	197
Abbildung E.2:	Verlauf der Kalium-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).....	197
Abbildung E.3:	Verlauf der TOC-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).....	197
Abbildung F.1:	pH-Werte in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1$ m/d und $v_f = 1$ m/d sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1$ m/d und $0,1$ m/d.....	198
Abbildung F.2:	Elektrische Leitfähigkeiten in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1$ m/d und $v_f = 1$ m/d sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1$ m/d und $0,1$ m/d.....	198
Abbildung F.3:	Kalium-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1$ m/d und $v_f = 1$ m/d sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1$ m/d und $0,1$ m/d.....	199
Abbildung G.1:	pH-Werte in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen.....	200
Abbildung G.2:	Elektrische Leitfähigkeiten in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen.....	200
Abbildung G.3:	Chlorid-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen.....	200
Abbildung G.4:	Sulfat-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen.....	201
Abbildung G.5:	Kalium-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen.....	201
Abbildung G.6:	Calcium-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen.....	201
Abbildung G.7:	Aluminium-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen.....	202
Abbildung H.1:	Vergleich der Chlorid-Konzentrationen aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.....	203
Abbildung H.2:	Vergleich der Kalium-Konzentrationen aus Säulenversuchen im Laboratoriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.....	203
Abbildung I.1:	Breakdown-Häufigkeit, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert bei der Elution der RM BS und HMVA (Elutionsbeginn).....	204
Abbildung I.2:	Breakdown-Häufigkeit, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert bei der Elution der RM BS und HMVA (nach einer Fließunterbrechungszeit von 1 d).....	204
Abbildung I.3:	Breakdown-Häufigkeit, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert bei der Elution der RM BS und HMVA (nach einer Fließunterbrechungszeit von 5 d).....	204
Abbildung J.1:	Chlorid-Konzentrationen in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE.....	205
Abbildung J.2:	Kalium-Konzentrationen in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE.....	205

9 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2.1:	Prüfwerte zur Beurteilung des Pfades Boden-Grundwasser (nach BBodSchV).....	13
Tabelle 2.2:	Zusammensetzung einiger Calcium-Aluminium-Silikat-Hydrate (CASH-Phasen).....	14
Tabelle 2.3:	Ausgewählte in Müllverbrennungsschlacken auftretende (Mineral-)Phasen und deren Strukturformeln.	17
Tabelle 2.4:	Grenz-pH-Werte für eine beginnende Mobilisierung verschiedener Metall(oid)e.	22
Tabelle 2.5:	Wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften von Chrom.	26
Tabelle 3.1:	Ausgewählte Charakteristika der Referenzmaterialien.....	56
Tabelle 3.2:	Durchgeführte Säulenelutionsversuche: Mittlere Filtergeschwindigkeiten und Anzahl der Parallelversuche.....	61
Tabelle 3.3:	Verwendete Messelektroden und Messgeräte (Firma WTW).....	66
Tabelle 3.4:	Messwellenlängen und Kalibrierbereiche der untersuchten Metall(oid)e.....	67
Tabelle 4.1:	pH-Werte beider Referenzmaterialien in demineralisiertem Wasser und CaCl ₂ -Lösung....	75
Tabelle 4.2:	Elementgehalte des RM Bauschutt (ermittelt durch Königswasser-Extraktion und RFA) im Vergleich mit Angaben der BAM.	76
Tabelle 4.3:	Elementgehalte des RM HMVA (ermittelt durch Königswasser-Extraktion und RFA) im Vergleich mit Angaben der BAM.....	77
Tabelle 4.4:	Porositäten der Referenzmaterialien.	78
Tabelle 4.5:	Kontaktzeiten τ des Eluenten mit der Festphase bei der Säulenelution.	79
Tabelle 4.6:	Elementkonzentrationen in den Eluaten zu Beginn der Versuche (dynamische Elution)....	80
Tabelle 4.7:	Mobilisierungsfaktoren für Kalium f_K in den beiden Referenzmaterialien (in %).....	85
Tabelle 4.8:	Mobilisierungsfaktoren für Chrom f_{Cr} in den beiden Referenzmaterialien (in %).....	89
Tabelle 4.9:	Mobilisierungsfaktoren für Kupfer f_{Cu} in den beiden Referenzmaterialien (in %).....	90
Tabelle 4.10:	Vergleich der Konzentrationen in den Eluaten von Schüttelversuch und MBSE für $L/S =$ $0,25$ L/kg (RM BS und RM HMVA).....	121
Tabelle 4.11:	Quotienten aus den bei $L/S = 0,5$ L/kg, 1 L/kg, 2 L/kg, 5 L/kg und 50 L/kg erhaltenen Konzentrationen bezogen auf die bei $L/S = 10$ L/kg bestimmten Werte.	122
Tabelle 4.12:	Mobilisierungsfaktoren für Kalium, Chrom und Kupfer (f_K, f_{Cr}, f_{Cu}) in den beiden Referenzmaterialien (in %).....	124
Tabelle 4.13:	Quotienten aus den nach 168 h und nach 24 h ermittelten Konzentrationen in Schüttel- versuchen bei L/S -Verhältnissen von 2 L/kg und 10 L/kg.....	125
Tabelle 4.14:	Ergebnisse der Berechnung von $A_{v_{mob}}$ und K_{in} für ausgewählte Komponenten im RM BS.....	127
Tabelle 4.15:	Ergebnisse der Berechnung von $A_{v_{mob}}$ und K_{in} für ausgewählte Komponenten im RM HMVA.....	127
Tabelle 4.16:	Vergleich der berechneten mobilisierbaren Massenanteile $A_{v_{mob,i}}$ und der mobilisierten Massenanteile E_i verschiedener Komponenten in Abhängigkeit vom L/S -Verhältnis.....	128
Tabelle 4.17:	Ergebnisse der Anpassung von Daten aus Säulenelutionsversuchen für Chrom.	131
Tabelle 4.18:	Ergebnisse der Anpassung von Daten aus Säulenelutionsversuchen für Kupfer.	132
Tabelle 4.19:	Ergebnisse der Anpassung von Daten aus Säulenelutionsversuchen für Kalium.	132
Tabelle 4.20:	Vergleich der experimentell bestimmten eluierten Massenanteile E_i von Chrom, Kupfer und Kalium aus statischen und dynamischen Elutionsversuchen.	133

Tabelle 4.21:	Vergleich der experimentell bestimmten Massenkonzentrationen ρ_i von Chrom, Kupfer und Kalium aus statischen und dynamischen Elutionsversuchen.	135
Tabelle 4.22:	Praxisbezogener Vergleich von Säulenelutions- und Schüttelversuchen.....	137
Tabelle 4.23:	Übersicht der geochemischen Modellierung der Chrom-Speziierung in ausgewählten Eluaten beider RM.	139
Tabelle 4.24:	Experimentell bestimmte Konzentrationen von Cr(gesamt) und Cr(VI) in Eluaten aus dynamischen und statischen Elutionsversuchen.	144

Anhang

A Datenanhang 1

Für beide RM wurde in Säulenelutionsversuchen das Redoxpotenzial im Säulenauslauf *on-line* bestimmt (Redox-Elektroden: SenTix ORP, Firma WTW, Messgerät: MultiLab 540, Firma WTW). Die Filtergeschwindigkeit betrug jeweils $v_f = 1,3$ m/d. Als Eluent wurde demineralisiertes Wasser (pH =5) verwendet.

Die Ergebnisse sind in Abbildung A.1 dargestellt.

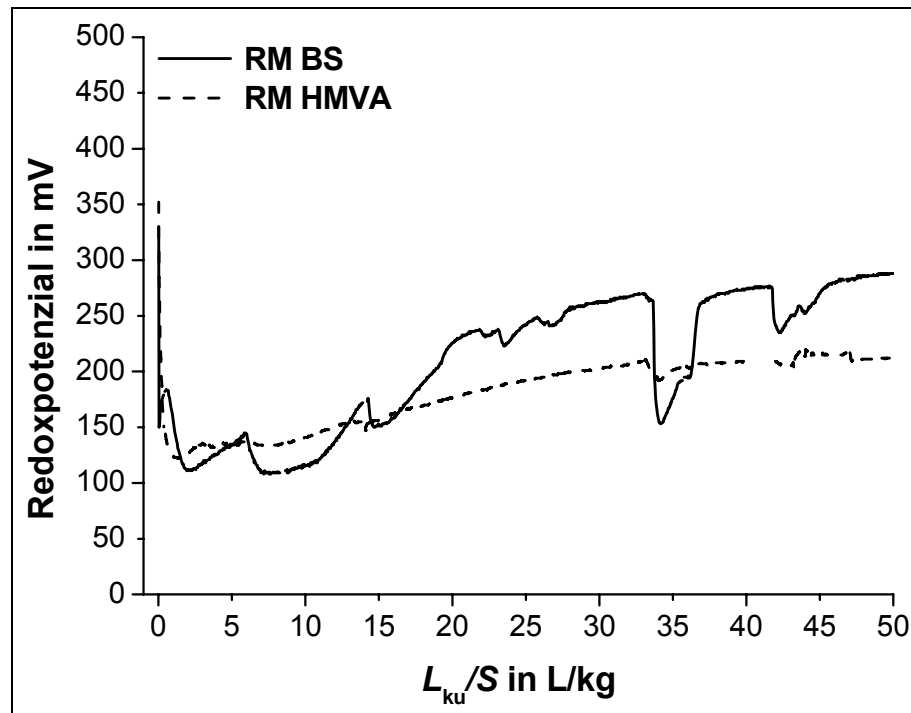


Abbildung A.1: Verlauf des Redoxpotenzials während der Elution der RM BS und HMVA mit demineralisiertem Wasser bei pH 5 (Filtergeschwindigkeit: $v_f = 1,3$ m/d).

B Datenanhang 2

Die in den Elutionsversuchen (Säulenelutionsversuche, Schüttelversuche, MBSE) gewonnenen Daten finden sich im Anhang der folgenden Veröffentlichungen:

- Frimmel, F. H. und Delay, M.: *Entwicklung eines Verfahrens zur experimentellen Quantifizierung der Schadstoff-Quellstärke für Lockermaterial: Teilprojekt 2: Einfluss von Redoxpotenzial, gelöstem organischen Kohlenstoff und Temperatur auf die Mobilisierung von anorganischen Schadstoffen*. Abschlussbericht im BMBF-Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“, Förderkennzeichen 02WP0089. 2004, Lehrstuhl für Wasserchemie, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (TH): Karlsruhe.
- Frimmel, F. H. und Delay, M.: *Elutionsversuche zur Ermittlung von Näherungsfunktionen für die Schadstoff-Quellstärke von Lockermaterialien*. Fachlicher Schlussbericht. Abschlussbericht im BMBF-Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“, Förderkennzeichen 02WP0516. 2006, Lehrstuhl für Wasserchemie, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (TH): Karlsruhe.

Beide Veröffentlichungen sind im Internet verfügbar unter:

<http://www.tib.uni-hannover.de>

C Ergänzungen zu Kapitel 4.2.2.3

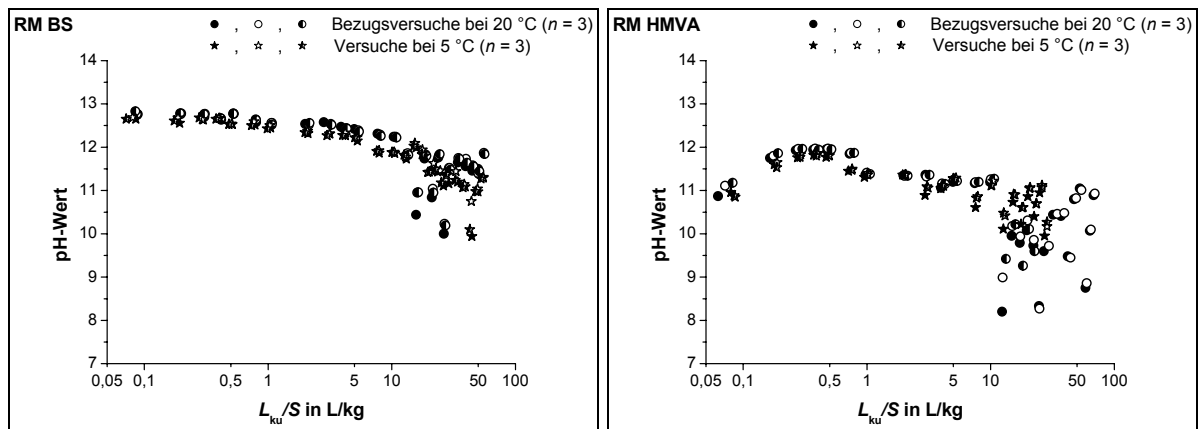


Abbildung C.1: Verlauf des pH-Werts während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Temperatur).

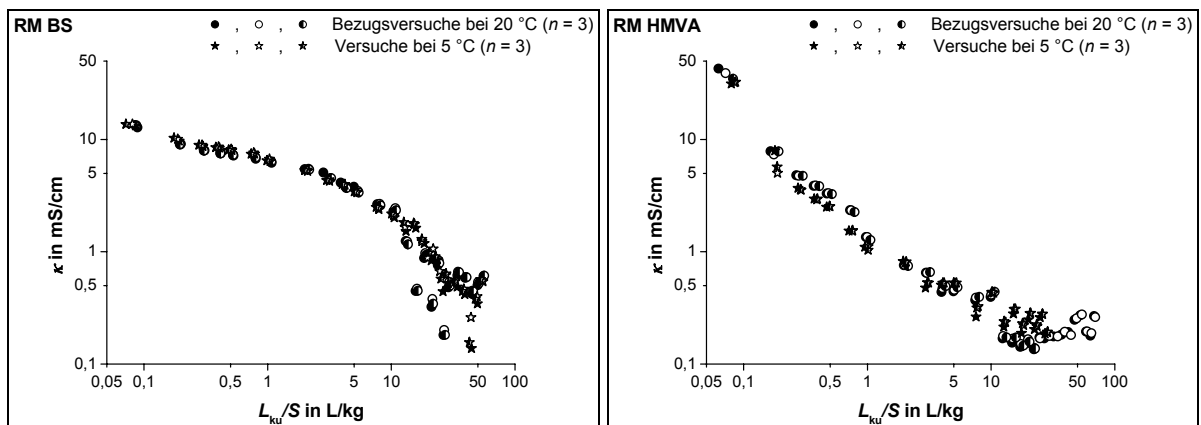


Abbildung C.2: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Temperatur).

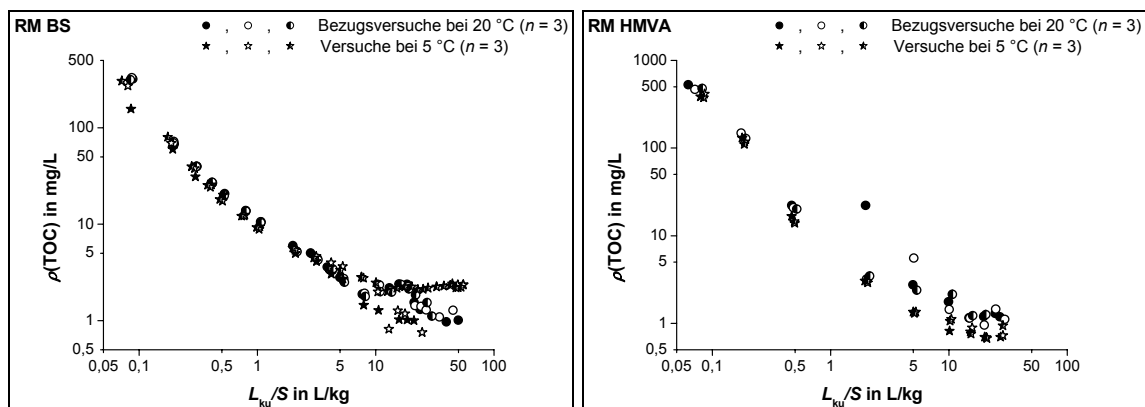


Abbildung C.3: Verlauf der TOC-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Erniedrigung der Temperatur).

D Ergänzungen zu Kapitel 4.2.2.4

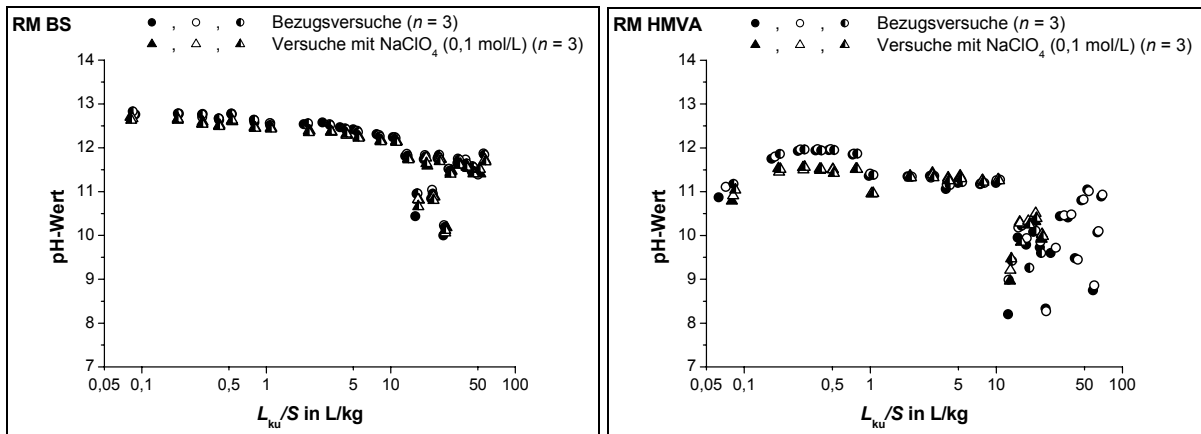


Abbildung D.1: Verlauf des pH-Werts während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Ionenstärke).

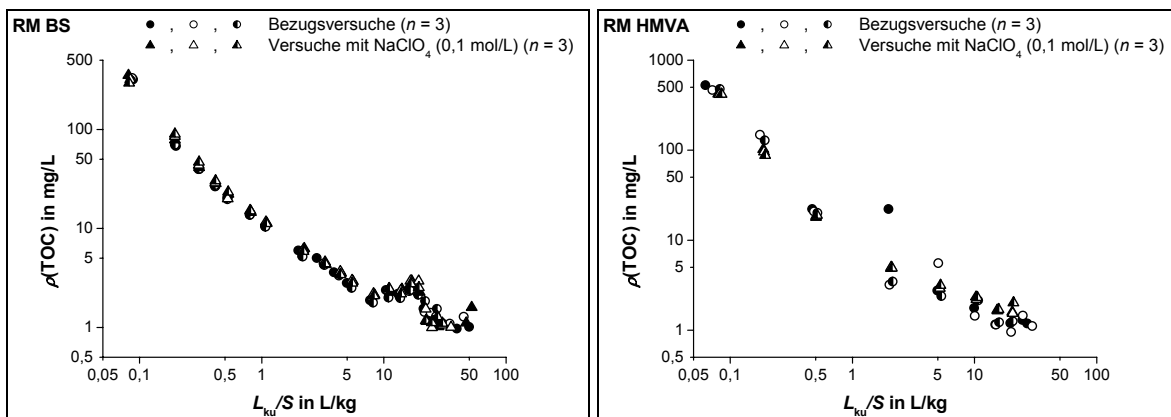


Abbildung D.2: Verlauf der TOC-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Ionenstärke).

E Ergänzungen zu Kapitel 4.2.2.5

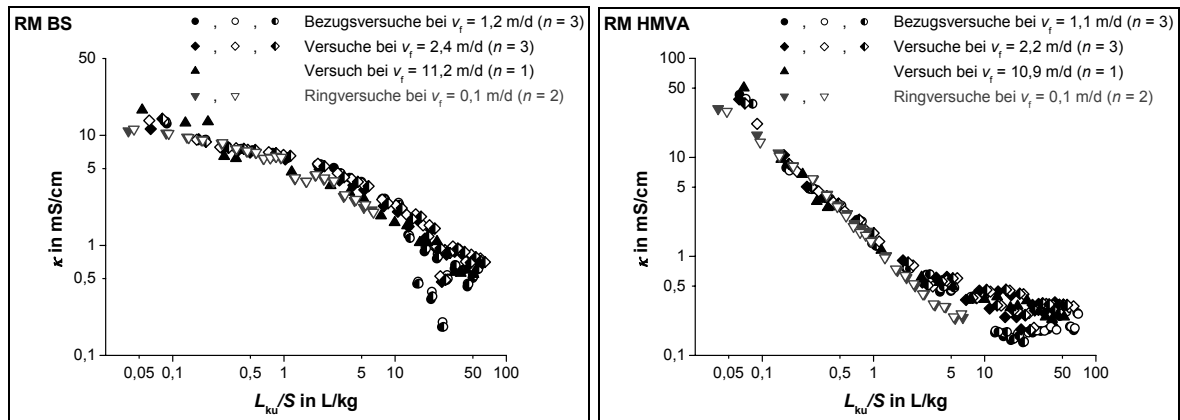


Abbildung E.1: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).

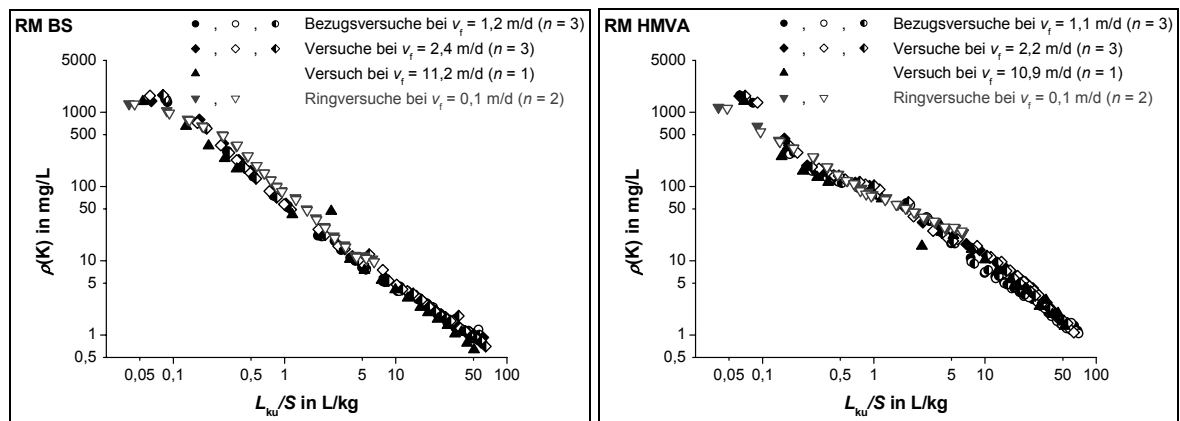


Abbildung E.2: Verlauf der Kalium-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).

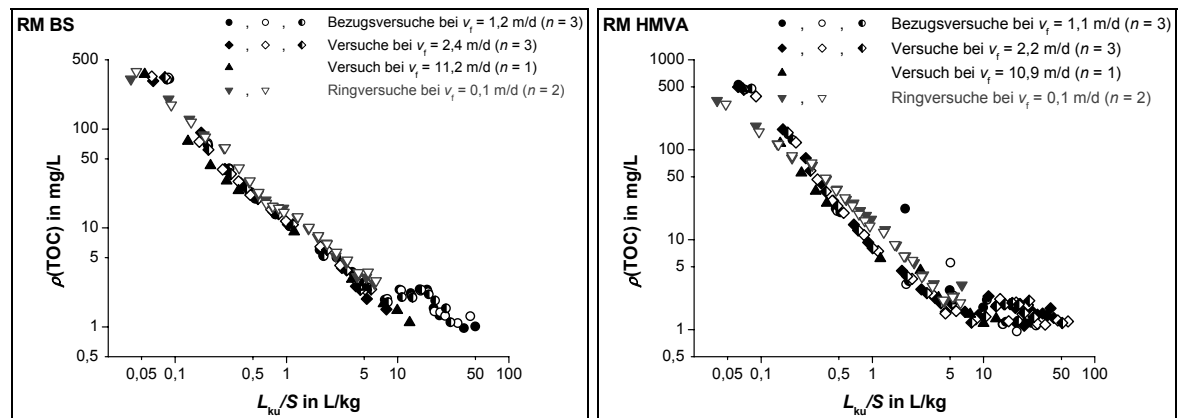


Abbildung E.3: Verlauf der TOC-Konzentration während der Elution der RM BS und HMVA (Einfluss der Filtergeschwindigkeit).

F Ergänzungen zu Kapitel 4.2.2.6

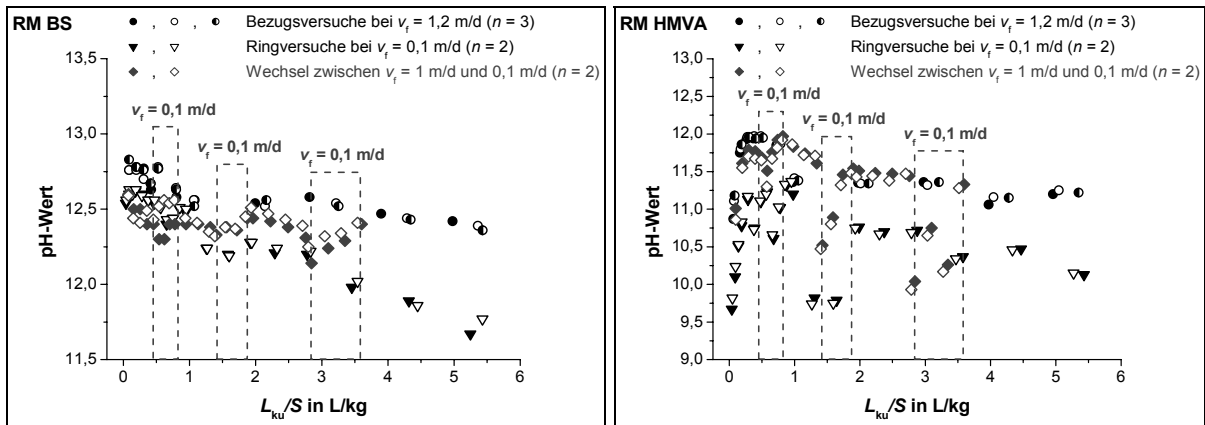


Abbildung F.1: pH-Werte in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1$ m/d und $v_f = 1$ m/d sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1$ m/d und $0,1$ m/d. Die Elutionsphasen mit einer Filtergeschwindigkeit von $v_f = 0,1$ m/d sind gestrichelt hervorgehoben.

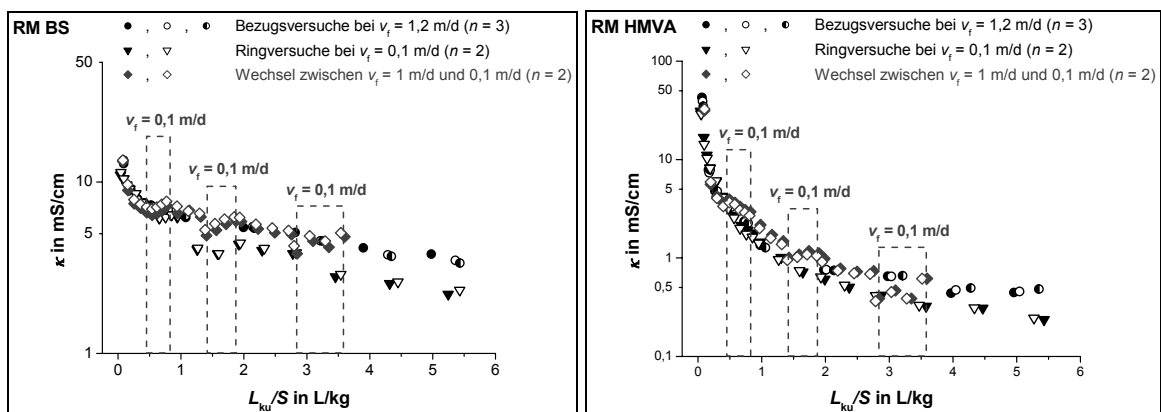


Abbildung F.2: Elektrische Leitfähigkeiten in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1$ m/d und $v_f = 1$ m/d sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1$ m/d und $0,1$ m/d. Die Elutionsphasen mit einer Filtergeschwindigkeit von $v_f = 0,1$ m/d sind gestrichelt hervorgehoben.

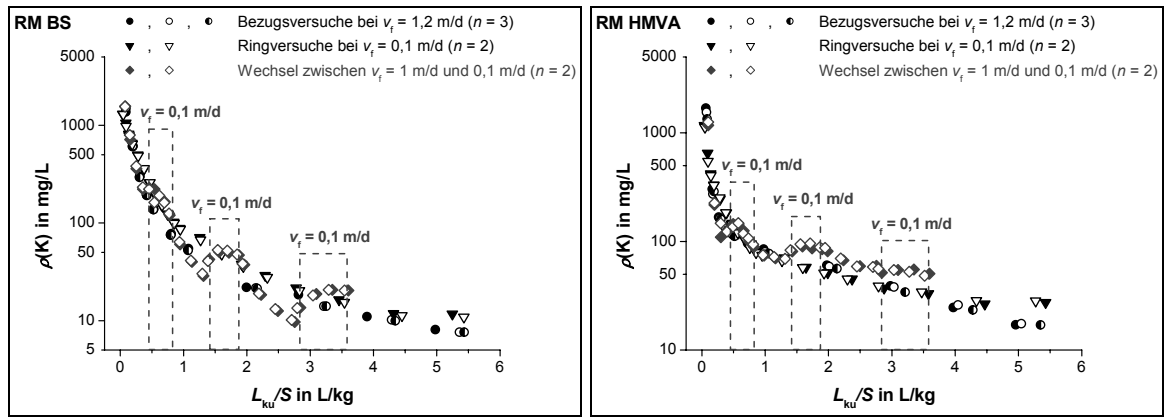


Abbildung F.3: Kalium-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche bei konstanten Filtergeschwindigkeiten von $v_f = 0,1$ m/d und $v_f = 1$ m/d sowie bei Wechsel der Filtergeschwindigkeit zwischen $v_f = 1$ m/d und $0,1$ m/d. Die Elutionsphasen mit einer Filtergeschwindigkeit von $v_f = 0,1$ m/d sind gestrichelt hervorgehoben.

G Ergänzungen zu Kapitel 4.2.2.7

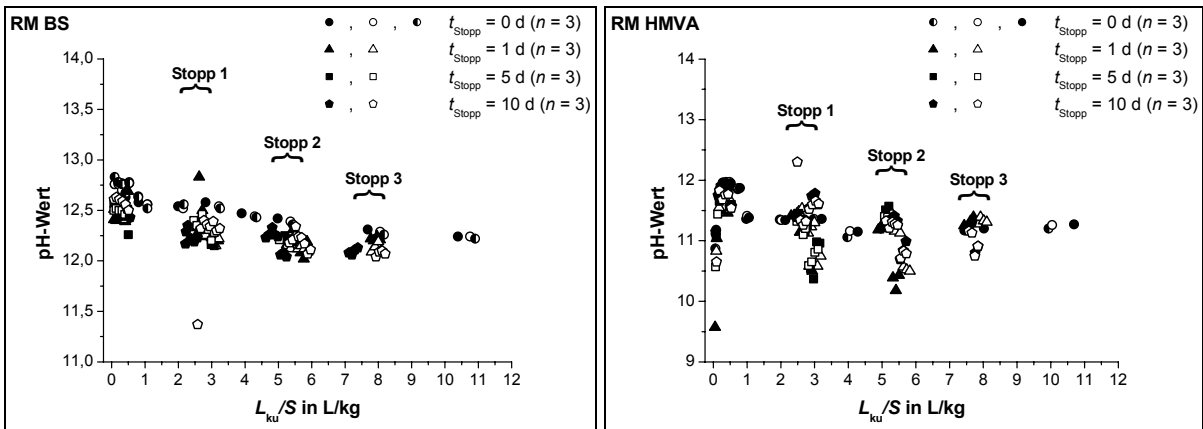


Abbildung G.1: pH-Werte in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen; die Fließunterbrechungen sind mit geschweifter Klammer hervorgehoben (Stopp 1 bis 3).

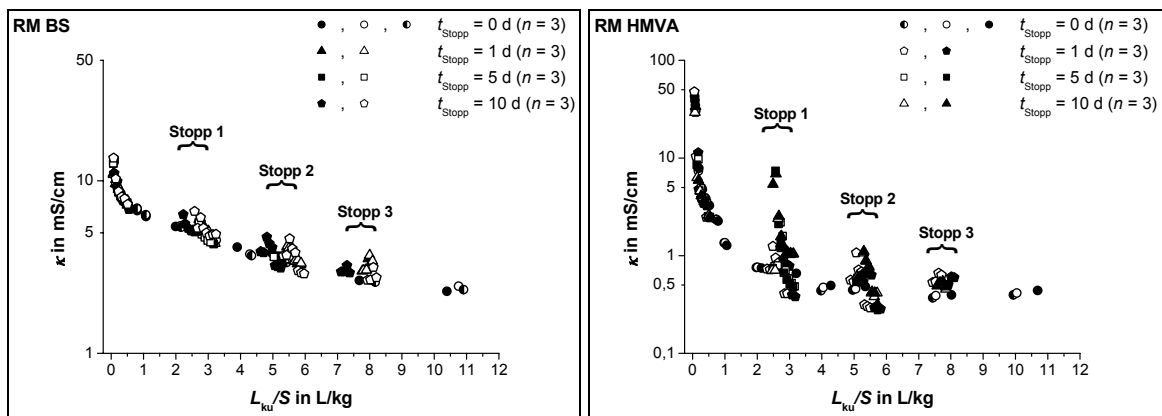


Abbildung G.2: Elektrische Leitfähigkeiten in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen; die Fließunterbrechungen sind mit geschweifter Klammer hervorgehoben (Stopp 1 bis 3).

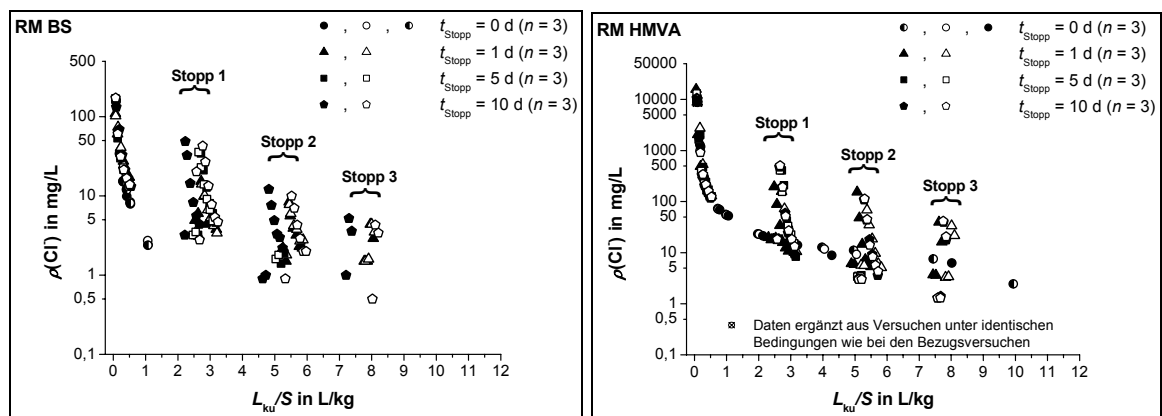


Abbildung G.3: Chlorid-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen; die Fließunterbrechungen sind mit geschweifter Klammer hervorgehoben (Stopp 1 bis 3).

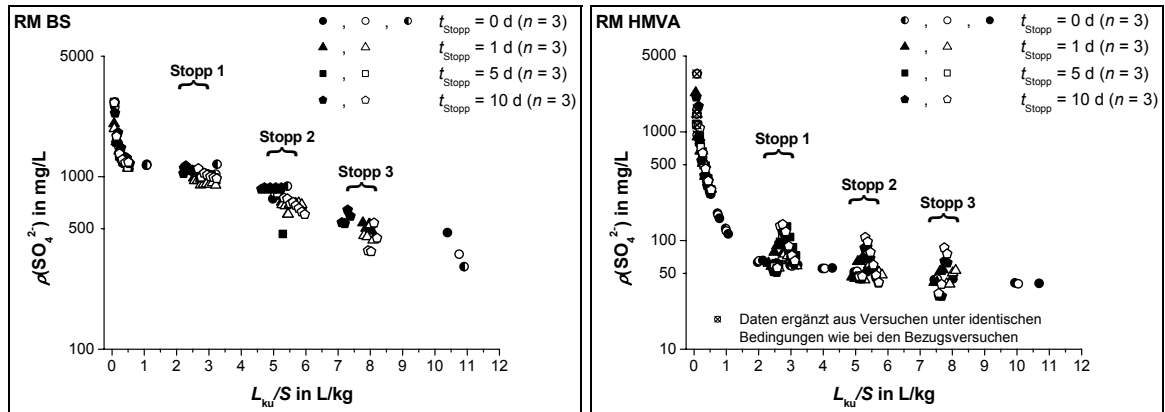


Abbildung G.4: Sulfat-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen; die Fließunterbrechungen sind mit geschweifter Klammer hervorgehoben (Stopp 1 bis 3).

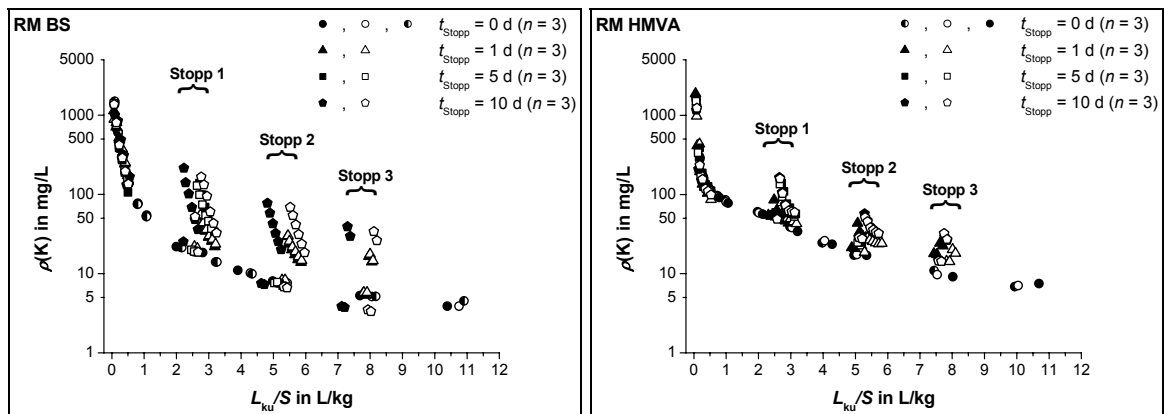


Abbildung G.5: Kalium-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen; die Fließunterbrechungen sind mit geschweifter Klammer hervorgehoben (Stopp 1 bis 3).

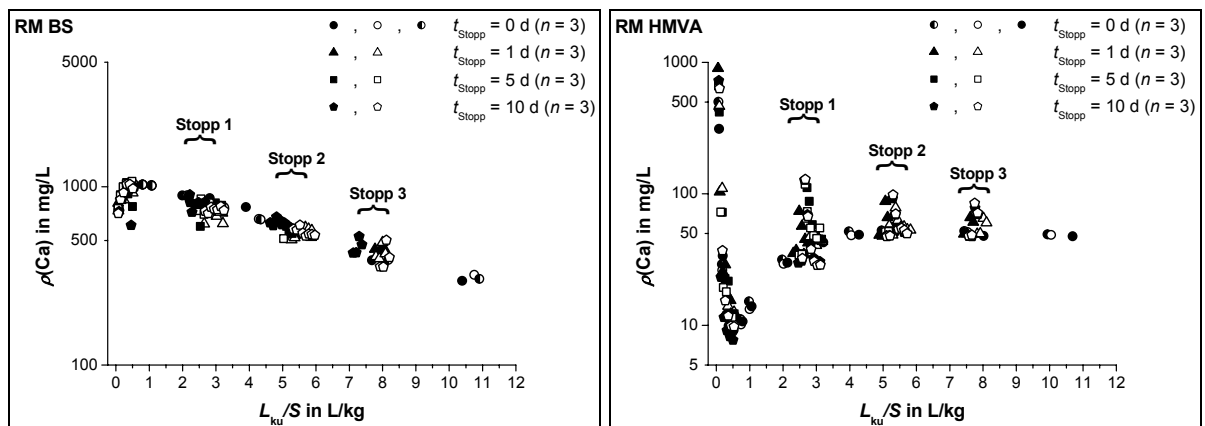


Abbildung G.6: Calcium-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen; die Fließunterbrechungen sind mit geschweifter Klammer hervorgehoben (Stopp 1 bis 3).

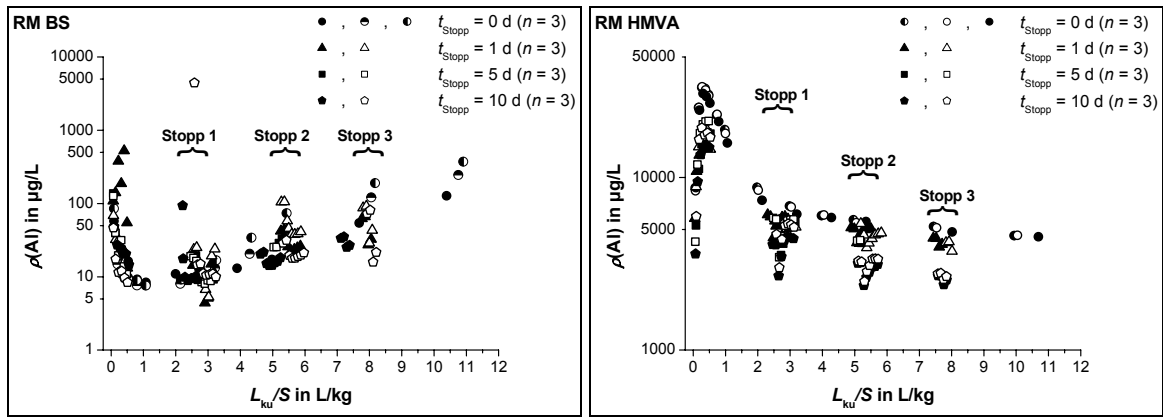


Abbildung G.7: Aluminium-Konzentrationen in den Eluaten der Säulenelutionsversuche mit Fließunterbrechungen; die Fließunterbrechungen sind mit geschweifter Klammer hervorgehoben (Stopp 1 bis 3).

H Ergänzungen zu Kapitel 4.2.3

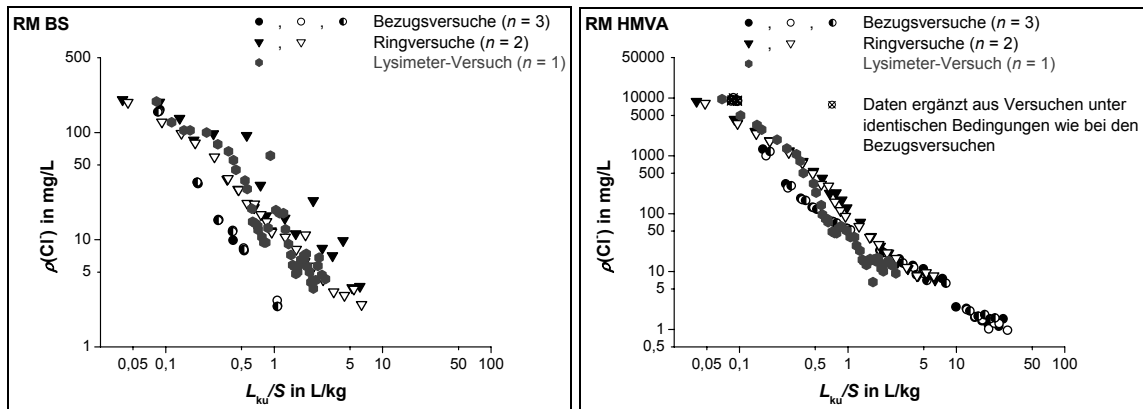


Abbildung H.1: Vergleich der Chlorid-Konzentrationen aus Säulenversuchen im Laboriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.

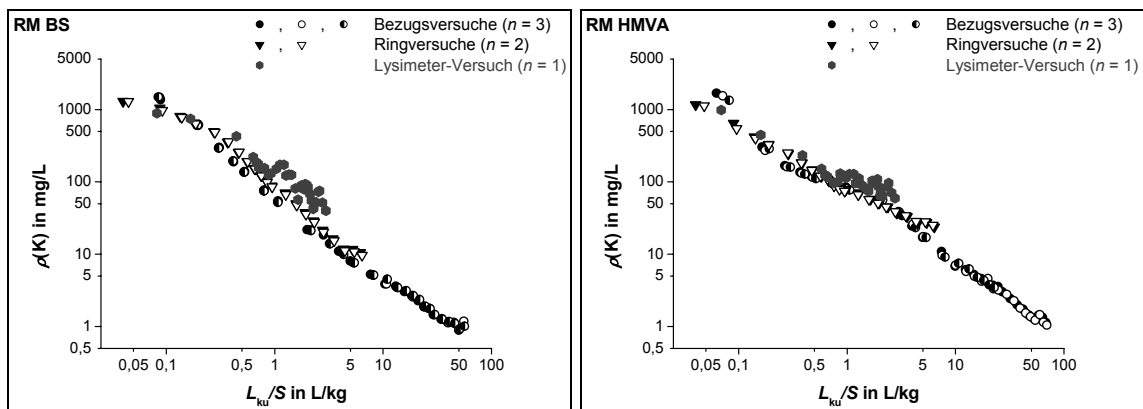


Abbildung H.2: Vergleich der Kalium-Konzentrationen aus Säulenversuchen im Laboriumsmaßstab (Bezugsversuche, Ringversuche) und Lysimeterversuchen.

I Ergänzungen zu Kapitel 4.3

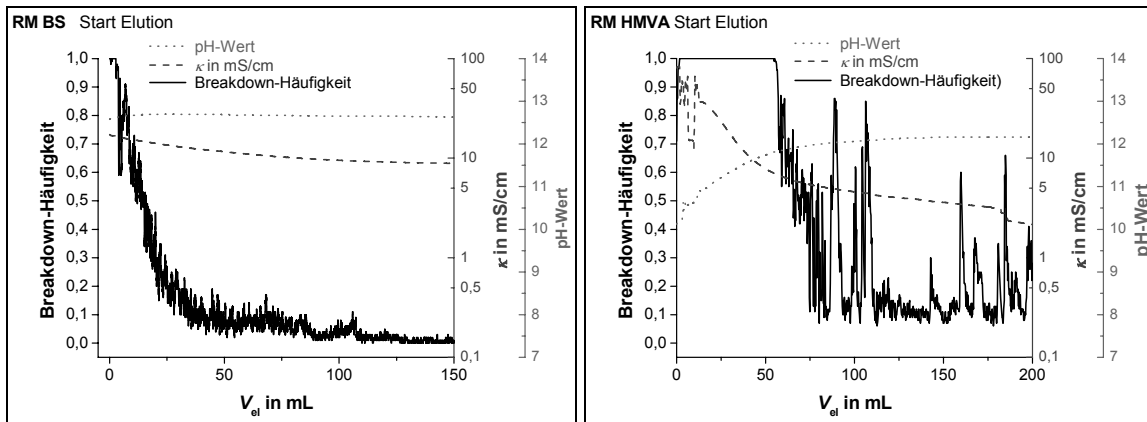


Abbildung I.1: Breakdown-Häufigkeit, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert bei der Elution der RM BS und HMVA (Elutionsbeginn).

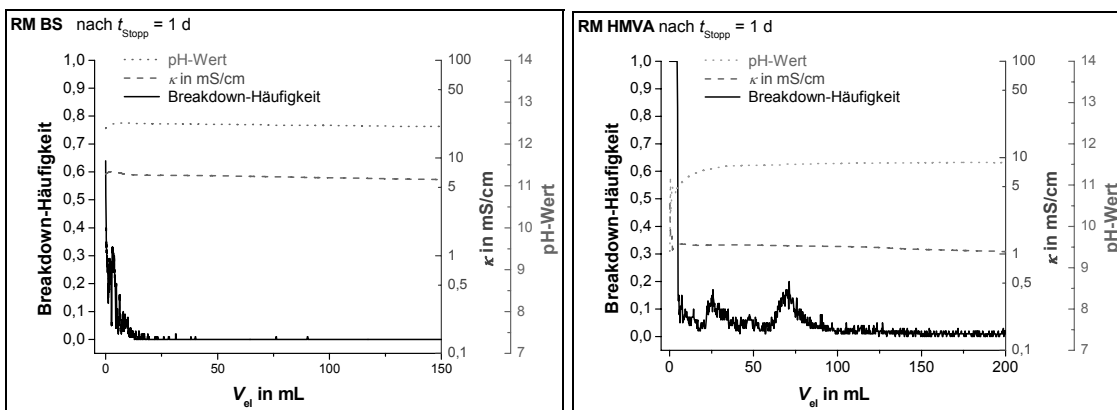


Abbildung I.2: Breakdown-Häufigkeit, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert bei der Elution der RM BS und HMVA (nach einer Fließunterbrechungszeit von 1 d).

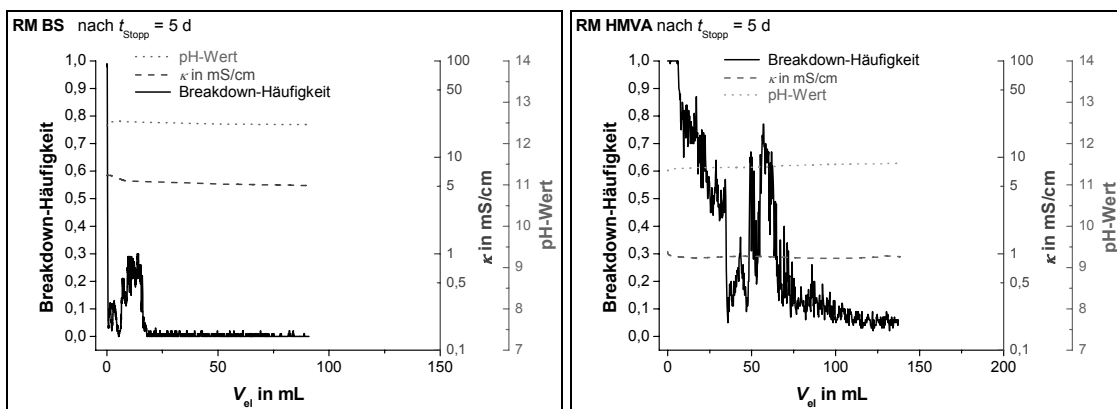


Abbildung I.3: Breakdown-Häufigkeit, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert bei der Elution der RM BS und HMVA (nach einer Fließunterbrechungszeit von 5 d).

J Ergänzungen zu Kapitel 4.4

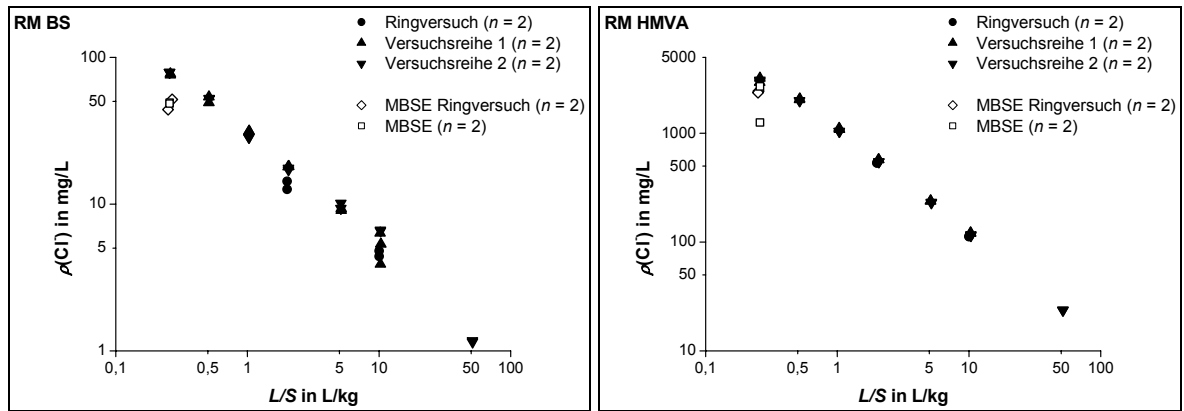


Abbildung J.1: Chlorid-Konzentrationen in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE (links: RM BS, rechts: RM HMVA).

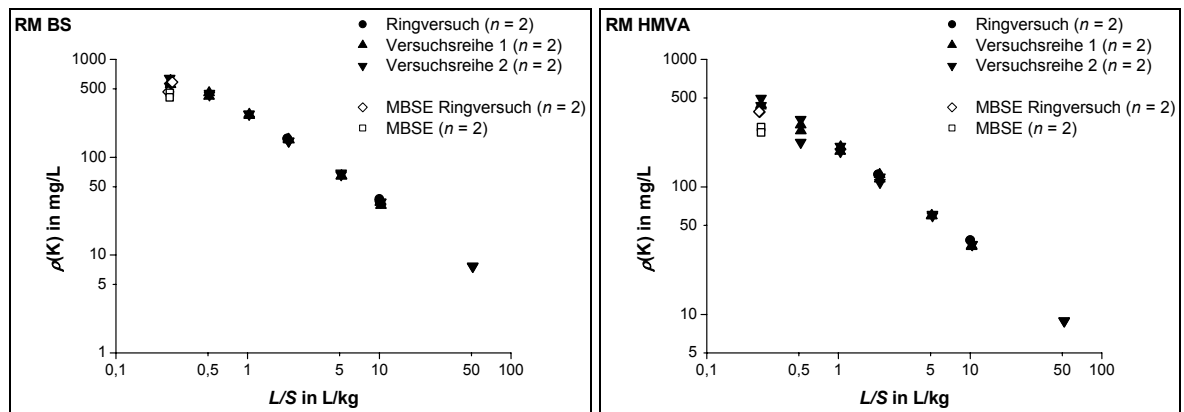


Abbildung J.2: Kalium-Konzentrationen in den Eluaten der Schüttelversuche und der MBSE (links: RM BS, rechts: RM HMVA).

K Änderungsvorschläge zur Berücksichtigung bei einer Novellierung der BBodSchV

Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich folgende Änderungsvorschläge zur Berücksichtigung bei einer Novellierung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554, geändert durch Verordnung vom 23. Dezember 2004, BGBl. I S. 3758):

- § 2 (Begriffsbestimmungen): Ergänzung der Begriffe „Quellstärke“ und „Transport“. Die Quellstärke und das Transportverhalten von Schadstoffen sind bei der Erstellung einer Sickerwasserprognose und bei der Bewertung der unterschiedlichen Wirkungspfade, insbesondere des Wirkungspfads Boden – Grundwasser, von zentraler Bedeutung.
- Anhang 1 Nr. 3.1.2 (Extraktion, Elution): Ergänzung folgender Verfahren und Normen:
 - DIN 19528: 01:2009: Elution von Feststoffen – Perkulationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen.
 - DIN 19529: 01:2009: Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg.
- Anhang 1 Nr. 3.1.2 (Extraktion, Elution): Entsprechende Ergänzung der oben aufgeführten Verfahren in Tabelle 2 mit Verweis auf die Normen sowie Hinweis auf die Eignung des Perkulationsversuchs für die Untersuchung von organischen und anorganischen Schadstoffen.
- Anhang 1 Nr. 3.1.2 (Extraktion, Elution): Ergänzung des Hinweises, Perkulationsversuche für die Abschätzung der zeitlichen Entwicklung der Stofffreisetzung bzw. der Quellstärke anzuwenden.
- Anhang 1 Nr. 3.3 (Verfahren zur Abschätzung des Stoffeintrags aus Verdachtsflächen oder altlastverdächtigen Flächen in das Grundwasser): Im Hinblick auf die Erkenntnisse aus dieser Arbeit (u. a. zeitlich sich ändernde Quellstärke) ist der aufgeführte Sachverhalt *„Die Stoffkonzentrationen im Sickerwasser können am Ort der Probennahme für anorganische Schadstoffe mit den Ergebnissen des Bodensättigungsextraktes ansatzweise gleichgesetzt werden.“* nicht haltbar und wäre daher zu streichen.
- Anhang 1 Nr. 3.3 (Verfahren zur Abschätzung des Stoffeintrags aus Verdachtsflächen oder altlastverdächtigen Flächen in das Grundwasser): Aufnahme der Kombination von Quellstärkebestimmung und Transportmodellierung zur Abschätzung des Stoffeintrags in das Grundwasser sowie Berücksichtigung der zeitlichen Entwicklung der Quellstärke.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Markus Delay
geboren am 19.03.1975 in Karlsruhe
deutsch
verheiratet

Ausbildung und beruflicher Werdegang

15.06.1994	Allgemeine Hochschulreife am Gymnasium Neureut (Note: 1,0, mit Auszeichnungen)
01.09.1994 bis 30.11.1995	Zivildienst, St.-Vincentius-Krankenhäuser in Karlsruhe
01.10.1995 bis 31.12.2001	Studium der Geoökologie an der Universität Karlsruhe (TH)
04.12.2001	Abschluss des Studiums als Diplom-Geoökologe (Note: 1,0, mit Auszeichnung)
seit 01.03.2002	Promotion am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH)
01.03.2002 bis 29.02.2008	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH)
01.09.2002 bis 30.09.2006	Kollegiat im DFG Graduiertenkolleg 366 „Grenzflächenphänomene in aquatischen Systemen und wässrigen Phasen“.
01.08.2004 bis 29.02.2008	Hochschulassistent am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH)
01.03.2008 bis 30.09.2009	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)
seit 01.10.2009	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Mitgliedschaften

- Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. (GDCh)
- Wasserchemische Gesellschaft – Fachgruppe in der GDCh
- International Working Group *Aquatic Nanosciences and Nanotechnology* in der Wasserchemischen Gesellschaft
- Verband für Geoökologie in Deutschland e.V. (VGöD)

Ehrenamtliche Tätigkeiten

- Prädikant in der Evangelischen Landeskirche in Baden
- Kirchengemeinderat in Eggenstein (Landkreis Karlsruhe)
- Mitglied des Beirats des Amtes für Missionarische Dienste (AMD) in der Evangelischen Landeskirche in Baden

Liste der Veröffentlichungen

- [1] Metreveli, G., Specht, C., Kaulisch, E.-M., Delay, M. und Frimmel, F. H.: *Kolloidaler Transport von Metallionen an Laponit (Modellsilikat)*. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 2002, 99: 199-200.
- [2] Delay, M., Schmitt, D. und Frimmel, F. H.: *Wassergesättigte Säulenversuche zur Bestimmung der Quellstärke anorganischer Schadstoffe aus Lockermaterialien*. Vom Wasser, 2003, 100: 49-60.
- [3] Adekunle, I. M., Delay, M. und Frimmel, F. H.: *Elutionsversuche zur Bestimmung der Freisetzung anorganischer Stoffe aus Abfallmaterialien*. In: Wissenschaftliche Abschlussberichte, 39. Internationales Seminar. 2004, Internationales Seminar für Forschung und Lehre in Chemieingenieurwesen, Technischer und Physikalischer Chemie: Karlsruhe. S. 5-14.
- [4] Frimmel, F. H. und Delay, M.: *Entwicklung eines Verfahrens zur experimentellen Quantifizierung der Schadstoff-Quellstärke für Lockermaterial: Teilprojekt 2: Einfluss von Redoxpotenzial, gelöstem organischen Kohlenstoff und Temperatur auf die Mobilisierung von anorganischen Schadstoffen*. Abschlussbericht im BMBF-Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“, Förderkennzeichen 02WP0089. 2004, Lehrstuhl für Wasserchemie, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (TH): Karlsruhe.
- [5] Lager, T., Delay, M., Karius, V., Hamer, K., Frimmel, F. H. und Schulz, H. D.: *Determination and quantification of the release of inorganic contaminants from municipal waste incineration ash*. Acta hydrochimica et hydrobiologica, 2006, 34: 73-85.
- [6] Delay, M., Wagner, T., Frimmel, F. H. und Köster, R.: *Untersuchung von Porenwasser: Kopplung einer Säulenelutions-Einheit mit Laser-induzierter Breakdown-Detektion (LIBD)*. GIT Labor-Fachzeitschrift, 2006, 50: 552-555.
- [7] Frimmel, F. H. und Delay, M.: *Elutionsversuche zur Ermittlung von Näherungsfunktionen für die Schadstoff-Quellstärke von Lockermaterialien*. Fachlicher Schlussbericht. Abschlussbericht im BMBF-Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“, Förderkennzeichen 02WP0516. 2006, Lehrstuhl für Wasserchemie, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (TH): Karlsruhe.
- [8] Delay, M., Lager, T., Schulz, H. D. und Frimmel, F. H.: *Comparison of leaching tests to determine and quantify the release of inorganic contaminants in demolition waste*. Waste Management, 2007, 27: 248-255.
- [9] Delay, M. und Frimmel, F. H.: *Säulenelutionstests. Ein aussagekräftiges Konzept*. Labor Praxis, 2007, 31: 24-26.
- [10] Frimmel, F. H., Abbt-Braun, G., Metreveli, G., Delay, M. und Heise, C.: *Aggregation and Sorption Behavior of Fine River Sediments*. In: Westrich, B. und Förstner, U. [Hrsg.]: *Sediment Dynamics and Pollutant Mobility in Rivers – An Interdisciplinary Approach*. 2007, Springer-Verlag: Berlin. S. 233-241.
- [11] Frimmel, F. H., Delay, M. und Mangold, S.: *Determination of chromium oxidation states in solid waste materials and eluates by XAS*. ANKA Annual Report. 2007, Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft: Karlsruhe.

- [12] Köster, R., Wagner, T., Delay, M. und Frimmel, F. H.: *Release of Contaminants from Bottom Ashes - Colloid Facilitated Transport and Colloid Trace Analysis by Means of Laser-Induced Breakdown Detection (LIBD)*. In: Frimmel, F. H., von der Kammer, F. und Flemming, H.-K. [Hrsg.]: *Colloidal Transport in Porous Media*. 2007, Springer-Verlag: Berlin. S. 251-272.
- [13] Delay, M. und Frimmel, F. H.: *Testmethoden zur Quantifizierung der Stoff-Freisetzung und zur Beurteilung der Verwertbarkeit granulärer Abfallmaterialien*. Chemie Ingenieur Technik, 2008, 80: 1384.
- [14] Delay, M., Mangold, S. und Frimmel, F. H.: *Using X-ray absorption spectroscopy (XAS) and ion pair chromatography coupled with mass spectrometry (IPC/ICP-MS) to determine chromium speciation in liquid samples*. ANKA Annual Report. 2008, Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft: Karlsruhe.
- [15] Iden, S. C., Delay, M., Frimmel, F. H. und Durner, W.: *Assessing contaminant mobilization from waste materials: Application of Bayesian parameter estimation to batch extraction tests at varying liquid-to-solid ratios*. Environmental Science and Technology, 2008, 42: 3717-3723.
- [16] Serikov, L. V., Tropina, H. A., Shiyan, L. N, Frimmel, F. H., Metreveli, G. und Delay, M.: *Iron oxidation in different types of ground water of Western Siberia*. Journal of Soils and Sediments, 2009, 9: 103-110.
- [17] Delay, M., Metreveli, G., Tercero, L. und Frimmel, F. H.: *Coupling Techniques to Quantify Nanoparticles and to Characterize their Interactions with Water Constituents*. In: Frimmel, F. H. und Nießner, R. [Hrsg.]: *Nanoparticles in the Water Cycle*. 2010, Springer-Verlag: Berlin. S. 139-164.
- [18] Frimmel, F. H. und Delay, M.: *Introducing the "nano-World"*. In: Frimmel, F. H. und Nießner, R. [Hrsg.]: *Nanoparticles in the Water Cycle*. 2010, Springer-Verlag: Berlin. S. 1-12.

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Band 35: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE, 1997, 248 S., 12,80 Euro.

Band 36: Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE II, 2000, 265 S., 12,80 Euro.

Band 37: Thomas Brinkmann: Alkalischer und solarinduzierter Abbau von natürlicher organischer Materie, 2003, 212 S., 15,00 Euro.

Band 38: Andreas Gorenflo: Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration, 2003, 219 S., 18,00 Euro.

Band 39: Philip Hörsch: Einfluss der chemischen Oxidation auf das toxische Potenzial und das biologische Abbauverhalten von Industrieabwässern, 2004, 210 S., 20,00 Euro.

Band 40: Margit B. Müller: Bewertung von Anreicherungs- und Fraktionierungsverfahren für die strukturelle Charakterisierung der gelösten organischen Substanz in Gewässern, 2004, 185 S., 18,00 Euro.

Band 41: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen, 2004, 158 S., 18,00 Euro.

Band 42: Tusnelda E. Doll: Photochemischer und photokatalytischer Abbau von Carbamazepin, Clofibrinsäure, Iomeprol und Iopromid, 2004, 158 S., 18,00 Euro.

Band 43: Ayşe B. Değer: Entfernung von organischen Schadstoffen aus Wasser mit Hilfe von Poly(ϵ -caprolacton), 2005, 205 S., 18,00 Euro.

Band 44: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Wassertechnologisches und wasserchemisches Praktikum, 2005, 201 S., 20,00 Euro.

Band 45-I, 45-II: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun (Eds.): Humic Substances – Linking Structure to Functions. Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society, July 30 to August 4, 2006, Universität Karlsruhe, 2006, 492 S. (45-I), 623 S. (45-II), 50,00 Euro.

Band 46: Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen – Qualitative und quantitative Bestimmungen II, 2. verbesserte und ergänzte Neuauflage 2007, 139 S., 20,00 Euro.

Band 47: Thomas Glauner: Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser – Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren, 2007, 233 S., 20,00 Euro.

Band 48: George Metreveli: Kolloidale Wechselwirkungen und kolloidgetragener Transport von Metall(oid)en in porösen Medien, 2008, 215 S., 20,00 Euro.

Band 49: Florencia Saravia: Entfernung von organischen Spurenstoffen und Untersuchung von Foulingprozessen in getauchten Membranen und Hybridverfahren, 2009, 213 S., 20,00 Euro.

Band 50: Markus Delay: Dynamische versus statische Elutionsversuche – Ein Beitrag zur Beurteilung der Wiederverwertbarkeit von Abfallmaterialien, 2010, 206 S., 20,00 Euro.

Preise verstehen sich zzgl. der gesetzlichen Mehrwertsteuer und Versandkosten.

Bestellungen über:

Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Engler-Bunte-Ring 1

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-2580

Fax: +49-(0)721-699154

E-mail: fritz.frimmel@kit.edu

