

**Reduzierung der  
Mobilisierbarkeit von  
Schwermetallen in  
Untertagedeponien**



Gesellschaft für Anlagen-  
und Reaktorsicherheit  
(GRS) mbH

## Reduzierung der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen in Untertagedeponien

Entwicklung einfacher  
Strategien

Horst-Jürgen Herbert  
Christian Reichelt

November 2009

### **Anmerkung:**

Die diesem Bericht zugrunde-  
liegenden Arbeiten wurden mit  
Mitteln des Bundesministeriums,  
für Bildung und Forschung  
(BMBF) unter dem Förderkenn-  
zeichen 02 C 0973 gefördert.

Die Arbeiten wurden von der Ge-  
sellschaft für Anlagen- und Reaktor-  
sicherheit (GRS) mbH durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt  
dieser Veröffentlichung liegt allein  
bei den Autoren.

**GRS - 246**  
**ISBN 978-3-939355-21-2**

**Deskriptoren:**

Auslaugung, Chemische Analyse, Geochemische Modellierung, Mobilisierbarkeit, Schadstoff-freisetzung, Schwermetalle, Zuschlagstoffe

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>5</b>
2.1	Untersuchungen zur Schadstoffmobilisierung aus Abfällen.....	5
2.2	Bedeutung langsamer Freisetzungsprozesse .....	6
2.3	Minimierung der Schadstofffreisetzung .....	9
<b>3</b>	<b>Methodik.....</b>	<b>13</b>
3.1	Experimentelle Methoden - Elutionsversuche zur Untersuchung langsamer Schadstofffreisetzungen .....	13
3.1.1	ELISA-Versuche .....	13
3.1.2	Batch-Versuche .....	16
3.2	Analytische Methoden .....	16
3.2.1	Aufschlussmethoden .....	16
3.2.2	Chemische Analyse .....	17
3.2.3	Titration .....	17
3.2.4	Röntgenographische Phasenanalyse.....	17
3.3	Geochemische Modellrechnungen.....	17
3.3.1	Datenbasis.....	19
3.3.2	Datenbasis zur Berechnung komplexer SiAl-Systeme in salinaren Lösungen.....	25
3.3.3	Geochemische Modellierung mit EQ3/6.....	27
3.4	Modellierung der Reaktionen der Abfälle mit IP21-Lösung.....	27
3.5	Praktische Vorgehensweise.....	28
<b>4</b>	<b>Materialien.....</b>	<b>29</b>
4.1	Feststoffe.....	29
4.2	Lösungen.....	31
<b>5</b>	<b>Durchgeführte Arbeiten.....</b>	<b>33</b>
5.1	AP 1 - Schadstoffmobilisierung unter Normalbedingungen .....	33
5.1.1	AS 1.1 - Experimentelle Untersuchungen zur Schadstoffmobilisierung ....	33

5.1.2	AS 1.2 - Geochemische Modellrechnungen zur Schadstofffreisetzung ....	35
5.2	AP 2 - Entwicklung von Strategien zur Minimierung des Quellterms .....	35
5.3	AP 3 - Überprüfung der verringerten Schadstoffmobilisierung.....	36
5.3.1	Versuche zur Quantifizierung des pH-Einflusses auf die Schwermetallmobilisierung .....	36
5.3.2	Versuche zur Reduzierung der Schwermetallmobilisierung durch Mischen von Abfällen.....	36
<b>6</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>39</b>
6.1	Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung.....	39
6.1.1	CA528 - Lisa-Versuche.....	39
6.1.2	CA528 - Batch-Versuche .....	48
6.1.3	CA528 - Vergleich der Ergebnisse aus LISA- und Batch-Versuchen.....	54
6.1.4	CA528 - Geochemische Modellierung und Vergleich mit Experimenten...	56
6.1.5	Ableitbare Aussagen aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse .....	66
6.2	Reaktion des Filterstaubs CA539 mit IP21-Lösung .....	68
6.2.1	CA539 - Lisa-Versuche.....	68
6.2.2	CA539 - Batch-Versuche .....	77
6.2.3	CA539 - Vergleich der Ergebnisse aus LISA- und Batch-Versuchen.....	83
6.2.4	CA539 - Geochemische Modellierung und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen.....	85
6.2.5	Ableitbare Aussagen aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse .....	93
6.3	Reaktion des Filterstaubs CA606 mit IP21-Lösung .....	94
6.3.1	CA606 - Lisa-Versuche.....	94
6.3.2	CA606 - Batch-Versuche .....	103
6.3.3	CA606 - Vergleich der Ergebnisse aus LISA- und Batch-Versuchen.....	109
6.3.4	CA606 - Geochemische Modellierung und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen.....	111
6.3.5	Ableitbare Aussagen aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse .....	119
6.4	Reaktion MVA-Schlacke CA608 mit IP21-Lösung.....	120

6.4.1	CA608 - Lisa-Versuch.....	120
6.4.2	CA608 - Batch- Versuche .....	128
6.4.3	CA608 - Vergleich der Ergebnisse aus LISA- und Batch-Versuchen.....	134
6.4.4	CA608 - Geochemische Modellierung und vergleich mit experimentellen Ergebnissen.....	136
6.4.5	Ableitbare Aussagen aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse .....	144
6.5	Veränderungen der Schwermetalllöslichkeiten mit dem pH-Wert.....	145
6.5.1	Batchversuche mit CA528 mit NaOH-Zugabe.....	146
6.5.2	Batch-Versuche mit Mischungen aus CA528 und CA400 .....	147
6.5.3	Schlussfolgerungen .....	149
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>151</b>
	<b>Literatur.....</b>	<b>155</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>159</b>
	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>171</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>175</b>
	<b>Verzeichnis der Salzminerale und Zementphasen .....</b>	<b>177</b>



# 1 Einleitung

Bei der Beseitigung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen in Untertagedeponien (UTD), die in Salzgesteinen bzw. anderen Gesteinsformationen errichtet werden, ist nach der Deponieverordnung /DepV 02/ vom 24. Juli 2002<sup>1</sup> der Langzeitsicherheitsnachweis für das Gesamtsystem "Abfall/Untertagebauwerk/Gebirgskörper" unter Berücksichtigung planmäßiger und außerplanmäßiger (hypothetischer) Ereignisabläufe zu führen. Dabei ist standortspezifischen Gegebenheiten Rechnung zu tragen.

Der Zutritt von Wasser zu einer UTD ist als zu berücksichtigender Ereignisablauf beim Langzeitsicherheitsnachweis von besonderer Bedeutung. Über lange, geologische Zeiträume können ein Eindringen salinärer Lösungen bzw. von Grundwasser in eine UTD und nachfolgend ein Schadstoffaustrag und -transport im Deckgebirge nicht ausgeschlossen werden. Dies gilt insbesondere für die gegenwärtig ausschließlich praktizierte Nutzung von Hohlräumen, die im Rahmen eines Gewinnungsbergbaues entstanden sind und infolgedessen in Hinblick auf die Wirksamkeit natürlicher geologischer Barrieren nicht optimiert sind.

In vielen Abfällen sind Schwermetalle wie Cadmium, Blei oder Zink zum Teil in recht hohen Konzentrationen enthalten, die durch Auslaugung prinzipiell mobilisierbar sind. Die Freisetzung derartiger toxischer Inhaltsstoffe kann bei der untertägigen Deponierung von Abfällen ein erhebliches Gefährdungspotential darstellen. Zur Beurteilung der Auswirkungen eines Lösungszutritts in eine UTD ist der Quellterm für die in den Ablagerungsbereichen freigesetzten Schadstoffmengen sowie die Verdünnung der schadstoffbelasteten Lösung auf deren Transport durch das Deckgebirge bis zur Biosphäre zu ermitteln. Im Rahmen des so genannten Multibarrierenkonzeptes können dabei unterschiedliche, natürlich vorhandene oder auch technisch hergestellte Barrieren aufgrund ihrer hydraulischen Dichtigkeit und / oder ihrer geochemischen (immobilisierenden) Eigenschaften wesentliche Beiträge zur Schadstoffrückhaltung leisten. Bei einer standortbezogenen Sicherheitsbeurteilung müssen deshalb alle auf einem potenziellen Ausbreitungsweg vorhandenen Barrieren sowie Ereignisabläufe im Gesamtsystem betrachtet und bewertet werden.

---

<sup>1</sup> Zuletzt geändert durch Verordnung vom 26.11.2002

Neben technischen Barrieren kann aber auch bereits bei Ablagerung von Abfällen unmittelbar im Nahfeld einer UTD - ggf. nach Durchführung geeigneter Maßnahmen, wie z. B. eine geeignete Mischung von Abfällen mit unterschiedlichen Inhaltsstoffen oder durch Zugabe geeigneter Additive - eine weitgehende Reduzierung der Freisetzung von Schadstoffen, insbesondere Schwermetallen, herbeigeführt werden. Voraussetzung für eine gezielte Identifizierung geeigneter Maßnahmen zur Minimierung des Quellterms ist ein umfassendes Systemverständnis. Auf diesem Gebiet wurden durch die Möglichkeit, derartige, komplexe Systeme mit geochemischen Rechenprogrammen und unter Verwendung einer geeigneten Datenbasis modellhaft beschreiben zu können, erhebliche Verbesserungen erzielt. In den letzten Jahren ist für eine Reihe von Schwermetallen in Verbindung mit experimentellen Untersuchungen das Instrumentarium zur geochemischen Modellierung der in salzhaltigen Lösungen ablaufenden Prozesse wie Auflösungs-, Umlösungs- und Ausfällungsreaktionen in der GRS entwickelt und erfolgreich angewendet worden. Somit liegen die notwendigen Bausteine für die gezielte Entwicklung von einfachen Strategien zur Reduzierung von Schwermetallfreisetzungen aus Abfällen vor.

Die notwendigen Maßnahmen für eine Reduzierung von Schadstofffreisetzungen hängen jeweils vom zu betrachtenden System ab. Dabei ist neben dem jeweils interessierenden Schadstoff die chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Abfälle ebenso von Bedeutung wie die Art der einwirkenden Lösungen. Eine einheitliche, für alle Schadstoffe bzw. Abfälle oder Abfallgruppen gleichermaßen geeignete Vorgehensweise wird es nicht geben können. Von Interesse sind jedoch allgemeine Vorgehensweisen zur Ableitung von derartigen Strategien zu entwickeln.

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung von anwendbaren Strategien, um bei untertägigen Abfalldeponierungen eine Verringerung einer durch Einwirkung von Wässern verursachten Schadstofffreisetzung zu bewirken. Die Arbeiten konzentrierten sich beispielhaft auf die Schwermetalle Cd, Pb und Zn.

Bei den Untersuchungen zur Schadstofffreisetzung aus Abfällen unter Normalbedingungen wurden erstmals auch langsam ablaufende Prozesse gezielt untersucht. Derartige Prozesse sind insbesondere bei der Bewertung der langfristigen Wirksamkeit der Maßnahmen zur Reduzierung von Schadstofffreisetzungen von Bedeutung. Auf der Basis der experimentellen Daten wurden geochemische Modelle entwickelt, die die Lösungsentwicklung beschreiben. Sind die Reaktionen, die zur Schwermetallfreisetzung in Lösung führen, identifiziert und anhand der experimentellen Daten quantifiziert,

können Strategien zur Minimierung der Quellterme entwickelt werden, die in der gezielten Beeinflussung des geochemischen Milieus bestehen (z. B. durch Zugabe von Braunkohlenfilteraschen o. ä. in geeigneten Mengen). Geochemische Modellrechnungen wurden dabei als Prognoseinstrumentarium eingesetzt, um geeignete Systeme bzw. optimale Mischungsverhältnisse zu identifizieren. Anschließend werden erneut Auslauguntersuchungen durchgeführt, um die Wirksamkeit der Strategien zu überprüfen.

Ein wichtiges übergeordnetes Ziel des Vorhabens war es, ein Schema zur Ableitung von Strategien zur Minimierung des Quellterms zu entwickeln, das über die im Rahmen des Vorhabens betrachteten Fälle hinaus auf andere Schwermetalle und Systeme übertragbar ist.



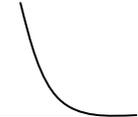
## 2 Grundlagen

### 2.1 Untersuchungen zur Schadstoffmobilisierung aus Abfällen

Untersuchungen zur Mobilisierung und Freisetzung von Schadstoffen aus Abfällen spielen in Aufsichtspraxis und Nachweisführung bei der untertägigen Entsorgung eine wichtige Rolle. Entsprechend waren derartige Untersuchungen in der Vergangenheit Gegenstand von detaillierten Forschungsvorhaben. Dabei wurde mit dem Kaskaden-  
auslaugverfahren eine Methode entwickelt, bei der die geochemischen Randbedingungen einer untertägigen Deponierung soweit wie möglich experimentell berücksichtigt werden /HER 96/. Zu den kritischen Parametern gehören insbesondere das Feststoff-Lösungsverhältnis (Verhältnis von Abfallmasse zu Lösungsvolumen, s/f-Verhältnis) und die Art der Auslauglösung.

Neben dem Feststoff-Lösungsverhältnis und der Zusammensetzung der Auslauglösung haben sich bei experimentellen Untersuchungen zur Schwermetallfreisetzung aus Abfällen eine Reihe von weiteren Einflussgrößen gezeigt. Dazu gehören Bindungsformen des Schadstoffes im Abfall, das Redox-Milieu, die Temperatur und als eine besonders wichtige Größe der pH-Wert. In Tab. 2.1 ist die Abhängigkeit zwischen mobilisiertem Schadstoffanteil und pH-Wert des Eluats prinzipiell dargestellt. Die Daten entstammen einer Auswertung des Datenpools in der Mobilitätsdatenbank AMANDA /MOE 02/ und entsprechen weitgehend den Ergebnissen anderer Autoren /IAWG 97/, /SLO 97/.

**Tab. 2.1** Beziehungen zwischen mobilisierten Schadstoffanteilen und pH-Wert

pH-Abhängigkeit	Elemente
	Ni, Pb, Zn
	Cu, Cd
	Cr-G, Mo, Sb, Se
keine erkennbare pH-Abhängigkeit beim vorliegenden Datenpool	As, Hg, V

In vielen Auslauguntersuchungen von Abfällen wurde beobachtet, dass nur ein gewisser Anteil (oft zwischen 10 und 50 %) eines Schadstoffes unter den gegebenen Versuchsbedingungen mobilisierbar ist /HER 96/, /MOE 00/, /MOE 02/. Eine Aussage, ob dies auf nicht erfasste langsame Freisetzungsprozesse zurückzuführen ist oder tatsächlich auf stabile Bindungsformen, ist anhand der bisherigen Ergebnisse nicht möglich.

Die Reaktionszeit als Einflussgröße wurde also in früheren Auslaugversuchen nicht näher betrachtet. Da die Versuchsdauern in den einzelnen Schritten jeweils auf maximal einige Tage festgelegt waren, wurden bisher im Wesentlichen nur schnell ablaufende Reaktionen beobachtet. Langsame, über Wochen und Monate dauernde Freisetzungsprozesse wurden dagegen bisher nicht berücksichtigt. Die Geschwindigkeit von derartigen langsamen Prozessen hängt von der Größe der Mineraloberflächen und den spezifischen Reaktionsraten ab. Während die Reaktionsrate eine materialspezifische Eigenschaft ist, kann die verfügbare Oberfläche durch Zerkleinern vergrößert werden (diesem Aspekt wird beim Kaskadenauslaugverfahren durch Zerkleinern der Probe auf  $< 0,5$  mm zwar im begrenztem Maße Rechnung getragen; sehr langsame Prozesse werden somit aber trotzdem nicht oder nur unvollständig erfasst).

## **2.2 Bedeutung langsamer Freisetzungsprozesse**

Bei der untertägigen Ablagerung von Abfällen können langsame Freisetzungsprozesse einen erheblichen Beitrag zum Quellterm liefern, wie nachfolgend an einem Gedankenexperiment gezeigt wird: Ein Abfall enthält Blei, das in verschiedenen Mineralphasen gebunden ist, die beim Kontakt mit Lösung unterschiedlich schnell aufgelöst werden. Ein Teil des Bleis wird quasi instantan freigesetzt, während der restliche Anteil durch sehr langsame Prozesse, die von der spezifischen Oberfläche und der spezifischen Auflösungsrate der Mineralphase abhängen, in Lösung gelangt. Neben diesen Kenndaten ist zur Berechnung der Konzentration in Lösung das Feststoff-Lösungsverhältnis zu berücksichtigen. Ferner muss der Blei-Gehalt in Abfall sowie die Verteilung auf die sich unterschiedlich schnell lösenden Fraktionen bekannt sein.

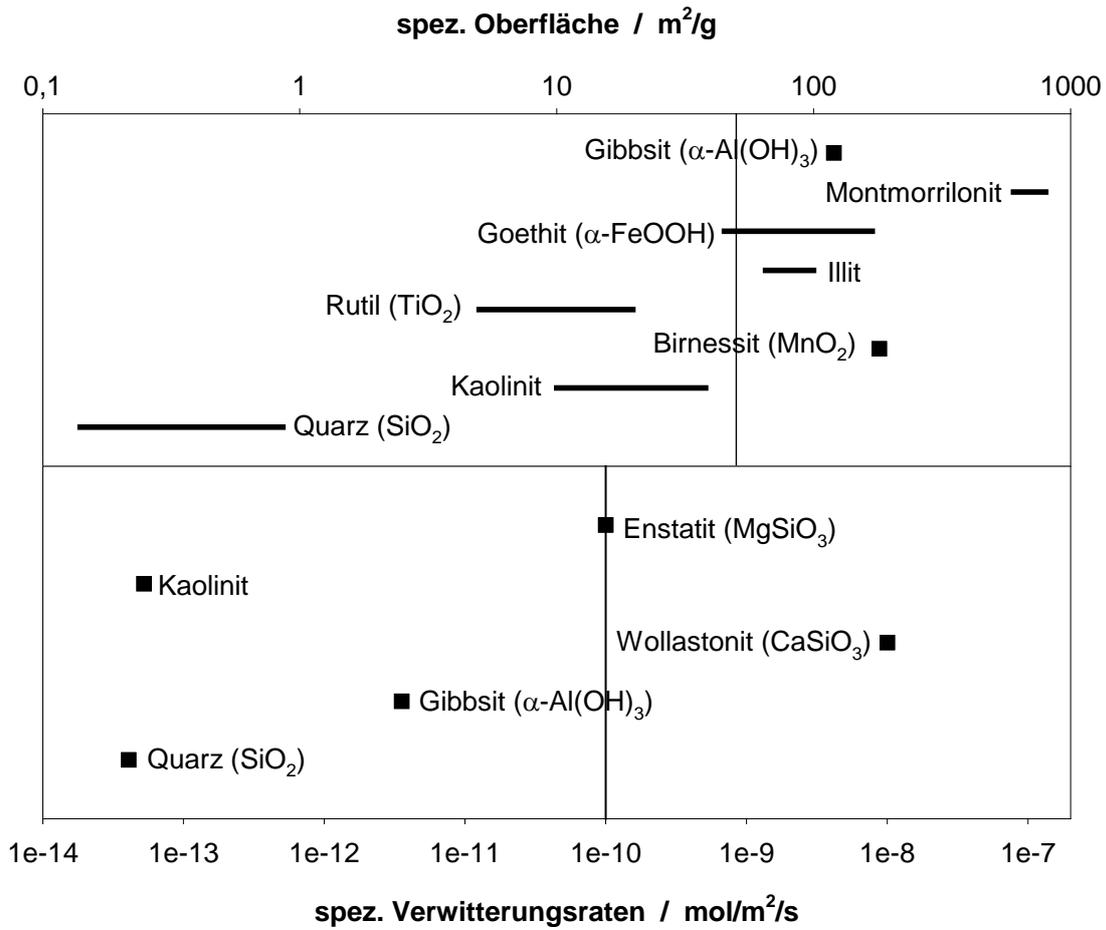
Das Feststoff-Lösungsverhältnis wird aus Masse und Volumen an abgelagerten Abfällen und dem verbleibenden Hohlraumvolumen der UTD unter Berücksichtigung der Dichte und Porosität des Abfalls berechnet. Dabei wird der Einfachheit halber angenommen, dass das gesamte Hohlraumvolumen der UTD instantan von Gebirgslösung

geflutet wird. In Tab. 2.2 sind realistische Werte für die verschiedenen Parameter, die in die Berechnung einfließen, zusammengestellt. Das Feststoff-Lösungsverhältnis in dieser Modell-UTD liegt bei 1,29 kg/l.

**Tab. 2.2** Modellannahmen zur Berechnung der Schadstofffreisetzungen

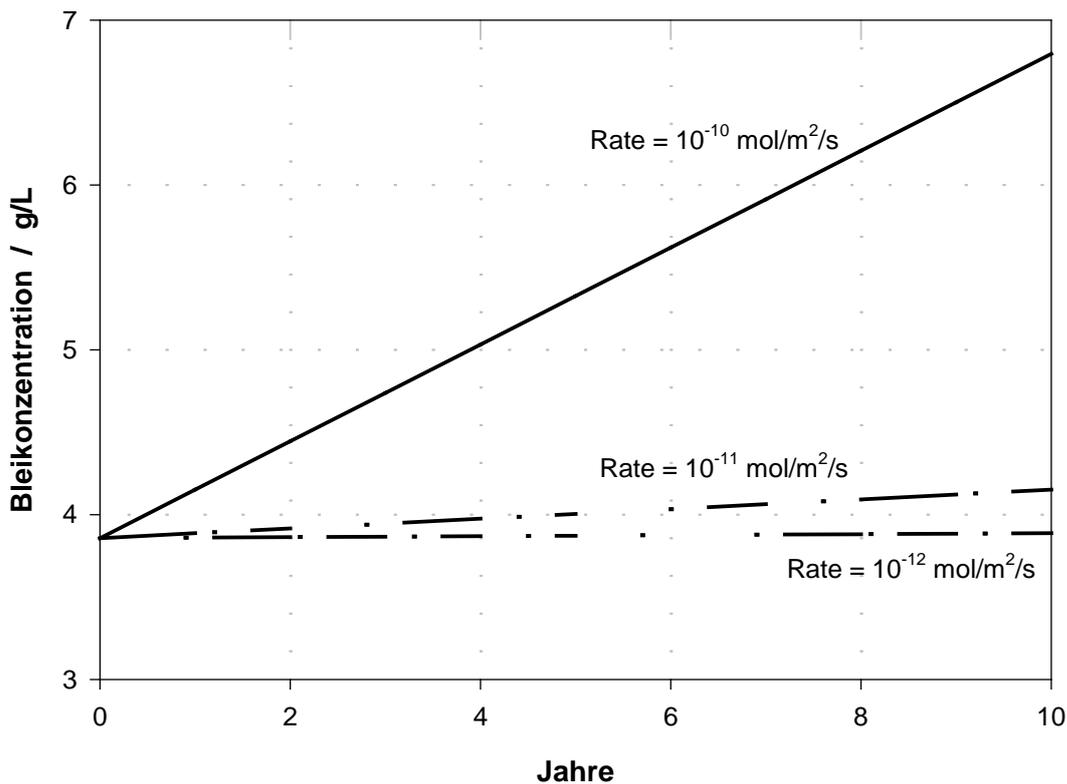
Parameter	Wert
Bleigehalt im Abfall	1 Gew.-% davon 30 % sofort löslich 70 % langsam löslich
spez. Oberfläche des Abfalls	50 m <sup>2</sup> /g
spezifische Auflösungsrate für Minerale	10 <sup>-10</sup> - 10 <sup>-12</sup> mol/m <sup>2</sup> /s
Brutto-Befüllungsgrad der UTD	60 % des gesamten Hohlraumvolumens
Porosität des Abfalls	50 %
Dichte des Abfalls	3 kg/l

Für Abfälle gibt es kaum Daten über spezifische Oberflächen bzw. spezifische Auflösungsraten. Daher wird auf Literaturwerte für Mineralphasen zurückgegriffen /LAN 97/; bei den Auflösungsraten dienen Verwitterungsraten von stabilen Alumosilikaten bei pH 5 als Richtgrößen. Die Werte unterscheiden sich jeweils um mehrere Größenordnungen. In Abb. 2.1 sind für verschiedene Minerale entsprechende Angaben dargestellt, wobei Werte auf der rechten Seite jeweils eine schnellere Auflösung der entsprechenden Mineralphase bedeuten. Die für die Rechnungen zugrunde gelegten Modellannahmen sind als senkrechte Linien (bei den Auflösungsraten nur der höchste Wert von 10<sup>-10</sup> mol/m<sup>2</sup>/s) ebenfalls eingezeichnet. Für die Entwicklung der Lösungskonzentration ist letztlich das Produkt aus spezifischer Oberfläche und spezifischer Auflösungsrate entscheidend.



**Abb. 2.1** Spezifische Oberflächen und spezifische Verwitterungsraten bei pH 5 von Mineralphasen

Auf dieser Basis können die Bleikonzentrationen in Lösung, die unter den angegebenen Randbedingungen in einer UTD über einen Zeitraum von 10 Jahren auftreten, berechnet werden. Vereinfachend wird unterstellt, dass keine chemischen Reaktionen ablaufen, die zu einer weiteren Veränderung der Bleikonzentrationen in Lösung führen. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.2 dargestellt. Durch die schnelle Freisetzung ergibt sich eine Bleikonzentration in Lösung von 3,86 g/l (Achsenabschnitt in der Abbildung, derartige Konzentrationen sind bei Auslaugungsversuchen in unserem Labor bei einigen Abfällen bereits beobachtet worden /MOE 00/). Deutlich zu erkennen ist ferner, dass bei der höchsten Auflösungsrate von  $10^{-10}$  mol/m<sup>2</sup>/s der Anteil des langsamen Freisetzungsprozesses am Blei-Quellterm nach 10 Jahren bei ca. 50 % liegt und damit nicht mehr zu vernachlässigen ist. Zu beachten ist, dass zu diesem Zeitpunkt trotzdem erst knapp 30 % des Gesamtanteils an schwerlöslichem Blei im Abfall in Lösung gegangen sind.



**Abb. 2.2** Entwicklung der Bleikonzentration in Lösung durch Auslaugung eines Modellabfalls bei gleichzeitig auftretender schneller und langsamer Freisetzung

Einige Abfälle, speziell die Filteraschen aus der Braun- bzw. Steinkohlenverfeuerung, binden aufgrund ihrer mineralischen Inhaltsstoffe bei Zugabe von Anmachwässern selbsttätig ab, d. h. sie können als Bindemittel eingesetzt werden und es bedarf zur Minimierung der Schadstofffreisetzungen nicht des Einsatzes von Wertstoffen. Diese Eigenschaft wird bereits beim Versatz von Altbergwerken im Ruhrkarbon ausgenutzt. Auch im Salinar werden feste, mineralische Abfälle für gezielte bergtechnische und bergsicherheitliche Maßnahmen in verschiedenen Bergwerken, z. B. Hattorf, Wintershall und Unterbreizbach, verwertet /KIN 96/.

### 2.3 Minimierung der Schadstofffreisetzung

Strategien zur Immobilisierung von Schadstoffen basieren im Allgemeinen darauf, dass die Schadstoffe physikalisch sorbiert, in einer Matrix eingeschlossen oder die chemische Form des Schadstoffes geändert wird, so dass eine verminderte Mobilisierbarkeit

der gefährlichen Inhaltsstoffe resultiert /MEA 95/. Verbunden ist damit in aller Regel eine Behandlung der Abfälle, wodurch zum einen die hydraulischen Eigenschaften der Abfälle derart verändert werden, dass diese weniger wasserdurchlässig sind, zum anderen, insbesondere bei mineralischen Abfällen, die Schadstoffe auch chemisch fixiert werden. Darüber hinaus kann durch Zugabe geeigneter Stoffe das geochemische Milieu gezielt derart beeinflusst werden, dass die Löslichkeit des Schadstoffes minimiert wird.

Bei vielen Behandlungsverfahren für Abfälle werden Wertstoffe (u.a. Zement, Gips, Kalk und Wasserglas) eingesetzt, durch die in erster Linie eine Verbesserung der physikalischen Eigenschaften angestrebt wird (z. B. Verbesserung der Stabilität, Verringerung der Wasserzirkulation durch den Abfall, Überführung fließfähiger Schlämme in deponiefähige Stoffe, Erhöhung der Druckfestigkeit). Durch diese Behandlung verringert sich die für eine Auslaugung verfügbare bzw. zugängliche Oberfläche. Die Auslaugraten bezogen auf die Abfallmenge sinken, obwohl die mikroskopischen Auslaugraten (bezogen auf die Oberfläche) möglicherweise mehr oder weniger unverändert bleiben.

Bei der Auslaugung von mit Zement verfestigten Abfällen spielt die Entwicklung des pH-Wertes der Lösung eine große Rolle. Durch die Zementauslaugung steigt der pH-Wert in den Eluaten durch den Verbrauch der puffernden Mg-Ionen häufig schnell auf hohe Werte bis pH 12 an, was bei einigen Schadstoffen zu einer verringerten Mobilisierbarkeit führen und sich damit positiv auswirken kann. Erfahrungen mit der Schadstoffauslaugung aus Abfällen, die durch Zuschlagstoffe verfestigt wurden, in hochkonzentrierten Salzlösungen existieren nur in geringem Umfang. Die Systeme zeichnen sich durch eine Komplexität aus, die ohne geochemische Modellrechnungen eine Vorhersage der zu erwartenden Effekte erschwert. So ist beispielsweise bei der Auslaugung zementierter Abfälle mit Mg-haltigen Salzlösungen (z. B. Q- bzw. IP21-Lösung) eine höhere Pufferwirkung der Lösungen zu erwarten. In den Eluaten dürften sich erst wesentlich später, wenn überhaupt, basische pH-Werte einstellen, was möglicherweise zu einer verstärkten Auslaugbarkeit führt. Andererseits können aufgrund der hohen Salzkonzentrationen in den Eluatlösungen wesentlich eher Löslichkeitsgrenzen erreicht werden, wodurch eine Ausfällung der Schadstoffe herbeigeführt wird. Bei einigen Schwermetallen, insbesondere Pb und Cd, ist dagegen die Bildung von Chlorokomplexen zu berücksichtigen, die wiederum die Auslaugbarkeit von Pb aus Abfällen erhöht /HER 99/.

Neben der Immobilisierung der Schadstoffe durch Einbinden in eine Matrix sind auch Untersuchungen durchgeführt worden, die eine Inertisierung der Abfälle herbeiführen u a. durch abdichtende Schichten /SLO90/ bzw. durch Bildung von Speichermineralen nach dem Konzept der "Inneren Barriere" /PÖL91/, /NEU92/, die durch Glühen eines Gemisches von Abfallstoffen und Wertstoffen erzeugt werden. Außerdem können Schadstoffe chemisch fixiert werden, indem die Schwermetallkationen bzw. die Schadstoffanionen durch chemische Reaktionen mit Zusatzstoffen in eine andere Oxidationsstufe überführt oder in bestimmten Mineralphasen mit wesentlich geringeren Löslichkeiten gebunden werden.



### **3 Methodik**

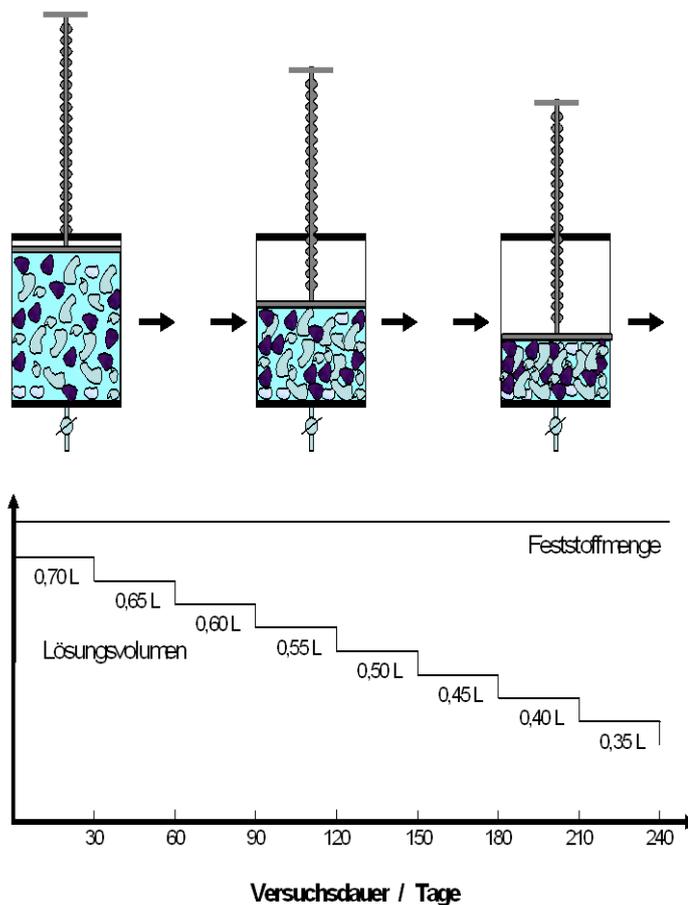
#### **3.1 Experimentelle Methoden - Elutionsversuche zur Untersuchung lang-samer Schadstofffreisetzungen**

##### **3.1.1 ELISA-Versuche**

ELISA-Versuche wurden in Säulen angesetzt, die in der GRS konzipiert und nach eigenen Plänen gebaut wurden.

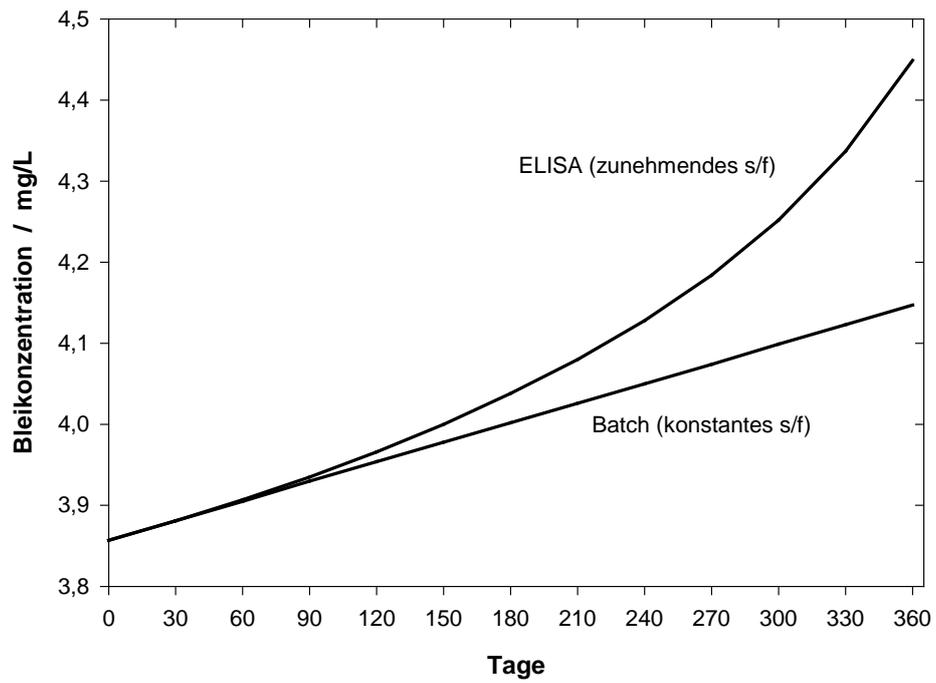
Langsam ablaufende Schadstofffreisetzungen sind nur über lange Zeiträume beobachtbar, beispielsweise in parallelen Batch-Versuchen, von denen monatlich einer beprobt wird. Ein ständiges Rotieren der Proben im Überkopfschüttler war dabei nicht vorgesehen, ein gelegentlich manuelles Bewegen des Probengefäßes sollte nach vorab angestellten Überlegungen ausreichen. Langsame Prozesse sollten dann an einer Zunahme der Schadstoffkonzentration in Lösung abzulesen sein, solange keine konkurrierenden Reaktionen ablaufen. Bei Batch-Versuchen unter den in Tab. 2.1 genannten Randbedingungen würde sich die Bleikonzentration in einem Jahr um ca. 7 % erhöhen (bei einer Rate von  $10^{-10}$  mol/m<sup>2</sup>/s). Der Anteil des langsamen Prozesses ist dabei unabhängig vom verwendeten s/f-Verhältnis. Für eine belastbare Abschätzung einer langsamen Auslaugrate aus den Analysedaten könnte diese Zunahme zu gering sein, da kleine Fehler in der Konzentrationsbestimmung zu großen Unterschieden in der berechneten Auslaugrate führen können.

Verbessert werden sollte die Aussagemöglichkeit derartiger Langzeituntersuchungen durch den hier beschriebenen ELISA-Versuch (Elutionsversuch mit inkrementell steigendem Abfall-Lösungsverhältnis), der schematisch in Abb. 3.1 dargestellt ist. Ein zylindrisches Gefäß (Volumen z. B. 1 L), mit einem Ventil am Gefäßboden und einem beweglichen Stempel (Abb. 3.3) wird mit Abfall locker befüllt und das verbleibende Volumen wird mit geogener Lösung geflutet. Das Gefäß wird in einem Klimaschrank aufbewahrt und täglich zwei- bis dreimal manuell bewegt. Nach jeweils einem Monat wird das Ventil am Boden des Gefäßes geöffnet und ein Teil der Lösung (z. B. 5 % des Gefäßvolumens) durch Herunterdrücken des Stempels aus dem Probengefäß gedrückt. Diese Lösung wird anschließend analysiert. Im Probengefäß erhöht sich dadurch das s/f-Verhältnis. Die Freisetzungskinetik für den langsamen Prozess ändert sich nicht, da dieselbe Menge Feststoff ausgelaugt wird.



**Abb. 3.1** Schema des ELISA-Versuchs

Der Vorteil einer derartigen Versuchsdurchführung liegt darin, dass ein zeitlich kontinuierlicher Schadstoffstrom aus dem Abfall in ein sukzessive kleiner werdendes Lösungsvolumen freigesetzt wird, wodurch die Konzentration in der Lösung supralinear ansteigt. Es ist zu erwarten, dass selbst relativ kleine Freisetzungsraten damit besser detektierbar werden. Unter den obigen Randbedingungen erhöht sich die Bleikonzentration in einem Jahr z. B. um ca. 13 %. In Abb. 3.2 sind die Bleikonzentrationen in Lösung für einen langfristigen Batch-Versuch (bei gleich bleibendem s/f-Verhältnis) und einen ELISA-Versuch gegenüber gestellt. Da die s/f-Verhältnisse in den einzelnen Stufen bekannt sind, kann aus der Konzentrationskurve die lineare Rate für den langsamen Freisetzungsprozess errechnet werden.



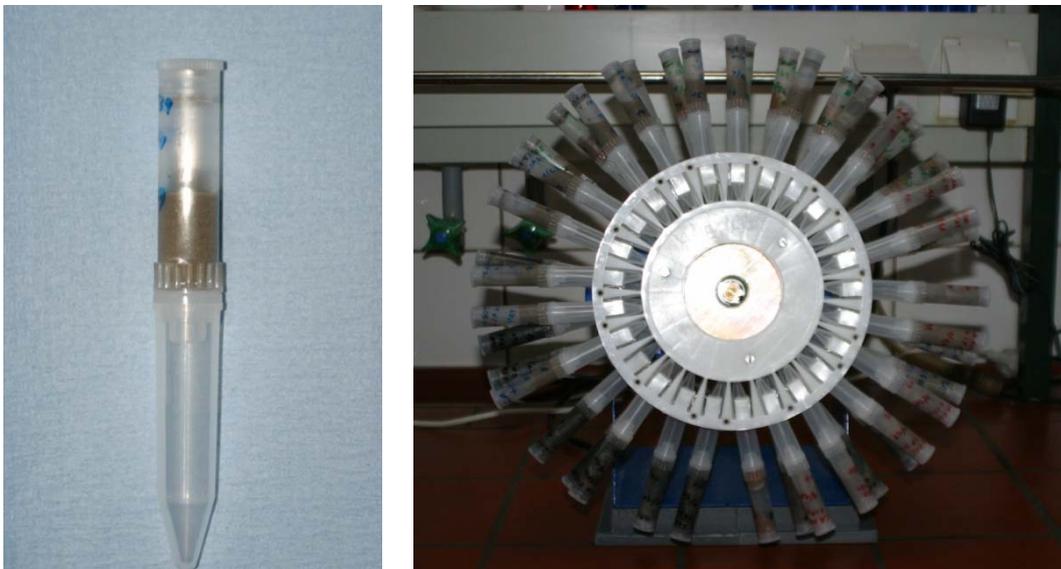
**Abb. 3.2** Unterschiedliche Entwicklung der Bleikonzentrationen in Lösung für einen langfristigen Batch-Versuch und einen ELISA-Versuch



**Abb. 3.3** Die ELISA-Zelle im Einsatz

### 3.1.2 Batch-Versuche

In den Batch-Versuchen wurde auszulaugender Feststoff mit Lösung in einem festen Verhältnis im Überkopfschüttler unterschiedlich lange gemischt. Die Versuche wurden in Centrex-Röhrchen (Abb. 3.4), speziellen Zentrifugenröhrchen aus Kunststoff durchgeführt, die sich bereits in früheren Versuchen (z. B. HAG 07) bewährt haben. Die Röhrchen sind in der Mitte geteilt und haben am untern Ende des Oberteils eine PTFE-Filtermembran mit einer Porenweite von  $0,45\ \mu\text{m}$ . Der eigentliche Batch-Versuch wird im oberen Teil angesetzt, nach Versuchsende wird das Röhrchen in die Zentrifuge eingesetzt und die Elutionslösung in den unteren Teil filtriert.



**Abb. 3.4** Centrex-Röhrchen (links) für Batch-Versuche im Überkopfschüttler (rechts)

## 3.2 Analytische Methoden

### 3.2.1 Aufschlussmethoden

Das homogenisierte Probematerial wurde mittels Druckaufschluss mit Flusssäure in Lösung gebracht.

### **3.2.2 Chemische Analyse**

Die chemische Analytik wurde im Geochemielabor der GRS mittels ICP-OES (Ion coupled plasma optical emission spectrometer), ICP-MS (Ion coupled plasma mass spectrometer) und eines potentiometrischen Titrierautomaten durchgeführt. Mit der ICP-OES des Typs JY 50 P von ISA Jobin Yvon mit einem argongespülten Polychromator und einem zusätzlichen Monochromator wurden die Elemente Al, B, Ca, Cr, Fe, K, Cu, Mg, Mn, Na, Ni, Si, S, Ti, V, Zn gemessen. Mit der ICP-MS des Typs VG Plasma Quad 2 der Firma Fisons Instruments wurden die Elemente Ba, Be, Ce, Co, La, Nb, Nd, Pb, Sn, Sr, Tl, Th, U, V, W, Y und Zr bestimmt. Die Messungen werden nach DIN EN ISO 11885 mit Anpassungen an die hochsalinare Matrix und DIN 38403-29 durchgeführt.

### **3.2.3 Titration**

Chlorid wurde argentometrisch durch potentiometrische Titration bestimmt. Das Verfahren ist abgeleitet aus der DIN 38405 (Teil 1). Die Qualitätssicherung erfolgt über statistische Überwachung.

### **3.2.4 Röntgenographische Phasenanalyse**

Für die röntgenographische Phasenanalyse steht in der GRS ein Vollschutzgerät der Fa. Philipps mit einem Diffraktometer des Typs X'Pert-MPD mit 21-fach-Probenwechsler und Cu-Röhre, mit der Steuer- und Auswertesoftware X'Pert für Windows 1.0 zur Verfügung. Das Probenmaterial wurde in einer Achatreibeschale zu feinem Pulver gemahlen und in die Aussparungen eines Probenträgers aus Aluminium gefüllt, mittels einer Glasplatte verdichtet und eine glatte Oberfläche erzeugt. Die Messung der Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung wurde im 2 $\theta$ -Winkelbereich zwischen maximal 5° und 75° mit einer Anregungsspannung von 40 kV bei einem Röhrenstrom von 55 mA durchgeführt.

## **3.3 Geochemische Modellrechnungen**

Geochemische Modellrechnungen werden seit vielen Jahren erfolgreich zur Interpretation und Simulation von Zuständen und Prozessen in Lösungssystemen angewandt. Mit ihrer Hilfe lässt sich z. B. klären, in welcher Speziationsform

Wasserinhaltsstoffe vorliegen, ob thermodynamisch eine Fällung oder Auflösung bestimmter Minerale möglich ist oder wie sich die Wasserzusammensetzung beim Kontakt mit einer Festphase verändert.

Voraussetzung für derartige Modellrechnungen sind thermodynamische Daten für Speziations- und Löslichkeitsberechnungen, d. h. die Kenntnis der thermodynamischen Aktivitäten aller beteiligten Reaktionspartner, der Löslichkeiten aller relevanter Bodenkörper und der Bildungskonstanten aller relevanter Komplexe in den betrachteten Systemen.

Die Aktivität einer Spezies errechnet sich aus dem Produkt der jeweiligen Spezieskonzentration und des Aktivitätskoeffizienten. Bei diesem handelt es sich um einen Korrekturfaktor, der die Abweichung vom idealen Verhalten einer Lösung beschreibt und seinerseits von der Lösungszusammensetzung abhängt. Aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen untereinander weichen Lösungen mit hohen Ionenkonzentrationen stark vom idealen Verhalten ab. Während für verdünnte Lösungen verschiedene allgemeine und einfache Berechnungsmethoden auf der Basis der Gesamtionenstärke existieren, empfiehlt sich für Ionenstärken  $I > 0,5$  der Einsatz von Modellen auf der Basis spezifischer Wechselwirkungen zwischen den Lösungsbestandteilen. Für konzentrierte Salzlösungen besonders gut geeignet ist die in den 70er Jahren von Pitzer und Mitarbeitern entwickelte Theorie zur Berechnung der Aktivitäten der Lösungsbestandteile.

### **Das Pitzer-Modell**

Die Pitzer-Theorie /PIT 79/ verwendet eine Reihe empirischer Wechselwirkungsparameter, die aus geeigneten Meßdaten durch Datenanpassung zu ermitteln sind. Das Modell basiert auf der Annahme, dass neben den elektrostatischen Wechselwirkungen entsprechend der klassischen Elektrolyththeorie zusätzliche spezifische nichtelektrostatische Wechselwirkungen zwischen allen gelösten Stoffen stattfinden. Diese werden über entsprechende empirische Wechselwirkungskoeffizienten berücksichtigt.

Die Beschreibung dieser spezifischen Wechselwirkungen erfolgt über die binären und ternären Pitzerkoeffizienten, die durch Anpassung an thermodynamische Daten von Elektrolytlösungen einfacher Zusammensetzung bestimmt werden, bei denen die Ionenaktivität oder die Wasseraktivität in Abhängigkeit von der Konzentration der gelö-

ten Salze untersucht wird. Als die wichtigsten Primärdaten für die Ermittlung von Pitzerkoeffizienten sind isopiestic Messungen, Aktivitätsbestimmungen über elektrochemische Zellspannungen, Dampfdruckerniedrigungen und Löslichkeitsbestimmungen zu nennen.

Die binären Pitzerkoeffizienten für ein Salzpaar MA ( $\beta_{MA}^{(0)}$ ,  $\beta_{MA}^{(1)}$ ,  $\beta_{MA}^{(2)}$  und  $C_{MA}^{\phi}$ ) sind Wechselwirkungsparameter, die in reinen Elektrolytlösungen ermittelt werden. Dabei sollten möglichst Messdaten von sehr verdünnten bis zu konzentrierten Lösungen vorliegen. Die ternären Pitzerkoeffizienten, die die Wechselwirkung zwischen zwei Kationen bzw. zwei Anionen ( $\theta_{MM}$ ,  $\theta_{AA}$ ) sowie die Wechselwirkungen bei Ionentriplets, d. h. zwischen zwei Kationen und einem Anion bzw. zwischen einem Kation und zwei Anionen ( $\psi_{MMA}$ ,  $\psi_{MAA}$ ), beschreiben, ermittelt man normalerweise aus den thermodynamischen Daten von Lösungen mit zwei Salzen, die ein gemeinsames Ion aufweisen (z. B. Lösungen mit  $ZnCl_2$  und  $NaCl$ ). Häufig werden diese Pitzerkoeffizienten aus Löslichkeitskurven berechnet. Falls mehrere Lösungssysteme einen ternären Pitzerkoeffizienten gemeinsam haben (wie z. B. die Systeme  $Na-Cd-SO_4-H_2O$  sowie  $Na-Cd-Cl-H_2O$  den Parameter  $\theta_{Na,Cd}$ ), werden im Normalfall alle ternären Parameter dieser Systeme auch gemeinsam bestimmt. Gelegentlich hat es sich aufgrund des vorhandenen Datenmaterials aber als sinnvoll erwiesen, einen ternären Pitzerkoeffizienten nur in einem System anzupassen und diesen Wert bei der Bestimmung der übrigen ternären Koeffizienten vorzugeben.

Ein Vorteil der Pitzer-Theorie ist, dass beim Übergang zu Lösungen komplexer Zusammensetzung keine neuen Wechselwirkungsparameter auftreten, d. h., sie kommt mit einer relativ geringen Zahl von Parametern aus, die sich jeweils in einfachen Systemen aus maximal drei bis vier Ionen bestimmen lassen.

### 3.3.1 Datenbasis

Die drei zurzeit im Betrieb befindlichen Untertagedeponien für chemisch-toxische Abfälle in Deutschland, Zielitz, Herfa-Neurode und Heilbronn sind in ehemaligen Kali- und Salzbergwerken eingerichtet. Im Falle eines Lösungszutritts bilden sich dort hochkonzentrierte Salzlösungen. Für die Modellierung der Schadstofffreisetzung durch die Einwirkung solcher Lösungen auf die Abfälle müssen alle relevanten thermodynamischen Daten auf der Basis der Pitzer-Theorie vorliegen.

### **3.3.1.1 Datenbasis für saline Lösungen**

Als Ausgangsbasis für die Modellierung salinärer Lösungen ist die Pitzerdatenbasis von /HAR 84/ besonders geeignet. Diese Datenbasis beschreibt das System H-Na-K-Mg-Ca-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-H<sub>2</sub>O von niedrigen bis zu hohen Ionenstärken sehr genau. Damit deckt sie alle wesentlichen Oberflächen- und Grundwässer, einschließlich hochsalinärer Lösungen ab. Sie enthält allerdings noch keine Schwermetalle.

### **3.3.1.2 Datenbasis für Schwermetalle in salinaren Lösungen**

Als Ausgangsbasis für die Erstellung der Pitzerdatenbasis für Schwermetalle diente die Datenbasis von /HAR 84/. Diese Datenbasis wurde zunächst um die Löslichkeitskonstanten und Pitzer-Ionenwechselwirkungskoeffizienten für neutrale bis saure zink-, cadmium- und bleihaltige Lösungen erweitert (/HER 96;/ /HAG 99;/ /HER 99/). Trotz bedeutender Fortschritte zeigten sich auch Grenzen. Die Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften des Zinks wie auch des Cadmiums in chloridischen Lösungen war ohne explizite Berücksichtigung von Komplexen nur sehr eingeschränkt möglich war.

Im GRS-Forschungsvorhaben 02 C 0710 „Entwicklung eines thermodynamischen Modells für Zink, Blei und Cadmium in salinaren Lösungen“ wurde von Hagemann /HAG 07/ eine Datenbasis für die geochemische Modellierung von zink-, cadmium- und bleihaltigen Lösungen niedriger bis hoher Ionenstärke bei 25 °C geschaffen. Die neue Datenbasis ist im pH-Bereich zwischen 2 und 12 einsetzbar und berücksichtigt die Speziation der Metallionen in Lösung, insbesondere ihre ausgeprägte Neigung zur Bildung von Chloro- und Hydroxokomplexen. Die Löslichkeitskonstanten von Mineralphasen mit den Anionen Chlorid, Sulfat, Hydroxid und Carbonat wurde auf der Grundlage einer kritischen Auswertung von Literatur- und Labordaten ermittelt.

Die neu entwickelte Pitzer-Datenbasis von Hagemann /HAG 07/ für Pb, Zn und Cd ist für die Modellierung der in diesem Vorhaben betrachteten Reaktionen von IP21-Lösung mit verschiedenen schwermetallhaltigen Abfällen besonders wichtig. Ihre Inhalte werden deshalb im Folgenden kurz beschrieben. Anschließend folgt eine Beschreibung der verwendeten Datenbasis zur Berechnung komplexer SiAl-Systeme in salinaren Lösungen. Diese wird benötigt um Calciumsilikathydrate zu beschreiben, die

in den Abfällen vorhanden sind oder sich beim Auslaugprozess mit salinaren Lösungen bilden können.

### 3.3.1.3 Datenbasis für Pb in salinaren Lösungen

Ein thermodynamisches Modell für die Beschreibung der Löslichkeit von Pb in salinaren Lösungen bei niedrigen pH-Werten hat Hagemann bereits 1997 vorgestellt und dies 1999 weiter ausgebaut (s. /HER 99/). Es beruht auf der Untersuchung der Systeme  $\text{PbCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Pb}^{2+}, \text{Na}^+ || \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} \text{-H}_2\text{O}$ . In seiner Arbeit von 2007 /HAG 07/ hat Hagemann die Pb-Löslichkeit bei höheren pH-Werten untersucht und das System  $\text{Pb}^{2+}\text{-OH-H}_2\text{O}$  analysiert. Er gibt Löslichkeitskonstanten für  $\text{PbO}(\text{rot}) = \text{Lithargit}$  und  $\text{PbO}(\text{gelb}) = \text{Massicot}$  und Bildungskonstanten für die einkernigen Bleihydroxokomplexe  $[\text{PbOH}]^+$ ,  $[\text{Pb}(\text{OH})_2]^0$ ,  $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$  an, die in basischen Lösungen auftreten. In leicht sauren bis schwach basischen Lösungen mit Blei treten auch die mehrkernigen Komplexe  $[\text{Pb}_2\text{OH}]^{3+}$ ,  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Pb}_3(\text{OH})_5]^+$ ,  $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ ,  $[\text{Pb}_6(\text{OH})_8]^{4+}$  auf, für die er ebenfalls Bildungskonstanten aus Literaturdaten ableitet. Bei höheren pH-Werten treten neben Hydroxokomplexen des Bleis auch Hydroxochlorokomplexe auf. Bei einem pH-Wert von 9,7 haben diese bereits einen Anteil von ca. 80 % an allen Bleispezies. Da die einzelnen Hydroxochlorokomplexe spektroskopisch nicht auseinandergehalten werden können, zweifelt Hagemann an der Belastbarkeit der in der Literatur angegebenen Bildungskonstanten für sechs solcher Komplexe. Bei der Sichtung der Literaturdaten zu basischen Bleichloriden kommt er zum Schluss, dass nur die Verbindungen  $6\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C thermodynamisch stabil sind. Ausführlich geht er auch auf die zahlreichen Literaturdaten von Laurionit =  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$  ein und begründet die Auswahl einer zuverlässigen Löslichkeitskonstante von  $\log K^\dagger = -13,7$ . Bei höheren pH-Werten bildet sich nach Laurionit ein weiteres basisches Bleichlorid mit dem Verhältnis  $\text{PbO}:\text{PbCl}_2$  von 3:1, Blixit, mit noch strittigem Wassergehalt ( $3\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Für das  $3\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gibt Hagemann einen  $\log K^\dagger = -61,8$  an. Bei pH-Werten um 11 bildet sich das letzte thermodynamisch stabile Bleichlorid, das  $6\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit einem von Hagemann ausgerechneten  $\log K^\dagger$ -Wert von -108,7.

Mit Sulfat bildet Blei im neutralen pH-Bereich das Mineral Anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ). In Lösung treten die beiden Sulfatokomplexe  $[\text{PbSO}_4]^0$  und  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  auf. Eine kritische Dis-

kussion zu den bekannten Literaturdaten findet sich in /HER 99/ sowie /HAS 00/. Hagemann empfiehlt für Anglesit den log K von  $-7,84 \pm 0,03$ . Thermodynamisch bei 25 °C stabile Bleisulfate sind nach Hagemann /HAG 07/  $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ . Für  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  empfiehlt /HAG 07/ den log K-Wert von  $-27,49$  und für  $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  den log K-Wert  $-63,65$ .

In wässrigen Lösungen bildet Blei mit Carbonat: zwei Komplexe,  $[\text{PbCO}_3]^0$  sowie  $[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ . Die Löslichkeitskonstante von  $\text{PbCO}_3$  (Cerussit) hat Hagemann 2007 für sechs verschiedene Bildungsreaktionen aufgelistet. Die Bildungskonstanten für die Karbonatkomplexe  $[\text{PbCO}_3]^0$  und  $[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$  gibt er mit 7,24 bzw. mit 10,37, für die Bildungsreaktion  $m\text{Pb}^{2+} + n\text{CO}_3^{2-} + p\text{OH}^- = [\text{Pb}_m(\text{CO}_3)_n(\text{OH})_p]^{2m-2n-p}$  an. Unter normalen Temperaturen und Drücken treten zwei basische Carbonate auf: Hydrocerussit ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) sowie Plumbonacrit  $\text{Pb}_{10}(\text{CO}_3)_6\text{O}_2(\text{OH})_4$ . Weiterhin wurden basische Natrium- und Kaliumbleicarbonate nachgewiesen. Darüber hinaus existieren Chloro- und Sulfatocarbonate. Als Löslichkeitskonstante für Hydrocerussit für die Reaktion  $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2 = 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$  empfiehlt Hagemann  $-46,6$  und für Plumbonacrit für die Reaktion  $3\text{PbCO}_3\cdot 2\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O} = 5\text{Pb}^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$  empfiehlt er  $-78,1$ .

Es gibt zwei Minerale, die sowohl Chlorid als auch Carbonat enthalten: das seltene Barstowitz  $\text{Pb}_4\text{Cl}_6(\text{CO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O} = 3\text{PbCl}_2\cdot\text{PbCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  sowie das häufiger anzutreffende Phosgenit  $\text{PbCl}_2\cdot\text{PbCO}_3$ . Für Phosgenit empfiehlt Hagemann für die Reaktion  $\text{PbCl}_2\cdot\text{PbCO}_3 = 2\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{CO}_3^{2-}$  die Löslichkeitskonstante  $\log K^\dagger = -20,64$ . Weiterhin ist eine Verbindung bekannt, die sowohl Carbonat als auch Sulfat enthält:  $\text{Pb}_4(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ . Von dieser Verbindung sind drei Modifikationen bekannt. Hagemann leitet für die Modifikation Leadhillit einen log K-Wert von  $-54,9$  ab.

### 3.3.1.4 Datenbasis für Zn in salinaren Lösungen

Hagemann /HAG 07/ hat für Zn in salinaren Lösungen ein thermodynamisches Modell entwickelt und dafür binäre, ternäre und einige höhere Systeme betrachtet. Daten liegen vor aus Untersuchungen der binären Systeme:  $\text{ZnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{ClO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , der ternären Systeme:  $\text{ZnCl}_2\cdot\text{ZnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2\cdot\text{NaCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2\cdot\text{KCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2\cdot\text{CaCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2\cdot\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4\cdot\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4\cdot\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4\cdot\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  und

einiger höherer Systeme:  $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}^+, \text{Zn}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+} || \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ .

**Tab. 3.1** Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Zink /HAG 07/

Ionenpaar	$\beta^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\beta^{(1)}$	$\alpha^{(2)}$	$\beta^{(2)}$	$C_\gamma$
$\text{Zn}^{2+} - \text{Cl}^-$	0,06522	2	5,5187	2,5	-4,3578	0,00132
$\text{Zn}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	0,18207	1,4	2,9430	20	-197,89	0,00836
$\text{Zn}^{2+} - \text{ClO}_4^-$	0,51678	2	1,6891			0,00303
$\text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^-$	0,32427	2	2,0233			-0,00296

**Tab. 3.2** Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Zink /HAG 07/

Ionenpaar	$\Psi$	$\theta$
$\text{Zn}^{2+} - \text{Na}^+$		-0,12816
$\text{Zn}^{2+} - \text{K}^+$		-0,31819
$\text{Zn}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$		-0,69247
$\text{Zn}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$		-0,16835
$\text{Zn}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$	0,02720	0,02
$\text{Zn}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-}$	0,05260	
$\text{Zn}^{2+} - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$	0,08863	
$\text{Zn}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	0,22435	
$\text{Zn}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	0,07828	
$\text{Zn}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Cl}^-$	-0,02583	
$\text{Zn}^{2+} - \text{K}^+ - \text{Cl}^-$	-0,00568	
$\text{Zn}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$	-0,02458	
$\text{Zn}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$	-0,04623	

Für wichtige Zinksulfatkomplexe gibt Hagemann Literaturdaten an /HAG 07/.

**Tab. 3.3** Löslichkeitskonstanten neutraler zinkchlorid- und zinksulfathaltiger Verbindungen

Verbindung	Reaktion	log K	Mineralname
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O = Zn <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 7H <sub>2</sub> O	-1,9744	Goslarit
ZnSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ZnSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O = Zn <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 6H <sub>2</sub> O	-1,859	Bianchit
ZnSO <sub>4</sub> ·Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	ZnSO <sub>4</sub> ·Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O = Zn <sup>2+</sup> + 2Na <sup>+</sup> + 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	-3,41	
ZnSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ZnSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O = Zn <sup>2+</sup> + 2K <sup>+</sup> + 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 6H <sub>2</sub> O	-13,7	

/HAG 07/ gibt einen detaillierten Überblick über den Stand des Wissens zu folgenden Zinkverbindungen: Zinkoxid, Zink-Hydroxokomplexe, Zink-Chlorokomplexe, Zink-Sulfatkomplexe, Zink-Chloro-Sulfatkomplexe, Zink-Carbonatkomplexe.

In sauren und neutralen Lösungen treten bei 25 °C noch keine Hydroxokomplexe des Zinks auf. Hier tritt noch die stabilste Zinkhydroxyverbindung, das ε-Zn(OH)<sub>2</sub> auf. In basischeren Lösungen bildet Zink mit Hydroxid dann ein- und mehrkernige Komplexe. Neben der mononuklearen Reihe [Zn(OH)<sub>x</sub>]<sup>(2-x)-</sup> (x = 1...4) wurden bislang folgende mehrkernigen Komplexe postuliert: [Zn<sub>2</sub>OH]<sup>3+</sup> und [Zn<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> und [Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Sie treten vor allem in zinkreicheren Lösungen auf (>0,005 M). Da solche bei Abfallauslaugprozessen auftreten können, werden sie hier auch berücksichtigt.

### 3.3.1.5 Datenbasis für Cd in salinaren Lösungen

Auf der Basis von Literaturdaten zu binären und ternären Cd-haltigen Systemen haben Herbert und Mönig /HER 96/ mit der Schaffung eines Datensatzes für Cd in salinaren Lösungen begonnen. Beschrieben haben sie die binären Systeme CdCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O und CdSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O und die ternären chloridischen Systeme NaCl-CdCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, KCl-CdCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>-CdCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>-CdCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sowie die ternären sulfatischen Systeme Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CdSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CdSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>-CdSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. Der Mangel an geeigneten Daten für weitere Teilsysteme wurde dokumentiert. Weiterhin stellten sie eine ausgeprägte Tendenz von Cd zur Bildung von Chlorokomplexen fest, die ebenfalls mangels geeigneter Messdaten nicht berücksichtigt werden konnten: Dagegen konnten sie zeigen, dass eine explizite Berücksichtigung der Sulfatkomplexe bei der Modellierung nicht

notwendig ist. Auch Hagemann /HAG 07/ stellte fest, dass ein geschlossener Parametersatz für Cadmium, der die Löslichkeit von Cadmium in Lösungen der ozeanischen Salze bis zur Sättigungsgrenze beschreibt, ohne explizite Berücksichtigung der Chlorokomplexe nicht auskommt. Die von Herbert und Mönig /HER 96/ identifizierten Datenlücken hat Hagemann /HAG 07/ durch Einsatz von Löslichkeitsmessungen und isopiesticen Untersuchungen geschlossen und im Bericht GRS-219 dokumentiert.

Neue Daten gibt es von Hagemann /HAG 07/ für die Systeme:  $\text{CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdSO}_4\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}^{2+}, \text{Na}^+ || \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} \text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}^{2+}, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} \text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Cd}^{2+}, \text{Mg}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} \text{-H}_2\text{O}$ .

Cadmium bildet mit Hydroxid ein- und mehrkernige Komplexe. Hagemann /HAG 07/ hat die Komplexbildungskonstante für  $[\text{CdOH}]^+$  abgeleitet und die Löslichkeitskonstante der bei 25 °C stabilen Hydroxidmodifikation  $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$  bestimmt. Daraus hat er die Komplexbildungskonstante für  $[\text{Cd}(\text{OH})_2]^0$  abgeleitet. Weiterhin hat er die Bildungskonstanten für  $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$  und ihrer Wechselwirkungskoeffizienten mit  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  bestimmt. Er gibt auch Literaturdaten für eine Reihe von basischen Cadmiumchloriden, basischen Cadmiumsulfaten und eines Hydroxochlorokomplexes an.

Zu betrachten sind weiterhin die Verbindungen des Ca mit Carbonat. Aus Literaturdaten hat Hagemann /HAG 07/ die Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  (Otavit) abgeleitet. Aus der Literatur stammen auch die Löslichkeitsdaten für  $\text{CdMn}(\text{CO}_3)_2$  und für  $\text{CdZn}(\text{CO}_3)_2$ . Aus Literaturdaten und teilweise durch eigene Bestimmungen hat er die Bildungskonstanten der Cadmiumcarbonatkomplexe  $[\text{CdCO}_3]^0$ ,  $[\text{Cd}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$  und  $[\text{CdHCO}_3]^+$  zusammengetragen.

Für die Modellierung der Versuchsergebnisse in diesem Vorhaben wurde der oben beschriebene neue Cd-Datensatz von Hagemann /HAG 07/ verwendet.

### **3.3.2 Datenbasis zur Berechnung komplexer SiAl-Systeme in salinaren Lösungen**

Da in der HMW-Datenbasis nur die binären und ternären Pitzerkoeffizienten für die Spezies des hexären Systems der ozeanischen Salze (K, Na, Mg, Ca, Cl und  $\text{SO}_4$ ) enthalten sind, wurden zunächst die Koeffizienten für die binären Wechselwirkungen  $\beta^0$ ,  $\beta^1$ ,  $\beta^2$  und  $\text{C}^\phi$  der Spezies  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  mit den aus dem hexären

System bekannten Spezies in die Datenbasis implementiert (MEY 00). Es wurden für die Betrachtung gleichsinnig geladener Ionen  $\Theta$ -Werte und  $\xi$ -Werte für die Betrachtung der Wechselwirkungen von Kationen, Anionen und neutralen Spezies eingefügt. Komplettiert wurde die Datenbasis durch  $\lambda$ - und  $\Psi$ -Werte. Eine tabellarische Auflistung dieser Wechselwirkungsparameter befindet sich in /REA 90/. Neben den Wechselwirkungskoeffizienten wurden die in verschiedenen zementhaltigen Systemen gefundenen Silikat- und Aluminatphasen in die EQ3/6-Datenbank implementiert. Zudem wurden Löslichkeitskonstanten von Zementphasen aus der Literatur in die Datenbasis aufgenommen /REA 90/, /EUR 97/, /BER 90/.

**Tab. 3.4** Löslichkeitskonstanten implementierter Mineralphasen im Zementssystem

Mineralphase	log K	Mineralphase	Log K
Brucit	17,11	Ettringit	57,00
Chrysotil	31,13	Friedelsches Salz	70,72
C-S-H (0.8)	11,07	Quarz	-4,00
C-S-H (1.1)	16,71	SiO <sub>2</sub> (Amorph)	-2,71
C-S-H (1.7)	32,54	Hydrogarnet	80,80
Chabazit	13,21	Mg-Oxichlorid	26,03
Gibbsit	7,74	Portlandit	22,80
Gips	-4,58	Talk	22,41

**Tab. 3.5** Löslichkeitskonstanten implementierter Tonmineralphasen

Mineralphase	log K	Mineralphase	log K
Albit	1,91	Montmorillonit-Na	1,06
Analcim	5,32	Montmorillonit-K	0,71
Anorthit	24,87	Montmorillonit-Ca	1,07
Beidellit-Na	3,66	Montmorillonit-Mg	0,96
Beidellit-K	3,32	Quarz	-3,99
Beidellit-Ca	3,60	Tobermotrit-9A	69,08
Beidellit-Mg	3,56	Tobermotrite 11A	65,61
Illit	7,06	Tobermotrit-14A	63,84

### **3.3.3 Geochemische Modellierung mit EQ3/6**

Für die geochemischen Modellrechnungen wurde das Rechenprogrammpaket EQ3/6 eingesetzt. Das Programm erlaubt die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten auf der Basis des Pitzer-Modells. EQ3/6 ist in der Lage, auch eine Bilanzierung des im System enthaltenen Wassers durchzuführen. Dies ist in sofern wichtig, da viele der betrachteten Mineralphasen Kristallwasser enthalten. Erreicht ein solches Mineral die Sättigung in der Lösung und wird ausgeschieden, wird der Lösung dadurch Wasser entzogen. Damit erhöhen sich die Konzentrationen der übrigen Lösungsbestandteile, die in mol/kg H<sub>2</sub>O angegeben werden.

### **3.4 Modellierung der Reaktionen der Abfälle mit IP21-Lösung**

Die experimentell untersuchten Reaktionen wurden modelliert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Durchgeführt wurden sowohl Gleichgewichtsmodellierungen, als auch Modellierungen mit Unterdrückung einiger, an den Reaktionen beteiligter, Mineralphasen. Durch die rechnerische Unterdrückung der Ausfällung gesättigter Minerale bleiben die Elemente, aus denen diese Phasen bestehen, in Lösung. Dies ist dann der Fall, wenn die Ausfällung dieser Phasen kinetisch gehemmt ist. Eine kinetische Hemmung ist nur kurzzeitig relevant, da es sich thermodynamisch um ein Ungleichgewicht handelt. Langfristig stellen sich in einem Reaktionssystem in der Regel Gleichgewichte ein.

Bei einer erfolgreichen Nachmodellierung experimenteller Ergebnisse ergeben sich aus den beiden Modellierungen unterschiedliche Aussagen. Aus der Gleichgewichtsmodellierung können Schwermetallgehalte in Lösung nach langen Reaktionszeiträumen für relevante s/f-Verhältnisse in einer UTD abgeleitet werden. Dagegen ist es möglich, aus den Modellierungen mit Unterdrückung einzelner Mineralphasen eine gute Anpassung der Modellierung an die experimentellen Ergebnisse zu erreichen. Daraus können Informationen über kinetische Effekte abgeleitet werden, die in den Kurzzeitexperimenten häufig auftreten. Diese Effekte beeinflussen jedoch die Schwermetallgehalte in Lösung nur relativ kurzfristig. Langfristig sind die Gehalte aus der Gleichgewichtsmodellierung relevant. Diese können nur aus der Modellierung und nicht aus Experimenten gewonnen werden.

Diese Vorgehensweise verdeutlicht, dass sowohl die Modellierung, als auch die Experimente ihren eigenen Stellenwert bei der Beurteilung des Abfallverhaltens haben und auf keine der beiden Untersuchungsmethoden verzichtet werden kann. Die Experimente zeigen eine Momentaufnahme der ablaufenden Reaktion, die kinetisch stark beeinflusst ist. Daraus eine richtige Prognose auf die Gehalte abzuleiten, die sich in der Lösung langfristig einstellen werden, ist nicht oder nur sehr ungenau möglich. Der Wert der Experimente liegt damit vorwiegend in der Überprüfung, ob die Modellierung zutreffend ist oder nicht. Zutreffend kann die Modellierung nur sein, wenn die verwendete Datenbasis geeignet, vollständig und in sich konsistent ist. Ist dies der Fall, gelingt es, mit der Modellierung die kinetisch gesteuerten Experimente nachzurechnen und aus der Gleichgewichtsmodellierung die interessierenden relevanten Langzeitwerte abzuleiten.

### **3.5 Praktische Vorgehensweise**

Für die geochemische Modellierung wurde die analysierte Abfallzusammensetzung als „Special Reactant“ definiert. Der Ladungsausgleich wurde über Sauerstoff herbeigeführt, die analysierten Elementgehalte wurden den mittels RDA identifizierten Mineralphasen zugewiesen. Die darüber hinausgehenden Gehalte wurden hypothetischen Mineralen zugewiesen (Beispiel Tab. 6.9; mit Fettdruck sind die nachgewiesenen Mineralphasen hervorgehoben). Ein Großteil der Inhaltsstoffe der Abfälle ist röntgenamorph. Mikroskopische Untersuchungen haben einen hohen Anteil an glasigen Bestandteilen bestätigt.

Zunächst wurde eine Gleichgewichtsmodellierung durchgeführt und diese mit den Ergebnissen der LISA- und der Batch-Versuche verglichen. In allen Fällen zeigte sich, dass eine Übereinstimmung dieser Modellierung, die von instantanen Gleichgewichten ausgeht, nicht oder nur sehr grob gegeben war. Eine bessere Übereinstimmung wurde in den untersuchten Fällen meistens durch eine Anpassung der Modellierung an die Experimente erreicht. Die Anpassung wurde auf zwei Wegen herbeigeführt:

1. Anpassung der  $s/f$ -Werte der Experimente an die Ergebnisse der Modellierung
2. Anpassung der Modellierung an die in den Experimenten beobachtete Auslaugbarkeit und Unterdrückung offensichtlich nicht gebildeter Mineralphasen

## 4 Materialien

### 4.1 Feststoffe

In der nachfolgenden Tabelle sind die untersuchten Abfälle und deren Herkunft aufgeführt. Es handelt sich dabei um Filterstäube, Flugaschen und Schlacken. Es erfolgte die Charakterisierung der Abfälle bezüglich ihrer chemisch/mineralogischen Zusammensetzung sowie des Kohlenstoffanteils (Tab. 4.2). Die unterschiedlichen Feststoffe wurden mit IP21-Lösung in Kontakt gebracht, deren Zusammensetzung in gegeben ist.

**Tab. 4.1** Eingesetzte Abfälle und ihre Pb/Zn/Cd-Gehalte

Abfall-bezeichnung	CA-Nr.	Herkunft/Erzeuger	Labor-Nr, Feststoff/Eluat	Menge verfügbar [kg]	Pb/Zn/Cd im Abfall [mg/kg]	Pb/Zn/Cd im Eluat [mg/kg]
Flugasche	528	BKB Helmstedt	24941 25201	10,3	9018 37651 107	125 2485 11
Filterstaub konditioniert	539	UEV Friedrichshall	23257 25258	16,4	7790 25109 522	1068 1173 137
MVA Filterstaub konditioniert Typ 1	606	UEV Friedrichshall	27145 27260	20,5	7261 14486 256	175 52 29
MVA Schlacke, entschlottet Typ 2	608	Gesellschaft zur Entsorgung von Sondermüll in Bayern	27302 27260	57,5	4920 24253 45	141 1505 10
Braunkohlenflugasche	400	ERAM Morsleben	29659	20	0 2886 69	

**Tab. 4.2** Chemische Zusammensetzung der Abfälle in [mg/kg]

	CA528	CA539	CA606	CA608	CA400
Labor-Nr.	24941	23257	27145	27302	29659
Calcium	112578	137575	263137	156379	167250
Kalium	12347	58935	20063	31665	7309,5
Magnesium	14393	17215	7925	10672	16290
Natrium	20051	44434	30465	48299	8179
Schwefel	34043	38108	32667	12147	21902
Sulfat berechnet aus S	101999	114178	97876	36394	65615
Chlorid	6193	87300	212021	14796	3117
Aluminium	18276	9161	21219	22900	113950
Arsen	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	142,8
Barium					1132,65
Bismut					5,80
Blei	9018	7790	7261	4920	n. b.
Bor	1137	n. b.	335	639	
Cadmium	107	522	256	45	68,94
Chrom	914	n. b.	3575	2037	98,08
Cobalt	241	556	139	1604	
Eisen	111812	17823	13041	57609	30635
Kupfer	3620	1056	1744	1734	543,35
Mangan	1489	1577	814	1378	1061
Molybdän					103
Nickel	700	n. b.	<271	1413	
Quecksilber	n. b.	n. a.	<0,9	<0,76	254,45
Silicium	85836	56504	8271	35350	
Strontium					2070,5
Thallium					40,69
Titan	10785	9377	8540	13540	13025
Vanadium					1777
Zink	37651	25109	14486	24253	1443
Zinn					62,81
Zirkonium					23,36
TIC	0,21 %	0,19 %	0,71 %	0,031 %	n. a.
TOC	0,18 %	0,26 %	0,30 %	0,044 %	n. a.
TC	0,39 %	0,45 %	1,00 %	0,075 %	n. a.
Mineral 1	Quarz	Halit	Calciumchlorid-Hydroxid	Anhydrit	
Mineral 2	Anhydrit	Sylvin	Anhydrit	Hydroxyl-fluorapatit	
Mineral 3	Magnetit	Quarz	Halit		
Mineral 4	Hämatit	Anhydrit	Calcit		
Mineral 5	Grafit	Calcit			
Mineral 6	Diopsit				
Trockenverlust			0	2808	
Königswasser-unlöslicher Rückstand	2310		<100	<100	

## 4.2 Lösungen

Für die Versuche wurde IP21-Lösung eingesetzt, eine Salzlösung, die im Gleichgewicht steht mit den Bodenkörpern Halit (NaCl), Sylvin (KCl), Carnallit ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Kainit ( $\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) und Polyhalit ( $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Sie entsteht, wenn eine NaCl-Lösung in Kalilager eindringt. Die IP21-Lösung ist eine repräsentative Störfalllösung, weil in den zurzeit im Betrieb befindlichen Untertagedeponien in der Regel Kalilager aufgeschlossen sind.

Die Lösung (Tab. 4.3) wurde gemäß der im Geochemischen Labor der GRS entwickelten „Standard Operation Procedure“ (SOP 7: Herstellung einer künstlichen IP21-Lösung) hergestellt und analysiert. Die geringfügigen Abweichungen der berechneten Sättigungen (Affinitäten, Tab. 4.4) vom Idealwert 0 liegen im üblichen Rahmen.

**Tab. 4.3** Verwendete Ausgangslösung und ihre Zusammensetzung

Ausgangslösung IP21 vom 18.11.04	[mg/l]	[mol/kg <sub>Wasser</sub> ]
Labor-Nr,	29196	
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,2887	
Natrium	9200	0,46286
Kalium	20643	0,61068
Calcium	31	$9,01 \cdot 10^{-4}$
Magnesium	87125	4,14616
Chlorid	275711	8,99504
Sulfat	23555	0,42571

**Tab. 4.4** Aus dem Analysenergebnis mit EQ3 berechnete Mineralsättigungen

Mineral	Chemische Formel	Affinität [kcal]
Halit	NaCl	-0,06469
Sylvin	KCl	0,00000
Carnallit	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-0,07556
Kainit	$\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-0,10346
Polyhalit	$\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,00000



## **5 Durchgeführte Arbeiten**

Das Arbeitsprogramm gliederte sich in drei Arbeitspakete mit experimentellen Arbeitsschritten und geochemischer Modellierung.

### **5.1 AP 1 - Schadstoffmobilisierung unter Normalbedingungen**

In einem umfangreichen Laborprogramm wurden verschiedene methodische Vorgehensweisen zur Gewinnung und Untersuchung von Eluaten aus festen Matrices im Hinblick auf deren Eignung für die Prognose des Langzeitverhaltens des Abfalls bzw. Reststoffs in untertägigen Entsorgungseinrichtungen /MOE 00/ systematisch untersucht. Die Vor- und Nachteile der verschiedenen methodischen Ansätze, wie ein- bzw. mehrstufige Batch-Extraktionsverfahren, Säulen- und Kaskadenversuche, wurden vergleichend bewertet und auf dieser Basis wurde eine Vorgehensweise zur Abschätzung des Langzeitverhaltens von Abfällen bei der untertägigen Entsorgung vorgeschlagen. Nach der Bestimmung von elementspezifischen Auslaugraten mit einer UTD-relevanten Salzlösung sollen geochemische Modellrechnungen zur Ermittlung der Lösungsentwicklung bis hin zu relevanten Feststoff-Lösungsverhältnissen durchgeführt werden und anschließend eine gezielte Überprüfung der Modellvorhersagen mit Hilfe von Langzeitversuchen erfolgen.

#### **5.1.1 AS 1.1 - Experimentelle Untersuchungen zur Schadstoffmobilisierung**

In diesem Arbeitspaket wurde das Auslaugverhalten von vier Abfällen experimentell untersucht. Dazu wurden UTD-relevante Massenabfälle herangezogen, die insbesondere die Schwermetalle Cd, Pb und Zn enthalten und diese auch in einem nennenswerten Ausmaß freisetzen. Zur Identifizierung solcher Abfälle wurde auf den Datenpool in der Datenbank AMANDA /MOE 02/ zurückgegriffen. Die entsprechenden Abfälle wurden in den erforderlichen Mengen beschafft und charakterisiert.

Bei den experimentellen Untersuchungen wurden statische Versuche (s/f konstant) und dynamische Versuche (s/f verändert sich mit der Zeit) eingesetzt. Die Vorgehensweise basiert prinzipiell auf den Empfehlungen für realitätsnahe Untersuchungen in /MOE 00/:

- In Batch-Versuchen wurden mit IP21-Lösung jeweils bei vier unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen elementspezifische Auslaugraten für die betrachteten Schwermetalle bestimmt. Außerdem wurden die wichtigsten Mineralphasen, die das Löslichkeitsverhalten steuern, identifiziert und analytisch nachgewiesen.
- Mit den Abfällen wurden außerdem Langzeitversuche mit dem neuen ELISA-Verfahren durchgeführt. Zum Methodenvergleich wurden parallel Batch-Versuche bei konstantem s/f-Verhältnis durchgeführt, das dem Anfangswert beim ELISA-Versuch entsprach. Mit diesen Versuchen wurde versucht festzustellen, in wie weit langsame Freisetzungprozesse zum Quellterm beitragen können.

Bei der Analytik der Eluate wurden sämtliche Elemente erfasst, für die in der geochemischen Datenbasis Pitzer-Parameter existieren. Darüber hinaus wurden die Elemente bestimmt, die ohne weitere Verdünnungsreihen in den ICP-OES- bzw. ICP-MS-Analysen messbar sind. Somit wurde ein experimenteller Datenpool geschaffen, der für weiterführende Auswertungen auch in der Zukunft zur Verfügung steht, z. B. auch für geochemische Modellrechnungen, sobald die thermodynamische Datenbasis mit weiteren elementspezifischen Parametern ergänzt worden ist.

#### **5.1.1.1 Vorversuche zur Methodenentwicklung**

Ein erster Versuch mit der Bezeichnung LISA1, vor Beginn der eigentlichen Auslaugversuche, diente der Geräteentwicklung für die ELISA-Auslaugversuche. Im Folgenden wird für diese Versuche die Kurzbezeichnung LISA verwendet.

#### **5.1.1.2 Auslaugversuche mit vier Abfällen**

Für den geplanten Methodenvergleich von LISA-Auslaugversuchen mit veränderlichem Feststoff-Lösungsverhältnis und Batch-Versuchen mit konstantem Verhältnis wurden mit vier verschiedenen Abfällen und IP21-Lösung nach beiden Methoden Versuche durchgeführt. Folgende Versuchsreihen liegen vor:

- LISA2 und BATCH2, Abfall CA528+IP21-Lösung
- LISA3 und BATCH3, Abfall CA539+IP21-Lösung
- LISA4 und BATCH3, Abfall CA606+IP21-Lösung
- LISA5 und BATCH3, Abfall CA608+IP21-Lösung.

Für die Lisa-Versuche wurde die Messzelle Abb. 3.3 mit dem Abfall gefüllt und danach Lösung dazugegeben. Die Lösungsmenge wurde in Vorversuchen so ermittelt, dass das Gemenge gerade noch fließfähig war. Die Zelle wurde mit der Hand einmal am Tag gedreht. Die Probennahme erfolgte einmal pro Woche durch Auspressen eines Lösungsvolumens, das groß genug war für die Messungen von Dichte, pH-Wert und Lösungsanalytik.

Die BATCH-Versuche wurden mit einem je nach Abfall unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnis durchgeführt. Dieses wurde so gewählt, dass, ähnlich wie in den LISA-Versuchen möglichst wenig Lösung mit viel Abfall reagierte. Damit sollten die experimentellen Bedingungen denen in einer UTD angepasst werden. Dabei wurde darauf geachtet, dass möglichst genug Lösung verwendet wurde, um ein Verklumpen zu vermeiden. Da bei den LISA-Versuchen sich das s/f-Verhältnis durch die Probenahme kontinuierlich verändert, wurde versucht, auch durch die Batch-Versuche den gleichen s/f-Bereich abzubilden. Trotzdem ist im Laufe der Versuche eine Verfestigung eingetreten. Dies hatte zur Folge, dass nicht alle löslichen Bestandteile im vorgegebenen Lösungsvolumen herausgelöst worden sind.

### **5.1.2 AS 1.2 - Geochemische Modellrechnungen zur Schadstofffreisetzung**

Mit den ermittelten elementspezifischen Auslaugraten wurden geochemische Modellrechnungen zur Bestimmung der Lösungsentwicklung bis hin zu UTD-spezifischen s/f-Verhältnissen durchgeführt und mit den experimentellen Daten verglichen. Die Datenbasis enthält zurzeit neben den Elementen des hexären Systems der ozeanischen Salze nur wenige Schwermetalle, darunter die hier betrachteten Pb, Cd und Zn. Die eluierten Abfälle dagegen wiesen eine viel komplexere Zusammensetzung auf. Für die geochemischen Modellrechnungen waren deshalb vereinfachende Annahmen über die Zusammensetzung der Abfälle erforderlich. Von besonderer Bedeutung in diesem AP war daher der Nachweis, dass die Lösungsentwicklung für die betrachteten Elemente für eine große Bandbreite von s/f-Verhältnissen richtig beschrieben wird.

### **5.2 AP 2 - Entwicklung von Strategien zur Minimierung des Quellterms**

Auf Basis der im AP 1 ermittelten Schwermetallfreisetzungen wurden mögliche Vorgehensweisen zur Minimierung des Quellterms untersucht. Dabei wurden unterschiedliche Ansätze betrachtet. So kann durch Zugabe geeigneter Stoffe (wie Braun-

kohlenflugaschen, Kalk, Zement o.ä.) das geochemische Milieu gezielt beeinflusst werden, so dass die Löslichkeit des Schwermetalls reduziert wird. Auch können die Schadstoffe in Mineralphasen mit besonders niedrigem Löslichkeitsprodukt gebunden werden. Löslichkeitsdaten von für die Metallfixierung in Frage kommenden Mineralphasen wurden der Literatur entnommen und überprüft /HAG 07/.

Die Bewertung der verschiedenen Möglichkeiten erfolgte auf der Basis von geochemischen Modellrechnungen für die bei der untertägigen Deponierung herrschenden Randbedingungen. Dabei wurden die geochemischen Modelle eingesetzt, deren Anwendbarkeit im AP 1 anhand experimenteller Daten gezeigt wurde.

### **5.3 AP 3 - Überprüfung der verringerten Schadstoffmobilisierung**

#### **5.3.1 Versuche zur Quantifizierung des pH-Einflusses auf die Schwermetallmobilisierung**

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Löslichkeit von Schwermetallen aus den Abfällen mit besonders hohen Gehalten an Blei, Zink und Cadmium im Kontakt zu IP21-Lösung wurde in Batch-Versuchen an zwei Beispielen untersucht. Das s/f-Verhältnis wurde auf 1,22 und der pH-Wert auf ca. 9 bzw. 11,5 (gemessen nach 24 h) eingestellt. Während der Reaktionszeit wurden die Centrex-Röhrchen ständig in einem Überkopfschüttler gedreht und die Gehalte an Pb, Zn und Cd nach 28 Tagen gemessen. Diese Versuche wurden mit den Abfällen CA528 und CA539 durchgeführt.

#### **5.3.2 Versuche zur Reduzierung der Schwermetallmobilisierung durch Mischen von Abfällen**

Eine deutliche Reduzierung der Schwermetallgehalte in Lösung kann in einer Untertagedeponie durch die Einstellung höherer pH-Werte durch die Mischung geeigneter Abfälle erreicht werden. Durch die Mischung der in den LISA-Versuchen verwendeten vier Abfälle ließ sich keine große Variation des pH-Werte erreichen. Entsprechend war der Effekt der Schwermetallreduzierung durch Mischung dieser Abfälle miteinander nicht groß. Es wurde deshalb ein weiterer Abfall, eine Braunkohlenfilterasche CA400 mit hohem CaO-Gehalt ins Untersuchungsprogramm aufgenommen. Die beiden zu mischenden Abfälle CA528 und CA400 wurden zunächst in Batchversuchen mit einem

s/f-Verhältnis von 1:2,2 einzeln mit IP21-Lösung 28 Tage lang ausgelaugt. Danach wurden Mischungen im Mengenverhältnis 1:1, 1:2 und 1:4 hergestellt und im gleichen s/f-Verhältnis von 1:2,2 mit IP21-Lösung ausgelaugt.



## **6 Ergebnisse**

Die Experimente wurden bei Raumtemperatur und die Modellierung mit der thermodynamischen Datenbasis für 25 °C durchgeführt. Alle experimentellen Ergebnisse und die der geochemischen Modellierung sind in Tabellen und Abbildungen zusammengefasst (s. Verzeichnisse der Tabellen S.171 ff und Abbildungen S.159 ff). Die Vorstellung der Ergebnisse erfolgt für jeden der untersuchten Abfälle in eigenen Kapiteln.

### **6.1 Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung**

#### **6.1.1 CA528 - Lisa-Versuche**

Der LISA-Versuch mit CA528 und IP21-Lösung (LISA2) ist 105 Tage gelaufen. In regelmäßigen Abständen von jeweils 7 Tagen (Tab. 6.1) wurde eine Probe genommen und analysiert, zusammen 15 Proben. Die Ergebnisse der Lösungsanalysen sind in Tab. 6.2 dargestellt. Um die experimentellen Werte mit den Ergebnissen der geochemischen Modellierung vergleichen zu können, wurden alle Elementgehalte in mol/kg<sub>Wasser</sub> angegeben. Die ELISA-Zelle (Abb. 3.3) enthält an ihrem unteren Ende eine Filterplatte, die verhindern soll, dass ungelöste Bestandteile des Abfalls in die Lösungsprobe gelangen, und danach ein Absperrventil. Da die in diesem Bereich befindliche Lösung (ca. 3 ml) an der Reaktion mit dem Abfall praktisch nicht mehr teilnehmen konnte, wurde vor der eigentlichen Probenahme ein „Todvolumen“ entnommen und verworfen (Tab. 6.3). In Tab. 6.4 bis Tab. 6.6 ist der bei der jeweiligen Probenahme entnommene Anteil der Schwermetalle (bezogen auf ein kg Abfall) und der bis dahin insgesamt entnommene Anteil aufgeführt. Außerdem ist das Verhältnis von ungelöstem zu gelöstem Schwermetall angegeben.

**Tab. 6.1** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 1]

Labor-Nr.	Probenbezeichnung	Zeit [d]	s / f [kg/kg]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	pH	Temp, [°C]
29136	CA528 + IP21 7 Tage	7	0,908	1,2924	6,02	25,6
29137	CA528 + IP21 14 Tage	14	0,950	1,2874	5,99	27,0
29138	CA528 + IP21 21 Tage	21	0,977	1,2831	6,10	23,7
29139	CA528 + IP21 28 Tage	28	1,008	1,2810	6,09	23,8
29140	CA528 + IP21 35 Tage	35	1,047	1,2792	5,99	25,4
29141	CA528 + IP21 42 Tage	42	1,079	1,2770	5,94	24,9
29142	CA528 + IP21 49 Tage	49	1,116	1,2766	5,86	27,3
29143	CA528 + IP21 56 Tage	56	1,153	1,2755	6,01	25,1
29144	CA528 + IP21 63 Tage	63	1,196	1,2745	5,90	25,8
29145	CA528 + IP21 70 Tage	70	1,239	1,2737	5,84	27,2
29146	CA528 + IP21 77 Tage	77	1,287	1,2736	5,91	28,9
29147	CA528 + IP21 84 Tage	84	1,339	1,2727	5,87	23,0
29148	CA528 + IP21 91 Tage	91	1,393	1,2720	5,86	27,3
29149	CA528 + IP21 98 Tage	98	1,451	1,2720	5,82	24,8
29150	CA528 + IP21 105 Tage	105	1,516	1,2716	5,70	25,0

**Tab. 6.2** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 2]

Labor-Nr.	[mol/kg H <sub>2</sub> O]						Cd	Pb	Zn
	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO <sub>4</sub>			
29136	0,679	0,779	0,004	3,897	8,653	0,536	4,12·10 <sup>-04</sup>	1,01·10 <sup>-03</sup>	5,71·10 <sup>-02</sup>
29137	0,665	0,750	0,004	3,782	8,562	0,422	3,51·10 <sup>-04</sup>	6,33·10 <sup>-04</sup>	5,01·10 <sup>-02</sup>
29138	0,632	0,724	0,005	3,913	8,645	0,307	2,95·10 <sup>-04</sup>	3,91·10 <sup>-04</sup>	4,54·10 <sup>-02</sup>
29139	0,640	0,720	0,005	3,818	8,631	0,256	2,75·10 <sup>-04</sup>	1,69·10 <sup>-04</sup>	4,69·10 <sup>-02</sup>
29140	0,664	0,739	0,006	3,728	8,558	0,212	3,12·10 <sup>-04</sup>	1,64·10 <sup>-04</sup>	4,92·10 <sup>-02</sup>
29141	0,670	0,716	0,009	3,669	8,579	0,181	2,98·10 <sup>-04</sup>	1,34·10 <sup>-04</sup>	4,91·10 <sup>-02</sup>
29142	0,674	0,741	0,009	3,665	8,644	0,158	2,91·10 <sup>-04</sup>	1,37·10 <sup>-04</sup>	5,00·10 <sup>-02</sup>
29143	0,711	0,769	0,010	3,627	8,722	0,138	2,84·10 <sup>-04</sup>	1,71·10 <sup>-04</sup>	5,13·10 <sup>-02</sup>
29144	0,707	0,775	0,011	3,599	8,671	0,118	2,82·10 <sup>-04</sup>	1,23·10 <sup>-04</sup>	---
29145	0,663	0,726	0,013	3,383	8,525	0,099	2,72·10 <sup>-04</sup>	8,23·10 <sup>-05</sup>	---
29146	0,663	0,732	0,015	3,324	8,508	0,083	2,72·10 <sup>-04</sup>	1,19·10 <sup>-04</sup>	---
29147	0,714	0,778	0,017	3,545	8,705	0,082	2,96·10 <sup>-04</sup>	9,35·10 <sup>-05</sup>	5,14·10 <sup>-02</sup>
29148	0,715	0,767	0,018	3,543	8,551	0,077	2,67·10 <sup>-04</sup>	1,16·10 <sup>-04</sup>	5,13·10 <sup>-02</sup>
29149	0,714	0,773	0,019	3,512	8,679	0,069	2,71·10 <sup>-04</sup>	9,06·10 <sup>-05</sup>	5,31·10 <sup>-02</sup>
29150	0,720	0,777	0,021	3,506	8,692	0,065	2,66·10 <sup>-04</sup>	1,11·10 <sup>-04</sup>	5,30·10 <sup>-02</sup>

**Tab. 6.3** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 3]

Labor-Nr.	Todvolumen [g]	Probe [g]	Todvolumen [cm <sup>3</sup> ]	Probe [cm <sup>3</sup> ]	Σ Volumen [cm <sup>3</sup> ]	Feststoff [g]	Lösung [cm <sup>3</sup> ]	s / f [g/cm <sup>3</sup> ]
29136	10,2	6,6	7,9	5,1	12,9	350,0	285,0	1,2
29137	5,2	5,2	4,0	4,0	8,1	350,0	276,9	1,3
29138	8,6	2,3	6,7	1,8	8,5	350,0	268,4	1,3
29139	6,5	6,3	5,1	4,9	10,0	350,0	258,4	1,4
29140	4,8	5,3	3,7	4,1	7,8	350,0	250,6	1,4
29141	5,7	5,3	4,5	4,1	8,6	350,0	242,0	1,4
29142	5,1	4,9	4,0	3,9	7,8	350,0	234,2	1,5
29143	5,5	5,4	4,3	4,2	8,5	350,0	225,7	1,6
29144	5,2	5,0	4,1	4,0	8,0	350,0	217,6	1,6
29145	5,2	5,2	4,1	4,1	8,1	350,0	209,5	1,7
29146	5,2	5,5	4,1	4,3	8,3	350,0	201,2	1,7
29147	5,2	5,0	4,1	3,9	7,9	350,0	193,2	1,8
29148	5,1	5,0	4,0	3,9	8,0	350,0	185,2	1,9
29149	5,1	5,2	4,0	4,1	8,1	350,0	177,2	2,0
29150	5,2	5,2	4,1	4,1	8,1	350,0	169,1	2,1

**Tab. 6.4** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 4]

Labor-Nr.	Austrag Zn [mg/kg]	Σ Austrag Zn [mg/kg]	c(s) / c(f) für Zn [mg/kg]/[mg/kg]
29136	119,1	119,1	13,0
29137	65,7	184,9	14,7
29138	63,0	247,9	16,2
29139	76,5	324,4	15,6
29140	63,0	387,4	14,8
29141	69,0	456,3	14,8
29142	64,2	520,5	14,5
29143	71,4	591,9	14,1
29144	---	591,9	---
29145	---	591,9	---
29146	---	591,9	---
29147	66,8	658,8	14,0
29148	67,2	726,0	14,0
29149	70,3	796,3	13,5
29150	70,5	866,8	13,5

**Tab. 6.5** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 5]

Labor-Nr.	Austrag Pb [mg/kg]	$\Sigma$ Austrag Pb [mg/kg]	c(s) / c(f) für Pb [mg/kg]/[mg/kg]
29136	6,67	6,67	55,7
29137	2,63	9,30	88,4
29138	1,72	11,02	142,7
29139	0,87	11,90	329,2
29140	0,67	12,56	338,6
29141	0,59	13,16	415,3
29142	0,56	13,71	406,1
29143	0,75	14,47	325,1
29144	0,51	14,98	450,3
29145	0,35	15,33	672,2
29146	0,52	15,85	463,3
29147	0,39	16,24	591,5
29148	0,48	16,72	477,3
29149	0,38	17,10	609,9
29150	0,47	17,57	497,3

**Tab. 6.6** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 6]

Labor-Nr.	Austrag Cd [mg/kg]	$\Sigma$ Austrag Cd [mg/kg]	c(s) / c(f) für Cd [mg/kg]/[mg/kg]
29136	1,48	1,48	2,99
29137	0,79	2,27	3,44
29138	0,70	2,97	4,05
29139	0,77	3,74	4,31
29140	0,69	4,43	3,76
29141	0,72	5,15	3,91
29142	0,64	5,79	3,97
29143	0,68	6,47	4,04
29144	0,64	7,11	4,04
29145	0,63	7,74	4,16
29146	0,65	8,39	4,14
29147	0,66	9,05	3,77
29148	0,60	9,65	4,15
29149	0,62	10,27	4,07
29150	0,61	10,88	4,11

Abb. 6.1 zeigt den Lösungsaustrag infolge der Probennahme und das sich dadurch verändernde Feststoff-Lösungsverhältnis (s/f). Der Lösungsaustrag wurde in % des ursprünglich eingesetzten Lösungsvolumens dargestellt. Der Versuch musste beendet werden, als keine Lösung mehr ausgepresst werden konnte. Zu diesem Zeitpunkt waren von dem eingesetzten Lösungsvolumen knapp 45 % für die Probennahme verbraucht. Es ließ sich keine weitere Lösung auspressen, weil durch die Reaktion des Abfalls mit der Lösung der Abfall ausgehärtet war. Es ist bekannt, dass Flugaschen CaO enthalten. Deshalb finden sie auch als Zementzuschlagstoffe Verwendung. CaO, auch unter der Bezeichnung gebrannter Kalk, Brandkalk, ungelöschter Kalk oder Ätzkalk bekannt, entsteht bei hohen Temperaturen durch die Zersetzung von Carbonaten (Reaktion 1). CaO ist ein weißes Pulver, das mit Wasser unter Wärmeentwicklung reagiert. Durch die Reaktion des CaO aus der Flugasche mit Wasser aus der IP21-Lösung wird Calciumhydroxid (gelöschter) Kalk gebildet, das gleich in Lösung geht (Reaktion 2).



Das so in die Lösung gelangte  $\text{Ca}^{2+}$  wird mit dem Sulfat aus der Lösung sofort wieder als Gips ausgeschieden (Reaktion 3).

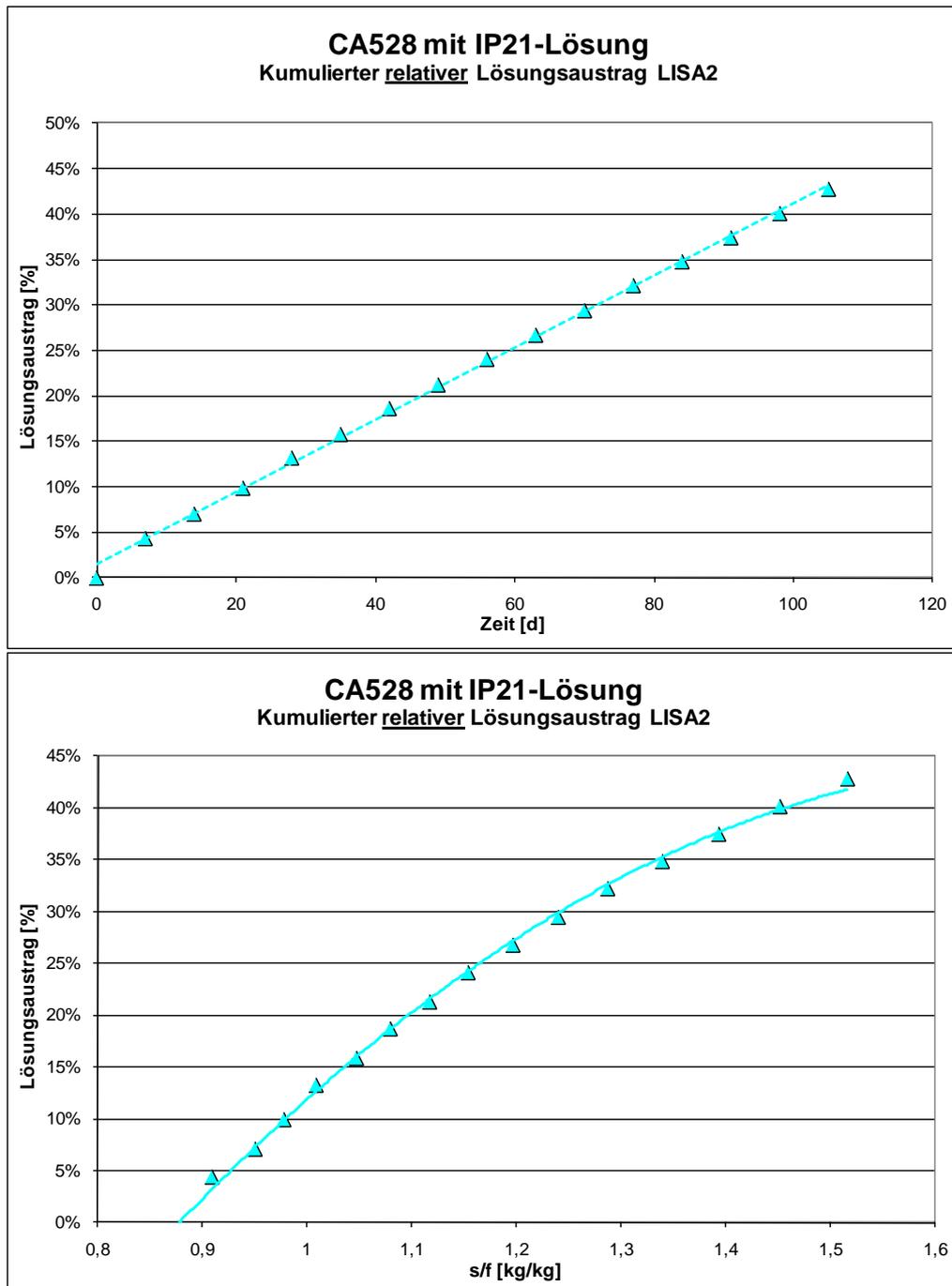


Die länglichen Gipskristalle, die nach allen Richtungen sprießen führen zu einer Vernetzung des Abfallmaterials, d. h. zu einer Matrix, in der die Körner festgehalten werden. Die Gipsbildung läuft unter Verbrauch von Wasser ab. Dadurch wird die Lösung übersättigt und die übersättigten Minerale fallen aus. Dadurch kommt es zur Aushärtung des Materials, das zwar noch relativ viel freie Lösung enthält, die jedoch im Porenraum festgehalten wird und die weitere Probennahmen erschwert.

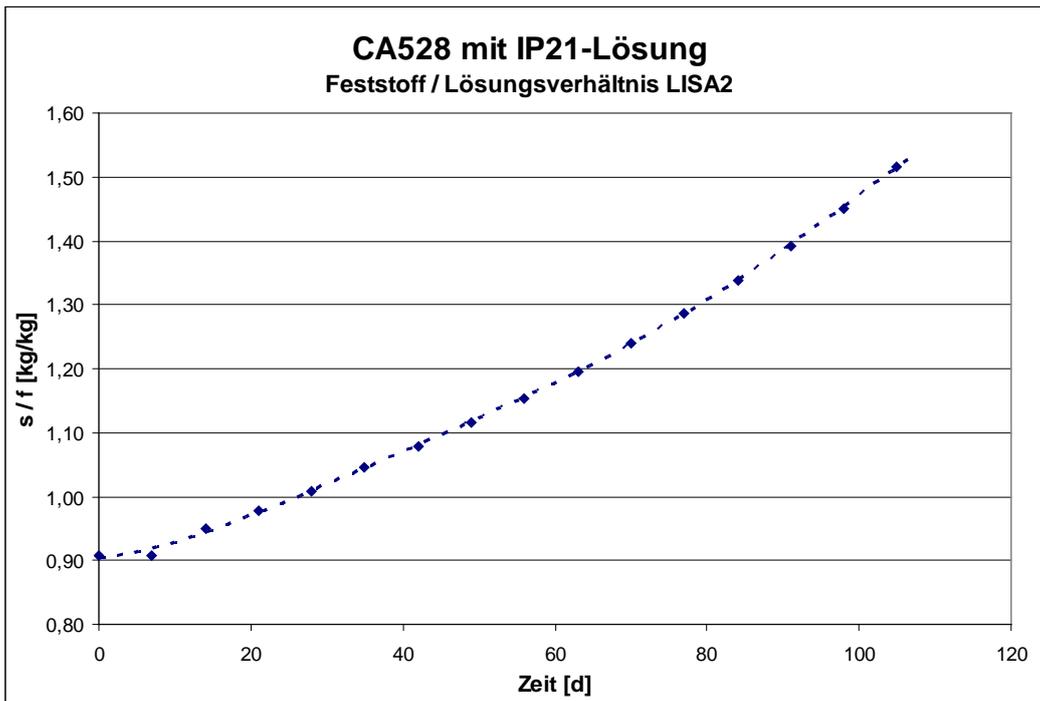
Abb. 6.2 zeigt die Entwicklung des s/f-Verhältnisses über die Zeit, das sich durch die sukzessiven Probennahmen ständig vergrößerte. Das s/f-Verhältnis in kg/kg  $\text{H}_2\text{O}$  in Lösung entspricht dem  $z_i$  in der Modellierung für den Fall eines vollständigen Gleichgewichts und eines konstanten Wassergehalts in der Lösung. Davon kann jedoch in den Experimenten nicht ausgegangen werden.

Abb. 6.3 zeigt die Entwicklung der Dichte der Lösung und der Wassergehalte in Lösung mit fortschreitender Reaktionszeit. In Abb. 6.4 sind die Hauptelementgehalte und

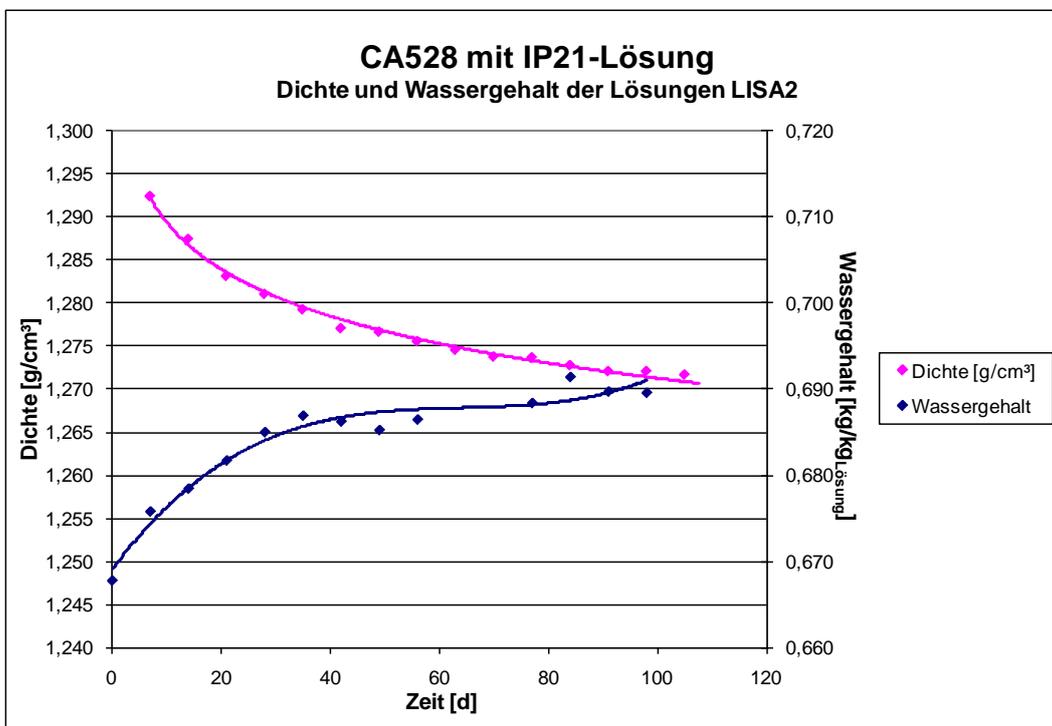
in Abb. 6.5 die pH-Werte in Lösung dargestellt, Abb. 6.6 zeigt die Schwermetallgehalte Pb, Zn und Cd in Lösung und Abb. 6.7 den kumulierten Austrag von Schwermetallen aus dem Abfall. Die Auslaugbarkeit von Schwermetallen in IP21-Lösung ist für jedes Schwermetall unterschiedlich, Abb. 6.8 verdeutlicht diese Unterschiede.



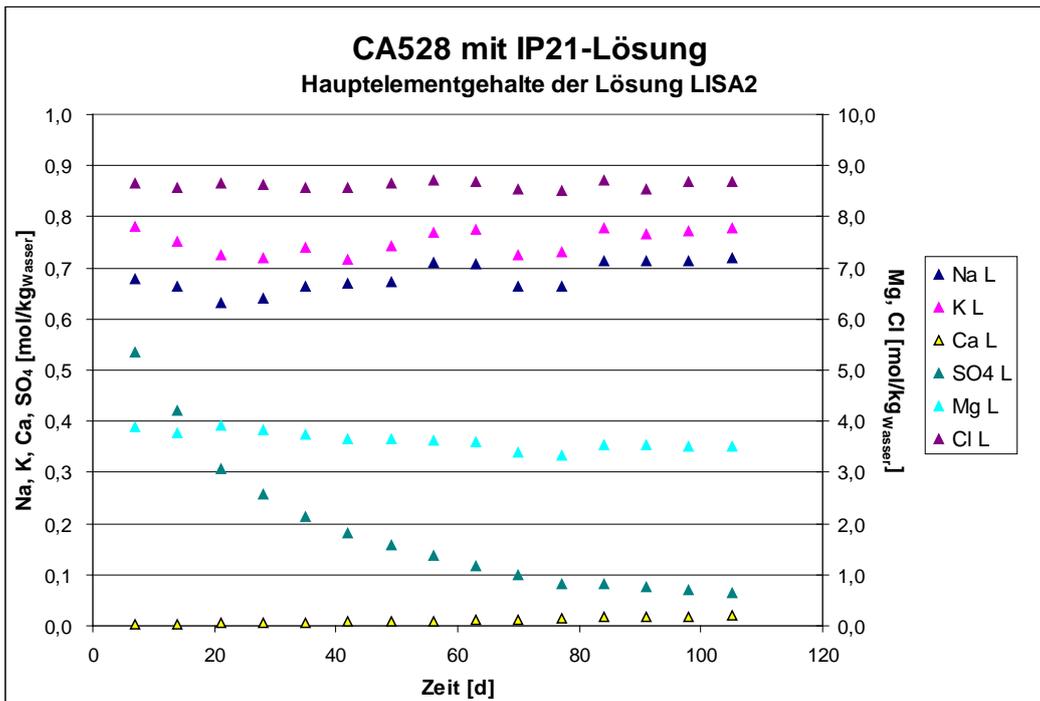
**Abb. 6.1** Kumulierter relativer Lösungsaustrag aus dem LISA-Versuch infolge wiederholter Probennahme; Bild oben: Darstellung über die Zeit, Bild unten: Darstellung des sich verändernden Feststoff-Lösungsverhältnisses



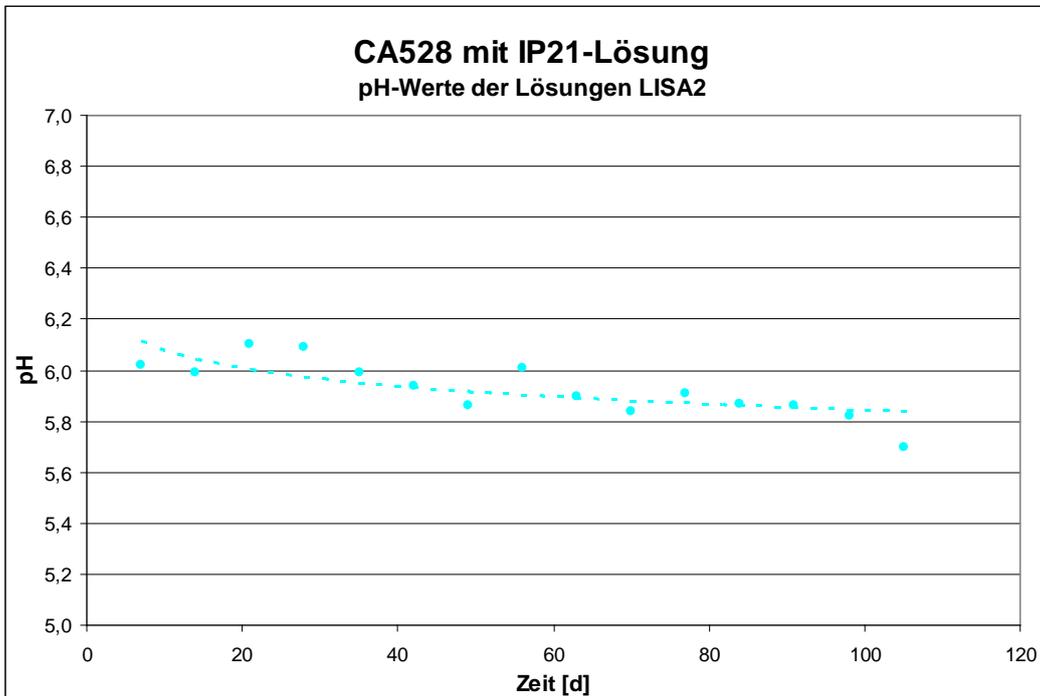
**Abb. 6.2** Zeitliche Entwicklung der Feststoff-Lösungsverhältnisse im Lisa-Versuch „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“



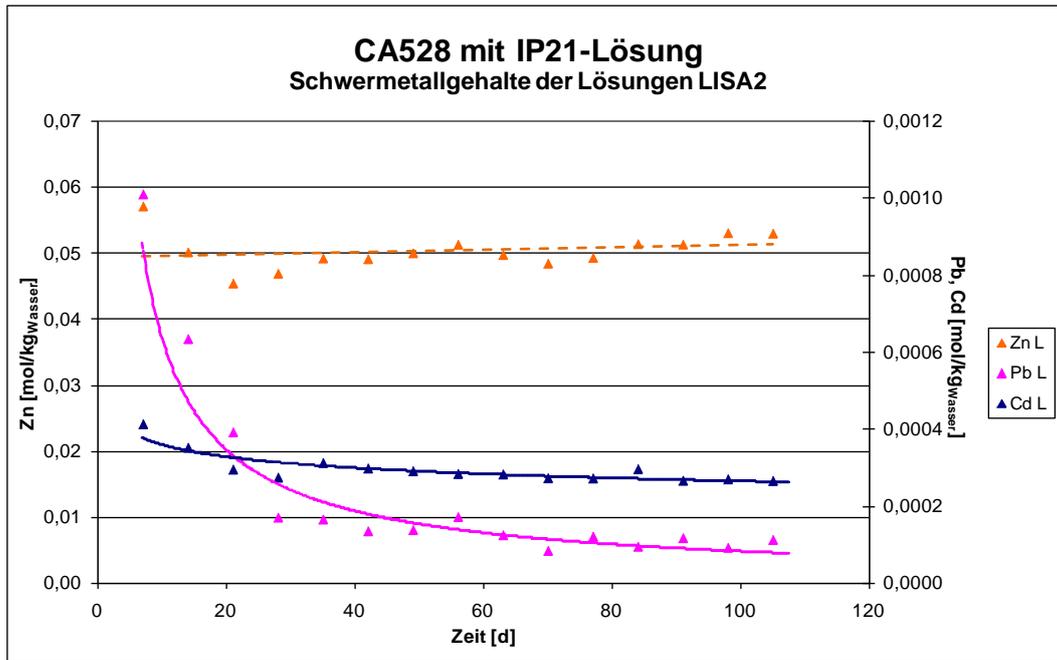
**Abb. 6.3** Entwicklung der Lösungsdichte und der Wassergehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ mit fortschreitender Reaktionszeit und Probenahme



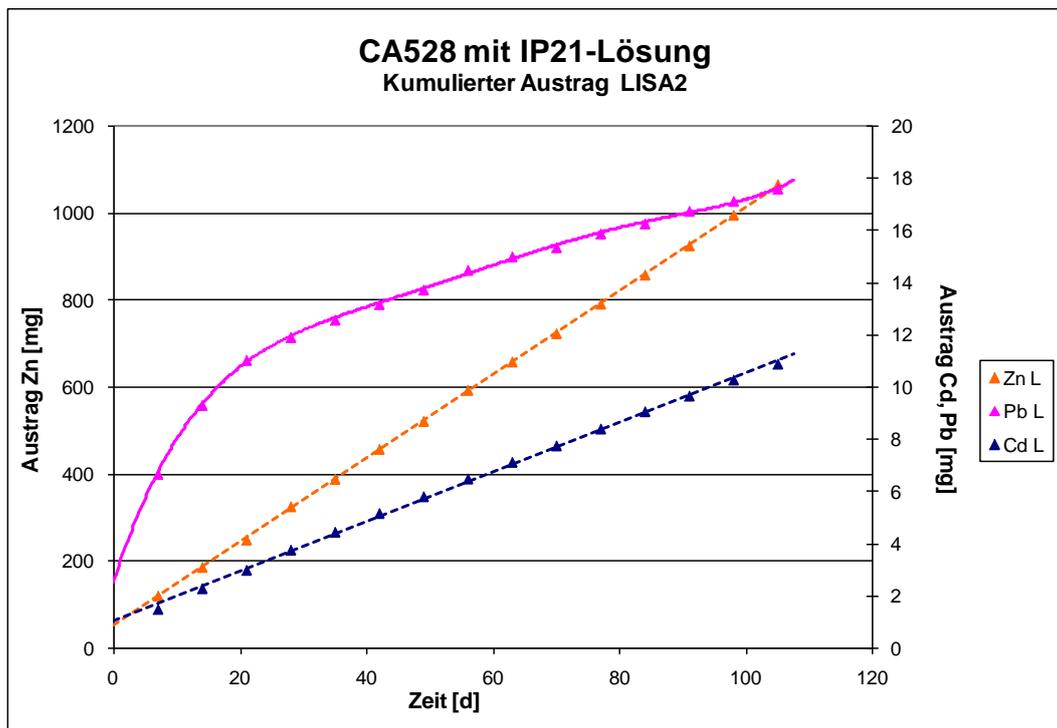
**Abb. 6.4** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“



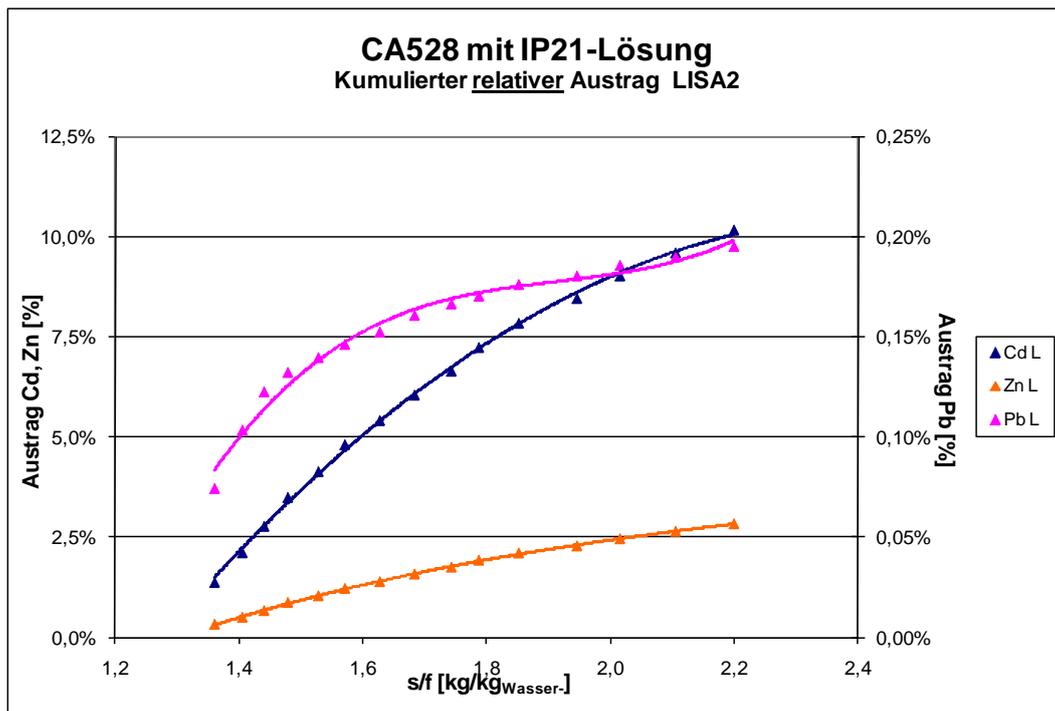
**Abb. 6.5** Zeitliche Entwicklung des pH-Wertes in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“



**Abb. 6.6** Zeitliche Entwicklung der Schwermetallgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“



**Abb. 6.7** Zeitliche Entwicklung Kumulierter Austrag von Schwermetallen aus dem Abfall in die Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“



**Abb. 6.8** Zeitliche Entwicklung der elementspezifischen Auslaugbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd im Lisa-Versuch „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“

### 6.1.2 CA528 - Batch-Versuche

Die Auslaugreaktion des Abfalls CA528 mit IP21-Lösung wurde zum Vergleich mit den Ergebnissen der Lisa-Versuche auch in Batch-Versuchen mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen durchgeführt und die Lösungszusammensetzungen nach 7, 21, 28, 35, 49, 56, 63 und 84 Tagen (Abb. 6.9 bis Abb. 6.15) bei den untersuchten s/f von 0,227, 0,303, 0,455 und 0,902 analysiert. Besonders aus Abb. 6.15 wird deutlich, dass bei den niedrigen s/f-Verhältnissen relativ schnell eine weitestgehende Auslaugung der Schwermetalle erreicht wird, während beim größten Verhältnis von 0,902 das Maximum noch nicht erreicht wurde. Da jeder Batch-Versuch doppelt ausgeführt wurde, ist sichergestellt, dass diese Aussagen belastbar sind. Mit der Modellierung verglichen werden können im Grunde nur die experimentellen Ergebnisse, die die maximale Auslaugbarkeit erreicht haben.

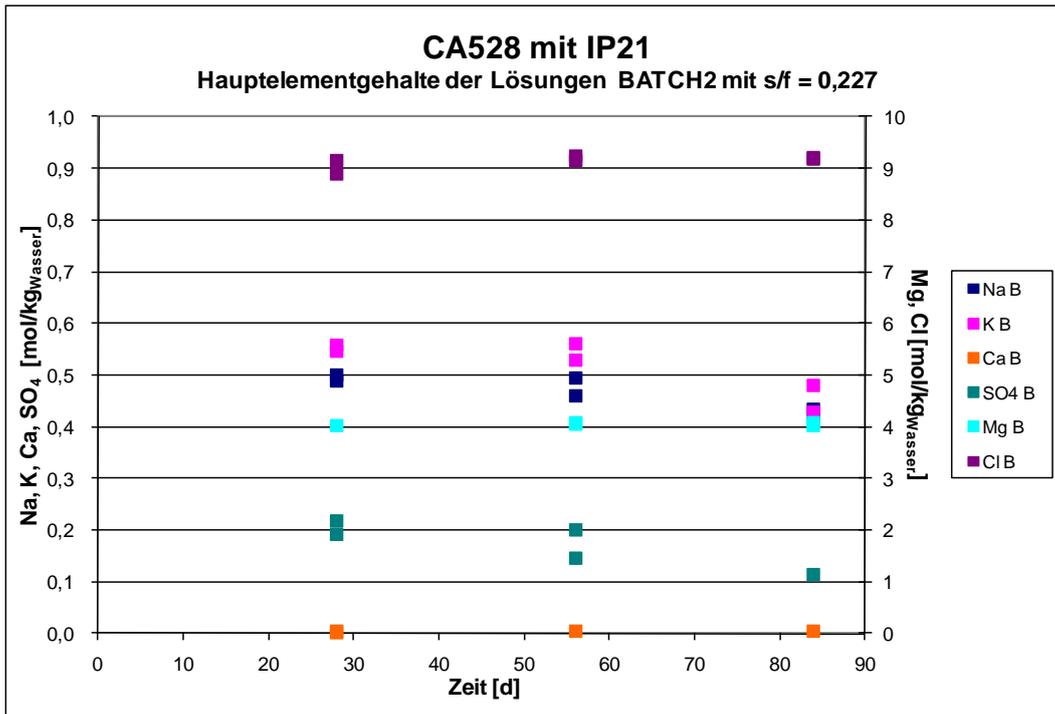
**Tab. 6.7** Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 1]

Labor-Nr.	Probenbezeichnung	Zeit [d]	s / f [kg/kg]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	pH	Temp. [°C]
29129	CA528+IP21 7 Tage	7	0,880	1,28	6,01	24,30
29130	CA528+IP21 21 Tage	21	0,913	1,27	5,52	25,00
29131	CA528+IP21 35 Tage	35	0,902	1,28	5,74	24,30
29132	CA528+IP21 49 Tage	49	0,909	1,30	5,66	29,40
29133	CA528+IP21 63 Tage	63	0,902	1,28	5,60	27,20
29134	CA528+IP21 77 Tage	77	0,906	1,28	6,62	28,60
30371.01	CA528+IP21 28 Tage	28	0,455	1,28	5,60	25,00
30371.02	CA528+IP21 28 Tage	28	0,455	1,28	5,60	25,00
30371.03	CA528+IP21 56 Tage	56	0,455	1,28	---	---
30371.04	CA528+IP21 56 Tage	56	0,455	1,28	---	---
30371.05	CA528+IP21 84 Tage	84	0,455	1,28	---	---
30371.06	CA528+IP21 84 Tage	84	0,455	1,28	---	---
30372.01	CA528+IP21 28 Tage	28	0,303	1,28	---	---
30372.02	CA528+IP21 28 Tage	28	0,303	1,28	---	---
30372.03	CA528+IP21 56 Tage	56	0,303	1,28	---	---
30372.04	CA528+IP21 56 Tage	56	0,303	1,28	---	---
30372.05	CA528+IP21 84 Tage	84	0,303	1,28	---	---
30372.06	CA528+IP21 84 Tage	84	0,303	1,28	---	---
30373.01	CA528+IP21 28 Tage	28	0,227	1,28	---	---
30373.02	CA528+IP21 28 Tage	28	0,227	1,28	---	---
30373.03	CA528+IP21 56 Tage	56	0,227	1,28	---	---
30373.04	CA528+IP21 56 Tage	56	0,227	1,28	---	---
30373.05	CA528+IP21 84 Tage	84	0,227	1,28	---	---
30373.06	CA528+IP21 84 Tage	84	0,227	1,28	---	---

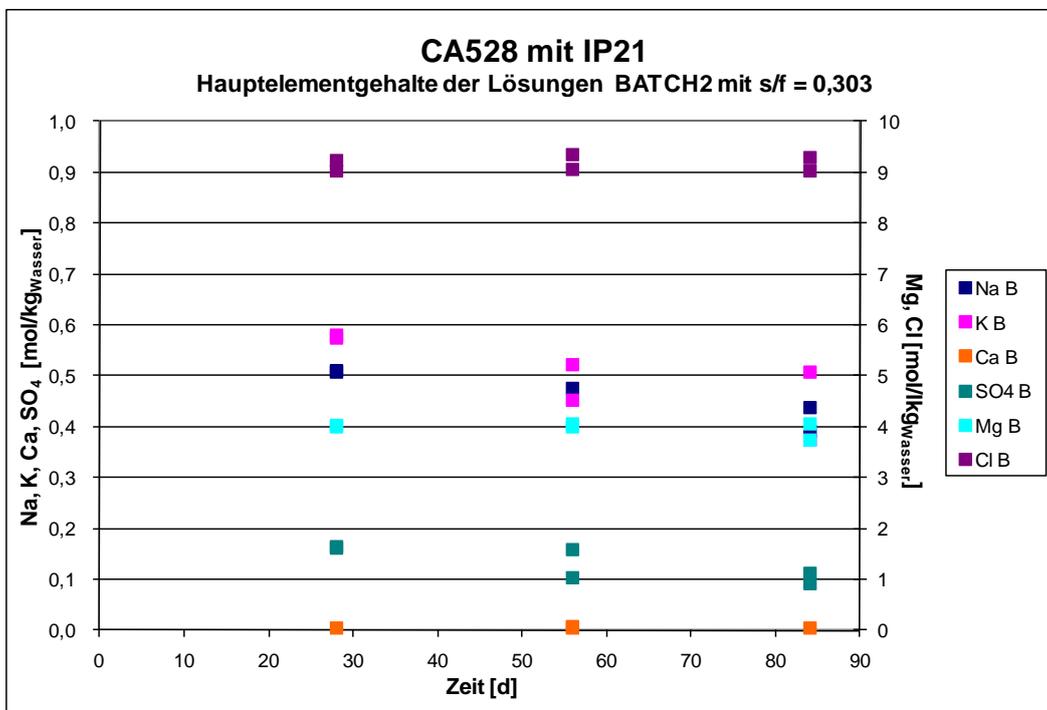
--- = nicht gemessen

**Tab. 6.8** Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 2]

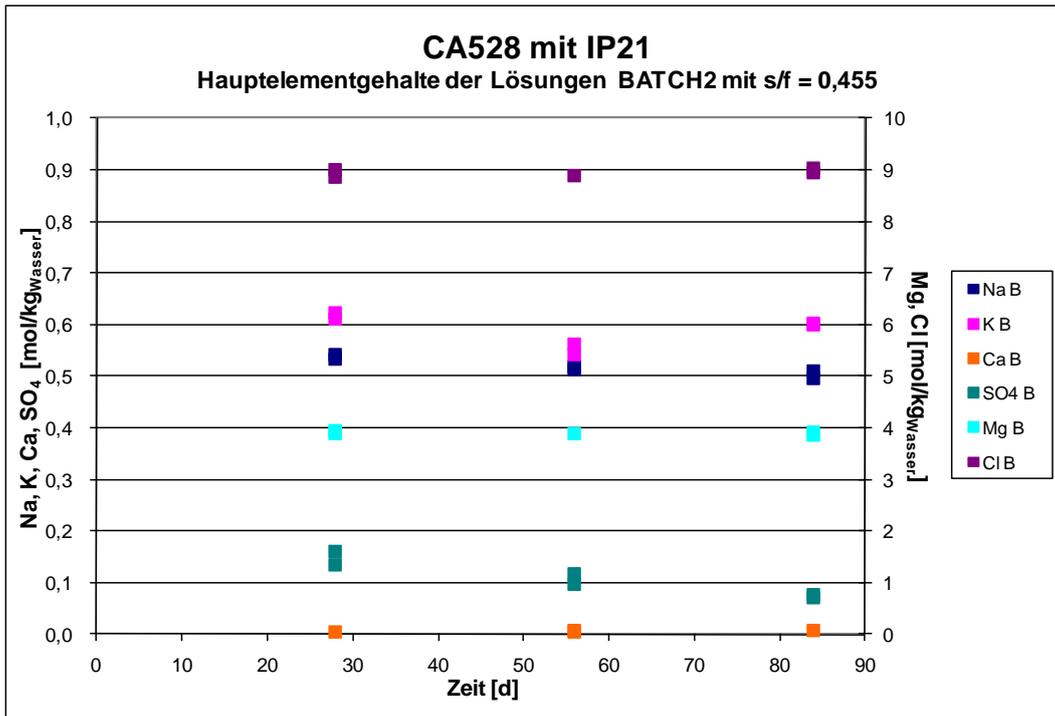
Labor-Nr.	[mol/kg H <sub>2</sub> O]						Cd	Pb	Zn
	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO <sub>4</sub>			
29129	0,598	0,677	0,0419	3,618	8,718	0,029	4,85·10 <sup>-05</sup>	0,0·10 <sup>+00</sup>	1,03·10 <sup>-02</sup>
29130	0,553	0,692	0,1297	3,846	9,240	0,015	1,01·10 <sup>-04</sup>	8,28·10 <sup>-04</sup>	2,86·10 <sup>-02</sup>
29131	0,534	0,696	0,1042	3,995	9,405	0,012	3,71·10 <sup>-04</sup>	1,70·10 <sup>-02</sup>	5,13·10 <sup>-02</sup>
29132	0,512	0,708	0,2421	3,869	9,547	0,006	3,61·10 <sup>-04</sup>	2,84·10 <sup>-02</sup>	3,95·10 <sup>-02</sup>
29133	0,548	0,743	0,1912	4,051	9,586	0,009	4,83·10 <sup>-04</sup>	2,74·10 <sup>-02</sup>	5,77·10 <sup>-02</sup>
29134	0,492	0,633	0,3492	4,075	9,847	0,006	4,98·10 <sup>-04</sup>	3,07·10 <sup>-02</sup>	1,02·10 <sup>-01</sup>
30371.01	0,532	0,610	0,0051	3,884	8,850	0,202	2,05·10 <sup>-04</sup>	7,24·10 <sup>-03</sup>	1,81·10 <sup>-02</sup>
30371.02	0,542	0,624	0,0043	3,947	9,002	0,240	1,81·10 <sup>-04</sup>	3,57·10 <sup>-03</sup>	2,23·10 <sup>-02</sup>
30371.03	0,512	0,543	0,0070	3,884	8,875	0,145	1,33·10 <sup>-04</sup>	2,46·10 <sup>-03</sup>	1,94·10 <sup>-02</sup>
30371.04	0,518	0,562	0,0057	3,902	8,875	0,177	1,28·10 <sup>-04</sup>	1,44·10 <sup>-03</sup>	2,01·10 <sup>-02</sup>
30371.05	0,510	0,600	0,0082	3,924	9,031	0,116	1,45·10 <sup>-04</sup>	2,28·10 <sup>-03</sup>	2,11·10 <sup>-02</sup>
30371.06	0,494	0,602	0,0086	3,849	8,945	0,107	1,39·10 <sup>-04</sup>	2,15·10 <sup>-03</sup>	2,04·10 <sup>-02</sup>
30372.01	0,509	0,574	0,0040	4,027	9,024	0,248	2,96·10 <sup>-04</sup>	1,67·10 <sup>-02</sup>	1,85·10 <sup>-02</sup>
30372.02	0,508	0,579	0,0040	4,007	9,225	0,243	1,80·10 <sup>-04</sup>	1,12·10 <sup>-02</sup>	1,95·10 <sup>-02</sup>
30372.03	0,475	0,452	0,0043	4,047	9,051	0,238	1,89·10 <sup>-04</sup>	1,25·10 <sup>-02</sup>	2,04·10 <sup>-02</sup>
30372.04	0,474	0,523	0,0059	3,984	9,358	0,154	2,40·10 <sup>-04</sup>	1,25·10 <sup>-02</sup>	3,57·10 <sup>-02</sup>
30372.05	0,437	0,508	0,0045	3,729	9,029	0,168	1,00·10 <sup>-04</sup>	1,67·10 <sup>-03</sup>	1,57·10 <sup>-02</sup>
30372.06	0,392	0,374	0,0052	4,061	9,280	0,139	1,53·10 <sup>-04</sup>	1,18·10 <sup>-02</sup>	1,96·10 <sup>-02</sup>
30373.01	0,487	0,558	0,0025	4,021	8,899	0,327	1,19·10 <sup>-04</sup>	1,76·10 <sup>-03</sup>	1,63·10 <sup>-02</sup>
30373.02	0,499	0,547	0,0034	4,010	9,161	0,286	1,82·10 <sup>-04</sup>	1,42·10 <sup>-02</sup>	1,99·10 <sup>-02</sup>
30373.03	0,493	0,562	0,0037	4,086	9,145	0,300	1,20·10 <sup>-04</sup>	2,10·10 <sup>-03</sup>	1,82·10 <sup>-02</sup>
30373.04	0,459	0,528	0,0044	4,044	9,223	0,219	1,52·10 <sup>-04</sup>	1,03·10 <sup>-02</sup>	1,59·10 <sup>-02</sup>
30373.05	0,434	0,480	0,0050	4,033	9,202	0,173	1,79·10 <sup>-04</sup>	1,13·10 <sup>-02</sup>	2,15·10 <sup>-02</sup>
30373.06	0,413	0,427	0,0047	4,086	9,192	0,171	1,39·10 <sup>-04</sup>	9,83·10 <sup>-03</sup>	1,72·10 <sup>-02</sup>



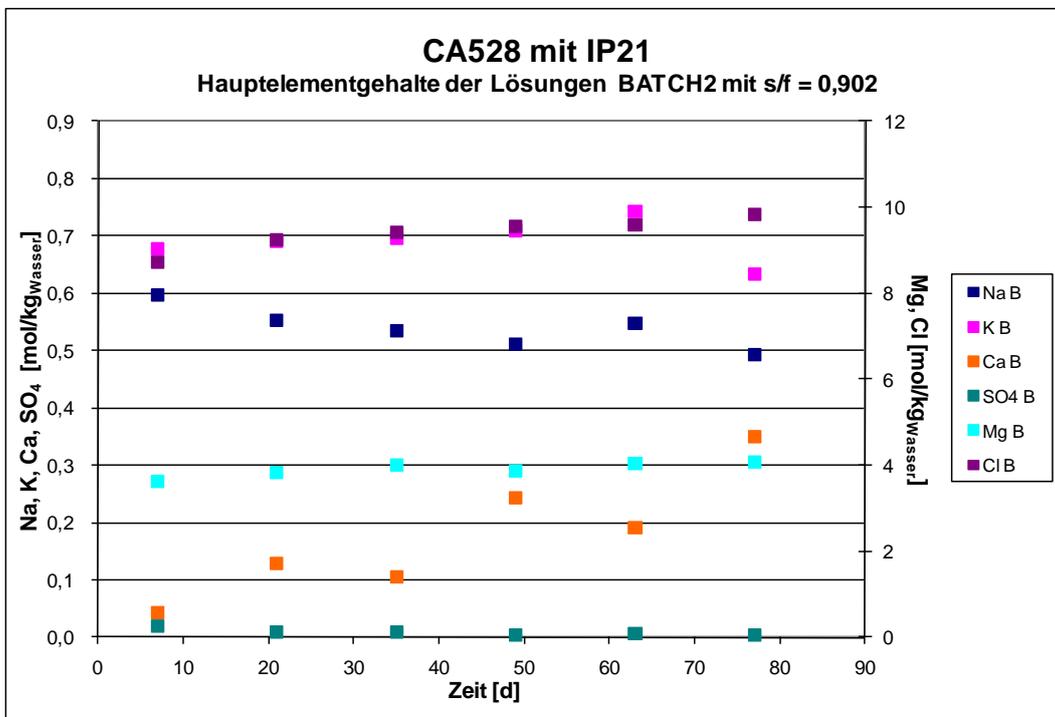
**Abb. 6.9** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,227



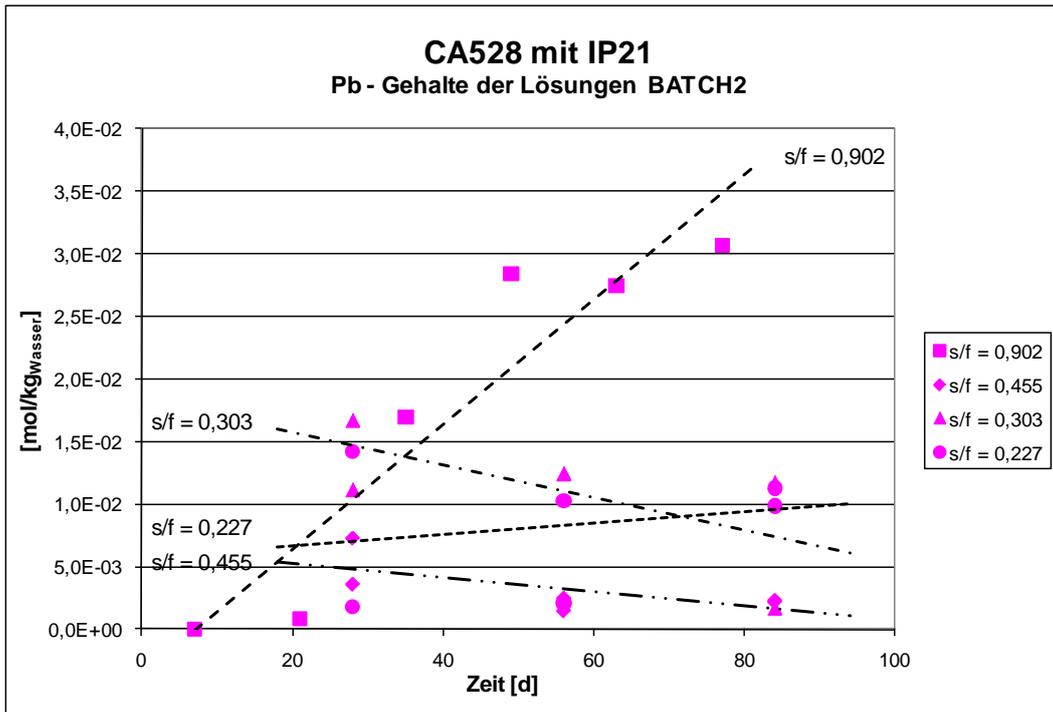
**Abb. 6.10** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,303



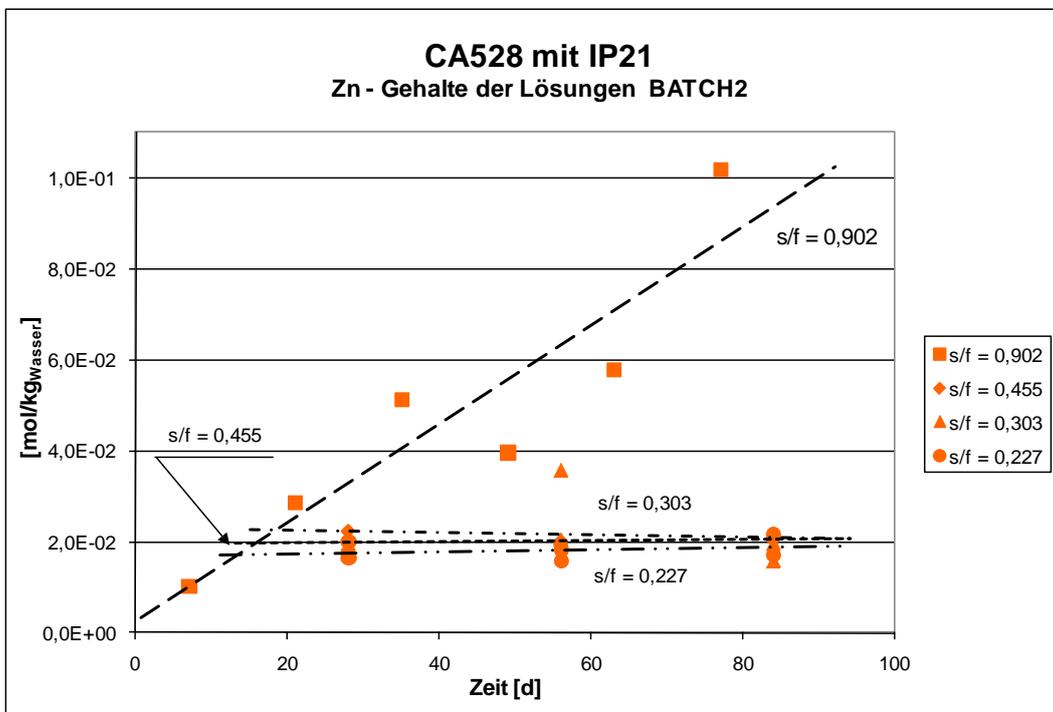
**Abb. 6.11** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,455



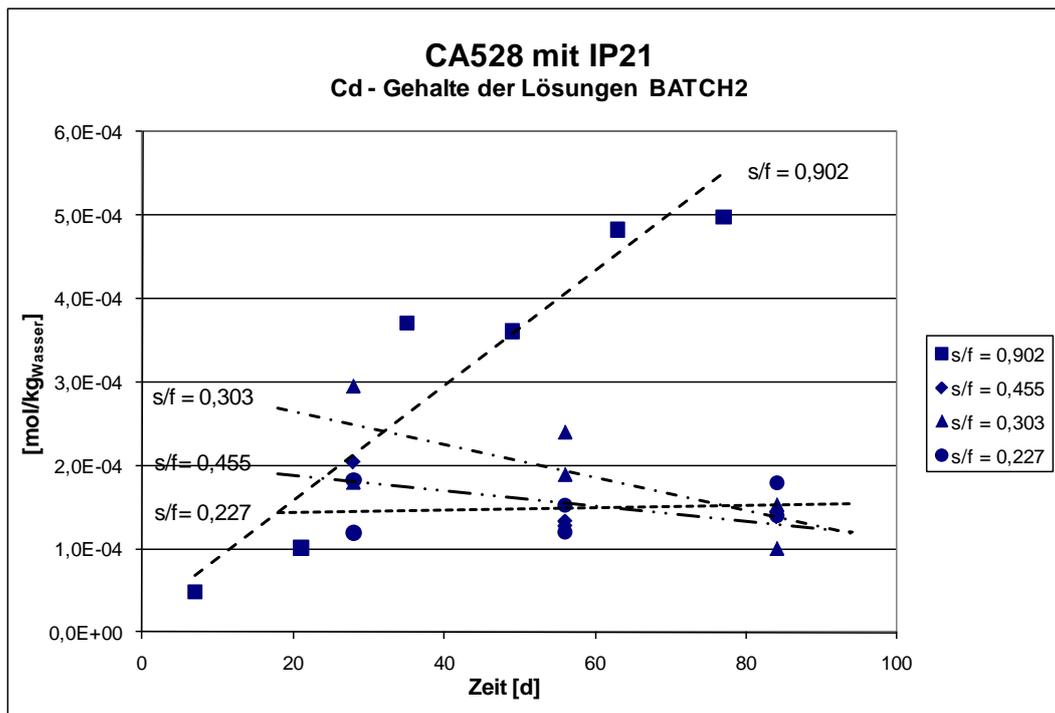
**Abb. 6.12** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall C5A28 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,902



**Abb. 6.13** Zeitliche Entwicklung von Pb in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,227, 0,303, 0,455 und 0,902



**Abb. 6.14** Zeitliche Entwicklung von Zn in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,207, 0,303, 0,455 und 0,902



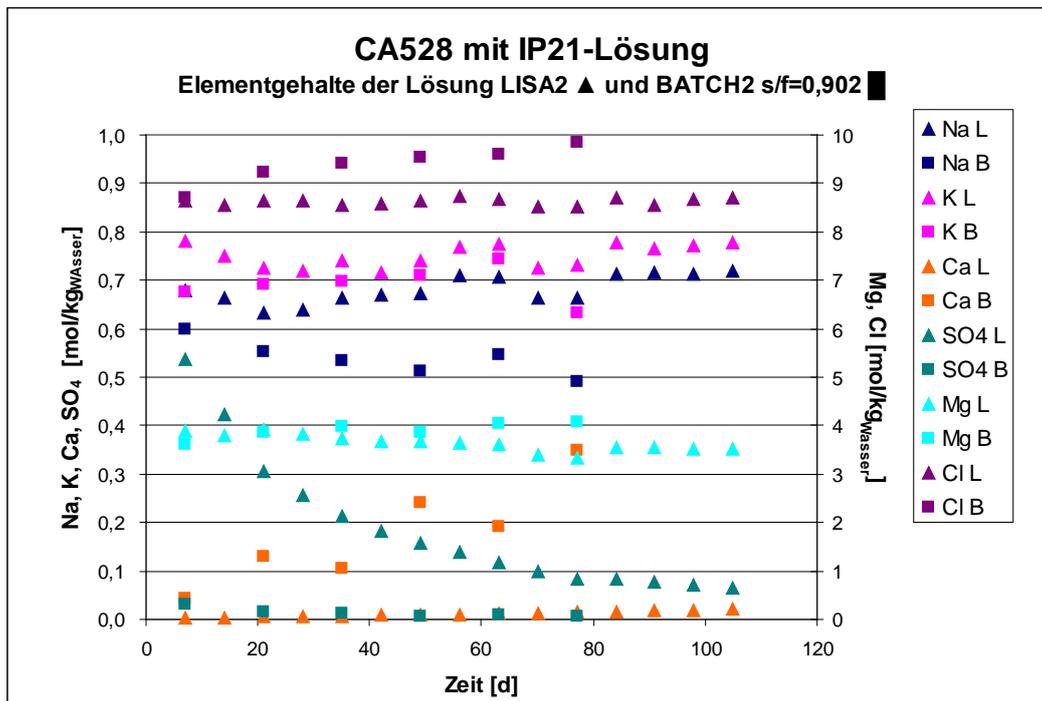
**Abb. 6.15** Zeitliche Entwicklung von Cd in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,227, 0,303, 0,455 und 0,902

### 6.1.3 CA528 - Vergleich der Ergebnisse aus LISA- und Batch-Versuchen

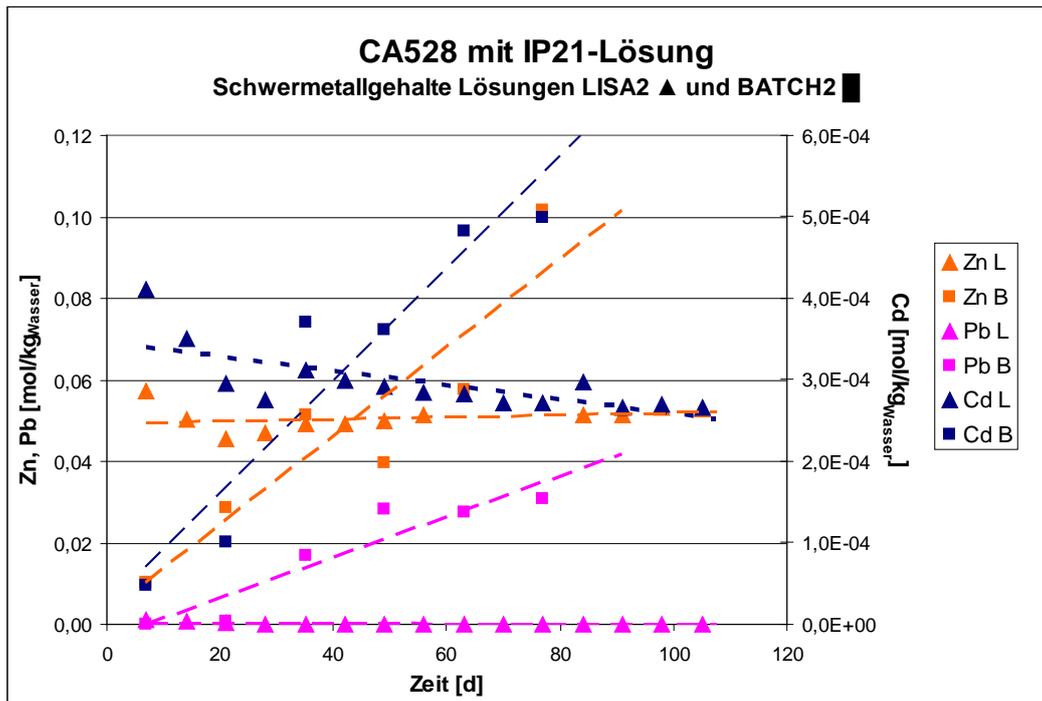
Abb. 6.16 zeigt, dass für die meisten Hauptelemente eine recht gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen des LISA-Versuchs mit den Ergebnissen des Batch-Versuchs mit vergleichbarem  $s/f$  besteht. Ausnahmen bilden Ca und  $SO_4$ . Im LISA-Versuch sind beide Gehalte von Anfang an sehr niedrig, nahe an Null. In den Batch-Versuchen mit einem vergleichbaren  $s/f$  von 0,9 liegt  $SO_4$  am Anfang relativ hoch und fällt kontinuierlich ab. Mit dem Verbrauch des Sulfats, das hauptsächlich aus der IP21-Lösung stammt, bleibt immer mehr Ca in Lösung. Dass eine solche Entwicklung im LISA-Versuch nicht zu beobachten ist, verdeutlicht ein grundsätzliches Problem der LISA-Versuche, das erst durch diese Untersuchung erkannt wurde. Die scheinbare Vergrößerung des  $s/f$ -Verhältnisses im LISA-Versuch durch sukzessive Probennahme entspricht in der Realität nicht einer tatsächlichen Auslaugung von immer mehr Feststoff durch immer weniger Lösung. Der sich anfangs einstellende  $s/f$ -Wert im LISA-Versuch wird eingefroren. Dies ist wahrscheinlich durch die Aushärtung des Abfalls zu erklären. Das ist wohl auch der Grund, weshalb sich im Lisa-Versuch die Lösungszusammensetzung über die Zeit wenig verändert, wogegen im Batch-Versuch die ge-

messenen Schwermetallgehalte stark ansteigen und am Ende der Versuche ein Ende der Auslaugung noch nicht erreicht ist.

Daraus ergibt sich die Schwierigkeit, die richtigen Proben miteinander zu vergleichen und diese wiederum mit einem entsprechenden  $s/f$  bzw.  $z_i$  aus der Modellierung zu korrelieren. Verglichen werden können nur Proben, bei denen das  $s/f$  bekannt ist und bei denen eine maximale Auslaugung erreicht wurde. Die LISA-Ergebnisse scheinen sich praktische alle durch ein einheitliches  $s/f$  zu ergeben, das sich ziemlich früh in dem Versuch eingestellt hat und viel niedriger ist, als der Menge eingesetzten Feststoffs und Lösung entspricht. Durch das frühe Aushärten des Abfalls im LISA-Versuch kann damit die ursprüngliche Idee, nämlich das  $s/f$  zu vergrößern, praktisch nicht realisiert werden. Diese Problematik führt letztendlich dazu, dass verwertbare Aussagen aus LISA-Versuchen nicht oder nur begrenzt erhalten werden können. Für praktische Belange sind die Randbedingungen in einem Batch-Versuch mit bekanntem  $s/f$ , bei dem durch sukzessive Probennahme die maximale Auslaugbarkeit schnell und einfach zu ermitteln ist, also nach wie vor die Methode der Wahl.



**Abb. 6.16** Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Hauptelemente in Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,9



**Abb. 6.17** Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,9

#### 6.1.4 CA528 - Geochemische Modellierung und Vergleich mit Experimenten

Für die geochemische Modellierung mit EQ6 ist es notwendig, die Ergebnisse der chemischen Analysen so umzurechnen, dass im Ergebnis ein elektrisch ungeladenes „Produkt“ entsteht. Dazu werden die in der Analyse erkannten Mineralphasen so weit wie möglich aus den Daten ermittelt und der Rest auf vermutete Mineralphasen verteilt (Tab. 6.9). Sofern die erkannten Mineralphasen nichts anderes enthalten, wird Schwefel als Sulfat und Kohlenstoff als Carbonat gerechnet. Eisen wird je zur Hälfte als Hämatit und Magnetit angenommen, da beide Phasen röntgenographisch erkannt worden sind. Zum Ladungsausgleich wurden entsprechende Anteile an  $O^{2-}$  bzw.  $OH^-$  ergänzt, bis dieser Null wird. Das Ergebnis muss nicht zwingend der Realität entsprechen, wichtig ist für EQ6 die Elementverteilung und besonders der Ladungsausgleich, da selbst kleine Ladungsdifferenzen zu Konvergenzproblemen bei der Berechnung der Speziesverteilung führen und EQ6 schon nach wenigen Schritten abbricht.

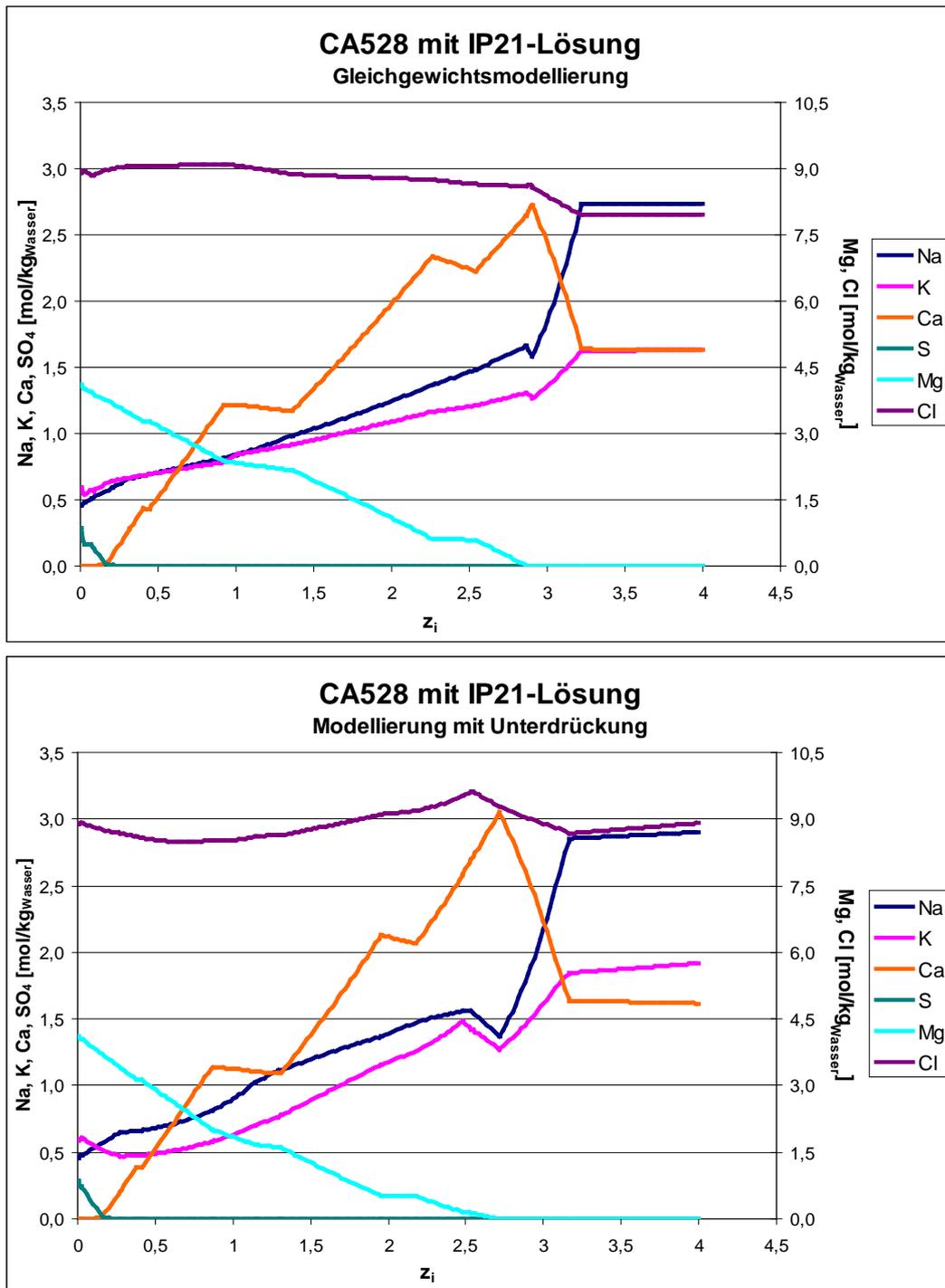
**Tab. 6.9** Umrechnung der Abfallzusammensetzung der Flugasche CA528 in hypothetische (vermutete) Mineralanteile

		<b>CA 528 - Flugasche</b>	
Alles Mg als <b>Diopsid</b>	Mg	0,592183	<b>CaMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>
Rest Ca als Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca	1,555136	Ca(OH) <sub>2</sub>
Rest K als K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K	0,157897	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Rest SO <sub>4</sub> als Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na	0,242103	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Rest Na als NaOH	Na	0,193423	NaOH
Alles C als <b>Graphit</b>	C	0,131317	<b>C Graphit</b>
alles SO <sub>4</sub> als <b>Anhydrit</b>	Alles S als SO <sub>4</sub>	0,661654	<b>CaSO<sub>4</sub></b>
Cl <sup>-</sup> abzügl. CdCl <sub>2</sub> als NaCl	Cl	0,172780	<i>NaCl</i>
Alles als Al(OH) <sub>3</sub>	Al	0,677352	Al(OH) <sub>3</sub> _Gibbsite
Rest Si als <b>Quarz</b>	Si	1,871874	<b>Quarz, SiO<sub>2</sub></b>
Auerbachs Salz	Pb	0,021762	NaPb <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH)
Alles als ZnO	Zn	0,575791	ZnO-aktiv
Alles als CdCl <sub>2</sub>	Cd	0,000952	<i>CdCl<sub>2</sub></i>
Hälfte Fe als <b>Hämatit</b>	Fe	0,500528	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
Hälfte Fe als <b>Magnetit</b>	Fe	0,333685	<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>
	[eq]	-5,357512	(OH) <sup>-</sup>
	[eq]	-30,172294	O <sup>2-</sup> incl. Sulfat, Carb.
		<b>0,000000</b>	Ladungsausgleich

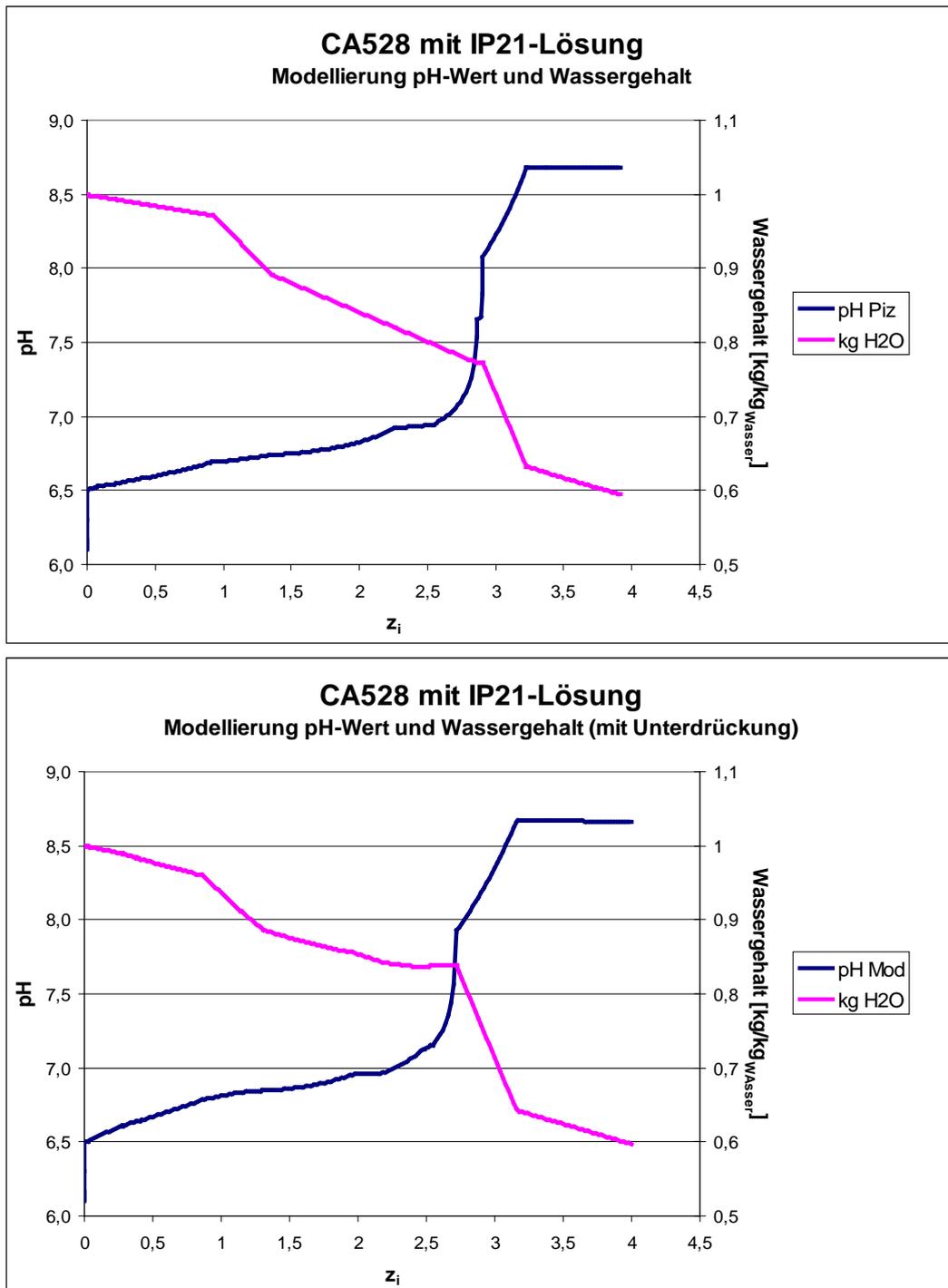
Durch Fettdruck hervorgehobene Phasen wurden mit RDA nachgewiesen.

Definiert man die so ermittelte Zusammensetzung in EQ6 als „Special Reactant“ und lässt diesen mit IP21-Lösung reagieren, ergeben sich die in Abb. 6.18 bis Abb. 6.20 jeweils im oberen Teil dargestellten Modellierungen. Dabei rechnet EQ6 für jeden einzelnen Teilschritt bis zum Gleichgewicht.

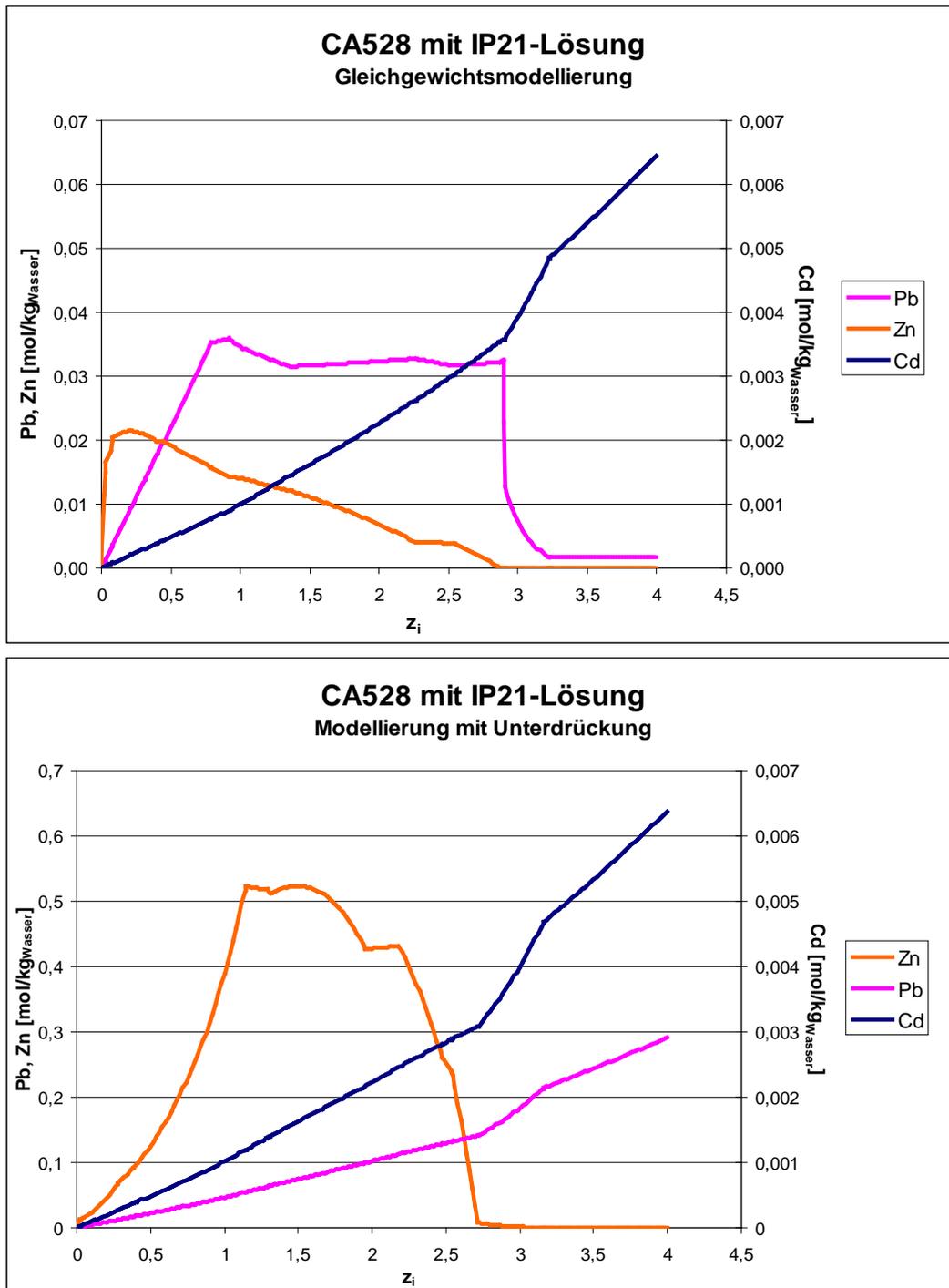
In den Abbildungen sind jeweils im oberen Teil die Ergebnisse der Gleichgewichtsmodellierung dargestellt und im unteren Teil die der Ungleichgewichtsmodellierung, d. h. bei Unterdrückung einiger Mineralphasen. Unterdrückt wurden solche Phasen, die zu einer besseren Übereinstimmung der Modellierungsergebnisse mit den Ergebnissen der Auslaugexperimente führten. Es handelt sich dabei um kinetisch gehemmte Phasen, die trotz Erreichens der Sättigungskonzentration nicht ausfallen. Durch deren Unterdrückung bleiben sie rechnerisch in der Lösung und erhöhen dadurch die Konzentration an den Elementen, aus denen sie bestehen.



**Abb. 6.18** Entwicklung der Hauptelemente in Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA528 mit IP21 im  $z_i$ -Intervall 0 bis 4 entsprechend 0 bis 4 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung  
 Oben: Gleichgewichtsmodellierung  
 Unten: Unterdrückung der Phasen Simonkolleit, Polyhalit, Willemit,  $KCl \cdot 2PbCl_2$ ,  $3KCl \cdot 3PbCl_2 \cdot H_2O$ , Laurionit, Blixit, Alamosit



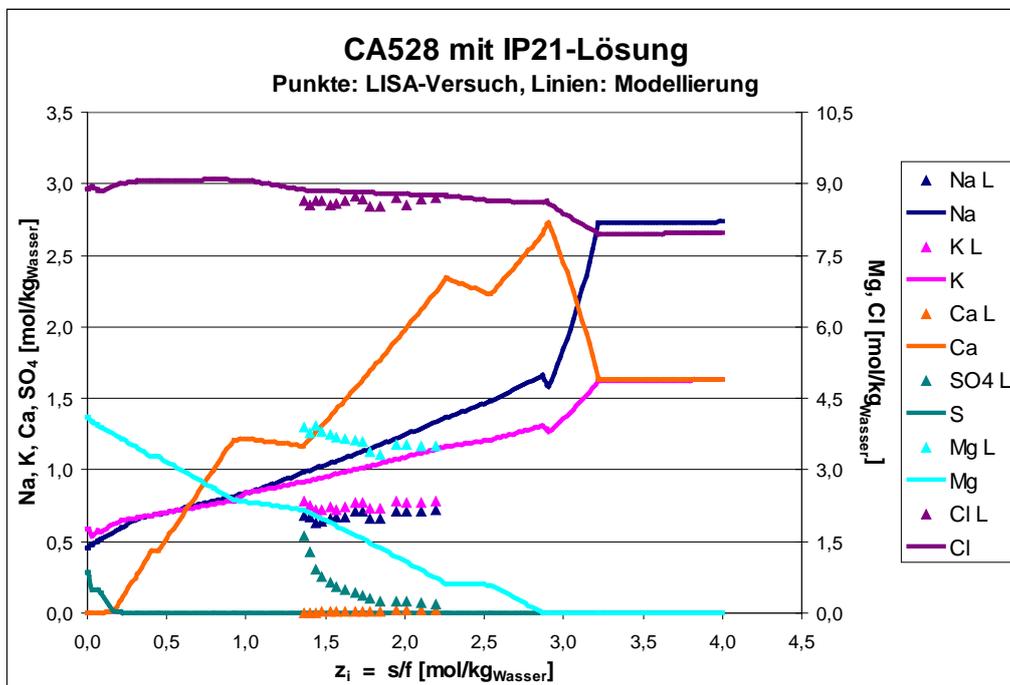
**Abb. 6.19** Entwicklung des pH-Wertes und des Wassergehaltes der Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA528 mit IP21-Lösung im  $z_i$ -Intervall 0 bis 4 entsprechend 0 bis 4 kg Abfall pro Liter Wasser in der Ausgangslösung  
 Oben: Gleichgewichtsmodellierung  
 Unten: Unterdrückung der Phasen Simonkolleit, Polyhalit, Willemit,  $\text{KCl} \cdot 2\text{PbCl}_2$ ,  $3\text{KCl} \cdot 3\text{PbCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Laurionit, Blixit, Alamosit



**Abb. 6.20** Entwicklung Pb, Zn und Cd in Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA528 mit IP21 im  $z_i$ -Intervall 0 bis 4 entsprechend 0 bis 4 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung  
 Oben: Gleichgewichtsmodellierung  
 Unten: Unterdrückung der Phasen Simonkolleit, Polyhalit, Willemit,  $\text{KCl} \cdot 2\text{PbCl}_2$ ,  $3\text{KCl} \cdot 3\text{PbCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Laurionit, Blixit, Alamosit  
 (ACHTUNG! Die untere Skala für Pb, Zn zeigt das Zehnfache an!)

### 6.1.4.1 Vergleich der experimentellen Ergebnisse des LISA-Versuchs mit der geochemischen Modellierung

Der Vergleich der Ergebnisse der geochemischen Modellierung mit den Lösungszusammensetzungen im Versuch (Abb. 6.21) zeigt, dass die Verfestigung der Probe die Kinetik so stark behindert, dass die Reaktion sehr viel langsamer abläuft, d. h. es hat sich bei den einzelnen Teilschritten noch kein Gleichgewicht eingestellt. Eine relativ gute Anpassung der Modellierung der Lösungszusammensetzung an die Versuchsergebnisse lässt sich für die Hauptelemente durch eine Verschiebung des s/f-Verhältnisses, d. h. der  $z_i$ -Werte erreichen (Abb. 6.22).

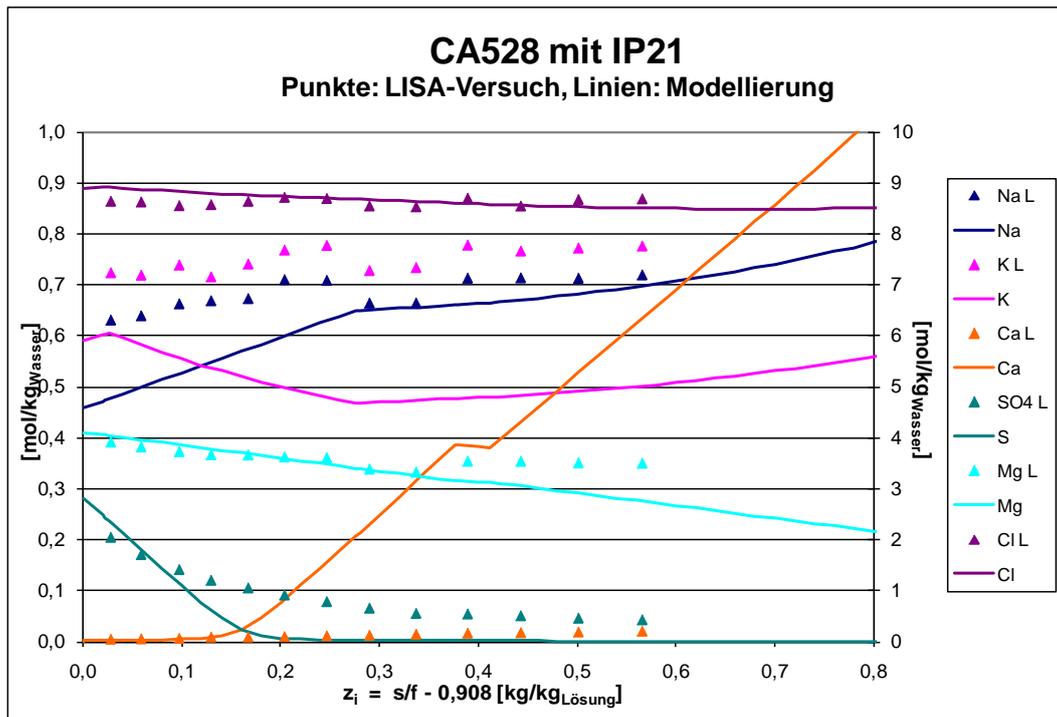


**Abb. 6.21** Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung

Abb. 6.23 zeigt den direkten Vergleich der Schwermetallgehalte in Lösung aus den Experimenten mit der Gleichgewichtsmodellierung. Die gleiche Anpassung wie bei den Hauptelementen (Abb. 6.24) führt jedoch bei den Schwermetallen Pb, Zn, und Cd nicht zu einem befriedigenden Ergebnis. Zum einen liegen die experimentell ermittelten Konzentrationen teilweise deutlich über denen der Modellierung, zum anderen sind sie beim LISA-Versuch nahezu konstant. Die deutlich höheren Werte zeigen an, dass in der Modellierung ausgeschiedene Bodenkörper im Versuch offensichtlich nicht gebildet

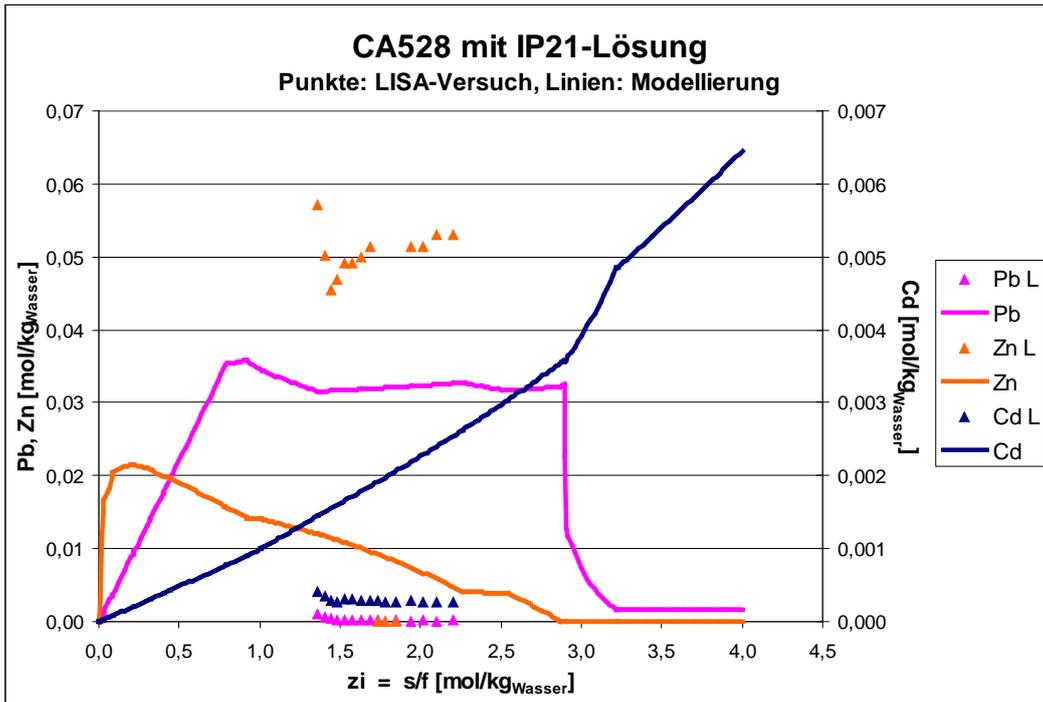
wurden. Dieser Vorgang lässt sich in der Modellierung simulieren, indem die Bildung von Bodenkörper unterdrückt wird, die zu den beobachteten höheren Konzentrationen führen.

Die auf diese Art erzeugten Modellierungen sind zum Vergleich in Abb. 6.18 bis Abb. 6.20 im unteren Teil dargestellt.

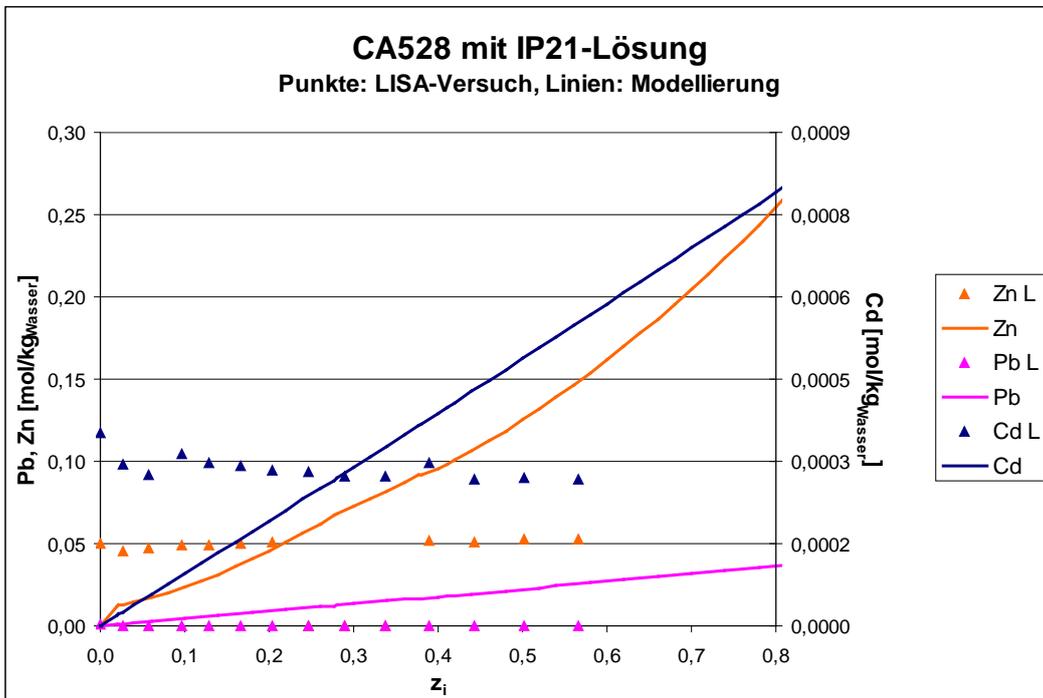


**Abb. 6.22** Anpassung der Hauptelemente aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse

Die hier dargestellten Ergebnisse machen noch einmal deutlich, dass zwischen dem realen s/f-Verhältnis im LISA-Versuch und der Zusammensetzung der Lösung nur bedingt ein Zusammenhang besteht, da zwischen den einzelnen Teilschritten der Volumenreduzierung ein Gleichgewichtszustand auch nicht näherungsweise erreicht wird (siehe auch Kap. 6.1.3 CA528 - Vergleich der Ergebnisse aus LISA- und Batch-Versuchen).



**Abb. 6.23** Vergleich der Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung



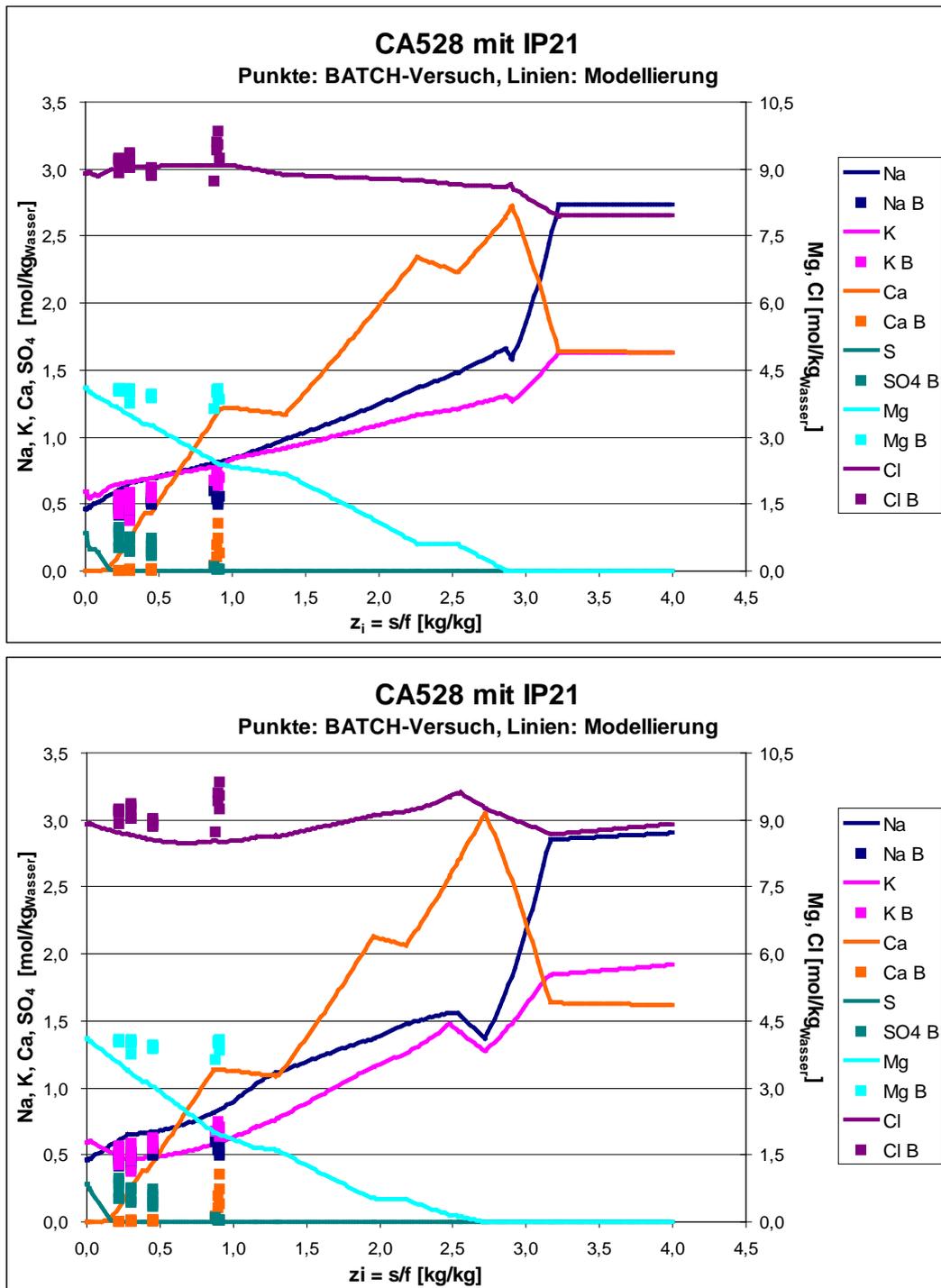
**Abb. 6.24** Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse

Die Schwermetallfreisetzung im LISA-Versuch kann mit geochemischer Modellierung praktisch nicht simuliert werden, da ein unbekanntes s/f-Verhältnis infolge Aushärtens bereits nach ca. 5 Probenahmen eingefroren zu sein scheint. Der ausgehärtete Zustand der LISA-Festphasen erinnerte an einen Schwamm, aus dem sich mit entsprechendem Druck zwar noch Lösung auspressen ließ, in dem die einzelnen Poren untereinander aber nicht miteinander „kommunizieren“, so dass sich die Lösungszusammensetzung kaum noch änderte.

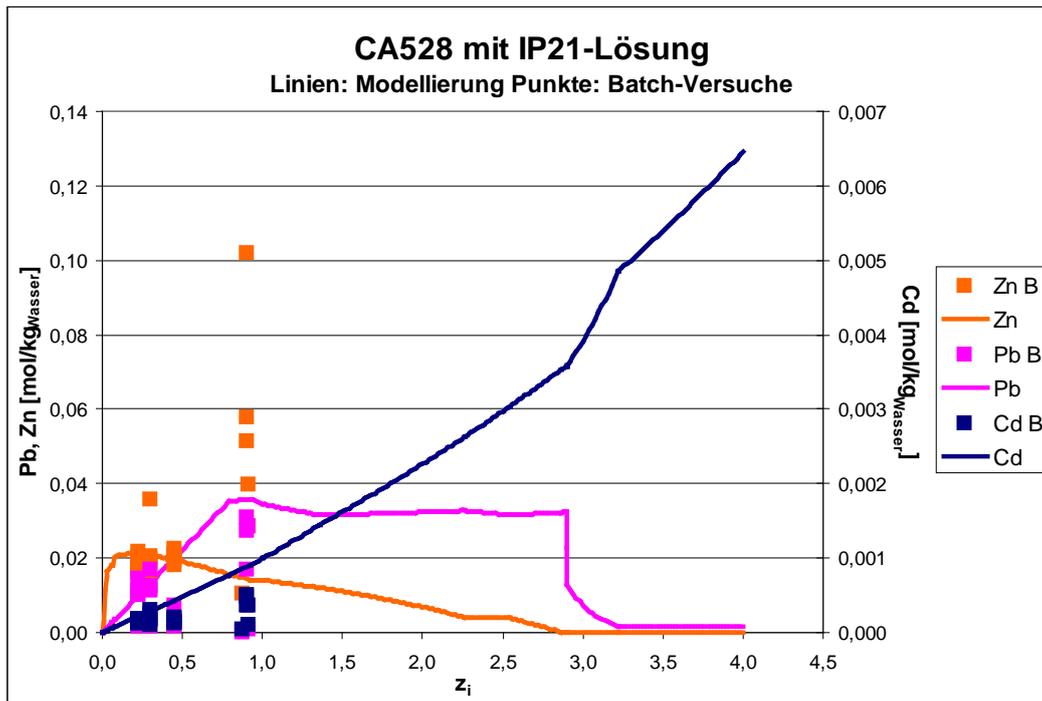
#### **6.1.4.2 Vergleich der experimentellen Ergebnisse der Batch-Versuche mit der geochemischen Modellierung**

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse der Batch-Versuche mit der geochemischen Modellierung zeigt eine relativ weite Streuung der experimentellen Werte bei einem gegebenen s/f-Verhältnis. Dies ist auf unterschiedliche Auslaugzeiten zurückzuführen. Wie zu erwarten ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellierung immer dann am besten, wenn die Experimente mit den längsten Laufzeiten betrachtet werden.

Bei den Batch-Versuchen gestaltet sich die Anpassung der Modellierung an die Versuchsergebnisse einfacher und bei den Schwermetallen auch erfolgreicher. Zunächst wurden die Versuchsergebnisse mit  $s/f \text{ [kg/kg]} = z_i$  mit der Modellierung verglichen (Abb. 6.25, Abb. 6.26). Weil auch hier bei Pb, Zn und Cd höhere Werte in den Experimenten auftreten als in der Modellierung, wurden einige Mineralphasen mit diesen Schwermetallen ebenfalls unterdrückt.



**Abb. 6.25** Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösungen der Batch-Versuche und in der geochemischen Modellierung  
 Oben: Gleichgewichtsmodellierung  
 Unten: Unterdrückung der Phasen Simonkolleit, Polyhalit, Willemitt,  $\text{KCl} \cdot 2\text{PbCl}_2$ ,  $3\text{KCl} \cdot 3\text{PbCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Laurionit, Blixit, Alamosit

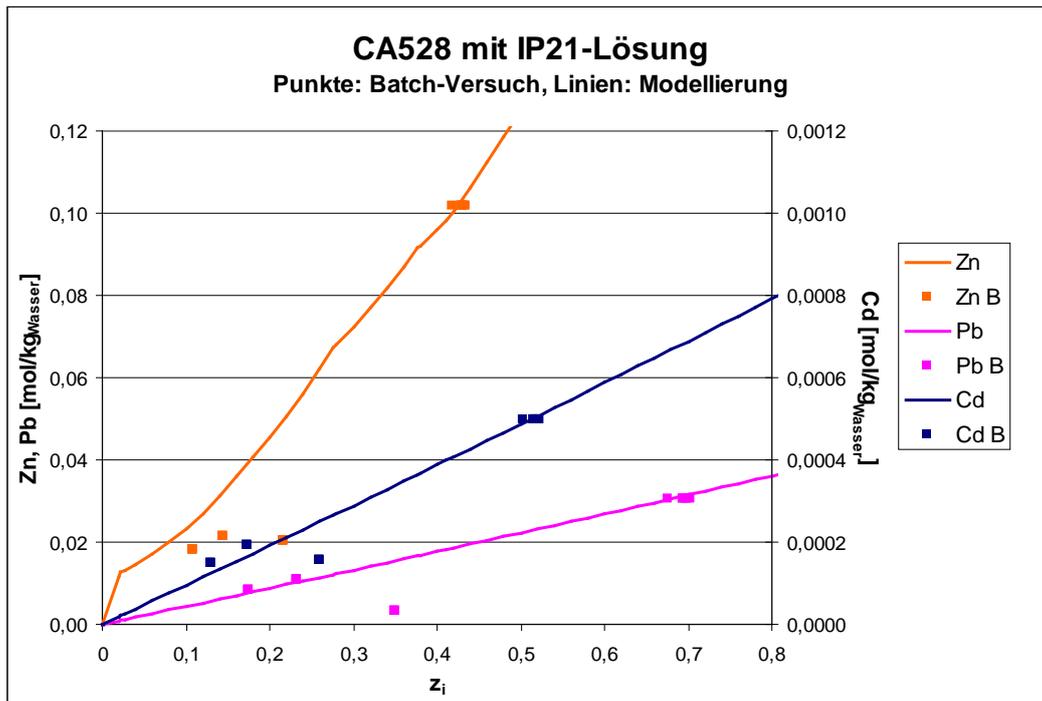


**Abb. 6.26** Vergleich der Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in Batch-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung

Es zeigt sich jedoch, dass nun die experimentellen Gehalte unterhalb der Modellierung lagen, aber den gleichen Trend wie diese aufwiesen. Durch eine elementspezifische Anpassung der s/f-Werte konnten beide weitgehend zur Deckung gebracht werden (Abb. 6.27). Diese Anpassung ergibt sich aus der Vermutung, dass zum Zeitpunkt der Probenahmen nicht alle im Abfall enthaltenen Schwermetallanteile herausgelöst wurden. Diese sind vermutlich in glasigen Bestandteilen eingeschlossen.

### 6.1.5 Ableitbare Aussagen aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse

Wie bereits der Vergleich zwischen LISA-Versuch und Batch-Versuchen ergeben hat (Kap. 6.1.3), zeigt auch die geochemische Modellierung des LISA-Versuchs, dass der eigentliche Zweck des Versuchs, durch sukzessives Erhöhen des s/f-Verhältnisses schneller an belastbare Aussagen über das Auslaugverhalten des untersuchten Abfallstoffes zu gelangen, nicht erreicht werden kann. Durch die Aushärtung ist ein nahezu statischer Zustand entstanden.



**Abb. 6.27** Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse durch Unterdrückung der Phasen Simonkollelit, Polyhalit, Willemit,  $KCl \cdot 2PbCl_2$ ,  $3KCl \cdot 3PbCl_2 \cdot H_2O$ , Laurionit, Blixit, Alamosit und elementspezifische s/f-Werte

Aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die Batch-Versuche lassen sich folgende Aussagen ableiten:

- Einige Bodenkörper werden nicht gebildet, das geochemische Gleichgewicht wird (nach 84 Tagen) nicht erreicht.
- Durch elementspezifische Anpassungen der s/f-Werte lassen sich deren Verfügbarkeiten im Abfallstoff ermitteln (Tab. 6.10).

**Tab. 6.10** Elementspezifische Verfügbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd, abgeleitet aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die Batch-Versuche des Abfalls CA528 mit IP21-Lösung

Element	Verfügbarkeit (84 Tage)
Pb	77 %
Zn	48 %
Cd	57 %

Diese Verfügbarkeiten sind jedoch nur für die speziellen Randbedingungen der jeweiligen Versuche gültig, sie hängen nicht nur von der Zusammensetzung des Abfalls, sondern auch von der verwendeten Lösung, den Temperatur- und Druckbedingungen sowie von der mechanischen Beanspruchung (Schütteln) und der Dauer der Auslaugung ab. In einer UTD ist jedoch langfristig von 100 % Verfügbarkeit (Auslaugung) auszugehen. Wann diese erreicht wird, kann nur experimentell bestimmt werden. Eine rechnerische Prognose über die Modellierung ist zwar möglich, sie muss aber über Experimente bestätigt werden.

## **6.2 Reaktion des Filterstaubs CA539 mit IP21-Lösung**

Die Darstellung der Ergebnisse dieses Versuchs und der dazugehörigen Modellierungen erfolgt analog zu der Vorgehensweise in Kap. 6.1 Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung.

### **6.2.1 CA539 - Lisa-Versuche**

Der LISA-Versuch mit CA539 und IP21-Lösung (LISA3) ist 105 Tage gelaufen. In regelmäßigen Abständen von jeweils 7 Tagen wurde eine Probe genommen und analysiert, zusammen 15 Proben. Die Ergebnisse der Lösungsanalysen sind in Tab. 6.11 bis Tab. 6.16 dargestellt. Um die experimentellen Werte leichter mit den Ergebnissen der geochemischen Modellierung vergleichen zu können, wurden alle Elementgehalte in mol/kg<sub>Wasser</sub> angegeben.

**Tab. 6.11** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 1]

Labor-Nr.	Probenbezeichnung	Zeit [d]	s / f [kg/kg]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	pH-L	Temp. [°C]
29158	CA 539 + IP21 7 Tage	7	1,110	1,2560	6,36	25,2
29159	CA 539 + IP21 14 Tage	14	1,146	1,2569	6,23	26,4
29160	CA 539 + IP21 21 Tage	21	1,185	1,2583	6,24	23,2
29161	CA 539 + IP21 28 Tage	28	1,227	1,2569	6,17	25,5
29162	CA 539 + IP21 35 Tage	35	1,272	1,2590	6,07	23,9
29163	CA 539 + IP21 42 Tage	42	1,322	1,2589	6,08	25,0
29164	CA 539 + IP21 49 Tage	49	1,375	1,2606	6,07	28,2
29165	CA 539 + IP21 56 Tage	56	1,432	1,2604	6,07	25,4
29166	CA 539 + IP21 63 Tage	63	1,494	1,2606	6,05	25,8
29167	CA 539 + IP21 70 Tage	70	1,562	1,2608	5,96	27,1
29168	CA 539 + IP21 77 Tage	77	1,634	1,2617	6,06	28,4
29169	CA 539 + IP21 84 Tage	84	1,716	1,2611	5,97	24,7
29170	CA 539 + IP21 91 Tage	91	1,804	1,2610	5,99	27,4
29171	CA 539 + IP21 98 Tage	98	1,910	1,2615	5,94	24,9
29172	CA 539 + IP21 105 Tage	105	2,025	1,2614	5,90	25,2

**Tab. 6.12** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 2]

Labor-Nr.	[mol/kg H <sub>2</sub> O]								
	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO <sub>4</sub>	Cd	Pb	Zn
29158	1,589	1,171	0,1299	2,615	7,939	0,021	1,69·10 <sup>-03</sup>	1,86·10 <sup>-02</sup>	1,65·10 <sup>-03</sup>
29159	1,517	1,102	0,2360	2,422	7,819	0,011	1,98·10 <sup>-03</sup>	1,91·10 <sup>-02</sup>	2,92·10 <sup>-03</sup>
29160	1,551	1,133	0,2949	2,301	7,920	0,008	2,23·10 <sup>-03</sup>	1,96·10 <sup>-02</sup>	4,87·10 <sup>-03</sup>
29161	1,565	1,129	0,3263	2,278	7,898	0,008	2,27·10 <sup>-03</sup>	1,90·10 <sup>-02</sup>	6,20·10 <sup>-03</sup>
29162	1,552	1,125	0,3606	2,226	7,875	0,007	2,34·10 <sup>-03</sup>	1,88·10 <sup>-02</sup>	7,79·10 <sup>-03</sup>
29163	1,569	1,119	0,3869	2,201	7,949	0,006	2,35·10 <sup>-03</sup>	1,87·10 <sup>-02</sup>	8,23·10 <sup>-03</sup>
29164	1,543	1,138	0,3945	2,142	7,967	0,006	2,39·10 <sup>-03</sup>	1,88·10 <sup>-02</sup>	9,33·10 <sup>-03</sup>
29165	1,545	1,129	0,4121	2,125	7,974	0,007	2,45·10 <sup>-03</sup>	1,91·10 <sup>-02</sup>	1,00·10 <sup>-02</sup>
29166	2,233	1,157	0,4779	2,120	8,066	0,007	2,58·10 <sup>-03</sup>	2,00·10 <sup>-02</sup>	---
29167	2,229	1,163	0,4956	2,135	8,038	0,005	2,58·10 <sup>-03</sup>	1,99·10 <sup>-02</sup>	---
29168	2,187	1,171	0,5067	2,073	8,093	0,006	2,62·10 <sup>-03</sup>	1,99·10 <sup>-02</sup>	---
29169	1,526	1,132	0,4959	2,041	7,946	0,000	2,53·10 <sup>-03</sup>	2,03·10 <sup>-02</sup>	1,22·10 <sup>-02</sup>
29170	1,592	1,108	0,5146	2,026	7,702	0,004	2,49·10 <sup>-03</sup>	2,00·10 <sup>-02</sup>	1,23·10 <sup>-02</sup>
29171	1,494	1,150	0,4526	1,985	7,925	0,004	2,54·10 <sup>-03</sup>	2,03·10 <sup>-02</sup>	1,28·10 <sup>-02</sup>
29172	1,488	1,110	0,4523	1,963	7,923	0,003	2,54·10 <sup>-03</sup>	2,04·10 <sup>-02</sup>	1,34·10 <sup>-02</sup>

**Tab. 6.13** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 3]

Labor-Nr.	Todvolumen [g]	Probe [g]	Todvolumen [cm <sup>3</sup> ]	Probe [cm <sup>3</sup> ]	Σ Volumen [cm <sup>3</sup> ]	Feststoff [g]	Lösung [cm <sup>3</sup> ]	s / f [g/cm <sup>3</sup> ]
29158	4,5	5,3	3,6	4,2	7,8	350,1	236,1	1,5
29159	5,1	5,0	4,1	4,0	8,0	350,1	228,0	1,5
29160	5,1	5,0	4,0	4,0	8,0	350,1	220,0	1,6
29161	4,9	5,1	3,9	4,1	8,0	350,1	212,0	1,7
29162	4,7	5,8	3,7	4,6	8,3	350,1	203,7	1,7
29163	5,3	5,0	4,2	3,9	8,1	350,1	195,5	1,8
29164	5,1	4,9	4,1	3,9	8,0	350,1	187,6	1,9
29165	5,0	5,2	4,0	4,1	8,1	350,1	179,5	2,0
29166	5,3	4,8	4,2	3,8	8,0	350,1	171,4	2,0
29167	4,9	5,0	3,9	4,0	7,9	350,1	163,5	2,1
29168	4,9	5,3	3,9	4,2	8,1	350,1	155,4	2,3
29169	5,2	4,7	4,1	3,8	7,8	350,1	147,6	2,4
29170	5,6	5,1	4,5	4,1	8,5	350,1	139,0	2,5
29171	5,2	5,2	4,1	4,1	8,3	350,1	130,8	2,7
29172	5,3	5,0	4,2	3,9	8,1	350,1	122,6	2,9

**Tab. 6.14** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 4]

Labor-Nr.	Austrag Cd [mg/kg]	Σ Austrag Cd [mg/kg]	c(s) / c(f) für Cd [mg/kg]/[mg/kg]
29158	3,71	3,71	0,71
29159	4,49	8,21	0,58
29160	5,04	13,24	0,50
29161	5,11	18,35	0,46
29162	5,48	23,84	0,42
29163	5,38	29,22	0,40
29164	5,39	34,60	0,36
29165	5,58	40,18	0,33
29166	5,75	45,93	0,29
29167	5,66	51,59	0,27
29168	5,92	57,51	0,24
29169	5,60	63,11	0,22
29170	6,02	69,14	0,20
29171	5,96	75,10	0,17
29172	5,87	80,97	0,14

**Tab. 6.15** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 5]

Labor-Nr.	Austrag Pb [mg/kg]	$\Sigma$ Austrag Pb [mg/kg]	c(s) / c(f) für Pb [mg/kg]/[mg/kg]
29158	75,17	75,17	2,9
29159	80,14	155,31	2,8
29160	81,55	236,86	2,8
29161	79,00	315,86	2,8
29162	81,43	397,29	2,8
29163	78,83	476,12	2,8
29164	77,98	554,11	2,8
29165	80,44	634,55	2,7
29166	81,93	716,48	2,6
29167	80,21	796,69	2,5
29168	82,62	879,31	2,5
29169	82,77	962,08	2,4
29170	89,29	1051,38	2,4
29171	87,79	1139,16	2,4
29172	86,97	1226,13	2,3

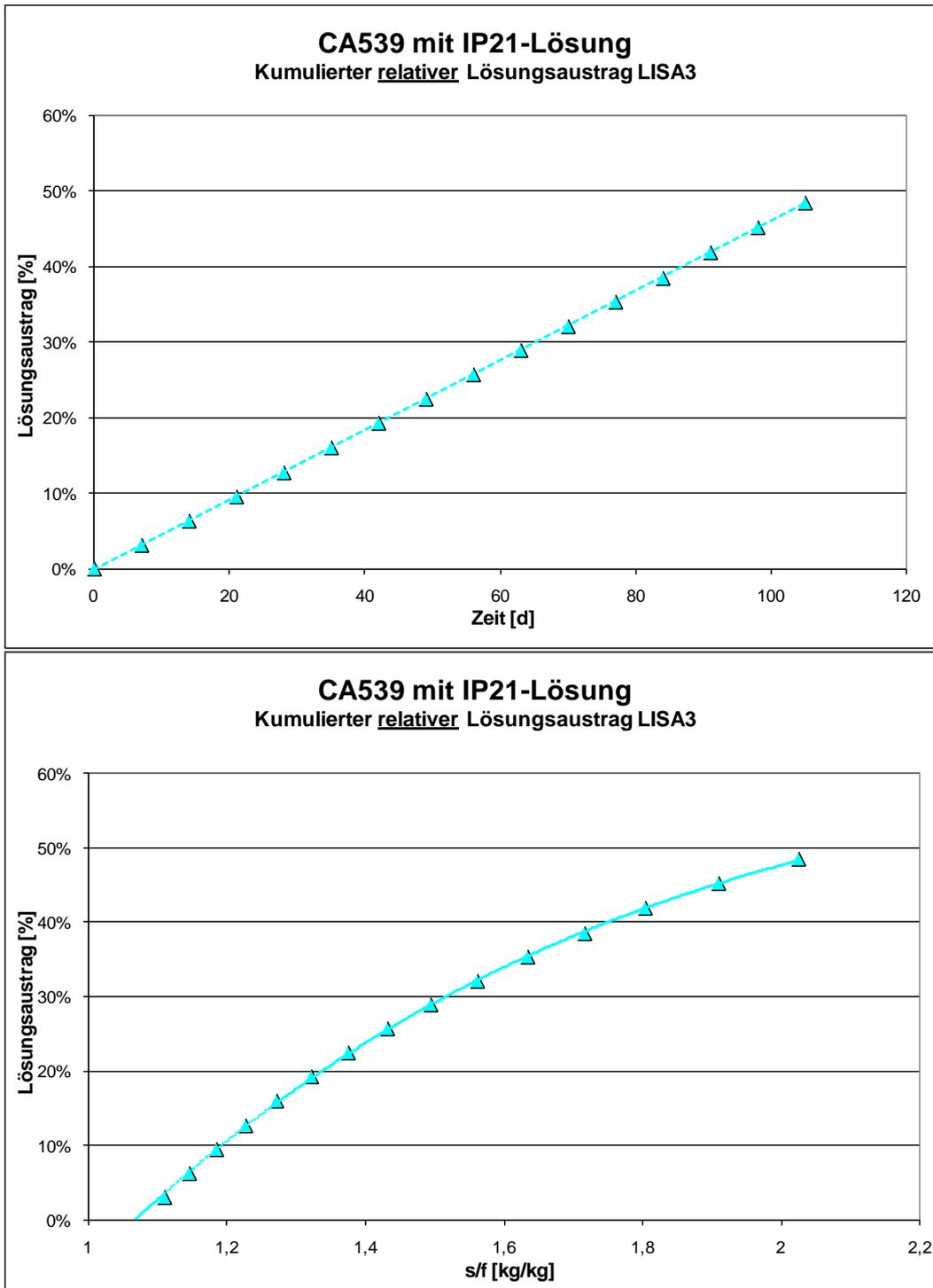
**Tab. 6.16** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 6]

Labor-Nr.	Austrag Zn [mg/kg]	$\Sigma$ Austrag Zn [mg/kg]	c(s) / c(f) für Zn [mg/kg]/[mg/kg]
29158	2,1	2,1	438,7
29159	3,9	6,0	248,1
29160	6,4	12,4	148,7
29161	8,1	20,5	116,7
29162	10,6	31,1	93,0
29163	11,0	42,1	88,0
29164	12,2	54,3	77,7
29165	13,3	67,6	72,1
29166	---	82,2	---
29167	---	96,9	---
29168	---	114,3	---
29169	15,8	130,1	59,1
29170	17,3	147,4	58,7
29171	17,5	164,9	56,3
29172	18,1	182,9	53,8

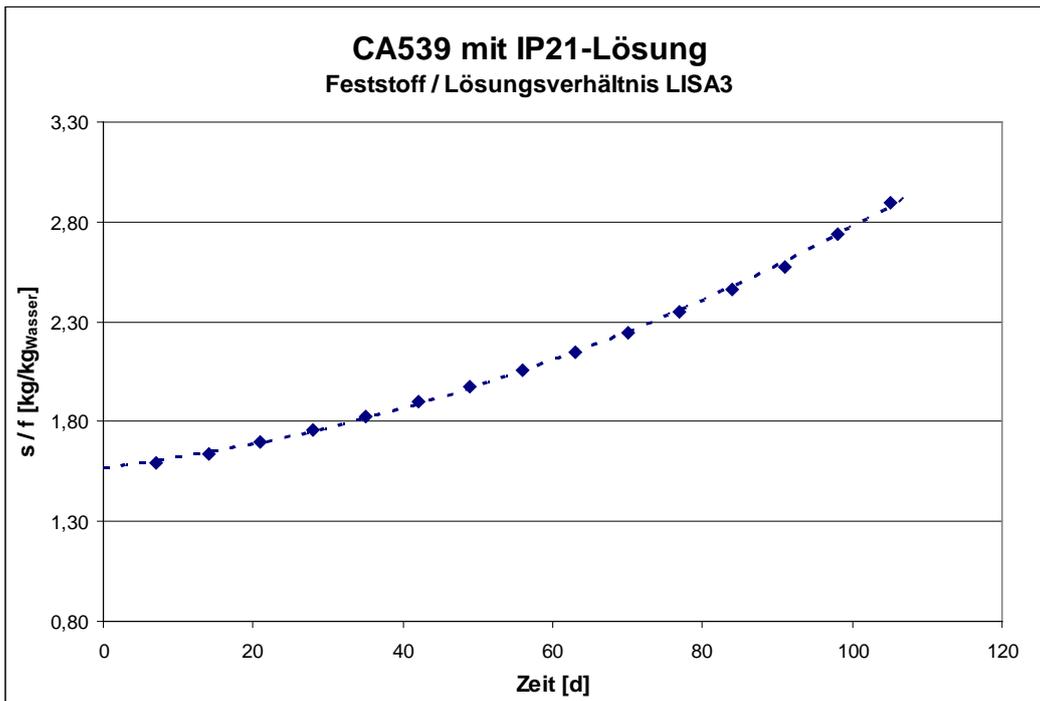
Abb. 6.28 zeigt den Lösungsaustrag infolge der Probennahme und das sich dadurch verändernde Feststoff-Lösungs-Verhältnis ( $s/f$ ). Der Lösungsaustrag wurde in % des ursprünglich eingesetzten Lösungsvolumens dargestellt. Der Versuch musste beendet werden, als keine Lösung mehr ausgepresst werden konnte. Zu diesem Zeitpunkt waren von der eingesetzten Lösungsmasse gut 48 % für die Probennahme verbraucht. Es ließ sich keine weitere Lösung auspressen, weil durch die Reaktion des Abfalls mit der Lösung der Abfall ausgehärtet war. Das in Kap. 6.1.1 zu Abb. 6.1 ausgeführte gilt hier ebenso.

Abb. 6.29 zeigt die Entwicklung des  $s/f$ -Verhältnisses in  $\text{kg/kg H}_2\text{O}$  in Lösung über die Zeit, das sich durch die sukzessiven Probennahmen ständig vergrößerte. Das  $s/f$ -Verhältnis in  $\text{kg/kg H}_2\text{O}$  in Lösung entspricht dem  $z_i$  in der Modellierung für den Fall eines vollständigen Gleichgewichts und eines konstanten Wassergehalts in der Lösung. Davon kann jedoch in den Experimenten nicht ausgegangen werden.

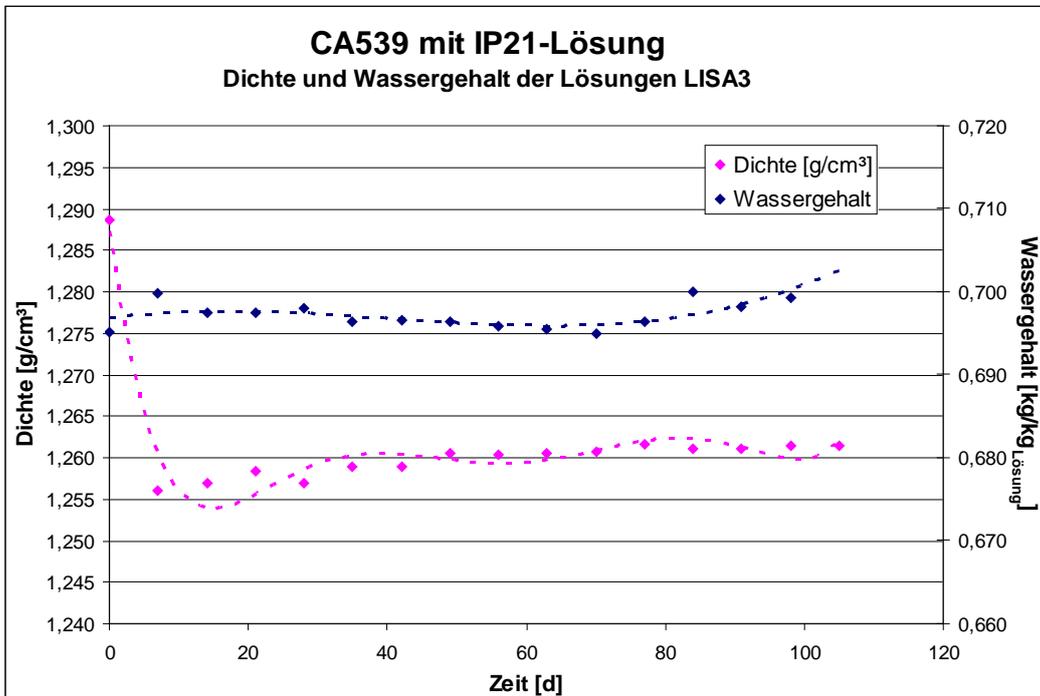
Abb. 6.30 zeigt die Entwicklung der Dichte der Lösung und der Wassergehalte in Lösung mit fortschreitender Reaktionszeit. In Abb. 6.31 sind die Hauptelementgehalte und in Abb. 6.32 die pH-Werte in Lösung dargestellt, Abb. 6.33 zeigt die Schwermetallgehalte Pb, Zn und Cd in Lösung und Abb. 6.34 den kumulierten Austrag von Schwermetallen aus dem Abfall. Die Auslaugbarkeit von Schwermetallen in IP21-Lösung ist für jedes Schwermetall anders, Abb. 6.35 verdeutlicht diese Unterschiede.



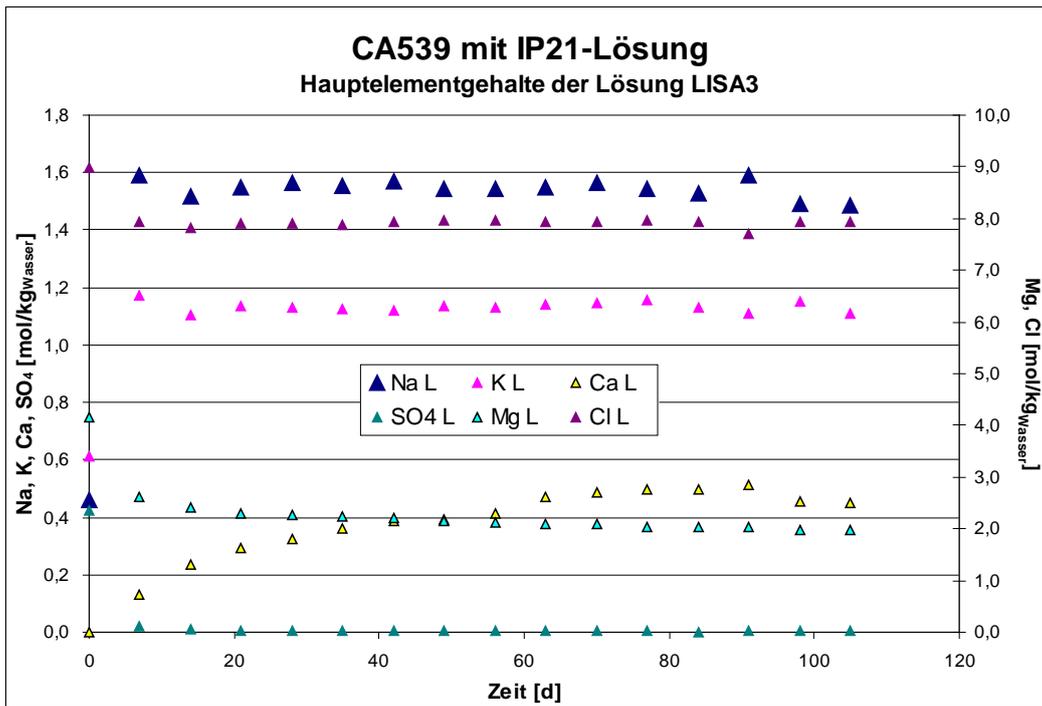
**Abb. 6.28** Kumulierter relativer Lösungsaustrag aus dem LISA-Versuch infolge wiederholter Probennahme;  
 Oben: Darstellung über die Zeit,  
 Unten: Darstellung des sich verändernden Feststoff-Lösungsverhältnisses



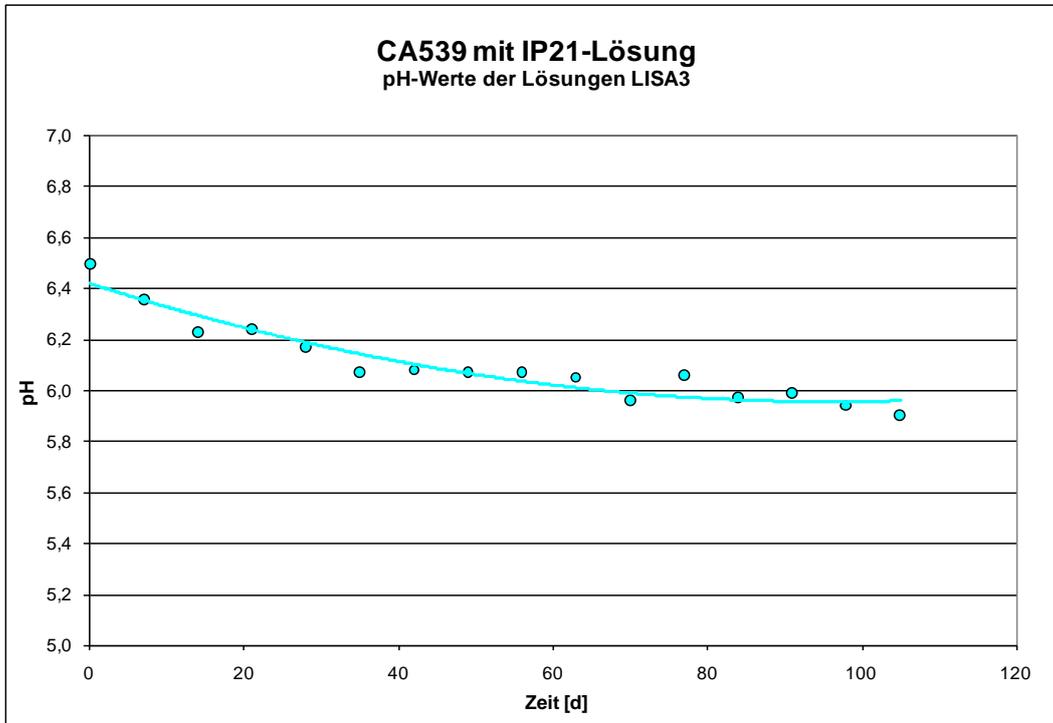
**Abb. 6.29** Zeitliche Entwicklung der Feststoff-Lösungsverhältnisse im Lisa-Versuch „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“



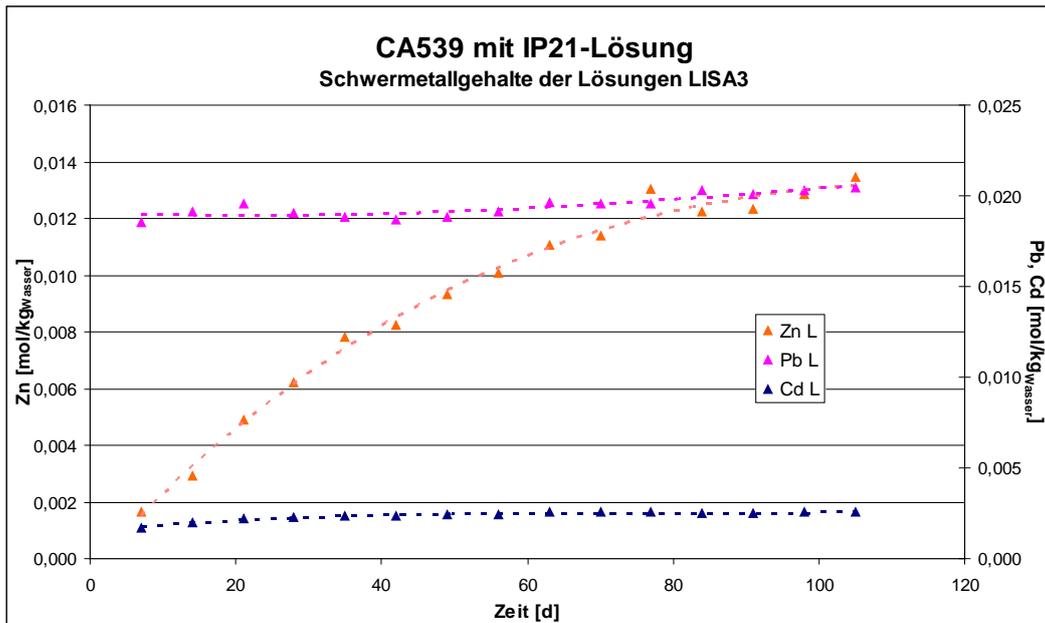
**Abb. 6.30** Entwicklung der Lösungsdichte und der Wassergehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ mit fortschreitender Reaktionszeit und Probenahme



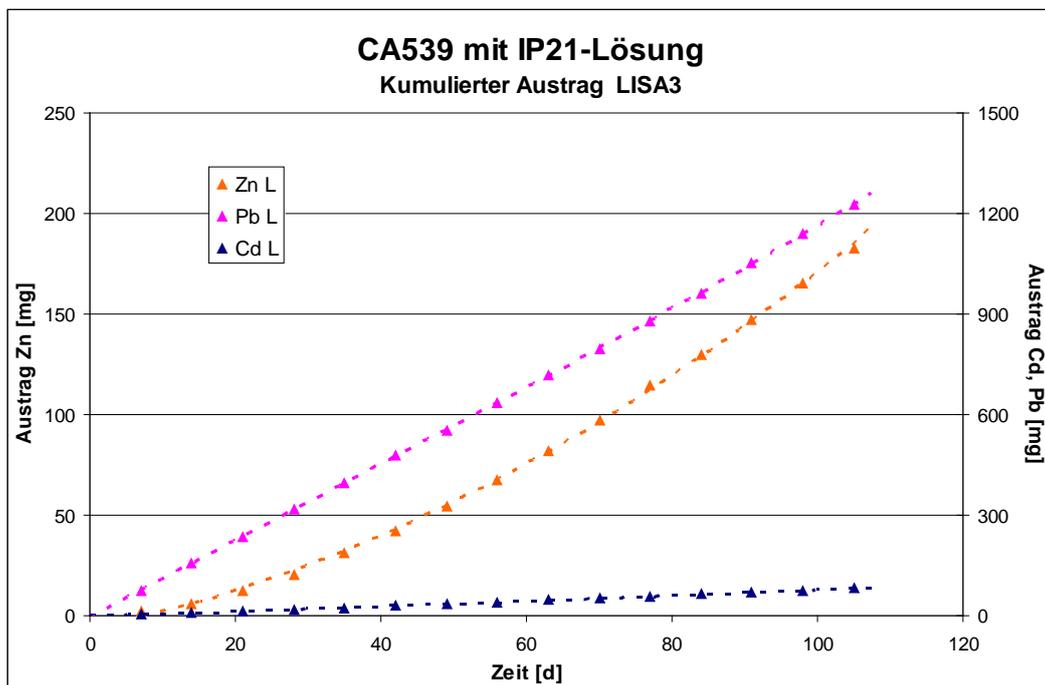
**Abb. 6.31** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“



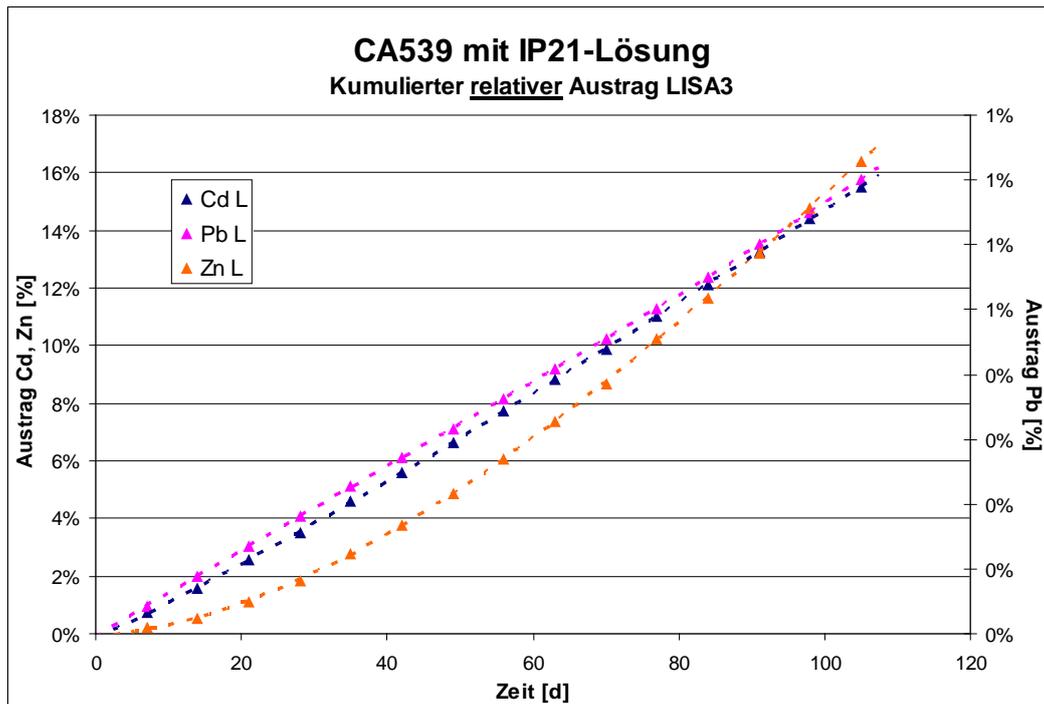
**Abb. 6.32** Zeitliche Entwicklung des pH-Wertes in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“



**Abb. 6.33** Zeitliche Entwicklung der Schwermetallgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“



**Abb. 6.34** Zeitliche Entwicklung des Kumulierten Austrags von Schwermetallen aus dem Abfall in die Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“



**Abb. 6.35** Zeitliche Entwicklung der elementspezifischen Auslaugbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd im Lisa-Versuch „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“

### 6.2.2 CA539 - Batch-Versuche

Die Auslaugreaktion des Abfalls CA539 mit IP21-Lösung wurde zum Vergleich mit den Ergebnissen der Lisa-Versuche parallel in Batch-Versuchen mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen durchgeführt (Tab. 6.17 und Tab. 6.18) und die Lösungszusammensetzungen nach 7, 21, 28, 35, 49, 56, 63, 77 und 84 Tagen (Abb. 6.36 bis Abb. 6.42) bei den untersuchten s/f von 0,227, 0,370, 0,556 und 1,112 analysiert. Besonders aus Abb. 6.42 wird deutlich, dass bei den niedrigen s/f-Verhältnissen relativ schnell eine weitestgehende Auslaugung der Schwermetalle erreicht wird, während beim größten Verhältnis von 1,112 das Maximum noch nicht erreicht wurde. Da jeder Batch-Versuch doppelt ausgeführt wurde, ist sichergestellt, dass diese Aussagen belastbar sind. Mit der Modellierung verglichen werden können im Grunde nur die experimentellen Ergebnisse, die die maximale Auslaugbarkeit erreicht haben.

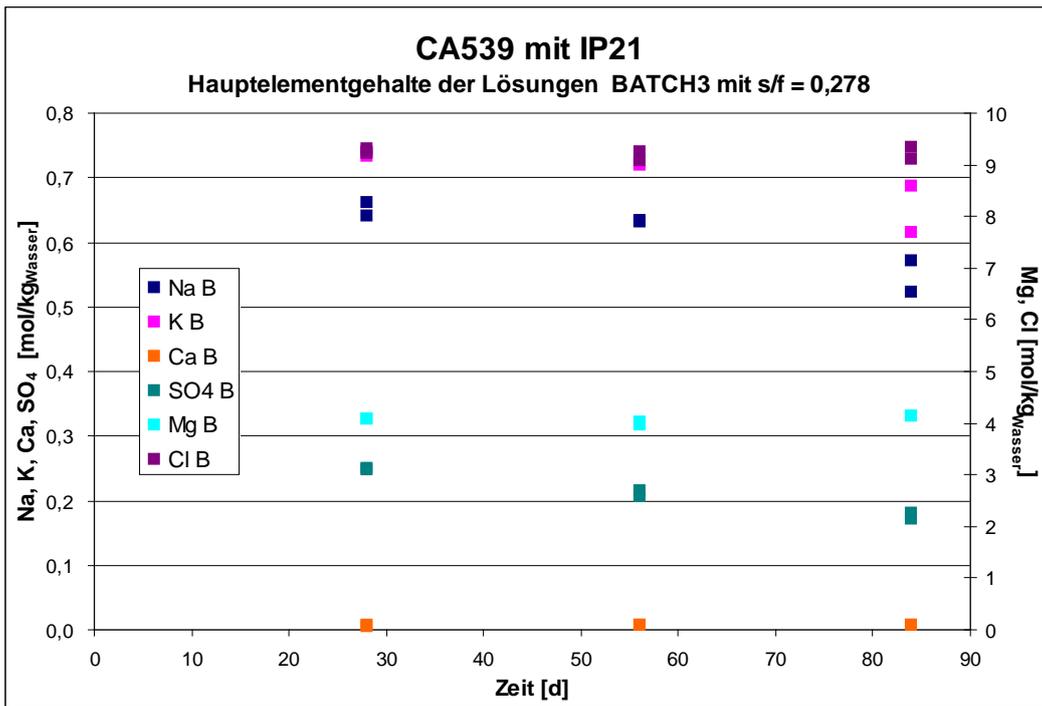
**Tab. 6.17** Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 1]

Labor-Nr.	Probenbezeichnung	Zeit [d]	s / f [kg/kg]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	pH-B	Temp. [°C]
29151	CA 539 + IP21 7 Tage	7	1,116	1,26	6,46	25,10
29152	CA 539 + IP21 21 Tage	21	1,116	1,26	6,03	26,90
29153	CA 539 + IP21 35 Tage	35	1,101	1,26	5,95	24,50
29154	CA 539 + IP21 49 Tage	49	1,116	1,28	5,86	29,20
29155	CA 539 + IP21 63 Tage	63	1,106	1,26	5,72	25,30
29156	CA 539 + IP21 77 Tage	77	1,116	1,24	5,67	28,60
30374.01	CA 539 + IP21 28 Tage	28	0,556	1,26	---	---
30374.02	CA 539 + IP21 28 Tage	28	0,556	1,26	---	---
30374.03	CA 539 + IP21 56 Tage	56	0,556	1,26	---	---
30374.04	CA 539 + IP21 56 Tage	56	0,556	1,26	---	---
30374.05	CA 539 + IP21 84 Tage	84	0,556	1,26	---	---
30374.06	CA 539 + IP21 84 Tage	84	0,556	1,26	---	---
30375.01	CA 539 + IP21 28 Tage	28	0,370	1,26	---	---
30375.02	CA 539 + IP21 28 Tage	28	0,370	1,26	---	---
30375.03	CA 539 + IP21 56 Tage	56	0,370	1,26	---	---
30375.04	CA 539 + IP21 56 Tage	56	0,370	1,26	---	---
30375.05	CA 539 + IP21 84 Tage	84	0,370	1,26	---	---
30375.06	CA 539 + IP21 84 Tage	84	0,370	1,26	---	---
30376.01	CA 539 + IP21 28 Tage	28	0,278	1,26	---	---
30376.02	CA 539 + IP21 28 Tage	28	0,278	1,26	---	---
30376.03	CA 539 + IP21 56 Tage	56	0,278	1,26	---	---
30376.04	CA 539 + IP21 56 Tage	56	0,278	1,26	---	---
30376.05	CA 539 + IP21 84 Tage	84	0,278	1,26	---	---
30376.06	CA 539 + IP21 84 Tage	84	0,278	1,26	---	---

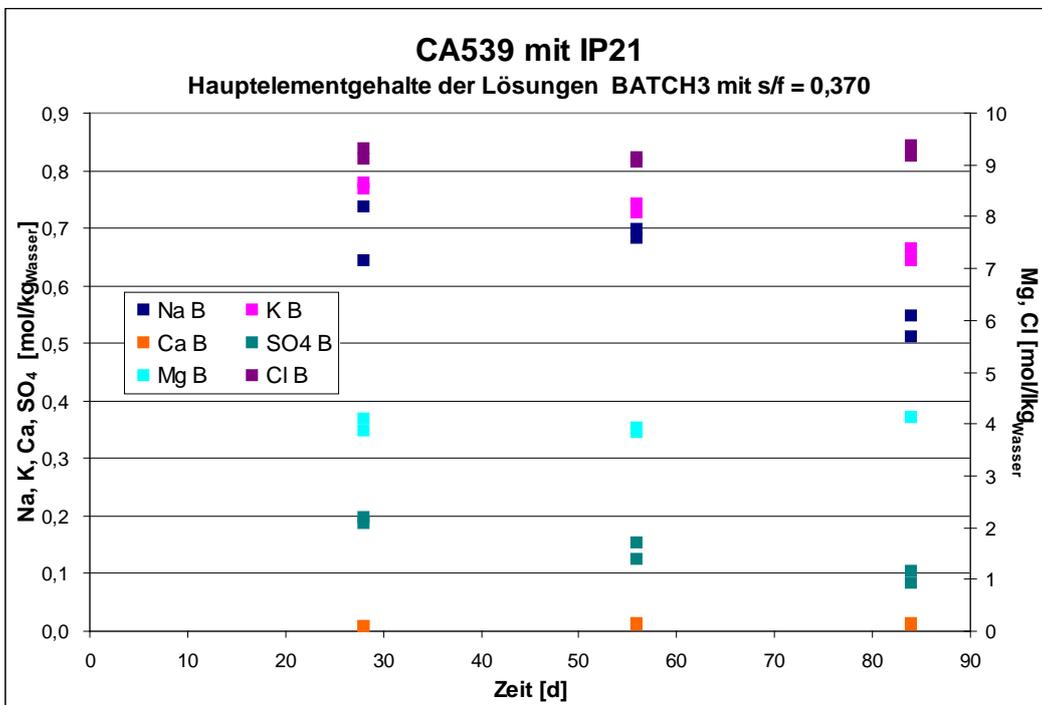
--- = nicht gemessen

**Tab. 6.18** Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 2]

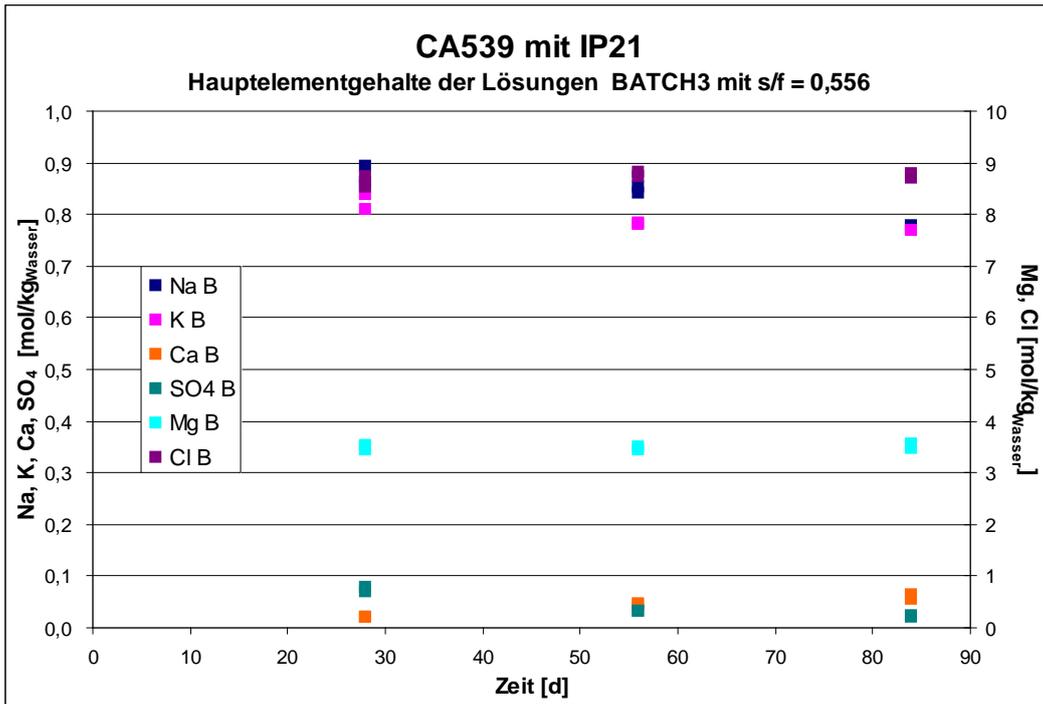
Labor-Nr.	[mol/kg H <sub>2</sub> O]						Cd	Pb	Zn
	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO <sub>4</sub>			
29151	1,410	1,075	0,1502	2,627	8,028	0,015	1,67·10 <sup>-03</sup>	1,8·10 <sup>-02</sup>	1,60·10 <sup>-03</sup>
29152	1,308	1,061	0,3110	2,601	8,167	0,008	2,22·10 <sup>-03</sup>	2,07·10 <sup>-02</sup>	5,58·10 <sup>-03</sup>
29153	1,214	1,050	0,3631	2,826	8,403	0,007	2,41·10 <sup>-03</sup>	2,30·10 <sup>-02</sup>	1,10·10 <sup>-02</sup>
29154	1,124	1,060	0,4541	2,806	8,537	0,006	3,22·10 <sup>-03</sup>	3,15·10 <sup>-02</sup>	1,87·10 <sup>-02</sup>
29155	0,803	0,881	0,5923	3,049	8,934	0,003	2,64·10 <sup>-03</sup>	2,51·10 <sup>-02</sup>	2,14·10 <sup>-02</sup>
29156	0,875	0,949	0,5830	2,998	9,145	0,005	3,19·10 <sup>-03</sup>	2,73·10 <sup>-02</sup>	2,58·10 <sup>-02</sup>
30374.01	0,892	0,837	0,0201	3,537	8,729	0,077	9,71·10 <sup>-04</sup>	1,12·10 <sup>-02</sup>	5,36·10 <sup>-03</sup>
30374.02	0,862	0,809	0,0206	3,426	8,521	0,070	1,01·10 <sup>-03</sup>	9,95·10 <sup>-03</sup>	4,37·10 <sup>-03</sup>
30374.03	0,852	0,784	0,0465	3,439	8,730	0,030	1,20·10 <sup>-03</sup>	1,18·10 <sup>-02</sup>	7,77·10 <sup>-03</sup>
30374.04	0,842	0,780	0,0444	3,487	8,827	0,032	1,15·10 <sup>-03</sup>	1,20·10 <sup>-02</sup>	7,75·10 <sup>-03</sup>
30374.05	0,777	0,770	0,0545	3,474	8,698	0,023	1,10·10 <sup>-03</sup>	1,15·10 <sup>-02</sup>	8,95·10 <sup>-03</sup>
30374.06	0,777	0,770	0,0643	3,550	8,782	0,020	1,12·10 <sup>-03</sup>	1,20·10 <sup>-02</sup>	9,34·10 <sup>-03</sup>
30375.01	0,737	0,778	0,0080	3,872	9,117	0,186	6,96·10 <sup>-04</sup>	8,65·10 <sup>-03</sup>	4,38·10 <sup>-03</sup>
30375.02	0,644	0,767	0,0073	4,099	9,317	0,198	5,24·10 <sup>-04</sup>	8,91·10 <sup>-03</sup>	4,93·10 <sup>-03</sup>
30375.03	0,698	0,742	0,0117	3,833	9,044	0,123	8,06·10 <sup>-04</sup>	8,59·10 <sup>-03</sup>	6,46·10 <sup>-03</sup>
30375.04	0,683	0,727	0,0092	3,924	9,148	0,154	7,66·10 <sup>-04</sup>	8,68·10 <sup>-03</sup>	6,20·10 <sup>-03</sup>
30375.05	0,547	0,664	0,0102	4,128	9,370	0,104	7,27·10 <sup>-04</sup>	9,72·10 <sup>-03</sup>	8,46·10 <sup>-03</sup>
30375.06	0,511	0,642	0,0119	4,132	9,155	0,083	7,87·10 <sup>-04</sup>	9,90·10 <sup>-03</sup>	9,16·10 <sup>-03</sup>
30376.01	0,640	0,734	0,0057	4,085	9,304	0,248	5,46·10 <sup>-04</sup>	7,07·10 <sup>-03</sup>	4,47·10 <sup>-03</sup>
30376.02	0,661	0,739	0,0058	4,076	9,209	0,250	5,77·10 <sup>-04</sup>	7,22·10 <sup>-03</sup>	4,29·10 <sup>-03</sup>
30376.03	0,632	0,721	0,0065	3,971	9,069	0,206	6,04·10 <sup>-04</sup>	7,08·10 <sup>-03</sup>	5,55·10 <sup>-03</sup>
30376.04	0,632	0,719	0,0064	4,023	9,240	0,215	6,07·10 <sup>-04</sup>	7,27·10 <sup>-03</sup>	5,77·10 <sup>-03</sup>
30376.05	0,522	0,614	0,0058	4,146	9,103	0,180	5,76·10 <sup>-04</sup>	7,54·10 <sup>-03</sup>	7,36·10 <sup>-03</sup>
30376.06	0,571	0,687	0,0079	4,124	9,339	0,172	5,96·10 <sup>-04</sup>	7,35·10 <sup>-03</sup>	7,19·10 <sup>-03</sup>



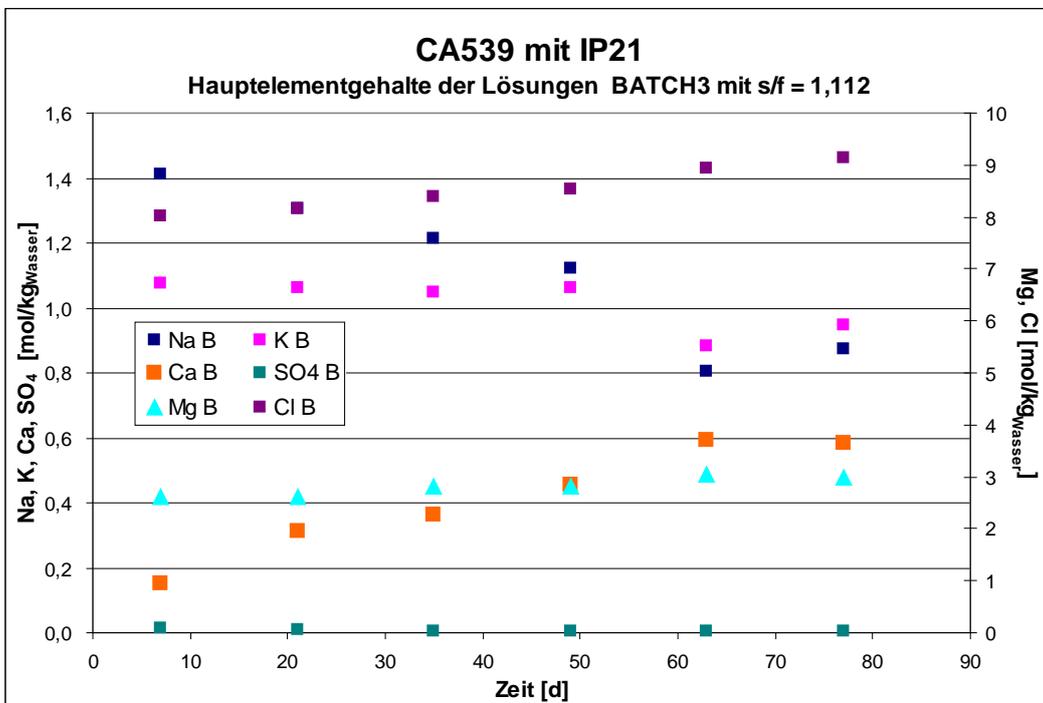
**Abb. 6.36** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,278



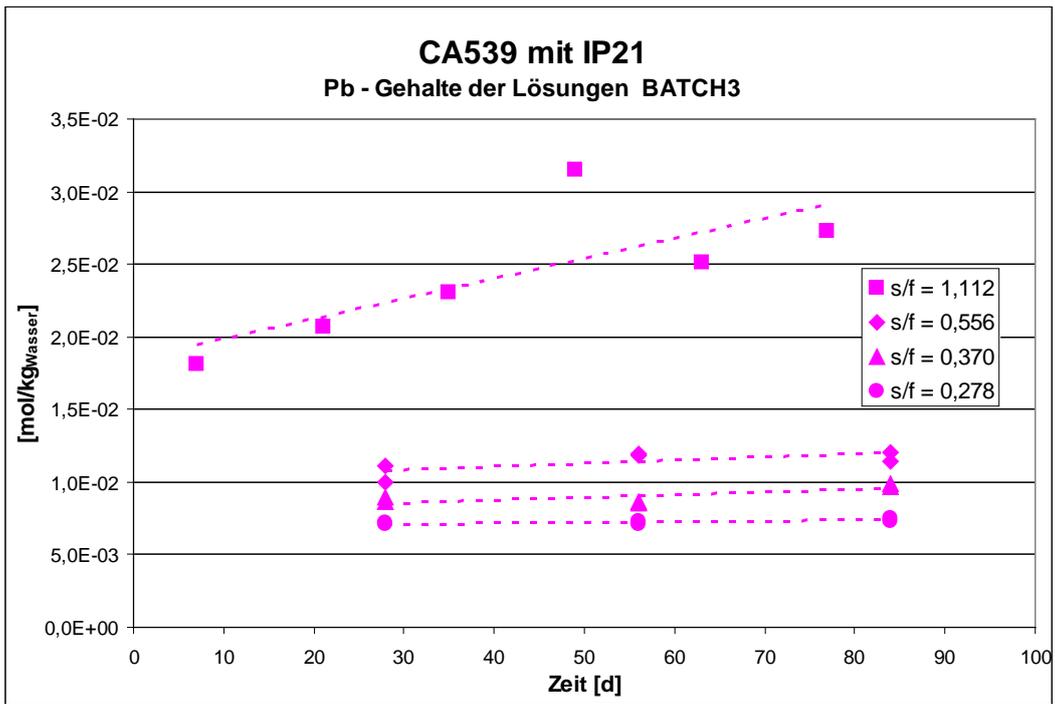
**Abb. 6.37** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,370



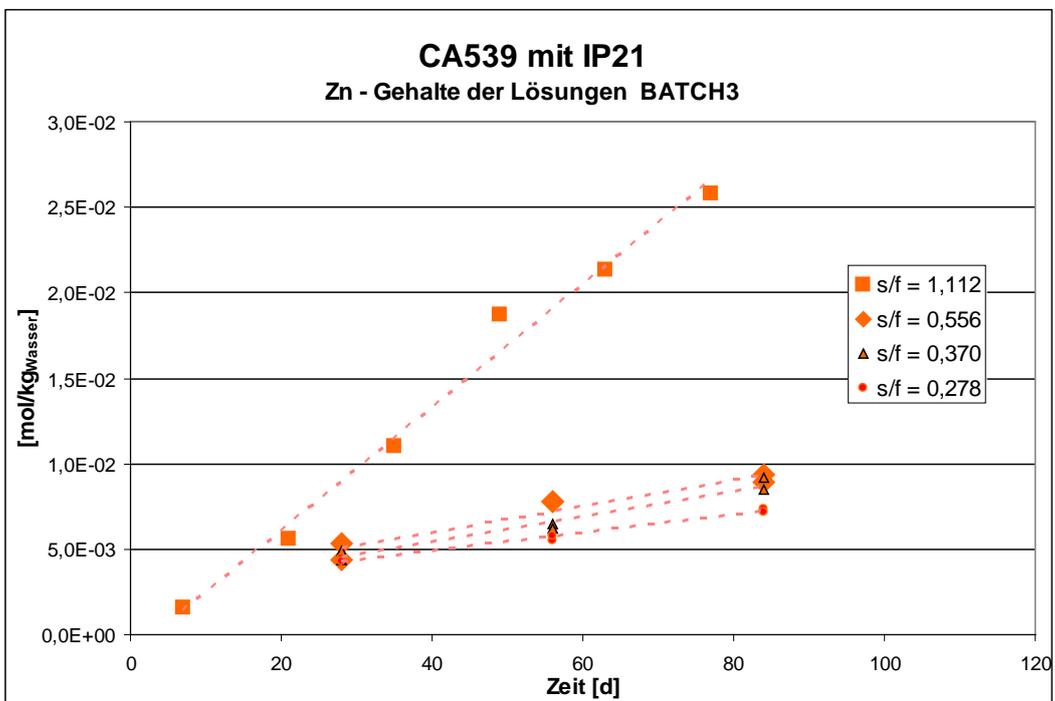
**Abb. 6.38** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,556



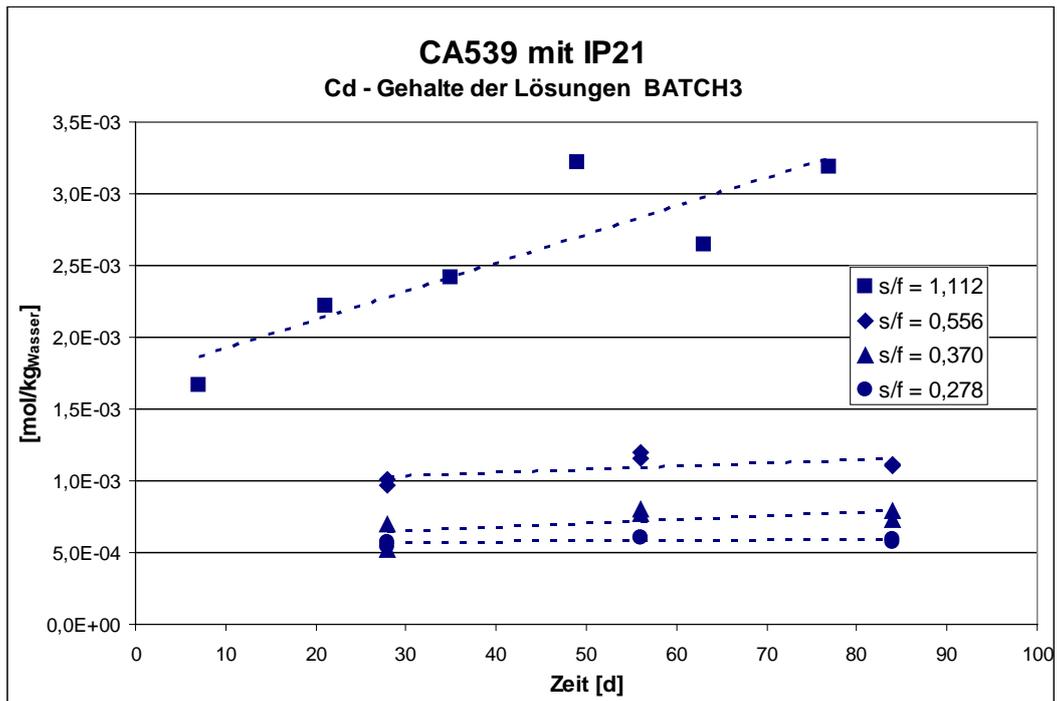
**Abb. 6.39** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 1,112



**Abb. 6.40** Zeitliche Entwicklung von Pb in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,278, 0,370, 0,556 und 1,112



**Abb. 6.41** Zeitliche Entwicklung von Zn in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,278, 0,370, 0,556 und 1,112



**Abb. 6.42** Zeitliche Entwicklung von Cd in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,278, 0,370, 0,556 und 1,112

### 6.2.3 CA539 - Vergleich der Ergebnisse aus LISA- und Batch-Versuchen

Abb. 6.43 zeigt, dass für die meisten Hauptelemente eine recht gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen des LISA-Versuchs und den Ergebnissen des Batch-Versuchs mit vergleichbarem s/f besteht. Das gilt hier auch für Ca und SO<sub>4</sub>. In beiden Versuchen sind die Sulfat-Gehalte bereits bei der ersten Probennahme sehr niedrig, nahe an Null. Das Sulfat, das (hauptsächlich) aus der IP21-Lösung stammt, wird sehr schnell als Gips ausgeschieden und führt selbst bei den Batch-Versuchen im Überkopfschüttler nach wenigen Tagen zu einem Gelieren bzw. Zementieren der Proben.

Das ist wohl auch hier der Grund, weshalb sich im LISA-Versuch die Lösungszusammensetzung über die Zeit wenig verändert, wogegen im Batch-Versuch die gemessenen Schwermetallgehalte stark ansteigen und am Ende der Versuche ein Ende der Auslaugung noch nicht erreicht ist (Abb. 6.44).

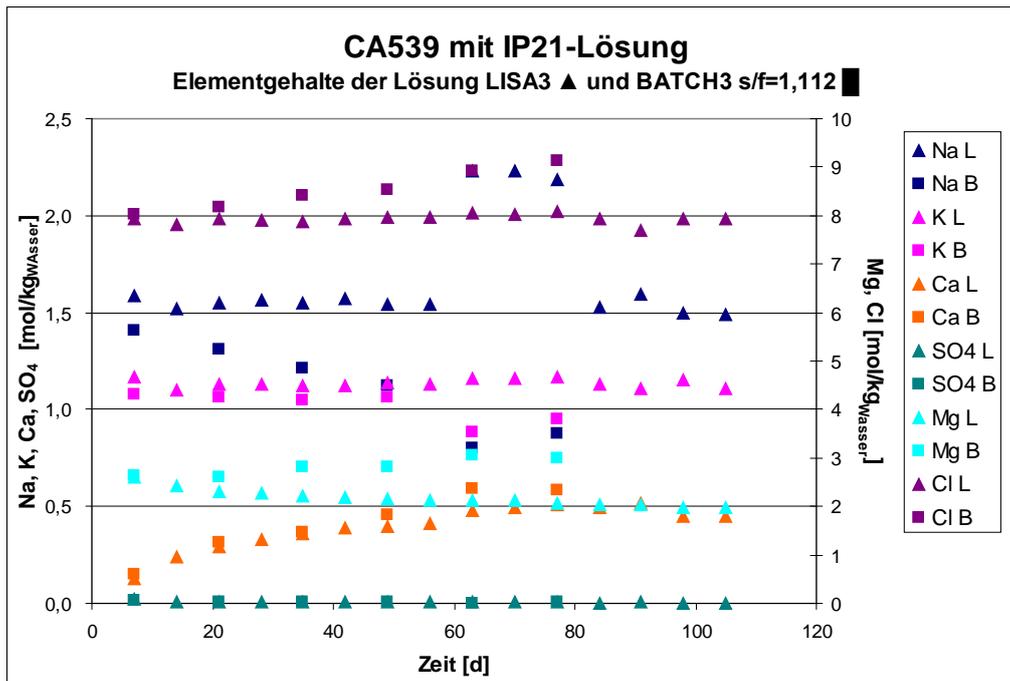


Abb. 6.43 Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Hauptelemente in Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 1,112

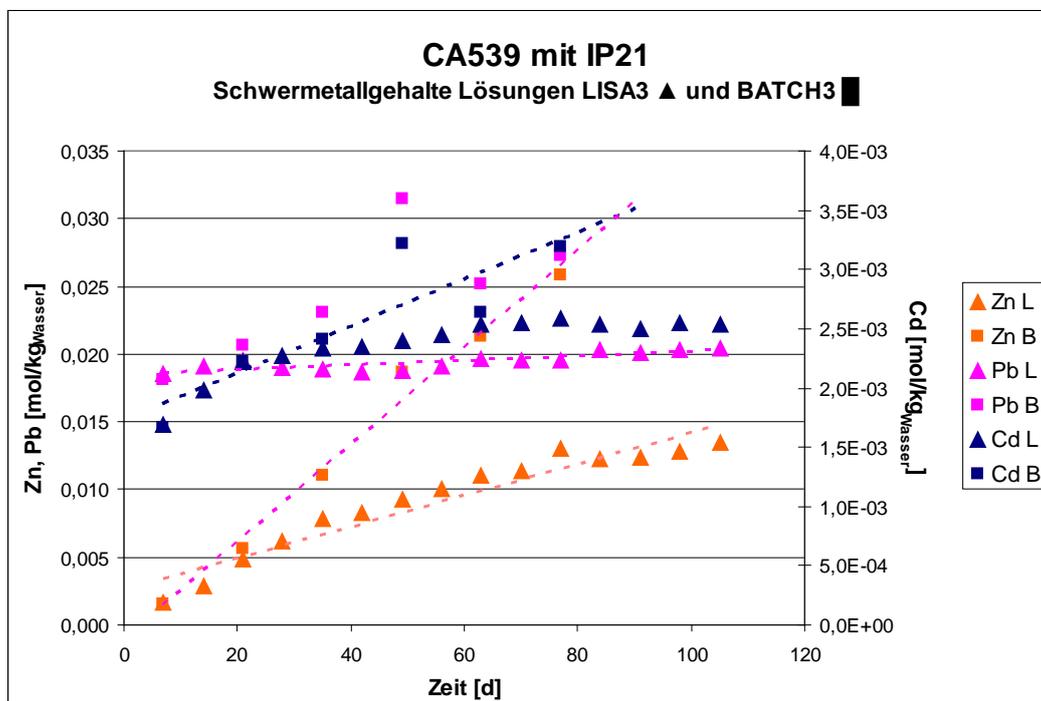


Abb. 6.44 Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 1,112

## 6.2.4 CA539 - Geochemische Modellierung und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

In Analogie zu Kap. 6.1.4 wird auch für den Filterstaub CA539 eine vermutete Mineralzusammensetzung berechnet, die die Elektroneutralität erfüllt. Wegen anderer erkannter Festphasen ist die Ausgangslage geringfügig anders. Das Ergebnis zeigt Tab. 6.19.

**Tab. 6.19** Umrechnung der Abfallzusammensetzung des Filterstaubs CA539 in hypothetische (vermutete) Mineralanteile

		<b>CA 539 - Filterstaub konditioniert</b>	
Rest Ca als Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca	2,123666	Ca(OH) <sub>2</sub>
Rest C als <b>Calzit</b>	C	0,120592	<b>Ca(CO<sub>3</sub>)</b>
Rest Cl <sup>-</sup> als <b>Sylvin</b>	K	0,539174	<b>KCl</b>
Rest K als KOH	K	0,968181	KOH
Alles Mg als Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg	0,708290	Mg(OH) <sub>2</sub>
alles SO <sub>4</sub> als <b>Anhydrit</b>	Alles S als SO <sub>4</sub>	1,188424	<b>CaSO<sub>4</sub></b>
Cl <sup>-</sup> abzügl. CdCl <sub>2</sub> als <b>Halit</b>	Cl	1,913975	<b>NaCl</b>
Alles als Al(OH) <sub>3</sub>	Al	0,339528	Al(OH) <sub>3</sub> _Gibbsite
Alles als <b>Quarz</b>	Si	2,011857	<b>Quartz_SiO<sub>2</sub></b>
Auerbachs Salz	Pb	0,018798	NaPb <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH)
Alles als ZnO	Zn	0,383988	ZnO-aktiv
Alles als CdCl <sub>2</sub>	Cd	0,004644	<b>CdCl<sub>2</sub></b>
Alles als Fe(OH) <sub>2</sub>	Fe	0,319140	Fe(OH) <sub>2</sub>
	[eq <sup>-</sup> ]	-8,307756	(OH) <sup>-</sup>
	[eq <sup>-</sup> ]	-19,271924	O <sup>2-</sup> incl. Sulfat, Carb.
		<b>0,000000</b>	Ladungsausgleich

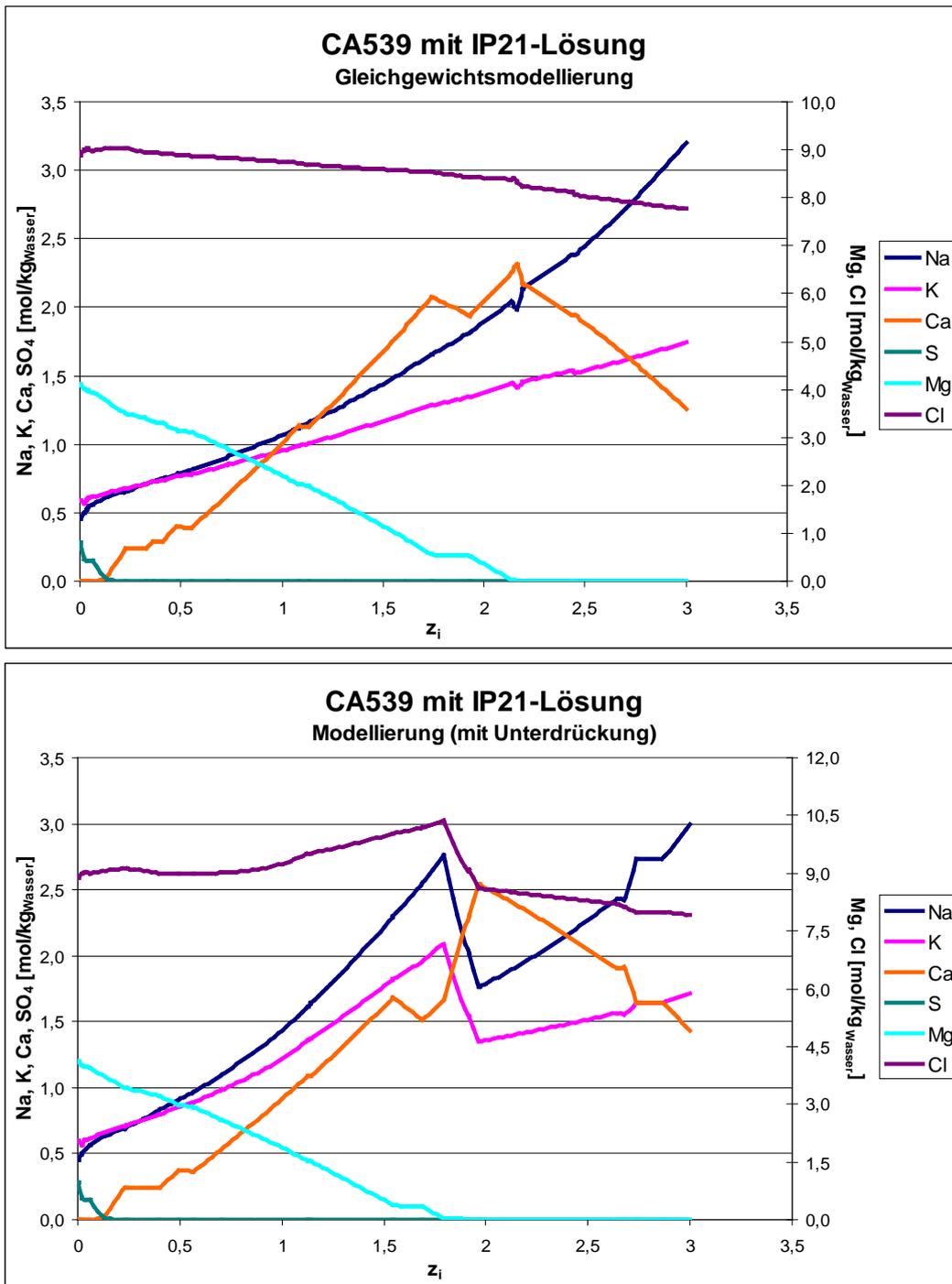
Durch Fettdruck hervorgehobene Phasen wurden mit RDA nachgewiesen.

Die anschließende Modellierung und Auswertung geschieht ebenfalls wie bereits in Kap. 6.1.4 beschrieben.

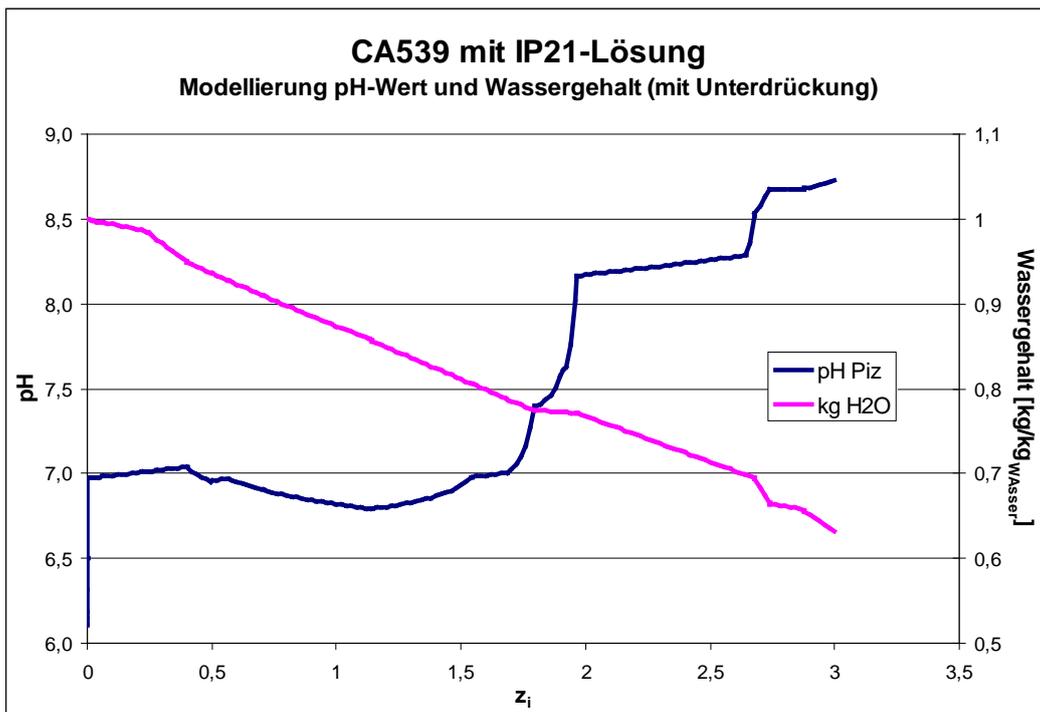
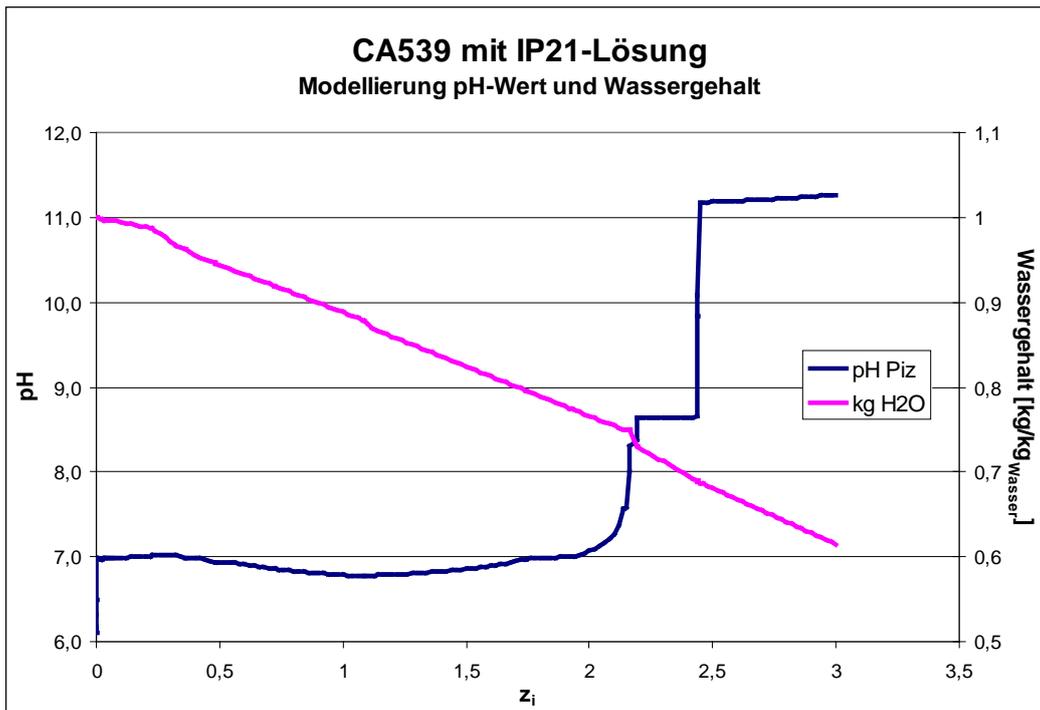
Abb. 6.45 bis Abb. 6.47 zeigen im oberen Teil die Gleichgewichtsmodellierung und im unteren Teil die Modellierung mit Unterdrückung einiger Mineralphasen.

### 6.2.4.1 Vergleich der experimentellen Ergebnisse des LISA-Versuchs mit der geochemischen Modellierung

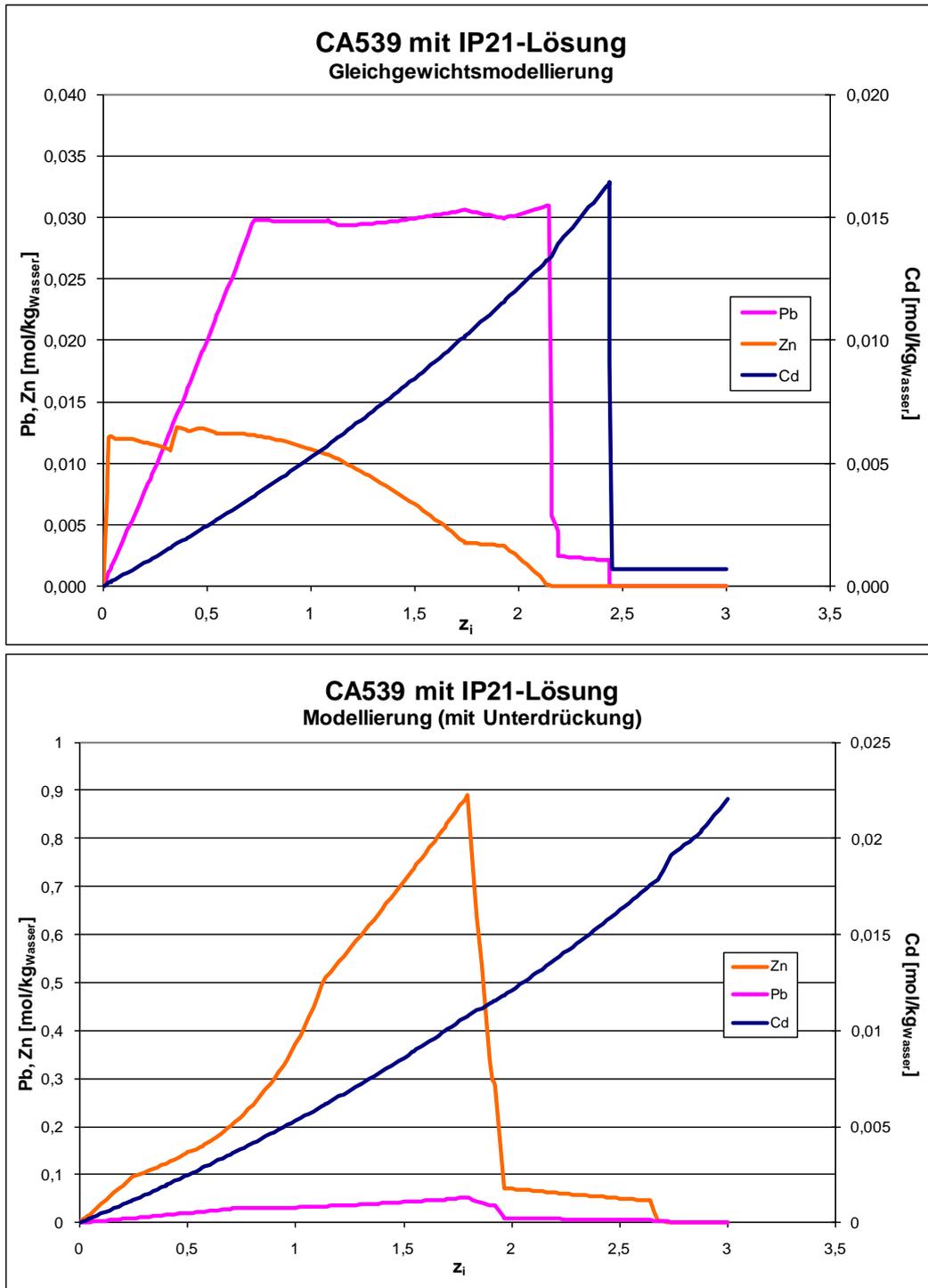
Wie schon bei CA528 gelingt auch hier eine Anpassung für die Hauptelemente noch einigermaßen, für die Schwermetallgehalte aber ebenso wenig, da wieder nach wenigen Proben die Werte sich kaum noch ändern (Abb. 6.48 bis Abb. 6.51).



**Abb. 6.45** Entwicklung der Hauptelemente in Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA539 mit IP21 im  $z_i$ -Intervall 0 bis 3 entsprechend 0 bis 3 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung  
 Oben: Gleichgewichtsmodellierung  
 Unten: Unterdrückung der Phasen Sphalerit, Simonkolleit, Willemit,  $K_2ZnCl_4$ ,  $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ ,  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ , Namuwit



**Abb. 6.46** Entwicklung des pH-Wertes und des Wassergehaltes der Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA539 mit IP21-Lösung im  $z_i$ -Intervall 0 bis 3 entsprechend 0 bis 3 kg Abfall pro Liter Wasser in der Ausgangslösung  
 Oben: Gleichgewichtsmodellierung  
 Unten: Unterdrückung der Phasen Sphalerit, Simonkolleit, Willemit,  $K_2ZnCl_4$ ,  $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ ,  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ , Namuwit



**Abb. 6.47** Entwicklung Pb, Zn und Cd in Lösung bei der Modellierung (oben) der Reaktion des Abfalls CA539 mit IP21 im  $z_i$ -Intervall 0 bis 3 entsprechend 0 bis 3 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung

Oben: Gleichgewichtsmodellierung

Unten: Unterdrückung der Phasen Sphalerit, Simonkolleit, Willemit,

$K_2ZnCl_4$ ,  $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ ,  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ , Namuwit

(ACHTUNG! Die untere Skala für Pb, Zn zeigt das Zwanzigfache an!)

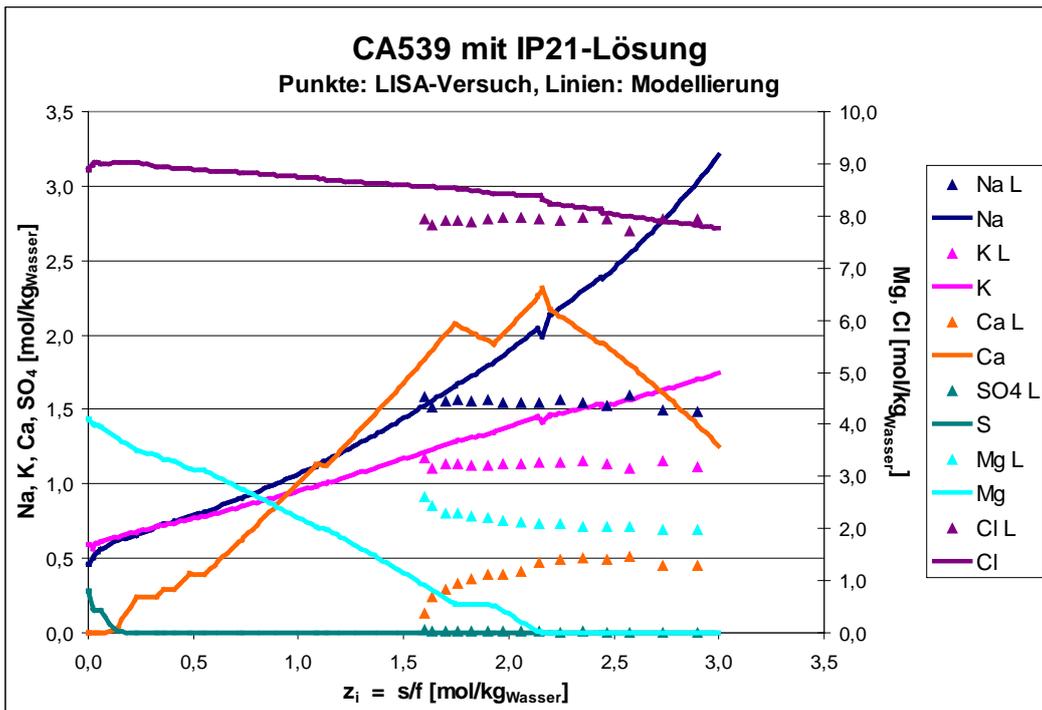


Abb. 6.48 Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung

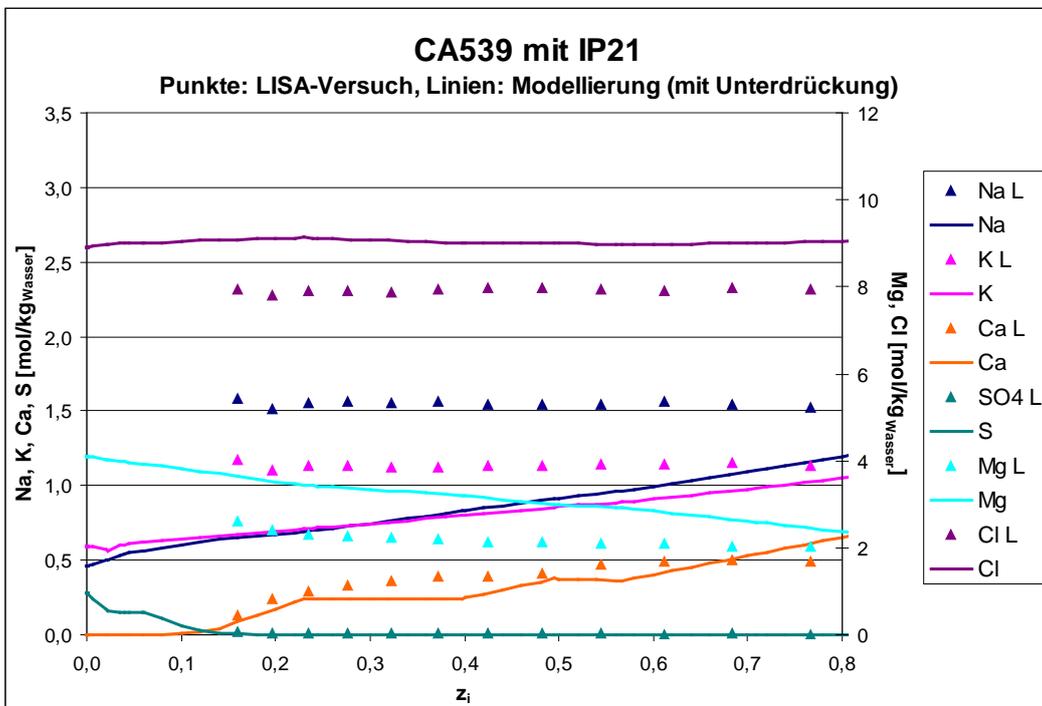
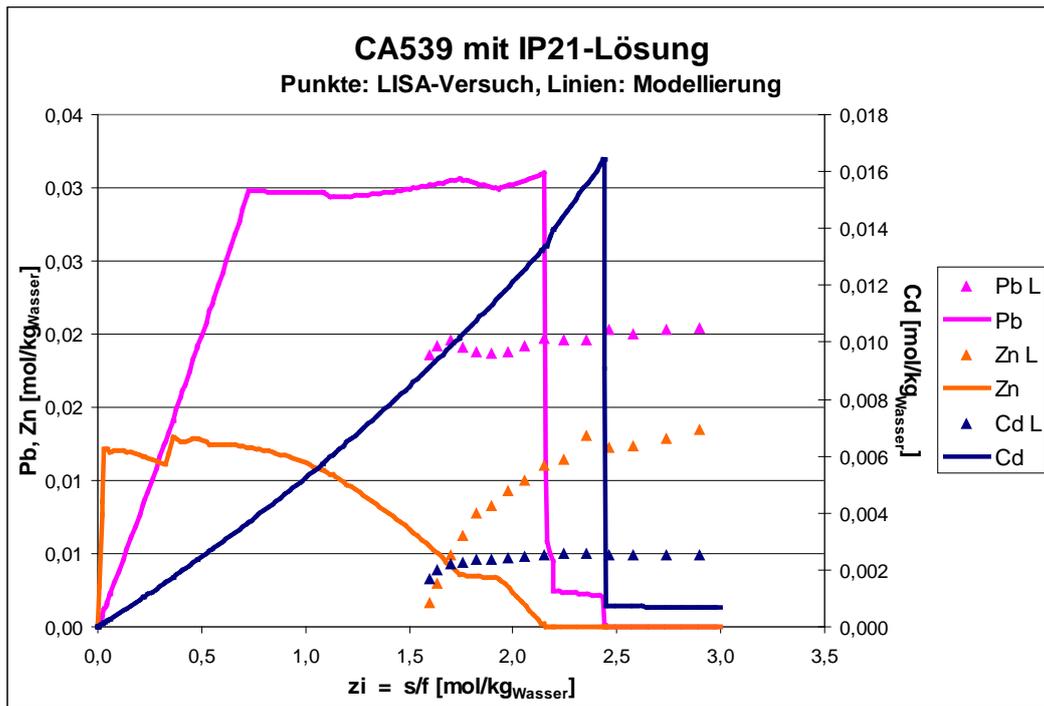
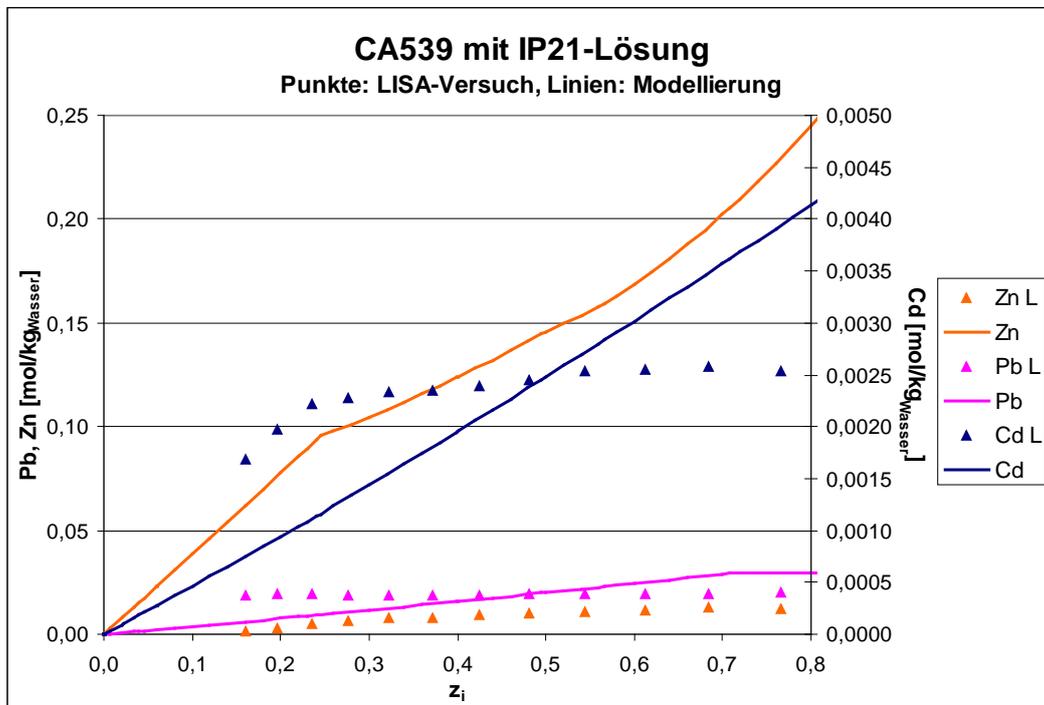


Abb. 6.49 Anpassung der Hauptelemente aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse



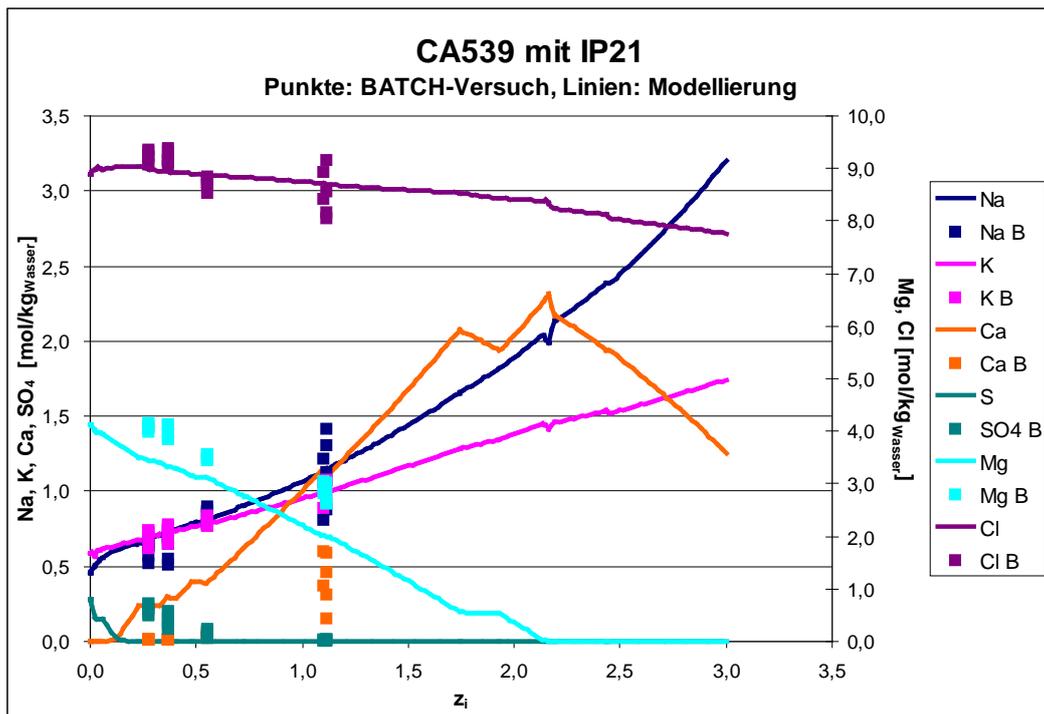
**Abb. 6.50** Vergleich der Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung



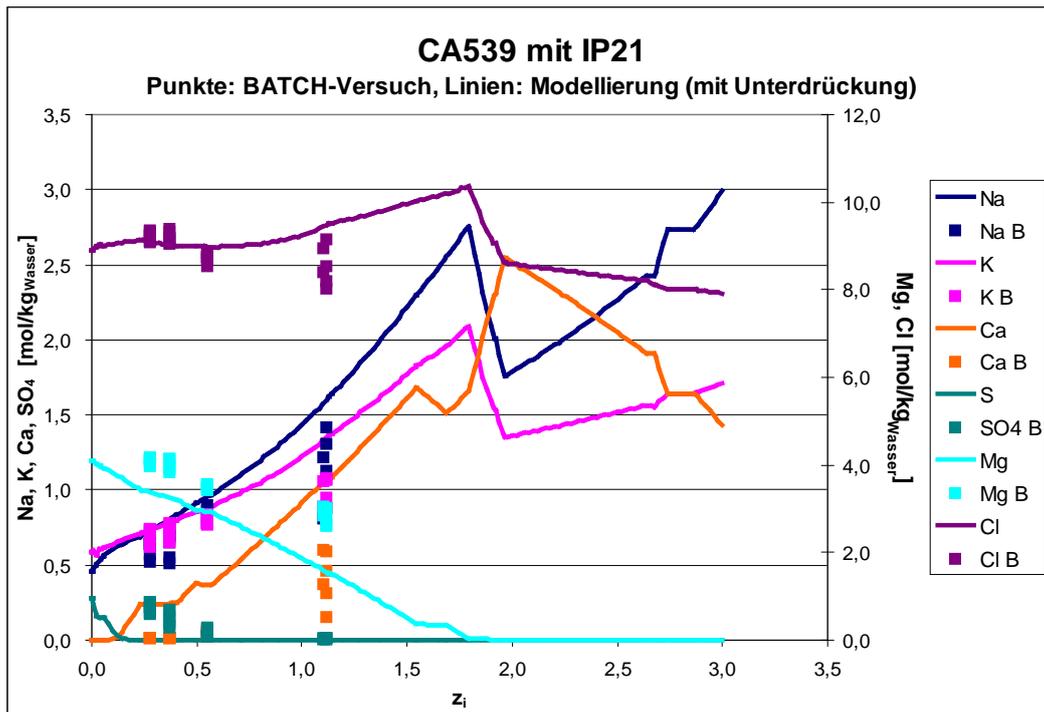
**Abb. 6.51** Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse

### 6.2.4.2 Vergleich der experimentellen Ergebnisse der Batch-Versuche mit der geochemischen Modellierung

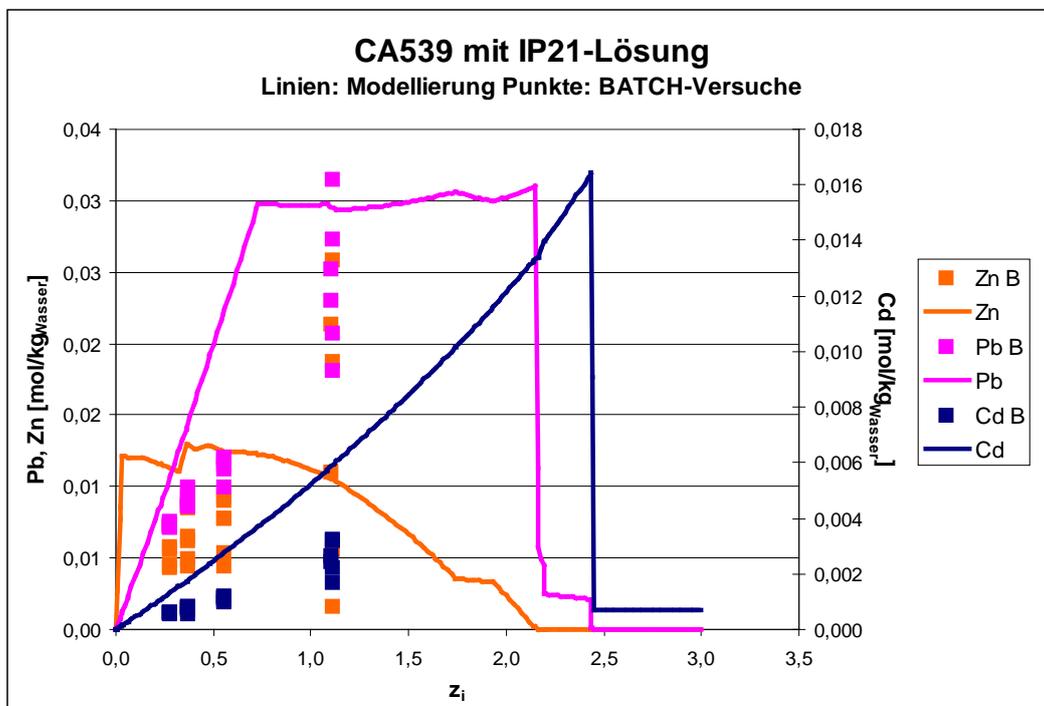
Auch hier ist die Anpassung der Modellierung an die Ergebnisse der Batch-Versuche nach dem gleichen Verfahren erfolgt wie bei CA528 (Abb. 6.52 bis Abb. 6.55). Durch die elementspezifische Anpassung der *s/f*-Werte für die Schwermetalle Pb, Zn und Cd (Abb. 6.55) lassen sich hier die Versuchsergebnisse ebenfalls gut nachmodellieren.



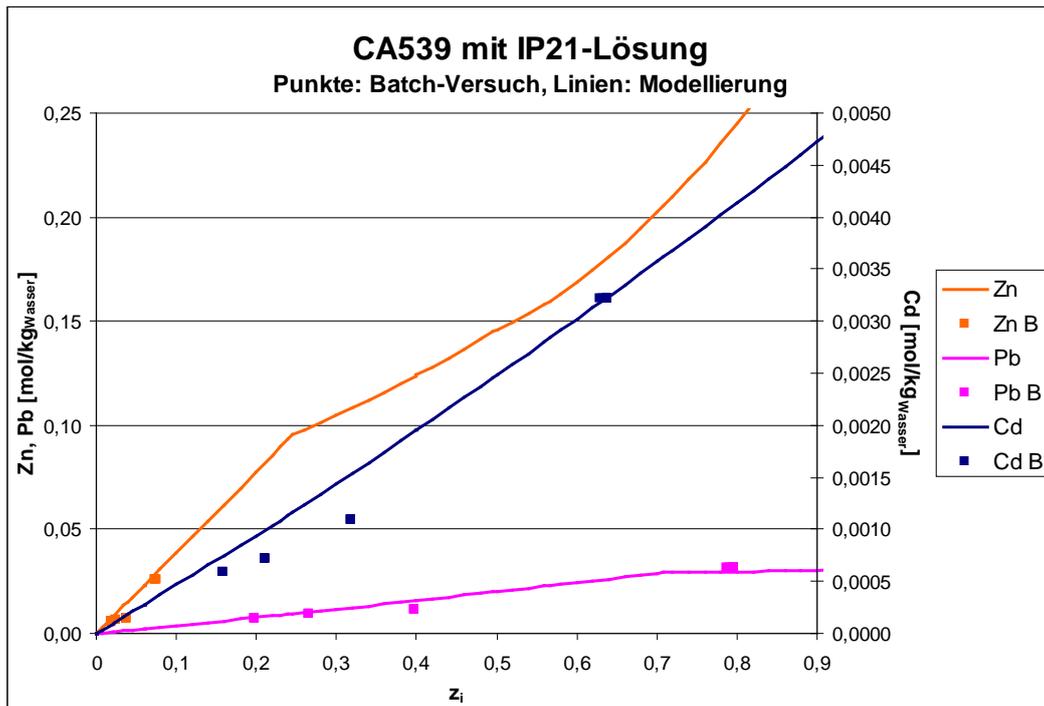
**Abb. 6.52** Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösungen der Batch-Versuche und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung



**Abb. 6.53** Vergleich der Hauptelemente aus der angepassten geochemischen Modellierung mit den experimentellen Ergebnissen  
 Unterdrückung der Phasen Sphalerit, Simonkolleit, Willemite,  $K_2ZnCl_4$ ,  $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ ,  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ , Namuwit



**Abb. 6.54** Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in Batch-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung



**Abb. 6.55** Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse  
 Unterdrückung der Phasen Sphalerit, Simonkollekt, Willemitt,  $K_2ZnCl_4$ ,  $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ ,  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ , Namuwit

### 6.2.5 Ableitbare Aussagen aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse

Die Schlussfolgerungen aus der Anpassung sind die gleichen wie in Kap. 6.1.5: Der LISA-Versuch erfüllt nicht die Erwartungen, die Batch-Versuche lassen sich gut modellieren und aus der Anpassung ergeben sich die in Tab. 6.20 aufgeführten elementspezifischen Verfügbarkeiten.

**Tab. 6.20** Elementspezifische Verfügbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd, abgeleitet aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die Batch-Versuche des Abfalls CA539 mit IP21-Lösung

Element	Verfügbarkeit (84 Tage)
Pb	71 %
Zn	7 %
Cd	57 %

### 6.3 Reaktion des Filterstaubs CA606 mit IP21-Lösung

Wie bereits in Kap. 6.2 „Reaktion des Filterstaubs CA539 mit IP21-Lösung“ geschieht auch hier die Darstellung der Ergebnisse der Versuche und der Modellierungen analog zu Kap. 6.1 „Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung“.

#### 6.3.1 CA606 - Lisa-Versuche

Der LISA-Versuch mit CA606 und IP21-Lösung (LISA3) ist 105 Tage gelaufen. In regelmäßigen Abständen von jeweils 7 Tagen wurde eine Probe genommen und analysiert, zusammen 15 Proben. Die Ergebnisse der Lösungsanalysen sind in Tab. 6.21 bis Tab. 6.26 dargestellt. Um die experimentellen Werte leichter mit den Ergebnissen der geochemischen Modellierung vergleichen zu können, wurden alle Elementgehalte in mol/kg<sub>Wasser</sub> angegeben.

**Tab. 6.21** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 1]

Labor-Nr.	Probenbezeichnung	Zeit [d]	s / f [kg/kg]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	pH-L	Temp. [°C]
29180	CA 606+IP21 7 Tage	7	0,555	1,3650	5,92	27,4
29181	CA 606+IP21 14 Tage	14	0,568	1,3659	12,90	24,2
29182	CA 606+IP21 21 Tage	21	0,582	1,3662	5,53	25,9
29216	CA 606+IP21 28 Tage	28	0,596	1,3670	5,39	24,9
29217	CA 606+IP21 35 Tage	35	0,611	1,3664	5,21	24,9
29218	CA 606+IP21 42 Tage	42	0,627	1,3680	5,15	28,6
29234	CA 606+IP21 49 Tage	49	0,644	1,3674	5,17	25,7
29235	CA 606+IP21 56 Tage	56	0,663	1,3674	5,07	25,9
29236	CA 606+IP21 63 Tage	63	0,681	1,3666	5,00	27,6
29330	CA 606+IP21 70 Tage	70	0,700	1,3680	5,14	29,0
29331	CA 606+IP21 77 Tage	77	0,720	1,3674	4,95	25,5
29371	CA 606+IP21 84 Tage	84	0,743	1,3669	4,96	28,0
29372	CA 606+IP21 91 Tage	91	0,766	1,3677	4,92	26,1
29373	CA 606+IP21 98 Tage	98	0,791	1,3672	4,70	24,9
29422	CA 606+IP21 105 Tage	105	0,816	1,3684	4,49	27,5

**Tab. 6.22** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 2]

Labor-Nr.	[mol/kg H <sub>2</sub> O]						Cd	Pb	Zn
	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO <sub>4</sub>			
29180	0,262	0,530	3,9180	1,475	11,230	---	5,93·10 <sup>-04</sup>	6,25·10 <sup>-04</sup>	1,20·10 <sup>-03</sup>
29181	0,262	0,539	3,9311	1,391	11,268	---	6,87·10 <sup>-04</sup>	7,52·10 <sup>-04</sup>	3,82·10 <sup>-03</sup>
29182	0,269	0,662	3,9223	1,394	11,296	---	7,10·10 <sup>-04</sup>	8,85·10 <sup>-04</sup>	3,85·10 <sup>-03</sup>
29216	0,272	0,579	3,9343	1,428	11,377	---	7,45·10 <sup>-04</sup>	1,12·10 <sup>-03</sup>	3,44·10 <sup>-03</sup>
29217	0,265	0,548	4,0021	1,387	11,421	---	7,44·10 <sup>-04</sup>	1,23·10 <sup>-03</sup>	2,92·10 <sup>-03</sup>
29218	0,270	0,582	4,0610	1,398	11,454	---	7,55·10 <sup>-04</sup>	1,30·10 <sup>-03</sup>	3,03·10 <sup>-03</sup>
29234	0,244	0,533	4,1036	1,242	11,431	---	7,38·10 <sup>-04</sup>	1,36·10 <sup>-03</sup>	2,77·10 <sup>-03</sup>
29235	0,240	0,554	4,1488	1,315	11,448	---	7,54·10 <sup>-04</sup>	1,32·10 <sup>-03</sup>	2,63·10 <sup>-03</sup>
29236	0,242	0,561	4,1138	1,313	11,395	---	7,50·10 <sup>-04</sup>	1,39·10 <sup>-03</sup>	---
29330	0,239	0,564	4,0607	1,311	11,405	---	7,59·10 <sup>-04</sup>	1,65·10 <sup>-03</sup>	---
29331	0,244	0,571	3,9640	1,333	11,367	---	7,43·10 <sup>-04</sup>	1,71·10 <sup>-03</sup>	---
29371	0,229	0,542	3,9141	1,270	11,176	---	7,37·10 <sup>-04</sup>	1,93·10 <sup>-03</sup>	2,29·10 <sup>-03</sup>
29372	0,245	0,573	3,7573	1,336	11,360	---	7,36·10 <sup>-04</sup>	1,96·10 <sup>-03</sup>	2,20·10 <sup>-03</sup>
29373	0,167	0,395	2,6592	0,921	10,937	---	7,14·10 <sup>-04</sup>	2,02·10 <sup>-03</sup>	2,07·10 <sup>-03</sup>
29422	0,252	0,605	3,9575	1,351	11,515	---	7,88·10 <sup>-04</sup>	2,12·10 <sup>-03</sup>	2,40·10 <sup>-03</sup>

**Tab. 6.23** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 3]

Labor-Nr.	Tod-volumen [g]	Probe [g]	Tod-volumen [cm <sup>3</sup> ]	Probe [cm <sup>3</sup> ]	Σ Volumen [cm <sup>3</sup> ]	Fest-stoff [g]	Lösung [cm <sup>3</sup> ]	s / f [g/cm <sup>3</sup> ]
29180	5,2	5,5	3,8	4,0	7,8	249,6	340,2	0,7
29181	5,0	5,5	3,6	4,0	7,6	249,6	332,5	0,8
29182	5,0	5,1	3,7	3,7	7,4	249,6	325,1	0,8
29216	4,7	5,5	3,4	4,1	7,5	249,6	317,6	0,8
29217	4,9	5,2	3,6	3,8	7,4	249,6	310,2	0,8
29218	5,2	5,6	3,8	4,1	7,9	249,6	302,3	0,8
29234	5,2	5,6	3,8	4,1	7,9	249,6	294,4	0,8
29235	4,8	5,2	3,5	3,8	7,3	249,6	287,1	0,9
29236	5,0	5,3	3,7	3,9	7,5	249,6	279,6	0,9
29330	4,9	5,1	3,6	3,7	7,3	249,6	272,3	0,9
29331	5,2	5,1	3,8	3,7	7,5	249,6	264,7	0,9
29371	5,0	5,4	3,7	4,0	7,6	249,6	257,1	1,0
29372	5,0	5,1	3,6	3,7	7,3	249,6	249,8	1,0
29373	4,9	5,0	3,6	3,6	7,2	249,6	242,6	1,0
29422	5,0	5,0	3,6	3,7	7,3	249,6	235,3	1,1

**Tab. 6.24** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 4]

Labor-Nr.	Austrag Cd [mg/kg]	$\Sigma$ Austrag Cd [mg/kg]	c(s) / c(f) für Cd [mg/kg]/[mg/kg]
29180	1,77	1,77	2,19
29181	2,00	3,76	1,86
29182	1,99	5,76	1,77
29216	2,11	7,86	1,65
29217	2,08	9,94	1,62
29218	2,26	12,21	1,56
29234	2,21	14,42	1,56
29235	2,06	16,48	1,49
29236	2,13	18,61	1,47
29330	2,11	20,72	1,42
29331	2,12	22,84	1,41
29371	2,15	24,99	1,39
29372	2,06	27,05	1,35
29373	2,06	29,12	1,36
29422	2,18	31,29	1,20

**Tab. 6.25** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 5]

Labor-Nr.	Austrag Pb [mg/kg]	$\Sigma$ Austrag Pb [mg/kg]	c(s) / c(f) für Pb [mg/kg]/[mg/kg]
29180	3,43	3,43	95,0
29181	4,03	7,46	79,0
29182	4,58	12,04	67,2
29216	5,82	17,85	53,3
29217	6,33	24,18	48,3
29218	7,18	31,36	45,7
29234	7,50	38,86	43,6
29235	6,67	45,53	44,8
29236	7,26	52,79	42,7
29330	8,45	61,24	35,9
29331	9,01	70,25	34,5
29371	10,37	80,63	30,5
29372	10,12	90,75	30,1
29373	10,78	101,53	29,1
29422	10,78	112,31	27,8

**Tab. 6.26** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 6]

Labor-Nr.	Austrag Zn [mg/kg]	$\Sigma$ Austrag Zn [mg/kg]	c(s) / c(f) für Zn [mg/kg]/[mg/kg]
29180	2,1	2,1	653,6
29181	6,5	8,5	206,1
29182	6,3	14,8	204,3
29216	5,7	20,5	229,0
29217	4,7	25,2	269,2
29218	5,3	30,5	260,2
29234	4,8	35,3	284,1
29235	4,2	39,5	299,5
29236	- - -	43,8	- - -
29330	- - -	47,9	- - -
29331	- - -	51,9	- - -
29371	3,9	55,8	343,9
29372	3,6	59,3	357,0
29373	3,5	62,8	379,5
29422	3,9	66,7	328,2

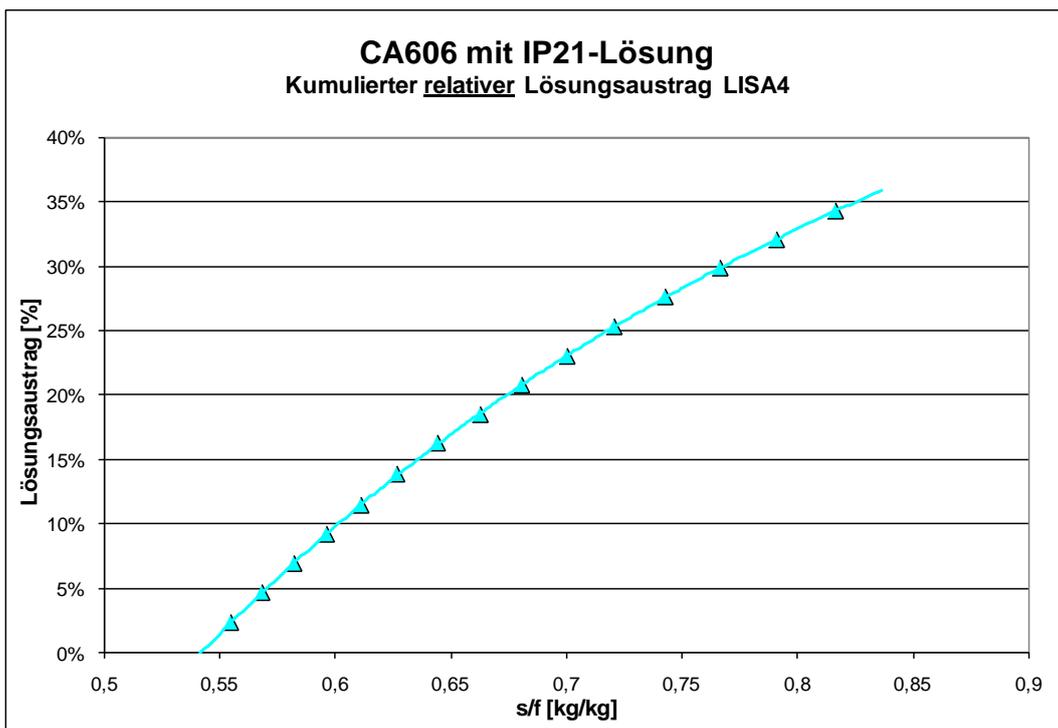
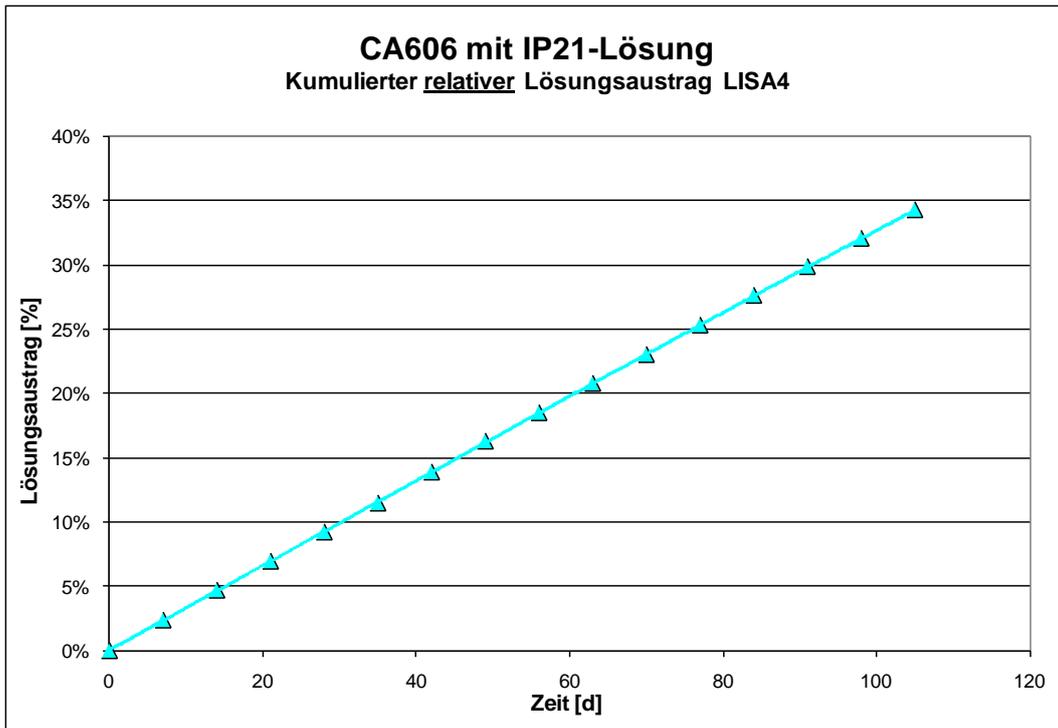
Abb. 6.56 zeigt den Lösungsaustrag infolge der Probennahme und das sich dadurch verändernde Feststoff-Lösungs-Verhältnis (s/f). Der Lösungsaustrag wurde in % des ursprünglich eingesetzten Lösungsvolumens dargestellt. Der Versuch musste beendet werden, als keine Lösung mehr ausgepresst werden konnte. Zu diesem Zeitpunkt waren von dem eingesetzten Lösungsvolumen knapp 35 % für die Probennahme verbraucht. Es ließ sich keine weitere Lösung auspressen, weil durch die Reaktion des Abfalls mit der Lösung der Abfall ausgehärtet war. Das in Kap. 6.1.1 zu Abb. 6.1 ausgeführte gilt hier ebenso.

Abb. 6.57 zeigt die Entwicklung des s/f-Verhältnisses über die Zeit, das sich durch die sukzessiven Probennahmen ständig vergrößerte. Das s/f-Verhältnis in kg/kg H<sub>2</sub>O in Lösung entspricht dem  $z_i$  in der Modellierung für den Fall eines vollständigen Gleichgewichts und eines konstanten Wassergehalts in der Lösung. Davon kann jedoch in den Experimenten nicht ausgegangen werden.

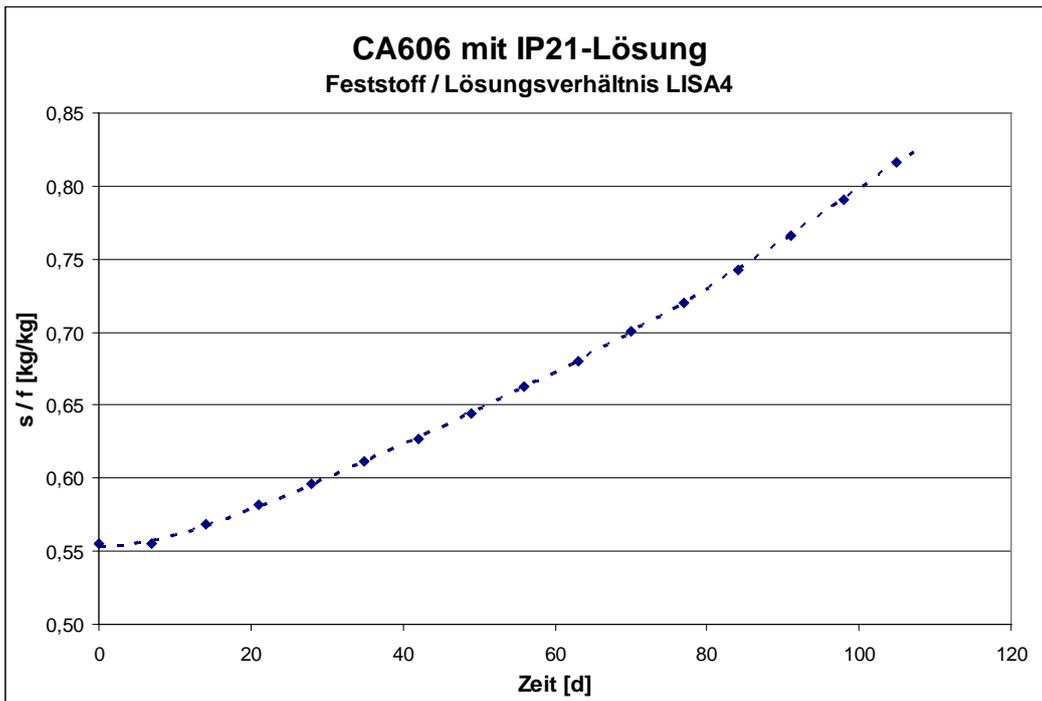
Abb. 6.58 zeigt die Entwicklung der Dichte der Lösung und der Wassergehalte in Lösung mit fortschreitender Reaktionszeit. In Abb. 6.59 sind die Hauptelementgehalte

und in Abb. 6.60 die pH-Werte in Lösung dargestellt, Abb. 6.61 zeigt die Schwermetallgehalte Pb, Zn und Cd in Lösung und Abb. 6.62 den kumulierten Austrag von Schwermetallen aus dem Abfall. Die Auslaugbarkeit von Schwermetallen in IP21-Lösung ist für jedes Schwermetall unterschiedlich, Abb. 6.63 verdeutlicht diese Unterschiede.

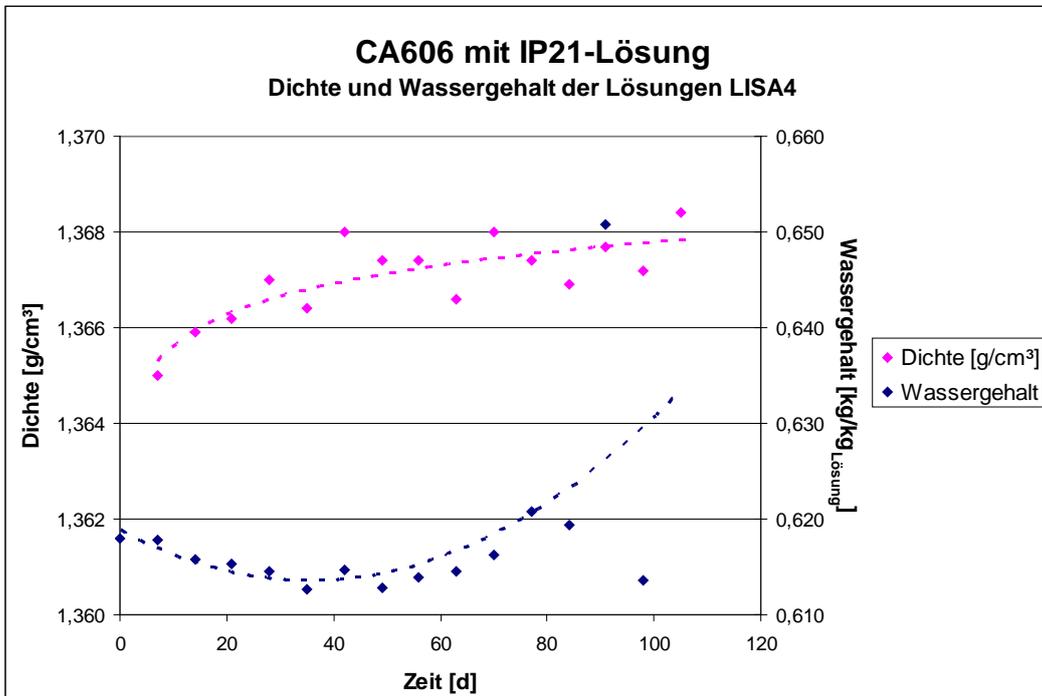
Bei der Darstellung der pH-Werte (Abb. 6.60) fällt auf, dass der Messwert nach 14 Tagen mit 12,8 ein ziemlich hohes Maximum erreicht und danach wieder innerhalb kurzer Zeit unter 6 sinkt. Dieser hohe pH-Wert kommt durch den hohen Anteil an Ca in der Probe (Tab. 6.22) zustande. Der Sulfatgehalt der IP21-Lösung reicht nicht aus, diesen durch Ausfällung von Gips gemäß Gleichung 3 spürbar zu senken.



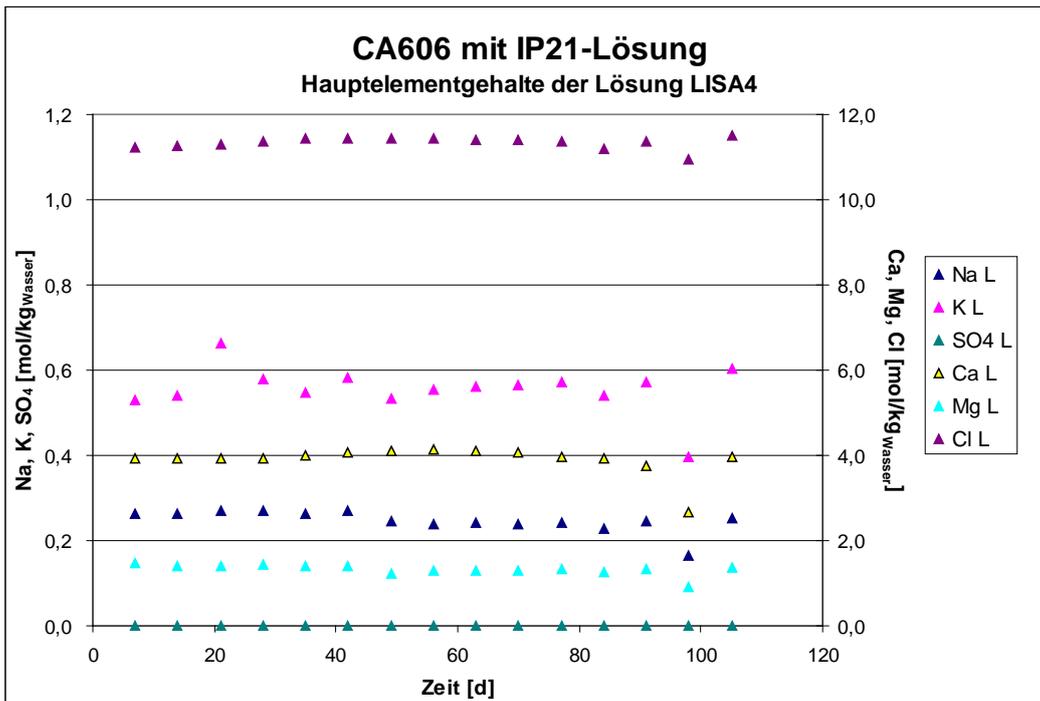
**Abb. 6.56** Kumulierter relativer Lösungsaustrag aus dem LISA-Versuch infolge wiederholter Probennahme;  
 Oben: Darstellung über die Zeit  
 Unten: Darstellung des sich verändernden Feststoff-Lösungsverhältnisses



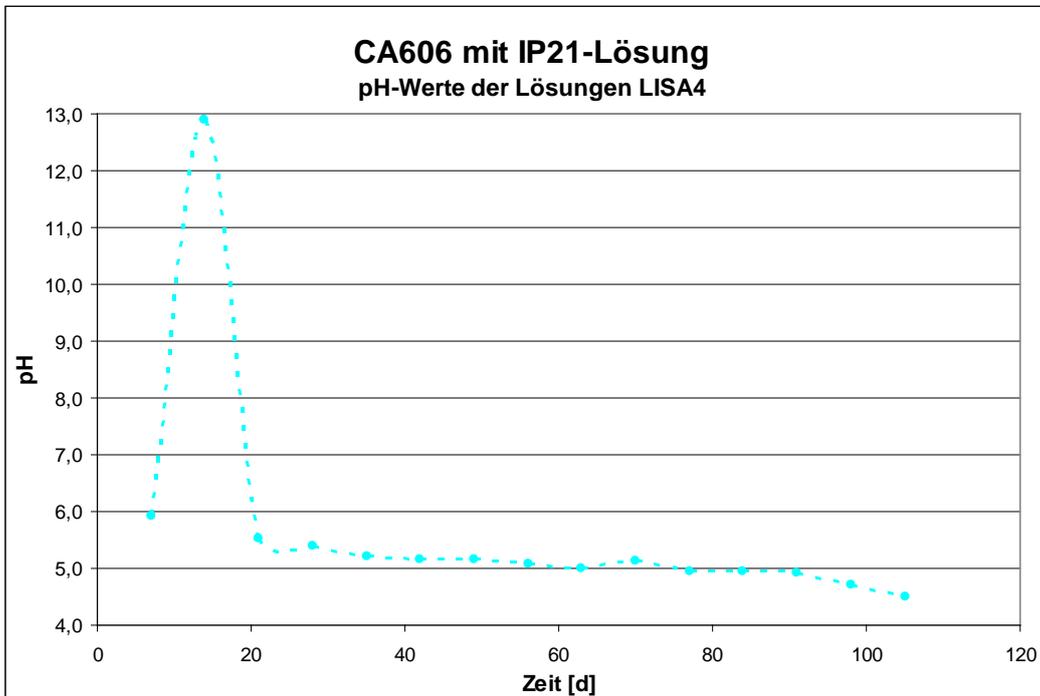
**Abb. 6.57** Zeitliche Entwicklung der Feststoff-Lösungsverhältnisse im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“



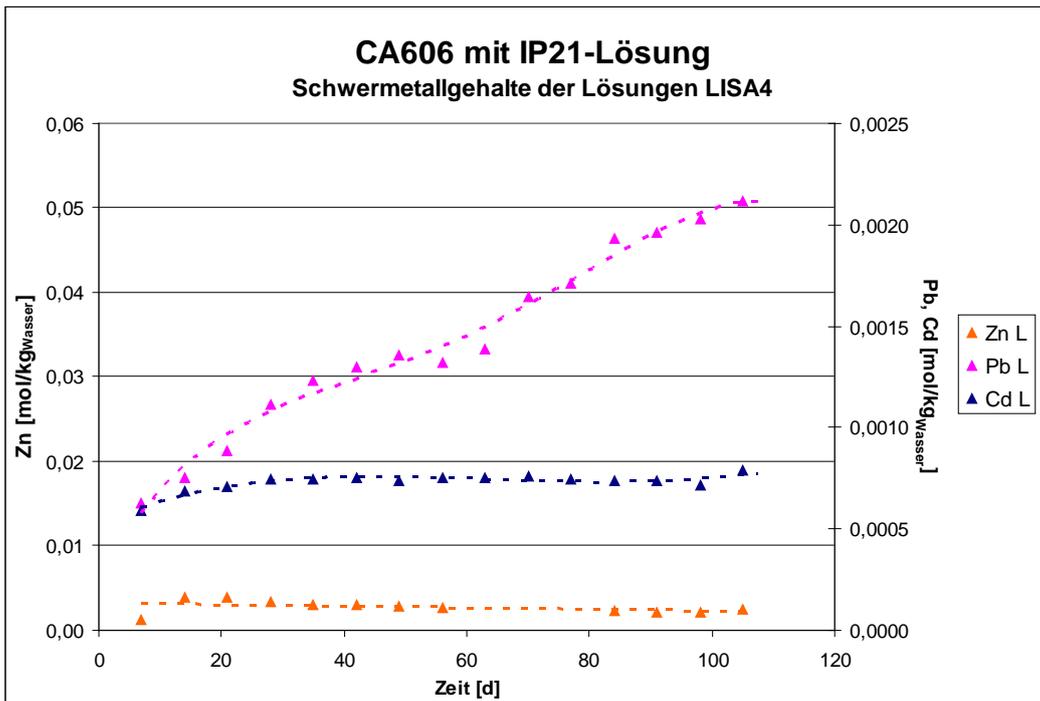
**Abb. 6.58** Entwicklung der Lösungsdichte und der Wassergehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ mit fortschreitender Reaktionszeit und Probenahme



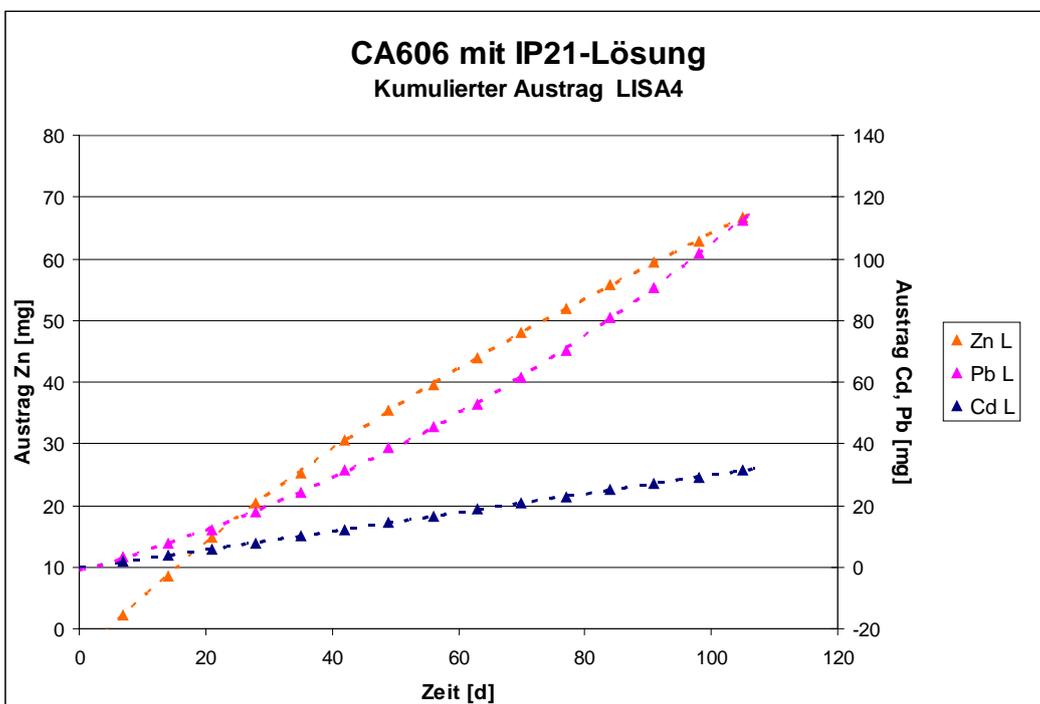
**Abb. 6.59** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“



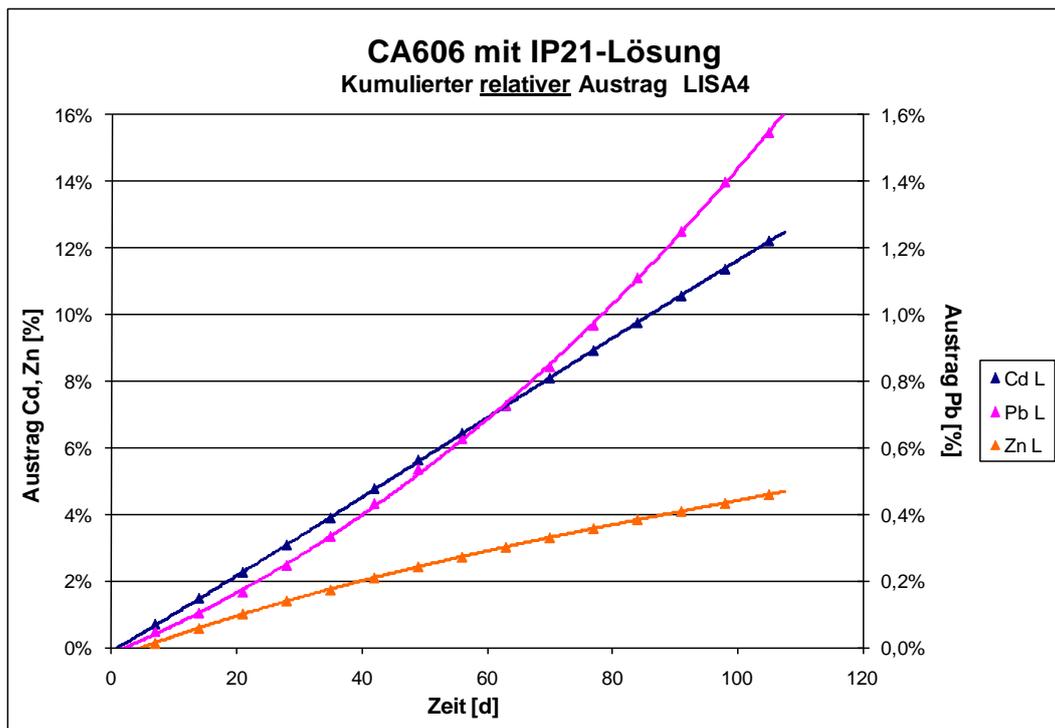
**Abb. 6.60** Zeitliche Entwicklung des pH-Wertes in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“



**Abb. 6.61** Zeitliche Entwicklung der Schwermetallgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“



**Abb. 6.62** Zeitliche Entwicklung Kumulierter Austrag von Schwermetallen aus dem Abfall in die Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“



**Abb. 6.63** Zeitliche Entwicklung der elementspezifischen Auslaugbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“

### 6.3.2 CA606 - Batch-Versuche

Die Auslaugreaktion des Abfalls CA606 mit IP21-Lösung wurde zum Vergleich mit den Ergebnissen der Lisa-Versuche auch in Batch-Versuchen mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen durchgeführt (Tab. 6.28) und die Lösungszusammensetzungen nach 7, 21, 28, 35, 49, 56, 63, 77 und 84 Tagen (Abb. 6.64 bis Abb. 6.70) bei den untersuchten s/f von 0,156, 0,208, 0,278 und 0,556 analysiert. Besonders aus Abb. 6.68 wird deutlich, dass bei den niedrigen s/f-Verhältnissen relativ schnell eine weitestgehende Auslaugung der Schwermetalle erreicht wird, während beim größten Verhältnis von 0,556 das Maximum noch nicht erreicht wurde. Da jeder Batch-Versuch doppelt ausgeführt wurde, ist sichergestellt, dass diese Aussagen belastbar sind. Mit der Modellierung verglichen werden können im Grunde nur die experimentellen Ergebnisse, die die maximale Auslaugbarkeit erreicht haben.

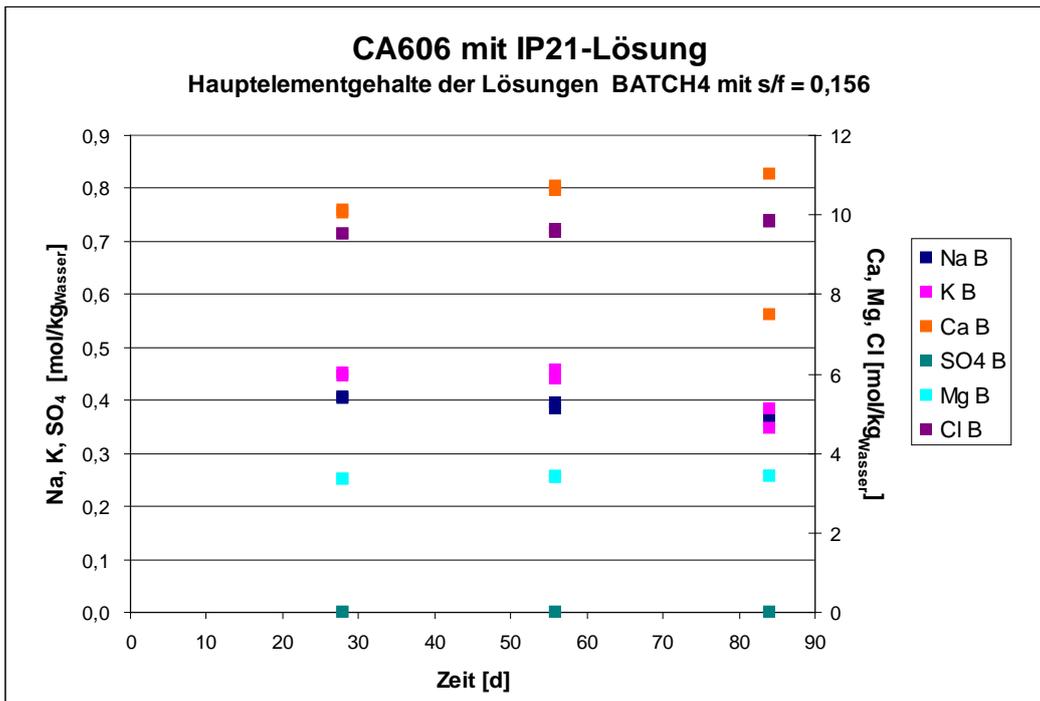
**Tab. 6.27** Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 1]

Labor-Nr.	Probenbezeichnung	Zeit [d]	s / f [kg/kg]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	pH-B	Temp. [°C]
29173	CA 606+IP21 7 Tage	7	0,560	1,3	---	---
29174	CA 606+IP21 21 Tage	21	0,560	1,3	5,75	25,60
29175	CA 606+IP21 35 Tage	35	0,557	1,35	6,07	25,60
29176	CA 606+IP21 49 Tage	49	0,534	1,35	6,09	26,30
29177	CA 606+IP21 63 Tage	63	0,557	1,36	5,76	27,30
29178	CA 606+IP21 77 Tage	77	0,567	1,36	5,85	24,90
30377.01	CA 606+IP21 28 Tage	28	0,278	1,32	---	---
30377.02	CA 606+IP21 28 Tage	28	0,278	1,31	---	---
30377.03	CA 606+IP21 56 Tage	56	0,278	1,31	---	---
30377.04	CA 606+IP21 56 Tage	56	0,278	1,31	---	---
30377.05	CA 606+IP21 84 Tage	84	0,278	1,31	---	---
30377.06	CA 606+IP21 84 Tage	84	0,278	1,31	---	---
30378.01	CA 606+IP21 28 Tage	28	0,208	1,31	---	---
30378.02	CA 606+IP21 28 Tage	28	0,208	1,3	---	---
30378.03	CA 606+IP21 56 Tage	56	0,208	1,31	---	---
30378.04	CA 606+IP21 56 Tage	56	0,208	1,31	---	---
30378.05	CA 606+IP21 84 Tage	84	0,208	1,3	---	---
30378.06	CA 606+IP21 84 Tage	84	0,208	1,19	---	---
30379.01	CA 606+IP21 28 Tage	28	0,156	1,29	---	---
30379.02	CA 606+IP21 28 Tage	28	0,156	1,29	---	---
30379.03	CA 606+IP21 56 Tage	56	0,156	1,29	---	---
30379.04	CA 606+IP21 56 Tage	56	0,156	1,29	---	---
30379.05	CA 606+IP21 84 Tage	84	0,156	1,28	---	---
30379.06	CA 606+IP21 84 Tage	84	0,156	1,29	---	---

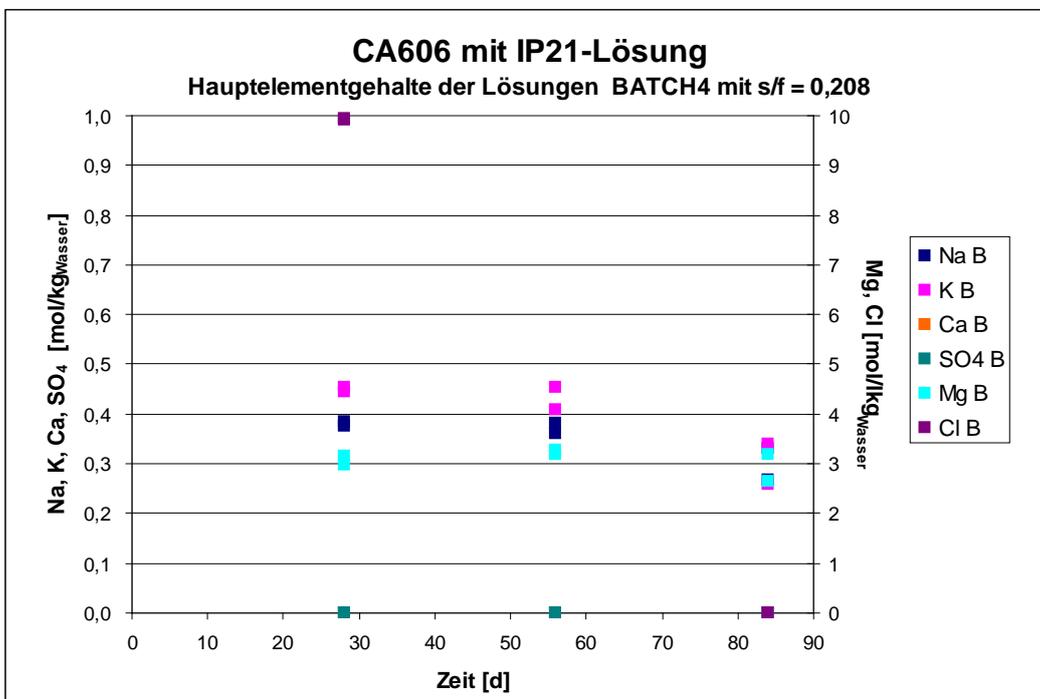
--- = nicht gemessen

**Tab. 6.28** Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 2]

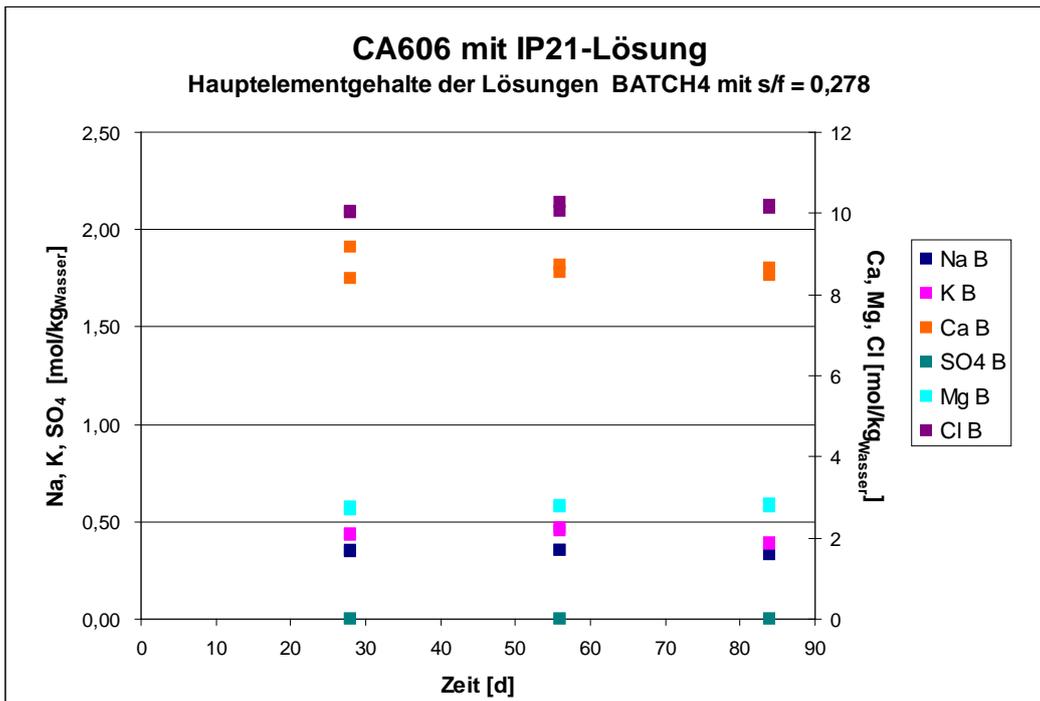
Labor-Nr.	[mol/kg H <sub>2</sub> O]						Cd	Pb	Zn
	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO <sub>4</sub>			
29173	0,420	0,917	7,3408	2,112	39,187	---	6,52·10 <sup>-04</sup>	1,4·10 <sup>-03</sup>	2,89·10 <sup>-03</sup>
29174	0,419	1,018	7,6125	2,199	40,277	---	7,89·10 <sup>-04</sup>	3,84·10 <sup>-03</sup>	3,98·10 <sup>-03</sup>
29175	0,246	0,566	4,4680	1,267	12,246	---	5,78·10 <sup>-04</sup>	8,23·10 <sup>-03</sup>	1,97·10 <sup>-03</sup>
29176	0,249	0,511	4,0260	1,462	11,679	---	6,12·10 <sup>-04</sup>	1,27·10 <sup>-02</sup>	1,81·10 <sup>-03</sup>
29177	0,256	0,602	4,2952	1,455	12,037	---	1,25·10 <sup>-03</sup>	2,25·10 <sup>-02</sup>	3,07·10 <sup>-03</sup>
29178	0,223	0,467	4,1224	1,297	11,471	---	1,24·10 <sup>-03</sup>	2,64·10 <sup>-02</sup>	2,51·10 <sup>-03</sup>
30377.01	0,345	0,434	1,9066	2,684	10,035	0,001	4,51·10 <sup>-04</sup>	3,44·10 <sup>-03</sup>	1,85·10 <sup>-03</sup>
30377.02	0,350	0,431	1,7467	2,764	9,999	---	4,54·10 <sup>-04</sup>	3,83·10 <sup>-03</sup>	1,81·10 <sup>-03</sup>
30377.03	0,352	0,468	1,8202	2,760	10,067	---	6,81·10 <sup>-04</sup>	8,10·10 <sup>-03</sup>	2,02·10 <sup>-03</sup>
30377.04	0,353	0,456	1,7793	2,807	10,277	---	5,30·10 <sup>-04</sup>	4,62·10 <sup>-03</sup>	1,85·10 <sup>-03</sup>
30377.05	0,329	0,387	1,8037	2,778	10,188	---	6,52·10 <sup>-04</sup>	9,98·10 <sup>-03</sup>	1,36·10 <sup>-03</sup>
30377.06	0,336	0,388	1,7648	2,820	10,113	---	5,75·10 <sup>-04</sup>	6,13·10 <sup>-03</sup>	1,34·10 <sup>-03</sup>
30378.01	0,376	0,453	1,5177	2,969	9,949	---	4,95·10 <sup>-04</sup>	5,56·10 <sup>-03</sup>	1,66·10 <sup>-03</sup>
30378.02	0,385	0,444	1,2741	3,153	9,922	---	3,85·10 <sup>-04</sup>	3,35·10 <sup>-03</sup>	1,51·10 <sup>-03</sup>
30378.03	0,381	0,455	1,2207	3,181	10,452	---	4,51·10 <sup>-04</sup>	4,66·10 <sup>-03</sup>	1,55·10 <sup>-03</sup>
30378.04	0,361	0,408	1,2022	3,283	10,296	---	4,83·10 <sup>-04</sup>	3,54·10 <sup>-03</sup>	1,83·10 <sup>-03</sup>
30378.05	0,331	0,339	1,2581	3,179	10,609	---	---	---	---
30378.06	0,266	0,259	1,0429	2,630	---	---	---	---	---
30379.01	0,404	0,445	0,7599	3,353	9,504	---	2,97·10 <sup>-04</sup>	1,82·10 <sup>-03</sup>	1,17·10 <sup>-03</sup>
30379.02	0,407	0,452	0,7535	3,347	9,521	---	3,04·10 <sup>-04</sup>	2,07·10 <sup>-03</sup>	1,16·10 <sup>-03</sup>
30379.03	0,395	0,458	0,7955	3,386	9,550	---	3,37·10 <sup>-04</sup>	2,91·10 <sup>-03</sup>	1,32·10 <sup>-03</sup>
30379.04	0,382	0,441	0,8040	3,433	9,625	---	3,05·10 <sup>-04</sup>	2,14·10 <sup>-03</sup>	1,34·10 <sup>-03</sup>
30379.05	0,375	0,383	0,5611	3,405	9,859	---	5,67·10 <sup>-04</sup>	7,11·10 <sup>-03</sup>	1,69·10 <sup>-03</sup>
30379.06	0,357	0,346	0,8275	3,436	9,825	---	3,20·10 <sup>-04</sup>	3,51·10 <sup>-03</sup>	1,03·10 <sup>-03</sup>



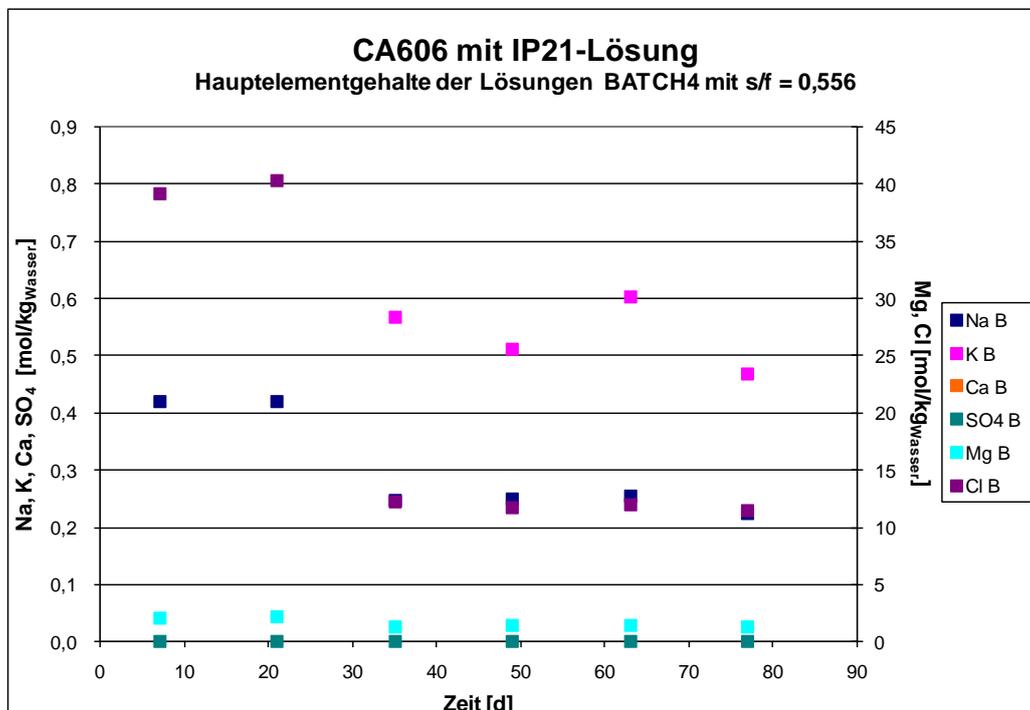
**Abb. 6.64** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,156



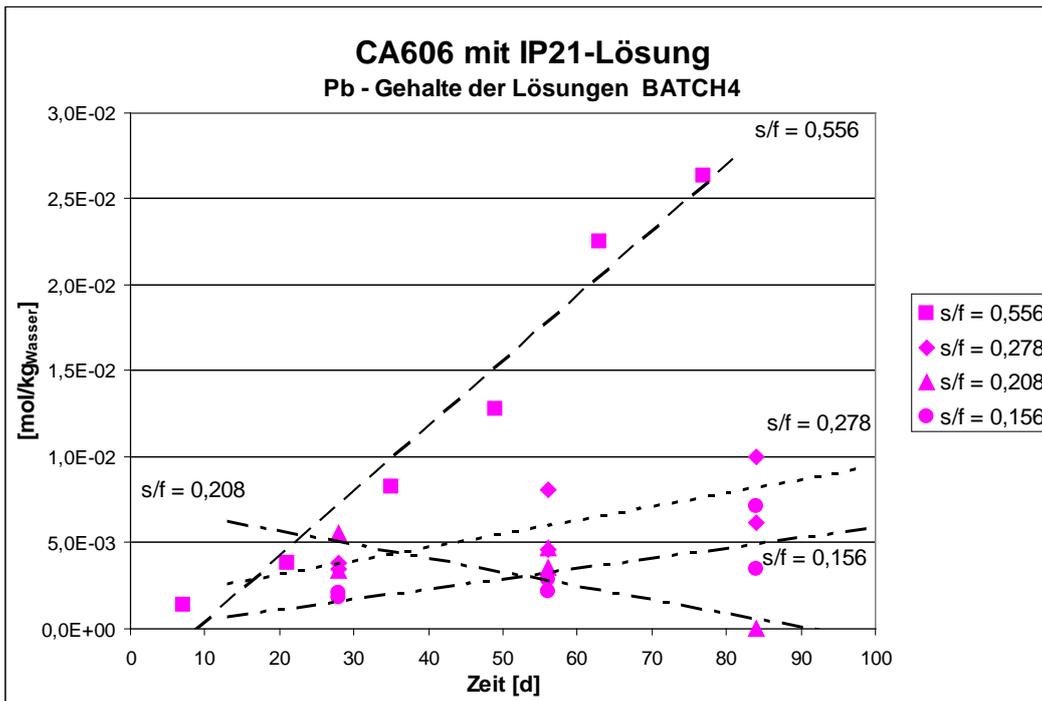
**Abb. 6.65** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,208



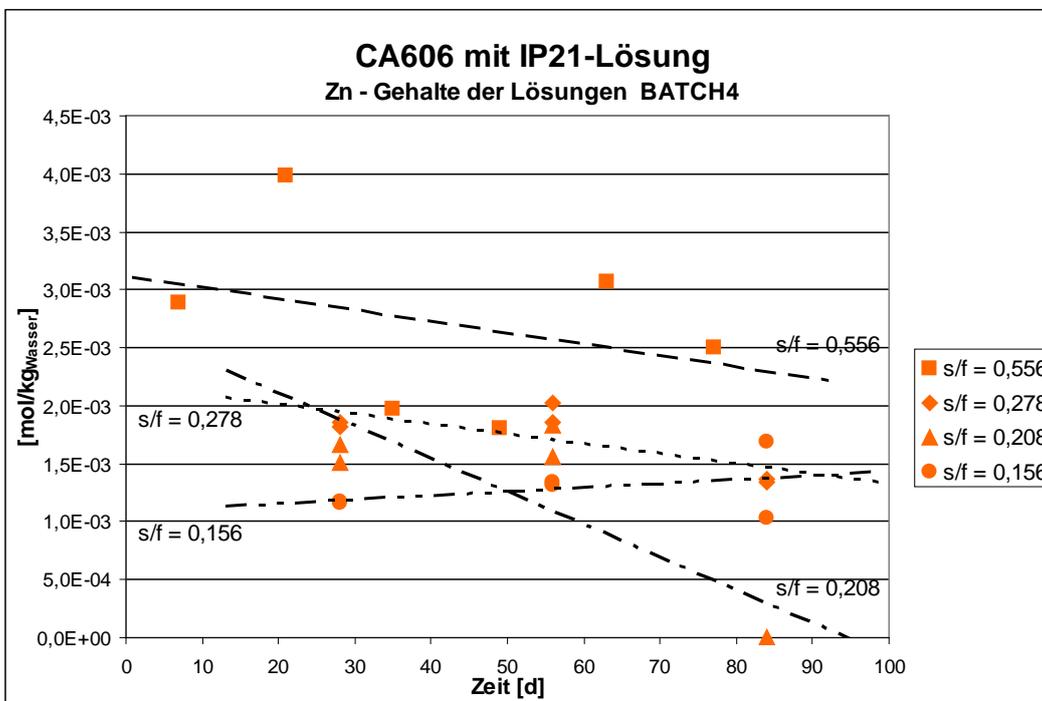
**Abb. 6.66** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,278



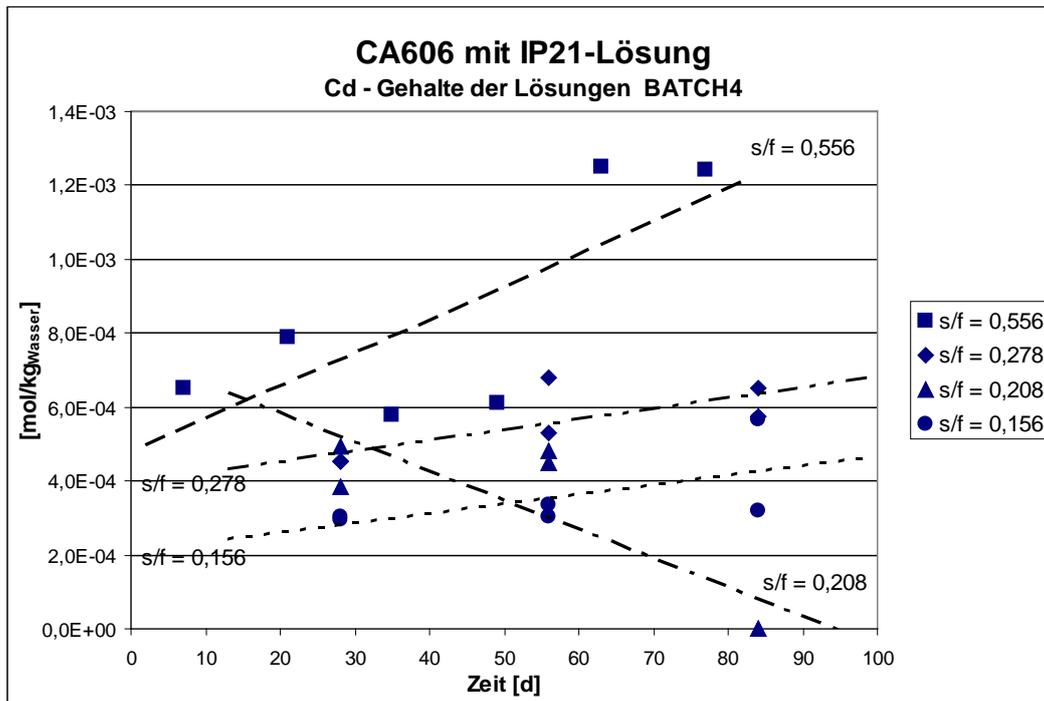
**Abb. 6.67** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,556



**Abb. 6.68** Zeitliche Entwicklung von Pb in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,156, 0,208, 0,278 und 0,556



**Abb. 6.69** Zeitliche Entwicklung von Zn in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,156, 0,208, 0,278 und 0,556



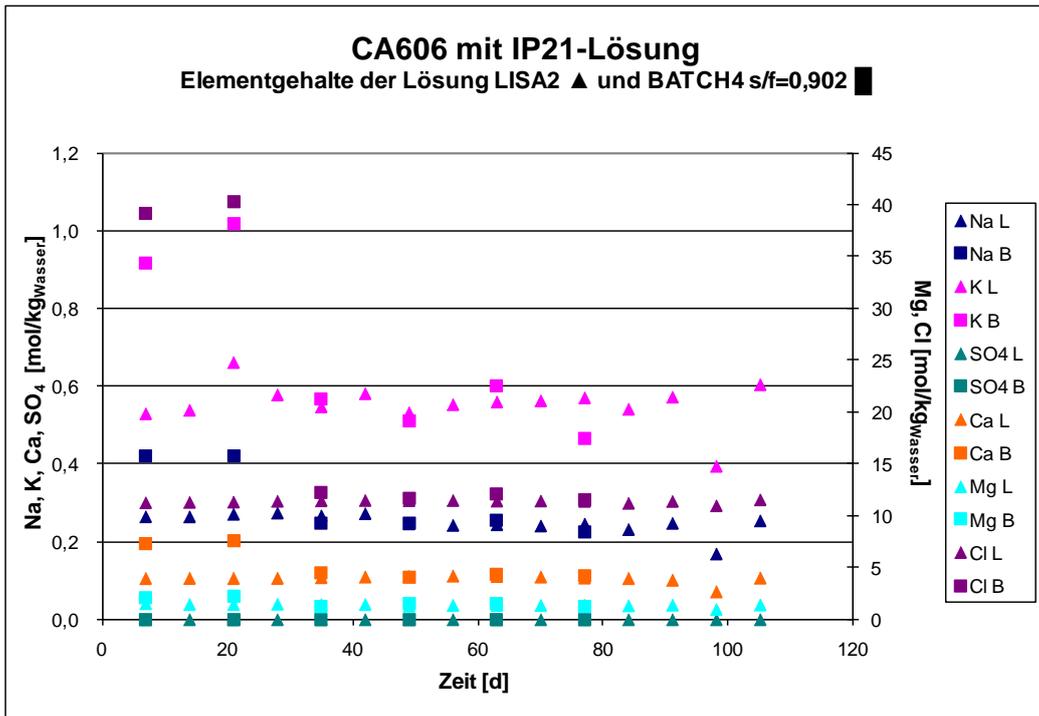
**Abb. 6.70** Zeitliche Entwicklung von Cd in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,156, 0,208, 0,278 und 0,556

### 6.3.3 CA606 - Vergleich der Ergebnisse aus LISA- und Batch-Versuchen

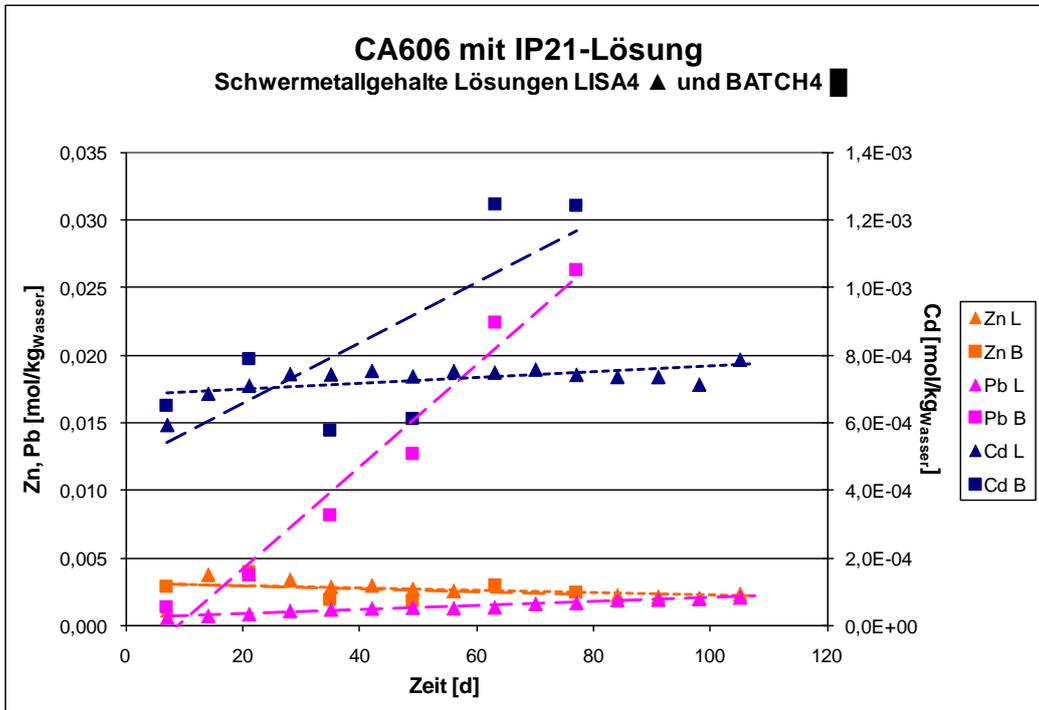
Die beiden Proben der Batch-Versuche nach 7 bzw. 21 Tagen zeigen deutlich höhere Na/K-Werte (Abb. 6.71). Im Übrigen besteht für die meisten Hauptelemente eine recht gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen des LISA-Versuchs mit den Ergebnissen des Batch-Versuchs mit vergleichbarem s/f.

Das gilt hier auch für Ca und SO<sub>4</sub>. In beiden Versuchen sind die Sulfat-Gehalte bereits bei der ersten Probenahme sehr niedrig, nahe an Null. Das Sulfat, das (hauptsächlich) aus der IP21-Lösung stammt, wird sehr schnell als Gips ausgeschieden und führt selbst bei den Batch-Versuchen im Überkopfschüttler nach wenigen Tagen zu einem Gelieren bzw. Zementieren der Proben.

Das ist wohl auch hier der Grund, weshalb sich im LISA-Versuch die Lösungszusammensetzung über die Zeit wenig verändert, wogegen im Batch-Versuch die gemessenen Schwermetallgehalte stark ansteigen und am Ende der Versuche ein Ende der Auslaugung noch nicht erreicht ist (Abb. 6.72).



**Abb. 6.71** Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Hauptelemente in Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,556



**Abb. 6.72** Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,556

### 6.3.4 CA606 - Geochemische Modellierung und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Die Vorgehensweise ist auch hier wieder die gleiche, wie sie in Kap. 6.1.4 bei der Abfallprobe CA528 bereits ausführlich beschrieben wurden. Tab. 6.29 zeigt wieder die unter der Elektroneutralitätsbedingung berechnete vermutete Phasenzusammensetzung, die sich auch hier wieder wegen anderer erkannter Phasen geringfügig unterscheidet.

**Tab. 6.29** Umrechnung der Abfallzusammensetzung des Filterstaubs CA606 in hypothetische (vermutete) Mineralanteile

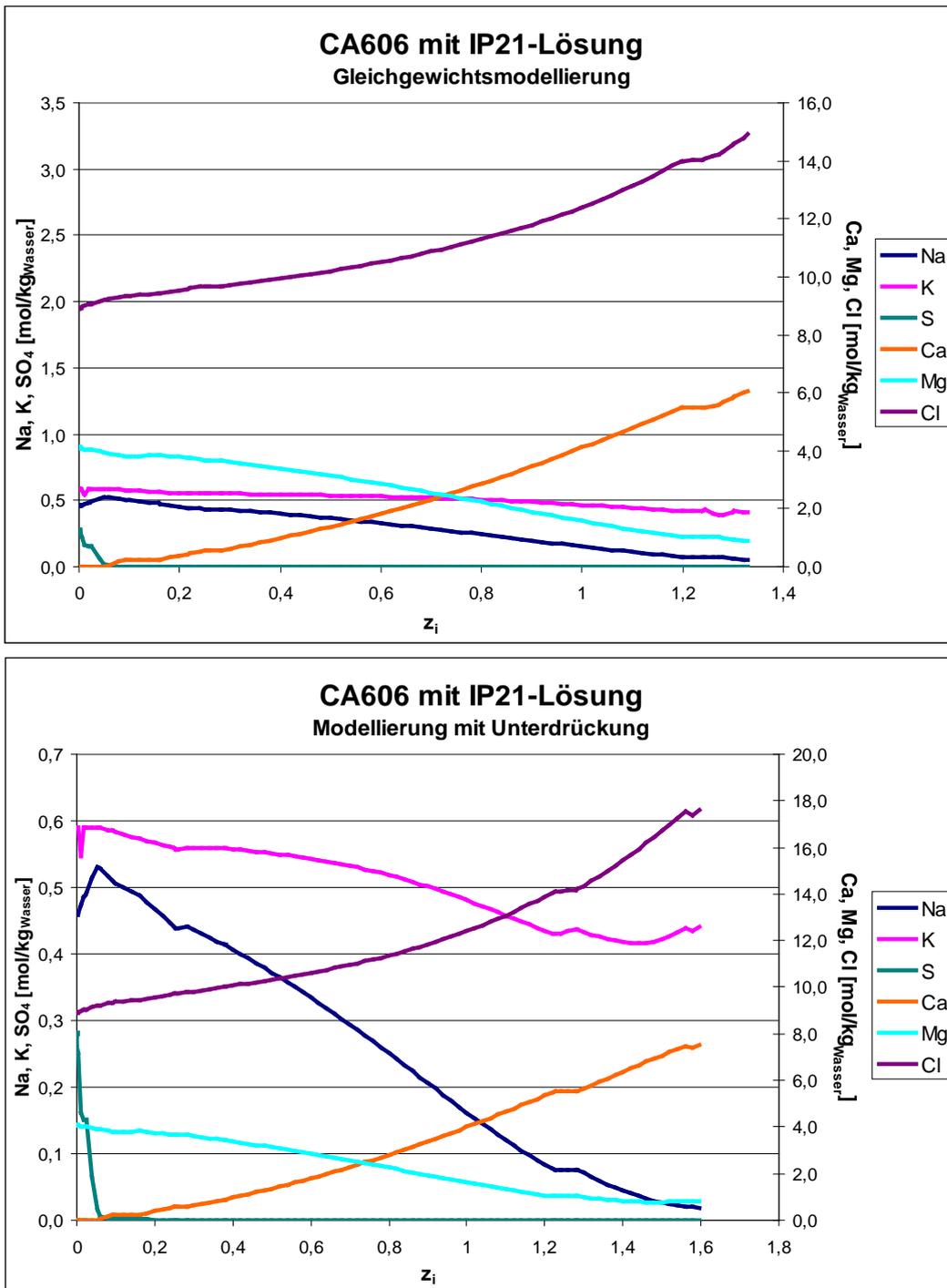
		<b>CA 606 - MVA Fiterstaub nicht konditioniert Typ 1</b>	
Rest Ca als Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca	0,322595	Ca(OH) <sub>2</sub>
Rest C als <b>Calzit</b>	C	0,556081	<b>Ca(CO<sub>3</sub>)</b>
Rest Cl als <b>Calciumchlorid-Hydroxid</b>	Ca	2,334101	<b>CaCl<sub>2</sub>:Ca(OH)<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O</b>
Rest K als KCl	K	0,513143	K(OH)
Alles als MgCl <sub>2</sub>	Mg	0,326065	Mg(OH) <sub>2</sub>
alles SO <sub>4</sub> als <b>Anhydrit</b>	Alles S alsSO <sub>4</sub>	1,018743	<b>CaSO<sub>4</sub></b>
Cl <sup>-</sup> abzügl. CdCl <sub>2</sub> als <b>Halit</b>	Cl	1,307633	<b>NaCl</b>
Alles als Al(OH) <sub>3</sub>	Al	0,786427	Al(OH) <sub>3</sub> _Gibbsite
Alles als SiO <sub>2</sub>	Si	0,294494	SiO2(am)
Auerbachs Salz	Pb	0,017522	NaPb <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH)
Alles als ZnO	Zn	0,221532	ZnO-aktiv
Alles als CdCl <sub>2</sub>	Cd	0,002277	<b>CdCl<sub>2</sub></b>
Alles als Fe(OH) <sub>2</sub>	Fe	0,233513	Fe(OH) <sub>2</sub>
	[eq <sup>-</sup> ]	-9,322492	(OH) <sup>-</sup>
	[eq <sup>-</sup> ]	-13,317729	O <sup>2-</sup> incl. Sulfat, Carb.
		<b>0,000000</b>	Ladungsausgleich

Durch Fettdruck hervorgehobene Phasen wurden mittels RDA nachgewiesen.

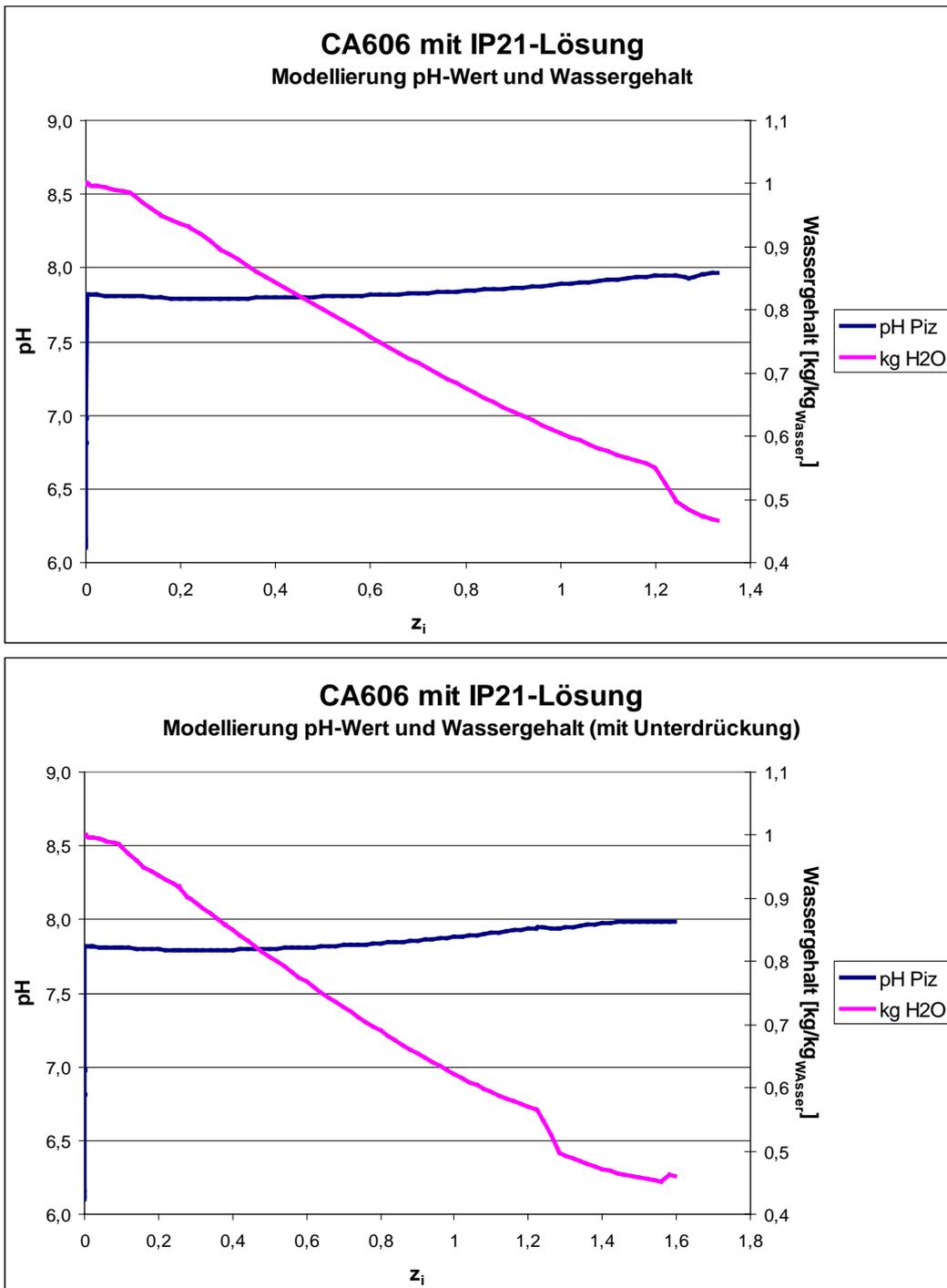
Die Ergebnisse der anschließenden geochemischen Modellierung zeigen Abb. 6.73 bis Abb. 6.75. Wie nicht anders zu erwarten, sind bei der Gleichgewichtsmodellierung auch hier die Gehalte an den gemessenen Schwermetallen Pb, Zn und Cd in den Lösungen höher, so dass einige Bodenkörper unterdrückt werden müssen.

#### 6.3.4.1 Vergleich der experimentellen Ergebnisse des LISA-Versuchs mit der geochemischen Modellierung

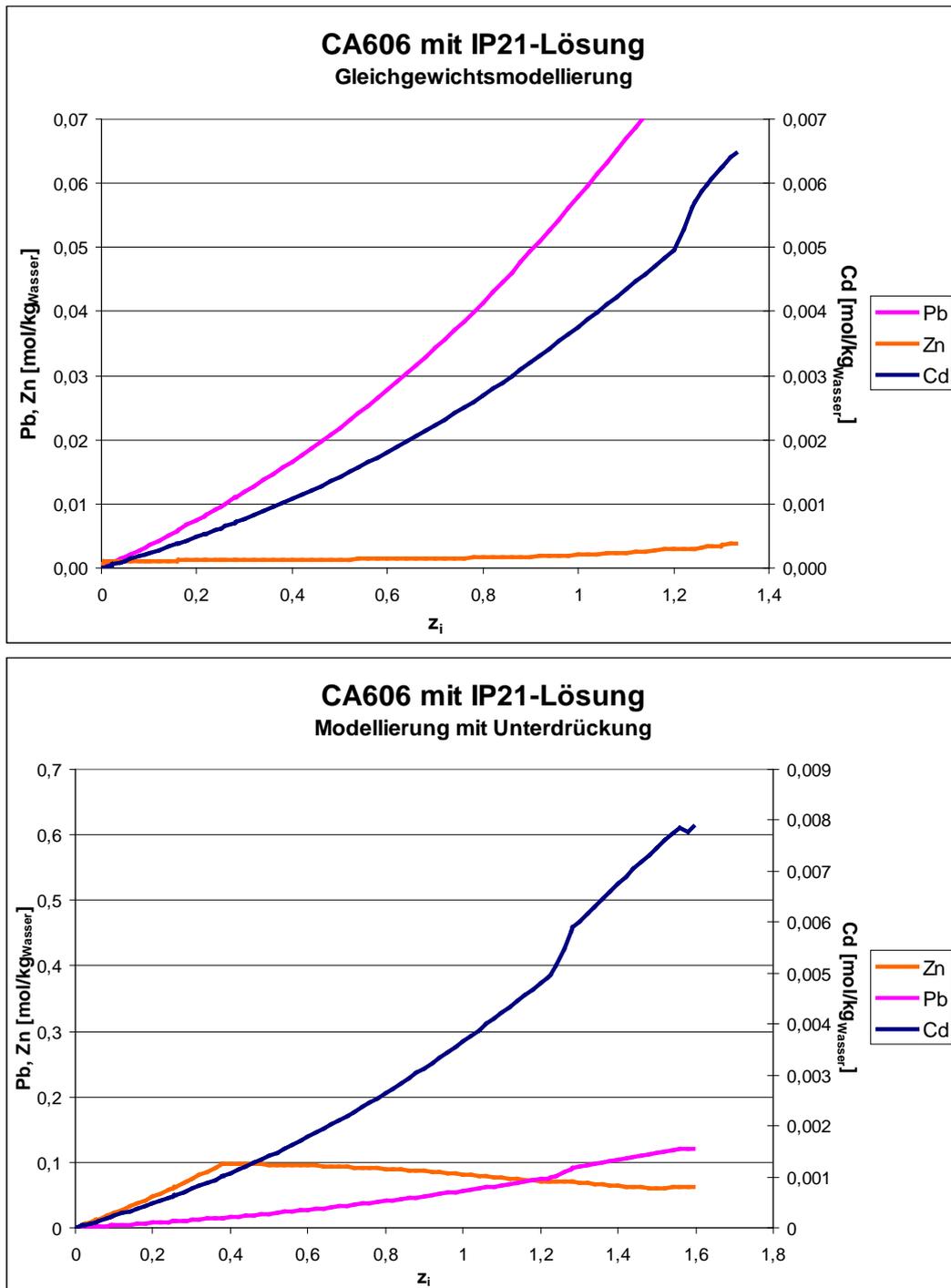
Der Vergleich zwischen LISA-Versuch und Modellierung (Abb. 6.76 bis Abb. 6.79) führt wieder zu ähnlichen Ergebnissen wie bei CA528 und CA539. Eine Anpassung gelingt auch hier nicht, die Analysenwerte des Versuchs ändern sich fast gar nicht.



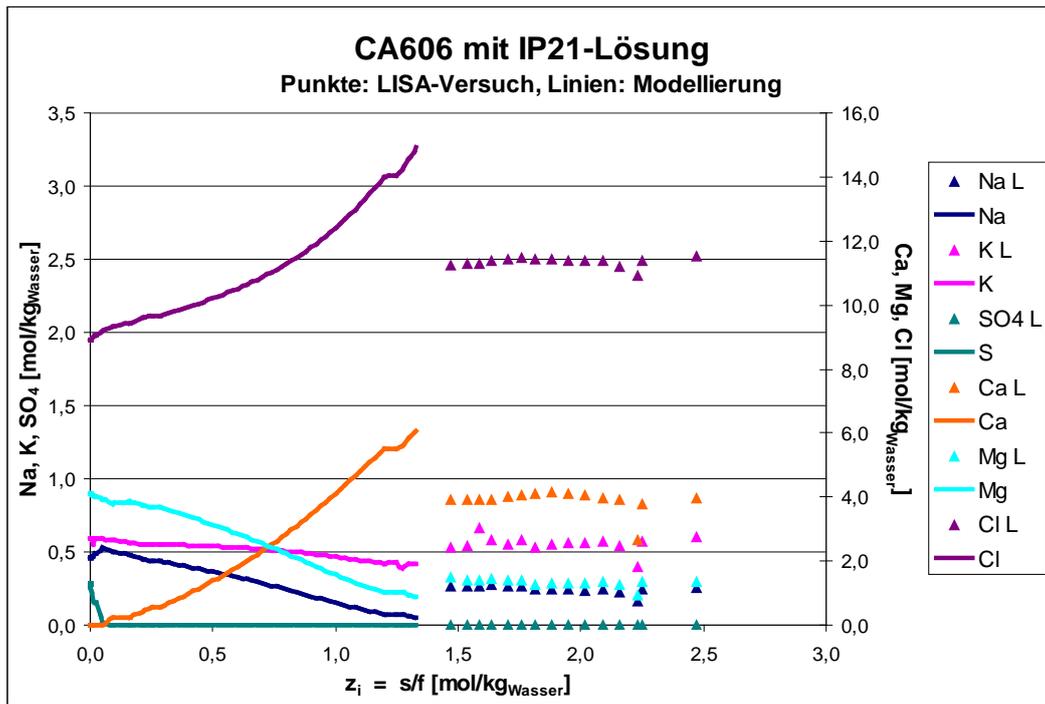
**Abb. 6.73** Entwicklung der Hauptelemente in Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA606 mit IP21 im  $z_i$ -Intervall 0 bis 1,6 entsprechend 0 bis 1,6 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung  
 Oben: Gleichgewichtsmodellierung  
 Unten: Unterdrückung der Phasen Sphalerit, Simonkolleit, Willemit,  $K_2ZnCl_4$ ,  $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ ,  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ , Namuwit



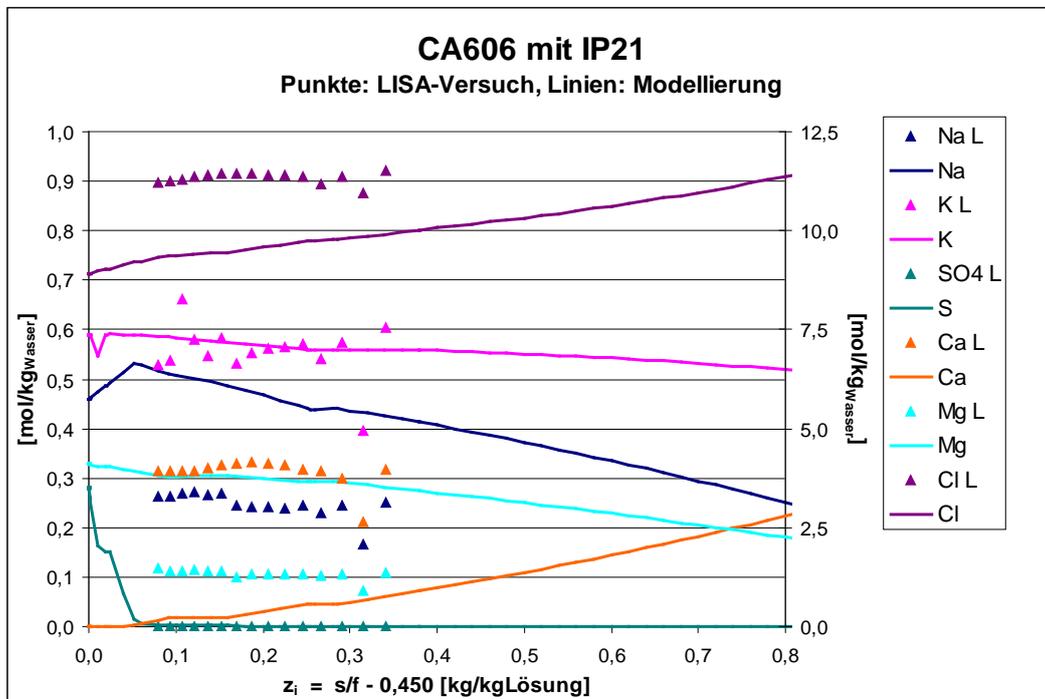
**Abb. 6.74** Entwicklung des pH-Wertes und des Wassergehaltes der Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA606 mit IP21-Lösung im  $z_i$ -Intervall 0 bis 1,6 entsprechend 0 bis 1,6 kg Abfall pro Liter Wasser in der Ausgangslösung  
 Oben: Gleichgewichtsmodellierung  
 Unten: Unterdrückung der Phasen Sphalerit, Simonkolleit, Willemit,  $K_2ZnCl_4$ ,  $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ ,  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ , Namuwit



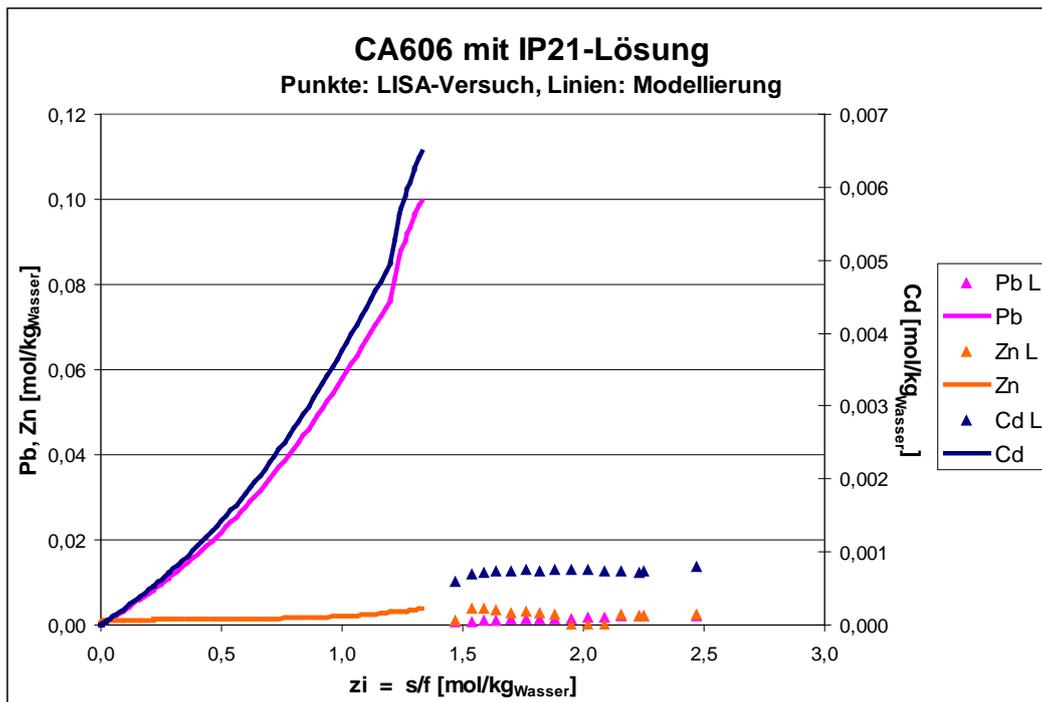
**Abb. 6.75** Entwicklung Pb, Zn und Cd in Lösung bei der Modellierung (oben) der Reaktion des Abfalls CA606 mit IP21 im  $z_i$ -Intervall 0 bis 1,6 entsprechend 0 bis 1,6 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung  
 Oben: Gleichgewichtsmodellierung  
 Unten: Unterdrückung der Phasen Sphalerit, Simonkolleit, Willemit,  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , Namuwit  
 (ACHTUNG! Die untere Skala für Pb, Zn zeigt das Zehnfache an!)



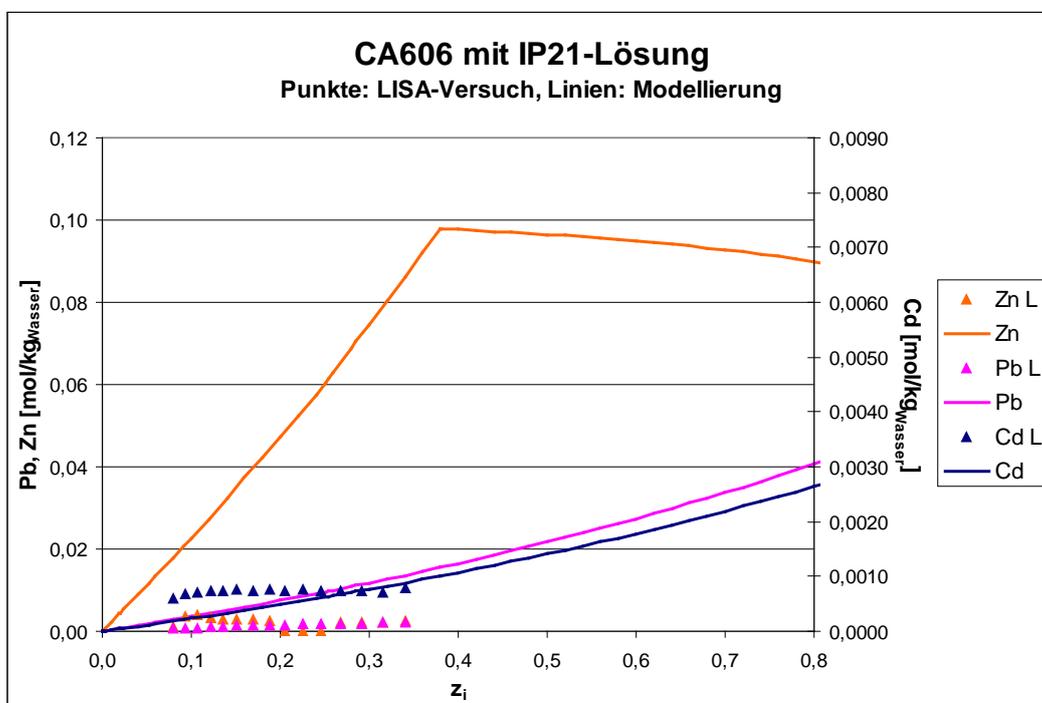
**Abb. 6.76** Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung



**Abb. 6.77** Anpassung der Hauptelemente aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse



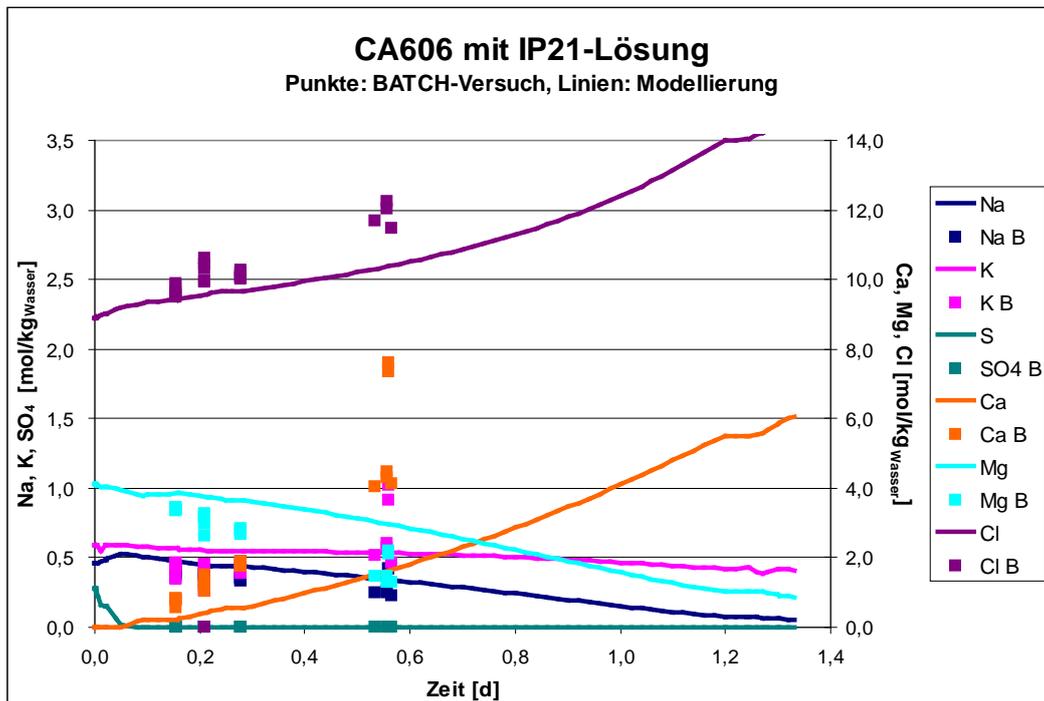
**Abb. 6.78** Vergleich der Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung



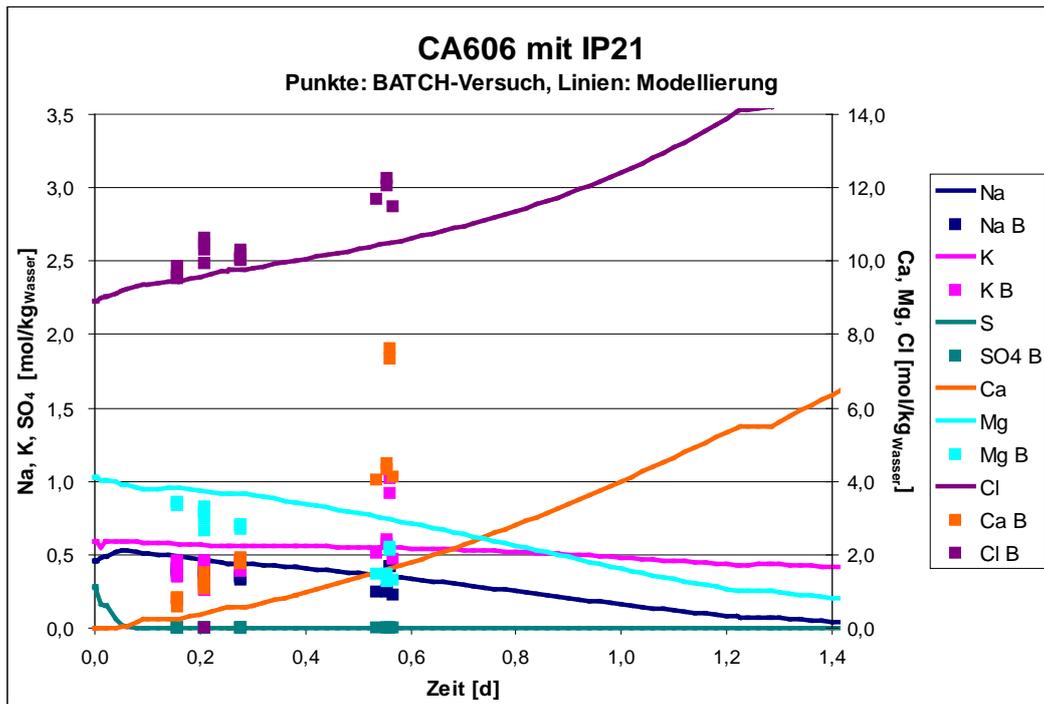
**Abb. 6.79** Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse

### 6.3.4.2 Vergleich der experimentellen Ergebnisse der Batch-Versuche mit der geochemischen Modellierung

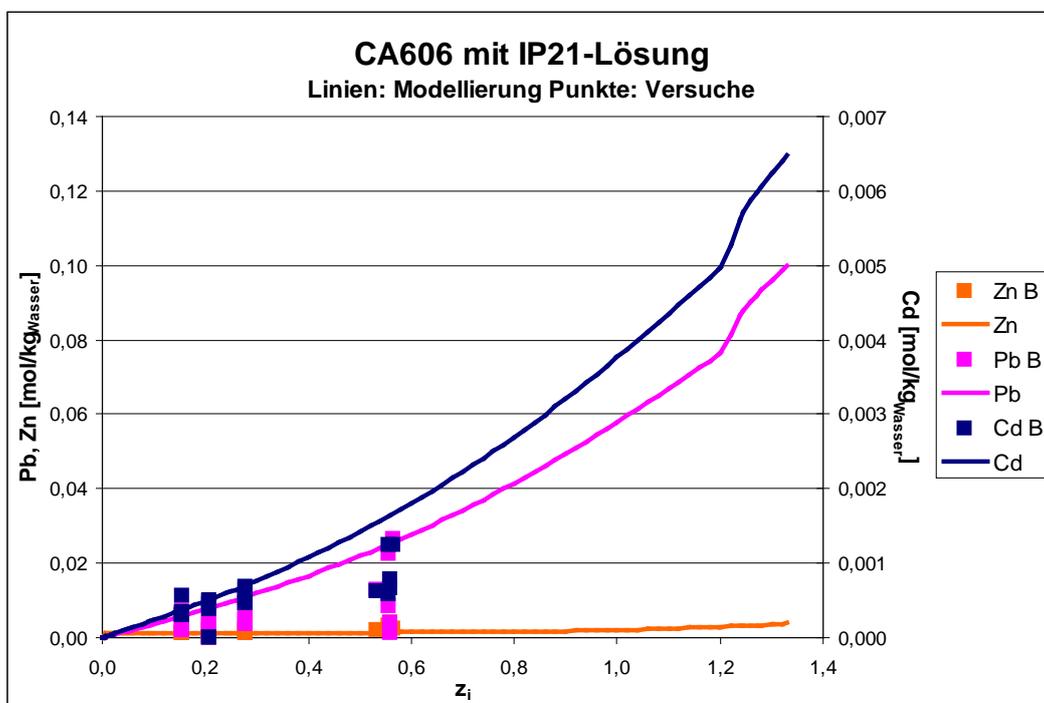
Auch hier ist die Anpassung der Modellierung an die Ergebnisse der Batch-Versuche nach dem gleichen Verfahren erfolgt wie bei CA528 und CA539 (Abb. 6.80 bis Abb. 6.83). Die elementspezifische Anpassung der s/f-Werte für die Schwermetalle Pb, Zn und Cd führt zu einer sehr guten Übereinstimmung zwischen Modellierung und Versuchen.



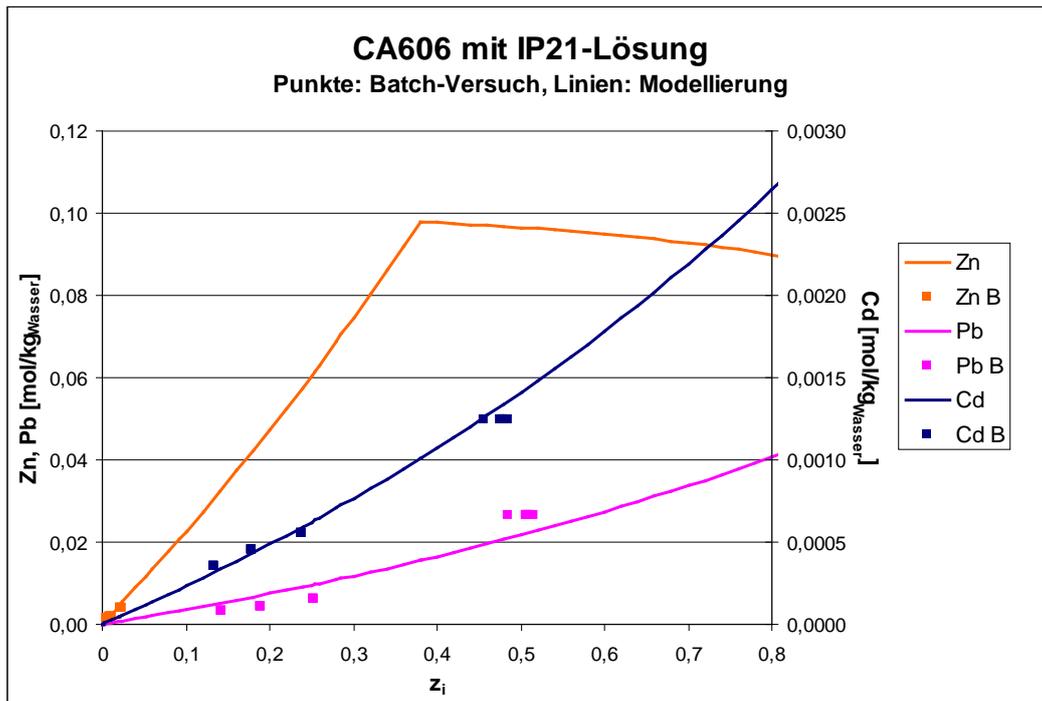
**Abb. 6.80** Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösungen der Batch-Versuche und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung



**Abb. 6.81** Vergleich der Hauptelemente aus der angepassten geochemischen Modellierung mit den experimentellen Ergebnissen  
Unterdrückung der Phasen Sphalerit, Simonkolleit, Willemite,  $K_2ZnCl_4$ ,  $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ , ZnO,  $Zn(OH)_2$ , Namuwit



**Abb. 6.82** Vergleich der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in den Batch-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung



**Abb. 6.83** Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse

### 6.3.5 Ableitbare Aussagen aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse

Die Schlussfolgerungen aus der Anpassung sind die gleichen wie in Kap. 6.1.5 und Kap. 6.2.5. Der LISA-Versuch erfüllt nicht die Erwartungen, die Batch-Versuche lassen sich gut modellieren und aus der Anpassung ergeben sich die in Tab. 6.30 aufgeführten elementspezifischen Verfügbarkeiten.

**Tab. 6.30** Elementspezifische Verfügbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd, abgeleitet aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die Batch-Versuche des Abfalls CA606 mit IP21-Lösung

Element	Verfügbarkeit (84 Tage)
Pb	91 %
Zn	4 %
Cd	86 %

## 6.4 Reaktion MVA-Schlacke CA608 mit IP21-Lösung

Auch hier geschieht, wie bereits in Kap. 6.2 und Kap. 6.3, die Darstellung der Ergebnisse der Versuche und der Modellierungen analog zu Kap. 6.1 Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung.

### 6.4.1 CA608 - Lisa-Versuch

Der LISA-Versuch wurde mit der MVA-Schlacke (entschrottet, Typ 2) CA608 und IP21 durchgeführt. In gleichmäßigen zeitlichen Abständen wurden 15 Lösungsproben entnommen und analysiert. Die Auswertung ergab einen Abfall der Lösungsdichte von 1,313 auf 1,265 g/cm<sup>3</sup>, einen leichten Anstieg des pH-Wertes von 5,9 auf 6,3, einen deutlichen Abfall des Sulfatgehaltes der Lösung, einen etwas schwächeren Abfall des Mg-Gehaltes und einen Anstieg des Na-Gehaltes in der Lösung. Bei den Schwermetallen war der stärkste Konzentrationsanstieg beim Pb, von  $1,1 \cdot 10^{-2}$  auf  $1,6 \cdot 10^{-2}$  mol/l. Auch Cd und Zn wurden aus der Schlacke ausgelaugt, wenn auch weniger als Pb. Cd reicherte sich in der Lösung von  $5,0 \cdot 10^{-5}$  auf  $1,4 \cdot 10^{-4}$  mol/l an. Das Auslaugverhalten von Zn war unerwartet. Es kam nicht zu einem Anstieg, sondern der Zn-Gehalt sank von anfangs  $3,3 \cdot 10^{-2}$  bis auf  $1,9 \cdot 10^{-2}$  mol/l nach 63 Tagen und stieg zum Ende wieder auf  $2,2 \cdot 10^{-2}$  mol/l an.

**Tab. 6.31** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 1]

Labor-Nr.	Probenbezeichnung	Zeit [d]	s / f [kg/kg]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	pH-L	Temp. [°C]
29197	CA 608+IP21 7 Tage	7	0,835	1,3131	5,90	25,8
29198	CA 608+IP21 14 Tage	14	0,857	1,3135	6,12	24,4
29199	CA 608+IP21 21 Tage	21	0,879	1,3060	6,16	24,6
29200	CA 608+IP21 28 Tage	28	0,901	1,2872	6,23	28,5
29201	CA 608+IP21 35 Tage	35	0,925	1,2745	6,27	26,0
29202	CA 608+IP21 42 Tage	42	0,950	1,2707	6,24	26,7
29203	CA 608+IP21 49 Tage	49	0,974	1,2693	6,17	27,0
29204	CA 608+IP21 56 Tage	56	1,002	1,2682	6,32	28,7
29205	CA 608+IP21 63 Tage	63	1,030	1,2672	6,27	24,5
29206	CA 608+IP21 70 Tage	70	1,061	1,2663	6,25	27,7
29207	CA 608+IP21 77 Tage	77	1,096	1,2661	6,02	26,5
29208	CA 608+IP21 84 Tage	84	1,131	1,2656	6,00	25,1
29209	CA 608+IP21 91 Tage	91	1,170	1,2658	5,82	27,2
29210	CA 608+IP21 98 Tage	98	1,214	1,2653	6,13	27,7
29211	CA 608+IP21 105 Tage	105	1,263	1,2659	5,96	29,3

**Tab. 6.32** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 2]

Labor-Nr.	[mol/kg H <sub>2</sub> O]						Cd	Pb	Zn
	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO <sub>4</sub>			
29197	0,744	0,629	0,0019	4,099	8,038	1,334	4,89·10 <sup>-05</sup>	1,11·10 <sup>-02</sup>	3,31·10 <sup>-02</sup>
29198	0,699	0,569	0,0016	3,843	7,661	1,269	6,45·10 <sup>-05</sup>	1,24·10 <sup>-02</sup>	3,04·10 <sup>-02</sup>
29199	0,709	0,571	0,0017	3,656	7,691	1,070	6,24·10 <sup>-05</sup>	1,31·10 <sup>-02</sup>	2,71·10 <sup>-02</sup>
29200	0,821	0,585	0,0026	3,405	7,868	0,668	9,18·10 <sup>-05</sup>	1,31·10 <sup>-02</sup>	2,55·10 <sup>-02</sup>
29201	0,916	0,611	0,0041	3,280	7,947	0,417	1,08·10 <sup>-04</sup>	1,38·10 <sup>-02</sup>	2,16·10 <sup>-02</sup>
29202	0,953	0,618	0,0055	2,505	7,807	0,329	1,07·10 <sup>-04</sup>	1,46·10 <sup>-02</sup>	2,00·10 <sup>-02</sup>
29203	0,951	0,612	0,0065	3,258	7,910	0,288	1,17·10 <sup>-04</sup>	1,48·10 <sup>-02</sup>	1,94·10 <sup>-02</sup>
29204	0,943	0,600	0,0073	3,214	7,916	0,263	1,12·10 <sup>-04</sup>	1,45·10 <sup>-02</sup>	1,89·10 <sup>-02</sup>
29205	0,960	0,620	0,0082	3,267	7,948	0,238	1,20·10 <sup>-04</sup>	1,52·10 <sup>-02</sup>	1,88·10 <sup>-02</sup>
29206	0,894	0,582	0,0084	3,090	7,936	0,213	1,24·10 <sup>-04</sup>	1,62·10 <sup>-02</sup>	1,92·10 <sup>-02</sup>
29207	0,948	0,621	0,0120	3,250	7,987	0,209	1,13·10 <sup>-04</sup>	1,56·10 <sup>-02</sup>	1,93·10 <sup>-02</sup>
29208	0,830	0,550	0,0087	2,893	7,924	0,175	1,10·10 <sup>-04</sup>	1,55·10 <sup>-02</sup>	1,91·10 <sup>-02</sup>
29209	0,967	0,628	0,0102	3,246	8,080	0,191	1,32·10 <sup>-04</sup>	1,56·10 <sup>-02</sup>	2,06·10 <sup>-02</sup>
29210	0,956	0,630	0,0105	3,238	8,094	0,177	1,31·10 <sup>-04</sup>	1,58·10 <sup>-02</sup>	2,14·10 <sup>-02</sup>
29211	0,966	0,629	0,0110	3,182	7,966	0,170	1,38·10 <sup>-04</sup>	1,55·10 <sup>-02</sup>	2,18·10 <sup>-02</sup>

**Tab. 6.33** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 3]

Labor-Nr.	Todvolumen [g]	Probe [g]	Todvolumen [cm <sup>3</sup> ]	Probe [cm <sup>3</sup> ]	Σ Volumen [cm <sup>3</sup> ]	Feststoff [g]	Lösung [cm <sup>3</sup> ]	s / f [g/cm <sup>3</sup> ]
29197	5,4	5,1	4,1	3,9	8,0	350,5	316,6	1,1
29198	4,8	5,4	3,7	4,1	7,8	350,5	308,8	1,1
29199	5,0	5,1	3,8	3,9	7,7	350,5	301,1	1,2
29200	4,9	5,0	3,8	3,9	7,6	350,5	293,4	1,2
29201	4,9	5,2	3,8	4,0	7,9	350,5	285,6	1,2
29202	4,7	4,6	3,7	3,6	7,4	350,5	278,2	1,3
29203	4,9	4,9	3,9	3,8	7,7	350,5	270,5	1,3
29204	4,8	5,0	3,8	3,9	7,7	350,5	262,8	1,3
29205	5,0	4,9	3,9	3,9	7,8	350,5	254,9	1,4
29206	5,0	5,3	3,9	4,2	8,1	350,5	246,8	1,4
29207	5,0	5,1	3,9	4,0	7,9	350,5	238,9	1,5
29208	5,2	5,2	4,1	4,1	8,2	350,5	230,7	1,5
29209	5,0	5,8	3,9	4,6	8,5	350,5	222,1	1,6
29210	5,4	5,8	4,2	4,6	8,8	350,5	213,3	1,6
29211	4,9	5,1	3,9	4,0	7,9	350,5	205,4	1,7

**Tab. 6.34** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 4]

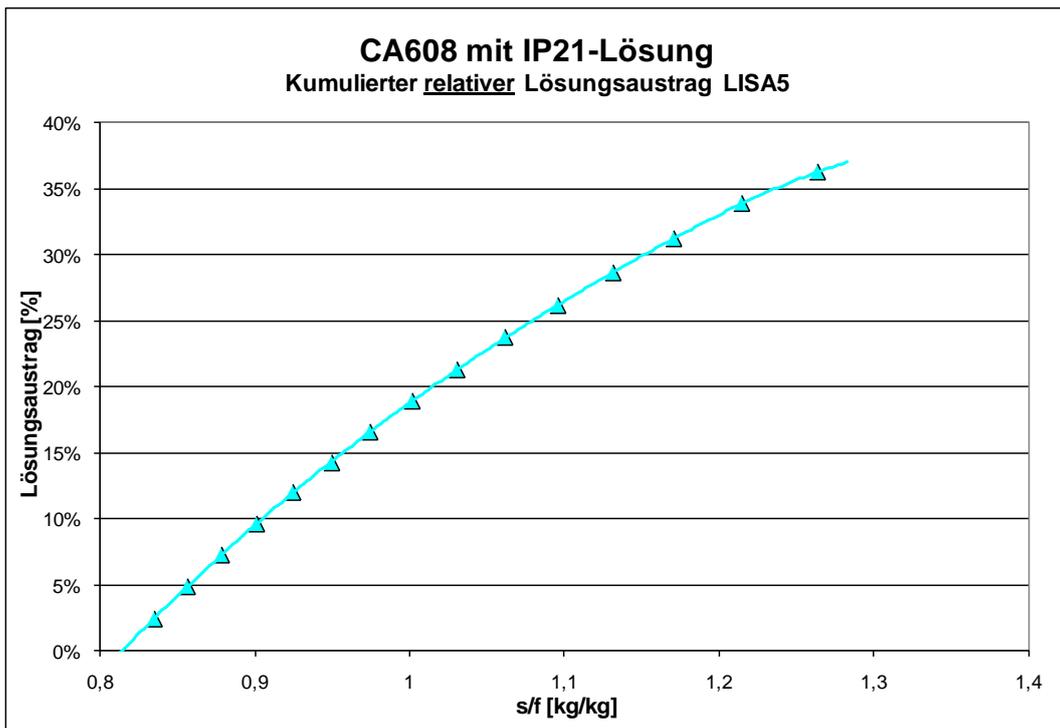
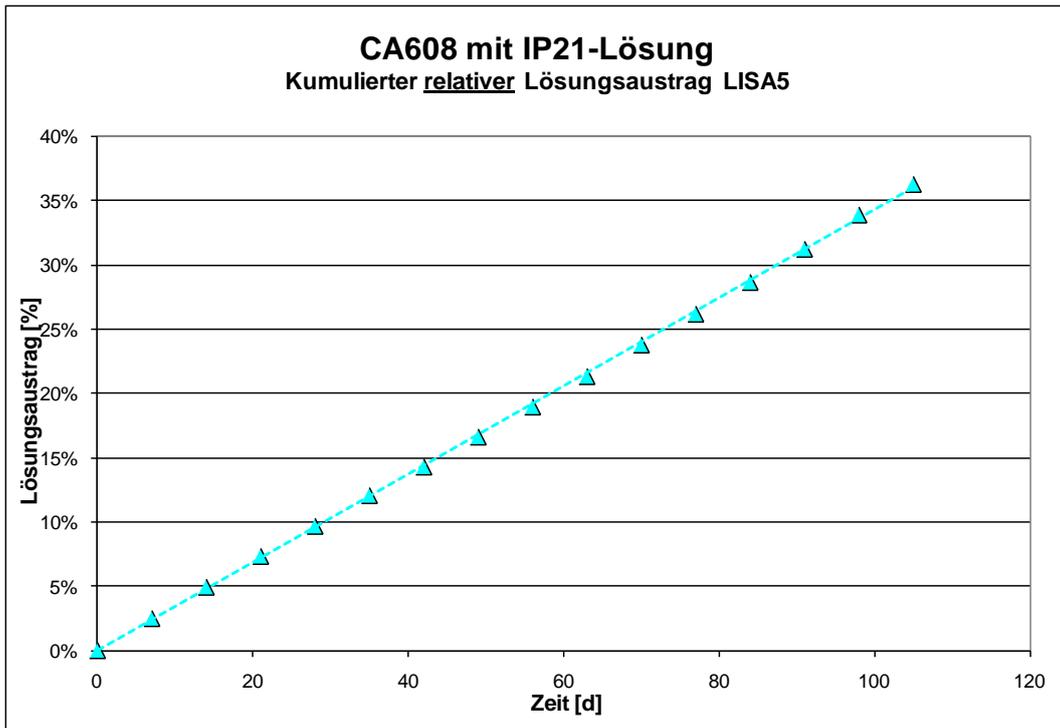
Labor-Nr.	Austrag Cd [mg/kg]	Σ Austrag Cd [mg/kg]	c(s) / c(f) für Cd [mg/kg]/[mg/kg]
29197	0,11	0,11	10,75
29198	0,14	0,25	8,14
29199	0,13	0,38	8,33
29200	0,20	0,58	5,56
29201	0,24	0,82	4,68
29202	0,23	1,04	4,69
29203	0,26	1,30	4,23
29204	0,25	1,54	4,41
29205	0,27	1,81	4,08
29206	0,29	2,10	3,91
29207	0,25	2,35	4,29
29208	0,26	2,61	4,35
29209	0,32	2,93	3,62
29210	0,33	3,26	3,61
29211	0,31	3,57	3,41

**Tab. 6.35** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 5]

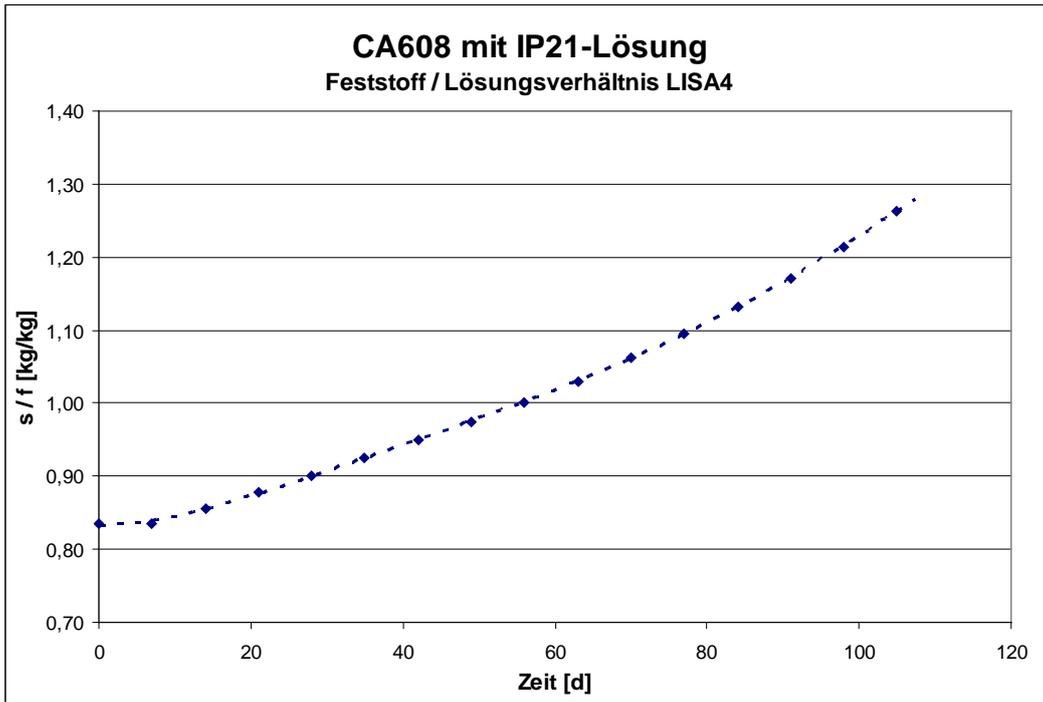
Labor-Nr.	Austrag Pb [mg/kg]	Σ Austrag Pb [mg/kg]	c(s) / c(f) für Pb [mg/kg]/[mg/kg]
29197	44,62	44,62	2,8
29198	49,69	94,31	2,5
29199	51,84	146,15	2,3
29200	51,79	197,94	2,3
29201	56,51	254,45	2,1
29202	56,98	311,43	2,0
29203	59,75	371,18	1,9
29204	58,84	430,02	1,9
29205	62,16	492,18	1,8
29206	69,30	561,48	1,7
29207	64,97	626,45	1,7
29208	67,21	693,67	1,7
29209	69,44	763,10	1,7
29210	72,73	835,84	1,6
29211	64,24	900,08	1,6

**Tab. 6.36** Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 6]

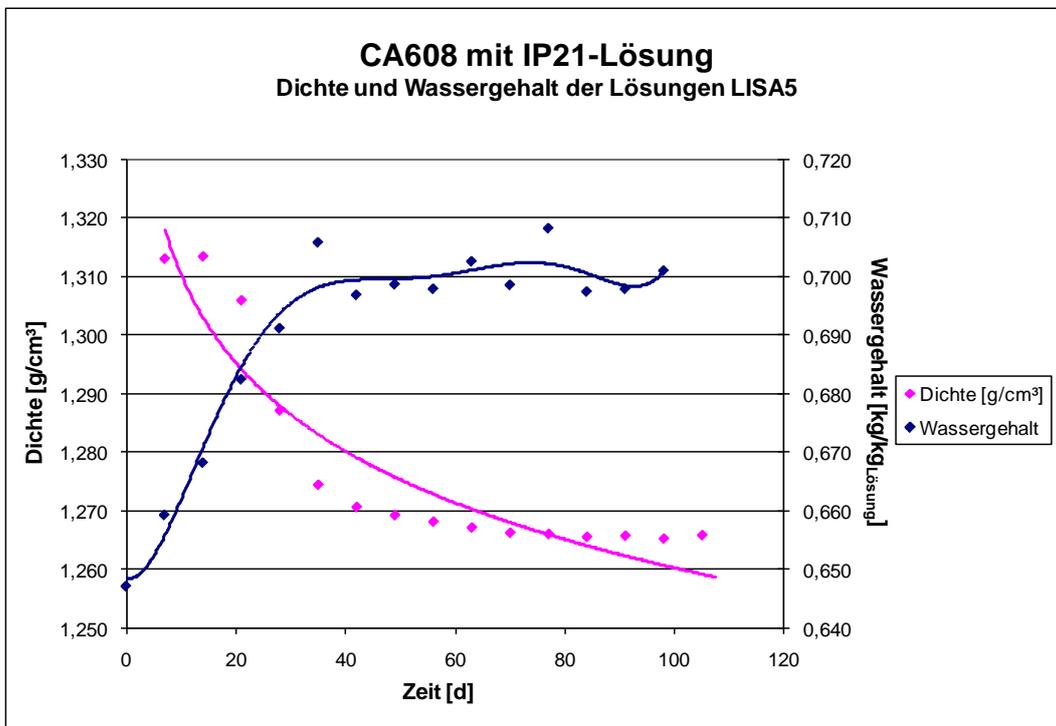
Labor-Nr.	Austrag Zn [mg/kg]	Σ Austrag Zn [mg/kg]	c(s) / c(f) für Zn [mg/kg]/[mg/kg]
29197	41,8	41,8	14,7
29198	38,3	80,0	16,0
29199	34,0	114,0	17,8
29200	31,9	145,9	18,7
29201	27,9	173,8	21,7
29202	24,7	198,5	23,3
29203	24,7	223,2	24,0
29204	24,2	247,4	24,6
29205	24,3	271,7	24,8
29206	26,0	297,6	24,2
29207	25,3	323,0	24,0
29208	26,2	349,2	24,2
29209	29,0	378,3	22,4
29210	31,1	409,4	21,6
29211	28,5	437,9	21,1



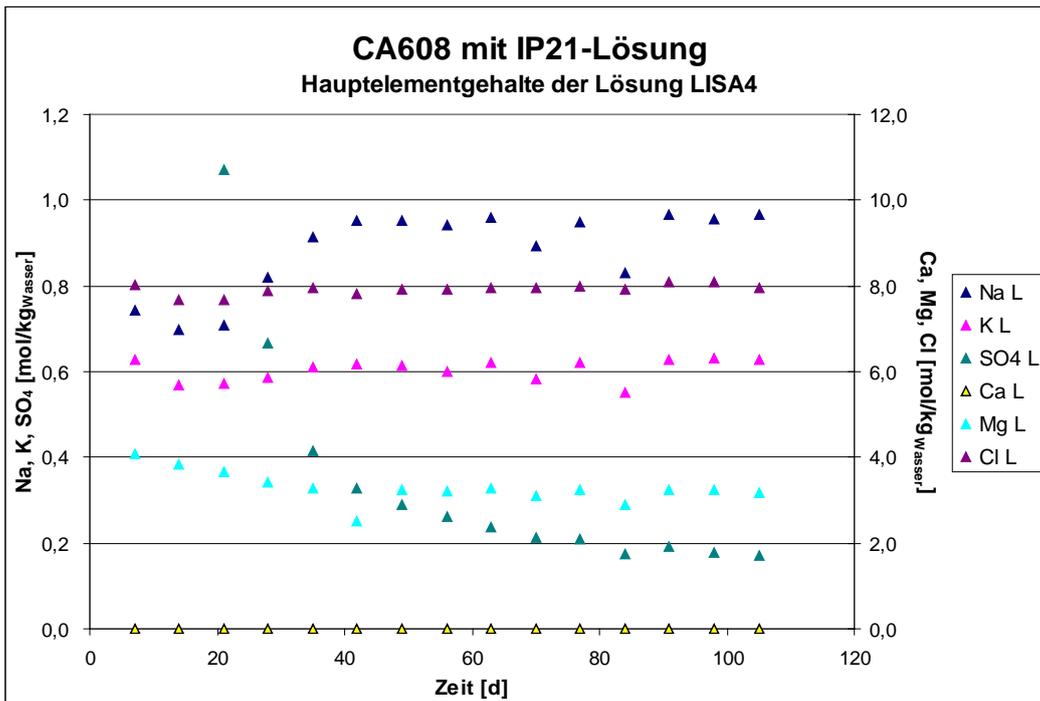
**Abb. 6.84** Kumulierter relativer Lösungsaustrag aus dem LISA-Versuch infolge wiederholter Probennahme;  
 Oben: Darstellung über die Zeit  
 Unten: Darstellung des sich verändernden Feststoff-Lösungsverhältnisses



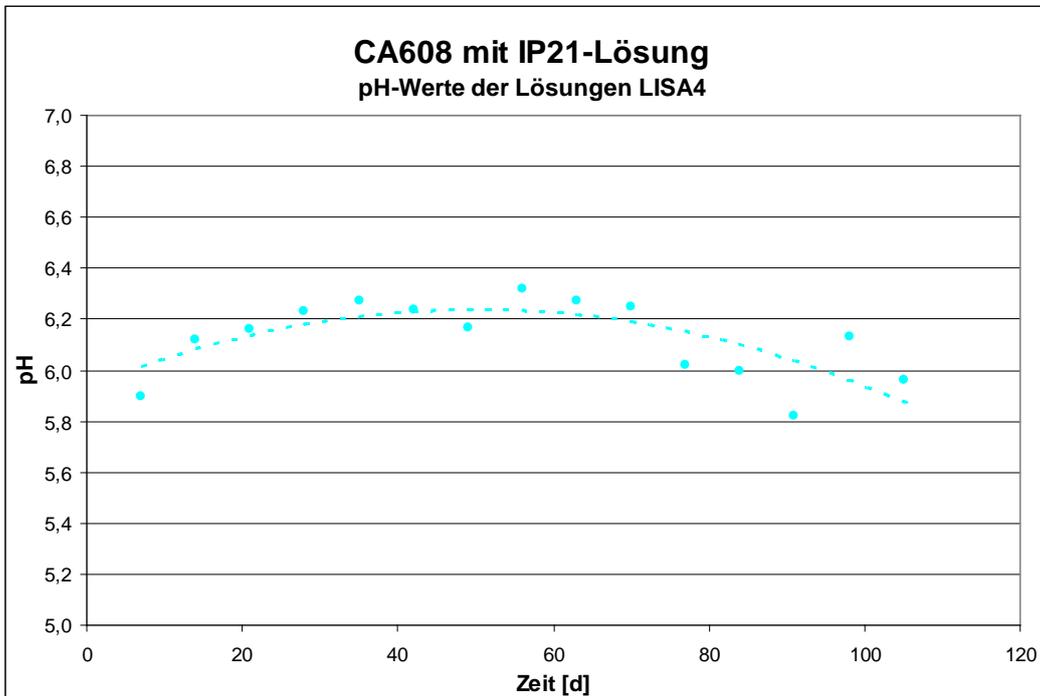
**Abb. 6.85** Zeitliche Entwicklung der Feststoff-Lösungsverhältnisse im Lisa-Versuch „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“



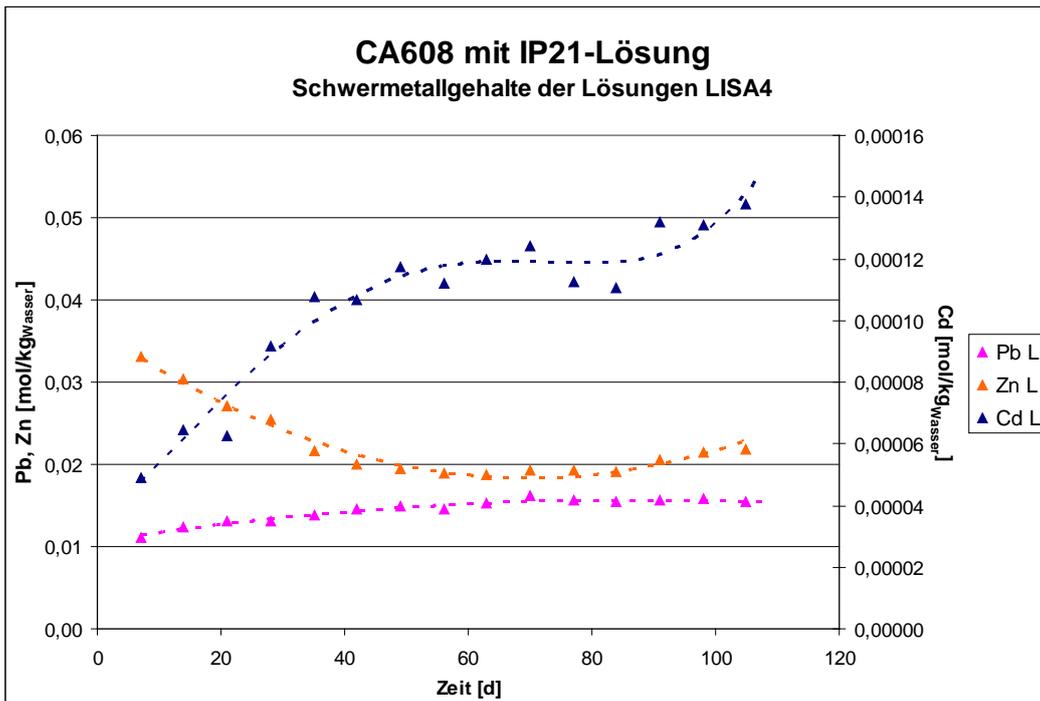
**Abb. 6.86** Entwicklung der Lösungsdichte und der Wassergehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ mit fortschreitender Reaktionszeit und Probennahme



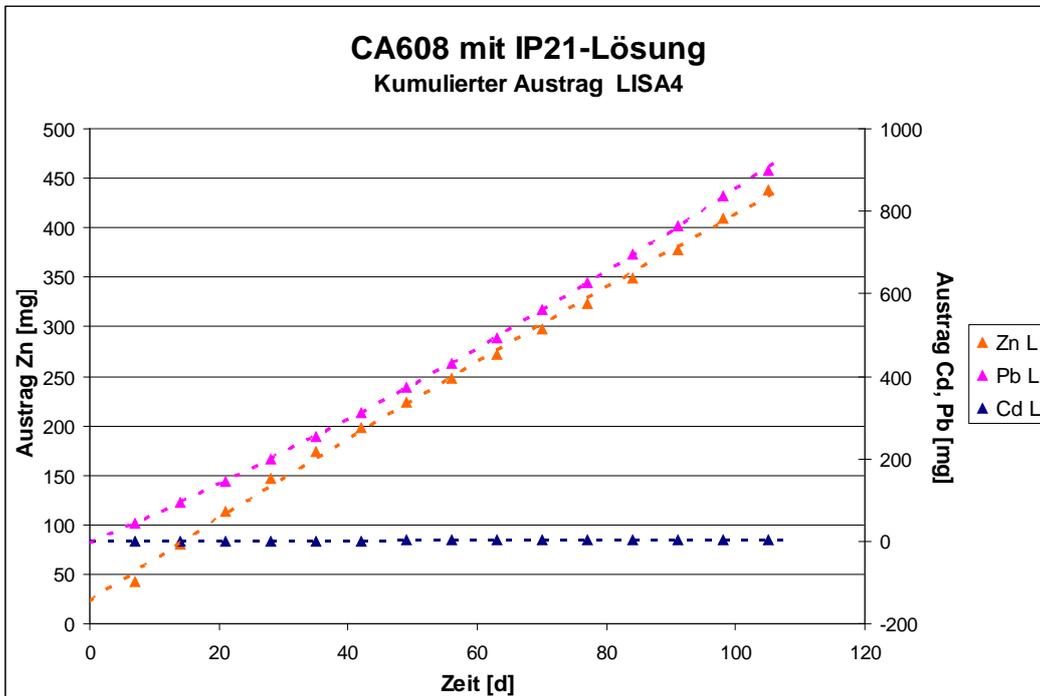
**Abb. 6.87** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“



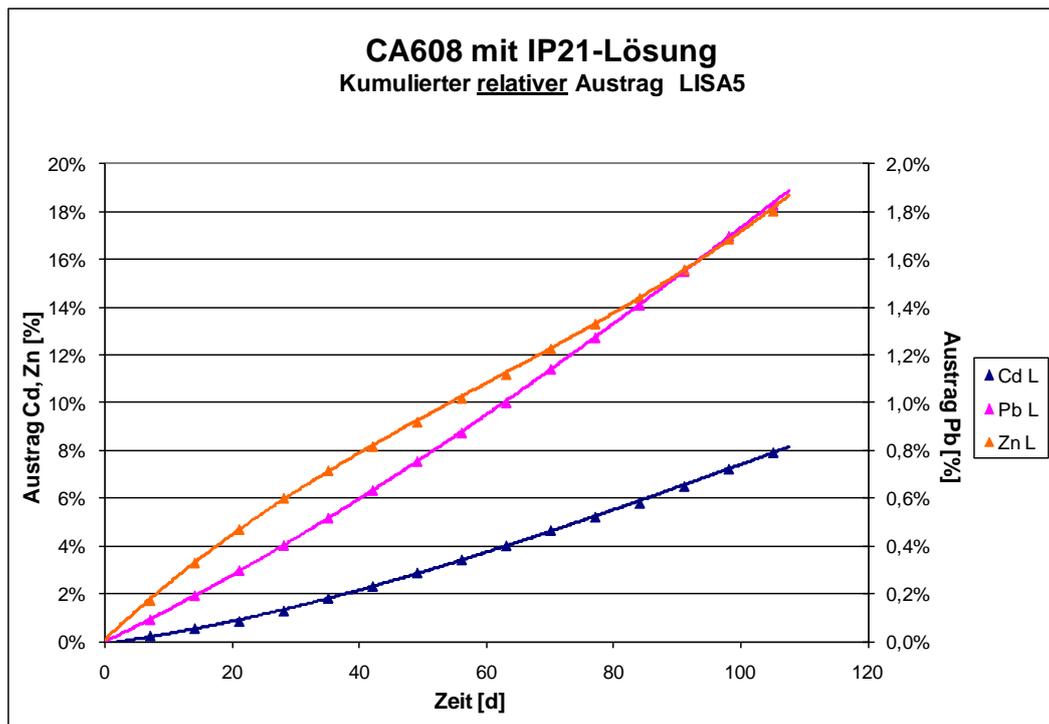
**Abb. 6.88** Zeitliche Entwicklung des pH-Wertes in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“



**Abb. 6.89** Zeitliche Entwicklung der Schwermetallgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“



**Abb. 6.90** Zeitliche Entwicklung Kumulierter Austrag von Schwermetallen aus dem Abfall in die Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“



**Abb. 6.91** Zeitliche Entwicklung der elementspezifischen Auslaugbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“

#### 6.4.2 CA608 - Batch- Versuche

Die Auslaugreaktion des Abfalls CA608 mit IP21-Lösung wurde zum Vergleich mit den Ergebnissen der Lisa-Versuche auch in Batch-Versuchen mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen durchgeführt (Tab. 6.37 und Tab. 6.38) und die Lösungszusammensetzungen nach 7, 21, 28, 35, 49, 56, 63, 77 und 84 Tagen (Abb. 6.92 bis Abb. 6.98) bei den untersuchten s/f von 0,208, 0,278, 0,417 und 0,833 analysiert. Besonders aus Abb. 6.96 wird deutlich, dass bei den niedrigen s/f-Verhältnissen relativ schnell eine weitestgehende Auslaugung der Schwermetalle erreicht wird, während beim größten Verhältnis von 0,556 das Maximum noch nicht erreicht wurde. Da jeder Batch-Versuch doppelt ausgeführt wurde, ist sichergestellt, dass diese Aussagen belastbar sind. Mit der Modellierung verglichen werden können im Grunde nur die experimentellen Ergebnisse, die die maximale Auslaugbarkeit erreicht haben.

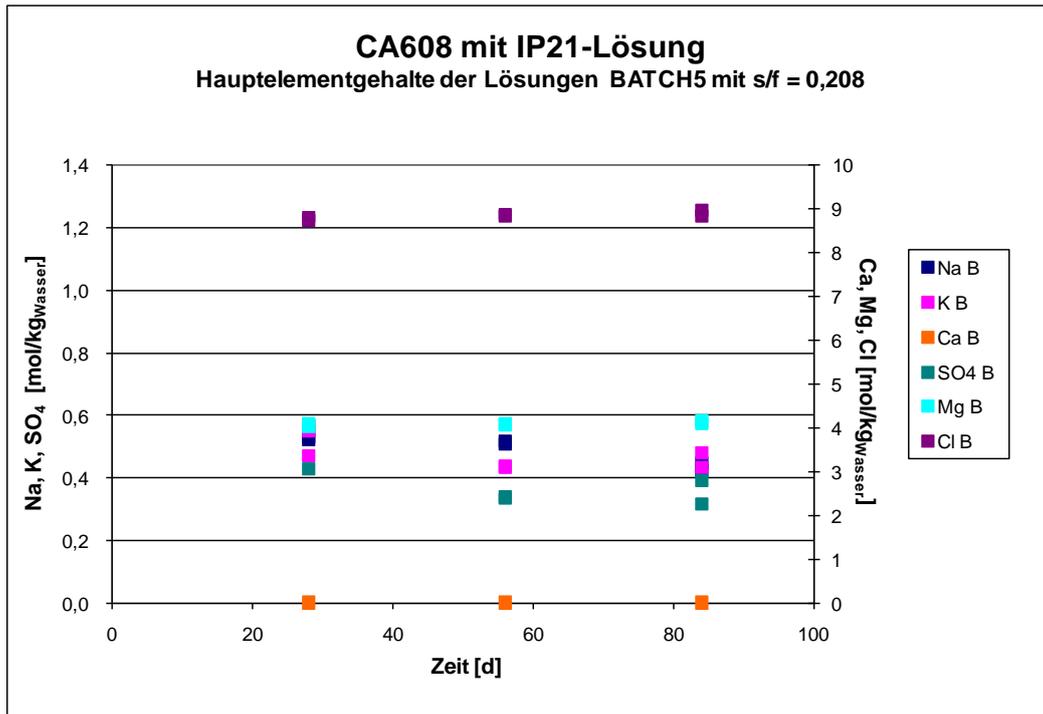
**Tab. 6.37** Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 1]

Labor-Nr.	Probenbezeichnung	Zeit [d]	s / f [kg/kg]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	pH-B	Temp. [°C]
29183	CA 608+IP217 Tage	7	0,834	1,32	6,13	25,30
29184	CA 608+IP2121 Tage	21	0,838	1,29	6,00	26,30
29185	CA 608+IP2135 Tage	35	0,833	1,28	6,06	24,10
29186	CA 608+IP2149 Tage	49	0,833	1,18	---	---
29187	CA 608+IP2163 Tage	63	0,833	1,26	5,94	25,90
29188	CA 608+IP2177 Tage	77	0,824	1,28	5,88	28,50
30380.01	CA 608+IP2128 Tage	28	0,417	1,30	---	---
30380.02	CA 608+IP2128 Tage	28	0,417	1,29	---	---
30380.03	CA 608+IP2156 Tage	56	0,417	1,30	---	---
30380.04	CA 608+IP2156 Tage	56	0,417	1,29	---	---
30380.05	CA 608+IP2184 Tage	84	0,417	1,29	---	---
30380.06	CA 608+IP2184 Tage	84	0,417	1,29	---	---
30381.01	CA 608+IP2128 Tage	28	0,278	1,30	---	---
30381.02	CA 608+IP2128 Tage	28	0,278	1,30	---	---
30381.03	CA 608+IP2156 Tage	56	0,278	1,29	---	---
30381.04	CA 608+IP2156 Tage	56	0,278	1,29	---	---
30381.05	CA 608+IP2184 Tage	84	0,278	1,29	---	---
30381.06	CA 608+IP2184 Tage	84	0,278	1,29	---	---
30382.01	CA 608+IP2128 Tage	28	0,208	1,30	---	---
30382.02	CA 608+IP2128 Tage	28	0,208	1,29	---	---
30382.03	CA 608+IP2156 Tage	56	0,208	1,29	---	---
30382.04	CA 608+IP2156 Tage	56	0,208	1,29	---	---
30382.05	CA 608+IP2184 Tage	84	0,208	1,29	---	---
30382.06	CA 608+IP2184 Tage	84	0,208	1,29	---	---

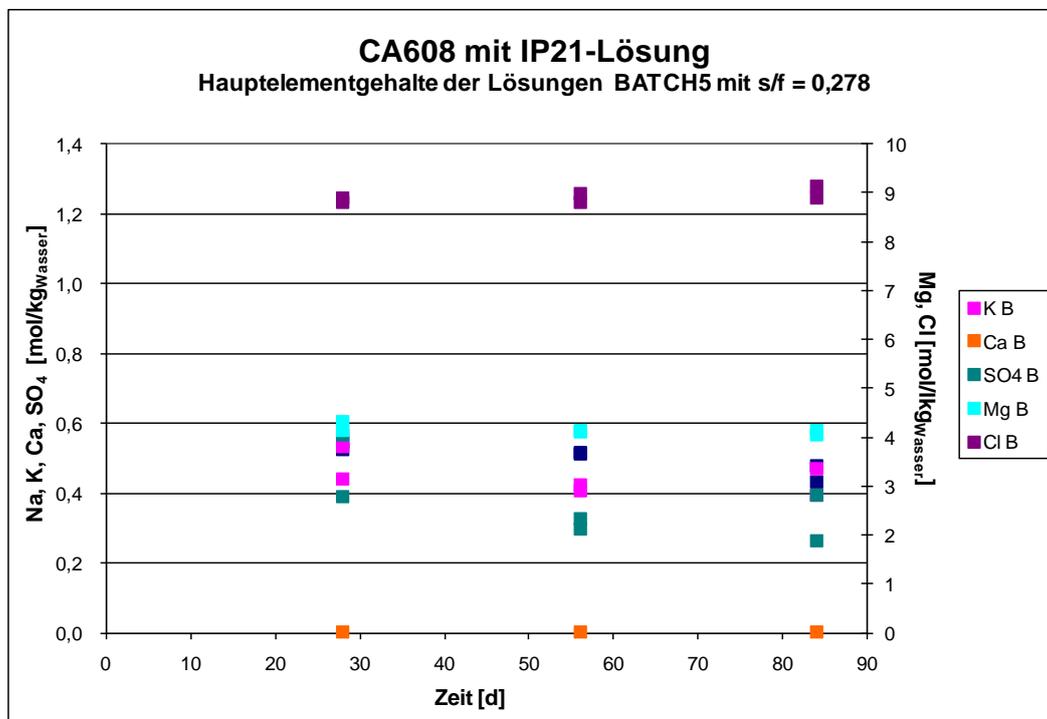
--- = nicht gemessen

**Tab. 6.38** Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 2]

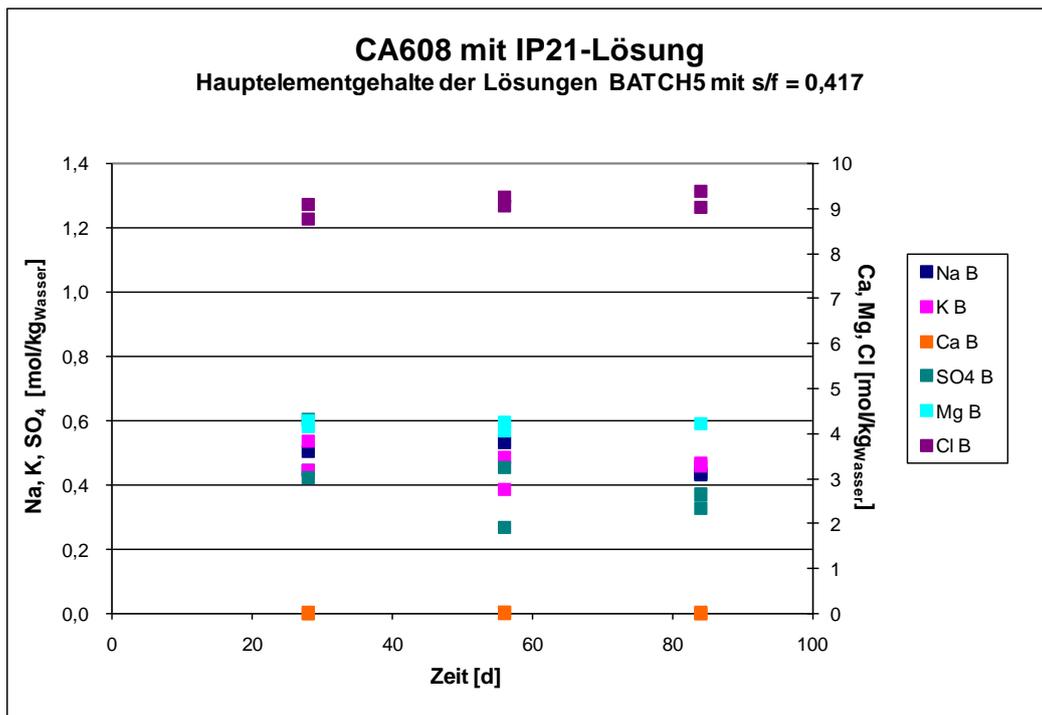
Labor-Nr.	[mol/kg H <sub>2</sub> O]						Cd	Pb	Zn
	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO <sub>4</sub>			
29183	0,711	0,624	0,0022	4,015	7,866	1,248	7,26·10 <sup>-05</sup>	1,4·10 <sup>-02</sup>	2,98·10 <sup>-02</sup>
29184	0,708	0,596	0,0042	3,741	8,137	0,705	8,86·10 <sup>-05</sup>	1,5·10 <sup>E-02</sup>	2,83·10 <sup>-02</sup>
29185	0,669	0,334	0,0057	3,670	8,454	0,262	1,03·10 <sup>-04</sup>	1,61·10 <sup>-02</sup>	2,51·10 <sup>-02</sup>
29186	0,542	0,480	0,0068	3,733	8,762	0,182	8,98·10 <sup>-05</sup>	1,66·10 <sup>-02</sup>	2,60·10 <sup>-02</sup>
29187	0,564	0,579	0,0080	4,038	9,002	0,159	8,92·10 <sup>-05</sup>	1,85·10 <sup>-02</sup>	3,11·10 <sup>-02</sup>
29188	0,548	0,564	0,0089	3,972	9,108	0,145	9,68·10 <sup>-05</sup>	2,01·10 <sup>-02</sup>	3,29·10 <sup>-02</sup>
30380.01	0,446	0,535	0,0020	4,268	8,771	0,604	7,11·10 <sup>-06</sup>	5,18·10 <sup>-03</sup>	1,56·10 <sup>-02</sup>
30380.02	0,505	0,445	0,0029	4,146	9,107	0,421	1,37·10 <sup>-05</sup>	7,98·10 <sup>-03</sup>	1,47·10 <sup>-02</sup>
30380.03	0,532	0,484	0,0028	4,240	9,058	0,453	2,58·10 <sup>-05</sup>	8,07·10 <sup>-03</sup>	1,62·10 <sup>-02</sup>
30380.04	0,534	0,385	0,0048	4,068	9,257	0,268	3,35·10 <sup>-05</sup>	7,91·10 <sup>-03</sup>	1,48·10 <sup>-02</sup>
30380.05	0,433	0,460	0,0024	4,208	9,020	0,370	2,64·10 <sup>-05</sup>	8,27·10 <sup>-03</sup>	1,62·10 <sup>-02</sup>
30380.06	0,437	0,467	0,0033	4,214	9,382	0,328	2,89·10 <sup>-05</sup>	8,52·10 <sup>-03</sup>	1,60·10 <sup>-02</sup>
30381.01	0,545	0,535	0,0027	4,136	8,793	0,566	1,56·10 <sup>-05</sup>	5,19·10 <sup>-03</sup>	1,03·10 <sup>-02</sup>
30381.02	0,524	0,443	0,0037	4,307	8,894	0,392	1,18·10 <sup>-05</sup>	5,41·10 <sup>-03</sup>	1,02·10 <sup>-02</sup>
30381.03	0,511	0,422	0,0036	4,149	8,969	0,325	2,39·10 <sup>-05</sup>	5,64·10 <sup>-03</sup>	1,16·10 <sup>-02</sup>
30381.04	0,515	0,407	0,0040	4,118	8,794	0,297	2,96·10 <sup>-05</sup>	5,54·10 <sup>-03</sup>	1,05·10 <sup>-02</sup>
30381.05	0,432	0,393	0,0036	4,143	9,121	0,264	3,24·10 <sup>-05</sup>	6,00·10 <sup>-03</sup>	1,35·10 <sup>-02</sup>
30381.06	0,478	0,470	0,0030	4,055	8,901	0,393	2,04·10 <sup>-05</sup>	5,33·10 <sup>*</sup>	1,12·10 <sup>-02</sup>
30382.01	0,526	0,553	0,0021	4,126	8,816	0,572	1,58·10 <sup>-05</sup>	3,96·10 <sup>-03</sup>	7,88·10 <sup>-03</sup>
30382.02	0,534	0,473	0,0032	4,048	8,729	0,433	2,19·10 <sup>-05</sup>	4,16·10 <sup>-03</sup>	7,96·10 <sup>-03</sup>
30382.03	0,522	0,437	0,0037	4,120	8,829	0,335	2,49·10 <sup>-05</sup>	4,17·10 <sup>-03</sup>	8,64·10 <sup>-03</sup>
30382.04	0,511	0,440	0,0039	4,092	8,889	0,343	2,25·10 <sup>-05</sup>	4,14·10 <sup>-03</sup>	8,64·10 <sup>-03</sup>
30382.05	0,452	0,437	0,0036	4,115	8,983	0,318	2,67·10 <sup>-05</sup>	4,28·10 <sup>-03</sup>	9,41·10 <sup>-03</sup>
30382.06	0,427	0,482	0,0021	4,188	8,845	0,394	1,09·10 <sup>-05</sup>	4,12·10 <sup>-03</sup>	9,22·10 <sup>-03</sup>



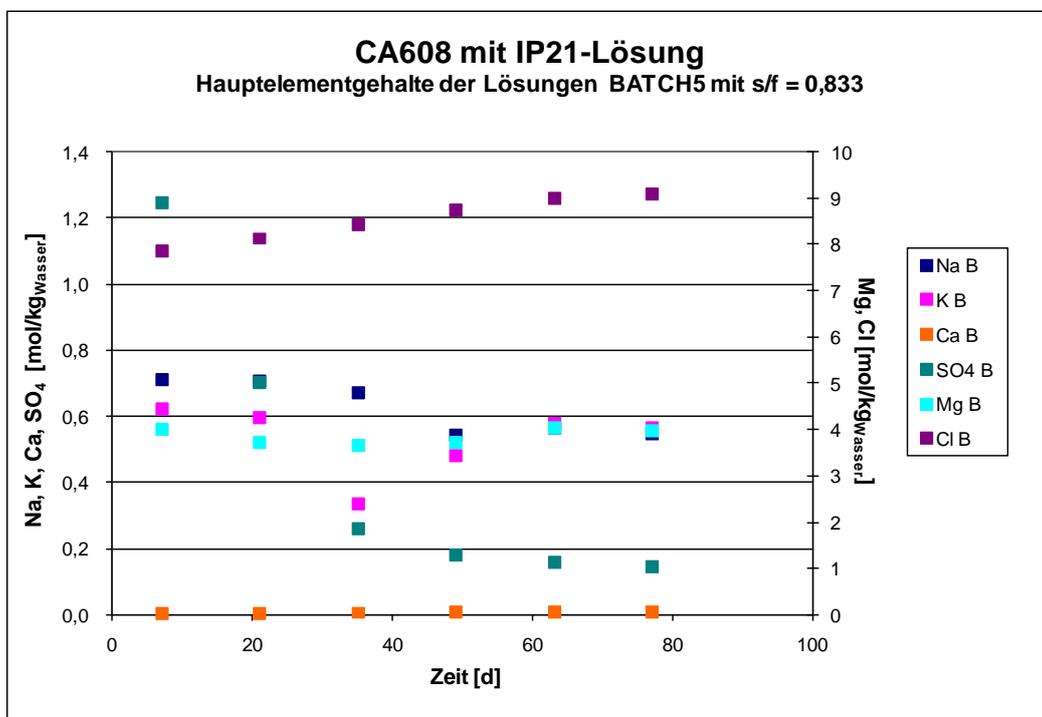
**Abb. 6.92** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,208



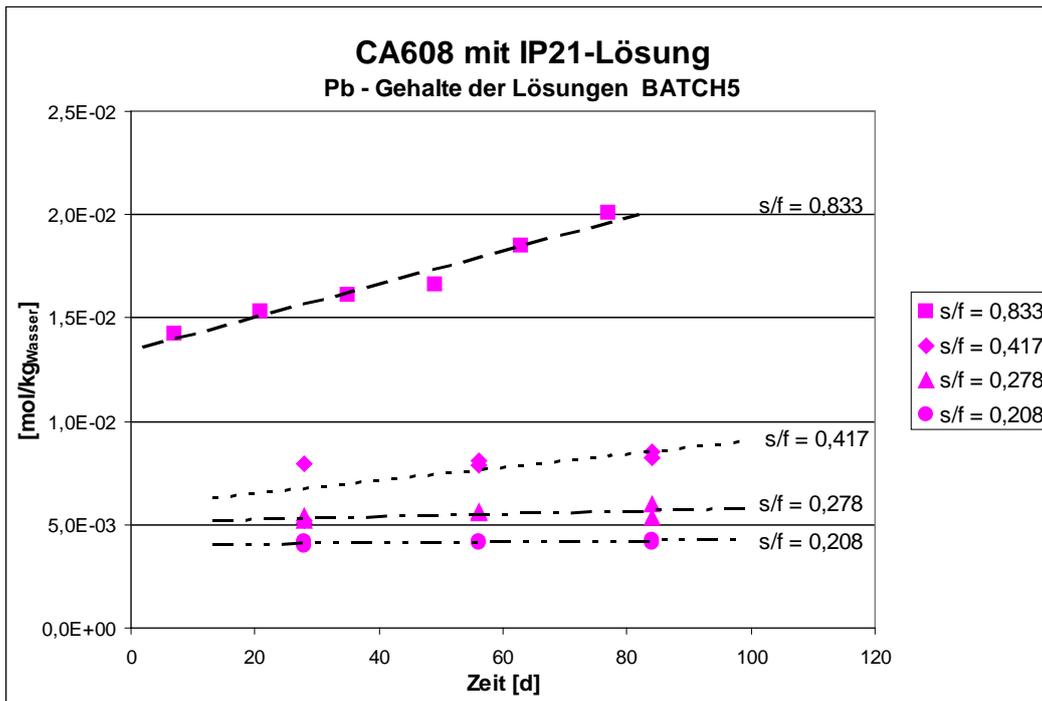
**Abb. 6.93** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,278



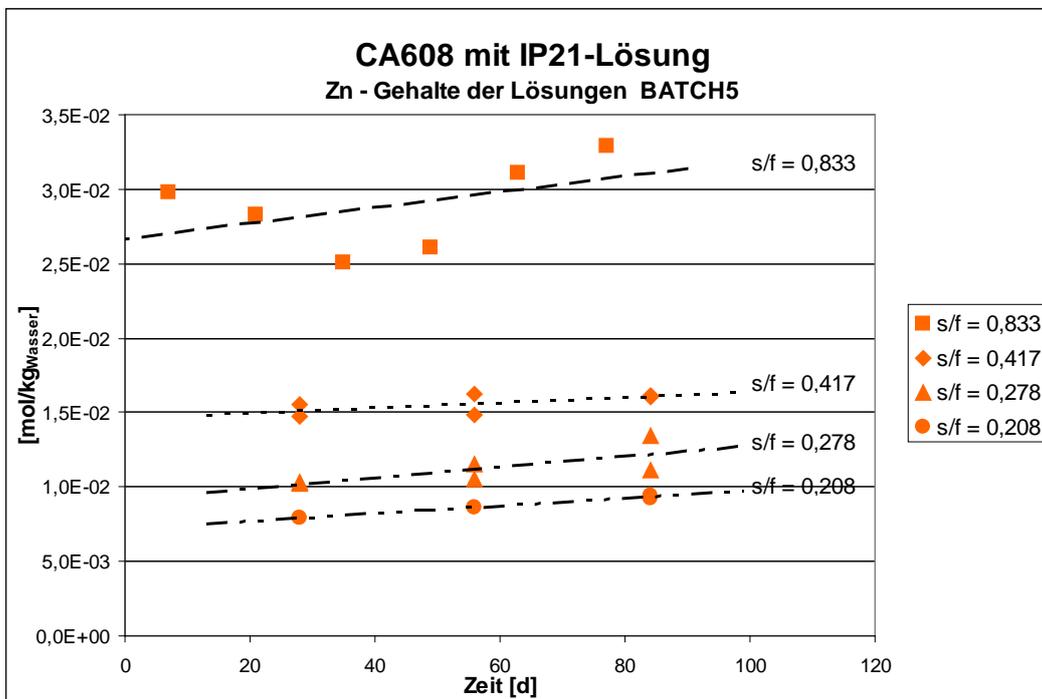
**Abb. 6.94** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,417



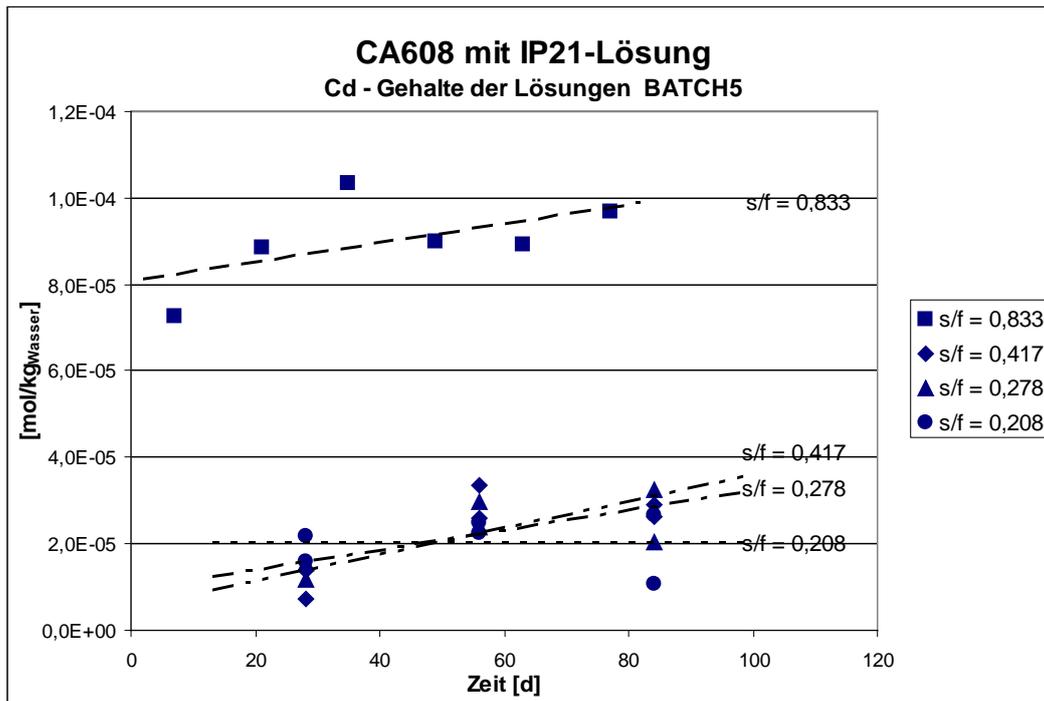
**Abb. 6.95** Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,833



**Abb. 6.96** Zeitliche Entwicklung von Pb in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,208, 0,278, 0,417 und 0,833



**Abb. 6.97** Zeitliche Entwicklung von Zn in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,208, 0,278, 0,417 und 0,833



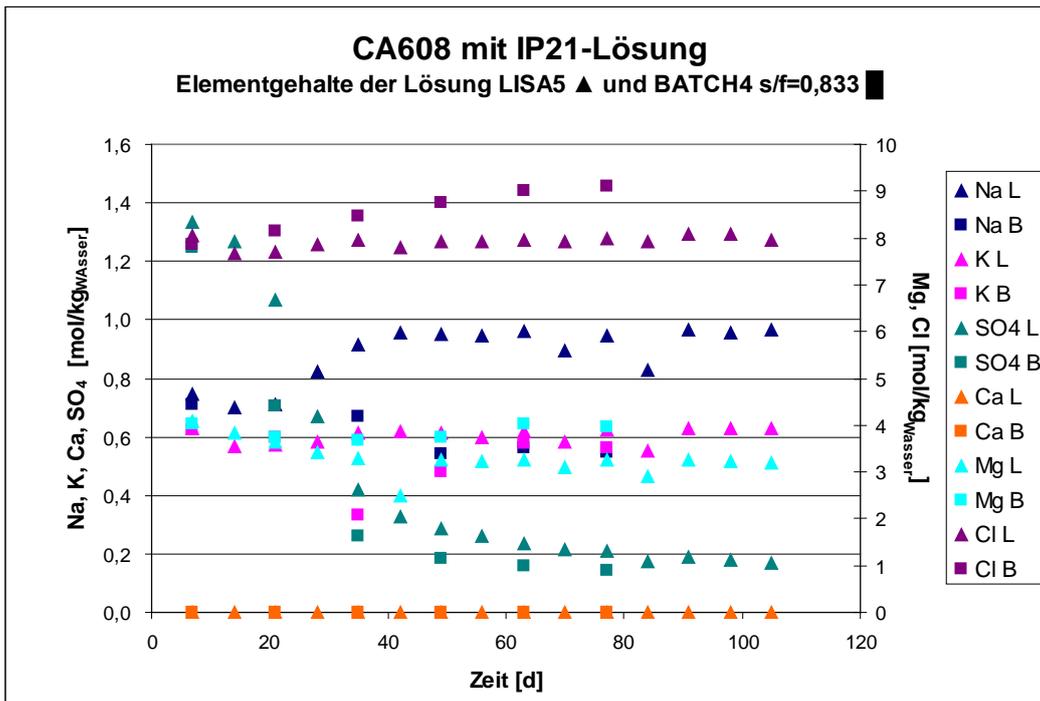
**Abb. 6.98** Zeitliche Entwicklung von Cd in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,208, 0,278, 0,417 und 0,833

#### 6.4.3 CA608 - Vergleich der Ergebnisse aus LISA- und Batch-Versuchen

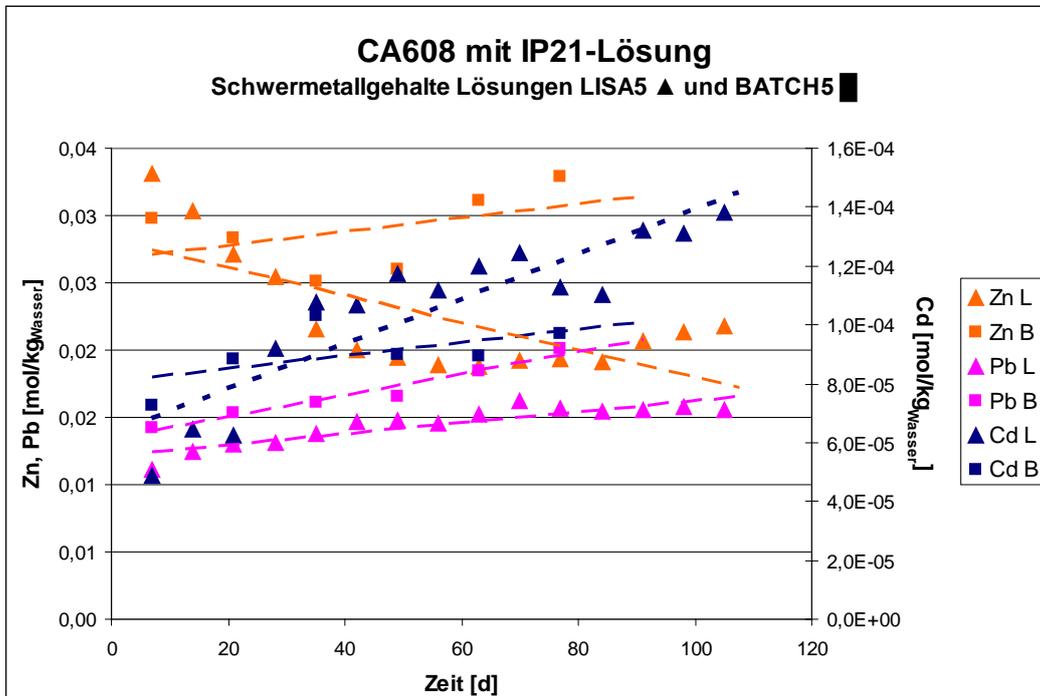
Für die meisten Hauptelemente besteht eine recht gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen des LISA-Versuchs mit den Ergebnissen des Batch-Versuchs mit vergleichbarem  $s/f$ .

Das gilt hier auch für Ca und  $SO_4$ . Das Sulfat, das (hauptsächlich) aus der IP21-Lösung stammt, wurde sehr schnell als Gips ausgeschieden und führte selbst bei den Batch-Versuchen im Überkopfschüttler nach wenigen Tagen zu einem Aushärten bzw. Zementieren der Proben.

Das ist wohl auch hier der Grund, weshalb sich im LISA-Versuch die Lösungszusammensetzung über die Zeit wenig veränderte, wogegen im Batch-Versuch die gemessenen Schwermetallgehalte stark anstiegen und am Ende der Versuche ein Ende der Auslaugung noch nicht erreicht war (Abb. 6.100).



**Abb. 6.99** Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Hauptelemente in Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,833



**Abb. 6.100** Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,833

#### 6.4.4 CA608 - Geochemische Modellierung und vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Wie bei den drei bisher beschriebenen Abfällen ist auch hier wieder die Vorgehensweise die gleiche, wie sie in Kap. 6.1.4 bereits ausführlich beschrieben worden ist. Tab. 6.39 zeigt die berechnete vermutete Phasenzusammensetzung unter der Elektroneutralitätsbedingung, die sich wiederum wegen anderer erkannter Phasen geringfügig anders zusammensetzt.

**Tab. 6.39** Umrechnung der Abfallzusammensetzung des Filterstaubs CA606 in hypothetische (vermutete) Mineralanteile

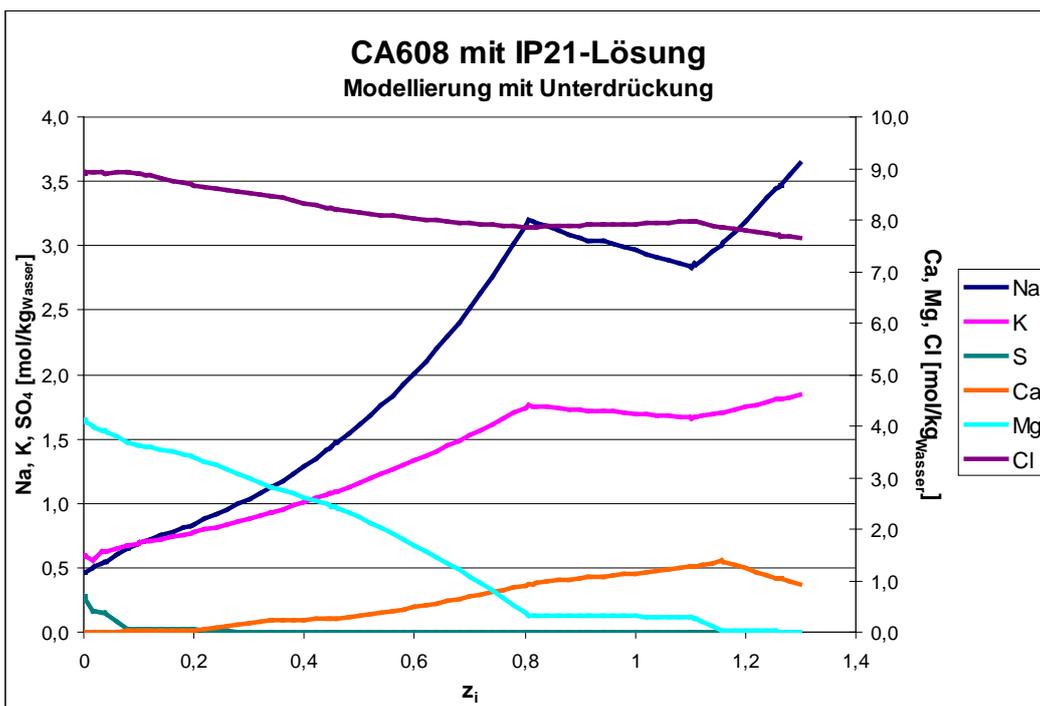
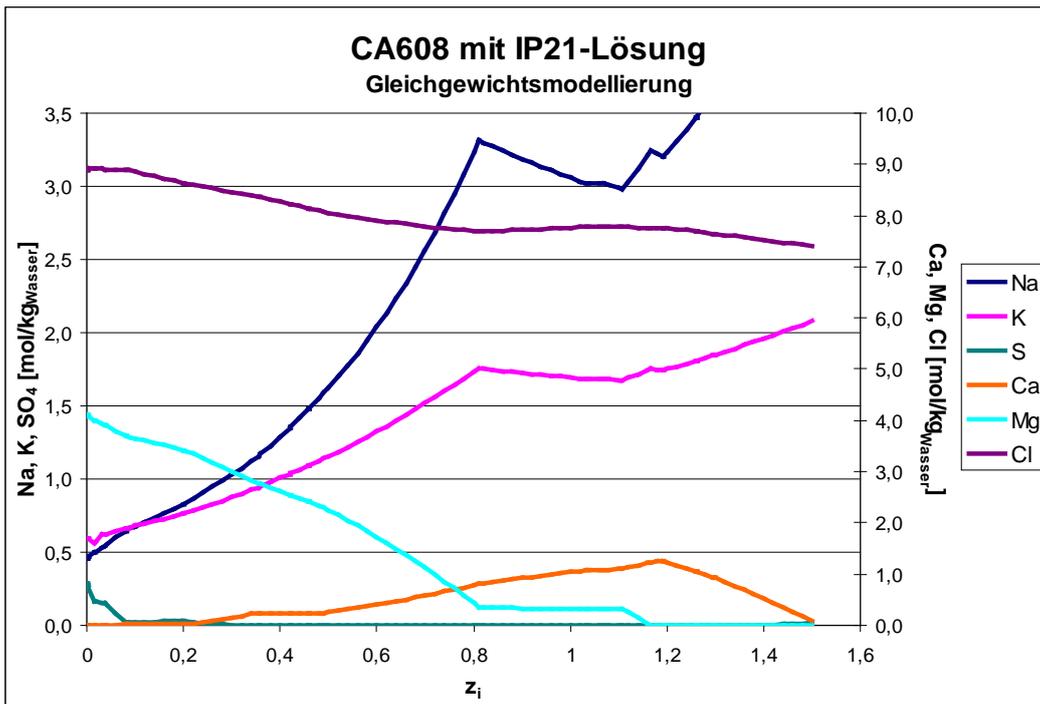
		CA 608 - Kesselasche SVA	
Rest Ca als <b>Apatit</b>	Ca	0,704611	<b>Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH,F)</b>
Alles K als KOH	K	0,809882	K(OH)
Alles als Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg	0,439087	Mg(OH) <sub>2</sub>
Rest Na als NaOH	Na	1,668345	NaOH
Rest C als NaCO <sub>3</sub>	C	0,002065	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
alles SO <sub>4</sub> als <b>Anhydrit</b>	Alles S alsSO <sub>4</sub>	0,378812	<b>CaSO<sub>4</sub></b>
Cl <sup>-</sup> abzügl. CdCl <sub>2</sub> als NaCl	Cl	0,416544	NaCl
Alles als Al(OH) <sub>3</sub>	Al	0,848728	Al(OH) <sub>3</sub> _Gibbsite
Alles als SiO <sub>2</sub>	Si	1,258657	SiO <sub>2</sub> (am)
Auerbachs Salz	Pb	0,011873	NaPb <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH)
Alles als ZnO	Zn	0,370898	ZnO-aktiv
Alles als CdCl <sub>2</sub>	Cd	0,000400	CdCl <sub>2</sub>
Alles als Fe(OH) <sub>2</sub>	Fe	1,031550	Fe(OH) <sub>2</sub>
	[eq]	-6,341497	(PO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup>
	[eq]	0,000000	F <sup>-</sup>
	[eq]	-8,682170	(OH) <sup>-</sup>
	[eq]	-8,961779	O <sup>2-</sup> incl. Sulfat, Carb.
		<b>0,000000</b>	Ladungsausgleich

Durch Fettdruck hervorgehobene Phasen wurden mittels RDA nachgewiesen.

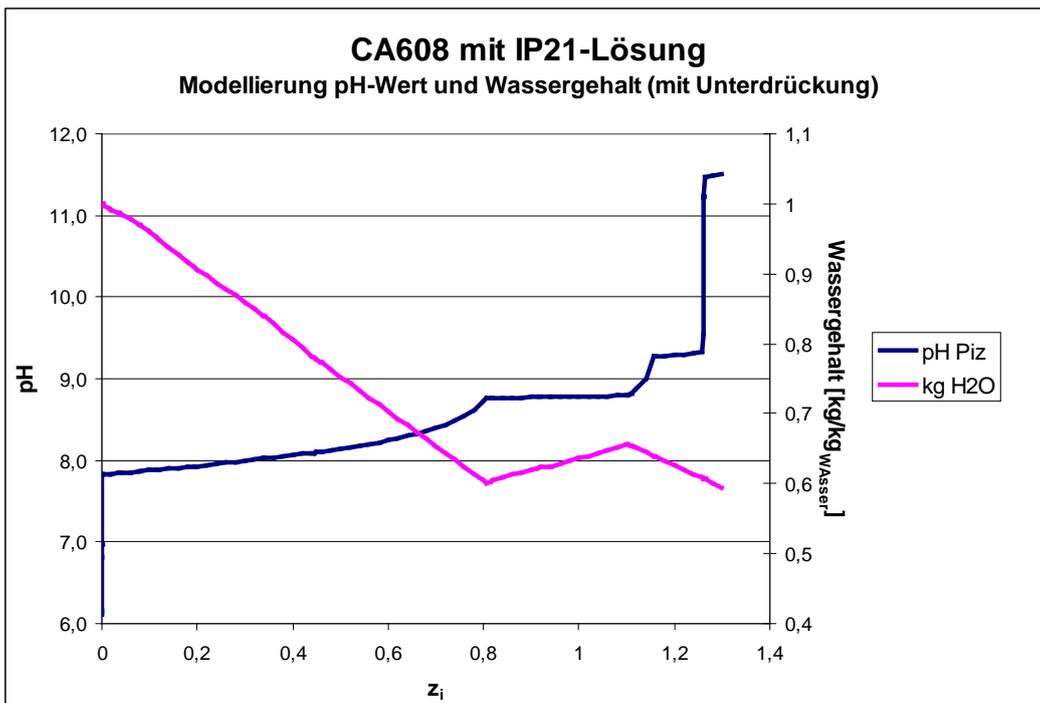
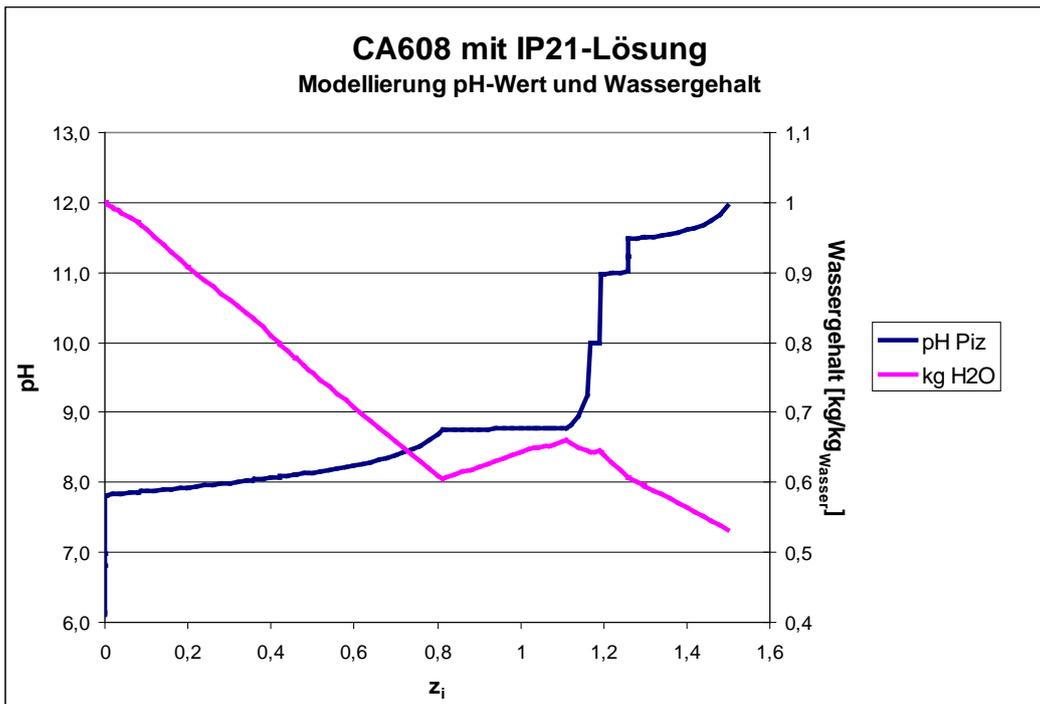
Die anschließende geochemische Modellierung mit EQ6 (Abb. 6.101 bis Abb. 6.103) musste auch hier mit Unterdrückung einiger Bodenkörper vorgenommen werden.

##### 6.4.4.1 Vergleich der experimentellen Ergebnisse des LISA-Versuchs mit der geochemischen Modellierung

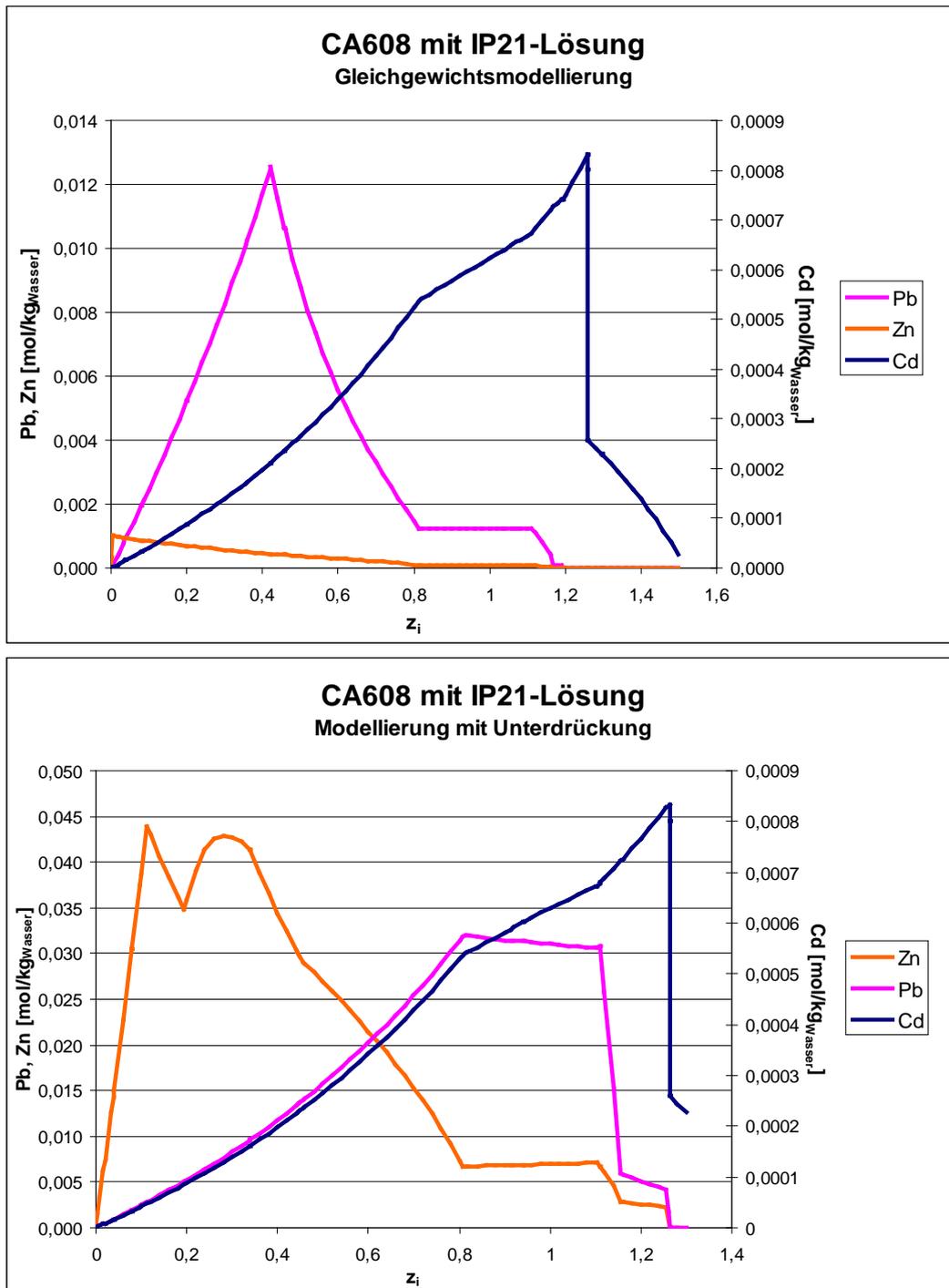
Eine Anpassung der Modellierung an die Analysenergebnisse des LISA-Versuchs gelingt hier genauso wenig, wie bei den drei vorhergehenden Versuchen, da ab der 5. Probennahme nahezu keine Veränderungen mehr zu beobachten sind (Abb. 6.104 bis Abb. 6.107).



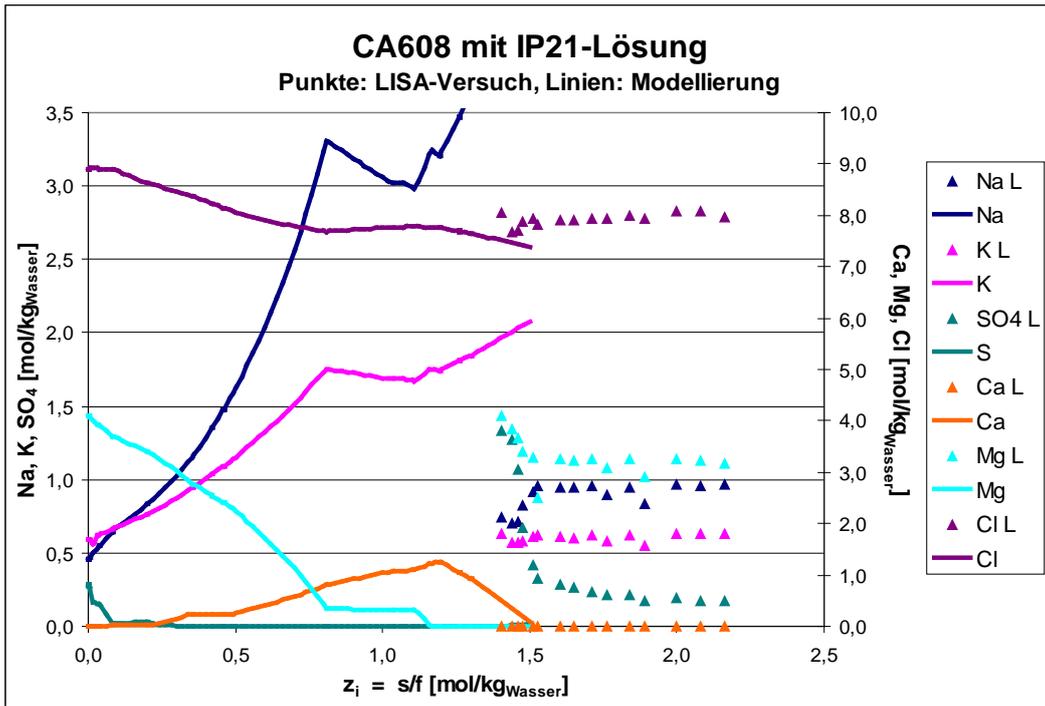
**Abb. 6.101** Entwicklung der Hauptelemente in Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA608 mit IP21 im  $z_i$ -Intervall 0 bis 1,3 entsprechend 0 bis 1,3 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung  
 Oben: Gleichgewichtsmodellierung  
 Unten: Unterdrückung der Phasen Sphalerit, Simonkollekt, Willemit,  $K_2ZnCl_4$ ,  $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ , Zinkit,  $Zn(OH)_2$ , Laurionit



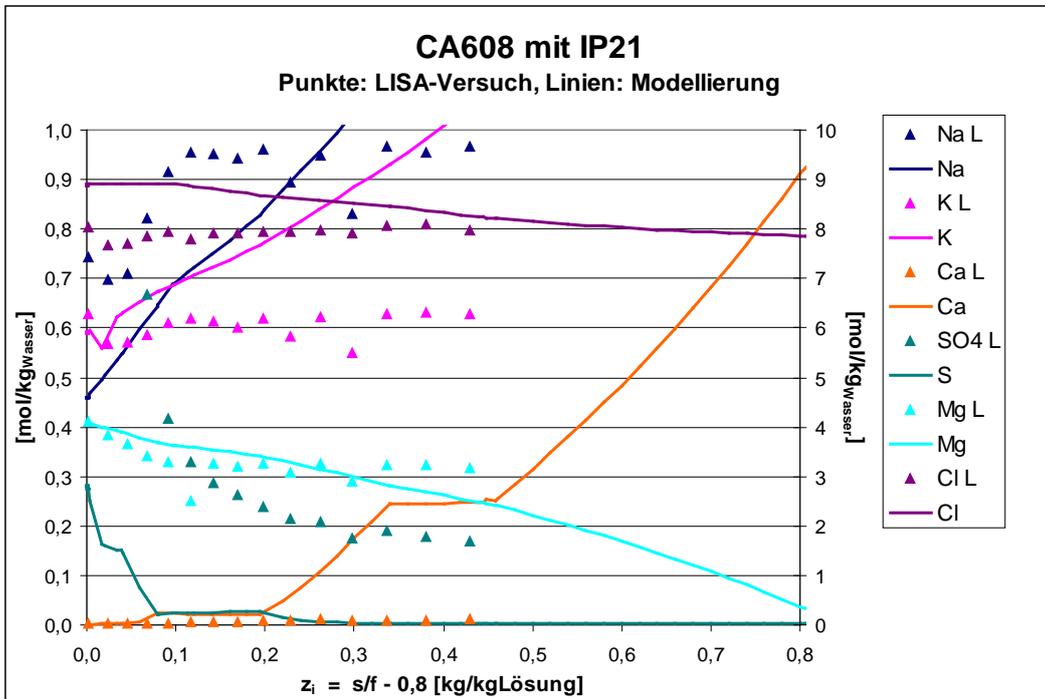
**Abb. 6.102** Entwicklung des pH-Wertes und des Wassergehaltes der Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA608 mit IP21-Lösung im  $z_i$ -Intervall 0 bis 1,3 entsprechend 0 bis 1,3 kg Abfall pro Liter Wasser in der Ausgangslösung  
 Oben: Gleichgewichtsmodellierung  
 Unten: Unterdrückung der Phasen Sphalerit, Simonkollelit, Willemit,  $K_2ZnCl_4$ ,  $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ , Zinkit,  $Zn(OH)_2$ , Laurionit



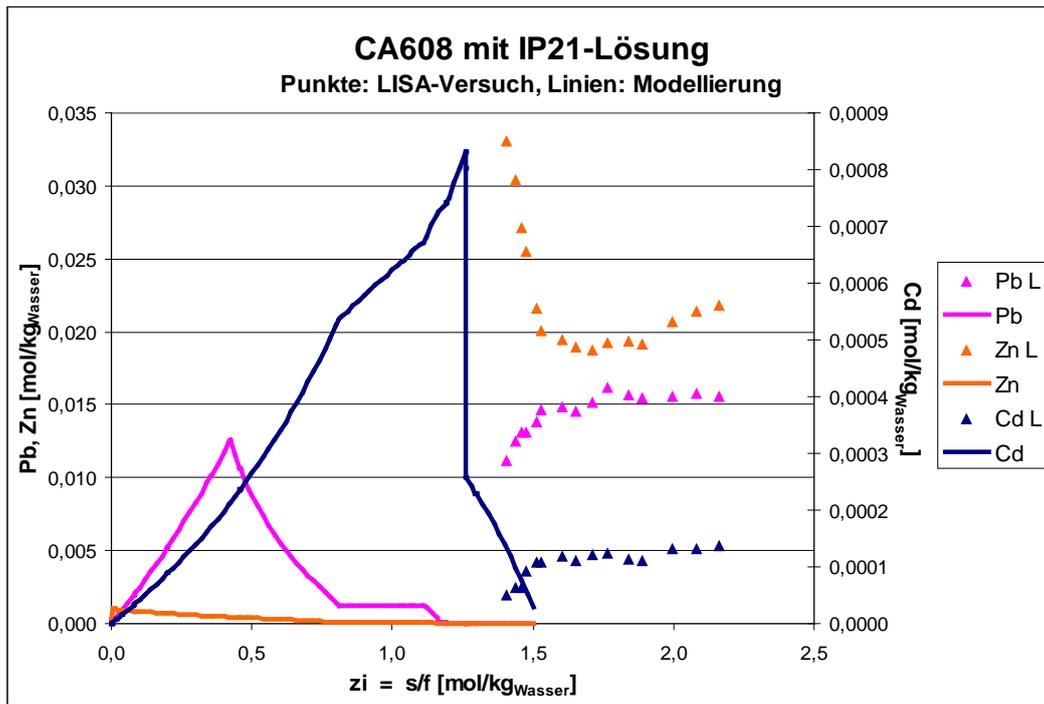
**Abb. 6.103** Entwicklung Pb, Zn und Cd in Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA608 mit IP21 im  $z_i$ -Intervall 0 bis 1,3 entsprechend 0 bis 1,3 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung  
 Oben: Gleichgewichtsmodellierung  
 Unten: Unterdrückung der Phasen Sphalerit, Simonkolleit, Willemit,  $K_2ZnCl_4$ ,  $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ , Zinkit,  $Zn(OH)_2$ , Laurionit



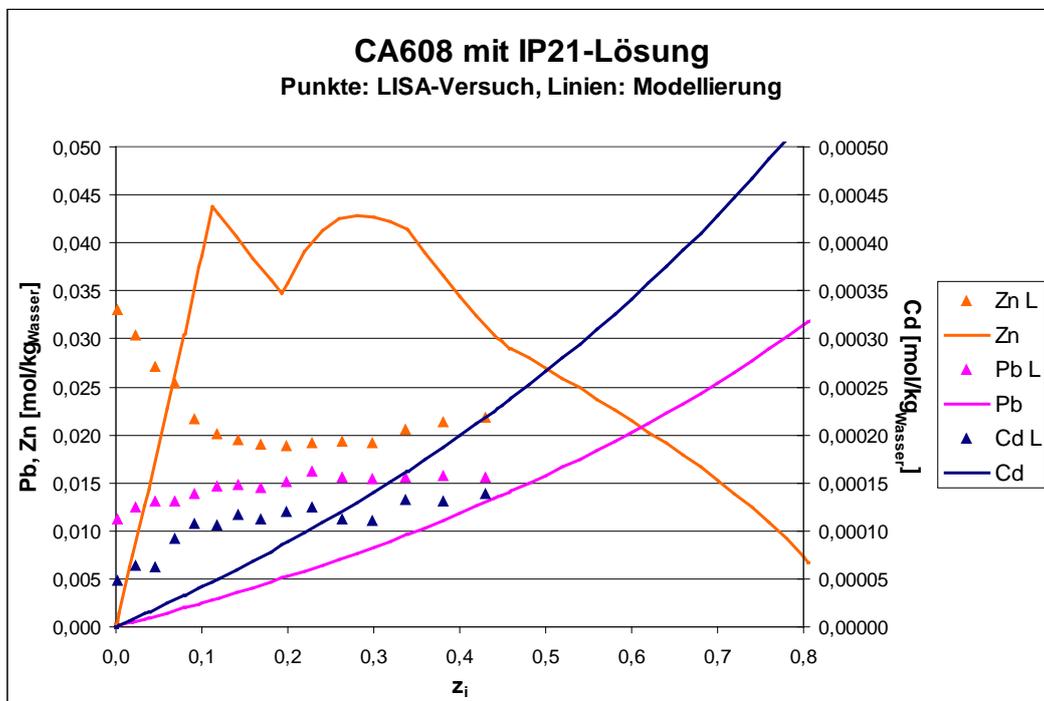
**Abb. 6.104** Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung



**Abb. 6.105** Anpassung der Hauptelemente aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse



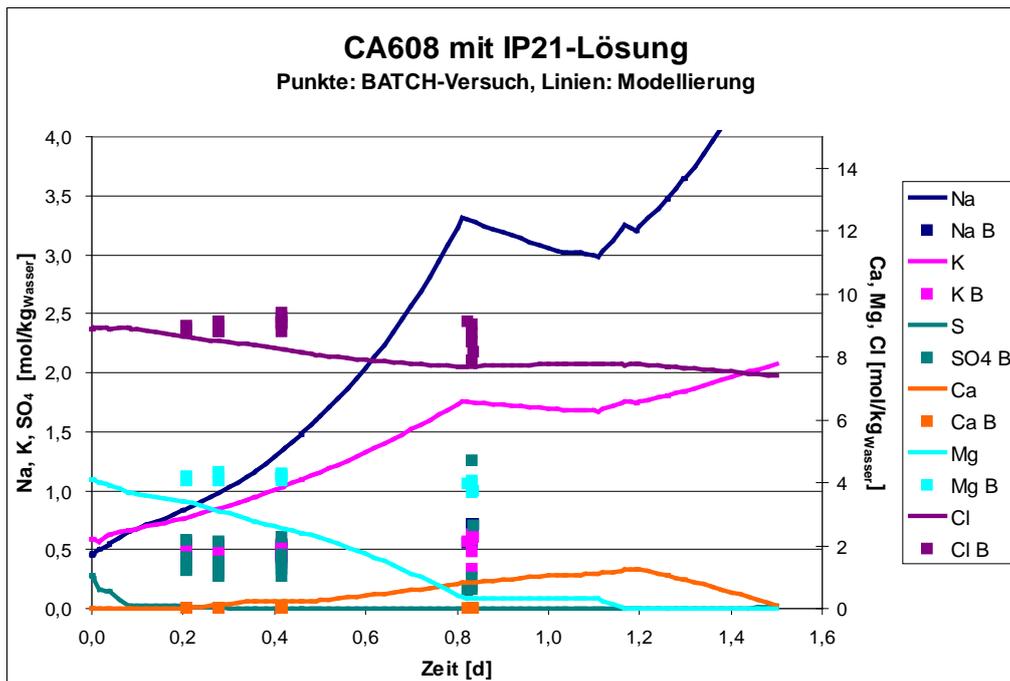
**Abb. 6.106** Vergleich der Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung



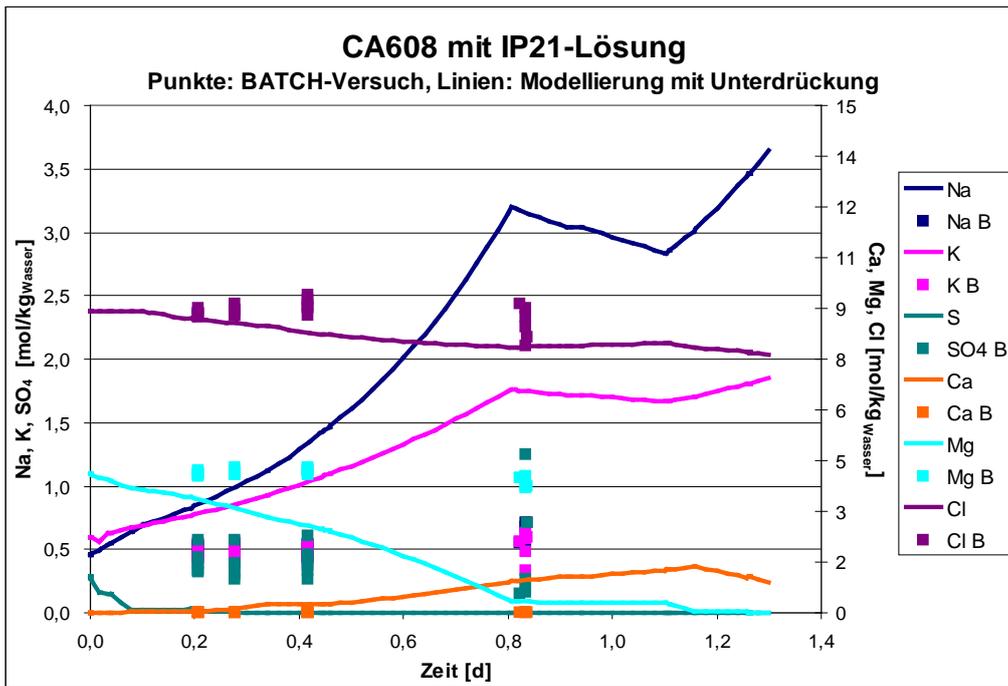
**Abb. 6.107** Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse

#### 6.4.4.2 Vergleich der experimentellen Ergebnisse der Batch-Versuche mit der geochemischen Modellierung

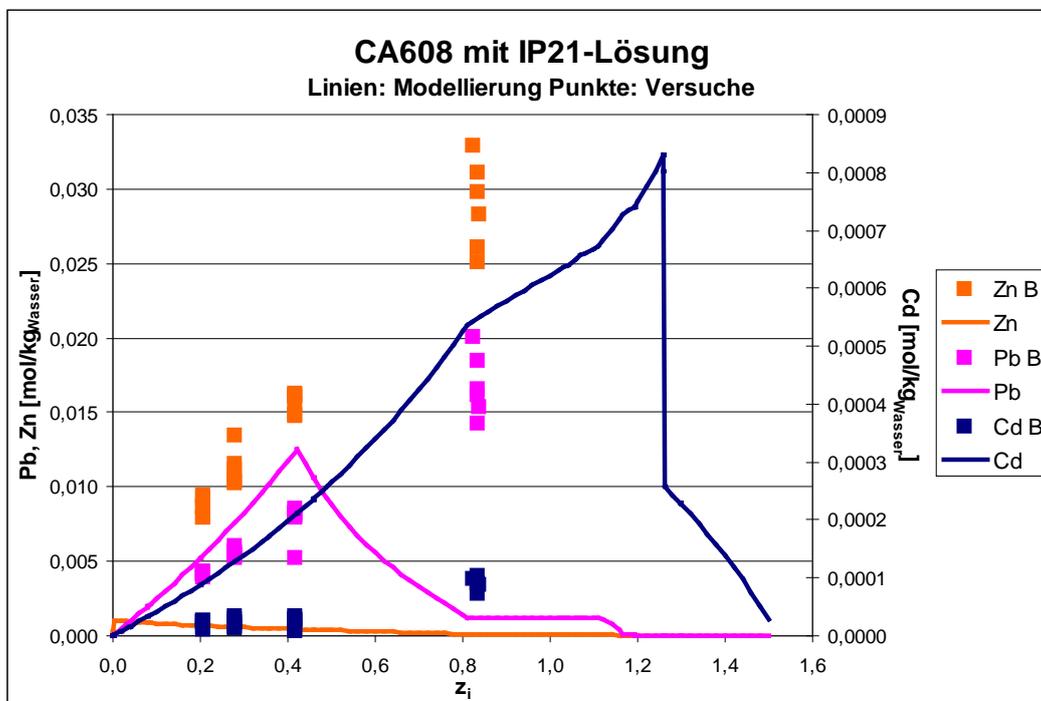
Die Anpassung der Modellierung an die Ergebnisse der Batch-Versuche gelingt auch hier nach dem gleichen Verfahren wie bei CA528, CA539 und CA606 (Abb. 6.108 bis Abb. 6.111). Mit der spezifischen Anpassung der  $s/f$ -Werte für die Schwermetalle Pb, Zn und Cd lassen sich auch hier die Versuchsergebnisse sehr gut nachmodellieren.



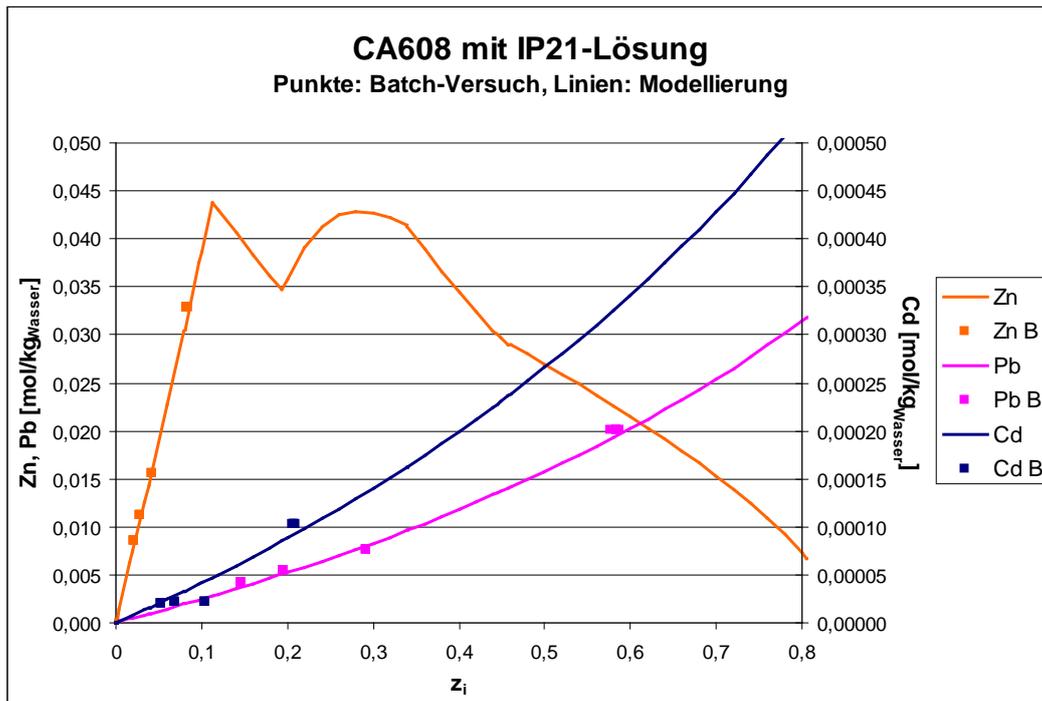
**Abb. 6.108** Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösungen der Batch-Versuche und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung



**Abb. 6.109** Vergleich der Hauptelemente aus der angepassten geochemischen Modellierung mit den experimentellen Ergebnissen der Batch-Versuche Unterdrückung der Phasen Sphalerit, Simonkolleit, Willemite,  $K_2ZnCl_4$ ,  $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ , Zinkit,  $Zn(OH)_2$ , Laurionit



**Abb. 6.110** Vergleich der Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in Batch-Versuchen und in der Gleichgewichtsmodellierung



**Abb. 6.111** Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse der Batch-Versuche

#### 6.4.5 Ableitbare Aussagen aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse

Die Schlussfolgerungen aus der Anpassung sind die gleichen wie in Kap. 6.1.5, Kap. 6.2.5 und Kap. 6.3.5: Der LISA-Versuch erfüllt nicht die Erwartungen, da infolge Aushärtens die Lösungsvorgänge sehr schnell praktisch zum Stillstand kommen, die Batch-Versuche lassen sich gut modellieren und aus der Anpassung ergeben sich die in Tab. 6.40 aufgeführten elementspezifischen Verfügbarkeiten, die allerdings immer nur für diese eine Kombination von Feststoff und Auslauglösung gelten.

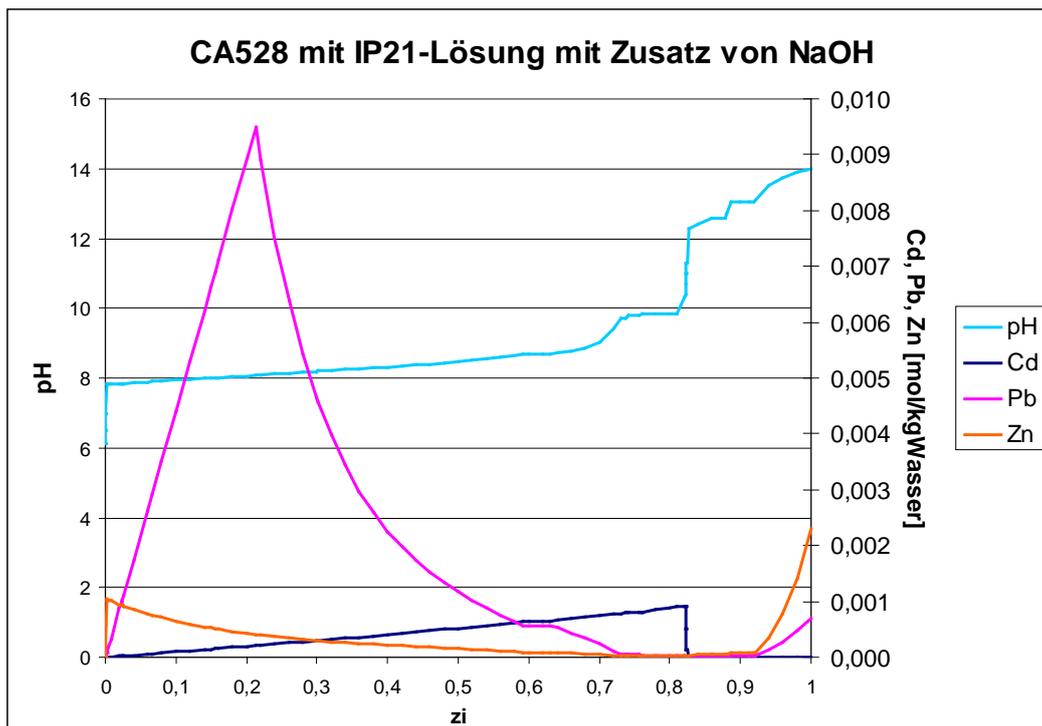
**Tab. 6.40** Elementspezifische Verfügbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd, abgeleitet aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die Batch-Versuche des Abfalls CA606 mit IP21-Lösung

Element	Verfügbarkeit (84 Tage)
Pb	70 %
Zn	10 %
Cd	25 %

## 6.5 Veränderungen der Schwermetalllöslichkeiten mit dem pH-Wert

Aus den geochemischen Modellierungen der hier betrachteten Abfallstoffe CA528, CA539 und CA608 lässt sich ablesen, dass bei höherem s/f die Löslichkeiten für die Schwermetalle zunächst sehr weit heruntergehen (Abb. 6.20, Abb. 6.47 und Abb. 6.103) und dann bei gleichzeitig steigenden pH-Werten wieder ansteigen (entsprechend der prinzipiellen Darstellung in Tab. 2.1). Diese Löslichkeitsänderungen gehen einher mit einer Änderung des pH-Werts, der in diesem Bereich meist um etwa 1,5 bis 3 Einheiten ansteigt (Abb. 6.19, Abb. 6.46 und Abb. 6.102).

Die s/f-Werte, bei denen dies auftritt, sind jedoch so groß, dass sie in Laborversuchen so nicht immer erreicht werden können. Deshalb wurde Modellierungen durchgeführt, bei der der pH-Wert durch Zugabe von 4 mol NaOH je kg CA508 erhöht wurde, um an dieser relativ einfachen Reaktion den Zusammenhang zwischen pH-Wert und  $s/f = z_i$  zu zeigen (Beispiel Abb. 6.112).



**Abb. 6.112** Beispiel: Gleichgewichtsmodellierung CA528 mit IP21 unter Zusatz von NaOH, hier 160 g  $\cong$  4 mol/kg CA528

Das in Abb. 6.112 dargestellte Beispiel sagt bei einem  $z_i = s/f$  von 0,83 bis 0,93 für alle drei betrachteten Schwermetalle Konzentrationen deutlich unter  $10^{-4}$  mol/kg Wasser

voraus. Ein s/f von ~0,9 wurde auch bei den Versuchen mit CA528 eingesetzt. Machbar ist folglich also auch ein praktischer Versuch, um dieses theoretische Ergebnis zu bestätigen.

### 6.5.1 Batchversuche mit CA528 mit NaOH-Zugabe

Dass eine Schwermetallreduzierung durch Veränderung der pH-Bedingungen bei der Auslaugung auch praktisch möglich ist, wurde am Beispiel des Abfalls CA528 demonstriert.

Dazu wurden Batchversuche angesetzt, bei denen der pH-Wert der Auslauglösung bei einem s/f-Verhältnis von 0,45 durch Zugabe von NaOH auf 9 bzw. 11,5 eingestellt wurde. Die Lösungen wurden nach einer Reaktionszeit von 28 Tagen analysiert und die Schwermetallgehalte mit denen aus Kap. 6.1.2 bei pH 5,6 verglichen (Tab. 6.41, Abb. 6.113).

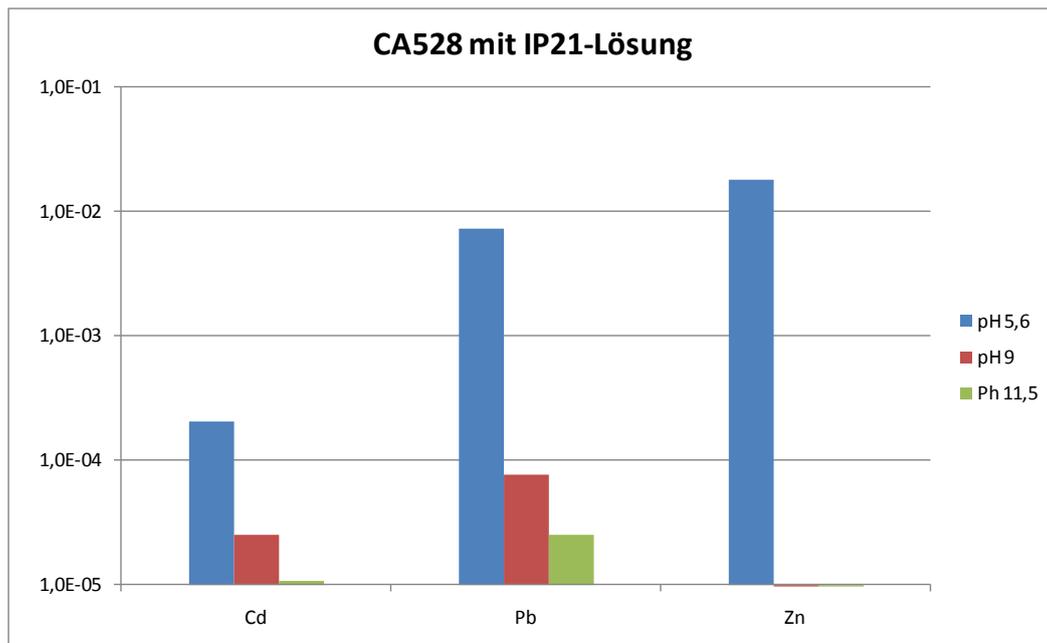
**Tab. 6.41** Vergleich der Schwermetallgehalte bei manipuliertem pH-Wert

pH-Wert	pH 5,6 Lab.-Nr. 30371.1	pH 9	pH 11,5
Cadmium [mol/kg H <sub>2</sub> O]	$2,0500 \cdot 10^{-04}$	$2,5263 \cdot 10^{-05}$	$1,0775 \cdot 10^{-05}$
Blei [mol/kg H <sub>2</sub> O]	$7,2400 \cdot 10^{-03}$	$7,7684 \cdot 10^{-05}$	$2,5244 \cdot 10^{-05}$
Zink [mol/kg H <sub>2</sub> O]	$1,8100 \cdot 10^{-02}$	n.b.	n.b.

n. b. = nicht bestimmbar, d. h. unterhalb der Bestimmungsgrenze

**Tab. 6.42** Relative Reduktion der Schwermetallgehalte durch Zugabe von NaOH, bezogen auf das Eluat des reinen Abfalls CA528

ph-Wert	pH 5,6	pH 9	pH 11,5
Cd	0,0 %	87,6 %	94,7 %
Pb	0,0 %	98,9 %	99,7 %
Zn	0,0 %	100,0 %	100,0 %



**Abb. 6.113** Reduzierung der eluierbaren Schwermetallgehalte durch pH-Wert-erhöhung (Zugabe von NaOH)

Wie man der Abb. 6.113 und der Tab. 6.42 entnehmen kann, beträgt der Reduktionseffekt beim Cadmium fast rund 90 % bei pH 9 und etwa 95 % bei pH 11,5. Beim Blei sind es bei pH 9 schon 99 % und bei pH 11,5 sogar fast 100 %. Die größte Reduktion zeigt sich bei Zink, dass in den alkalischen Lösungen nicht mehr bestimmbar ist, so dass man eine praktisch 100%-ige Reduktion erhält.

Damit erweist sich die Beeinflussung des pH-Wertes als ein geeignetes Mittel zur Reduktion der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen aus chemisch-toxischen Abfällen.

Damit nun aber zum Erreichen solcher pH-Werte nicht Zuschlagstoffe verwendet werden müssen, scheint es naheliegend, stattdessen einen zweiten Abfallstoff einzusetzen, der für seine alkalische Reaktion bekannt ist, und oftmals auch in der gleichen Deponie abgelagert wird, z. B. eine Braunkohlenflugasche.

### 6.5.2 Batch-Versuche mit Mischungen aus CA528 und CA400

Für Überprüfung der Eignung von Braunkohlenflugasche (BFA) als Zuschlagstoff zur Reduzierung der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen wurde die Abfallprobe CA400 eingesetzt (Tab. 4.2).

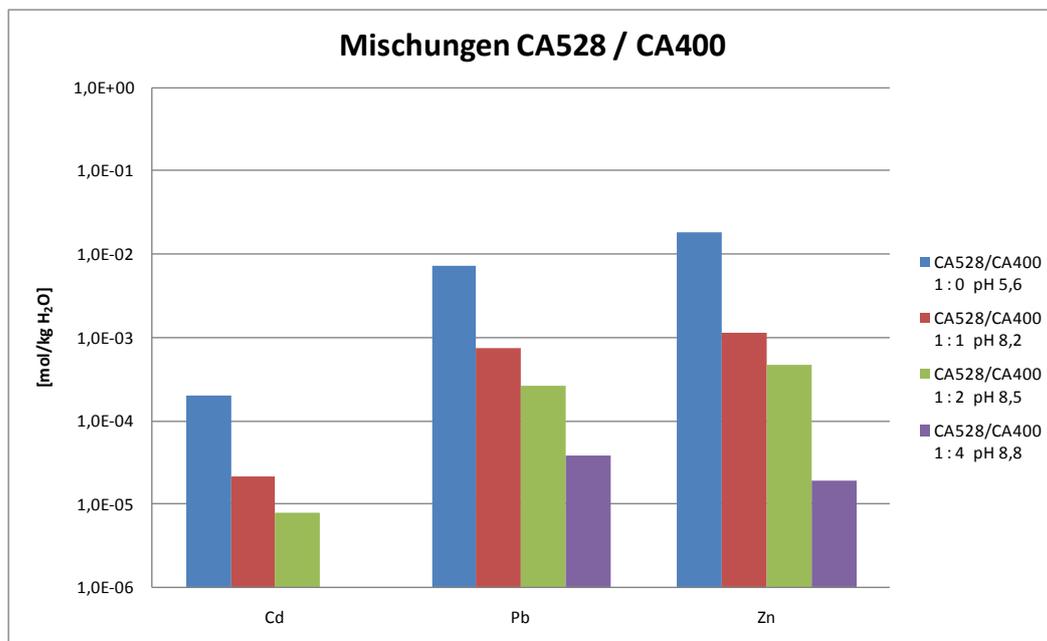
Diese Braunkohlenflugasche enthält ähnliche Anteile an Cadmium und Zink wie CA528, aber keine nachweisbaren Bleianteile. Die hohen Gehalte an Aluminium und Calcium liegen überwiegend in oxidischer Form vor. Dieser Abfall reagiert mit Wasser stark alkalisch.

Für die Batch-Versuche wurden CA528 und CA400 in den Verhältnissen 1:1, 1:2 und 1:4 gemischt und in dem von den vorhergegangenen Versuchen bekannten Verhältnis 1:2,2 (entsprechend s/f = 0,45) mit IP21-Lösung versetzt. Der pH-Wert wurde zu Beginn und am Ende der Versuche bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tab. 6.43 und der Abb. 6.114 zu entnehmen.

**Tab. 6.43** Schwermetallgehalte der Lösungen CA528/CA400 mit IP 21 in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis nach 28 Tagen Reaktionszeit

CA528 / CA400	1 / 0	1 / 1	1 / 2	1 / 4
pH zu Beginn	4,5	6,5	6,6	6,6
pH nach 28 Tagen	5,6	8,2	8,5	8,8
Cadmium [mol/kg H <sub>2</sub> O]	2,0500·10 <sup>-04</sup>	2,1767·10 <sup>-05</sup>	7,8616·10 <sup>-06</sup>	n.b.
Blei [mol/kg H <sub>2</sub> O]	7,2400·10 <sup>-03</sup>	7,3714·10 <sup>-04</sup>	2,6533·10 <sup>-04</sup>	3,8104·10 <sup>-05</sup>
Zink [mol/kg H <sub>2</sub> O]	1,8100·10 <sup>-02</sup>	1,1245·10 <sup>-03</sup>	4,6866·10 <sup>-04</sup>	1,8925·10 <sup>-05</sup>

n. b. = nicht bestimmbar, d. h. unterhalb der Bestimmungsgrenze



**Abb. 6.114** Abhängigkeit der Schwermetallgehalte der Eluate vom Mischungsverhältnis CA528/CA400

Durch die Zugabe von CA400 zu CA528 ergibt sich zwar für den gemischten Feststoff bereits eine erste Verdünnung des Gesamtbleigehalts. Dieser sinkt im Feststoff je nach Mischungsverhältnis auf 50 %, 33 % bzw. 20 % des Ausgangswertes des reinen CA528. Bei Cadmium und Zink ist der Effekt umgekehrt, d. h., die Gehalte steigen im gemischten Feststoff geringfügig, da in CA400 etwas mehr enthalten ist.

Dennoch kann man bei Cadmium und Blei nahezu die gleiche Reduktion der Gehalte beobachten wie bei der Zugabe von NaOH zu CA528 (Abb. 6.114, Tab. 6.44); die Konzentrationen sinken etwa 90 %, 96 % bzw. 99,5 %, bei Cadmium in der letzten Stufe sogar um praktisch 100 %. Bei Zink ist die Reduktion etwas stärker als bei Blei, hier gehen ca. 94 %, 97,5 % und 99,9 % nicht mehr in Lösung, je nach Mischung.

**Tab. 6.44** Relative Reduktion der Schwermetallgehalte durch Zugabe von CA400, bezogen auf das Eluat des reinen Abfalls CA528

	CA528 pH 5,6	CA528/CA400 1:1 pH 8,2	CA528/CA400 1:2 pH 8,5	CA528/CA400 1:4 pH 8,8
Cd	0,0	89,4 %	96,12 %	100,0 %
Pb	0,0	89,8 %	96,4 %	99,5 %
Zn	0,0	93,8 %	97,4 %	99,9 %

### 6.5.3 Schlussfolgerungen

Die hier vorgestellten Ergebnisse belegen zum einen, dass die mit der geochemischen Modellierung vorhergesagten niedrigeren Löslichkeiten der Schwermetalle Cadmium, Blei und Zink auch real zu erreichen sind. Dies bedeutet, dass mit der Modellierung, zumindest für die hier betrachteten Schwermetalle, relativ verlässliche Vorhersagen möglich sind.

Außerdem zeigt sich, dass es nicht nur theoretisch möglich ist, durch geeignete Kombination von schwermetallhaltigen Abfällen die Mobilisierbarkeiten um mindestens zwei Zehnerpotenzen, bei einigen Elementen, wie z. B. bei Zink auch um 4 Zehnerpotenzen zu reduzieren.

Wie die Laborversuche gezeigt haben, lässt sich die Reduzierung der Mobilisierbarkeit bereits in kurzer Zeit erreichen, so dass hierdurch eine zusätzliche Sicherheitsreserve in einer Deponie gegeben wäre.



## 7 Zusammenfassung

Langsam ablaufende Schadstofffreisetzungen sollten nach Überlegungen, die einer neuen Auslaugmethodik zugrunde liegen, besser als in den bisher üblichen Batch-Versuchen beobachtbar sein. Verbessert werden sollte die Aussagemöglichkeit derartiger Langzeituntersuchungen durch den von der GRS konzipierten ELISA-Versuch (Elutionsversuch mit inkrementell steigendem Abfall-Lösungsverhältnis, Kurzbezeichnung: LISA-Versuch). Dafür wurden neue Auslaugsäulen entwickelt und gebaut. Ein ständiges Rotieren der Proben im Überkopfschüttler war in den ELISA-Versuchen nicht vorgesehen, ein tägliches Drehen des Probengefäßes mit der Hand sollte nach vorab angestellten Überlegungen ausreichen. Langsame Prozesse sollten dann an einer Zunahme der Schadstoffkonzentration in Lösung abzulesen sein, solange keine konkurrierenden Reaktionen ablaufen.

Die neue Auslaugmethode wurde an vier verschiedenen chemisch-toxischen Abfällen mit hohen Blei-, Zink- und Cadmiumgehalten in der Reaktion mit einer hochsalinaren, an Carnallit gesättigten IP21-Lösung getestet. Zum Einsatz kamen eine Flugasche, zwei Filterstäube aus der Müllverbrennung und eine Schlacke, ebenfalls aus der Müllverbrennung.

Für die Lisa-Versuche wurde die LISA-Säule mit Abfall gefüllt und Lösung zugegeben. Das eingestellte Lösungs-Feststoffverhältnis (s/f) lag bei 1 kg Abfall zu 1,1 kg Lösung. Die Zelle wurde mit der Hand einmal am Tag gedreht. Die Probennahme erfolgte einmal pro Woche durch Auspressen eines Lösungsvolumens, dass für die Messungen von Dichte, pH-Wert und die Lösungsanalytik ausreichte.

Parallel zu den LISA-Versuchen wurden Batch-Versuche durchgeführt. Das s/f in den Batch-Versuchen wurde so gewählt, dass, ähnlich wie in den LISA-Versuchen, möglichst wenig Lösung mit viel Abfall reagierte. Damit sollten die experimentellen Bedingungen denen in einer UTD angepasst werden. Es wurde jedoch darauf geachtet, dass möglichst genug Lösung verwendet wurde, um ein Verklumpen zu vermeiden. Da bei den LISA-Versuchen sich das s/f-Verhältnis durch die Probennahme kontinuierlich veränderte, wurde versucht, durch eine Reihe von Batch-Versuchen den gleichen s/f-Bereich abzubilden, der durch die Beprobungen im LISA-Versuch zustande kam. Sowohl in den ELISA-Versuchen als auch in einigen Batch-Versuchen wurde im Laufe der Reaktionszeit eine Verfestigung beobachtet.

Die experimentell untersuchten Reaktionen wurden mit dem Rechenprogramm EQ3/6 nachmodelliert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Dafür wurden neue, in der GRS entwickelte thermodynamische Daten für Pb, Zn, Cd, Si und Al in die Datenbasis integriert.

Durchgeführt wurden Gleichgewichtsmodellierungen und Modellierungen mit Unterdrückung einiger, an den Reaktionen beteiligter Mineralphasen. Durch die rechnerische Unterdrückung der Ausfällung gesättigter Minerale bleiben die Elemente, aus denen diese Phasen bestehen, in Lösung. Dies ist dann erforderlich, wenn die Ausfällung dieser Phasen kinetisch gehemmt ist. Eine kinetische Hemmung tritt in Auslaugexperimenten häufig auf. Sie ist jedoch nur für die Versuche, d. h. für einen relativ kurzen Zeitraum relevant, da es sich thermodynamisch um ein Ungleichgewicht handelt. Langfristig stellen sich in einem Reaktionssystem in der Regel Gleichgewichte ein. Bei einer nachweislich erfolgreichen Nachmodellierung experimenteller Ergebnisse ergeben sich aus den beiden Modellierungen unterschiedliche Aussagen. Aus der Gleichgewichtsmodellierung können Schwermetallgehalte in Lösung nach langen Reaktionszeiträumen für UTD-relevante s/f-Verhältnisse abgeleitet werden. Dagegen ist es möglich aus den Modellierungen mit Unterdrückung einzelner Mineralphasen eine optimale Anpassung der Modellierung an die experimentellen Ergebnisse zu erreichen. Daraus können Informationen über kinetische Effekte abgeleitet werden, die in den Kurzzeitexperimenten unweigerlich auftreten. Diese Effekte beeinflussen jedoch die Schwermetallgehalte in Lösung nur relativ kurzfristig. Langfristig sind die Gehalte aus der Gleichgewichtsmodellierung relevant. Diese können nur aus geochemischen Modellrechnungen und nicht aus Experimenten gewonnen werden. Diese Betrachtung verdeutlicht, dass sowohl die Modellierung, als auch die Experimente ihren eigenen Stellenwert bei der Beurteilung des Abfallverhaltens haben und auf keine der beiden Untersuchungsmethoden verzichtet werden kann.

Während Hauptelemente in den LISA- und Batch-Versuchen meist eine recht gute Übereinstimmung zeigten, waren bei den ausgelaugten Schwermetallen die Unterschiede groß. Es stellte sich ein grundsätzliches Problem der LISA-Versuche heraus. Die scheinbare Vergrößerung des s/f-Verhältnisses im LISA-Versuch durch sukzessive Probennahme entspricht in der Realität nicht einer tatsächlichen Auslaugung von immer mehr Feststoff durch immer weniger Lösung. Im LISA-Versuch wird das s/f-Verhältnis frühzeitig eingefroren. Dies ist wahrscheinlich durch die Aushärtung der Abfälle zu erklären, in denen sich anfangs schnell große Gipsmengen bilden. So ist

auch zu verstehen, weshalb sich in den Lisa-Versuchen die Lösungszusammensetzung über die Zeit wenig verändert, wogegen in den Batch-Versuchen die Schwermetallgehalte stark ansteigen.

Daraus ergibt sich die Schwierigkeit, die richtigen Proben miteinander zu vergleichen und diese wiederum mit einem entsprechenden  $s/f$  bzw.  $z_i$  aus der Modellierung zu korrelieren. Verglichen werden können nur Proben, bei denen das  $s/f$  bekannt ist und bei denen eine maximale Auslaugung erreicht wurde. Die Lisa-Ergebnisse deuten darauf hin, dass sie, anders als gedacht, nicht auf einem sich kontinuierlich vergrößernden  $s/f$ -Verhältnis beruhen, sondern auf einem einheitlichen, das sich ziemlich früh in dem Versuch einstellt und viel niedriger ist, als der Menge des eingesetzten Feststoffs und der Lösung entspricht. Durch das frühe Aushärten des Abfalls im LISA-Versuch kann damit die ursprüngliche Idee, nämlich das  $s/f$  zu vergrößern, praktisch nicht realisiert werden. Diese Problematik führt letztendlich dazu, dass verwertbare Aussagen aus LISA-Versuchen nicht oder nur begrenzt erhalten werden können.

Für praktische Belange sind die Randbedingungen in einem Batch-Versuch mit bekanntem  $s/f$ , bei dem durch sukzessive Probennahme die maximale Auslaugbarkeit schnell und einfach zu ermitteln ist, also nach wie vor die Methode der Wahl.

Weiterhin wurden Versuche zur Quantifizierung des pH-Einflusses auf die Schwermetallmobilisierung und Versuche zur Reduzierung der Schwermetallmobilisierung durch Mischung von Abfällen durchgeführt. Durch pH-Erhöhung in Abfalleluaten durch Zugabe von NaOH wurde der pH-Wert von 5,6 über 9,5 auf 11 erhöht. Dies hatte zur Folge, dass die Konzentration der Schwermetalle für Cd um 85 %, für Pb um 99 % und für Zn um 100 % reduziert werden konnten. Die Schwermetallgehalte in Lösung gingen für die Flugasche CA528 bei Cd um eine Zehnerpotenz, bei Pb um 2 und bei Zn um vier Zehnerpotenzen herunter.

Realitätsnähere Versuche wurden mit Abfallmischungen durchgeführt. Durch die Mischung zweier Flugaschen konnte der pH-Wert von 6,5 auf 8,8 erhöht werden. Dadurch ergab sich eine Reduzierung der Pb-Gehalte in Lösung um 98 % bzw. zwei Zehnerpotenzen, der Zn-Gehalte um 99,7 % bzw. drei Zehnerpotenzen und der Cd-Gehalte um 100 %.

Aus Sicht der GRS wurden die Ziele dieses Vorhaben somit erreicht. Zusammenfassend wird festgestellt:

- Ein in der GRS neu entwickeltes Auslaugverfahren (LISA-Versuche) wurde mit dem ebenfalls in der GRS entwickelten Kaskadenauslaugverfahren (Batch-Versuche) verglichen. Als Ergebnis hat sich gezeigt, dass das Kaskadenauslaugverfahren das für die Praxis geeignetere Verfahren darstellt.
- Es wurde demonstriert, dass die Kombination von Batch-Versuchen und geochemischer Modellierung geeignet ist, das Kurz- und Langzeitverhalten der betrachteten Schwermetalle in einer UTD zu beschreiben.
- Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass tatsächlich nur die Kombination beider Verfahren (Versuche und Modellierung) zielführend ist. Versuche allein beschreiben das Kurzzeitverhalten. Kann dieses durch die geochemische Modellierung, mit Unterdrückung kinetisch gehemmter Mineralphasen richtig beschrieben werden, ergibt sich aus der anschließenden Gleichgewichtsmodellierung das Langzeitverhalten.

Eine einfache und praxistaugliche Strategie zur Reduzierung der Mobilisierbarkeit der Schwermetalle Pb, Zn und Cd aus untertägig abgelagerten Abfällen wurde entwickelt und steht bei Bedarf für die Anwendung bereit. Diese besteht in der geeigneten Mischung von Abfällen, die bei Lösungszutritt in eine UTD ein chemisches Milieu ergeben, das die Schadstofflöslichkeit auf ein Minimum reduziert. Die Festlegung geeigneter Mischungen kann durch einfache Batch-Versuche und geochemische Modellierung erreicht werden.

## Literatur

- /DepV 02/ DepV – Deponieverordnung – Verordnung über Deponien und Langzeitlager. Vom 24. Juli 2002 (BGBl.I Nr. 52 vom 29.07.2002 S. 2807; 26.11.2002).
- /HAG 99/ Hagemann, S. (1999): Thermodynamische Eigenschaften des Bleis in Lösungen der ozeanischen Salze. PhD-Thesis, Braunschweig, Germany.
- /HAG 07/ Hagemann, S.: Entwicklung eines thermodynamischen Modells für Zink, Blei und Cadmium in salinaren Lösungen - Abschlussbericht zum Vorhaben 02 C 0710, GRS-219, 489 S. 2007.
- /HAR 84/ Harvie, C. E., Møller, N, und Weare, J. H. (1984): The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C, - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V, 48, 723 – 751.
- /HER 96/ Herbert, H.-J. und Mönig, J.: Exemplarische Untersuchungen von Wechselwirkungsreaktionen UTD-relevanter chemisch-toxischer Abfälle mit hochsalinaren Lösungen – Abschlußbericht zum FE-Vorhaben 02 C 0072 6, GRS-126, 184 S., 1996.
- /HER 99/ Herbert, H.-J., Moog, H. und Hagemann, S.: Experimentelle Untersuchungen und geochemische Modellierung zum Verhalten schwermetallhaltiger chemisch-toxischer Abfälle in Untertagedeponien in Salzformationen. – Abschlussbericht zum FE-Vorhaben 02 C 0475 8, GRS-A-2655, 258 S., 1999.
- /HER 00/ Herbert, H.-J.: Zur Geochemie und geochemischen Modellierung hochsalinärer Lösungen mineralischer Rohstoffe. – *Geol Jb. Reihe D*, Heft SD 191 S. mit Anhängen, 2000.
- /IAWG 97/ The International Ash Working Group: Municipal Solid Waste Incinerator Residues, - Elsevier, Amsterdam, 974 S., 1997.

- /KIN 96/ Kind, H.-J.: Gesamtkonzept der untertägigen Verwertung und Deponierung von Abfällen bei der Kali-und-Salz-Gruppe. – Glückauf 132, 332 - 337, 1996.
- /LAN 97/ Langmuir, D.: Aqueous Environmental Geochemistry. – Prentice Hall, London, 600 S., 1997.
- /MEA 95/ Means, J. L. et al.: The Application of Solidification/Stabilization to Waste Materials. – CRC Press, Boca Raton, 1995.
- /MEY 00/ Meyer, Th. und Herbert, H.-J. (2000): The long term behaviour of cement based backfill materials in salt formations – Proceedings of the 8<sup>th</sup> World Salt Symposium, 7-11-May 2000, The Hague, The Netherlands, 6p.
- /MOE 00/ Mönig, J., Reichelt, Chr. und Brassler, Th.: Erweiterung und Übertragung von Untersuchungsmethoden für die untertägige Einbringung von Abfällen - Realitätsnahe Untersuchungsmethoden zur Bestimmung des Langzeitverhaltens. – Abschlußbericht zum FE-Vorhaben 02 C 0506 9, GRS-A-2787, 200 S., 2000.
- /MOE 02/ Mönig, J., Brassler, Th., Engels, A., Hegemann, M., Klinger, C. und Veerhoff, M.: Mobilitätsdatenbank AMANDA, Datenbank zum Mobilitätsverhalten und Schadstoffpotenzial von belasteten Feststoffen. – Abschlußbericht zum FE-Vorhaben 02 C 0679 6, GRS-178, 169 S., 2002.
- /NEU 92/ Neubauer, J.: Realisierung des Deponiekonzeptes der "Inneren Barriere" für Rauchgasreinigungsrückstände aus Müllverbrennungsanlagen. – Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 1992.
- /PIT 79/ Pitzer, K. S. (1979): Theory: Ion Interaction Approach. – Coefficients in Aqueous Solutions, 1, CRE Press Inc. Boca Raton, Florida.
- /PÖL 91/ Pöllmann, H. Auer, S., Neubauer, J. und Stemmermann, P.: Bildung eines Innere-Barriere-Systems in Abfalldéponien. Immobiler Bindung von Chlorid und Schwermetallen in Speichermineralen. – Buch der Umweltanalytik 3, GIT-Verlag, 82 - 83, 1992.

- /SLO90/ van der Sloot, H. A. et al.: Zelf-vormende en zelf-herstellende Afdichtungen: Concept, Modelling, en Laboratoriumresultaten. – ECN-RX--90-091, Energieonderzoek Centrum Nederland, Petten, 1990.
- /SLO 97/ van der Sloot, H. A., Heasman, L. und Quevauviller, Ph.: Harmonization of Leaching/Extraction Tests. - Elsevier, Amsterdam, 281 S., 1997.



## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Spezifische Oberflächen und spezifische Verwitterungsraten bei pH 5 von Mineralphasen .....	8
Abb. 2.2	Entwicklung der Bleikonzentration in Lösung durch Auslaugung eines Modellabfalls bei gleichzeitig auftretender schneller und langsamer Freisetzungsreaktion .....	9
Abb. 3.1	Schema des ELISA-Versuchs .....	14
Abb. 3.2	Unterschiedliche Entwicklung der Bleikonzentrationen in Lösung für einen langfristigen Batch-Versuch und einen ELISA-Versuch .....	15
Abb. 3.3	Die ELISA-Zelle im Einsatz .....	15
Abb. 3.4	Centrex-Röhrchen (links) für Batch-Versuche im Überkopfschüttler (rechts).....	16
Abb. 6.1	Kumulierter relativer Lösungsaustrag aus dem LISA-Versuch infolge wiederholter Probennahme; Bild oben: Darstellung über die Zeit, Bild unten: Darstellung des sich verändernden Feststoff-Lösungsverhältnisses.....	44
Abb. 6.2	Zeitliche Entwicklung der Feststoff-Lösungsverhältnisse im Lisa-Versuch „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ .....	45
Abb. 6.3	Entwicklung der Lösungsdichte und der Wassergehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ mit fortschreitender Reaktionszeit und Probennahme .....	45
Abb. 6.4	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ .....	46
Abb. 6.5	Zeitliche Entwicklung des pH-Wertes in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ .....	46
Abb. 6.6	Zeitliche Entwicklung der Schwermetallgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ .....	47
Abb. 6.7	Zeitliche Entwicklung Kumulierter Austrag von Schwermetallen aus dem Abfall in die Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“.....	47

Abb. 6.8	Zeitliche Entwicklung der elementspezifischen Auslaugbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd im Lisa-Versuch „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“.....	48
Abb. 6.9	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,227 .....	51
Abb. 6.10	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,303.....	51
Abb. 6.11	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,455.....	52
Abb. 6.12	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall C5A28 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,902.....	52
Abb. 6.13	Zeitliche Entwicklung von Pb in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,227, 0,303, 0,455 und 0,902.....	53
Abb. 6.14	Zeitliche Entwicklung von Zn in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,207, 0,303, 0,455 und 0,902.....	53
Abb. 6.15	Zeitliche Entwicklung von Cd in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA528 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,227, 0,303, 0,455 und 0,902.....	54
Abb. 6.16	Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Hauptelemente in Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,9.....	55
Abb. 6.17	Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,9.....	56

Abb. 6.18	Entwicklung der Hauptelemente in Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA528 mit IP21 im $z_i$ -Intervall 0 bis 4 entsprechend 0 bis 4 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung .....	58
Abb. 6.19	Entwicklung des pH-Wertes und des Wassergehaltes der Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA528 mit IP21-Lösung im $z_i$ -Intervall 0 bis 4 entsprechend 0 bis 4 kg Abfall pro Liter Wasser in der Ausgangslösung .....	59
Abb. 6.20	Entwicklung Pb, Zn und Cd in Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA528 mit IP21 im $z_i$ -Intervall 0 bis 4 entsprechend 0 bis 4 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung .....	60
Abb. 6.21	Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung ....	61
Abb. 6.22	Anpassung der Hauptelemente aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse .....	62
Abb. 6.23	Vergleich der Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung .....	63
Abb. 6.24	Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse .....	63
Abb. 6.25	Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösungen der Batch-Versuche und in der geochemischen Modellierung .....	65
Abb. 6.26	Vergleich der Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in Batch-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung .....	66
Abb. 6.27	Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse durch Unterdrückung der Phasen Simonkolleit, Polyhalit, Willemit, $KCl \cdot 2PbCl_2$ , $3KCl \cdot 3PbCl_2 \cdot H_2O$ , Laurionit, Blixit, Alamosit und elementspezifische s/f-Werte .....	67
Abb. 6.28	Kumulierter relativer Lösungsaustrag aus dem LISA-Versuch infolge wiederholter Probennahme; .....	73

Abb. 6.29	Zeitliche Entwicklung der Feststoff-Lösungsverhältnisse im Lisa-Versuch „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ .....	74
Abb. 6.30	Entwicklung der Lösungsdichte und der Wassergehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ mit fortschreitender Reaktionszeit und Probennahme .....	74
Abb. 6.31	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ .....	75
Abb. 6.32	Zeitliche Entwicklung des pH-Wertes in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ .....	75
Abb. 6.33	Zeitliche Entwicklung der Schwermetallgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ .....	76
Abb. 6.34	Zeitliche Entwicklung des Kumulierten Austrags von Schwermetallen aus dem Abfall in die Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ .....	76
Abb. 6.35	Zeitliche Entwicklung der elementspezifischen Auslaugbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd im Lisa-Versuch „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ .....	77
Abb. 6.36	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,278 .....	80
Abb. 6.37	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,370 .....	80
Abb. 6.38	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,556 .....	81
Abb. 6.39	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 1,112 .....	81
Abb. 6.40	Zeitliche Entwicklung von Pb in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,278, 0,370, 0,556 und 1,112 .....	82

Abb. 6.41	Zeitliche Entwicklung von Zn in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,278, 0,370, 0,556 und 1,112.....	82
Abb. 6.42	Zeitliche Entwicklung von Cd in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA539 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,278, 0,370, 0,556 und 1,112.....	83
Abb. 6.43	Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Hauptelemente in Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 1,112.....	84
Abb. 6.44	Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 1,112.....	84
Abb. 6.45	Entwicklung der Hauptelemente in Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA539 mit IP21 im $z_i$ -Intervall 0 bis 3 entsprechend 0 bis 3 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung .....	86
Abb. 6.46	Entwicklung des pH-Wertes und des Wassergehaltes der Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA539 mit IP21-Lösung im $z_i$ -Intervall 0 bis 3 entsprechend 0 bis 3 kg Abfall pro Liter Wasser in der Ausgangslösung.....	87
Abb. 6.47	Entwicklung Pb, Zn und Cd in Lösung bei der Modellierung (oben) der Reaktion des Abfalls CA539 mit IP21 im $z_i$ -Intervall 0 bis 3 entsprechend 0 bis 3 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung .....	88
Abb. 6.48	Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung ....	89
Abb. 6.49	Anpassung der Hauptelemente aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse .....	89
Abb. 6.50	Vergleich der Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung .....	90
Abb. 6.51	Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse .....	90

Abb. 6.52	Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösungen der Batch-Versuche und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung .....	91
Abb. 6.53	Vergleich der Hauptelemente aus der angepassten geochemischen Modellierung mit den experimentellen Ergebnissen .....	92
Abb. 6.54	Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in Batch-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung ....	92
Abb. 6.55	Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse .....	93
Abb. 6.56	Kumulierter relativer Lösungsaustrag aus dem LISA-Versuch infolge wiederholter Probennahme;.....	99
Abb. 6.57	Zeitliche Entwicklung der Feststoff-Lösungsverhältnisse im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ .....	100
Abb. 6.58	Entwicklung der Lösungsdichte und der Wassergehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ mit fortschreitender Reaktionszeit und Probennahme .....	100
Abb. 6.59	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ .....	101
Abb. 6.60	Zeitliche Entwicklung des pH-Wertes in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ .....	101
Abb. 6.61	Zeitliche Entwicklung der Schwermetallgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ .....	102
Abb. 6.62	Zeitliche Entwicklung Kumulierter Austrag von Schwermetallen aus dem Abfall in die Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ .....	102
Abb. 6.63	Zeitliche Entwicklung der elementspezifischen Auslaugbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ .....	103
Abb. 6.64	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,156 .....	106

Abb. 6.65	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,208.....	106
Abb. 6.66	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,278.....	107
Abb. 6.67	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,556.....	107
Abb. 6.68	Zeitliche Entwicklung von Pb in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,156, 0,208, 0,278 und 0,556.....	108
Abb. 6.69	Zeitliche Entwicklung von Zn in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,156, 0,208, 0,278 und 0,556.....	108
Abb. 6.70	Zeitliche Entwicklung von Cd in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,156, 0,208, 0,278 und 0,556.....	109
Abb. 6.71	Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Hauptelemente in Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,556.....	110
Abb. 6.72	Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,556.....	110
Abb. 6.73	Entwicklung der Hauptelemente in Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA606 mit IP21 im $z_i$ -Intervall 0 bis 1,6 entsprechend 0 bis 1,6 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung .....	112
Abb. 6.74	Entwicklung des pH-Wertes und des Wassergehaltes der Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA606 mit IP21-Lösung im $z_i$ -Intervall 0 bis 1,6 entsprechend 0 bis 1,6 kg Abfall pro Liter Wasser in der Ausgangslösung.....	113

Abb. 6.75	Entwicklung Pb, Zn und Cd in Lösung bei der Modellierung (oben) der Reaktion des Abfalls CA606 mit IP21 im $z_i$ -Intervall 0 bis 1,6 entsprechend 0 bis 1,6 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung .....	114
Abb. 6.76	Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung ..	115
Abb. 6.77	Anpassung der Hauptelemente aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse .....	115
Abb. 6.78	Vergleich der Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung .....	116
Abb. 6.79	Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse .....	116
Abb. 6.80	Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösungen der Batch-Versuche und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung .....	117
Abb. 6.81	Vergleich der Hauptelemente aus der angepassten geochemischen Modellierung mit den experimentellen Ergebnissen .....	118
Abb. 6.82	Vergleich der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in den Batch-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung ..	118
Abb. 6.83	Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse .....	119
Abb. 6.84	Kumulierter relativer Lösungsausrag aus dem LISA-Versuch infolge wiederholter Probennahme; .....	124
Abb. 6.85	Zeitliche Entwicklung der Feststoff-Lösungsverhältnisse im Lisa-Versuch „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ .....	125
Abb. 6.86	Entwicklung der Lösungsdichte und der Wassergehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ mit fortschreitender Reaktionszeit und Probennahme .....	125
Abb. 6.87	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ .....	126

Abb. 6.88	Zeitliche Entwicklung des pH-Wertes in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ .....	126
Abb. 6.89	Zeitliche Entwicklung der Schwermetallgehalte in der Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ .....	127
Abb. 6.90	Zeitliche Entwicklung Kumulierter Austrag von Schwermetallen aus dem Abfall in die Lösung im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ .....	127
Abb. 6.91	Zeitliche Entwicklung der elementspezifischen Auslaugbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd im Lisa-Versuch „Abfall CA606 mit IP21-Lösung“ .....	128
Abb. 6.92	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,208 .....	131
Abb. 6.93	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,278 .....	131
Abb. 6.94	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,417 .....	132
Abb. 6.95	Zeitliche Entwicklung der Hauptelementgehalte der Lösungen in den Batch-Versuchen „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ bei einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,833 .....	132
Abb. 6.96	Zeitliche Entwicklung von Pb in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,208, 0,278, 0,417 und 0,833 .....	133
Abb. 6.97	Zeitliche Entwicklung von Zn in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,208, 0,278, 0,417 und 0,833 .....	133
Abb. 6.98	Zeitliche Entwicklung von Cd in den Lösungen der Batch-Versuche „Abfall CA608 mit IP21-Lösung“ bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen von 0,208, 0,278, 0,417 und 0,833 .....	134

Abb. 6.99	Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Hauptelemente in Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,833.....	135
Abb. 6.100	Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus Lisa und Batch-Versuchen bei einem anfänglichen Feststoff-Lösungsverhältnis von 0,833.....	135
Abb. 6.101	Entwicklung der Hauptelemente in Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA608 mit IP21 im $z_i$ -Intervall 0 bis 1,3 entsprechend 0 bis 1,3 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung .....	137
Abb. 6.102	Entwicklung des pH-Wertes und des Wassergehaltes der Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA608 mit IP21-Lösung im $z_i$ -Intervall 0 bis 1,3 entsprechend 0 bis 1,3 kg Abfall pro Liter Wasser in der Ausgangslösung.....	138
Abb. 6.103	Entwicklung Pb, Zn und Cd in Lösung bei der Modellierung der Reaktion des Abfalls CA608 mit IP21 im $z_i$ -Intervall 0 bis 1,3 entsprechend 0 bis 1,3 kg Abfall pro 1 Liter Wasser in der Ausgangslösung .....	139
Abb. 6.104	Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung ..	140
Abb. 6.105	Anpassung der Hauptelemente aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse .....	140
Abb. 6.106	Vergleich der Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in Lisa-Versuchen und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung .....	141
Abb. 6.107	Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse .....	141
Abb. 6.108	Vergleich der Entwicklung der Hauptelemente in Lösungen der Batch-Versuche und in der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung .....	142
Abb. 6.109	Vergleich der Hauptelemente aus der angepassten geochemischen Modellierung mit den experimentellen Ergebnissen der Batch-Versuche .....	143

Abb. 6.110	Vergleich der Entwicklung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte in Lösung in Batch-Versuchen und in der Gleichgewichtsmodellierung .....	143
Abb. 6.111	Anpassung der Pb-, Zn- und Cd-Gehalte aus der geochemischen Modellierung an die experimentellen Ergebnisse der Batch-Versuche.....	144
Abb. 6.112	Beispiel: Gleichgewichtsmodellierung CA528 mit IP21 unter Zusatz von NaOH, hier 160 g $\cong$ 4 mol/kg CA528 .....	145
Abb. 6.113	Reduzierung der eluierbaren Schwermetallgehalte durch pH-Werterhöhung (Zugabe von NaOH) .....	147
Abb. 6.114	Abhängigkeit der Schwermetallgehalte der Eluate vom Mischungsverhältnis CA528/CA400 .....	148



## Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Beziehungen zwischen mobilisierten Schadstoffanteilen und pH-Wert .....	5
Tab. 2.2	Modellannahmen zur Berechnung der Schadstofffreisetzungen.....	7
Tab. 3.1	Binäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Zink /HAG 07/.....	23
Tab. 3.2	Ternäre Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Zink /HAG 07/.....	23
Tab. 3.3	Löslichkeitskonstanten neutraler zinkchlorid- und zinksulfathaltiger Verbindungen.....	24
Tab. 3.4	Löslichkeitskonstanten implementierter Mineralphasen im Zement-system .....	26
Tab. 3.5	Löslichkeitskonstanten implementierter Tonmineralphasen.....	26
Tab. 4.1	Eingesetzte Abfälle und ihre Pb/Zn/Cd-Gehalte .....	29
Tab. 4.2	Chemische Zusammensetzung der Abfälle in [mg/kg].....	30
Tab. 4.3	Verwendete Ausgangslösung und ihre Zusammensetzung.....	31
Tab. 4.4	Aus dem Analysenergebnis mit EQ3 berechnete Mineralsättigungen .....	31
Tab. 6.1	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 1] .....	40
Tab. 6.2	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 2] .....	40
Tab. 6.3	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 3] .....	41
Tab. 6.4	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 4] .....	41
Tab. 6.5	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 5] .....	42
Tab. 6.6	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 6] .....	42

Tab. 6.7	Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 1] .....	49
Tab. 6.8	Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Flugasche CA528 mit IP21-Lösung [Teil 2] .....	50
Tab. 6.9	Umrechnung der Abfallzusammensetzung der Flugasche CA528 in hypothetische (vermutete) Mineralanteile .....	57
Tab. 6.10	Elementspezifische Verfügbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd, abgeleitet aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die Batch-Versuche des Abfalls CA528 mit IP21-Lösung.....	67
Tab. 6.11	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 1] .....	69
Tab. 6.12	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 2] .....	69
Tab. 6.13	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 3] .....	70
Tab. 6.14	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 4] .....	70
Tab. 6.15	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 5] .....	71
Tab. 6.16	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 6] .....	71
Tab. 6.17	Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 1] .....	78
Tab. 6.18	Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Flugasche CA539 mit IP21-Lösung [Teil 2] .....	79
Tab. 6.19	Umrechnung der Abfallzusammensetzung des Filterstaubs CA539 in hypothetische (vermutete) Mineralanteile .....	85

Tab. 6.20	Elementspezifische Verfügbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd, abgeleitet aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die Batch-Versuche des Abfalls CA539 mit IP21-Lösung.....	93
Tab. 6.21	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 1] .....	94
Tab. 6.22	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 2] .....	95
Tab. 6.23	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 3] .....	95
Tab. 6.24	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 4] .....	96
Tab. 6.25	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 5] .....	96
Tab. 6.26	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 6] .....	97
Tab. 6.27	Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 1] .....	104
Tab. 6.28	Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Flugasche CA606 mit IP21-Lösung [Teil 2] .....	105
Tab. 6.29	Umrechnung der Abfallzusammensetzung des Filterstaubs CA606 in hypothetische (vermutete) Mineralanteile .....	111
Tab. 6.30	Elementspezifische Verfügbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd, abgeleitet aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die Batch-Versuche des Abfalls CA606 mit IP21-Lösung...	119
Tab. 6.31	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 1] .....	121
Tab. 6.32	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 2] .....	121
Tab. 6.33	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 3] .....	122

Tab. 6.34	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 4] .....	122
Tab. 6.35	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 5] .....	123
Tab. 6.36	Experimentelle Ergebnisse des LISA-Versuchs zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 6] .....	123
Tab. 6.37	Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 1] .....	129
Tab. 6.38	Experimentelle Ergebnisse der Batch-Versuche mit unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen (s/f) zur Reaktion der Schlacke CA608 mit IP21-Lösung [Teil 2] .....	130
Tab. 6.39	Umrechnung der Abfallzusammensetzung des Filterstaubs CA606 in hypothetische (vermutete) Mineralanteile .....	136
Tab. 6.40	Elementspezifische Verfügbarkeiten der Schwermetalle Pb, Zn und Cd, abgeleitet aus der Anpassung der geochemischen Modellierung an die Batch-Versuche des Abfalls CA606 mit IP21-Lösung...	144
Tab. 6.41	Vergleich der Schwermetallgehalte bei manipuliertem pH-Wert .....	146
Tab. 6.42	Relative Reduktion der Schwermetallgehalte durch Zugabe von NaOH, bezogen auf das Eluat des reinen Abfalls CA528 .....	146
Tab. 6.43	Schwermetallgehalte der Lösungen CA528/CA400 mit IP 21 in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis nach 28 Tagen Reaktionszeit .....	148
Tab. 6.44	Relative Reduktion der Schwermetallgehalte durch Zugabe von CA400, bezogen auf das Eluat des reinen Abfalls CA528 .....	149

## Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Bedeutung
BFA	Braunkohlenfilterasche
c	Konzentration
DI	deionisiert
EQ3/6	Programmpaket für geochemische Modellrechnungen
FLV oder s/f	Feststoff-Lösungsverhältnis
G	Gibbs'sche Energie
GC	Gaschromatograph
GV	Glühverlust
ICP-MS	Massenspektrometer mit Plasmaanregung
ICP-OES	optisches Emissionsspektrometer mit Plasmaanregung
JCPDS (ICDD)	International Centre for Diffraction Data
$K_{sp}$	Löslichkeitskonstante
L oder l	Länge; Liter
M	Masse
n	Stoffmenge
n. a.	nicht analysiert
n. b.	nicht bestimmbar, unterhalb der Bestimmungsgrenze
p	Druck
R	Allgemeine Gaskonstante
RDA	Röntgendiffraktometrische Analyse
SR	Special reactant
T	Temperatur
t	Zeit
TIC	total inorganic carbon
TOC	total organic carbon
$z_i$	Reaktionsfortschritt bei der Modellierung mit EQ3/6
$\rho$	Dichte
$\mu$	chemisches Potential
$\beta^0, \beta^1, \beta^2, C^\phi, \Theta, \xi, \lambda$ und $\Psi$	Pitzerkoeffizienten



## Verzeichnis der Salzminerale und Zementphasen

Name	Abkürzung	Formel
Anhydrit	a	CaSO <sub>4</sub>
Aphthitalit	gs	K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Bischofit	bi	MgCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O
Brucit		Mg(OH) <sub>2</sub>
Carnallit	c	KMgCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O
C-S-H (0,8)		0,8CaO·SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O oder (C <sub>0,8</sub> SH) <sup>2)</sup>
C-S-H (1,1)		1,1CaO·SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O oder (C <sub>1,1</sub> SH) <sup>2)</sup>
Ettringit	et	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3CaSO <sub>4</sub> ·32H <sub>2</sub> O oder (C <sub>3</sub> ACs <sub>3</sub> H <sub>32</sub> ) <sup>2)</sup>
Gehlenit	ge	2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>
Gibbsit		Al(OH) <sub>3</sub>
Gips	g	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Gismondin	gm	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2 SiO <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Glauberit		Na <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Halit	n	NaCl
Kainit	k	KMgClSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O
Kieserit	ks	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O
Mg-Oxichlorid		Mg <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Polyhalit	p	Ca <sub>2</sub> K <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Portlandit		Ca(OH) <sub>2</sub>
Quarz	Q	SiO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub> (Amorph)	Si <sub>am</sub>	SiO <sub>2</sub>
Sylvin	sy	KCl
Syngenit	sg	K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
Talc		3MgO·4SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O oder (M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> H) <sup>2)</sup>
Thenardit	t	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Trichlorid		3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaCl <sub>2</sub> ·30H <sub>2</sub> O oder (C <sub>3</sub> ACcH <sub>30</sub> ) <sup>2)</sup>

<sup>2)</sup> Schreibweise für Zementphasen: A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C = CaO, M = MgO, S = SiO<sub>2</sub>, Cs = CaSO<sub>4</sub>, Cc = CaCl<sub>2</sub>, H = H<sub>2</sub>O

**Gesellschaft für Anlagen-  
und Reaktorsicherheit  
(GRS) mbH**

Schwertnergasse 1  
**50667 Köln**  
Telefon +49 221 2068-0  
Telefax +49 221 2068-888

Forschungsinstitute  
**85748 Garching b. München**  
Telefon +49 89 32004-0  
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200  
**10719 Berlin**  
Telefon +49 30 88589-0  
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4  
**38122 Braunschweig**  
Telefon +49 531 8012-0  
Telefax +49 531 8012-200

**[www.grs.de](http://www.grs.de)**

**ISBN 978-3-939355-21-2**