

JUSTUS-LIEBIG-



UNIVERSITÄT
GIESSEN

Inst. für Landschaftsökologie
und Ressourcenmanagement

Fachbereich Agrarwissenschaften,
Ökotoxikologie und Umweltmanagement

**UNTERSUCHUNGEN ZUR CR(VI)-REDUKTION VON SICKERWASSER
EINER SCHLACKEDEPONIE**

DISSERTATION

**zur Erlangung des akademischen Grades „Dr. agr.“
Doktor der Agrarwissenschaften**

**am Fachbereich 09
„Agrarwissenschaften, Ökotoxikologie und Umweltmanagement“**

der Justus Liebig Universität Gießen

vorgelegt von

Mgr. Ing. Magdalena Topf

Gießen, März 2007

Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, März 2007

Inhaltsverzeichnis

Erklärung.....	II
Tabellenverzeichnis.....	IV
Abbildungsverzeichnis.....	VI
Verzeichnis des Anhangs.....	X
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	XI
1. Einleitung	1
2. Stand der Forschung.....	4
2.1 Chrom	4
2.1.1 Chemische Eigenschaften	4
2.1.2 Verhalten von Chrom.....	6
2.1.3 Vorkommen von Chrom.....	10
2.1.4 Chrom Toxizität.....	14
2.1.5 Chrom-Behandlung.....	15
2.1.5.1 Entgiftung – Reduktion der Toxizität	15
2.1.5.2 Elimination	21
2.1.5.2.1 ExSitu-Technologien	21
2.1.5.2.2 InSitu-Behandlung.....	23
2.1.5.3 Einkapselung	24
2.2 Schlacke	26
2.2.1 Schlacke – Grundlagen und Einteilung.....	26
2.2.2 Zusammensetzung	27
2.2.3 Produktion und Nutzung von Schlacke	28
2.2.4 Deponierung und abfallrechtlicher Rahmen.....	30
2.3 Rechtlicher Hintergrund von Chrom (VI).....	31
3. Material und Methoden	33
3.1 Untersuchungsstandort und Untersuchungsmaterialien	33
3.1.1 Deponie Eulingsberg	33
3.1.2 Säurebeize.....	35
3.2 Feldversuche - Qualitative und quantitative Sickerwassererfassung	37
3.2.1 Probenahmestellen.....	37
3.2.2 Bestimmung der Sickerwasserqualität.....	40
3.2.3 Erfassung der Sickerwassermengen	40
3.3 Laborversuche	41
3.3.1 Sickerwasserbehandlung.....	41
3.3.2 Schlackebehandlungsversuche - Lysimeterversuche	41
3.3.2.1 Auswahl des Materials	41

3.3.2.2	Aufbau der Lysimeterversuche	42
3.4	Analytik	48
3.4.1	Aufbereitung und Konservierung der Proben.....	49
3.4.1.1	Wässrige Proben	49
3.4.1.2	Feste Proben.....	50
3.4.2.	Analytische Verfahren.....	51
3.5	Datenverarbeitung und Statistik.....	54
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	56
4.1	Feldversuche	56
4.1.1	Quantitative Sickerwassererfassung.....	56
4.1.2	Qualitative Sickerwassererfassung.....	59
4.1.2.1	Cr(VI)-Konzentrationen.....	59
4.1.2.2	Cr(VI)-Frachten und pH-Werte	62
4.1.2.3	Statistische Analysen	65
4.1.2.3.1	Faktorenanalyse.....	66
4.1.2.3.2	Cluster-Analyse.....	70
4.1.3	Zusammenfassende Bewertung	72
4.2	Cr(VI)-Reduktion auf der Schlackedeponie.....	74
4.2.1	Sickerwasserbehandlung.....	74
4.2.1.1	Versuche zur Cr(VI)-Reduktion.....	74
4.2.1.2	Nebenwirkung der Säurebeize.....	78
4.2.2	Schlackebehandlung	80
4.2.2.1	Qualität der Materialien – Cr(VI)-Konzentration im S4-Eluat.....	81
4.2.2.2	Vorversuche zur Cr(VI)-Immobilisierung.....	84
4.2.2.3	Hauptversuche zur Cr(VI)-Reduktion.....	88
4.2.2.4	Nachhaltigkeit der Cr(VI)-Reduktion und Auswirkungen auf die Schlacke.....	91
4.2.2.5	Nebenwirkung der Säurebeize.....	99
4.4.4.5.1	pH-Wert.....	100
4.2.2.5.2	Verhalten ausgewählter Metalle während der Schlackebehandlung und deren Bewertung gemäß Abwasserverordnung.....	106
4.2.3	Zusammenfassende Bewertung	128
5.	Schlussbetrachtung.....	130
5.1	Vergleich mit anderen Methoden der Schlackebehandlung.....	130
5.2	Sickerwasser- oder Schlackebehandlung.....	132
5.3	Rechtliche und technische Aspekte der Umsetzung Schlackebehandlung....	135
5.4	Fazit und Ausblick.....	137
6.	Zusammenfassung.....	138
7.	Summary.....	141

Literaturverzeichnis	144
Anhang A	154
Anhang B	155
Anhang C	156
Anhang D	160
Anhang E	162
Anhang F.....	164

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Reagenzien zur Cr(VI)-Reduktion und ihre Anwendungsbereiche (Übersicht)	17
Tabelle 2.2: Zusammensetzung von Eisenhüttenschlacken in Gewicht-% nach Drissen (2004)	27
Tabelle 2.3: Wichtige gesetzliche Regelungen zu Cr(VI)-Kontaminationen (Grenzwerte) im Zusammenhang mit der Ablagerung von Abfällen	32
Tabelle 3.1: Prozentuale Zusammensetzung des in 2004 abgelagerten Abfalls nach Angaben des Betreibers	34
Tabelle 3.2: Jährliche Sickerwassermenge differenziert nach Entnahmeort und jährlicher Niederschlag (Angaben des Betreibers).....	35
Tabelle 3.3: Gemittelte Konzentration ausgewählter Metalle in der Säurebeize des Edelstahlwerks	36
Tabelle 3.4: Zuordnung der Probenahmestellen zu den Deponieabschnitten	39
Tabelle 3.5: Gerätspezifische Bestimmungsgrenzen.....	54
Tabelle 4.1: Korrelationskoeffizient zwischen Niederschlag und Sickerwassermengen der einzelnen Deponieabschnitte in Abhängigkeit von der berücksichtigten Niederschlagsmenge T1 (1 Tag), T2 (2 Tage), T3 (3 Tage), W1 (1 Woche), W2 (2 Woche) und M1 (1 Monat).....	58
Tabelle 4.2: Ergebnisse der Faktorenanalyse – Prozent der Varianz der rotierten Summe der quadrierten Ladungen und Rotierte Komponentenmatrix.....	66
Tabelle 4.3: Vergleich der benötigten Fe(II)-Mengen (Gewichts- und Molverhältnis) für die Cr(VI)-Reduktion und des jeweiligen pH-Wert-Gradienten bei unterschiedlichen Reduktionsmitteln.....	75
Tabelle 4.4: Cr(VI)-Konzentrationen im S4-Eluat verschiedener Schlacken.....	83
Tabelle 4.5: Zusammensetzung der unbehandelten Schlacke (original - Gemisch aus Aushub 2 und 3).....	84
Tabelle 4.6: pH-Wert der Säurebeizelösung in Abhängigkeit von der Verdünnungsstufe (VF) mit Deponiesickerwasser	100
Tabelle 4.7: Prozentualer Eintrag von Metallen in den Schlackekörper durch die Säurebeize (SB) (gesamte Berechnungsmenge) bezogen auf den Gesamtgehalt des jeweiligen Metalls im Schlackekörper (original) der beiden Lysimeter-Passagen.	107
Tabelle 4.8: Grenzwerte der Löslichkeit von einzelnen Elementen (geändert nach Blume und Brümer, 1991 in Scheffer und Schachtschabel, 1998)	108
Tabelle 4.9: Grenzwerte (C_{Grenz}) ausgewählter Metalle nach AbwV Anh. 51 und deren Konzentrationen (C_0) in den Säurebeizelösungen VF 1:20 und VF 1:10 (Verdünnung mit Deponiesickerwasser) mit dem jeweiligen Verhältnis C_{Grenz}/C_0	110

Tabelle 4.10: Mobilisierbarkeit ausgewählter Metalle aus der unbehandelten Schlacke (original) als Verhältnis des Gehaltes in wässrigem Eluat (S4-Eluat) zu den Gesamtgehalten im Königswasseraufschluss (KöWa)..... 111

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Eh/pH - Diagramm in wässrigem Milieu nach Palmer und Wittbrodt (1991)	4
Abbildung 2.2: Schematische Verteilung der Cr(VI)-Spezies (bei Cr(VI)-Konzentration = 5 mMol L ⁻¹) als Funktion des pH-Werts nach Palmer und Plus (1994)	5
Abbildung 2.3: Weltweite Verwendung von Chromiterz in 2004 nach ICDA in Papp (2005)	11
Abbildung 2.4: Prozentuale Aufteilung der Herkunft des weltweiten Chromeintrags in Gewässer (a) und Böden (b) (nach Nriau und Pacyna, 1988 zitiert in ATSDR, 2000b)	13
Abbildung 2.5: Erzeugung von Eisenhüttenschlacken in Deutschland in den Jahren 1998–2004 nach FEhS in Merkel (1999-2005)	28
Abbildung 2.6: Nutzung von Hochofenschlacken in 2004 nach FEhS in Merkel (2005)	29
Abbildung 2.7: Nutzung von Stahlwerkschlacke in 2004 nach FEhS in Merkel (2005)	29
Abbildung 3.1: Aufbau der kleinen Lysimeter	43
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Versuchsreihe mit Sickerwasser in der kleinen Lysimeteranlage. Versuchsaufbau mit Aqua dest. entsprechend	44
Abbildung 3.3: Aufbau der großen Lysimeter	46
Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Versuchs in der großen Lysimeteranlage	47
Abbildung 3.5: Aufteilung der Probenahmeschichten nach dem Ausbau der Lysimeteranlagen	48
Abbildung 4.1: Mittlere prozentuale Anteile der Zuläufe des Deponiesickerwassersystems während der Untersuchungsperiode von März 2003 bis Mai 2004	56
Abbildung 4.2: Sickerwassermengen der verschiedenen Deponieabschnitte (untere Säulen, linke Skala), gemessen an den jeweiligen Probenahmeterminen, und tägliche Niederschlagsmengen (obere Säulen, rechte Skala) von Februar 2003 bis Juni 2004	57
Abbildung 4.3: Verlauf der Cr(VI)-Konzentrationen im Sickerwasser der verschiedenen Leitungen/Dränagen während der Untersuchungsperiode	60
Abbildung 4.4: Verlauf der Cr(VI)-Konzentration im Sickerwasser verschiedener Teilstränge des Deponieteils Nord I während der Untersuchungsperiode	61
Abbildung 4.5: Cr(VI)-Konzentration im Sickerwasser der einzelnen Dränagen der Deponieteile Nord I und Nord II am Messtermin (21.03.2005)	62
Abbildung 4.6: Mittelwerte der täglichen Cr(VI)-Fracht im Sickerwasser der verschiedenen Leitungen/Dränagen während der Untersuchungsperiode März 2003 bis Juni 2004 und deren prozentuale Anteile an der Gesamtfracht	63
Abbildung 4.7: pH-Wert-Verteilung (Box-Plots) im Sickerwasser der einzelnen Leitungen/Dränagen während der Untersuchungsperiode	64
Abbildung 4.8: Zusammenhang zwischen der Cr(VI)-Konzentration und dem pH-Wert im Sickerwasser der einzelnen Deponieleitungen	65
Abbildung 4.9: Faktorenwertediagramme der Komponenten 1 und 2 (a), 1 und 3 (b), 2 und 3 (c), 1 und 4 (d) und 2 und 4 (e) für die Qualität des Deponiesickerwassers	67

Abbildung 4.11: Niederschlagsbildung in dem mit Säurebeize behandelten Sickerwasser (Menge 3,5 ml L ⁻¹) (Bild links: vor- und Bild rechts: nach der Behandlung).....	74
Abbildung 4.12: Säurebeizebedarf für eine vollständige Cr(VI)-Reduktion in Abhängigkeit von der Cr(VI)-Ausgangskonzentration im Sickerwasser.....	76
Abbildung 4.13: pH-Gradient des Sickerwassers in Abhängigkeit von der zugegebenen Säurebeizemenge.....	77
Abbildung 4.14: Konzentrationen ausgewählter Metalle in der Lösungslösung vor und nach der Fällungsreaktion, differenziert nach ihrer Herkunft aus der Säurebeize (0,35 mL) bzw. dem Sickerwasser (1L) (linke Säulen) einerseits und ihrem Verbleib im Filterkuchen bzw. Filtrat (rechte Säulen) andererseits (geänderte Skalierung auf der Abszisse ab 2,5 mg L ⁻¹).....	78
Abbildung 4.15: Löslichkeit verschiedener Metallionen in Abhängigkeit vom pH-Wert (geändert nach Meinck et al., 1968 in Pöppinghaus et al., 1994) (graue vertikale Linie = pH-Wert des behandelten Sickerwassers bei einer Säurebeizezugabe von 0,35mL L ⁻¹).....	79
Abbildung 4.16: Verlauf der Cr(VI)-Konzentration im S4-Eluat von Schlacken in Abgängigkeit von der Schüttelzeit.....	81
Abbildung 4.17: Verlauf der Eh-Werte im S4-Eluat von Schlacken in Abgängigkeit von der Schüttelzeit.....	82
Abbildung 4.18: Eh/pH-Wert im S4-Eluat von Schlacken nach unterschiedlichen Schüttelzeiten (die Linie aus dem Eh/pH-Wert-Diagramm nach Palmer und Wittbrott (1991) - Abb. 2.1) ..	82
Abbildung 4.19: Cr(VI)-Konzentration im Perkolat aus den kleinen Lysimeter (KL) nach einer Passage (P1) von 20 cm in Abhängigkeit von der Verdünnungsstufe zwischen Säurebeize und Aqua dest. (a, oben) sowie Säurebeize und Deponiesickerwasser (b, unten) und der Berechnungsmenge (geänderte Skalierung auf der Abszisse ab 0,5 mg L ⁻¹).....	85
Abbildung 4.20: Vergleich der Cr(VI)-Reduktion in den kleinen Lysimeter (KL) bei Anwendung von Aqua dest. bzw. Sickerwasser (SiWa) als Verdünnungsmittel (dritte Passage (P3) = 40 – 60 cm; Verdünnungsfaktor (VF) - 1:10).....	87
Abbildung 4.21: Cr(VI)-Konzentration im Perkolat der großen Schlacke-Lysimeter nach der ersten (P1) und zweiten Passage (P2) in Abhängigkeit von der Berechnungsmenge mit Säurebeizelösung in Verdünnungsstufen VF 1:20 (a, oben) und VF 1:10 (b, unten).....	89
Abbildung 4.22: Cr(VI)-Konzentration im Perkolat der großen Schlacke-Lysimeter nach der ersten (P1) und zweiten Passage (P2) bei der anschließenden Berechnung mit Aqua dest. nach der Behandlung mit Säurebeizelösung in den Verdünnungsstufen VF 1:20 (oben) und VF 1:10 (unten).....	91
Abbildung 4.23: Verteilung der Cr(VI)-Konzentration in der Schlacke aus den großen Lysimetern (GL) nach Elution mit modifiziertem S4-Verfahren über die Tiefe bei den Verdünnungsfaktoren VF1:10 und 1:20 (0-100 cm Tiefe entspricht 1. Passage, 100-200 cm	

entspricht der 2. Passage) nach dem Ausbau (schwarze, vertikale Linie BG = Bestimmungsgrenze)	92
Abbildung 4.24: Verteilung des Mn im S4-Eluat über die Tiefe des Schlackekörpers in den großen Lysimetern bei den Verdünnungsfaktoren VF1:10 und 1:20 (0-100 cm Tiefe entspricht 1. Passage, 100-200 cm entspricht der 2. Passage) nach dem Ausbau	97
Abbildung 4.25: pH-Wert-Verteilung (Box-Plots) im Perkolat der kleinen Lysimeter (Vorversuche) nach der 1. (P1), 2. (P2) und 3. Passage (P3) sowie in den Kontrollproben mit Deponiesickerwasser (SiWa) und Aqua dest.	101
Abbildung 4.26: Verlauf der pH-Werte bei der Beregnung mit Säurebeizelösung und anschließend mit Aqua dest. nach der ersten Passage (P1) der kleinen Lysimeter (KL) bei den Verdünnungsstufen VF 1:10 und 1:20 (die graue vertikale Linie markiert die Unterschreitung des Cr(VI)- Grenzwertes)	101
Abbildung 4.27: pH-Wert-Verteilung (Box-Plots) im Perkolat der großen Lysimeter (GL) bei den Verdünnungsstufen VF 1:10 und 1:20 nach der 1. (P1) und 2. Passage (P2).....	102
Abbildung 4.28: Verlauf der pH-Werte bei der Beregnung mit Säurebeizelösung und anschließend mit Aqua dest. nach der ersten Passage (P1) des großen Lysimeters bei der Verdünnungsstufe VF 1:10 (Markierung: Durchbruchversuch)	103
Abbildung 4.29: pH-Wert-Änderung in der Schlacke-Säurebeizesuspension mit steigender Zugabe einer 1:10 verdünnten Säurebeizelösung.....	104
Abbildung 4.30: Verteilung des pH-Wertes über die Tiefe des Schlackekörpers in den großen Lysimetern (GL) bei den Verdünnungsfaktoren VF1:10 und 1:20 (2-100 cm Tiefe entspricht 1. Passage, 102-200 cm entspricht der 2. Passage) nach dem Ausbau.....	105
Abbildung 4.31: Verteilung des pH-Wertes über die Tiefe des Schlackekörpers in den kleinen Lysimetern (KL) bei den Verdünnungsfaktoren VF1:10 und 1:20 (0-20 cm Tiefe entspricht 1. Passage, 20-40 cm entspricht der 2. Passage, 40-60 cm entspricht der 3. Passage) nach dem Ausbau	106
Abbildung 4.32: Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Chrom in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizelösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage).....	113
Abbildung 4.33: Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Kupfer in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizelösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage).....	116
Abbildung 4.34: Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Blei in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor-	

- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizlösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage)..... 118
- Abbildung 4.35:** Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Cadmium in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizlösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage)..... 119
- Abbildung 4.36:** Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Nickel in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizlösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage)..... 121
- Abbildung 4.37:** Nickel-Konzentrationen im Perkolat bezogen auf die Nickel-Konzentrationen in der zugeführten Säurebeizlösung (C/C_0) (links – logarithmische Skala) und pH-Wert des Perkolats (rechts - lineare Skala) in Abhängigkeit von der Berechnungsmenge (Kleines Lysimeter, VF1:10, erste Passage)..... 122
- Abbildung 4.38:** Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Zink in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizlösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage)..... 124
- Abbildung 4.39:** Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Mangan in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizlösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage)..... 125
- Abbildung 4.40:** Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Molybdän in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizlösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage)..... 127

Verzeichnis des Anhangs

Tabellenverzeichnis

Tabelle B 1: Anforderungen an das Abwasser vor der Vermischung nach AbwV, Anhang 51d.	155
Tabelle C 1: Deskriptive Statistiken	156
Tabelle C 2: KMO- und Bartlett-Test	156
Tabelle C 3: Komponentenmatrix(a).....	157
Tabelle C 4: Kommunalitäten	158
Tabelle C 5: Erklärte Gesamtvarianz.....	158
Tabelle C 6: Rotierte Komponentenmatrix(a)	159
Tabelle C 7: Komponententransformationsmatrix.....	159
Tabelle F 1: Elutionsverhalten und Gesamtgehalte der Metalle in der behandelten Schlacke nach dem Ausbau der großen Lysimeter	164

Abbildungsverzeichnis

Abbildung C 1: Screeplot.....	157
Abbildung E 1: Verlauf der Cr(VI)-Konzentrationen bei der Beregnung mit Säurebeizelösung und anschließend mit Aqua dest. nach der ersten Passage (P1) der kleinen Lysimeter (KL) bei den Verdünnungsstufen mit Säurebeize VF1:100 (a); VF1:50(b); VF1:20(c) und VF1:10(d)	162
Abbildung E 2: Verteilung der Cr(VI)-Konzentration in der Schlacke aus den kleinen Lysimetern (KL) nach Elution mit modifiziertem S4-Verfahren über die Tiefe bei den Verdünnungsfaktoren VF1:10 und 1:20 (0-20 cm Tiefe entspricht 1. Passage, 20-40 cm entspricht der 2. Passage, 40-60 cm Tiefe entspricht 3. Passage) nach dem Ausbau (schwarze, vertikale Linie BG = Bestimmungsgrenze)	163

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbol / Abkürzung	Bedeutung
BG	Bestimmungsgrenze
DG	Dränage Grenzbereich
DN 1.1	Dränage Nord I.1
DN 1.2	Dränage Nord I.2
DN 2.1	Dränage Nord II.1
DN 2.2	Dränage Nord II.2
DN 2.3	Dränage Nord II.3
DN1.3	Dränage Nord I.3
DZ	Dränage Zentral
Ges	Sickerwasser Gesamt
Gew.	Gewicht
GL	Grosse Lysimeter
Grenz.	Grenzwert
KL	Kleine Lysimeter
KöWa	Königswasseraufschluss nach DIN
LA	Leitung Altdeponie
LN	Leitung Neudeponie
LS	Leitung Schlammdeponie
MVA	Müllverbrennungsanlage
N	Anzahl, Stichprobenumfang
NG	Nachweisgrenze
P1	1. Passage
P2	2. Passage
P3	3. Passage
S4	Elutionsverfahren
SB	Säurebeize
SiWa	Sickerwasser
UGD	Dränage Nord1
VF	Verdünnungsfaktor

1. Einleitung

Die Belastung von Mensch und Umwelt durch Cr(VI)-Kontaminationen aus der industriellen Produktion ist in den letzten Jahren zunehmend in den Fokus des öffentlichen Interesses geraten. Während früher vor allem die chemischen Eigenschaften des Elements genutzt wurden, die sich in zahlreichen Anwendungen in der metallurgischen und chemischen Industrie widerspiegeln, richtet sich die Aufmerksamkeit heute zunehmend auf die toxische Wirkung. Davon ist nicht nur das Personal in der Produktion der jeweiligen Industriezweige betroffen. Insbesondere infolge der Ablagerung von Abfällen und der davon möglicherweise ausgehenden Boden- und Gewässerkontaminationen kann es auch zu einer breiteren Beeinträchtigung der Bevölkerung kommen.

Der Gesetzgeber hat auf nationaler und europäischer Ebene auf diese Gefährdung reagiert. In zahlreichen Gesetzen, Verordnungen und Vorschriften sind Grenzwerte für Cr(VI)-Belastungen festgelegt. Breite öffentliche Resonanz rief letztthin die sogenannte EU-Richtlinie 2000/53/EG hervor, die es der Automobilindustrie zur Auflage machte, den Gehalt von Cr(VI)-Verbindungen ab den Juli 2003 auf zwei Gramm pro Fahrzeug zu begrenzen (AltfahrzeugV, 2006).

Während aufgrund dieser und ähnlicher Initiativen für die Zukunft mit einer stetig sinkenden Cr(VI)-Belastung durch die industrielle Produktion zu rechnen ist, bergen die in der Vergangenheit abgelagerten industriellen Abfälle noch immer ein gewisses Gefahrenpotential, dem durch die Lokalisierung entsprechender Kontaminationen und eine gezielte Behandlung begegnet werden muss.

Der Grenzwert der Cr(VI)-Konzentration im Sickerwasser von Deponien beträgt laut Anhang 51 der Abwasserverordnung $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Diese Grenzkonzentration wird von Schlackedeponien vielfach nicht eingehalten, so dass dezentrale Sickerwasserbehandlungsverfahren der Einleitung des Sickerwassers in den Vorfluter vorgeschaltet sein müssen. Zu diesem Zweck existieren verschiedene Verfahren auf dem Markt, die allerdings einen hohen Investitionsbedarf und hohe Betriebskosten erfordern, so dass die Wirtschaftlichkeit der Stahlproduktion an einem Standort in Frage gestellt sein kann.

Die vorliegende Untersuchung entstand in Kooperation mit einem Stahlhersteller. Ausgangspunkt waren Cr(VI)-Anzeigen im Sickerwasser einer langfristig betriebenen Deponie zur Ablagerung betriebsintern anfallender Schlacken aus der Stahl- und Gussherstellung.

Zur Sicherstellung der Sickerwasserqualität im Hinblick auf den Anhang 51 der Abwasserverordnung und zur Standortsicherung sollte ein Verfahren entwickelt werden, das die alternative Verwendung betriebsintern anfallender Abfallstoffe zur Cr(VI)-Behandlung beinhaltet.

Die Verwendung von Abfällen zur Behandlung von Cr(VI)-Belastungen ist bereits in anderen Studien untersucht worden. So wurden beispielsweise diverse Abfälle aus der Agrar- und Lebensmittelindustrie auf ihre Effektivität als Adsorbentien hin untersucht (Park, 2004; Dupont und Guillon, 2003). Aus dem Bereich der Metallindustrie wurden Produktionsreste, die metallisches Eisen in Form von Feinstaub und Spänen enthalten, als Reduktionsmittel eingesetzt (Lee et al., 2003; Pratt et al., 1997).

In der vorliegenden Untersuchung handelt es sich bei dem zur Cr(VI)-Reduktion eingesetzten Abfall um eine Säurebeize auf Basis 30%iger HCl, die zur Entzunderung von Edelstahlbändern eingesetzt wird. Aufgrund des hohen Fe(II)-Gehalts der anfallenden Altsäure kann mit einer mit konventionellen Präparaten vergleichbaren Effektivität bei der Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) gerechnet werden. Selbstverständlich gilt für die stoffliche Verwendung von Abfallstoffen ebenso wie für die Verwendung marktüblicher Produkte und Verfahren, dass sie nicht durch unerwünschte Nebenwirkungen zu weiterer Beeinträchtigung der Boden- und Gewässerqualität führen dürfen. Bei der Altsäurebeize ist dabei insbesondere auf die Anreicherung von Metallen zu achten.

Bei einem erfolgreichen Einsatz der Altsäurebeize zur Cr(VI)-Behandlung würden nicht nur die Kosten für die Beschaffung anderer Reduktionsmittel, sondern auch der Aufwand für die Entsorgung der Altsäurebeize entfallen.

Die Untersuchungen dienen dabei zur Prüfung folgender Arbeitshypothesen:

1. Die Qualität des Sickerwassers einer Monoschlackedeponie ist abhängig von der Qualität der Schlacken, dem Ablagerungsalter der Schlacken und den deponietechnischen Randbedingungen.
2. Cr(VI)-belastete Deponiesickerwässer lassen sich mit spezifischen Abfällen aus der Stahlerzeugung nachhaltig reduzieren, ohne dass Gefahren der Umwelt zu besorgen sind.
3. Schlacken dienen als Filter für verschiedene Metalle, wobei der pH-Wert das Filtervermögen elementspezifisch steuert.

Zur Prüfung der genannten Hypothesen wurden folgende vier Arbeitsschritte unternommen:

1. Zunächst soll die Quelle der Cr(VI)-Kontamination auf dem Deponiekörper näher lokalisiert werden, um dadurch eine gezielte Behandlung des Cr(VI)-haltigen Sickerwassers zu erreichen. Zu diesem Zweck sollen Mengen und Qualitäten der Sickerwasserströme der Deponie bestimmt und die Belastungsquellen mittels einer Faktoren- und Clusteranalyse identifiziert werden.
2. Die Altsäurebeize soll im Hinblick auf ihre Wirksamkeit als Cr(VI)-Reduktionsmittel mit konventionellen Präparaten verglichen werden.
3. Auf dieser Basis soll die Möglichkeit des Einsatzes der Altsäurebeize zur Behandlung belasteten Sickerwassers einerseits und zur Behandlung der Schlacke auf dem Deponiekörper andererseits untersucht werden. Aufgrund der komplexeren Prozessbedingungen wird der Schwerpunkt dabei auf der Schlackebehandlung liegen, die in mehreren Lysimeterversuchsreihen simuliert werden soll.
4. In einem abschließenden Schritt soll der Frage der Nebenwirkung der Behandlung - insbesondere im Hinblick auf das Verhalten anderer Schwermetalle im Sickerwasser - besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

2. Stand der Forschung

2.1 Chrom

2.1.1 Chemische Eigenschaften

Chrom kann in seinen Verbindungen alle Oxidationsstufen von -2 bis $+6$ einnehmen, aber nur die Stufen $+3$ und $+6$ sind stabil und in der Natur am Häufigsten anzutreffen (Palmer und Wittbrodt, 1991; Fischer et al., 2001; Kimbrough et al., 1999). Bei der Cr(VI)-Reduktion kommt auch kurzfristig Cr(V) vor (Fischer, 2001).

Die beiden Spezies Cr(III) und Cr(VI) unterscheiden sich in Wirkung und Chemismus deutlich. Deswegen muss man sie immer einzeln betrachten. Cr(VI) ist akut toxisch durch seine kanzerogene (Manusco, 1951 in Palmer et al., 1994), mutagene (Bianci et al. in Palmer et al., 1994) und teratogene Wirkung (Abbasi and Soni, 1984). Sein Gefahrenpotenzial ist durch die gute Wasserlöslichkeit und die daraus resultierende große Mobilität erhöht. Cr(III) ist dagegen unschädlich (Palmer und Plus, 1994), schwer wasserlöslich und besitzt daher nur eine geringe Mobilität.

Das Eh/pH-Diagramm (Abb. 2.1) zeigt die Stabilitätsbereiche sowie die Oxidationsstufen mit den jeweiligen Formen von Cr-Verbindungen, die in den angegebenen Eh- und pH-Bereichen vorkommen.

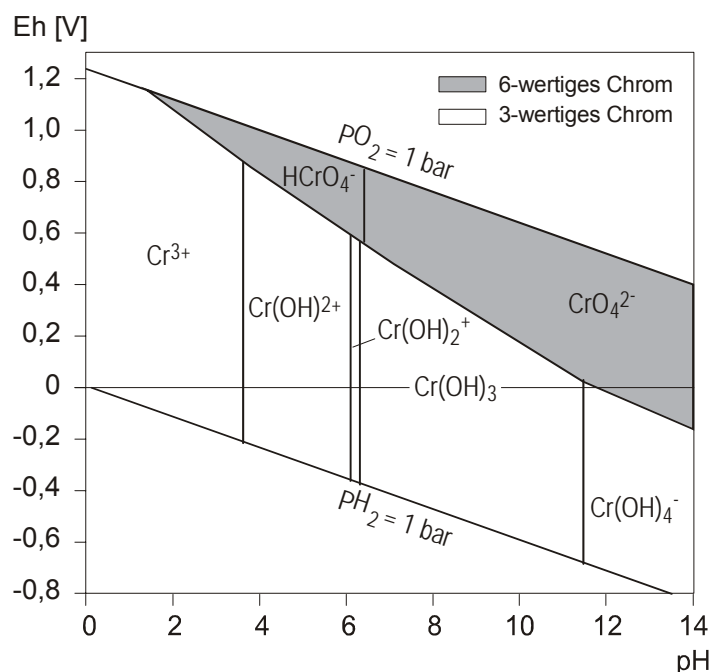


Abbildung 2.1: Eh/pH - Diagramm in wässrigem Milieu nach Palmer und Wittbrodt (1991)

Es bezieht sich auf wässrige Verhältnisse. Cr(VI) kommt nur unter stark oxidativen Bedingungen vor. Unter reduktiven Verhältnissen ist Cr(III) die stabilste Oxidationsstufe.

Cr(VI) ist vorhanden als $\text{H}_2\text{CrO}_4^\circ$, HCrO_4^- , Chromat (CrO_4^{2-}), di-Chromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) oder Chromtrioxide CrO_3 (Fischer et al., 2000; Palmer und Plus, 1994). Die Form (Spezies) ist abhängig vom pH-Wert und der Konzentration von Cr(VI) (Abb. 2.2).

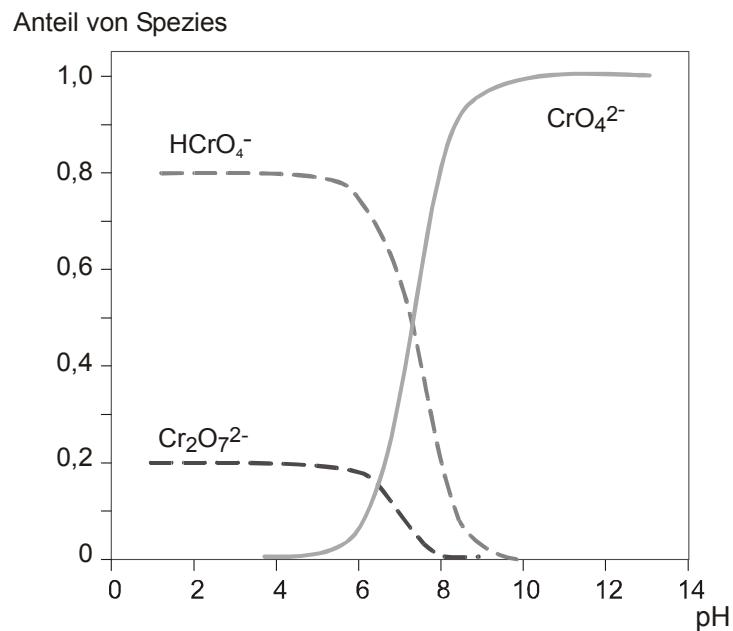


Abbildung 2.2: Schematische Verteilung der Cr(VI)-Spezies (bei Cr(VI)-Konzentration = 5 mMol L^{-1}) als Funktion des pH-Werts nach Palmer und Plus (1994)

Im aquatischen System sind in saurem Milieu (pH 0,9 - 6,5) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und HCrO_4^- zu finden, wobei bis 10 mMol Cr L^{-1} HCrO_4^- dominiert. Bei höheren Konzentrationen polymerisiert HCrO_4^- zu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Bei höheren pH-Werten kommt Cr(VI) als CrO_4^{2-} vor (Palmer und Wittbrodt, 1991; Richard und Bourg, 1991). Unter sauren Verhältnissen werden Cr(VI)-Verbindungen leicht an positiv geladenen Sorptionsflächen adsorbiert (Eray und Rai, 1991; Fischer, 2001).

Die monomeren Cr(VI)-Verbindungen in wässriger Lösung haben eine gelbe Farbe, die dimeren Verbindungen sind orange (Kimbrough et al., 1999).

Cr(III) kommt meistens in Form von stabilen, schwer wasserlöslichen Hydroxiden vor. Seine Wirkung ist im Gegensatz zu Cr(VI) unschädlich und sogar essentiell für Menschen (James, 2002; Alloway, 1999). Cr(III) kommt als Kation in einem breiten Bereich von pH- und Eh-Werten vor. Seine Form ist abhängig vom pH-Wert. In saurem Milieu (pH < 3) herrscht die Ionen-Form (Cr^{3+}) vor. Bei einem pH-Wert über

3,5 hydrolysiert Cr(III) zu: CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3^0 , Cr(OH)_4^- . Die einzige in Böden vorkommende Form und das primäre Ausfällungsprodukt der Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) ist Cr(OH)_3^0 (Palmer und Wittbrodt, 1991; EPA 2000). Cr(III) - Ionen werden in wässriger Lösung adsorbiert und/oder hydrolysiert und fallen anschließend aus. Die Cr(III)-Kationen haben eine starke Bindungsneigung zu negativ geladenen Ionen und Kolloiden. Dadurch werden sie immobilisiert. Die in der Natur vorkommenden Cr(III)-Verbindungen sind in lösbarer Form im Wasser und Böden nur unter stark sauren Verhältnissen oder in Form von organischen Cr(III)-Komplexen mit Zitronen- und Fulvosäure vorhanden (EPA, 2000; James und Bartlett, 1983a). In Gegenwart von Fe (II) und Fe(III) sinkt die Löslichkeit von Cr(III) wesentlich (James, 2002).

2.1.2 Verhalten von Chrom

Cr(VI) kann in Ionen-Form im Wasser oder in Böden vorliegen, nachdem es dort entstanden ist, bzw. dorthin zugeliefert wurde. Häufig wird es jedoch dem Milieu wieder entzogen. Das geschieht durch Auswaschung, Adsorption und Ausfällung, durch die Aufnahme durch lebende Organismen oder durch die Reduktion zu Cr(III). Sehr häufig verlaufen diese Prozesse parallel (Barlett, 1991).

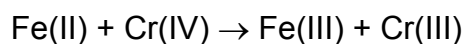
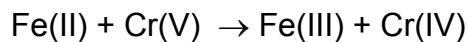
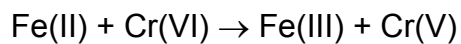
Cr(VI)-Reduktion

Cr(VI) ist ein sehr starkes Oxidationsmittel. Es kann daher sehr leicht und schnell in Gegenwart von Elektronengebern zu Cr(III) reduziert werden. Als Redox-Reaktion läuft dieser Prozess mit gelösten Ionen, durch Elektronen-Transfer auf mineralischen Oberflächen und auch in Reaktion mit einfachen organischen Molekülen wie Kohlehydraten und Proteinen sowie als Reduktion mit Huminstoffen ab (Wittbrodt und Palmer, 1996).

Unter natürlichen Verhältnissen verläuft die Cr(VI)-Reduktion in Gegenwart von Fe(II) und Schwefel und/oder organischen Substanzen (EPA, 2000; Eray und Rai, 1991). In humusreichen Böden können Mikroorganismen die Cr(VI)-Reduktion beschleunigen (Fischer, 2001). Der häufigste Elektronengeber für die Cr(VI)-Reduktion ist Fe(II), es können aber auch elementares Fe, Mn(II), S^{2-} , CH_4 sowie

reduzierte organische Substanzen wie Humin-, Fulvo- und Aminosäure als Elektronendonator wirken (Hawley et al., 2005).

Der Übergang von Cr(VI) zu Cr(III) beansprucht den Wechsel von 3 Oxidationsstufen. Zwischenstadien der Reaktion sind instabile Formen von Cr(V) und (IV) (Seigneur und Consantinou, 1995). Mit Fe(II) läuft die Reduktion in den folgenden drei Ein-Elektronen-Transfer Schritten ab:



Stöchiometrisch werden demnach 3 Mol Fe(II) benötigt um 1 Mol Cr(VI) zu reduzieren (He et al., 2004). In der Praxis wurde nachgewiesen, dass Fe(II) in höherem Verhältnis zu Cr(VI) stehen muss, um eine vollständige Reduktion durchführen zu können (Eary und Rai, 1988; He et al., 2004). Der Grund dafür ist, dass Fe(II) für die Reduktion nicht voll verfügbar ist, da es zur Ausfällung kommen kann. Das gilt vor allem bei einem pH-Wert über 10 (Eary und Rai, 1988). Buerge und Hug (1997) zitiert in He et al. (2004) weisen darauf hin, dass die höchste Cr(VI)-Reduktionsrate mittels Fe(II) bei einem pH-Wert über 6,5 erreicht werden kann.

Ein weiterer Faktor für die Effektivität der Reduktion ist die Matrix des Mediums. Die Reaktion kann von ein paar Sekunden in homogenem Medium bis zu Stunden oder gar Tagen in heterogenem Medium dauern (He et al., 2004).

Umstritten ist die Effektivität von Huminstoffen für die Cr(VI)-Reduktion. Nach Wittbrodt und Palmer (1996) verläuft sie nur sehr langsam, wohingegen mit Fe(II) eine vollständige Reduktion schon in weniger als fünf Minuten zu erreichen ist. Nach Eray und Rai (1991) weisen Huminstoffe und Fe(II) eine ähnliche Effektivität auf. Einig sind sich beide Studien darin, dass ein saures Milieu den Ablauf begünstigt. Speziell für Reduktionsprozesse in Böden wird von Eray und Rai (1991) die Cr(VI)-Reduktion durch das häufigere Vorkommen von Fe(II) in sauren Böden erklärt.

Wittbrodt und Palmer (1996) haben darüber hinaus berichtet, dass in huminreichen Böden auch Fe(III) die Cr(VI)-Reduktion positiv beeinflussen kann. Sie beschreiben zwei Mechanismen, die diesen Einfluss erklären sollen: Zum ersten bewirken Huminstoffe die Reduktion von Fe(III) zu Fe(II), das dann wiederum für die Reduktion von Cr(VI) zur Verfügung steht. Der zweite Mechanismus basiert auf der

Bildung von FeCrO_4^+ Komplexen aus Fe(III) und Chromat. Beide Mechanismen haben nur in saurem Milieu Bedeutung. Mit steigendem pH-Wert sinkt die Verfügbarkeit von Fe(III) durch die Bildung von Fe-Hydroxid. Saures Milieu begünstigt auch die Reduktion von Cr(VI) mit Fulvosäure (Wittbrodt und Palmer, 1995; Fischer, 2001).

Bei der Reduktion von Cr(VI) mit organischen Komponenten können lösliche organische Cr(III)-Komplexe entstehen, die für eine Reoxidation von Cr(III) zu Cr(VI) anfällig sind (James und Bartlett, 1983a; James et al., 1997). Im Unterschied dazu kommt es bei der Reduktion von Cr(VI) mit Fe(II) und S^- immer zur Ausfällung von nicht-löslichen Cr(III)- und Fe(III)-Hydroxiden ($\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_3$) (Ginder-Vogel, 2005; Sass und Rai, 1987). Eine Reoxidation ist damit praktisch ausgeschlossen.

Cr(VI) kann auch durch Mikroorganismen enzymatisch im Zusammenhang von Stoffwechselprozessen reduziert werden oder nicht metabolisch auf der Oberfläche von Mikroorganismen. Der Prozess verläuft auch im Rahmen intrazellulärer Ausfällung (Hawley et al., 2005).

Cr(III)-Oxidation

Die Oxidation von Cr(III) ist ein unerwünschter Prozess, der die Mobilität und Toxizität des Elementes erhöht. Cr(III) kann durch natürlich vorkommende Mangan (II und III)-Oxide und -Hydroxide sowie Zugabe von H_2O_2 oxidiert werden (James, 2002). Auch Bakterien können eine Cr(III)-Oxidation verursachen (Hawley et al., 2005). Allerdings verläuft die Oxidation viel langsamer als die Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) (Hawley et al., 2005).

Cr(III) kann nur unter bestimmten Bedingungen oxidiert werden. Der Prozess ist abhängig von der Cr(III)-Form, dem Redox-Potential des Milieus und dem pH-Wert, wobei der pH-Wert die wichtigste Rolle spielt (James et al., 1997).

Für die Oxidation sind neugebildete, lösliche Cr(III)-Spezies wie CrCl_3 und $\text{Cr}(\text{OH})_3$ anfälliger. Weniger lösliche Cr(III)-Spezies wie Cr_2O_3 und ältere $\text{Cr}(\text{OH})_3$ zeigen eine geringe Neigung zur Oxidation (James, 2002).

Die Reaktion hat auch geringere Chancen in Gegenwart von Cr(VI)-Reduktionsmitteln wie Fe(0), Fe(II), Sulfid und organischer Materie sowie unter

Verhältnissen, die zur Cr(III)-Ausfällung oder -Komplexierung führen können (EPA, 2000).

Der Einfluss des pH-Wertes wurde mehrfach eingehend untersucht. Fendorf und Zasoski (1992) berichten von einigen Studien, bei denen ein Anstieg der Oxidationsrate bis pH 5,5 beobachtet wurde. Bei weiter steigendem pH-Wert wurde kein Einfluss mehr festgestellt. Sie selbst haben demgegenüber einen starken Einfluss der Cr(III)-Konzentration festgestellt. Bei höherer Cr(III)-Konzentration kann demzufolge schon ab einem pH-Wert von 3,5 ein Rückgang der Oxidationsrate beobachtet werden. In einer späteren Studie von Niko und Zasoski (2000) wurde ebenfalls beobachtet, dass die Oxidationsrate zwar im sauren Milieu mit dem pH-Wert steigt, bei einem pH-Wert zwischen 5 und 6 jedoch wieder zurückgeht. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen kommen James et al. (1997), die von einer Zunahme der Oxidationsrate mit steigendem pH-Wert bis zu einem Maximum bei pH 6-7 berichten und von einer Inhibition des Prozesses im alkalischen Milieu. Allerdings berichten Pettine et al. (2002) über die Oxidation von Cr(III) in alkalischem Milieu ($\text{pH} > 7,5$) durch H_2O_2 .

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Cr(III)-Oxidationsprozesse rührt daher, dass das Vorkommen der unterschiedlichen Cr(III)-Spezies vom pH-Wert des Milieus abhängig ist. Ein höherer pH-Wert begünstigt das Vorkommen von Spezies, die für eine Oxidation weniger anfällig sind (Niko und Zasoski, 2000).

Sorption

Sorptionsprozesse haben eine marginale Bedeutung für die Elimination des hoch mobilen Cr(VI), da die Reduktionsprozesse im Regelfall vorrangig verlaufen (Hawley et al., 2005). Unter bestimmten Bedingungen kann es aber zu einer Cr(VI)-Adsorption kommen. Die Sorptionsneigung des Cr(VI)-Anions sinkt mit steigendem pH-Wert (Hawley et al., 2005; James und Bartlett, 1983c). Außerdem hat die Anwesenheit von anderen gelösten Anionen eine limitierende Wirkung. Demgegenüber verläuft die Sorption der Kationenform von Cr(III) sehr einfach. Die Intensität des Prozesses steigt mit der Erhöhung des pH-Wertes und der Anwesenheit organischer Substanzen (Richard und Bourg, 1991).

Die besten Bedingungen für eine Sorption bieten Tone und Böden, die Fe- und Mn-Oxide sowie organische Substanz enthalten (Hawley et al., 2005).

2.1.3 Vorkommen von Chrom

Chrom ist ein häufiges Element. Der Anteil von Cr an der Erdkruste wird auf 0,02 % geschätzt. Es steht damit an der 21. Stelle der Häufigkeitsliste der Elemente (Gauglhofer, 1984; Welz, 1999). Chrom kommt in der Natur hauptsächlich als Chromit (Chromeisenerz, Chromeisenstein) FeCr_2O_4 , seltener als Krokoit (Rotbleierz) PbCrO_4 vor. Die bekannten Chromlager befinden sich zu ca. 95% im südlichen Afrika (Papp, 1994).

Die in der Natur am Häufigsten vorkommende Form von Chrom ist dreiwertig. Cr(III) wird in die Umwelt hauptsächlich von Menschen (im Zusammenhang industrieller Prozesse) eingetragen oder es entsteht durch anthropogen verursachte Cr(III)-Oxidation - nur geringe Mengen von Cr(III) können auf natürlichen Wegen zu Cr(VI) oxidiert werden (Barlett, 1991; Kimbrough et al., 1999).

Anwendung, Anthropogene Herkunft

Chrom wurde schon vor dem XVII. Jahrhundert als Farbstoff verwendet (Papp, 1994). Die heutige Industrie nutzt Chrom in drei Formen: als Ferrochrom, in Chromchemikalien und als feuerfeste Chromeisenerze (Papp, 2000). Die Hauptanwendung findet Chrom in der Metallurgie als ein wichtiges Element der Edelstahlherstellung. Es sorgt für Korrosions- und Oxidationsresistenz der Edelstähle (Papp, 2005). Chrom wird außerdem in der Keramik-, Textilien- und Farbstoffproduktion eingesetzt sowie in Fungiziden und Pestiziden für Holzschutzbehandlung und Gerbung (Katz und Salem, 1994; Testa, 2005; OEHHA, 2000). Chromsäure (VI) wird hauptsächlich für die Metallgalvanisierung verwendet. Die chemische Industrie nutzt Cr(VI) als starkes Oxidationsmittel (Baranowski, 2001).

Die Gewinnung von Chrom aus Chromit erfolgt, indem das Erz entweder mit Kohle im Elektroofen direkt zu Ferrochrom reduziert oder mit Luftsauerstoff in der alkalischen Schmelze zu Chromat oxidiert wird (Gauglhofer, 1984).

Nach Angaben der ICDA (International Chromium Development Association) betrug die Weltproduktion von Chromerz in 2004 17,2 Millionen Tonnen. Davon wurden 92 % in der Metallurgie, 4,4% in der Chemieindustrie, 2,9% in der Gießereiindustrie und

0,5% in der Herstellung feuerfester Produkte eingesetzt (Abb. 2.3) (Papp, 2005; etwas abweichende Zahlen, allerdings ohne Quellenangabe, bei Testa, 2005).

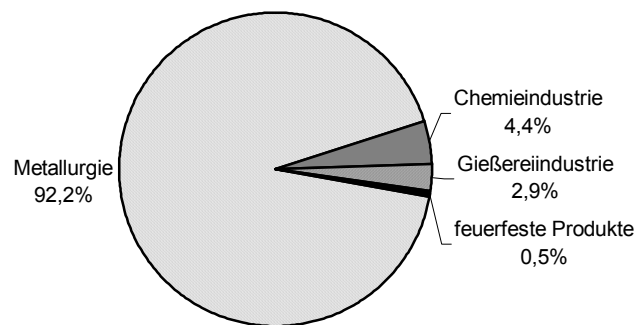


Abbildung 2.3: Weltweite Verwendung von Chromiterz in 2004 nach ICDA in Papp (2005)

Chrom-Belastung in der Umwelt

Die Problematik von Cr-Belastungen in der Umwelt ergibt sich nicht aus dem Reichtum der natürlichen Quellen sondern aus den industriellen Aktivitäten (Kimbrough et al., 1999).

Aus allen oben genannten Anwendungsbereichen kann Cr in die Umwelt eingetragen werden, entweder als Produktionsabfall oder bei der Anwendung und Beseitigung von Produkten.

Die Belastung der Atmosphäre mit Cr lässt sich nach den Angaben der EPA von 1984 (in Katz und Salem, 1994) wie folgt darstellen: In den USA war die Hauptquelle von Cr(III) in der Atmosphäre die Verbrennung fossiler Brennstoffe (Kohle und Öl). Auf diesem Weg wurden jährlich ca. 1,7 Tausend Tonnen Cr(III) in die Umwelt emittiert. Eine weitere wichtige Quellen der Cr(III)-Emission war die Stahlproduktion. Die größte Quelle von Cr(VI) in der Atmosphäre war die chemische Industrie mit ca. 500 Tonnen. Dazu kamen Emissionen aus der Produktion von Primärmetallen, der Galvanotechnik (Verchromung), von petrochemischen Kühltürmen und der Textilproduktion. Für Europa liefert die Studie keine nach Cr(III) und Cr(VI) spezifizierten Zahlen. Als Hauptquelle für die atmosphärische Cr-Belastung insgesamt wurde die Metallurgie mit 15,4 Tausend Tonnen Cr-Emission pro Jahr genannt (Katz und Salem, 1994).

Der Eintrag von Chrom in Gewässer und Böden ist hauptsächlich eine Folge der Durchsickerung bzw. Versickerung abgelagerter, belasteter Abfälle, Klärschlämme

und Abwässer. Solche Abfälle sind z.B. Galvanisierungsschlämme, Stahlwerkschlacken, Klärschlämme, aber auch Abbruchmassen aus dem Bergbau. Daneben kommt es zur Versickerung aus industriellen Lagunen und aus Leckagen in der Metallindustrie, bei der Holzkonservierung und bei anderen Chromnutzern.. Die höchsten Belastungen weisen dabei Galvanisierungsschlämme auf, in denen Cr-Konzentrationen bis zu 130 g kg^{-1} nachgewiesen wurden. Auch Stahlwerkschlacken gehören zu den hochbelasteten Abfällen (bis zu 48 g kg^{-1}) (Testa, 2005; Katz und Salem, 1994).

Aussagekräftige Angaben zu abgelagerten Mengen sind nur begrenzt verfügbar. Für die USA berichten Kilau und Shah (1984) (zitiert in Katz und Salem, 1994) über eine Ablagerung von Cr gesamt allein aus Stahlwerkschlacken und der Herstellung von Chromlegierungen in der Größenordnung von 100.000 Tonnen jährlich. Im Bereich der chemischen Industrie werden ca. 80% der Cr-belasteten Abfälle deponiert. Eine Mengenangabe liegt nicht vor (ATSDR, 2000a).

In Bezug auf die direkte Belastung von Gewässern spielen Abwässer aus der Galvanisierungsindustrie, der Holzkonservierung, Gerbereien und der Textilindustrie die größte Rolle (ATSDR, 2000b). Für Deutschland hat der Verband der Chemischen Industrie Angaben über die Einleitungsmengen vorgelegt. Demzufolge betrug die direkte Einleitung von Chrom in Gewässer im Jahr 2003 16 Tonnen. Eine Unterscheidung von Cr(III) und Cr(VI) wird nicht vorgenommen. Gegenüber 1997 ist die Cr-Einleitung damit den Angaben zufolge um 27 % zurückgegangen (VCI, 2004). Außer durch industrielle Quellen wird Chrom auch mit kommunalem Abwasser und Hausmüll sowie mit dem Kompost in die Umwelt eingetragen. In Klärschlämmen oder Schlacken von Müllverbrennungsanlagen wird Cr konzentriert (Katz und Salem, 1994). Studien zur Cr-Konzentration in diesem Bereich haben für Hausmüll Werte zwischen 150 und 850 mg kg^{-1} ergeben; MVA Schlacken und Aschen weisen Konzentrationen von 300 - 540 mg kg^{-1} auf, Klärschlämme ca. 500 mg kg^{-1} (Katz und Salem, 1994; Kersten et al., 1998). In Deutschland sind die Konzentrationen im Klärschlamm um den Faktor 10 geringer (UBA, in Rüdell et al., 2001).

Die Einträge von Cr betragen in 1997 in USA ca. 50,5 Tonnen in Gewässer und 14.000 Tonnen in Böden. Zusätzlich wurden unterirdisch ca. 500 Tonnen abgelagert. Die Zahlen sind allerdings nicht vollständig, sie erfassen Daten nur von ca. 3.400 Betrieben (ATSDR, 2000b).

Der Anteil der unterschiedlichen Quellen an dem anthropogenen Chromeintrag in die Ökosysteme Wasser und Boden weltweit ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

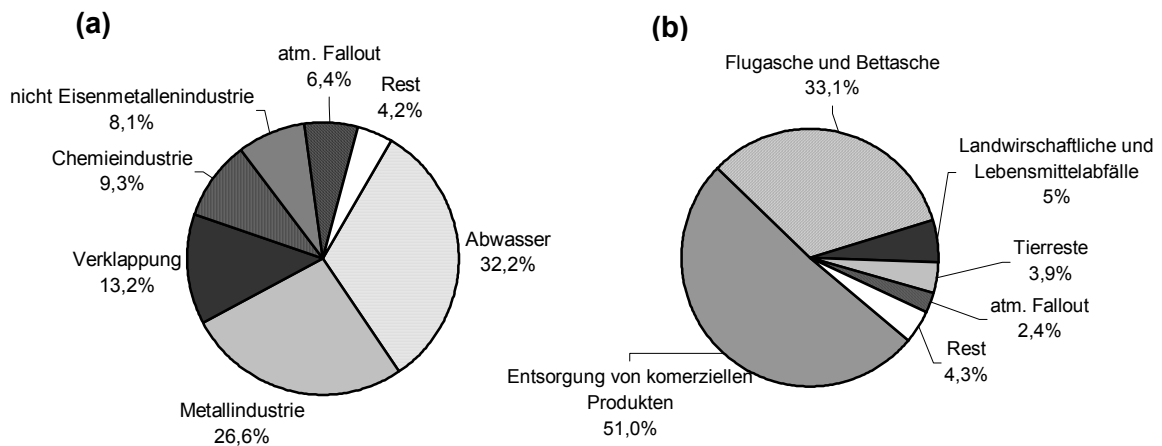


Abbildung 2.4: Prozentuale Aufteilung der Herkunft des weltweiten Chromeintrags in Gewässer (a) und Böden (b) (nach Nriagu und Pacyna, 1988 zitiert in ATSDR, 2000b)

Die hauptsächliche Chromquelle im Wasser (als Ökosystem) (Abb. 4a) ist demzufolge der Abfluss von häuslichem Abwasser (32,2%). Weitere wichtige Quellen sind die metallverarbeitende Industrie (25,6%), die Verklappung von Abwasser in Ozeanen (13,2%), die Chemieindustrie (9,3%), Verarbeitung von Nicht-Eisen-Metallen (8,1%) und der atmosphärische Fallout (6,4%).

Für die Ausbringung von Chrom in Böden (Abb. 4b) ist weltweit gesehen die Entsorgung von kommerziellen Produkten, die Chrom enthalten, der wichtigste Faktor (51%). Weitere bedeutsame Quellen sind die Deponierung von Flugasche und Bettasche aus Kraftwerken und anderen Industrien (33,1%), landwirtschaftliche und Lebensmittelabfälle (5,3%), Tierreste (3,9%) und atmosphärischer Fallout (2,4%). Feste Abfälle aus der metallverarbeitenden Industrie machen weniger als 0,2% des gesamten Chromeintrags in Böden aus. (Nriagu und Pacyna, 1988 zitiert in ATSDR, 2000b). Allerdings ist der Chromanteil in deponierten Schlämmen und Rückständen aus der Behandlung chrombelasteter Abfälle in Schlammteichen und Lagunen bei dieser letzten Schätzung nicht berücksichtigt (ATSDR, 2000b).

2.1.4 Chrom Toxizität

Wirkung auf Menschen

Cr(VI) hat auf Menschen eine stark toxische Wirkung. Das höchste Gefährdungspotential stellt in die Lungen aufgenommenes Cr(VI) dar, was zu Lungenkrebs führt. Bei Hautkontakten mit Cr(VI) können Hautveränderungen, Allergien und Ekzeme auftreten (Katz und Salem, 1994).

Die Aufnahme von geringen Mengen an Cr(VI) mit der Nahrung ist nicht schädlich, da Cr(VI) durch die Magensäfte sofort vollständig zu essentiellem Cr(III) reduziert wird. Höhere Konzentrationen können allerdings zum Tod führen. Es gab Todesfälle nach Aufnahme von Cr(VI) ab 4 mg pro 1 kg Körpermasse (Guertin, 2005).

Die hohe Cr(VI)-Toxizität folgt aus der physiologisch bedingten Reduktion zu Cr(III). In der Reaktion entstehen kurzlebige Cr(V)-Komplexe, die mit H_2O_2 reagieren. Das wiederum führt zur Bildung von erheblichen Mengen von freien Radikalen, die Veränderungen der DNA und andere toxische Effekte auslösen (Cervantes et al., 2001).

Cr(III) ist für Mensch und Tier ein essentielles Spurenelement. Es spielt im Stoffwechsel von Glukose, Cholesterol und Fett sowie bei der Stabilisierung der Protein- und Nukleinsäurestruktur und als Enzymaktivator eine wichtige Rolle (Katz und Salem, 1994). Intrazelluläres Cr(III) kann aber auch negative Wirkung haben. Diese Form des Elements kann Schädigungen der DNA verursachen sowie Mutagenese auslösen. Cr(III) beeinflusst die Struktur und Aktivität von Enzymen durch Reaktion mit deren Carboxyl- und Sulfhydrylgruppen (Cervantes et al., 2001). Die Aufnahme von Cr(III)-Verbindungen ist allerdings viel geringer als die von Cr(VI)-Verbindungen, was die toxische Wirkung vermindert.

Am Stärksten sind die Arbeiter der Galvanoindustrie Chromeinflüssen ausgesetzt. Bei Mitarbeitern einer Verchromungsanlage wurden Beschädigungen der Nasenschleimhaut (Reizung, Perforierung, Narben bis zum Krebs) und Geschwürbildung auf der Haut festgestellt. In einigen Studien wurde über eine dreifache Erhöhung des Lungenkrebsrisikos bei Mitarbeitern von Chrom-Galvanisierungsbetrieben berichtet (Aitio, 2001).

Wirkung auf Pflanzen und Mikroorganismen

Für Pflanzen ist Cr(III) nicht essentiell. Bei erhöhten Konzentrationen lässt sich eine toxische Wirkung auf Pflanzen und Bodenorganismen erkennen (Welp et al., 2001). Cr(VI) wirkt schneller und stärker als Cr(III) und schon ab geringeren Konzentrationen toxisch. Cr(VI) kann in einigen Pflanzen Nekrosen und Chlorosen verursachen. Bei Mikroorganismen kann Cr(VI) eine Hemmung der Photosynthese und des Wachstums auslösen (Cervantes et al., 2001).

2.1.5 Chrom-Behandlung

Unter günstigen Umständen können Chrom-Belastungen in der Umwelt auf natürlichem Wege abgebaut, verdünnt oder durch Bodenformationen eingeschlossen werden. In den meisten Fällen anthropogener Kontaminationen ist jedoch eine gezielte Behandlung erforderlich. In den vergangenen Jahrzehnten wurden dafür eine Vielzahl von Methoden entwickelt, von denen einige schon eine breite praktische Anwendung gefunden haben, während sich andere noch im Forschungs- und Entwicklungsstadium befinden.

Eine Systematisierung dieser Verfahren kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. So werden z.B. In Situ und Ex Situ angewandte Technologien unterschieden oder es wird auf das kontaminierte Medium (Luft, Wasser, Böden) Bezug genommen. So lassen sich nach Hawley et al. (2005) folgende drei Hauptgruppen unterscheiden:

- Methoden zur Entgiftung durch Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III)
- Methoden zur Entfernung der Chromkontamination aus dem System
- Methoden zur Verhinderung der Ausbreitung der Belastung.

2.1.5.1 Entgiftung – Reduktion der Toxizität

Entgiftung meint die Verminderung der Cr(VI)-Toxizität durch Reduktion zu Cr(III). Unter günstigen Bedingungen können entsprechende Prozesse natürlich ablaufen. Andernfalls ist die Zugabe von Reduktionsmitteln oder der Einsatz von Mikroorganismen bzw. Pflanzen notwendig. Im Folgenden werden die Methoden im Einzelnen dargestellt.

Chemische Entgiftung

Dieses Verfahren spielt die größte Rolle bei der Cr(VI)-Behandlung und ist eine Grundlage für viele der weiter beschriebenen Prozesse.

Die Reduktion unter natürlichen Verhältnissen wird durch pedogene Oxide und organische Substanz verursacht (Loyaux-Lawniczak et al., 2001; Ellis et al., 2002). In technischen Verfahren werden meistens Fe(II), Fe(0) und/oder S als Elektronendonatoren eingesetzt (Hawley et al., 2005). Die Art des verwendeten Donators hängt vom pH-Wert des Milieus, aber auch von der Matrix des Objekts und der Verfügbarkeit des Reagenzes ab. In Tabelle 2.1 sind einige Substanzen, die eine Rolle bei der chemischen Reduktion spielen, mit Anwendungsbereich (pH-Wert) und exemplarischen Anwendungen aufgelistet. In Spalte 6 sind darüber hinaus (ohne Anspruch auf Vollständigkeit) Quellen genannt, die die Anwendung der jeweiligen Reagenzien beschreiben.

Die Angaben über die Anwendungsgebiete der Reagenzien zur Cr(VI)-Behandlung beruhen überwiegend auf experimentellen Untersuchungen, aus denen entsprechende Empfehlungen abgeleitet wurden. In der Praxis waren teilweise auch andere Anwendungen erfolgreich (Bsp. H₂S).

Das am Häufigsten zur Cr(VI)-Reduktion verwendete Reagenz ist Fe(II). Es wirkt effektiv in neutralem und alkalischem Milieu (Pettine, 2002; Buerge und Hug, 1997; Beukes et al., 1999). Untersuchungen haben gezeigt, dass sich sowohl mit FeCl₂ als auch mit FeSO₄ eine vollständige Cr(VI)-Reduktion erreichen lässt (Su und Ludwig, 2005). Zusätzlich unterstützen die Fe(II)-Salze durch ihre flockende Wirkung die Fällung von Chromhydroxid (Rüffer und Rosenwinkel, 1991). Im alkalischen Bereich sind auch mit Al(0) (Alufolie) gute Ergebnisse bei der Behandlung von Gaswäscheschlämmen und Aschen einer Müllverbrennungsanlage erzielt worden (Astrup et al., 2005).

Tabelle 2.1: Reagenzien zur Cr(VI)-Reduktion und ihre Anwendungsbereiche (Übersicht)

Reduktionsmittel	Milieu			Anwendung	Quelle
	Sauer	Neutral	Alkalisch		
Na ₂ S ₂ O ₅	✓			Gewebefilterstaub von Ferrochrombetrieb; industrielles Abwasser	Beukes et al., 1999
Na ₂ SO ₃	✓			Gewebefilterstaub von Ferrochrombetrieb; industrielles Abwasser	Beukes et al., 1999
SO ₂ – Gas	✓			keine Angaben	Knoch, 1994
NaHSO ₃	✓			keine Angaben	Knoch, 1994
H ₂ O ₂	✓			Labormaßstab unter definierten Bedingungen	Pettine et al., 2002
H ₂ S	✓			Labormaßstab unter definierten Bedingungen	Pettine et al., 2002; Kim et al., 2001; Lan et al., 2005
		✓		Deponie von Abfällen aus der Galvanotechnik	Thornton und Amonette, 1999
Na ₂ S ₂ O ₄		✓		keine Angaben	Knoch, 1994
CaS ₅		✓		Grundwasser, Boden	McGrath et al., 2005
FeSO ₄	✓	✓		Gewebefilterstaub von Ferrochrombetrieb	Gericke, 1995 (in Beukes, 1999)
		✓		Abwasser (bei Fe:Cr >10)	Qin et al., 2005
		✓		Altlasten von Holzkonservierung und Farbstoffproduktion	Gemeinhardt et al., 2004
			✓	Chromiterzaufbereitungsrückstände	Su und Ludwig, 2005
FeCl ₂			✓	Chromiterzaufbereitungsrückstände	Su und Ludwig, 2005; Knoch, 1994
Fe(OH) ₂			✓	keine Angaben	Knoch, 1994
Fe(II)		✓	✓	Labormaßstab unter definierten Bedingungen	Pettine et al., 2002
Fe(0)				Altlasten, kontaminiertes Grundwasser	Lee, 2003; Melitas et al., 2001, EPA, 2000;
Al (0)			✓	Gaswäscheschlämme und Asche von MVA	Astrup et al., 2005
Vitamin C				Kontaminiertes Grundwasser	Young et al., 2005

Unter sauren Verhältnissen sind andere Reduktionsmittel besser geeignet. Das höchste Reduktionspotential für die Cr(VI)-Behandlung unter sauren Verhältnissen weist H_2S auf (Kim et al., 2001), dessen Anwendung allerdings auch in leicht alkalischem Milieu in der Praxis gute Ergebnisse erzielt hat (Thornton und Amonette, 1999). Auch S(IV)-Verbindungen weisen gute Reduktionseigenschaften im sauren Milieu auf (Beukes et al., 1999). Die Anwendung von H_2O_2 ist strikt auf pH-Werte $<7,5$ beschränkt, da es darüber hinaus den unerwünschten Effekt der Cr(III)-Oxidation auslösen kann (Pettine, 2002).

Eine Erhöhung der Reduktionseffektivität kann durch die Kombination von Reduktionsmitteln erreicht werden. In einem Versuch zur Cr(VI)-Reduktion in Rückständen aus der Chromiterzaufbereitung wurde nachgewiesen, dass durch den Einsatz eines Gemisches von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und FeSO_4 eine effektive Cr(VI)-Reduktion erzielt werden kann, nachdem zunächst allein mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ keine vollständige Reduktion erreicht wurde. Als ein zusätzlicher Effekt des Einsatzes gerade dieses Gemisches wurde beobachtet, dass auch nach der Reduktion gelöstes Fe(II) im System verbleibt. Ein Gemisch von FeCl_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ erzielte zwar eine ähnliche Reduktionseffektivität, jedoch blieb in diesem Fall kein gelöstes Fe(II) im System (Su und Ludwig, 2005).

Die Cr(VI)-Reduktion unter Verwendung organischer Elektronendonatoren (z.B. Oxalsäure) kann durch UV-Bestrahlung unterstützt werden. In Untersuchungen dieser als photokatalytischer Cr(VI)-Reduktion bezeichneten Methode wurde die Reaktion auf einer UV-bestrahlten TiO_2 -Partikelfläche durchgeführt. Als Anwendungsgebiet kommt vor allem die Behandlung von Cr(VI) belastetem Sickerwasser aus Hausmülldeponien in Betracht, weil darin schon Oxalsäure oder andere organische Elektronendonatoren vorhanden sind und weil der Energieverbrauch für einfache UV-Lampen sehr gering ist (Testa et al., 2004).

Die chemische Reduktion als Cr(VI)-Behandlungsmethode beansprucht im wässrigen Medium (Abwasser, Sickerwasser, kontaminiertes Grundwasser) eine anschließende Entfernung des ausgefallenen Cr(III) und anderer fester Reaktionsrückstände. Bei der In Situ-Grundwasserbehandlung bzw. bei der Behandlung kontaminierter Böden kann man von einer geochemischen Fixierung

sprechen. Bei der Reduktion entstehende Cr(III)-Verbindungen fallen aus und werden an Festkörpern immobilisiert. Der Gesamtgehalt von Cr im System bleibt unverändert (EPA, 2000).

Die chemische Reduktion wird Ex Situ und In Situ eingesetzt. Bei der In Situ Behandlung von Cr(VI) belasteten Festkörpern (Böden, Deponiekörpern) stellt die Zufuhr der Chemikalien oft das größte Problem dar. Bei festen, nicht durchlässigen Böden kann die Injektion unter Druck oder mit Hilfe von Stäben oder Rohren (Schluckbrunnen) durchgeführt werden (Hawley et al., 2005).

Mikrobiologische Behandlung

Einige Mikroorganismen sind in der Lage Cr(VI) zu reduzieren. Diese Eigenschaft wird zur Behandlung von Cr(VI)-Belastungen genutzt. Verwendung finden Bakterien, einzellige Algen, Pilze und Hefe, darunter insbesondere die folgenden Arten:

Shewanella alga (Fendorf et al., 2001), Pseudomonas ambigua, Desulfovibrio vulgaris, Enterobacter cloacae HO-1, Algalines eutrophus, Dinococcus radiodurans R1, Bravibacterium sp. CrT-13, Micrococcus, Escherichia, Bacillus, Aeromonas, Achromobacter (Faisal und Hasnain, 2004; McLean und Beveridge, 2001; Hawley et al., 2005).

Die Reduktion wird durch drei unterschiedliche Mechanismen erreicht: extrazelluläre enzymatische Reduktion, nicht metabolische Reduktion auf der Oberfläche und intrazelluläre Reduktion und Ausfällung (Hawley et al., 2005). Die Reduktionsprozesse können durch Zugabe weiterer Stoffe wie z.B. Melasse, Milchsäure oder Milchserum stimuliert werden.

Bakterien können die Reduktion von Cr(VI) am besten unter aeroben Verhältnissen durchführen. Im anaeroben Milieu verläuft die chemische Reduktion schneller (Fendorf et al., 2001).

Allerdings bewirkt die Verbindung abiotischer mit biotischen Methoden unter anaeroben Verhältnissen eine Steigerung der Effektivität. Mikroorganismen können die chemische Cr(VI)-Reduktion mit Fe(II) und S⁻² unterstützen, indem das dabei entstehende Fe(III) bzw. SO₄²⁻ in mikrobiologischen Atemprozessen wieder reduziert wird. Dadurch sorgen sie für Wiederverfügbarkeit von Fe(II) und H₂S für die weitere Cr(VI) Reduktion.

Während bei der enzymatischen Reduktion lösliche organische Cr(III)-Komplexe entstehen, sind die aus der Verbindung von abiotischen und biotischen Methoden hervorgehenden Produkte nicht wasserlöslich (Wielinga et al., 2001; Hansel et al., 2003).

Mikrobiologische In Situ Behandlungsmethoden können eingeteilt werden in die bloße Überwachung selbst verlaufender Prozesse, die Stimulierung solcher Prozesse durch Zugabe von Sauerstoff und/oder Nährstoffen und die Zugabe geeigneter, in Kulturen vermehrter Mikroorganismen (Hawley et al., 2005).

Phytosanierung

Diese Methode basiert auf der Verminderung der Cr(VI)-Toxizität durch Pflanzen.

Einige Pflanzen verfügen über die Fähigkeit, Cr(VI) durch die Wurzel aufzunehmen und von dort in andere Pflanzenteile zu leiten. Das so im pflanzlichen Gewebe akkumulierte Chrom kann mit der Ernte komplett aus dem System entfernt werden. Diese Prozesse werden als Rhizofiltration und Phytoextraktion bezeichnet. Rhizofiltration wird in der Abwasserreinigung angewendet. Die Aufnahme von Chrom durch Wurzeln ist 10 bis 100 mal höher als durch Sprosse und anderes Gewebe (Hawley et al., 2005).

Ein anderer Mechanismus basiert auf der Stabilisierung von Cr(VI) durch Reduktion zu weniger mobilem Cr(III) in der Wurzelzone durch pH-Wert-Änderung oder Cr-Komplexierung. In der Wurzelzone verringert sich dadurch die Migration der Belastung. Die Methode ist für wenig belastete Gebiete geeignet (Hawley et al., 2005).

Die Methoden der Phytosanierung sind relativ neu und wurden bisher nur im Labor- oder Pilotmaßstab angewendet. Als gut geeignete Methoden für die Cr-Aufnahme oder -Stabilisierung haben sich erwiesen: Indischer Senf (*Brassica juncea*), Südseemyrte (*Leptospermum scoparium*), Wasserhyazinthe (*Eichhornia crassipes*), Pappel (*Populus* sp) und andere. Cr(VI) akkumulationsfähig sind auch Blumenkohl, Grün- und Weißkohl (Lytle et al., 1998; Hawley et al., 2005). Auf einer Schlackedeponie wurde *Populus* sp. zur Cr(VI)-Stabilisierung eingesetzt (Hse, 1996 zitiert in Hawley et al., 2005).

Methoden der Phytosanierung eignen sich für gering bis mittelstark kontaminierte Flächen, da die jährliche Cr-Aufnahme der Pflanzen vergleichsweise niedrig ist und von Klima- und Standortverhältnissen abhängt.

2.1.5.2 Elimination

Bei den im Folgenden skizzierten Methoden handelt es sich um die Elimination der Belastung aus dem System. Die Entfernung der Cr-Belastung aus dem System kann direkt auf dem Standort geschehen (InSitu) oder auch nach dem Überführen des belasteten Mediums in eine technologische Anlage (ExSitu).

2.1.5.2.1 ExSitu-Technologien

Die Behandlung von Materialien mit Chrombelastungen in besonderen technologischen Anlagen eignet sich vor allem zur Behandlung von flüssigen Medien wie Abwässern, Sickerwässern oder Abfällen aus Gerbereien, Galvanisierungsbetrieben und Holzaufbereitungsanlagen. Sie finden aber auch bei anderen Medien (z.B. belasteten Bodenaushub) Anwendung.

Ionenaustausch

Die Technologie basiert auf der Bindung von Cr(VI)-Ionen an ein Ionenaustauscherharz, wobei es zur Freisetzung von anderen Ionen (meistens Cl^- , OH^-) kommt. Zur Cr(VI)-Bindung werden natürlich vorkommende Zeolite, synthetische schwache Basen oder stark basische Anionenaustauscher benutzt.

Die Effektivität der Technologie ist in saurem Milieu am höchsten. Bei höheren pH-Werten sinkt die Effektivität, weil das in diesem Bereich vorkommende doppelt geladene Chromatanion (CrO_4^{2-}) zwei Austauscherplätze beansprucht.

Die Methode wird kommerziell für hoch belastete, flüssige Abfälle angewendet (Hawley et al., 2005).

Sorption

Für die Cr(VI)-Behandlung werden neben Redoxprozessen oft Sorptionsmethoden genutzt. Cr(VI)-Adsorption ist allerdings oft mit Reduktion zu Cr(III) verbunden (Hawley et al., 2005; Dupont und Guillon, 2003). Für die Behandlungsmethode bietet sich ein breites Spektrum von Adsorbentien an.

Häufig wird Aktivkohle eingesetzt. Die Cr(VI)-Adsorption ist dabei sehr stark vom pH-Wert abhängig. Die höchste Effektivität kann bei einem pH-Wert < 6 erreicht werden (Hawley et al., 2005).

Als Alternative für Aktivkohle werden aus Kostengründen allerdings auch andere Materialien verwendet. Viele davon sind Abfallprodukte, die in diesem Sinne einen wertvollen Verwertungsweg bieten (Hawley et al., 2005; Park et al., 2004; Dupont und Guillon, 2003).

Als Adsorbentien werden verwendet:

- tote Biomasse von braunem Seetang: Ecklonia (Park et al., 2004), Sargassum wightii (Aravindhan et al., 2004)
- Biomaterialien aus dem Agrar- und Lebensmittelsektor: Kondensiertes Tanningel, Weintraubenstängel, Torfmoos (Dupont et al., 2003), Lignocellulose aus der industrielle Verarbeitung von Weizenkleie (Park et al., 2004), Chitosan (chem. Produkt von Chitin) (Bailey et al., 1999; Boddu et al., 2003) und natürliche Materialien wie Sägemehl (Dupont und Guillon, 2003)
- Industrieabfälle wie Rotschlamm (Abfall aus der Aluminiumherstellung; enthält Eisenverbindungen), Stahlwolle (Dupont und Guillon, 2003), synthetische Harze, Kohleschlämme, Wollastonit, Flugasche.

Die Adsorptionskapazität der unterschiedlichen Materialien ist stark von den Randbedingungen abhängig. Dabei ist neben der Cr-Konzentration insbesondere der pH-Wert von Bedeutung, der die Bindungsaffinität zwischen Cr und dem Adsorbent beeinflusst. Auch die Anwesenheit konkurrierender Moleküle kann eine Rolle spielen (Hawley et al., 2005).

Die Adsorbentien müssen regelmäßig ausgetauscht oder regeneriert werden. Bei günstigen Materialien (z.B. Abfällen) wird allerdings wegen der sonst hohen Kosten auf die Regeneration verzichtet. Einige Adsorbentien müssen zunächst aufbereitet werden, bevor sie sich zur Cr(VI)-Behandlung eignen, was zusätzlichen Aufwand verursacht (Hawley et al., 2005). Die Sorption von Cr(VI) durch Verbindung mit Kupfer kann erfolgen, indem zunächst Kupferchromat gebildet wird, das sich anschließend an Kupferkarbonat anlagert (Sun et al., 2003).

Membran-Technologien

Membran-Technologien ermöglichen die Entfernung von gelöstem Cr(VI) aus flüssigen Medien. Geeignet sind Nanofiltration und umgekehrte Osmose. Ultrafiltration und Mikrofiltration können nur dann eingesetzt werden, wenn Cr(VI) durch eine Vorbehandlung in größeren Molekülen komplexiert wurde (Hawley et al.,

2005). Das kann beispielsweise erreicht werden durch die Bildung von Kolloiden mit Polyelektrolyt (Sabatini et al., 1997).

Mikrofiltration kann zur Absonderung von Cr(III)-Ausfällungsprodukten (als Nachbehandlung zur chemischen Cr(VI)-Reduktion) eingesetzt werden.

Für die Cr(VI)-Behandlung können auch Flüssigmembrane verwendet werden. In einer Studie von Alguacil et al. (2003) wies eine Flüssigmembran, die eine Mischung aus Phosphorwasserstoffoxiden (Cyanex 923) als Träger enthält, die beste Effektivität auf.

Bodenwäsche und Separationstechnologien

Bei Standorten, die nur teilweise belastet sind, wird kontaminiertes Material von dem Rest durch Anwendung spezieller Techniken (Rotationsbürsten, Absetzbecken, Schüttelvorrichtung) getrennt und/oder mit Wasser oder Lösungsmittel ausgewaschen. Die Aufbereitung ist sehr aufwändig und die mit Cr(VI)-belastete Lösung bzw. belasteten Böden beanspruchen weitere Behandlungen (Hawley et al., 2005).

2.1.5.2.2 InSitu-Behandlung

InSitu-Methoden basieren darauf, Cr(VI) direkt aus dem belasteten System zu entfernen. Die Kosten für Pumpen und/oder Aushub des Materials entfallen, was die Attraktivität der Methoden gegenüber den Ex Situ-Technologien erhöht.

Bodennachspülung/Extraktion

Die Behandlung kann durch Extraktion aus der ungesättigten Zone mit Wasser oder anderen Lösemitteln erfolgen.

Die Technik beruht auf der Mobilisation von Cr(VI) durch InSitu-Laugung des belasteten Bodens. Die Extraktion erfolgt aus der ungesättigten Zone nach der Sättigung mit Wasser oder anderen Lösemitteln. Die Auslaugung wird oft durch Zugabe von Tensiden (DPC, Dowfax 8390, Sodium Dodecylsulfat, Aerosol OT und deren Kombinationen) gefördert. Die Methode kann in ungesättigten, durchlässigen, grobkörnigen Böden eingesetzt werden (EPA, 2000; Hawley et al., 2005; Sabatni et al., 1997).

Elektrokinetische Sanierung

Die Trennung und Extraktion von Cr(VI) aus dem belasteten Medium wird durch die Anwendung von elektrischem Strom erreicht. Es werden mehrere Elektroden eingesetzt, die Spannungen im Bereich zwischen 50 und 150 V erzeugen. Die Belastung konzentriert sich in der Nähe der Elektroden und wird aus dem sanierten Material durch Elektroplattierung der Elektroden, Ausfällung an Elektroden oder Auspumpen entfernt. Die Methode kann in gesättigten sowie ungesättigten Böden unter der Bedingung eingesetzt werden, dass die Feuchte ausreichend für die Elektromigration ist (EPA, 2000; Hawley et al., 2005).

2.1.5.3 Einkapselung

Die Methoden basieren auf physikalischer Absperrung oder chemischer Immobilisierung der Kontamination.

Sperren

Die Anwendung von Sperren beugt der Verbreitung des Kontaminats im belasteten Boden und in das Grundwasser vor. Grundsätzlich wird zwischen undurchlässigen Barrieren und durchlässigen (chemischen) Wänden unterschieden. Voraussetzung für beide Varianten ist ein gleichmäßiger Durchfluss und ein stabiler Grundwasserspiegel (Hawley et al., 2005).

Eine **physikalische Barriere** besteht aus wenig durchlässigen Materialien wie Bentonit oder Polyethylen. Die Sperre wird vor der Belastungsquelle eingebracht, um sauberes Wasser umzuleiten, und hinter der Belastung, um die Ausbreitung der Fahne zu vermeiden.

Eine **durchlässige chemische Sperre (reaktive Wand)** vermindert die Mobilität des Schadstoffes ohne Beeinflussung des Grundwasserflusses. Bei dem Verfahren wird Cr(VI) in chemischen Prozessen (meistens durch Reduktion und Ausfällung) immobilisiert.

Als reaktive Sperre können alle Medien eingesetzt werden, die zur Cr(VI)-Reduktion oder -Sorption führen (Hawley et al., 2005). Am Häufigsten wird metallisches Eisen (Fe^0) benutzt (EPA, 2000).

Anwendung fand die durchlässige chemische Sperre aus Fe^0 beispielsweise bei einer Grundwasserkontamination durch Chromsäure im Küstenbereich. Es wurde dadurch die Ausbreitung der Verunreinigung in den Atlantik verhindert (Blowes et al., 1999; Wilkin et al., 2005).

Sinterung

Bei dieser Methode wird der belastete Boden durch einen starken Stromfluss eingeschmolzen. Cr(VI) wird in der entstehenden glasartigen Masse immobilisiert. Die Verglasung des Bodens erschwert die spätere Bepflanzung der belasteten Flächen (Hawley et al., 2005). Außerdem bleibt sie auf enge Belastungsräume begrenzt.

Verfestigung

Unter Verfestigung versteht man eine Behandlung, bei der der gesamte Boden durch Zugabe von Bindemitteln wie z.B. Zement befestigt und Cr in der Masse immobilisiert wird. Vorausgehend kann eine Cr(VI)-Reduktion durchgeführt werden, was einer späteren Auswaschung vorbeugt. Ein zusätzlicher Effekt der Verfestigung ist die Senkung der Durchlässigkeit des behandelten Bodens. Dadurch wird der Grundwasserdurchfluss gesenkt. Die Methode eignet sich für oberflächliche Belastungen bis 5 m Tiefe (Hawley et al., 2005).

Allgemein muss beachtet werden, dass die Systematisierung der Methoden in der Literatur nicht einheitlich ist. In der Praxis spielt der kombinierte Einsatz unterschiedlicher Verfahren eine wichtige Rolle. Auch laufen die beschriebenen chemischen und physikalischen Prozesse häufig parallel ab. Des Weiteren ist zu beachten, dass bei den verschiedenen Cr(VI)-Behandlungsverfahren gleichermaßen auch Reststoffe entstehen können, die gesondert verwertet, behandelt oder beseitigt werden müssen.

2.2 Schlacke

Schlacken entstehen im Schmelzprozess in der Metallindustrie, bei der thermischen Abfallbehandlung, in Kraftwerken und anderen Verbrennungsanlagen. Schlacken sind entweder Verbrennungsrückstände oder werden gezielt hergestellt.

2.2.1 Schlacke – Grundlagen und Einteilung

In der Metallindustrie sind Schlacken Nebenprodukte der Metallgewinnung. Sie bilden sich im Schmelzfluss aus den oxidischen, nichtmetallischen Bestandteilen der Einsatzmaterialien (Geisler, 1992; Drissen, 2004). Die Trennung erfolgt aufgrund der geringeren Dichte. Schlacken können durch Maßnahmen bei der Abkühlung und der anschließenden Aufbereitung in ihren Eigenschaften zielgerichtet beeinflusst werden, um weitere Verwendungen zu ermöglichen (Geisler, 2000).

Man unterscheidet **Eisenhüttenschlacken** und in der Nichteisen-Metallindustrie entstehende **Metallhüttenschlacken**.

Die Unterteilung der Metallhüttenschlacken richtet sich nach den erzeugten Metallen. Man unterscheidet z.B. Kupfer-, Chrom-, Zink- und Bleischlacken (Geisler, 1997).

Bei Eisenhüttenschlacken wird je nach Produktionsverfahren weiter unterschieden zwischen:

- Hochofenschlacken,
- Stahlwerkschlacken
- und sekundärmetallurgischen Schlacken.

Hochofenschlacke entsteht als Gesteinschmelze bei der Herstellung von Roheisen während des Reduktionsprozesses aus den Begleitmaterialien der eingesetzten Eisenerze, der Asche, dem eingesetzten Koks, dem zugesetzten Schlackenbinder (z.B. Kalk oder Dolomit) und anderen Zuschlägen. Die langsame Abkühlung der flüssigen Hochofenschlacke führt zur Bildung der kristallinen **Hochofenstückschlacke** (HOS). Bei rascher Abkühlung mit Wasser oder Luft oder durch Granulation entsteht der glasige **Hüttensand** (HS) (Drissen, 2004; Veresteyl, 1998).

Stahlwerkschlacke entsteht bei der Herstellung von Rohstahl. Die Bildung erfolgt bei der Verarbeitung von Roheisen, Eisenschwamm oder Schrott durch den Zusatz von Kalk oder gebranntem Dolomit als Schlackebinder. Abhängig von der Art der Stahlerzeugungsverfahren unterscheidet man *LD- oder Elektroofenschlacken*.

- **LD-Schlacke** entsteht bei der Stahlherstellung im LD-Konvertor im sogenannten Linz-Donawitz-Verfahren, wobei als Ausgangsmaterial überwiegend Roheisen verwendet wird.
- **Elektroofenschlacken** (EOS) entstehen bei der Stahlherstellung aus Schrott im Elektrolichtbogenofen.

Sekundärmetallurgische Schlacke (SEKS) wird bei der Nachbehandlung des flüssigen Rohstahls (Pfannenschlacken) gebildet (Drissen, 2004; Veresteyl, 1998).

2.2.2 Zusammensetzung

Eisenhüttenschlacken und Metallhüttenschlacken gehören zur Gruppe der künstlichen Mineralstoffe (Khorasani, 1997). In ihrer Zusammensetzung sind sie Naturgesteinen ähnlich. Die Hauptbestandteile sind CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO und Fe₂O₃. Die Anteile der einzelnen Verbindungen können unterschiedlich sein und hängen – wie die Tabelle 2.2 zeigt – auch vom Herstellungsverfahren ab (Geisler, 2000; Drissen, 2004).

Tabelle 2.2: Zusammensetzung von Eisenhüttenschlacken in Gewicht-% nach Drissen (2004)

Komponenten	Schlackeart	HOS/HS	LDS	EOS ¹⁾	EOS ²⁾	SEKS
		Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
CaO		39-41	46-53	26-38	37-40	33-61
SiO ₂		34-37	13-16	11-16	14-28	9-24
Al ₂ O ₃		10-12	1-4	3-6	5-13	3-27
MgO		7-12	1-4	3-10	7-13	6-13
Fe ges		0,2-0,6	14-19	24-40	6-7	1-9
Mn ges		0,2-0,6	2-5	4-6	3-4	0,2-5
Cr ₂ O ₃		<0,01	0,2-0,4	1-3	5-19	<0,3

¹⁾ aus Erzeugung nicht/niedrig legiert

²⁾ aus Erzeugung hoch legiert

2.2.3 Produktion und Nutzung von Schlacke

Die Menge der entstehenden Schlacken hängt von der Entwicklung der Produktion in der Metallindustrie ab. Für Eisenhüttenschlacken liegt der Wert seit 1998 mit geringen Schwankungen bei ca. 13 Mio. Tonnen jährlich (Abb. 2.5). Davon waren im Durchschnitt 44% Stahlwerkschlacken.

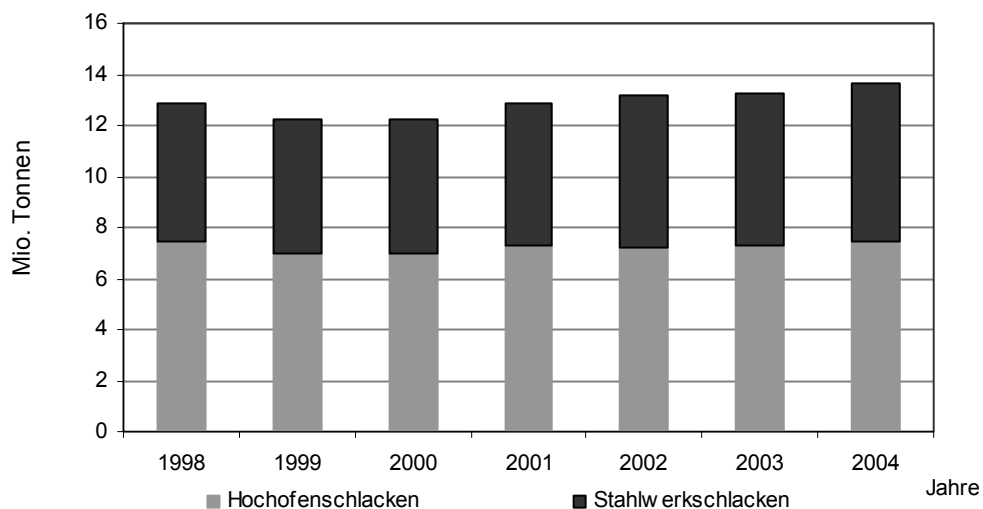


Abbildung 2.5: Erzeugung von Eisenhüttenschlacken in Deutschland in den Jahren 1998–2004 nach FEhS in Merkel (1999-2005)

Schlacke ist kein lästiger Abfall der Eisenherstellung, sondern findet als Produkt Verwendung in vielen Gebieten. Ca. 85% der Eisenhüttenschlacke wird weiter verwendet, bei Hochofenschlacke sind es fast 100% (Versteyl et al., 2005). Das ist unter anderem dadurch möglich, dass die Eigenschaften der Schlacke im Herstellungsprozess gezielt beeinflusst werden. So eröffnet sich ein breites Anwendungsspektrum.

Die Hauptanwendung findet die Hochofenschlacke in der Zementindustrie und im Straßenbau (Abb. 2.6).

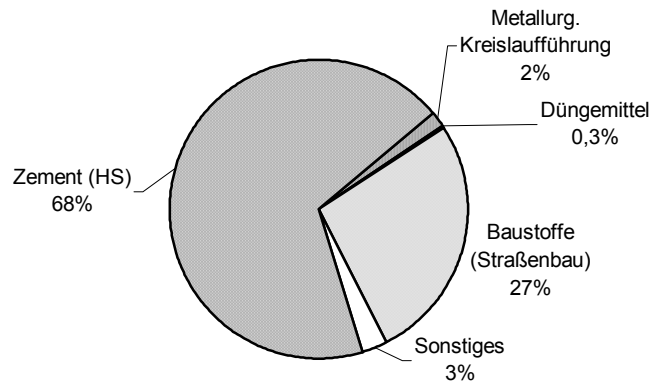


Abbildung 2.6: Nutzung von Hochofenschlacken in 2004 nach FEhS in Merkel (2005)

Für die Herstellung von Zement wird Hüttensand verwendet. Hochofenstückschlacke wird als Baustoff für Straßen- und Wegebau und für Gleisanlagen verwendet. Zusätzlich wird sie als Zuschlagstoff in der Betonherstellung zugegeben oder dient in gemahlener Form als Düngemittel (Hüttenkalk) (Geisler, 2000).

Auch Stahlwerkschlacken werden hauptsächlich (über 60%) als Baustoff verwendet. Außerdem wird ein bedeutsamer Teil in den metallurgischen Prozess zurückgeführt (Kreislaufführung). Die Verwendung als Düngemittel spielt prozentual gesehen eine größere Rolle (Geisler, 2000).

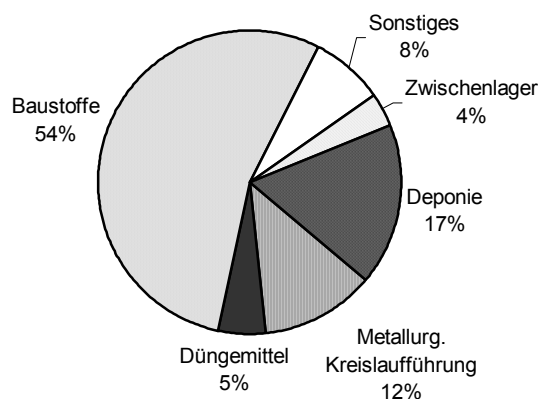


Abbildung 2.7: Nutzung von Stahlwerkschlacke in 2004 nach FEhS in Merkel (2005)

Ca. 15% Stahlwerkschlacken werden auf Deponien abgelagert. Einige Parameter wie Raumbeständigkeit, Korngröße und chemische Zusammensetzung schließen sie von der weiteren Nutzung aus. Andererseits ist die Nachfrage nach Schlacken so

groß, dass früher deponierte Schlacken von guter Qualität heute wieder abgebaut werden (Versteyl et al., 2005).

2.2.4 Deponierung und abfallrechtlicher Rahmen

Eisenhüttenschlacken gelten nach dem KrW/AbfG, 2006 als Abfälle, wenn zum Zeitpunkt ihrer Entstehung keine Zweckbestimmung zur weiteren Verwendung vorlag. Der Europäische Abfallkatalog (AVV) ordnet ihnen dann die Bezeichnungen:

- 10 02 01 Abfälle aus der Verarbeitung von Schlacke
- 10 02 02 unbearbeitete Schlacke

zu.

Regelungen zur Verwertung der als Abfall eingeordneten Schlacken sind in der LAGA Mitteilung 20 (2004) enthalten. Finden sie keine Anwendung, müssen die Schlacken deponiert werden. In diesem Fall gelten die Bestimmungen der Verordnung über Deponien und Langzeitlager in §2, Absatz 25 (DepV, 2006). Eisenhüttenschlacken fallen darin unter die Rubrik: „Abfälle aus Eisen- und Stahlindustrie“. Sie sind als Massenabfälle eingeordnet und dürfen daher auf Monodeponien abgelagert werden. Die Zuordnung der Abfälle zu einer Deponieklasse richtet sich nach AbfAbIV (2006) und DepV (2006), wo die Zuordnungskriterien bestimmt sind.

Eisenhüttenschlacken werden meistens auf betriebsinternen Deponien abgelagert. Schlackedeponien haben charakteristische Eigenschaften, die sie von Hausmülldeponien unterscheiden. Dazu gehören (Möller et al., 2005; Arlt und Wolsfeld, 2002):

- Volumenvergrößerung
- Wärmeentwicklung
- Verfestigung
- keine biologischen Abbauvorgänge
- marginale Setzung des Deponiekörpers
- keine Deponiegasbildung.

Der letzte Punkt unterscheidet Deponien für Eisenhüttenschlacken von solchen für MVA-Schlacken, auf denen es zur Wasserstoffgasbildung kommt. Ansonsten sind die Verhältnisse sehr ähnlich (Hirschmann und Förstner, 2000; Möller et al., 2005).

Die chemischen und physikalischen Prozesse im Schlackekörper sind zu Beginn der Ablagerung sehr intensiv. Exotherme Carbonatisierung und Hydratisierungsreaktionen verursachen Temperaturentwicklung. Dieser Prozess ist auf einer MVA-Schlackedeponie intensiver. Die Temperatur kann dort über 90°C erreichen (Klein et al., 2001; Speiser, 2001). Eine Volumenvergrößerung wird durch die Dehydratisierung der Kalkbestandteile der Schlacke verursacht. Das führt zur Dehnung der Deponiekörper.

Diese Eigenschaften machen besondere Deponiebaumaßnahmen erforderlich. Eine Abdichtung mit einer Kunststoffdichtungsbahn empfiehlt sich wegen der hohen Temperaturen nicht, weil die Gefahr der Austrocknung der Folie besteht (Klein et al., 2001; Stoffregen, 1999). Als Alternative wird Asphalt oder eine bituminöse Abdichtung angewendet.

Die Deponierung von Schlacken erfordert eine Sickerwassererfassung. Das Sickerwasser hat im Regelfall einen hohen pH-Wert (bis 13) und eine hohe Leitfähigkeit. Je nach Zusammensetzung der Schlacke ist es mit Metallen belastet. Durch Dehnung des Deponiekörpers können Hangbewegung und Hebung der Deponie verursacht werden. In der Folge kommt es zur Bildung von Rissen. Die Oberflächenabdichtung darf deshalb nicht zu früh erfolgen.

2.3 Rechtlicher Hintergrund von Chrom (VI)

Wegen seines hohen Gefährdungspotentials (siehe Kap 2.1.4) findet Cr(VI) Erwähnung in vielen Gesetzen, Verordnungen und Regelwerken. Da die Ablagerung von Abfällen ein Risiko für Böden und Gewässer mit sich bringt, sind in Bezug auf Cr(VI)-Kontaminationen Grenzwerte festgelegt, unter anderem für abgelagerte Abfälle und für zur-Einleitung-in-das-öffentliche-Kanalisationssystem bestimmte Deponiesickerwässer. Auch im Europäischen Abfallverzeichnis sind chromhaltige Abfälle gesondert in vielen Rubriken aufgelistet.

In der Tabelle 2.3 sind einige wichtige gesetzliche Regelungen, die die Ablagerung von Cr(VI)-haltigen Abfällen und deren Auswirkung betreffen, dargestellt.

Tabelle 2.3: Wichtige gesetzliche Regelungen zu Cr(VI)-Kontaminationen (Grenzwerte) im Zusammenhang mit der Ablagerung von Abfällen

Betreff	Grenzwert	Einheit	Gesetz	Kommentare
im Wasser				
indirekte Sickerwassereinleitung aus oberirdischer Ablagerung von Abfällen	0,1	mg L ⁻¹	AbwV, 2004 Anhang 51d	
Trinkwasser (Cr ges)	0,05	mg L ⁻¹	TrinkwV, 2006 Anlage 2 (§ 6 Abs. 2)	Zur Bestimmung wird die Konzentration von Chromat auf Chrom umgerechnet
Wirkungspfad Boden-Grundwasser	0,008	mg L ⁻¹	BBodSchV 2004 Anhang 2, Abschnitt 3	Ort der Beurteilung: Übergangsbereich der ungesättigten zur wassergesättigten Bodenzone
im Abfall / Deponierung				
Deponieklasse 0	≤0,03	mg L ⁻¹	DepV, 2006; Anhang 3	Messung im Eluat
Deponieklasse I	≤0,05	mg L ⁻¹	AbfAbIV, 2006; Anhang 1	Messung im Eluat
Deponieklasse II	≤0,1	mg L ⁻¹	AbfAbIV, 2006; Anhang 1	Messung im Eluat
Deponieklasse III	≤0,5	mg L ⁻¹	DepV, 2006; Anhang 3	Messung im Eluat
Deponieklasse IV	≤0,008	mg L ⁻¹	DepV, 2006; Anhang 3	Messung im Eluat

3. Material und Methoden

3.1 Untersuchungsstandort und Untersuchungsmaterialien

3.1.1 Deponie Eulingsberg

Anlage und Aufteilung

Die Deponie Eulingsberg wird seit 1951 von einem Edelstahl- und Gusswerk zur Ablagerung metallurgischer Abfälle betrieben. Sie liegt in einer natürlichen Vertiefung in der Gemarkung Wetzlar, der sogenannten Eulengrube (Flur Nr. 57). Nach der AbfAbIV (2001) und DepV (2006) ist sie als Monodeponie Klasse II klassifiziert. Die gesamte Deponiefläche beträgt ca. 23 ha. Davon ist die Ablagerung auf einer Fläche von 14,1 ha bereits abgeschlossen. Insgesamt lässt sich die Deponie nach Einbauzeit und Art der abgelagerten Abfälle in drei Abschnitte einteilen (vgl. Deponieplan im Anhang A).

Schlammdeponie – Einbau des Gichtgasschlammes in den Jahren 1965-1982. Der Abschnitt wurde rekultiviert, es besteht aber keine Basisabdichtung.

Altdeponie – Abschnitt Süd – Einbau von 1972 bis 1999 in fünf Phasen. Der jüngste Teil des Abschnittes ist teilweise basisabgedichtet (Folie). Auf der restlichen Fläche wurde eine mineralische Oberflächenabdichtung aufgelegt.

Neudeponie – Abschnitt Nord – Ablagerung seit 1994, geplant bis 2040 – bestehend aus 4 Abschnitten. Im ersten Abschnitt Nord I wurde die Einbauphase 2001 abgeschlossen. Nord II befindet sich in der Auffüllphase und zwei weitere Abschnitte (Nord III und IV) sind noch in der Bauphase. Auf der gesamten Fläche der Neudeponie besteht eine Basisabdichtung (mineralische Dichtungsschicht mit darüber liegender Kunststoffdichtungsbahn oder bituminöse Basisabdichtung). Eine Oberflächenabdichtung ist wegen der noch andauernden Einbauphase nicht vorhanden.

Abfälle

Die Ablagerungsmenge bewegte sich in letzten Jahren in einer Größenordnung von ca. 95.000 bis 100.000 Mg pro Jahr. Ca. 90% der Abfälle kommen aus der Edelstahlproduktion. Der Rest aus der Gießerei und der Betonherstellung. Die

gesamte Abfallmenge setzte sich im Jahr 2004 nach Angabe des Betreibers - wie in Tabelle 3.1 dargestellt - zusammen:

Tabelle 3.1: Prozentuale Zusammensetzung des in 2004 abgelagerten Abfalls nach Angaben des Betreibers

Abfallart	Anteil
	Masse-%
E-Ofen-Schlacke	~75
Ofenausbruch	~8
eisenhaltige Teilchen	~6
Eisensilikat-Schlacke	~3
Schlämme aus der Betonherstellung	~1,5
Gießerei-Altsand	~1,5
Sonstiges (Aushub, Straßenkehricht)	~5

Die prozentualen Anteile der Abfallsorten sind den Angaben zufolge in den letzten Jahren nahezu konstant.

Der zurzeit im Werk anfallende Abfall wird zu einem Zwischenlager auf dem Abschnitt Nord II transportiert, wo das Material gekühlt und direkt eingebaut wird. Ein Teil des Abfalls wird vor dem Einbau durch eine Separieranlage zur Abtrennung von wiederverwendbaren Metallanteilen der Schlacken geführt.

Das Abfallmaterial ist sehr heterogen. Die Körnung lässt sich nicht genau definieren. Sie liegt im Bereich von feinem Staub bis zu großen Brocken. Die Dichte beträgt im Durchschnitt ca. 2 g cm^{-3} .

Wasserhaushalt

Oberflächliche Abflüsse werden in zwei Oberflächengewässer abgeleitet: Aus dem nördlichen Deponiebereich in den Laidenbach und aus dem südlichen in den Dahlheimbach. Die Qualität des Wassers wird bei den Einleitungsstellen sowie unter- und oberhalb davon monatlich im Auftrag des Betreibers untersucht.

In der Deponieumgebung (Grenzbereich) sind acht Grundwasserpegel eingebaut. Das Grundwasser wird im Quartalszyklus kontrolliert.

Das Sickerwasserleitungssystem besteht aus Sickerwasserkanälen und Untergrunddränagen.

Das Sickerwasserleitungskanalsystem führt die Wässer aus den einzelnen Deponieabschnitten zusammen. Das gesamte Sickerwasser wird in drei Tanks mit je 100 m³ Fassungsvermögen auf der Deponie gesammelt und mit einer Fernleitung zum Werk geleitet. Ein Teil des Sickerwassers wird im Kühlkreislauf des Gusswerks verbraucht. Der Rest wird zur Stadtkläranlage Wetzlar abgeleitet.

Die Sickerwasserleitung besteht aus zwei Hauptleitungen. Eine führt die Sicker- und Untergrundwässer aus der Altdeponie sowie den Abfluss aus einer daran angeschlossenen Untergrunddränage der Neudeponie. Die zweite, im nördlichen Deponieteil gelegene Leitung führt das Sickerwasser und Untergrundwasser aus den Abschnitten Nord I und II sowie aus der Schlammdeponie.

Das Sickerwasserleitungssystem ist im Deponieplan (Anhang A) eingezeichnet. Die Sickerwassermengen der letzten Jahre sind in der Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2: Jährliche Sickerwassermenge differenziert nach Entnahmeort und jährlicher Niederschlag (Angaben des Betreibers)

Jahr	Stadtkanalisation		Kühlkreislauf		Sickerwassermenge gesamt	Niederschlag
	m ³ a ⁻¹	%	m ³ a ⁻¹	%	m ³ a ⁻¹	mm a ⁻¹
1998	16.523	56%	13.246	44%	29.769	672
1999	5.871	32%	12.287	68%	18.158	641
2000	25.713	69%	11.708	31%	37.421	654
2001	19.240	57%	14.660	43%	33.900	646
2002	40.444	76%	12.784	24%	53.228	880
2003	7.128	22%	24.810	78%	31.938	502
2004	8.189	33%	16.501	67%	24.690	759

Die erkennbaren Schwankungen sind nicht nur von den Niederschlagsmengen abhängig, sondern auch auf den Ausbau im Nordteil der Deponie zurückzuführen.

3.1.2 Säurebeize

Ein weiteres Abfallprodukt der Edelstahlfertigung ist schwermetallbelastete Säurebeize. Sie fällt bei der Oberflächenentzunderung von Edelstahlbändern bestimmter Qualitäten an. Diese Bänder werden in 30 % technische Salzsäure

(Hertin GmbH&Co. KG) eingetaucht. Dabei werden Fe-Oxide entfernt. Die Säure ist mit Fe(II) und anderen Metallen angereichert, so dass sie prinzipiell als Reduktionsmittel zur Behandlung von Cr(VI) geeignet erscheint.

Bisher wird die belastete Altsäure als besonders überwachungsbedürftiger Abfall vom Hersteller entsorgt. Sie ist dem Abfallschlüssel 11 01 05 zugeordnet.

Um die Eignung der Altsäure als Cr(VI)-Reduktionsmittel in unterschiedlichen Anwendungsverfahren zu überprüfen, wurde die für die entsprechenden Experimente erforderliche Menge an Altsäure zu vier Terminen vom Hersteller bezogen.

Tabelle 3.3 zeigt Konzentrationen verschiedener Metalle in der Säurebeize.

Tabelle 3.3: Gemittelte Konzentration ausgewählter Metalle in der Säurebeize des Edelstahlwerks

Element	Konzentration
	mg L ⁻¹
Fe als Fe(II)	110.993,3
Cr als Cr(III)	1884,4
Mn	822,9
Mo	468,9
Ni	369,1
Cu	171,7
V	94,8
Pb	13,8
Zn	8,2
As	0,8
Cd	0,5
Hg	0,2

3.2 Feldversuche - Qualitative und quantitative Sickerwassererfassung

Im Feldversuch wurden auf der Deponie Eulingsberg Untersuchungen des Sickerwassers durchgeführt.

Der erste Schritt war die Identifikation der Cr(VI)-Quellen. Dazu wurden Sickerwasserproben aus einzelnen Deponieabschnitten entnommen und auf Cr(VI) analysiert. Zugleich wurden auch andere Elemente gemessen. Um die Fracht abschätzen zu können, wurden außerdem Sickerwassermengen erfasst.

Die Messungen wurden von Februar 2003 bis Juni 2004 durchgeführt. Die Probenahme und Mengenerfassung erfolgte in den ersten 6 Monaten regelmäßig wöchentlich, in drei weiteren Monaten 2-wöchentlich und anschließend monatlich. Ein weiterer Kontrolltermin folgte im März 2005.

Vor den Probenahmeterminen wurden, wenn nötig, die Rohrleitungen gespült.

3.2.1 Probenahmestellen

Für die Erfassung der Sickerwassermengen und deren Qualität in den verschiedenen Teilabschnitten der Deponie Eulingsberg wurde das gesamte Sickerwasserleitungssystem wie folgt differenziert:

- Schlammdeponie
- Neudeponie – Abschnitt Nord (I und II)
 - Leitung Nord mit daran angeschlossenen Dränagen aus Nord I
 - Dränage Zentral (Nord I und Nord II)
 - Dränage im Grenzbereich zwischen Neu- und Altdeponie
- Altdeponie
- Untergrunddränage Nord (neuer Abschnitt).

Alle Leitungen und Dränagen außer der Untergrunddränage führen den Deponiekörper durchsickerndes Wasser. Die Untergrunddränage Nord führt Wasser unter der Basisabdichtung, ist jedoch an das Sickerwasserleitungssystem angeschlossen. Im Folgenden werden daher auch diese Wässer als Sickerwässer bezeichnet.

Das Sickerwasserleitungssystem mit den Probenahmestellen ist auf dem Deponieplan in Anhang A eingezeichnet. Die Zuordnung der Entnahmestellen zu den einzelnen Deponieabschnitten ist der folgenden Tabelle 3.4 zu entnehmen. In einigen Probenahmestellen fließen Wasser aus verschiedenen Abschnitten zusammen. Eine Differenzierung der Ströme wurde durch Absperrblasen bzw. den Einbau von Schiebersystemen erreicht.

Wie aus dem Deponieplan (vgl. Anhang A) zu ersehen ist, verläuft die Dränage DG zwischen dem Alt- und dem Neuteil der Deponie. Die Herkunft der darin gesammelten Wasser lässt sich aus der baulichen Anlage daher nicht eindeutig klären. Die Analyse der Sickerwasserqualität hat jedoch gezeigt, dass das in DG geführte Sickerwasser die größte Ähnlichkeit mit den Sickerwässern in LN aufweist, so dass seine Herkunft aus dem Neuteil der Deponie als gesichert gelten kann.

Tabelle 3.4: Zuordnung der Probenahmestellen zu den Deponieabschnitten

Deponieabschnitt	Probenahmestelle	Bezeichnung	Abkürzung
Sickerwasserleitungen			
Altdeponie	DSW A 15.0	Leitung Altdeponie	LA
Nord I	DSW N 20.10	Dränage Nord I.1	DN 1.1
Nord I	DSW N 21.10	Dränage Nord I.2	DN 1.2
Nord I	DSW N 22.10	Dränage Nord I.3	DN1.3
Nord II ¹⁾	DSW N 23.10	Dränage Nord II.1	DN 2.1
Nord II ¹⁾	DSW N 24.10	Dränage Nord II.2	DN 2.2
Nord II ¹⁾	DSW N 25.10	Dränage Nord II.3	DN 2.3
Nord (I +II) + Schlammdeponie	DSW N 20.0	Leitung Neudeponie	LN
Schlammdeponie	DSW N 28.0 oder DSW Sch 30.0	Leitung Schlammdeponie	LS
Nord I, II (Tief- und Untergrunddränage)	DSW A 16.0	Dränage Zentral	DZ
Tiefendränage an der Grenze zw. Deponieabschnitt Alt und Nord I	DSW A 16.0	Dränage Grenzbereich	DG
Untergrunddränagewasser			
Nord I, II	TD N 3.10	Dränage Nord	UGD
Sickerwasser gesamt			
	Werk	Sickerwasser Gesamt	Ges

¹⁾ nur Kontrolltermin

3.2.2 Bestimmung der Sickerwasserqualität

Aus den in Tabelle 3.4 genannten Schächten wurden Proben von jeweils ca. 1,5 Liter zur Bestimmung der Sickerwasserqualität entnommen.

Das Sickerwasser wurde routinemäßig auf Cr(VI), pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit sowie ausgewählte Anionen und Kationen analysiert. In einigen Probenchargen wurden zusätzlich Cyanide gesamt und die leichtfreisetzbaren Cyanide, TOC und AOX gemessen. In diesen Fällen war die Probemenge dementsprechend größer.

Die Proben wurden nach der Entnahme bis zur Durchführung der Analysen gekühlt bzw. nach der Aufbereitung eingefroren aufbewahrt. Abgesehen von der Cyanid-Analytik, die von einem externen Labor durchgeführt wurde, wurden sämtliche Untersuchungen im Labor des Instituts für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement der Justus-Liebig-Universität, Gießen vorgenommen.

3.2.3 Erfassung der Sickerwassermengen

Die Mengenerfassung erstreckte sich auf die insgesamt entstehende Sickerwassermenge, die von einem Durchflussmessgerät im Werk erfasst wurde, sowie auf die Teilströme der einzelnen Deponienabschnitte.

Die Sickerwassermengen wurden sofern möglich durch Auslitern, sonst durch indirekte Messung der Fließgeschwindigkeit (an Stellen, wo kein offener Ablauf besteht) mittels eines Elektrolyten (NaCl - Kochsalz) bzw. eines Farbtracers - Fluorescein-Natrium (*Fluka Chemie AG*) bestimmt. Für die Berechnung des Fließquerschnittes wurde der Wasserfüllstand im Rohr durch Messung erfasst und unter Berücksichtigung des Rohrdurchmessers der Fließquerschnitt kalkuliert.

Sofern erforderlich wurden durch Absperrblasen und Schiebersysteme Teilströme so getrennt, dass eine Differenzierung von Zuflussmengen aus unterschiedlichen Sickerwasser- bzw. Drainageleitungen möglich war. Im Bereich des Schachtes DSW A16.0 waren dazu Baumaßnahmen erforderlich, die im August 2003 durchgeführt wurden. Bis dahin konnten die dort einmündenden Teilströme (LA, DG, DZ) nur begrenzt erfasst werden.

3.3 Laborversuche

3.3.1 Sickerwasserbehandlung

Es wurden Versuche zur Cr(VI)-Reduktion im Sickerwasser durchgeführt. Dafür wurde das Sickerwasser in PE-Flaschen mit Reduktionsmitteln in unterschiedlichen Konzentrationen angesetzt. Danach wurde das so behandelte Sickerwasser kurz gemischt und für 30 Minuten still gestellt. Nach der Reaktionszeit wurde die Probe mit einem Papierfilter (*Schleicher&Schuell, Faltenfilter 0790 1/2*) filtriert. Im Filtrat wurde der verbliebene Cr(VI)-Gehalt bestimmt.

Als Reduktionsmittel wurden folgende Substanzen verwendet: FeCl_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (*beide von Riedel-deHaën, Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH*) und die werkseigene Säurebeize (*Edelstahlproduktionsabfall*).

Bei den Versuchen mit Säurebeize wurden das Filtrat und der mit Königswasser aufgeschlossene Filterkuchen auf Rückstände von Metallen untersucht.

3.3.2 Schlackebehandlungsversuche - Lysimeterversuche

3.3.2.1 Auswahl des Materials

Für die im Rahmen des Forschungsvorhabens durchgeführten Experimente wurden Cr(VI) belastete Schlacken aus dem Deponiekörper verwendet. Das Material wurde mit einem Bagger aus tieferen Deponieschichten gewonnen und auf Cr(VI) im S4-Eluat untersucht. Folgenden Bereiche der Deponie wurden dabei in Betracht gezogen:

- Aushub 1: neuester Teil von Nord I, neben der Sortieranlage
- Aushub 2: mittlerer Teil von Nord I
- Aushub 3: ältester Teil von Nord I.

Darüber hinaus wurden auch Proben aus dem Stahlwerk direkt vom E-Ofen und aus einem Zwischenlager untersucht, die jedoch keine erhöhten Cr(VI)-Gehalte aufwiesen.

Für die Lysimeterversuche wurde auf Grund des höchsten Cr(VI)-Gehaltes das Material aus Aushub 2 und 3 im Verhältnis 2:1 ausgewählt, in ausreichender Menge zwischengelagert, gemischt und in Containern dem Institut zur Verfügung gestellt. Die Aushubstellen sind auf dem Deponieplan markiert (vgl. Anhang A).

3.3.2.2 Aufbau der Lysimeterversuche

Die Lysimeterversuche wurden mit zwei verschiedenen Bauarten durchgeführt.

Die Säulen wurden mit vorher abgeseibtem (Korngröße <0,5 cm) und homogenisiertem Schlackematerial aus dem Aushub 2 und 3 aufgefüllt.

Das Material wurde vor dem Einbau mit 10 Gew-% Aqua dest. angefeuchtet und gründlich vermischt. Durch die Befeuchtung konnte vermieden werden, dass es bei der Beregnung zur Bildung einer wasserundurchlässigen Oberflächenschicht kommt.

Kleine Lysimeter

Kleine Lysimeter, die für Vorversuche herangezogen wurden, bestehen aus PVC (30 cm Höhe, 7 cm Durchmesser) (Abb. 3.1). Die Lysimeteranlage im kleinen Labormaßstab enthielt 22 Säulen. Um ein Verstopfen des Abflusses durch feines Schlackematerial zu vermeiden, wurde an der Basis je eine Filterschicht aus Glaswolle und Feinkies darüber eingebaut.

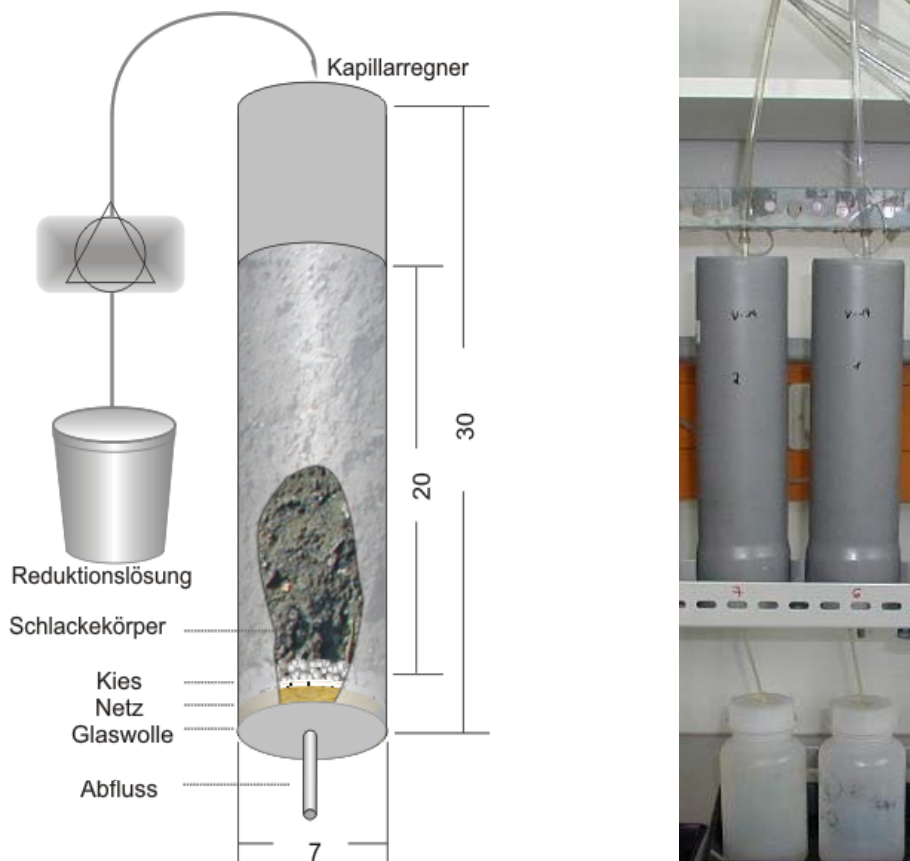


Abbildung 3.1: Aufbau der kleinen Lysimeter

In den Vorversuchen wurde Perkolation der unbehandelten Schlacke mit Säurebeizelösung getestet. Die Beregnung wurde in folgenden Versuchsvarianten durchgeführt:

1. Verdünnungsstufen zwischen Wasser bzw. Sickerwasser und Säurebeize 1:100, 1:50, 1:20, 1:10.

Damit sollte geprüft werden, welche Verdünnungsstufe eine ausreichende Cr(VI)-Reduktion unter Laborbedingungen erreicht.

2. Verdünnungsmittel (Wasser oder Chrom (VI)-haltiges Sickerwasser)

Damit sollte geprüft werden, ob anstelle von Wasser (Aqua. dest) auch das Chrom (VI)-haltige Sickerwasser der Deponie benutzt werden kann. Auf diese Weise könnte gleichzeitig das belastete Wasser gereinigt und verwertet werden.

3. Wirkungstiefe 3 x 20 cm (drei Durchläufe)

Um eine größere Tiefe zu simulieren, wurde das Perkolat von der ersten Lysimeterreihe (Passage 1 - Tiefe 0-20 cm) auf frische Schlacke in einer zweiten Lysimeterreihe (Passage 2 - Tiefe 20-40 cm) aufgebracht. Das Perkolat aus

dieser Stufe wurde anschließend auf eine dritte Lysimeterreihe weitergeleitet (Passage 3 - Tiefe 40-60 cm).

Daneben wurden in jeder Versuchsvariante Kontrollvarianten mit unverdünntem Wasser bzw. Sickerwasser verwendet. Nach Abschluss des Reduktionsversuches wurde jedes Lysimeter mit Aqua dest. beregnet, um eventuelle Auswaschungen einiger Elemente zu erfassen. Der Aufbau des Versuchs ist schematisch in der Abbildung 3.2 dargestellt.

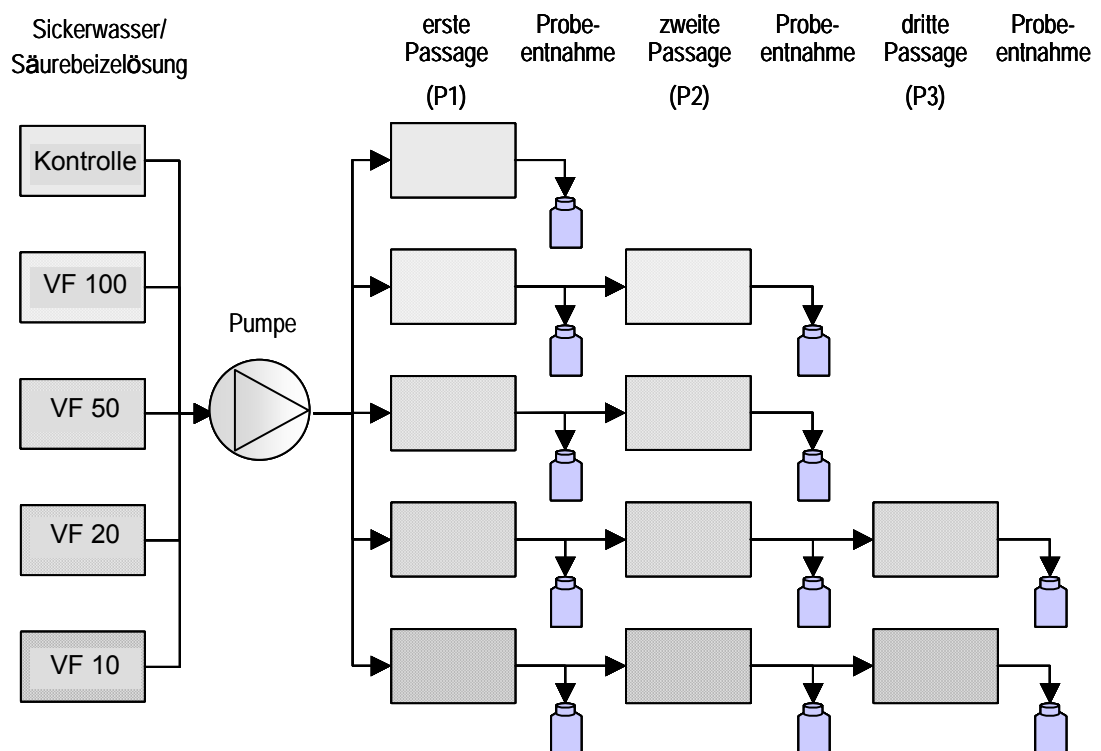


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Versuchsreihe mit Sickerwasser in der kleinen Lysimeteranlage. Versuchsaufbau mit Aqua dest. entsprechend.

Das austretende Perkolat wurde erfasst und alle 250 mL beprobt. Im Perkolat wurden die Cr(VI)-Konzentration und der pH-Wert bestimmt. Dafür wurde jeweils ca. 50 mL Perkolat entnommen. In jeder zweiten Probe (nach 500 mL) wurden zusätzlich 30 mL für die Metallanalytik entnommen. Bei der anschließenden Beregnung mit Wasser wurde die Häufigkeit der Probenahme auf alle 750 mL geändert.

Die Beregnung wurde mit einer Schlauchpumpe gesteuert. Täglich wurde jedes Lysimeter mit ca. 150 mL Reduktionsmittel beregnet. Das entspricht $3,9 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Die Dosierung erfolgte in 40 Min. dauernden Zyklen, jeweils 7,5 mL verteilt auf 20 Beregnungsintervalle (Steuerung mit Zeitschaltuhr).

Die Beregnungsmenge der ersten Passage betrug insgesamt 19 L pro Lysimeter (11 L Reduktionsmittellösung, anschließend 8 L Aqua dest.). Durch das entnommene Probevolumen wurde die Beregnungsmenge in den weiteren Passagen um jeweils ca. 260 mL pro Liter vermindert.

Die gesamte Beregnungsmenge der zweiten Passage betrug 8,1 L und der dritten 5,3 L. Die anschließende Beregnung mit Aqua dest. wurde auf alle Säulen der drei Passagen direkt aufgebracht, so dass die Beregnungsmenge in allen Schichten gleich war.

Große Lysimeter

Große Lysimeter wurden nach Abschluss der Vorversuche eingesetzt. Dabei handelte es sich um 4 Säulen aus Kunststoff, die eine Höhe von 177 cm und einen Durchmesser von 57 cm hatten (Abb. 3.3).

Die Säulen wurden mit ca. 0,2 m³ Schlacke aufgefüllt, was dem Gewicht von ca. 400 kg entspricht.

Der Abfluss aus dem Lysimeter wurde über einen geneigten Boden erreicht. Um ein Verstopfen des 10 mm großen Abflusses durch feines Schlackematerial zu vermeiden, wurde je eine Filterschicht aus Glaswolle und Kies auf dem Boden eingebaut.

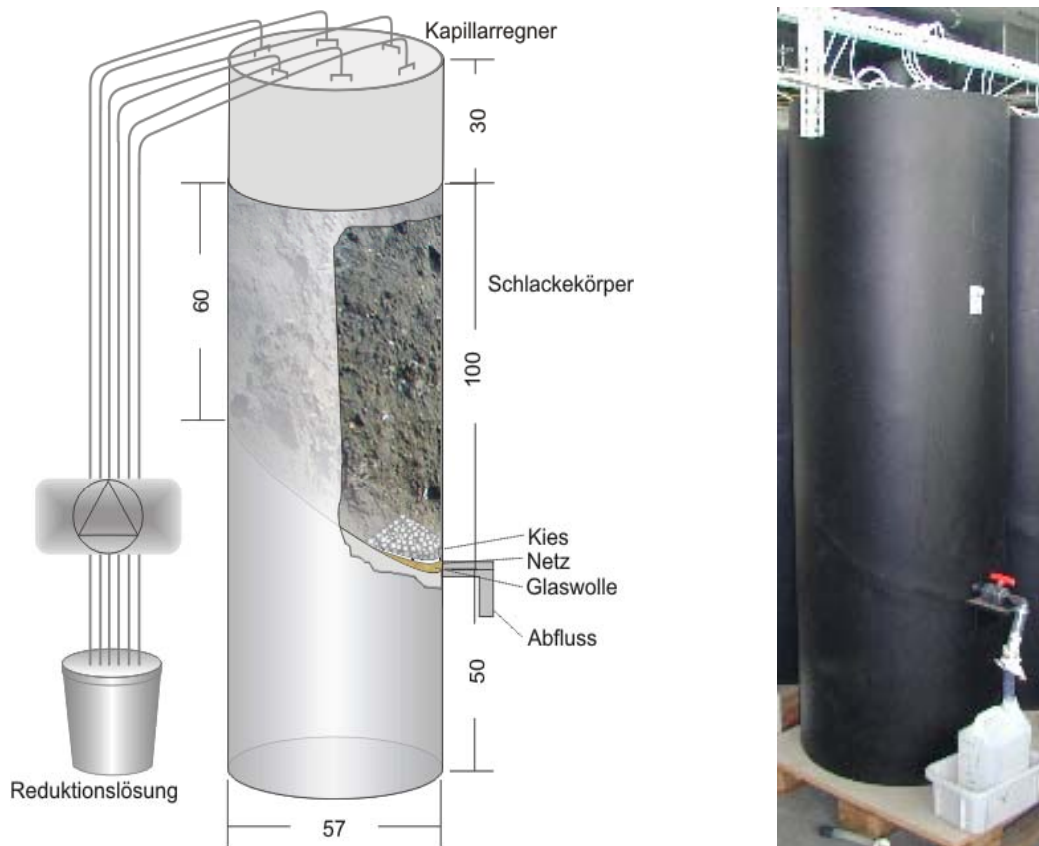


Abbildung 3.3: Aufbau der großen Lysimeter

Das Schlackematerial wurde vor dem Auffüllen abgesiebt (Korngröße $<0,8$ cm) und homogenisiert. Für den Versuch wurde Schlackematerial vom gleichen Standort wie bei den kleinen Lysimetern verwendet.

Die Beregnung wurde über eine Schlauchpumpe gesteuert, mit 12 Kapillarrainnern je Säule. Täglich wurde jedes Lysimeter mit ca. 1000 mL Reduktionsmittel beregnet, das entspricht $0,39 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Die Dosierung erfolgte kontinuierlich. Die Beregnungsmenge mit Reduktionsmittel betrug ca. 730 L pro Lysimeter. Anschließend wurde das Material auch hier (siehe Lysimetervorversuche) mit 110 L Aqua dest. auf insgesamt 840 L beregnet.

Die Perkolatprobenahme erfolgte in der Anfangsphase (bis auf 160 L Beregnungsmenge) nach je 2,5 L Abfluss. Später wurden jeweils nach 10 L Abflussmenge Proben von 40 mL entnommen. Im Perkolat wurden Cr(VI), verschiedene Metalle und der pH-Wert gemessen.

In dem Experiment wurde mit folgenden Versuchsvarianten beregnet:

1. Verdünnungsstufen zwischen Sickerwasser und Säurebeize 1:20, 1:10
2. Wirkungstiefe 2 x 100 cm
(zwei Durchläufe: 1. Passage 0-100 cm; 2. Passage 100-200 cm)

Der Aufbau des Versuchs ist schematisch in der Abbildung 3.4 dargestellt.

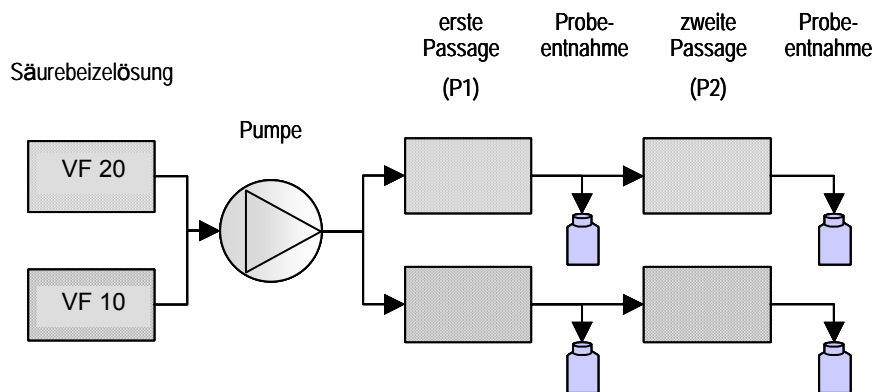


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Versuchs in der großen Lysimeteranlage

Ausbau der Lysimeter

Nach Abschluss der Beregnungsversuche wurde die Schlacke sowohl der kleinen als auch der großen Lysimeter schichtweise entnommen. Aus den einzelnen Schichten wurden Proben homogenisiert und für die Analyse durch S4-Elution und Königswasseraufschluss aufbereitet. Abb. 3.5 zeigt die Verteilung der Schichten über die Tiefe der Säulen für die kleinen und großen Lysimeter.

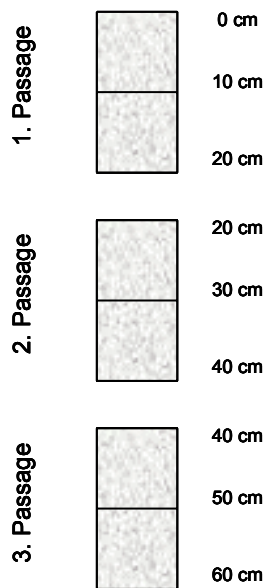
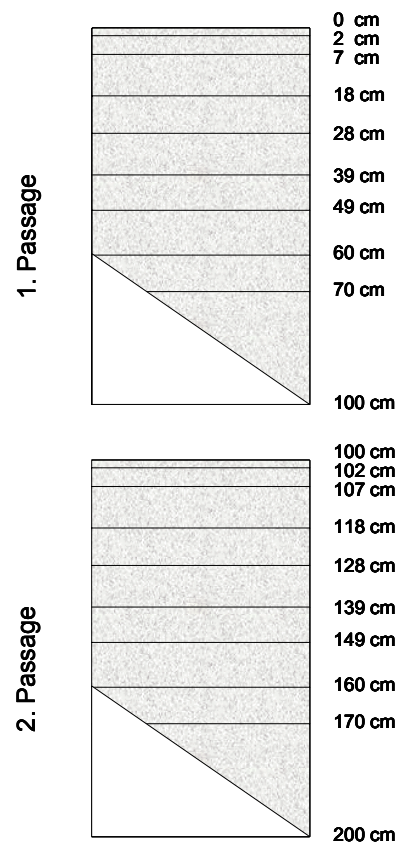
Kleine Lysimeter**Große Lysimeter**

Abbildung 3.5: Aufteilung der Probennahmeschichten nach dem Ausbau der Lysimeteranlagen

3.4 Analytik

Die Aufbereitung der Proben und der Nachweis der einzelnen Elemente wurde im Labor des Institutes für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement der Justus Liebig Universität, Giessen bzw. im akkreditierten Fremdlabor durchgeführt.

3.4.1 Aufbereitung und Konservierung der Proben

Die wässrigen Proben wurden je nach Bedarf filtriert, gepuffert oder angesäuert. Feste Proben wurden mittels der unten beschriebenen Methoden zuerst in wässrige Lösung gebracht und danach wie wässrige Proben behandelt. Nach der Aufbereitung mussten die Proben je nach Bedarf verdünnt werden.

3.4.1.1 Wässrige Proben

Deponiesickerwasserproben

Für die Chrom(VI)-Analytik wurde jeweils 1 Liter Probe mit 10 mL $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ Pufferlösung (*Merck KGaA*) versetzt und anschließend eingefroren.

Für den Nachweis der Anionen mittels Ionen-Chromatographie wurden die Proben mit 0,45 µm Polypropylen (PP) Spritzenaufsatzmembranfiltern (*Whatman Inc.*) filtriert und in 25 mL Kunststoffgefäßen eingefroren.

Für die Schwermetallanalytik wurden die Proben wie oben filtriert, auf pH-Wert <2 mit HNO_3 p.A. für Hg (*Fluka*) angesäuert und in PE-Flaschen eingefroren.

Die Proben für die AOX-Bestimmung wurden in Glasgefäße gefüllt, auf pH-Wert <2 mit HNO_3 Suprapur (*Merck KGaA 731*) angesäuert und eingefroren.

Für die Analyse auf leichtfreisetzbare Cyanide und Cyanide gesamt wurden die Proben in 1 L PE-Flaschen gekühlt an das externe Untersuchungslabor geliefert.

Der Nachweis von TOC und DOC setzte keine Probenaufbereitung vor dem Einfrieren voraus.

Perkolat, Eluat

Die Aufbereitung der Perkolate und Eluate für die Anionen- und Schwermetallanalytik erfolgte analog zur Aufbereitung der Sickerwasserproben.

Für den Cr(VI)-Nachweis wurde 25 mL Flüssigkeit entnommen und sofort analysiert.

3.4.1.2 Feste Proben

Schlackeaufbereitung

Die Qualität der Schlacke wurde nach der Überführung der Elemente in flüssiger Form durch Elution und Königswasseraufschluss gemessen.

Das angewandte Elutionsverfahren ermittelt den Gehalt von leicht löslichen Stoffen. In den Lösungen wurden Anionen, Metalle, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit bestimmt.

Der Königswasseraufschluss dient zur Bestimmung der Gesamtgehalte.

Die Vorbereitung des Schlackematerials für die Königswasseraufschlüsse und Eluatversuche umfasste Trocknung bei 30°C und Zerkleinerung. Für die erste Stufe der Zerkleinerung wurde ein Backenbrecher verwendet, um die für die Elution erforderliche Korngröße < 10 mm zu erzeugen. Für den Königswasseraufschluss wurden die Proben weiter mit einer Kugelmühle gemahlen.

Eluat

Die Elution wurde nach dem DEV-S4 Verfahren (DIN 38414 - 4) durchgeführt. Nach dem angegebenen Verfahren soll das Material eine Körnung <10 mm haben. Das Verhältnis aus Lösung zu Festphase beträgt 10:1.

Dazu wurden die getrockneten Proben abgesiebt. Material mit einem Korndurchmesser ≥ 10 mm wurde mit einem Backenbrecher auf eine Größe <10 mm zerkleinert.

Das so vorbereitete Material wurde in säuregespülten 1L PE-Flaschen auf 50 g abgewogen und mit 500 mL deionisiertem Wasser aufgesetzt. Danach wurde die Probe 24 Stunden mit einem Überkopfschüttler (22 Umdrehungen pro Min.) geschüttelt. Anschließend wurden die nicht gelösten Bestandteile durch Zentrifugieren (mind. 10 Min. bei 1.500 rpm) abgetrennt.

Die so gewonnenen Proben wurden zur analytischen Bestimmung der Elemente – wie oben dargestellt – aufbereitet.

Modifizierte Methode

Für den Cr(VI)-Nachweis im Eluat war eine Modifizierung der S4-Methode erforderlich, weil in keiner der eluierten Proben Cr(VI) gefunden wurde. Die Modifizierung bezieht sich nur auf die Schüttelzeit.

Die optimale Zeit wurde in einer Versuchsreihe mit diversen Proben durch Eluatentnahme nach 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 12; 24 Stunden bestimmt.

Da die höchste Cr(VI)-Konzentration nach 4-stündiger Elution gefunden wurde, wurde diese Schütteldauer als Standard für die Cr(VI)-Bestimmung angewendet.

Königswasseraufschluss

Die Extraktion erfolgte nach DIN ISO 11466.

Nach dem Trocknen und Zerkleinern mittels Backenbrecher wurden die Proben mit einer Kugelmühle bis auf eine Korngröße $\leq 150 \mu\text{m}$ verfeinert. Das Mahlgut wurde 20 Min bei einer Drehzahl von 500 rpm gemahlen.

Jeweils 0,5 - 1g der Probe wurden mit einer Salzsäure/Salpetersäure-Mischung (Königswasser) aufgeschlossen. Der klare Extrakt wurde mit Salpetersäure aufgefüllt.

3.4.2. Analytische Verfahren

Chrom VI

Der Nachweis von Cr(VI) in den wässrigen Proben wurde photometrisch nach DEV DIN 38405-24 durchgeführt. Cr(VI) reagiert in saurer Lösung mit 1,5 Diphenylcarbazid (DPC) zu einem rotvioletten, stabilen Komplex. Diese Reaktion ist weitgehend selektiv und empfindlich. Die Extinktion der gefärbten Lösung steht in linearer Beziehung zur Cr(VI)-Konzentration der Probe und wird bei 550 nm photometrisch gemessen.

1 Liter gepufferte Probe wurde mit 1mL Aluminiumsulfat p.A. (*Merk KGaA*) versetzt und durch 0,2 μm regenerierte Cellulose Membranfilter (*Schleicher&Schuell*) abfiltriert. Dieser Schritt führt zur Cr(III)-Entfernung durch Fällung und Filtration, um eventuelle Störungen bei der folgenden Redox-Behandlung zu vermeiden.

Zu 50 mL des Filtrates wurden 2mL H₃PO₄ (Merck KGaA) – Lösung und 2 mL DPC-Lösung (Merck KGaA) zugegeben und bis auf 100 mL mit deionisiertem Wasser aufgesetzt. Die Messung wurde innerhalb von 5-15 Min. mittels Spektrophotometer (ATI Unicam UV/VIS UV2) durchgeführt.

Dieses Verfahren wurde für die Sickerwasserproben verwendet.

In Fällen, in denen nur kleinere Probemengen verfügbar waren oder ein schnelleres Ergebnis benötigt wurde, wurde die Methode vereinfacht. Die Modifizierung besteht im Verzicht auf die Pufferung und Cr(III)-Entfernung. Die frisch entnommene Probe wurde filtriert. 25 ml des Filtrates wurden mit H₃PO₄-Lösung und DPC (jeweils 1 ml) angesetzt und mit deionisiertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt und gemessen.

Um die Genauigkeit der Messung mit dem vereinfachten Verfahren zu überprüfen, wurden in einer Versuchsreihe Proben nach beiden Verfahren untersucht. Es traten dabei keine Messwertabweichungen auf.

Dieses Verfahren wurde für Eluate, Percolate und einige Sickerwasserproben verwendet.

Anionen: F⁻; Cl⁻; Br⁻; NO₃⁻; PO₄³⁻; SO₄²⁻

Die Bestimmung erfolgte mittels Ionenchromatographie.

Für die Analytik wurde das System IC DX-120 der Firma Dionex verwendet. Das Messsystem ist aus Vorsäule (IonPac AG14) und Trennsäule (IonPac AS14) aufgebaut. Die mobile Phase bestand aus Natriumcarbonat/-hydrogencarbonat. Die Flussrate betrug 1,2 mL Min⁻¹.

Metalle: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Zn, Mo, Cd, Pb, Hg

Die Metallanalyse wurde mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*Ultra Mass 700 ICP-MS, Varian*) nach DIN 38406- 29 durchgeführt.

Alle Proben wurden durch interne Standardisierung korrigiert (*4 elementare Sc45, Y89, Rh103, Ir193 interner Standard Bernd Kraft GmbH*).

Eisen: gesamt; gelöst: II, III,

Der Eisen-Nachweis erfolgte (neben ICP-MS) nach DIN 38 406 E1 mittels eines Spektrophotometers (ATI Unicam UV/VIS UV2) und umfasste Gesamt-Eisen, gesamtes gelöstes Eisen, sowie Fe(II) getrennt von Fe(III).

Cyanide

Gesamte und leichtfreisetzbare Cyanide wurden nach DEV DIN 38 405 D13 durch ein externes Labor untersucht.

TOC, DOC

Die Bestimmung von TOC und DOC wurde nach DIN EN 1484 durchgeführt. Für die Bestimmung des DOC wurde die Probe durch ein 0,45 µm Polypropylen (PP) Spritzenaufsatzmembranfilter (*Whatman Inc.*) filtriert. Für die TOC- und DOC-Messung wurde das System liquiTOC (*Elementar Analysensysteme GmbH*) mit dem Modus TOC/NPOC angewendet.

AOX

AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) wurde mittels AOX-MT20 (*Haberkorn+Braun GmbH*) nach DIN EN 1485 –H 14 bestimmt.

pH-Wert, Leitfähigkeit, Redoxpotential

Die Parameter wurden mit dem Gerät pH/Cond 340i/Set (*WTW*) bestimmt. Für den pH-Wert wurde die Elektrode Sen Tix 41-3, für die Leitfähigkeit die Elektrode Tetracon 325-3 und für das Redoxpotential eine SenTix-Redox-Messkette verwendet.

Bestimmungsgrenze

Bei den Analysen der einzelnen Parameter ist die Bestimmungsgrenze zu beachten (siehe Tab. 3.5). Bei Nachweisen unterhalb der spezifizierten Bestimmungsgrenzen wurde für Auswertungszwecke die Hälfte des Wertes der jeweiligen Bestimmungsgrenze angenommen.

Tabelle 3.5: Gerätspezifische Bestimmungsgrenzen

Parameter	Messverfahren	Einheit	Bestimmungsgrenze
Cr(VI)	UV-VIS	$\mu\text{g L}^{-1}$	≤ 10
Cr ges	ICP-MS	$\mu\text{g L}^{-1}$	≤ 1
Mn	ICP-MS	$\mu\text{g L}^{-1}$	≤ 1
Fe	ICP-MS	$\mu\text{g L}^{-1}$	≤ 10
Co	ICP-MS	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\leq 0,5$
Ni	ICP-MS	$\mu\text{g L}^{-1}$	≤ 1
Cu	ICP-MS	$\mu\text{g L}^{-1}$	≤ 1
As	ICP-MS	$\mu\text{g L}^{-1}$	≤ 5
Zn	ICP-MS	$\mu\text{g L}^{-1}$	≤ 5
Mo	ICP-MS	$\mu\text{g L}^{-1}$	≤ 5
Cd	ICP-MS	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\leq 0,1$
Pb	ICP-MS	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\leq 0,1$
Hg	ICP-MS	$\mu\text{g L}^{-1}$	≤ 1
F ⁻	IC	mg L^{-1}	$\leq 0,5$
Cl ⁻	IC	mg L^{-1}	≤ 5
Br ⁻	IC	mg L^{-1}	$\leq 0,5$
NO ₃ ⁻	IC	mg L^{-1}	≤ 5
PO ₄ ³⁻	IC	mg L^{-1}	$\leq 0,5$
SO ₄ ²⁻	IC	mg L^{-1}	≤ 5
AOX	AOX-MT20	$\mu\text{g L}^{-1}$	≤ 5
TOC	liquiTOC	mg L^{-1}	$\leq 0,5$
DOC	liquiTOC	mg L^{-1}	$\leq 0,5$

3.5 Datenverarbeitung und Statistik

Für die Auswertung der gewonnenen Daten wurde MS-Excel 2000, Origin 7.5 und SPSS 11 sowie 11.5 eingesetzt.

Faktorenanalyse

Für die Faktorenanalyse wurde die gleichnamige SPSS-Prozedur eingesetzt. Dabei wurden nur solche Proben berücksichtigt, für die alle Parameter gemessen worden

waren (mit sehr vereinzelt Ausnahmen), insgesamt 224 Fälle. Nach der Bildung einer Korrelationsmatrix wurde deren Eignung für die weitere Untersuchung durch die Bestimmung des KMO-Wertes nach Kaiser-Meyer-Olkin (Stichprobenadäquanz) und den Bartlett-Test auf Sphärizität überprüft. Für die Faktorenextraktion wurde die Hauptkomponenten-Methode mit Eigenwerten größer 1 angewandt. Die Rotation wurde nach der Varimax-Methode durchgeführt. Die Faktorenwerte selbst wurden durch Regression ermittelt.

Clusteranalyse

Für die Clusteranalyse wurden ebenfalls nur die vollständigen Datensätze berücksichtigt. Um einen systematisch unterschiedlichen Einfluss der verschiedenen Variablen auszuschließen, wurde eine Standardisierung der Werte durch Transformation zu Z-Werten durchgeführt. Zur Bestimmung der Ähnlichkeit bzw. Unähnlichkeit zwischen zwei Objekten wurde die quadrierte euklidische Distanz herangezogen. Die Bildung der hierarchischen Cluster erfolgte nach der Ward-Methode.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Feldversuche

Im Feldversuch wurde geprüft, ob die Sickerwässer von einzelnen Deponieabschnitten unterschiedliche Qualitäten aufweisen und ob eine Differenzierung zwischen Cr(VI)-belasteten und -unbelasteten Wässern möglich ist. Neben der qualitativen Bestimmung wurden, so weit wie möglich, die Sickerwassermengen erfasst, um die Höhe der Fracht festzustellen.

4.1.1 Quantitative Sickerwassererfassung

Abbildung 4.1 zeigt die prozentualen Anteile der Wässer aus einzelnen Leitungen des Sickerwasserkanalsystems gemittelt über die Untersuchungsperiode März 2003 bis Mai 2004.

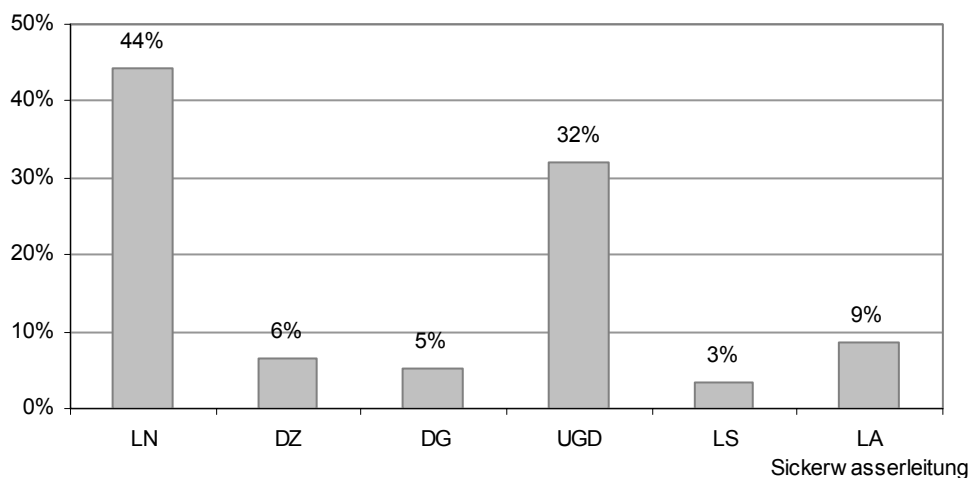


Abbildung 4.1: Mittlere prozentuale Anteile der Zuläufe des Deponiesickerwassersystems während der Untersuchungsperiode von März 2003 bis Mai 2004

LN = Deponie Neuteil, DZ = Dränage zentral, DG = Dränage Grenzbereich, UGD = Untergrunddränage, LS = Schlammdeponie, LA = Altdeponie

Darin wird deutlich, dass die höchsten Mengen (44,4 %) im noch nicht oberflächenabgedeckten nördlichen Deponieteil anfallen. Die separat erfassten Dränagen des Zentral- (DZ) und Grenzbereichs (DG) des neuen Deponieteiles führen 6,5 bzw. 5,2 % der Gesamtmenge. Aus der unter der Basisabdichtung des

Deponieteils Nord liegenden Untergrunddränage Nord (UGD) werden 32 % der Gesamtmenge zugeführt. Das heißt, dass ca. 88 % des Sickerwassers seinen Ursprung im Deponieteil Nord hat.

Die Abschnitte Altdeponie und Schlammdeponie, die über eine Oberflächenabdeckung und eine Vegetationsdecke verfügen, liefern demgegenüber die geringsten Sickerwassermengenanteile. Das bedeutet, dass das Dichtungssystem zu einer deutlichen Dämpfung der Sickerwassermenge führt.

In Abbildung 4.2 sind die summierten Sickerwasserteilströme (unterer Teil des Diagramms) gegenüber den Niederschlagsmengen (oberer Teil des Diagramms) im Laufe der Untersuchungsperiode dargestellt.

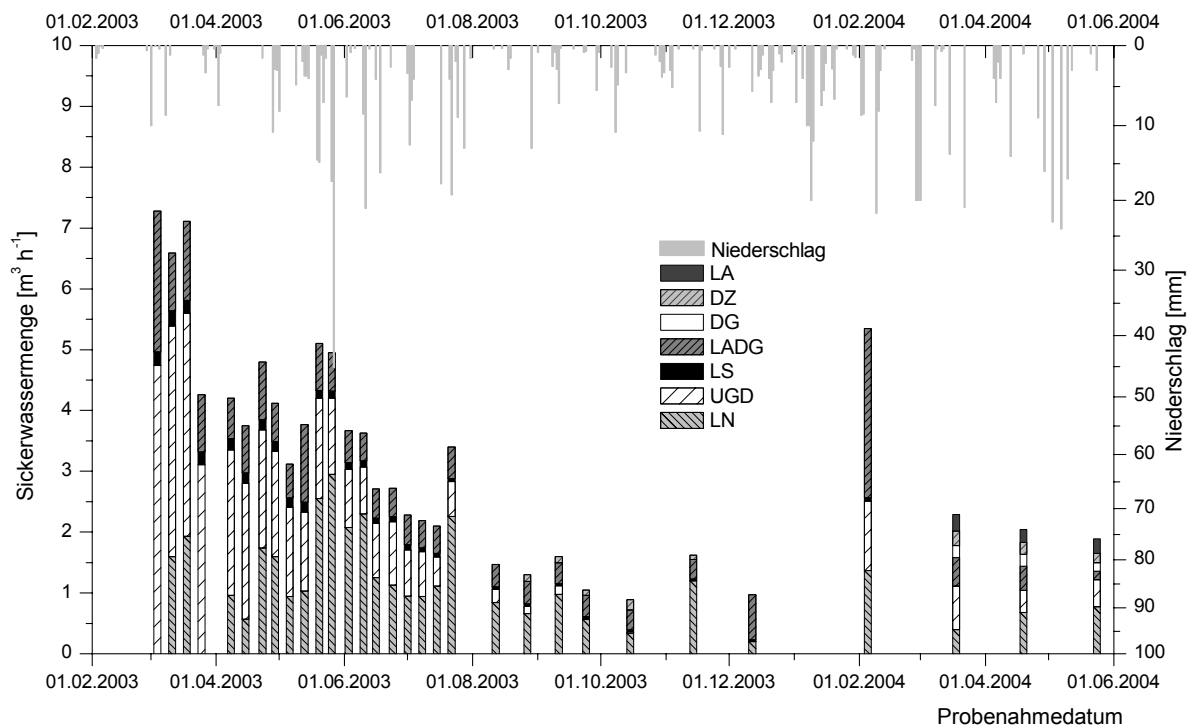


Abbildung 4.2: Sickerwassermengen der verschiedenen Deponieabschnitte (untere Säulen, linke Skala), gemessen an den jeweiligen Probenahmeterminen, und tägliche Niederschlagsmengen (obere Säulen, rechte Skala) von Februar 2003 bis Juni 2004
 LA = Altdeponie, DZ = Dränage zentral, DG = Dränage Grenzbereich, LS = Schlammdeponie, UGD = Untergrunddränage, LN = Deponie Neuteil

Es ist zu erkennen, dass die Sickerwassermengen insgesamt im Spätwinter am höchsten sind und im Laufe des Jahres erwartungsgemäß sinken. Auch das Verhältnis der einzelnen Teilströme zueinander ändert sich. Am Stärksten schwankt über die Dauer der Untersuchungsperiode die Menge aus der Untergrunddränage

(UGD) des nördlichen Deponieteils, von bis zu 70 % der gesamten Menge nach dem Winter 2003 bis zu ca. 1-2 % im Herbst 2003. Teilweise lässt sich diese Schwankung auf Baumaßnahmen im Laufe der Untersuchungsperiode (Bau des Abschnitts Nord III) und jahreszeitliche Einflüsse wie frostbedingte Wasserspeicherung im Grund und anschließende Freisetzung zurückführen.

Um den Einfluss des Niederschlags auf die Sickerwassermengen und die Anteile der einzelnen Teilströme zu bestimmen, wurde eine Korrelationsanalyse durchgeführt. Um dabei die Sickerungszeit durch den Deponiekörper zu berücksichtigen, wurde der Zusammenhang in sechs unterschiedlichen Szenarien ausgewertet. Im ersten Szenario wurden die Sickerwassermengen auf die Niederschlagsmenge am Tag vor der Probenahme bezogen. In den weiteren Szenarien wurden Summen über die Niederschlagsmengen von einem Tag (T1), zwei Tagen (T2), drei Tagen (T3), einer Woche (W1), zwei Wochen (W2) und einem Monat (M1) gebildet. Die Korrelationskoeffizienten sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Tabelle 4.1: Korrelationskoeffizient zwischen Niederschlag und Sickerwassermengen der einzelnen Deponieabschnitte in Abhängigkeit von der berücksichtigten Niederschlagsmenge T1 (1 Tag), T2 (2 Tage), T3 (3 Tage), W1 (1 Woche), W2 (2 Woche) und M1 (1 Monat)

Niederschlag / Sickerwasserleitung	Niederschlag					
	T1	T2	T3	W1	W2	M1
LN	0,65 ^{***}	0,68 ^{***}	0,67 ^{***}	0,54 ^{**}	0,56 ^{***}	0,40 [*]
UGD	-0,21 ^{ns}	-0,17 ^{ns}	-0,20 ^{ns}	-0,20 ^{ns}	-0,29 ^{ns}	-0,42 ^{**}
LS	-0,20 ^{ns}	-0,13 ^{ns}	-0,19 ^{ns}	-0,16 ^{ns}	-0,20 ^{ns}	-0,37 [*]
LA+DG	-0,13 ^{ns}	-0,12 ^{ns}	0,02 ^{ns}	0,04 ^{ns}	-0,12 ^{ns}	-0,16 ^{ns}
DG	-0,98 ^{ns}	-0,98 ^{ns}	-0,98 ^{ns}	0,97 ^{ns}	0,92 ^{ns}	-0,39 ^{ns}
DZ	-0,27 ^{ns}	-0,31 ^{ns}	-0,25 ^{ns}	0,71 ^{ns}	0,55 ^{ns}	0,61 ^{ns}
LA	-0,33 ^{ns}	-0,33 ^{ns}	-0,33 ^{ns}	-0,07 ^{ns}	-0,25 ^{ns}	0,85 ^{ns}
GES	0,11 ^{ns}	0,08 ^{ns}	0,10 ^{ns}	0,03 ^{ns}	-0,06 ^{ns}	0,00 ^{ns}

^{ns} nicht signifikant

^{*} signifikant

^{**} sehr signifikant

^{***} höchst signifikant

Zwischen dem Niederschlag und der Sickerwassermenge von Deponieabschnitt Nord (LN) besteht eine Korrelation, wobei der Einfluss des kürzlich gefallenen Niederschlags (bis zu 3 Tage) zu sehen ist. Die Tendenz ist auch in der Abbildung 4.2 zu erkennen. Es besteht kein direkter Zusammenhang zwischen dem

Niederschlag und den anderen Sickerwasserleitungen aus den Abschnitten, auf denen eine Oberflächenabdichtung vorhanden ist. Trotz des großen Anteils des Sickerwassers aus der Leitung Nord wurde keine direkte Beeinflussung der Gesamtmenge beobachtet. Die Erhöhung der Gesamtmenge im Winter (vgl. Abb. 4.2) könnte auf die Speicherung des Wassers im Deponiekörper und auf der Oberfläche zurückzuführen sein.

Zusammenfassend lässt sich erkennen, dass die Sickerwassermengen aus den einzelnen Deponieabschnitten sich stark unterscheiden. Die größte Bedeutung hat der Deponieteil Nord, was auf die noch fehlende Oberflächenabdeckung zurückzuführen ist. Für diesen Deponieteil konnte auch ein Zusammenhang zwischen Niederschlagsmenge und Sickerwassermenge gezeigt werden. In Verbindung mit jahreszeitlichen Einflüssen und den Auswirkungen von Baumaßnahmen erklären sich so die starken Schwankungen sowohl in den absoluten Mengen als auch in den Anteilen am Gesamtsickerwasser.

4.1.2 Qualitative Sickerwassererfassung

Ziel der Sickerwasseranalytik ist in erster Linie die Lokalisierung der Quelle der Cr(VI)-Belastung und die Quantifizierung der aus den verschiedenen Deponiebereichen eingetragenen Frachten. Darüber hinaus wurden noch weitere Indikatoren untersucht, um zu prüfen, inwieweit andere Parameter mit der Cr(VI)-Konzentration korrelieren, die bei der Entwicklung eines Behandlungskonzepts gegebenenfalls hilfreich sein könnten.

4.1.2.1 Cr(VI)-Konzentrationen

In Abbildung 4.3 sind die Cr(VI)-Konzentrationen in den Wässern der verschiedenen Leitungen/Dränagen über die Untersuchungsdauer zusammengestellt. Eine Zuordnung des Ursprungs der Cr(VI)-Belastung zu Deponieteilflächen lässt sich daraus herleiten.

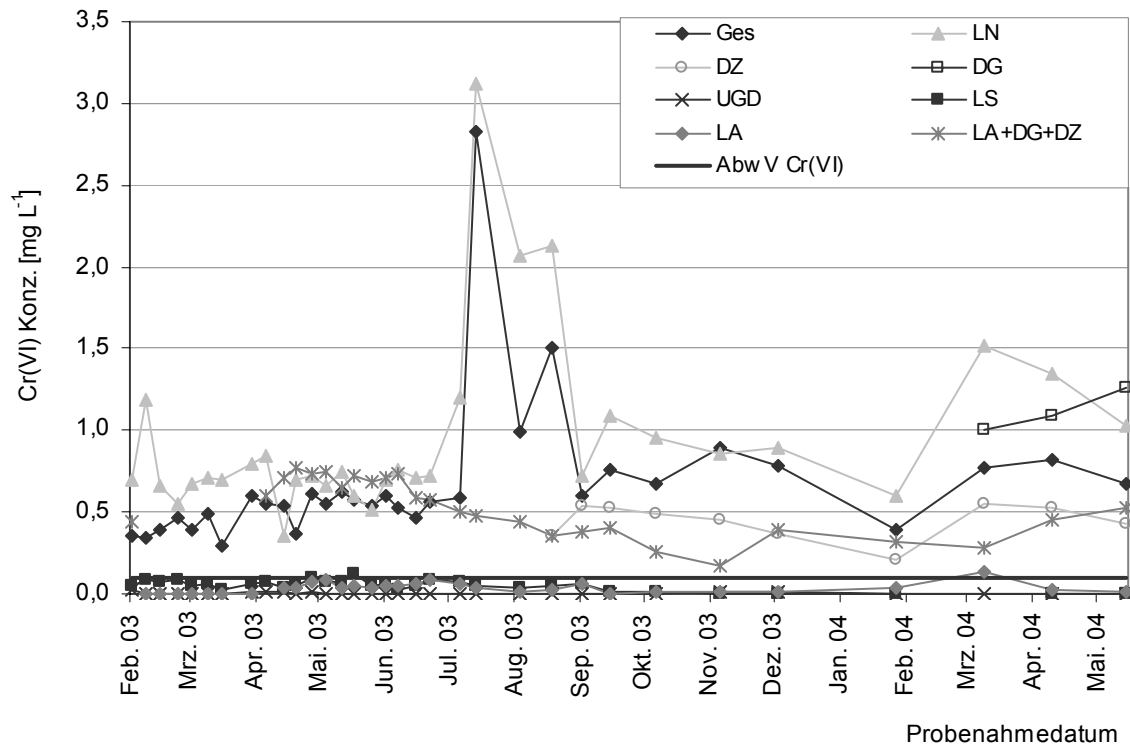


Abbildung 4.3: Verlauf der Cr(VI)-Konzentrationen im Sickerwasser der verschiedenen Leitungen/Dränagen während der Untersuchungsperiode

Ges. = Sickerwasser gesamt, LN = Deponie Neuteil, DZ = Dränage zentral, DG = Dränage Grenzbereich, UGD = Untergrunddränage, LS = Schlammdeponie, LA = Altdeponie (Grenzwert nach Anhang 51, AbwV 0,1 mg L⁻¹)

Grenzwert überschreitende Cr(VI)-Konzentrationen sind ausschließlich in den Sickerwässern des Deponie-Neuteils (LN, DZ, DG) zu finden (Abb. 4.3). Für DZ und DG ergibt sich das aus dem Verhältnis der Werte von LA zu denen der Mischprobe LA+DG+DZ. Dass die in DZ gemessenen Werte vergleichsweise niedriger liegen als in den übrigen Leitungen des Nordteils, ist auf den Verlauf der Leitung zurückzuführen, der auch Bereiche (südlicher Teil von Nord II) erfasst, auf denen während der Messperiode noch keine Abfälle abgelagert waren.

In den Sickerwässern der Altdeponie (LA), Schlammdeponie (LS) und der Untergrunddränage Nord (UGD) können dagegen keine erhöhten Konzentrationen nachgewiesen werden. Nur bei einem Messtermin überschreitet die Konzentration im Sickerwasser in LA den Grenzwert von 0,1 mg L⁻¹.

Zwischen der Cr(VI)-Konzentration im Sickerwasser der Leitung Nord (LN) und dem Gesamtsickerwasser im Werk (Ges.) besteht ein Korrelationskoeffizient von 0,82 (hier nicht weiter dargestellt). Dieses Ergebnis liefert auch der nahezu parallele

Kurvenverlauf von LN und Ges.

Das Niveau der Cr(VI)-Konzentrationen in allen Leitungen/Dränagen außer LN ist weitgehend konstant. Eine Ausnahme bilden die Konzentrationen im Sickerwasser der Leitung Nord (LN), vor allem in den Spätsommermonaten 2003, als zum Teil vierfach höhere Werte gemessen wurden. Es ist anzunehmen, dass Witterungseinflüsse (periodisch auftretende Trockenheit und Hitze im Sommer 2003) dafür ursächlich sind.

In Abbildung 4.4 sind die Cr(VI)-Konzentrationen in den einzelnen Dränagewässern aus dem Deponieabschnitt Nord I, die in die Leitung Nord (LN) zufließen, dargestellt. Die hohen Cr(VI)-Konzentrationen im Sickerwasser des Deponieteils Nord I sind in allen Teilströmen nachweisbar (Abb. 4.4). Bezogen auf die Cr(VI)-Konzentrationen kann daher keine räumliche und damit abfallspezifische Differenzierung auf dem Abschnitt Nord I vorgenommen werden.

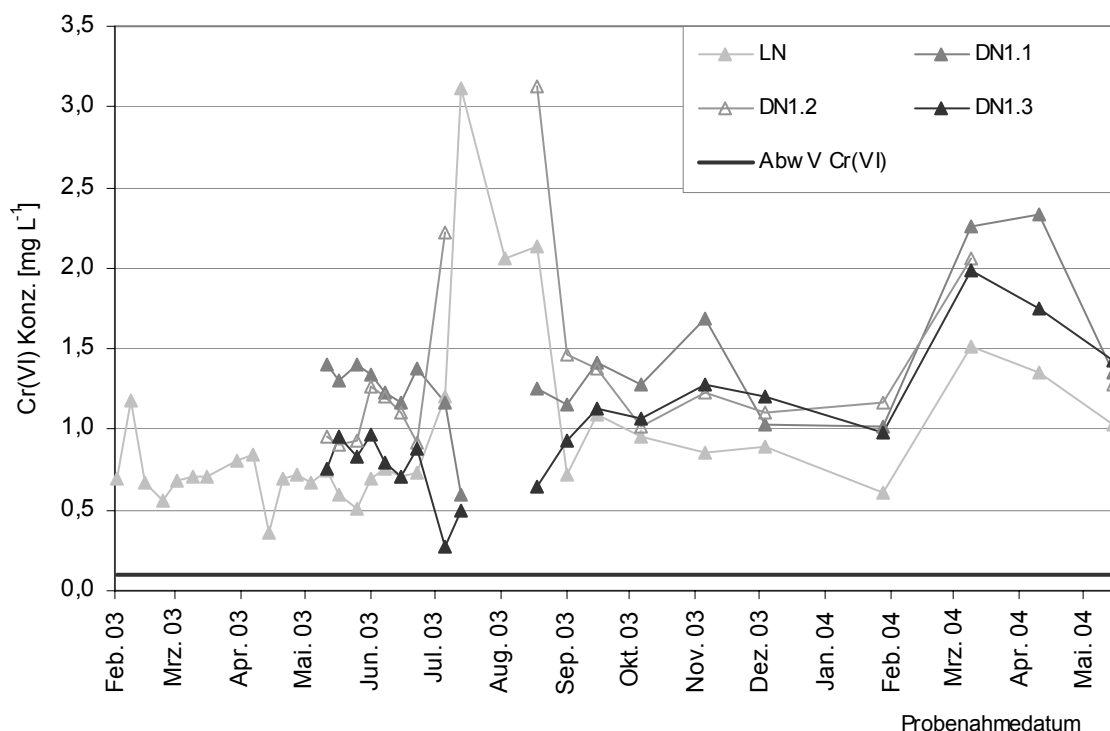


Abbildung 4.4 Verlauf der Cr(VI)-Konzentration im Sickerwasser verschiedener Teilstränge des Deponieteils Nord I während der Untersuchungsperiode

LN = Leitung Neudeponie,

DN1.1 = Dränage Nord 1.1, DN1.2 = Dränage Nord 1.2, DN1.3 = Dränage Nord 1.3
(Grenzwert nach Anhang 51, AbwV 0,1 mg L⁻¹)

Die insgesamt etwas niedrigere Cr(VI)-Belastung im Sickerwasser in LN verglichen mit den einzelnen Zuläufen aus Nord I ist auf den Einfluss von weniger belasteten Wässern aus dem jüngeren Abschnitt Nord II zurückzuführen, der sich noch in der Einbauphase befindet. Die Cr(VI)-Konzentrationen in den Dränagen der Abschnitte Nord I und Nord II sind in der Abbildung 4.5 für einen Messtermin zusammengestellt.

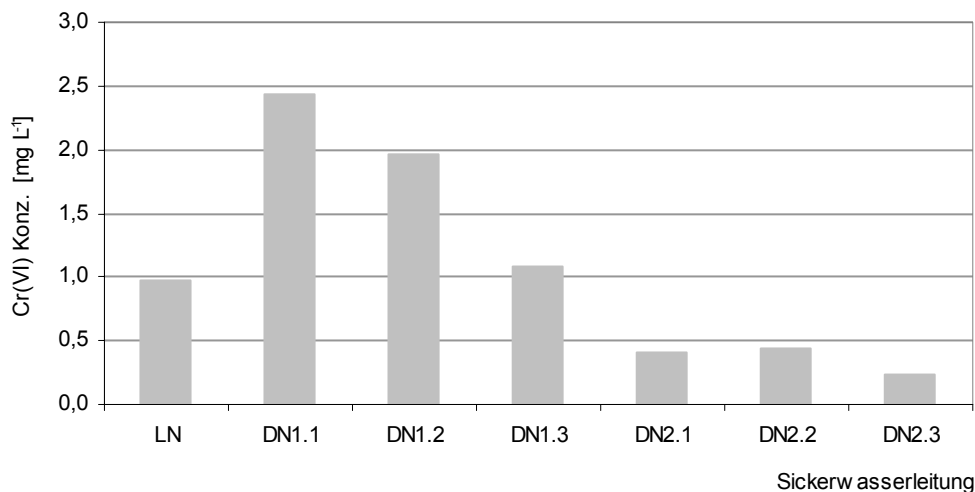


Abbildung 4.5: Cr(VI)-Konzentration im Sickerwasser der einzelnen Dränagen der Deponieteile Nord I und Nord II am Messtermin (21.03.2005)

LN = Leitung Neudeponie,

DN1.1 = Dränage Nord I.1, DN1.2 = Dränage Nord I.2, DN1.3 = Dränage Nord I.3,

DN2.1 = Dränage Nord II.1, DN2.2 = Dränage Nord II.2, DN2.3 = Dränage Nord II.3

Es ist deutlich zu erkennen (Abb. 4.5), dass die Wässer der neueren Teile der Abschnitte Nord I und II weniger belastet sind, wobei die Cr(VI)-Konzentrationen immer noch den Grenzwert von $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ überschreiten. Die Ursache dafür dürfte in veränderten Produktionsbedingungen liegen, die zu geringeren Cr(VI)-Belastungen des abgelagerten Abfalls führen (vgl. Kap. 4.2.2.1).

4.1.2.2 Cr(VI)-Frachten und pH-Werte

Die Ergebnisse der Messung der Sickerwassermengen der einzelnen Ströme der Deponie sowie deren Analytik der Cr(VI)-Konzentrationen in den Sickerwasserströmen ermöglichen die Berechnung der Cr(VI)-Fracht im Sickerwasser. Auf dem Diagramm (Abb. 4.6) sind die Tagesfrachten als Mittelwerte der Untersuchungsergebnisse dargestellt.

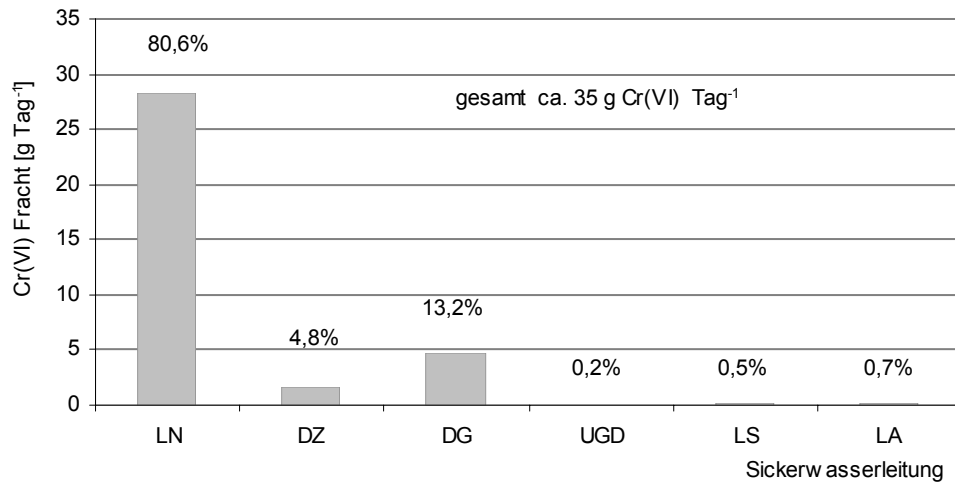


Abbildung 4.6: Mittelwerte der täglichen Cr(VI)-Fracht im Sickerwasser der verschiedenen Leitungen/Dränagen während der Untersuchungsperiode März 2003 bis Juni 2004 und deren prozentuale Anteile an der Gesamtfracht

LN = Deponie Neuteil, DZ = Dränage zentral, DG = Dränage Grenzbereich, UGD = Untergrunddränage, LS = Schlammdeponie, LA = Altdeponie

Im Ergebnis verursacht der Deponieteil Nord fast 99 % der gesamten Cr(VI)-Belastung des Sickerwassers. Wobei die Leitung LN mit 80,6 % den höchsten Beitrag zur gesamten Belastung leistet. Die Dränagen DZ und DG tragen entsprechend 13,2 und 4,8 % zur gesamten Cr(VI)-Fracht bei.

Die Wässer aus LS, LA und UGD, die 44% der Gesamtmenge ausmachen, tragen nur 1,4 % der Cr(VI)-Fracht bei.

Typische pH-Werte für Schlacke und andere Abfälle aus der Stahlindustrie liegen im alkalischen Bereich (Bialucha und Gunkel, 1997). Die im Sickerwasser gemessenen pH-Werte sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

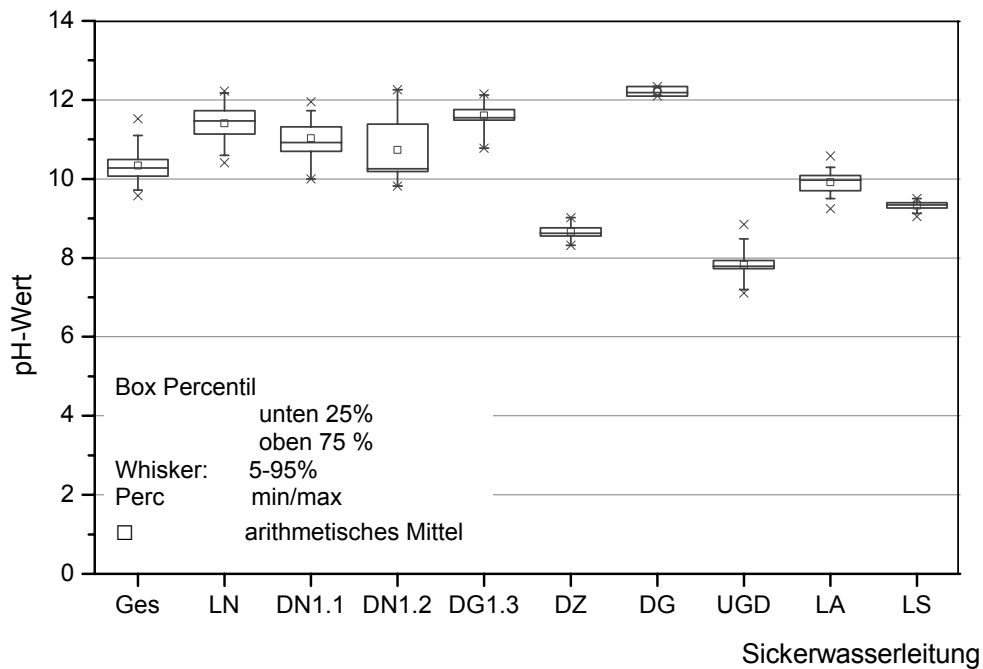


Abbildung 4.7: pH-Wert-Verteilung (Box-Plots) im Sickerwasser der einzelnen Leitungen/Drainagen während der Untersuchungsperiode
 Ges. = Sickerwasser gesamt, LN = Deponie Neuteil, DN1.1 = Dränage Nord I.1, DN1.2 = Dränage Nord I.2, DN1.3 = Dränage Nord I.3, DZ = Dränage zentral, DG = Dränage Grenzbereich, UGD = Untergrunddränage, LA = Altdeponie, LS = Schlammdeponie

Wie erwartet, ist das Sickerwasser gesamt (Ges) stark alkalisch. In den Sickerwässern aus dem Abschnitt Nord (außer DZ) liegen die pH-Werte um 11, mit geringfügigen Unterschieden zwischen den einzelnen Zuläufen. Die höchsten pH-Werte (>12) wurden in der Grenzbereichsdränage (DG) gemessen.

Der deutlich niedrigere pH-Wert von DZ ist auf den bereits erwähnten Zustrom von Sickerwässern aus dem Südbereich von Nord II zurückzuführen, in dem noch keine Abfälle abgelagert waren.

Im Sickerwasser aus der Altdeponie (LA) ist der pH-Wert zwar niedriger, bleibt jedoch deutlich alkalisch (9 - 10). Auch die Schlammdeponie weist vergleichsweise niedrigere pH-Werte auf (9 - 9,5). Die Wässer aus der Untergrunddränage Nord (UGD) haben ein neutrales bis leicht alkalisches Milieu.

Die Verteilung der pH-Werte entspricht den Beobachtungen über die Verteilung der Cr(VI)-Belastung (Abb. 4.8): Belastete Sickerwässer (mit Ausnahme von DZ) weisen ein hoch alkalisches Milieu mit Werten auf, die deutlich über denen nicht belasteter Wässer liegen.

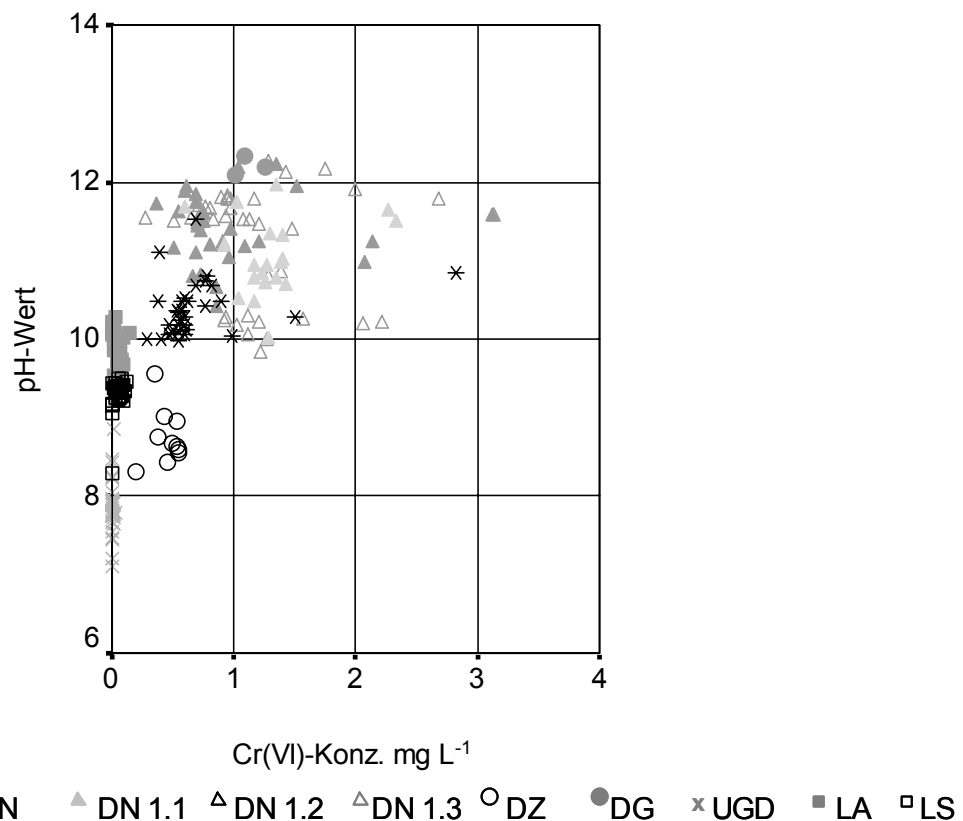


Abbildung 4.8: Zusammenhang zwischen der Cr(VI)-Konzentration und dem pH-Wert im Sickerwasser der einzelnen Deponieleitungen

Ges. = Sickerwasser gesamt, LN = Deponie Neuteil, DN1.1 = Dränage Nord I.1, DN1.2 = Dränage Nord I.2, DN1.3 = Dränage Nord I.3, DZ = Dränage zentral, DG = Dränage Grenzbereich, UGD = Untergrunddränage, LA = Altdeponie, LS = Schlammdeponie

4.1.2.3 Statistische Analysen

Die Vielzahl der Untersuchungsparameter und -ergebnisse der einzelnen Deponiesickerwasserleitungen wurden einer Faktoren- und einer Clusteranalyse unterzogen. Dazu wurden die Parameter: pH-Wert, Cr(VI), Cr_{Gesamt}, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb, F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ herangezogen. In der Clusteranalyse wurden noch zusätzlich folgende Parameter berücksichtigt: AOX, elektrische Leitfähigkeit, TOC und CN, die nicht an allen Probenahmeterminen analysiert wurden. Ziel der Auswertungen sollte es sein, die Herkunftsbereiche der einzelnen Sickerwasser- und Dränageleitungen vergleichend zu untersuchen sowie zu prüfen, ob andere untersuchte Parameter mit der Cr(VI)-Konzentration im Sickerwasser vergesellschaftet sind.

4.1.2.3.1 Faktorenanalyse

Durch die Faktorenanalyse lassen sich aus der Vielzahl der gemessenen Parameter Komponenten gruppieren. Tabelle 4.2 zeigt die Zusammensetzung der wichtigsten Komponenten 1 bis 4 mit den Ladungen der jeweiligen Parameter (vgl. auch Anhang C).

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Faktorenanalyse – Prozent der Varianz der rotierten Summe der quadrierten Ladungen und Rotierte Komponentenmatrix

Komponente 1		Komponente 2		Komponente 3		Komponente 4	
Rotierte Summe der quadrierten Ladungen							
25 % der Varianz		20 % der Varianz		15 % der Varianz		14 % der Varianz	
Rotierte Komponentenmatrix							
Parameter	Ladung	Parameter	Ladung	Parameter	Ladung	Parameter	Ladung
Cl	0,921	Hg	0,840	pH	0,886	Co	-0,779
Br	0,873	As	0,827	Cr(VI)	0,542	F ⁻	-0,850
Cd	0,789	Ni	0,767	Cu	0,826	NO ₃ ⁻	0,682
Cr	0,758	SO ₄ ²⁻	0,877				
Cr(VI)	0,695						

Die kumulierte rotierte Summe der quadrierten Faktorenladungen der vier wichtigsten Komponenten machte ca. 75% der gesamten Varianz aus. Auf Komponente 1 entfielen dabei 25, auf Komponente 2 - 20% und auf die Komponenten 3 und 4 jeweils 15% bzw. 14%. Die Werte für weitere Komponenten lagen unter 10% und sind daher vernachlässigbar.

Cr(VI) liegt dabei in der Komponente 1 und 3 vor. In der Komponente 1 ist Cr(VI) mit den Anionen Cl und Br sowie dem Cadmium und dem Chrom-Gesamtgehalt vergesellschaftet. Eine Vergesellschaftung mit dem pH-Wert und dem Cr(VI) tritt nach der Faktorenanalyse nur in der 3. Komponente auf.

Die folgenden Diagramme zeigen den Zusammenhang zwischen den durch die Regression geschätzten Faktorenwerten, die die Ausprägung der Komponenten ausdrücken.

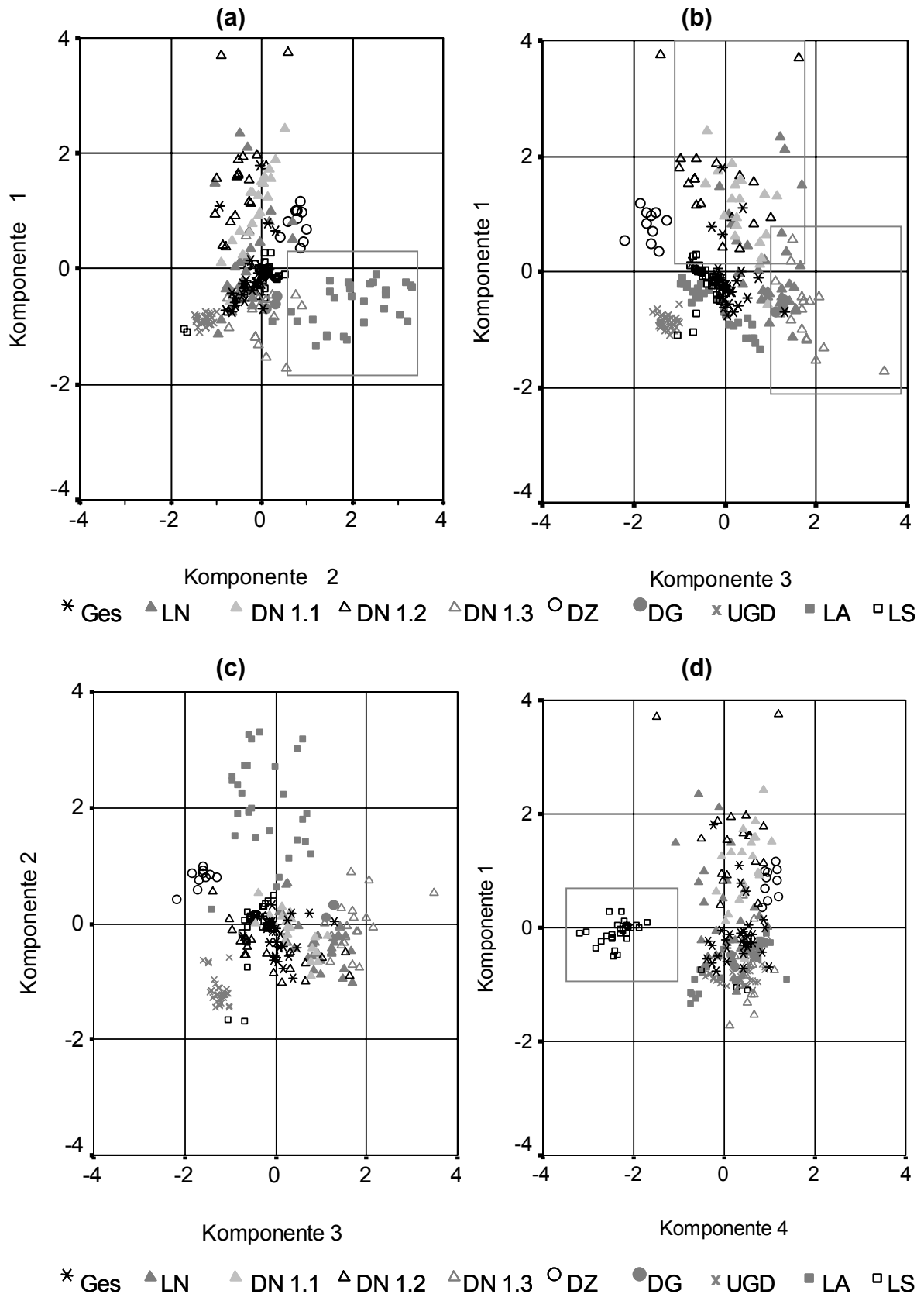


Abbildung 4.9: Faktorenwertediagramme der Komponenten 1 und 2 (a), 1 und 3 (b), 2 und 3 (c), 1 und 4 (d) und 2 und 4 (e) für die Qualität des Deponiesickerwassers
 Ges = Gesamt, LN = Deponie Neuteil, DN1.1 = Dränage Nord I.1, DN1.2 = Dränage Nord I.2, DN1.3 = Dränage Nord I.3, DZ = Dränage zentral, DG = Dränage Grenzbereich, UGD = Untergrunddränage, LA = Altdeponie, LS = Schlammdeponie (Fortsetzung siehe S.68)

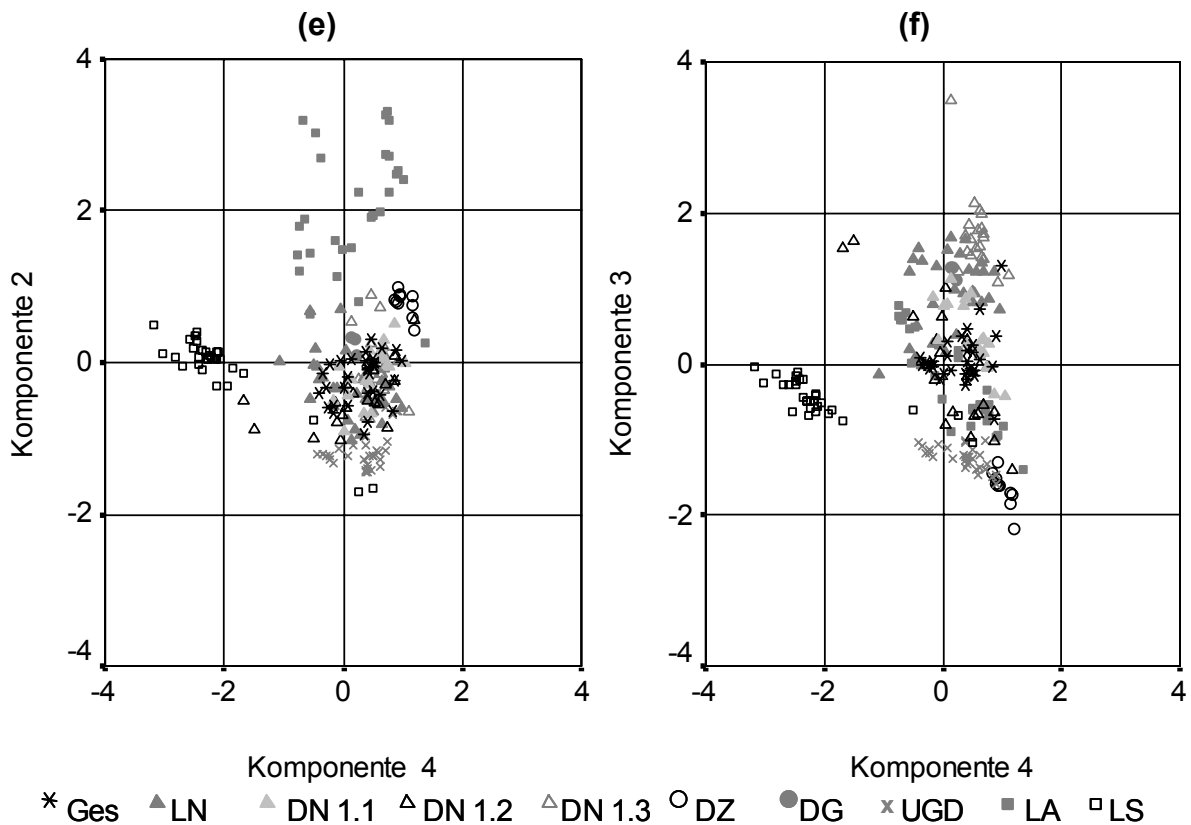


Abbildung 4.9: (Fortsetzung) Faktorenwertediagramme der Komponenten 1 und 2 (a), 1 und 3 (b), 2 und 3 (c), 1 und 4 (d) und 2 und 4 (e) für die Qualität des Deponiesickerwassers. Ges = Gesamt, LN = Deponie Neuteil, DN1.1 = Dränage Nord I.1, DN1.2 = Dränage Nord I.2, DN1.3 = Dränage Nord I.3, DZ = Dränage zentral, DG = Dränage Grenzbereich, UGD = Untergrunddränage, LA = Altdeponie, LS = Schlammdeponie

Betrachtet man die Herkunftsbereiche der Sickerwässer aus den verschiedenen Leitungen/Dränagen unter Berücksichtigung der Relevanz dieser vier Komponenten, so ergibt sich folgendes Bild:

Deponieabschnitt Nord

Bei den Sickerwässern aus dem Deponieabschnitt Nord in der **Leitung Nord (LN)** sind die Komponenten 1 und 3 überdurchschnittlich ausgeprägt (siehe Markierung in der Abb 4.9 b). In beiden Komponenten spielt Cr(VI) eine wichtige Rolle, allerdings sind jeweils andere Parameter damit zusammen gruppiert. Eine genauere Betrachtung der Teilströme zeigt entsprechend, dass für DN1.1 und DN1.2 Komponente 1 hoch, Komponente 3 dagegen nur durchschnittlich ausgeprägt ist. Für DN1.3 gilt umgekehrt, dass die Komponente 3 hoch, Komponente 1 aber nur schwach ausgeprägt ist. Das lässt trotz ähnlich hoher Cr(VI)-Belastung auf eine

unterschiedliche Zusammensetzung der Abfälle in den verschiedenen Bereichen des Deponieabschnitts Nord schließen.

Die Dränage im Grenzbereich zwischen altem und neuem Deponieteil (**DG**) zeigt in der Faktorenanalyse eine starke Ähnlichkeit mit DN1.3. Auch sie ist in erster Linie durch Komponente 3 charakterisiert. Das könnte darauf hindeuten, dass die Abfälle in den jeweiligen Herkunftsbereichen der Sickerwässer eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen.

Die Wässer der Dränage Zentral (**DZ**) zeigen nochmals eine eigene Charakteristik, insofern bei ihnen neben der deutlich ausgeprägten Komponente 1 auch Komponente 2 vergleichsweise höhere Werte aufweist. Dass Komponente 3 dagegen unterdurchschnittlich schwach ist, ist auf den niedrigen pH-Wert zurückzuführen, der seinerseits (vgl. Abb. 4.7) aus dem Zustrom von Sickerwässern aus noch ungenutzten Deponiebereichen resultiert. Diese Wässer weisen daher trotz hoher Cr(VI)-Konzentrationen eine merklich andere Zusammensetzung auf als die sonstigen Wässer im Nordteil der Deponie.

Altdeponie

Die Sickerwässer aus dem Bereich der Altdeponie (**LA**) unterscheiden sich markant von denen aus dem Nordteil der Deponie. Weder Komponente 1 noch Komponente 3 sind bei ihnen sonderlich ausgeprägt. Dafür ergeben sich für Komponente 2 sehr hohe Werte (siehe Markierung in der Abb. 4.9 a). In Verbindung mit den Beobachtungen zu den Wässern in DZ liegt die Vermutung nahe, dass Sickerwässer aus dem Bereich der Altdeponie über diese Dränage auf dem Nordteil abgeleitet werden. Eine genaue Erklärung für dieses Verhalten der Sickerwässer im Deponiekörper kann nicht gegeben werden.

Schlammdeponie

Die Sickerwässer der Schlammdeponie (**LS**) werden durch die Komponente 4 charakterisiert, die für keine anderen Sickerwässer Bedeutung hat, während andererseits für LS keine anderen Komponenten besondere Ausprägung besitzen (siehe Markierung in der Abb. 4.9 d). Bei der Interpretation der grafischen Darstellung ist zu beachten, dass die Ladung von Fluor und Kobalt als Parameter

von Komponente 4 negative Werte aufweist (vgl. auch Tab. 4.2). Die negative Ausprägung der Komponente für das Sickerwasser der Schlammdeponie weist daher auf hohe Konzentrationen an F und Co hin.

Untergrunddränage

Die Wässer der Untergrunddränage Nord (**UGD**) zeigen für die Komponenten 1 bis 3 eine unterdurchschnittliche, für Komponente 4 auch nur eine durchschnittliche Ausprägung. Dieses Ergebnis bestätigt die insgesamt gute Qualität dieser Wässer.

Sickerwasser gesamt

Die Ausprägungen der verschiedenen Komponenten im Sickerwasser gesamt (**Ges**) bewegen sich im durchschnittlichen Bereich. Die geringfügig höheren Werte für die Komponenten 1 und 3 deuten auf den mengenmäßig höheren Einfluss der Wässer aus dem Nordteil der Deponie hin.

4.1.2.3.2 Cluster-Analyse

In der Clusteranalyse wurden die insgesamt über 200 einzelnen Proben entsprechend der Ausprägung der jeweiligen Parameter zu Gruppen zusammengeordnet (Abb. 4.10). Das komplexe Dendrogramm ist im Anhang D dargestellt.

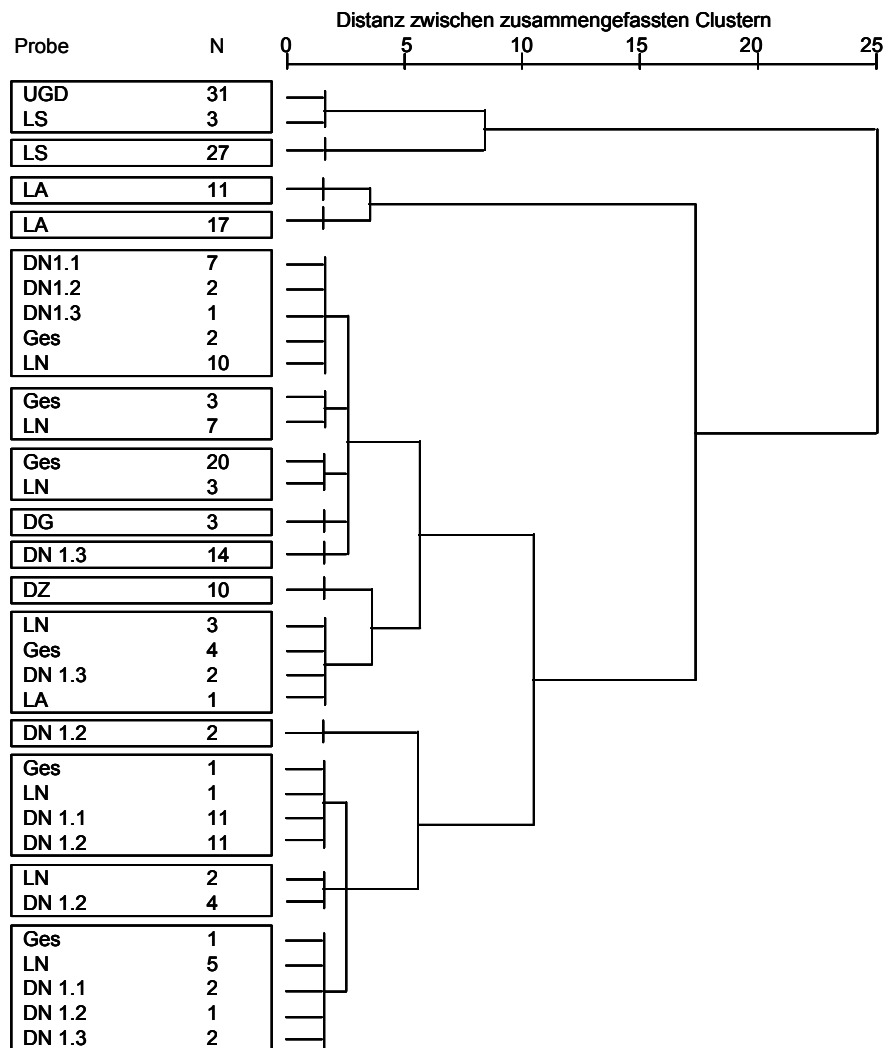


Abbildung 4.10: Ergebnisse der Clusteranalyse der Deponiesickerwasserleitungen
 Ges = Gesamt, LN = Deponie Neuteil, DN1.1 = Dränage Nord I.1, DN1.2 = Dränage Nord I.2, DN1.3 = Dränage Nord I.3, DZ = Dränage zentral, DG = Dränage Grenzbereich, UGD = Untergrunddränage, LA = Altdeponie, LS = Schlammdeponie

Die Ergebnisse der Faktorenanalyse werden durch die Cluster-Analyse bestätigt.

Zunächst ist hervorzuheben, dass die Analyse - bis auf wenige Ausreißer - die Messergebnisse aus den verschiedenen Probenahmestellen jeweils als zusammengehörige Gruppen erkennt. Darüber hinaus werden die Fälle aus der Untergrunddränage (UGD) und der Schlammdeponie (LS) klar von den anderen Sickerwasserleitungen abgegrenzt. Weiterhin fällt auf, dass das gesamte Sickerwasser (Ges) mit dem Sickerwasser aus dem Nordteil der Deponie (LN) zu einer Gruppe zusammengefasst wird und erst auf der nächsten Ebene die Proben aus der Altdeponie (LA) hinzugenommen werden. Das bestätigt den großen Einfluss der Wässer aus dem Nordteil auf die Charakteristik des gesamten Sickerwassers.

Weiterhin wird die Differenzierung zwischen DN1.1 sowie DN1.2 einerseits und DN1.3 andererseits bestätigt, die erst auf der vierten Clusterebene zusammengefasst werden.

Was sich in der Faktorenanalyse bereits abzeichnete, wird durch die Clusteranalyse noch deutlicher: Die Wässer der Schlammdeponie, der Untergrunddränage und der Altdeponie unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung markant von den Wässern aus dem Bereich des Nordteils der Deponie. Das bestätigt die bereits bei der Lokalisierung der Quelle der Cr(VI)-Belastung angenommene unterschiedliche Zusammensetzung der Abfälle im Nordteil der Deponie und die damit verbundene Beschränkung der Cr(VI)-Behandlung auf diesen Bereich bzw. die daher stammenden Sickerwässer.

4.1.3 Zusammenfassende Bewertung

Ziel der Sickerwasseranalytik war es, den Ursprung der Cr(VI)-Belastung zu lokalisieren, die Höhe der Belastung zu bestimmen und durch eine genauere Beschreibung der Deponiesickerwässer weitere behandlungsrelevante Merkmale der abgelagerten Abfälle zu erkennen.

Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Nur in ca. 56% der Sickerwässer überschreitet die Cr(VI)-Belastung den Grenzwert von $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ gemäß Anhang 51 der AbwV.
2. Alle diese Wässer haben ihren Ursprung im Nordteil der Deponie. Daraus folgt, dass eine Beschränkung der Behandlung auf den Deponieteil Nord bzw. die dorthin stammenden Sickerwässer möglich ist, was zu einer erheblichen Senkung des Aufwandes beiträgt.
3. Die Höhe der Belastung ist weitgehend konstant. Die Gesamtfracht beträgt durchschnittlich ca. 35 g d^{-1} . Bei einer Verminderung der Sickerwassermenge ist auch mit einer geringeren Gesamtfracht zu rechnen.
4. Die Sickerwassermengen korrelieren teilweise mit dem Niederschlag. Wichtiger ist jedoch der Einfluss der baulichen Ausführung (Oberflächenabdichtung) der jeweiligen Deponieabschnitte. Weiter gedacht ergibt sich daraus, dass mit der zur Zeit in Planung befindlichen Oberflächenabdichtung für den Deponieteil Nord I

eine erhebliche Verminderung der Menge an belastetem Sickerwasser zu erwarten ist.

5. Die erhöhten Cr(VI)-Werte korrelieren mit einem erhöhten pH-Wert, so dass für eine Behandlung in jedem Fall ein alkalisches Milieu zu berücksichtigen ist. Eine Vergesellschaftung anderer Parameter mit der Cr(VI)-Konzentration war nur in einzelnen Leitungen nachweisbar, jedoch nicht einheitlich für alle Teilströme.
6. Faktoren- und Clusteranalyse lassen spezifische Besonderheiten einzelner belasteter Sickerwässer erkennen, die auf Unterschiede in der Abfallzusammensetzung der jeweiligen Herkunftsbereiche schließen lassen. Für eine Cr(VI)-Behandlung im Wege der Reduktion zu Cr(III) spielen diese Unterschiede keine Rolle.
7. Als Nebenergebnis kann festgehalten werden, dass die gemessenen Parameter keinen Einfluss des Deponiekörpers auf die Untergrunddränage erkennen lassen. Für diese Wässer (ca. 32% der Gesamtmenge) könnte in einer weiteren Untersuchung geprüft werden, ob die Voraussetzungen für eine direkte Einleitung gegeben sind (AbwV Anhang 51c).

4.2 Cr(VI)-Reduktion auf der Schlackedeponie

Nachfolgend werden die Ergebnisse zur Cr(VI)-Reduktion in Sickerwasser und Schlacke einer Schlackedeponie dargestellt. Die aus Vor- und Hauptuntersuchungen erzielten Ergebnisse verfolgten jeweils das Ziel, Cr (VI) unter Praxisbedingungen wirtschaftlich und nachhaltig zu reduzieren, ohne eine Schadstoffanreicherung im Wertstoffkreislauf bzw. eine Gefährdung des Wohls der Allgemeinheit herbeizuführen (vgl. KrwAbfG, 2006).

4.2.1 Sickerwasserbehandlung

4.2.1.1 Versuche zur Cr(VI)-Reduktion

Wie im Kapitel 2.1.5.1 dargestellt, kann Chrom (VI) in alkalischem Milieu mit Eisen(II)-Salzen zu Chrom (III) reduziert und damit ausgefällt werden (Pettine, 2002; Buerge und Hug, 1997; Beukes et al., 1999; Su und Ludwig, 2005; Knoch, 1994). Das zugegebene Fe(II) wird zu Fe(III) oxidiert und fällt in Form von braunem Schlamm aus (Abb. 4.11).

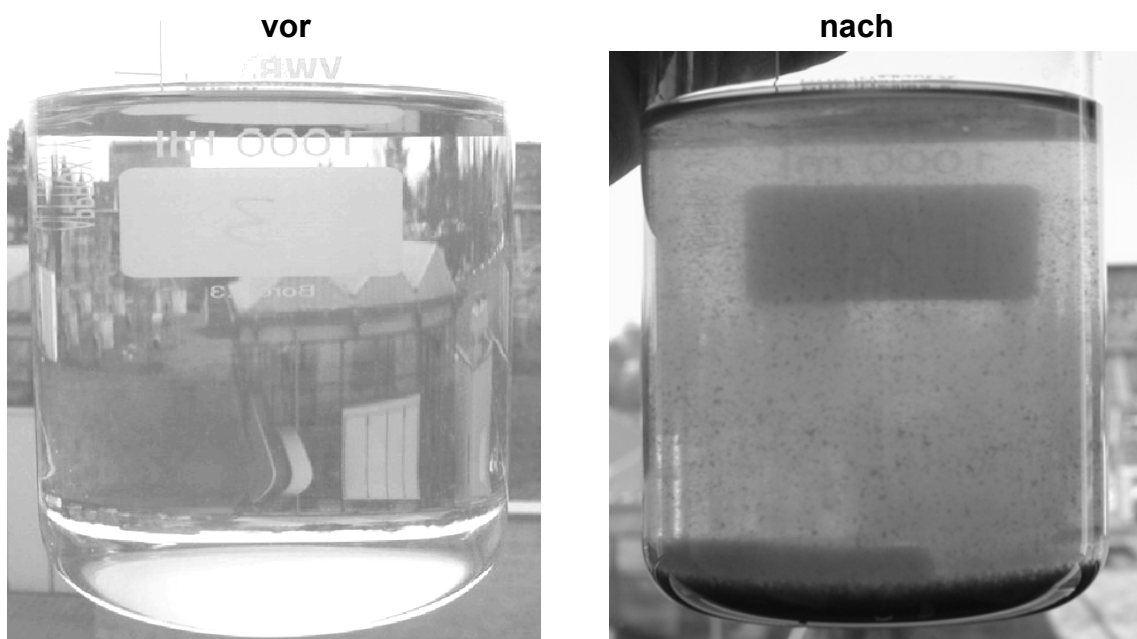


Abbildung 4.11: Niederschlagsbildung in dem mit Säurebeize behandelten Sickerwasser (Menge $3,5 \text{ ml L}^{-1}$) (Bild links: vor- und Bild rechts: nach der Behandlung).

Tabelle 4.3 zeigt Ergebnisse aus Untersuchungen zum Vergleich verschiedener Cr(VI)-Reduktionsmittel. Es sind die für eine vollständige Cr(VI)-Reduktion verbrauchten Fe(II)-Mengen dargestellt, bezogen auf eine Ausgangskonzentration von 1 mg Cr(VI) L⁻¹.

Tabelle 4.3: Vergleich der benötigten Fe(II)-Mengen (Gewichts- und Molverhältnis) für die Cr(VI)-Reduktion und des jeweiligen pH-Wert-Gradienten bei unterschiedlichen Reduktionsmitteln

Reduktionsmittel	Fe (II) mg pro 1 mg Cr(VI)	Molares Verhältnis Fe :Cr	Ausgangs-pH-Wert	Δ pH-Wert
FeSO ₄	16-27	15: 1 bis 25:1	ca. 10	-0,4
FeCl ₂	29-33	27:1 bis 31:1		-0,2
Säurebeize	ca. 38	35:1		-1,6

Alle untersuchten Reduktionsmittel führen zu einer vollständigen Cr(VI)-Reduktion. Das gilt auch für die im Stahlwerk als Abfall anfallende Säurebeize.

Die für die Cr(VI)-Reduktion erforderlichen Fe(II)-Mengen sind jedoch unterschiedlich. Das günstigste molare Verhältnis von Fe(II) zu Cr(VI) kann mit der Anwendung von FeSO₄ erreicht werden. Bei der Anwendung von FeCl₂ steigt der Eisenbedarf auf ein molares Verhältnis bis zu 30:1. Bei einer Reduktion mit FeCl₂-haltiger Säurebeize ist eine nur unwesentlich höhere Menge von Fe(II) ausreichend. Im Hinblick auf die benötigte Fe(II)-Menge können daher Säurebeize und reines FeCl₂ als gleichwertige Reduktionsmitteln gelten.

Das tatsächlich erforderliche molare Verhältnis Fe:Cr ist viel höher als das sich stöchiometrisch aus der Reaktionsgleichung ergebende Verhältnis von 3:1.

Der theoretische Fe(II)-Bedarf ist bei einer Cr(VI)-Reduktion selbst in einem Medium ohne zusätzliche Elemente/Verbindungen wegen der bevorzugten Fe(II)-Oxidation durch Sauerstoff nicht einzuhalten (Eary und Rai, 1988; He et al., 2004; Qin, et al., 2005).

Eine heterogene Matrix des Deponiesickerwassers, wie sie in den dargestellten Versuchen vorlag (vgl. Kap. 4.1.2), beeinflusst darüber hinaus die Geschwindigkeit der Cr(VI)-Reduktion. Die Zeit bis zur vollständigen Reduktion verlängert sich

mitunter um mehrere Stunden (He et al., 2004). Der Cr(VI)-Nachweis erfolgte in dem beschriebenen Experiment allerdings direkt nach der Behandlung; der Zeitraum zwischen Zugabe des Reduktionsmittels und der Analyse betrug weniger als 60 Minuten.

Darüber hinaus fällt insbesondere bei der Anwendung von Eisensulfat eine große Schwankungsbreite auf, was darauf hindeutet, dass die Reduktionseffektivität in hohem Maße von der Matrix des Cr(VI)-belasteten Mediums abhängt.

Speziell für den Einsatz der Säurebeize wurde untersucht, welchen Einfluss die Cr(VI)-Konzentration in der Ausgangslösung auf die für eine vollständige Reduktion erforderliche Menge an Reduktionsmittel hat (Abb. 4.12).

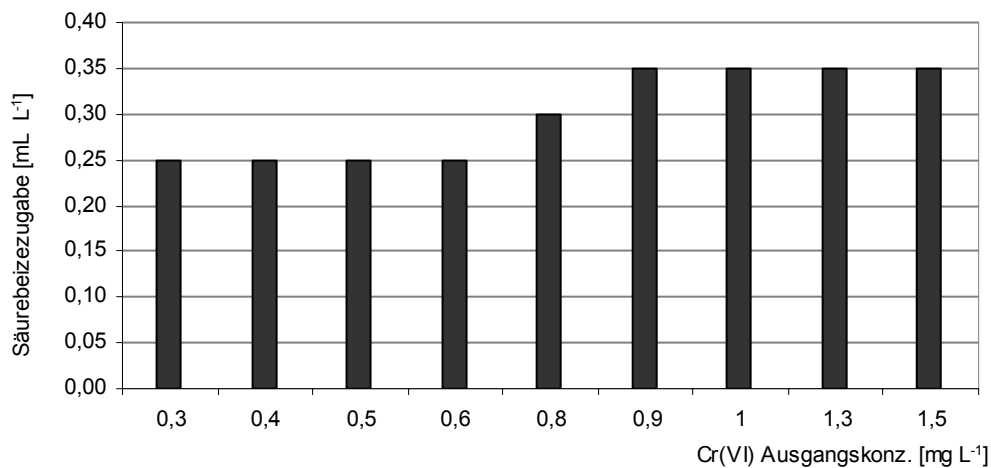


Abbildung 4.12: Säurebeizebedarf für eine vollständige Cr(VI)-Reduktion in Abhängigkeit von der Cr(VI)-Ausgangskonzentration im Sickerwasser

Wie die obige Abbildung zeigt, kann mit 0,25 bis 0,35 mL Säurebeize pro Liter Sickerwasser eine komplette Cr(VI)-Reduktion erreicht werden.

Der nicht-proportionale Anstieg im Verhältnis zwischen Cr(VI)-Konzentration und Reduktionsmittel deutet darauf hin, dass das mit der Säurebeize zugegebene Fe(II) nicht nur für die Reduktion von Cr(VI) verbraucht wird. Die Cr(VI)-Reduktion wird demnach durch die Matrix des Sickerwassers beeinflusst. Es gibt demnach einen Schwellenwert an Säurebeize, der nicht ausschließlich von der Cr(VI)-Reduktion

abhängt, sondern von der Reaktion des Fe(II) mit anderen Elementen im Sickerwasser.

Der Säurebeizebedarf, der für die Cr(VI)-Reduktion erforderlich ist, ist demgegenüber auch bei steigenden Cr(VI)-Konzentrationen vergleichsweise stabil. Innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs, der den zu erwartenden Einsatzbereich unter Praxisbedingungen abbildet, steigt der Säurebeizebedarf bei einem Anstieg der Cr(VI)-Konzentration um $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ lediglich um $0,1 \text{ mL L}^{-1}$.

Wie die Tabelle 4.3 zeigt, führt die Zugabe der Säurebeize zu einer stärkeren Senkung des pH-Wertes als bei Eisensalzlösungen.

Nach Eary und Rai (1988) kann die Reduktion mit Fe(II) im stark alkalischen Milieu (pH-Wert > 10) inhibiert werden. Da der pH-Wert der Cr(VI)-belasteten Deponiesickerwässer überwiegend über 10 liegt (vgl. Abb. 4.8), ist die Senkung des pH-Wertes wünschenswert. Es ist aber zu beachten, dass der pH-Gradient nicht zu hoch sein darf, weil nach Buerge und Hug (1997) die höchste Cr(VI)-Reduktionsrate bei einem pH-Wert über 6,5 erzielt wird.

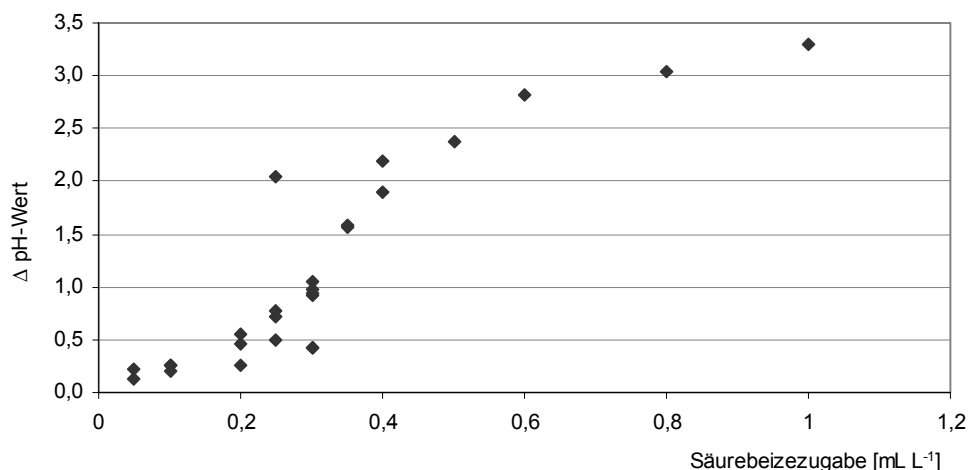


Abbildung 4.13: pH-Gradient des Sickerwassers in Abhängigkeit von der zugegebenen Säurebeizemenge

Ein vergleichbarer pH-Wert ist bei der Zugabe von 1 mL Säurebeize pro Liter Sickerwasser zu erreichen (Abb. 4.13). Die Zugabe an Säurebeize darf demnach im Hinblick auf den pH-Wert höchstens 1 mL L^{-1} betragen.

4.2.1.2 Nebenwirkung der Säurebeize

Die Säurebeize als Abfallprodukt der Edelstahlherstellung enthält zwangsläufig hohe Konzentrationen unterschiedlicher Metalle. Allerdings fällt ein großer Teil der Metalle zusammen mit dem Fe(III)-Schlamm infolge des Reduktionsprozesses sogleich wieder aus. Nach einer Filtration zeigt sich keine Verschlechterung der Qualität des Filtrats verglichen mit dem unbehandelten Sickerwasser. Auf dem Filterkuchen werden mit Fe und Cr auch andere Metalle angereichert (vgl. Abb. 4.14).

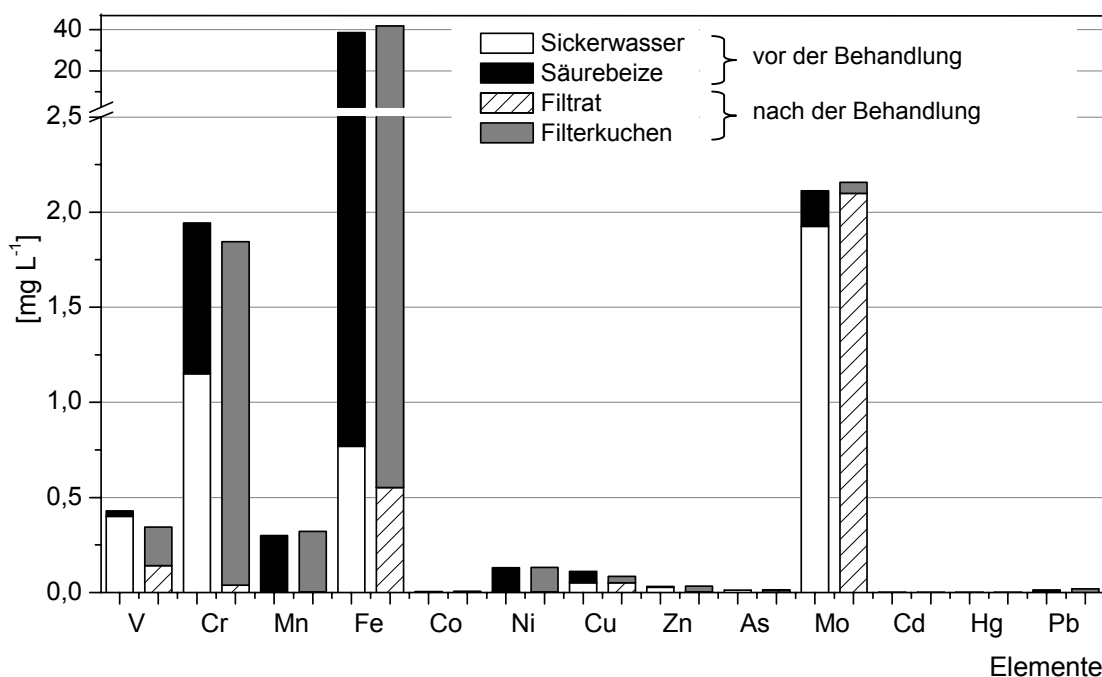


Abbildung 4.14: Konzentrationen ausgewählter Metalle in der Behandlungslösung vor und nach der Fällungsreaktion, differenziert nach ihrer Herkunft aus der Säurebeize (0,35 mL) bzw. dem Sickerwasser (1L) (linke Säulen) einerseits und ihrem Verbleib im Filterkuchen bzw. Filtrat (rechte Säulen) andererseits (geänderte Skalierung auf der Abszisse ab 2,5 mg L⁻¹)

Über 97% der Elemente Fe, Cr, Mn, Ni, und Pb werden mit dem Filterkuchen aus dem behandelten Sickerwasser entfernt. Es wird keine Anreicherung im Filtrat gegenüber dem unbehandelten Sickerwasser festgestellt. Die gemessenen Werte bei diesen und den restlichen Metallen liegen unter den gesetzlichen Grenzwerten nach AbwV Anh. 51d (vgl. Tab. B1, Anhang B).

Nach Zugabe der Säurebeize (0,35 mL) zum Sickerwasser (1L) stellt sich ein pH-Wert von 8,4 ein. Das ist im Hinblick auf das Sickerwasser eine Ansäuerung, für die

Säurebeize hingegen eine Verschiebung ins schwachalkalische Milieu, was für eine Schwermetallfällung günstig ist (Hartinger, 1976; Ruffer und Rosenwinkel, 1991). Nach Meinck et al., (1968) ist in diesem pH-Wert-Bereich mit der effektiven Ausfällung von Fe^{3+} , Al, Cr und Cu zu rechnen, während sich Zn, Ni, Fe^{2+} , Cd und Mn hinsichtlich ihrer Löslichkeit in einem Übergangsbereich befinden (Abb. 4.15). Allerdings nimmt bei einigen Schwermetall-Hydroxiden die Löslichkeit mit steigendem pH-Wert zu.

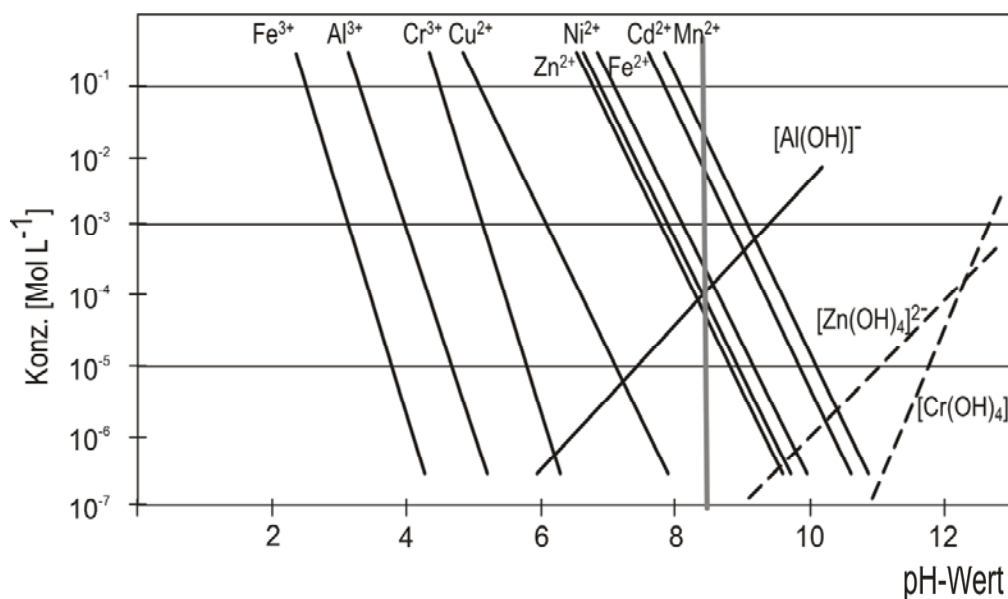


Abbildung 4.15: Löslichkeit verschiedener Metallionen in Abhängigkeit vom pH-Wert (geändert nach Meinck et al., 1968 in Pöppinghaus et al., 1994) (graue vertikale Linie = pH-Wert des behandelten Sickerwassers bei einer Säurebeizezugabe von 0,35 mL L⁻¹)

Die tatsächlich auftretenden Fällungsprozesse hängen jedoch nicht nur vom pH-Wert ab. Auch die Matrix der Metalle in der Lösung beeinflusst die Löslichkeit bzw. Ausfällung der einzelnen Elemente. Das rührt daher, dass Metallverbindungen entstehen. Hinzukommt als weiterer wichtiger Faktor die Flockenbildung bei der Ausfällung bestimmter Metalle (insbesondere Eisen) durch die es zu Adsorptionsprozessen anderer, gering fällbarer Metalle an die Oberflächen der schon ausgefällten Metalle kommt (Ruffer und Rosenwinkel, 1991; Knoch, 1994).

Demnach begünstigt die Ausfällung von Fe diejenige von Cr, während eine hohe Konzentration von Cr wiederum die Ausfällung von Ni, Cd und Zn verbessert. Die Anwesenheit von Zn hat ebenfalls eine positive Wirkung auf die Ausfällung von Ni, Cd und Al (Ruffer und Rosenwinkel, 1991; Knoch, 1994).

Aufgrund dieser Wechselwirkungen kann bei Lösungen, die mehrere Metalle enthalten, wie es bei der Behandlung von Sickerwasser mit Säurebeize der Fall ist, eine quantitative Fällung bereits bei niedrigeren pH-Wert-Bereichen erzielt werden als es aufgrund der pH-Wert-abhängigen Fällbarkeit allein zu erwarten wäre (Knoch, 1994). Das bedeutet, dass auch für diejenigen Elemente, die sich bei einem pH-Wert von 8,4 noch in einem Übergangsbereich befinden, eine weitgehende Ausfällung erreicht werden kann, wie sie sich in den dargestellten Messergebnissen zeigt.

Dabei ist aus Sicht der technischen Umsetzung zu beachten, dass die Menge des ausfallenden Schlammes sehr groß ist, was sehr rasch auch zu einer Verstopfung eines Filters führt.

Aus den Untersuchungen zur Cr(VI)-Reduktion im Deponiesickerwasser einer Schlackedeponie kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Säurebeize prinzipiell geeignet ist, das Cr(VI) zu reduzieren. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Fe(II)-haltigen Lösungen ist die Säurebeize als ein Abfallprodukt der Stahlbehandlung wirtschaftlich von Vorteil, wobei auf die pH-Wert-Absenkung besonderer Wert gelegt werden muss.

Die mit der Säurebeize in das Sickerwasser eingebrachten Metalle werden zusammen mit dem Eisenschlamm wieder ausgefällt und bei der ohnehin erforderlichen Nachbehandlung (Filtration) aus dem Sickerwasser entfernt. Die Behandlung führt daher nicht zu einer Verschlechterung der Qualität des Filtrats

4.2.2 Schlackebehandlung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Lysimeterversuche der Vor- und Hauptuntersuchungen zur Cr(VI)-Immobilisierung im Schlackekörper dargestellt. Die Untersuchungen zum Verlauf der Cr(VI)-Belastung des Perkolats, die auch der Ermittlung des optimalen Verdünnungsfaktors für die Säurebeize und der Klärung der Verwendbarkeit von belastetem Sickerwasser als Verdünnungsmittel dienen, werden dabei vorgestellt. Anschließend werden die Befunde zur Auswirkung der Behandlung auf den Schlackekörper erörtert.

4.2.2.1 Qualität der Materialien – Cr(VI)-Konzentration im S4-Eluat

Für die Lysimeterversuche zur Schlackebehandlung wurde zunächst Cr(VI)-haltige Schlacke ausgesucht. Da die Quelle der Cr(VI)-Belastung des Deponiesickerwassers - wie in Kap. 4.1.2 beschrieben - im Deponieabschnitt Nord I liegt, wurde in diesem Abschnitt an drei Stellen Schlacke ausgehoben und auf ihren Cr(VI)-Gehalt im wässrigen S4-Eluat (10:1) untersucht.

Voruntersuchungen zum Einfluss der Schütteldauer zeigen, dass bei den vorliegenden Schlacken eine Modifikation der S4-Methode notwendig ist. Abb. 4.16 zeigt den Verlauf der Cr(VI)-Konzentration über die Elutionsdauer für fünf Materialproben aus dem Deponieabschnitt Nord I, die jeweils doppelt aufgeschlossen wurden.

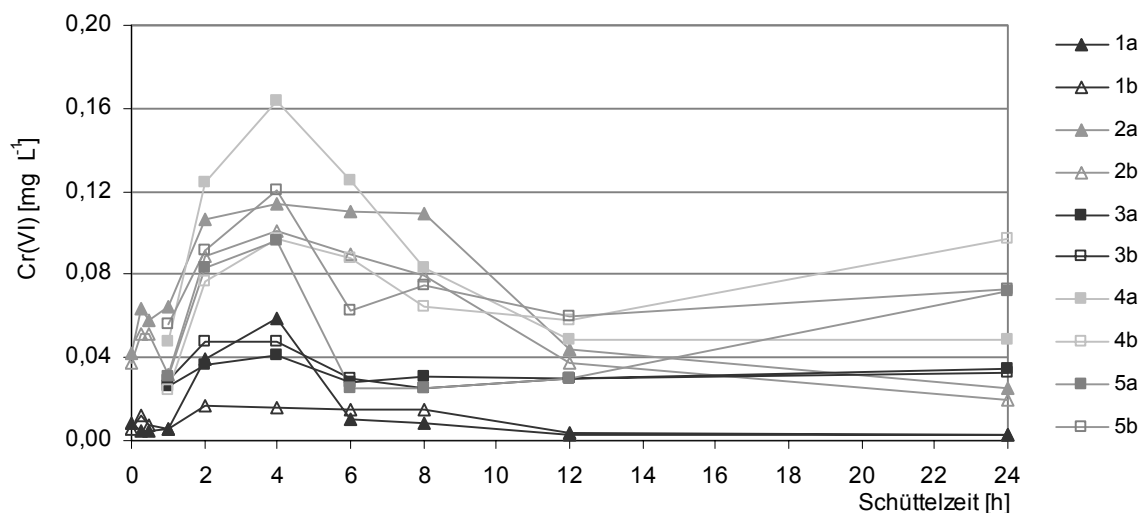


Abbildung 4.16: Verlauf der Cr(VI)-Konzentration im S4-Eluat von Schlacken in Abhängigkeit von der Schüttelzeit

Die Streuung der Werte in den unterschiedlichen Proben und auch zwischen den Doppelaufschlüssen ist eine Folge der Inhomogenität des Ausgangsmaterials und kann vernachlässigt werden. Desto auffälliger ist der in fast allen Verläufen, wenn auch in unterschiedlicher Ausprägung, zu beobachtenden Peak der Konzentration nach einer vierstündigen Elutionsdauer. Bei einer längeren Schüttelzeit nehmen die Werte teilweise drastisch ab, wobei von 12 Stunden bis 24 Stunden (Elutionsdauer nach DIN 38414 S4) nur noch geringfügige Änderungen eintreten.

Um diese Beobachtung besser zu verstehen, wurden auch pH-Wert und Eh-Wert über den Zeitverlauf der Elution beobachtet. Beide Parameter haben maßgeblichen Einfluss darauf, in welcher Oxidationsstufe Cr in einer Lösung vorliegen kann (siehe Abb. 2.1 nach Palmer und Wittbrott, 1991).

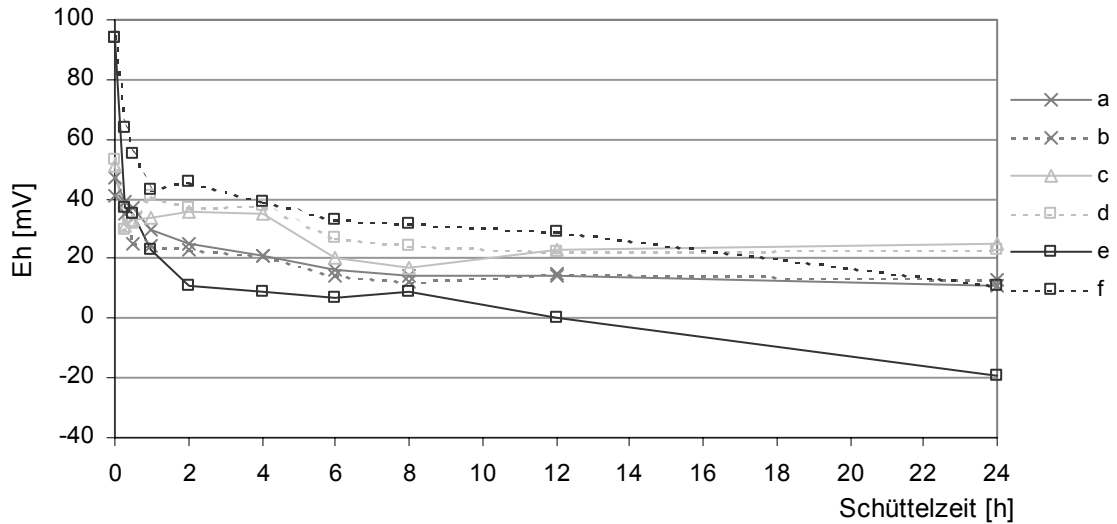


Abbildung 4.17: Verlauf der Eh-Werte im S4-Eluat von Schlacken in Abhängigkeit von der Schüttelzeit

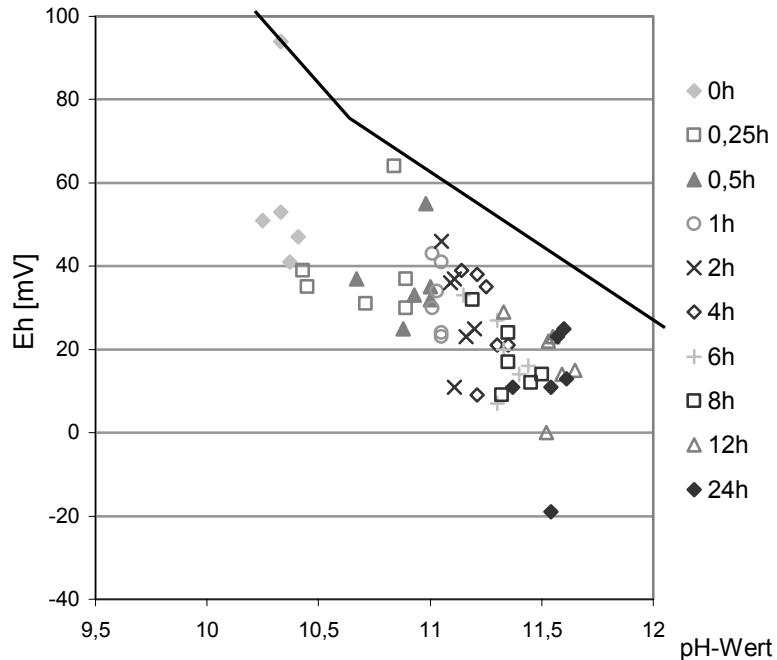


Abbildung 4.18: Eh/pH-Wert im S4-Eluat von Schlacken nach unterschiedlichen Schüttelzeiten (die Linie aus dem Eh/pH-Wert-Diagramm nach Palmer und Wittbrott (1991) - Abb. 2.1)

Wie aus Abb. 4.18 hervorgeht, liegen die Messwerte über alle Proben dicht an jener Linie, die die Bereiche trennt, in denen Cr als Chromat bzw. als Chromhydroxid vorliegt, d.h. als Cr(VI) bzw. als Cr(III). Berücksichtigt man darüber hinaus, dass Cr(III) zu einem erheblichen Teil der Lösung durch Fällung entzogen werden kann, so ist verständlich, warum die Cr(VI)-Konzentration über eine längere Elutionsdauer nicht zu-, sondern abnimmt.

Auf der Grundlage dieser Untersuchungen wurde für die Durchführung der Elutionsversuche eine Schüttelzeit von vier Stunden festgelegt, abweichend von DIN 38414 S4. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass eine Verallgemeinerung dieser Ergebnisse nicht ohne weiteres möglich ist.

Tabelle 4.4 fasst die Ergebnisse der Cr(VI)-Untersuchungen verschiedener Schlackematerialien nach dem modifizierten Verfahren zusammen. Die höchsten Cr(VI)-Konzentrationen sind in den älteren Abschnitten des Deponieteils Nord I nachweisbar (Aushub 2 und 3). Das bestätigt die Analyse der Sickerwässer aus den unterschiedlichen Dränagen dieses Abschnitts (vgl. Abb. 4.4 und 4.5). Der Aushub 1 wurde für die weiteren Lysimterversuche nicht verwendet. Auch zusätzliche Analysen von Abfällen aus dem Werk und dem Zwischenlager im Bereich Nord II zeigen keine Cr(VI)-Belastungen.

Tabelle 4.4: Cr(VI)-Konzentrationen im S4-Eluat verschiedener Schlacken

Material	Cr(VI)-Konzentration	
	Mittelwert	Streuung
	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]
Aushub 1	0,022	0,030 - 0,016
Aushub 2	0,113	0,088 - 0,163
Aushub 3	0,094	0,076 - 0,121
Abfall aus dem Werk	<BG	-
Abfall aus dem Zwischenlager	<NG	-

Für die weiteren Untersuchungen wurden daher die Schlacken aus dem Aushub 2 und 3 in einem Verhältnis von 2:1 (2 Teile Aushub 2 und 1 Teil Aushub 3) zu einem

Gemisch homogenisiert und in die Lysimeter eingebaut. Das so hergestellte Gemisch weist folgende Zusammensetzung auf (Tab. 4.5).

Tabelle 4.5: Zusammensetzung der unbehandelten Schlacke (original - Gemisch aus Aushub 2 und 3)

Parameter	Einheit	Konzentration im S4-Eluat Schlacke	Einheit	Gesamtgehalt (KöWa) Schlacke
Cr(VI) ¹⁾	µg L ⁻¹	106,6		
Cr	µg L ⁻¹	81,45	g kg ⁻¹	4,69
Cu	µg L ⁻¹	3,32	g kg ⁻¹	0,26
Pb	µg L ⁻¹	0,19	g kg ⁻¹	0,13
Cd	µg L ⁻¹	0,32	g kg ⁻¹	0,01
Ni	µg L ⁻¹	<BG	g kg ⁻¹	0,74
Zn	µg L ⁻¹	<BG	g kg ⁻¹	2,66
Hg	µg L ⁻¹	<BG	g kg ⁻¹	<BG
As	µg L ⁻¹	<BG	g kg ⁻¹	<BG
Mn	µg L ⁻¹	1,55	g kg ⁻¹	22,40
Mo	µg L ⁻¹	306,50	g kg ⁻¹	0,33
Co	µg L ⁻¹	<BG	g kg ⁻¹	0,02
pH-Wert	-	11,43		
Elektrische Leitfähigkeit	mS cm ⁻¹	0,79		

¹⁾ nach 4 Stunden Elution

4.2.2.2 Vorversuche zur Cr(VI)-Immobilisierung

Voruntersuchungen an kleinen Lysimetern sollten zeigen, wie hoch die Säurebeizekonzentration zur nachhaltigen Cr(VI)-Reduktion verdünnt sein sollte und welche Art des Verdünnungsmittels geeignet ist.

Abbildung 4.19 zeigt die Cr(VI)-Konzentration im Perkolat im zeitlichen Verlauf aus den kleinen Lysimeter nach einer Passage von 20 cm in Abhängigkeit von der Verdünnungsstufe zwischen Säurebeize und Aqua dest. (a) sowie Säurebeize und Deponiesickerwasser (b).

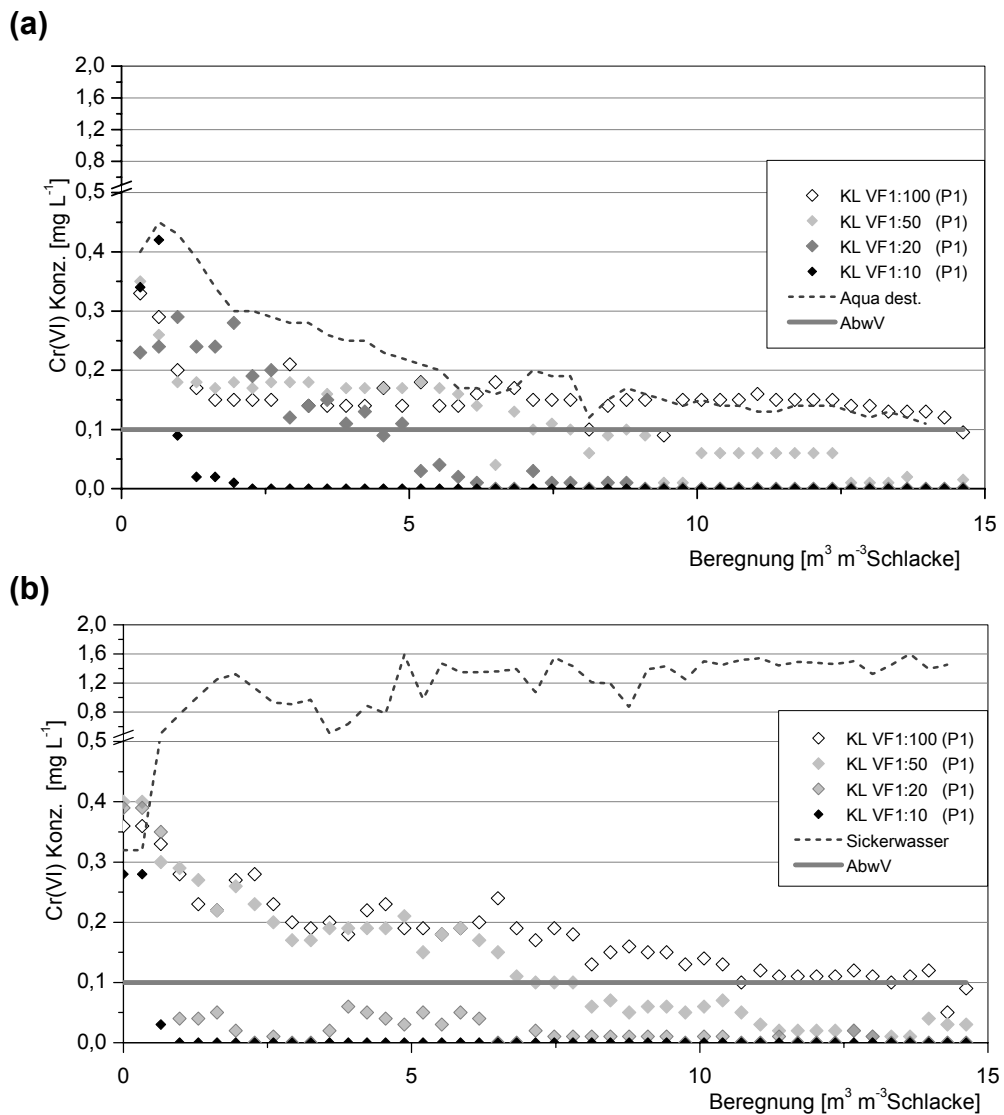


Abbildung 4.19: Cr(VI)-Konzentration im Perkolat aus den kleinen Lysimeter (KL) nach einer Passage (P1) von 20 cm in Abhängigkeit von der Verdünnungsstufe zwischen Säurebeize und Aqua dest. (a, oben) sowie Säurebeize und Deponiesickerwasser (b, unten) und der Beregnungsmenge (geänderte Skalierung auf der Abszisse ab $0,5 \text{ mg L}^{-1}$)

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Senkung der Cr(VI)-Konzentrationen unter den Grenzwert der AbwV von $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ bei allen Verdünnungsstufen und mit beiden Verdünnungsmitteln erreicht wird. Der für alle Messreihen fast gleiche Ausgangswert wird dabei durch die Cr(VI)-Belastung des ursprünglichen Porenwassers gebildet, die von der längeren Verweildauer im Schlackekörper herrührt. Die Abbildung lässt auch erkennen, dass der Rückgang erwartungsgemäß mit zunehmender Verdünnung langsamer verläuft.

Bei der Verwendung von Sickerwasser als Verdünnungsmittel zeigt sich weiterhin ein deutlicher Unterschied im Werteverlauf zwischen den Verdünnungsstufen 1:10

und 1:20 einerseits und 1:50 und 1:100 andererseits.

Der Konzentrationsverlauf bei der höchsten Verdünnungsstufe 1:100 – unabhängig vom Verdünnungsmittel – unterscheidet sich zudem nur geringfügig vom Verlauf des Cr(VI)-Gehalts im Perkolat bei der Beregnung mit reinem Aqua dest.. Das lässt den Schluss zu, dass bei dieser Verdünnungsstufe der Rückgang der Belastung nicht durch Reduktion, sondern in erster Linie durch Verdünnung erreicht wird. Beim Feldeinsatz über eine größere Schlacketiefe und mit einer – bezogen auf das Volumen des Schlackekörpers – geringeren Beregnungsmenge, ist daher nicht mit einer Wirksamkeit dieser Verdünnungsstufe zu rechnen.

Bei 1:50 findet eine langsame Reduktion statt, d.h. es wird eine große Menge an Reduktionslösung benötigt. Bei den Verdünnungsfaktoren 1:20 und 1:10 sinkt die Cr(VI)-Konzentration rapide, so dass ein eventueller Verdünnungseffekt nicht nachweisbar ist.

Bei dem Verdünnungsfaktor (VF) 1:10 erfolgt die Reduktion am schnellsten. Bereits der zweite Messwert (Abb. 4.19 b) zeigt einen Rückgang der Cr(VI)-Konzentration auf $0,03 \text{ mg L}^{-1}$. Nach der Beregnung mit 750 mL Reduktionsmittel, was $0,98 \text{ m}^3$ Säurebeizlösung pro m^3 Schlacke entspricht, ist eine vollständige Reduktion nachweisbar. Unter Berücksichtigung der Verdrängung des ursprünglichen Porenwassers ist davon auszugehen, dass die vollständige Reduktion bereits nach dem ersten Durchlauf des Reduktionsmittels erreicht worden ist.

Beim VF 1:20 wird nach sehr schneller Unterschreitung des Grenzwertes eine stabile Reduktion der Cr(VI)-Werte auf $<0,01 \text{ mg L}^{-1}$ nach einer Beregnungsmenge von ca. $6,17 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ Schlacke erreicht.

Die Untersuchungsergebnisse sind dabei unabhängig von der Wahl des Verdünnungsmittels, wie es die folgende Abbildung zeigt. In der Abb 4.20 sind die Verläufe der Cr(VI)-Konzentrationen im Perkolat der dritten Passage, d.h. nach 60 cm, bei Anwendung von Aqua dest. oder Cr(VI)-belastetem Sickerwasser zur Säurebeizeverdünnung (VF 1:10) dargestellt.

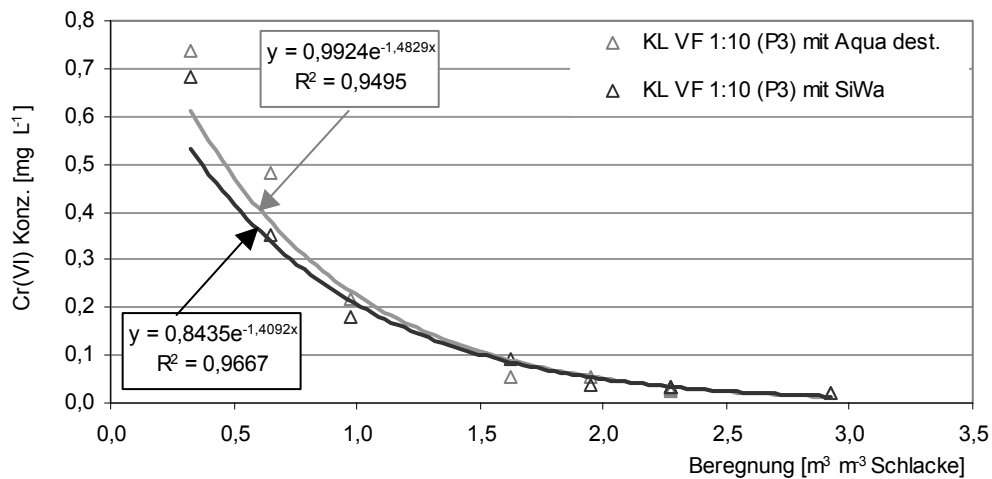


Abbildung 4.20: Vergleich der Cr(VI)-Reduktion in den kleinen Lysimeter (KL) bei Anwendung von Aqua dest. bzw. Sickerwasser (SiWa) als Verdünnungsmittel (dritte Passage (P3) = 40 – 60 cm; Verdünnungsfaktor (VF) - 1:10)

Die hinzugefügten Trendlinien (Bestimmtheitsgrad R^2 in beiden Fällen $>0,9$) zeigen den exponentiellen Verlauf der Abnahme zu Beginn der Behandlung auf Werte nahe null. Es lässt sich erkennen, dass die Reduktion einen fast gleichen Verlauf bei beiden Verdünnungsmitteln aufweist.

Die Versuche zeigen, dass eine Anwendung des Cr(VI)-belasteten Deponiesickerwassers als Verdünnungsmittel möglich ist. Es gibt keine bedeutsamen Unterschiede zwischen dem Verlauf der Reduktion mit Aqua dest. und Sickerwasser als Verdünnungsmittel.

Der Verlauf der Cr(VI)-Konzentration im Perkolat der Kontrollsäule, die nur mit Sickerwasser beregnet wurde, spiegelt nach der Verdrängung des ursprünglichen Porenwassers im Wesentlichen den Wertebereich des Deponiesickerwassers vor der Durchsickerung der Versuchssäule wider. Der Anteil zusätzlicher Anreicherung ist, wie auch der Vergleich mit der Aqua dest. Kontrollsäule zeigt, gering.

Das Deponiesickerwasser ist demnach trotz der ursprünglich hohen Cr(VI)-Konzentration als Verdünnungsmittel geeignet, was auf die starke Reduktionswirkung der Säurebeize in der Lösung zurückzuführen ist. Wie die Versuche zur Sickerwasserbehandlung im vorangegangenen Kapitel gezeigt haben,

genügen 0,35 mL Säurebeize pro 1 Liter Sickerwasser zur vollständigen Reduktion der vorhandenen Cr(VI)-Belastung. Selbst bei einem Mischungsverhältnis von 1:100 entspricht das nur 3,5% der zugesetzten Säurebeize, bei einem VF 1:10 sind das lediglich 0,35%.

Dabei kommt es nicht zur Schlamm Bildung, wenn bei der Herstellung der Lösung darauf geachtet wird, dass durch Säureüberschuss der pH-Wert nicht in das alkalische Milieu reicht.

4.2.2.3 Hauptversuche zur Cr(VI)-Reduktion

Auf Basis der Voruntersuchungen wurde in den Hauptversuchen zur Cr(VI)-Behandlung das in die großen Lysimeter eingebaute Schlackegemisch mit der Säurebeizelösung aus Säurebeize und Deponiesickerwasser in Verdünnungen mit VF 1:10 und VF 1:20 behandelt. Dabei standen jeweils zwei Lysimeter pro VF zur Verfügung, die nicht als Wiederholung sondern, wie im Kapitel Material und Methoden beschrieben, in Reihe behandelt wurden.

Durch die zwei Passagen (2x100cm) kann der Behandlungsweg in der Tiefe verlängert werden, was die deponienahen Verhältnisse besser widerspiegelt. Die tägliche Beregnungsrate, bezogen auf das Schlackevolumen, wurde gegenüber den Vorversuchen um den Faktor 10 reduziert.

Wie in der Abb. 4.21 dargestellt, wird die Reduktion des Cr(VI) bei beiden Verdünnungsfaktoren erreicht. Die Unterschreitung des Grenzwertes sowie eine weitere Reduktion wird erwartungsgemäß bei dem VF 1:10 schneller als beim VF1:20 erreicht.

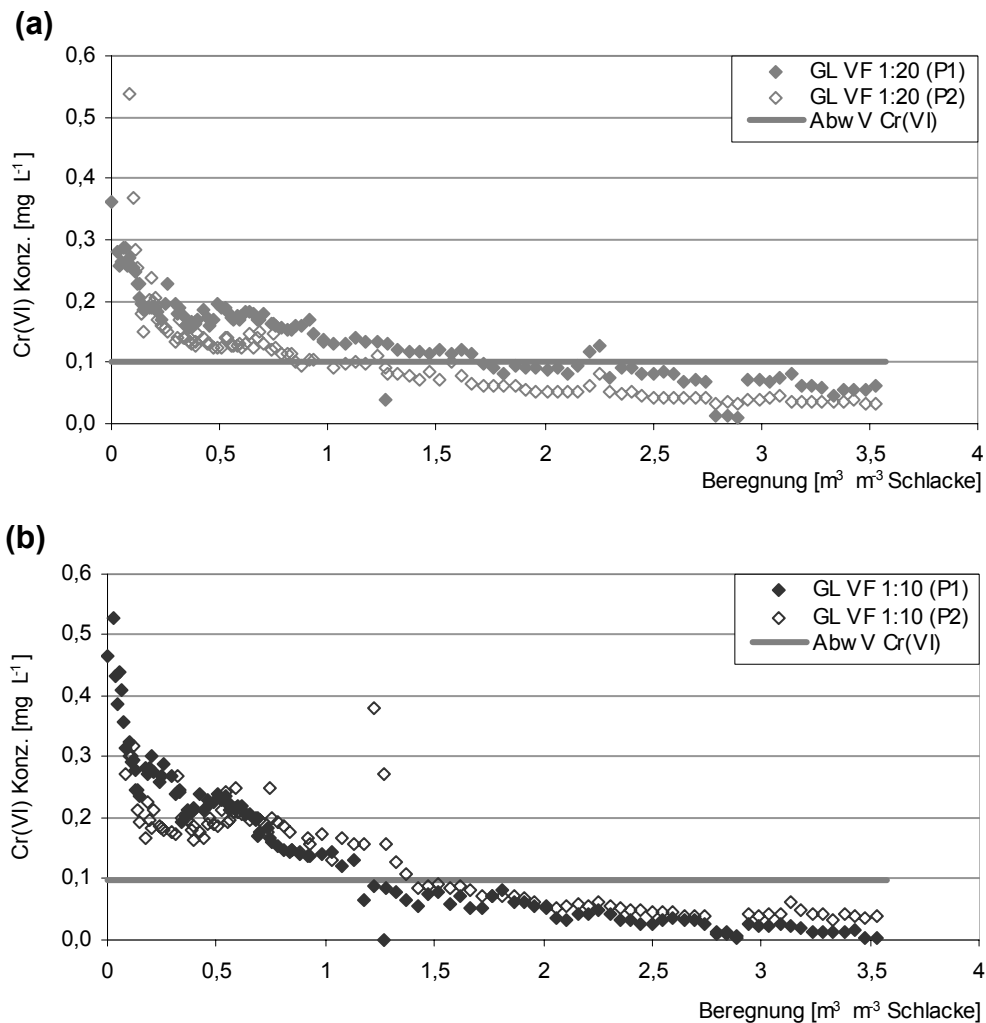


Abbildung 4.21: Cr(VI)-Konzentration im Perkolat der großen Schlacke-Lysimeter nach der ersten (P1) und zweiten Passage (P2) in Abhängigkeit von der Beregnungsmenge mit Säurebeizelösung in Verdünnungsstufen VF 1:20 (a, oben) und VF 1:10 (b, unten)

In den großen Lysimeterversuchen zeigt sich von Beginn der Versuche an ein kontinuierlicher Rückgang der Cr(VI)-Konzentration. Dabei lässt sich ein anfänglicher schneller Rückgang der Cr(VI)-Konzentration von 0,3 mg L⁻¹ bzw. 0,52 mg L⁻¹ auf einen Wertebereich um ca. 0,2 mg L⁻¹ von einem sich anschließenden langsameren Absinken der Werte abgrenzen. Die ersten Konzentrationen spiegeln dabei die ursprünglichen Cr(VI)-Konzentrationen des Porenwassers der Schlacke wider.

Im Vergleich dazu wurde bei den Vorversuchen erwartungsgemäß ein rascheres Absinken der Cr(VI)-Konzentrationen bei den gleichen Verdünnungsstufen in der Startphase beobachtet, was in erster Linie auf die höheren Beregnungsraten zurückgeführt werden muss (vgl. Anhang E, Abb. E1).

Die langsame, kontinuierliche Abnahme der Cr(VI)-Konzentration zeigt, dass sich in der ersten Behandlungsphase die Reduktionslösung noch stark mit dem Porenwasser mischt und in dieser Zeit die Konzentrationen noch weitgehend vom Porenwasser der Schlacke geprägt sind. Die zweite Phase zeigt die Interaktion der Säurebeizlösung mit dem Material des Schlackekörpers selbst, dessen Cr(VI)-Gehalt durch den Angriff des Reduktionsmittels zunehmend abgebaut wird. Dieser zweite Prozess verläuft langsamer, schafft dabei aber die Voraussetzung für die Nachhaltigkeit der Behandlung.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis der großen Lysimeterversuche besteht darin, dass bei der zehnfach niedrigeren Beregnungsrate der Grenzwert für die Cr(VI)-Konzentration im Perkolat in den tieferen Schichten früher unterschritten wurde als bei den Vorversuchen. Das zeigt, dass insbesondere in der zweiten Behandlungsphase (Interaktion von Reduktionsmittel und Schlackematerial) eine niedrigere Durchflussgeschwindigkeit bzw. eine längere Verweildauer der Säurebeizlösung im Schlackekörper von Vorteil ist.

Die Kurvenverläufe der zweiten Passage zeigen aber auch, dass das Reduktionspotenzial der verwendeten Säurebeizlösungen in beiden Verdünnungsstufen nach der ersten Passage nicht verbraucht ist, sondern auch in größerer Tiefe noch wirksam ist und Cr(VI) reduziert.

Daraus lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Die Säurebeizlösungen in den Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 wirken effektiv als Reduktionsmittel. Die Cr(VI)-Konzentrationen werden deutlich unter den Grenzwert der AbwV gesenkt.
- Dieses Ergebnis wird mit 1,23 m³ Säurebeizlösung pro m³ Schlacke (1. Säule) bzw. 1,47 m³ Säurebeizlösung pro m³ Schlacke (2. Säule) bei einer Verdünnung von VF 1:10 erreicht.
- Die reduzierende Wirkung der Säurebeizlösung ist nicht auf den Oberflächenbereich beschränkt, sondern erstreckt sich über die gesamte Versuchstiefe von 2 m.

4.2.2.4 Nachhaltigkeit der Cr(VI)-Reduktion und Auswirkungen auf die Schlacke

Im Anschluss an die Behandlung der Schlacke mit der Säurebeize und dem Deponiesickerwasser wurden die Lysimeter mit destilliertem Wasser mit gleichen Raten über eine mehrmonatige Periode beregnet, um zu prüfen, inwieweit die Cr(VI)-Reduktion nachhaltig wirksam ist.

Die folgenden Abbildungen 4.22 a und b zeigen, dass das Ziel einer nachhaltigen Cr(VI)-Reduktion mit der Schlackebehandlung bei den gewählten Verdünnungsstufen erreicht wurde. Es zeigt sich sogar, dass die Cr(VI)-Konzentrationen bei der späteren Beregnung mit Aqua dest. in der Tendenz noch weiter zurückgehen.

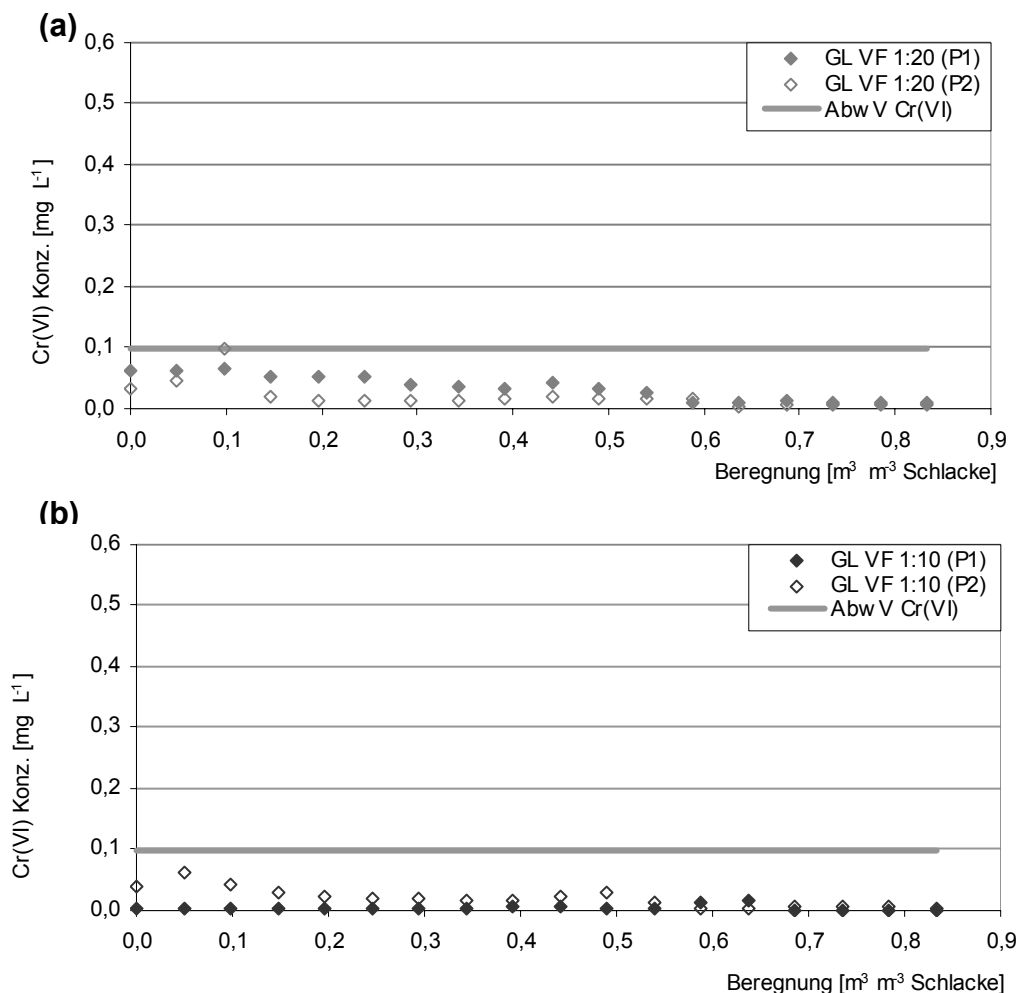


Abbildung 4.22: Cr(VI)-Konzentration im Perkolat der großen Schlacke-Lysimeter nach der ersten (P1) und zweiten Passage (P2) bei der anschließenden Beregnung mit Aqua dest. nach der Behandlung mit Säurebeizelösung in den Verdünnungsstufen VF 1:20 (oben) und VF 1:10 (unten)

Geelhoed et al. (2003) konnten in ihren Untersuchungen beobachten, dass höhere Cr(VI)-Konzentrationen bei der Perkolation mit Reduktionsmitteln (FeCl_2 , FeSO_4) auftraten als bei der Kontrollprobe (NaCl). Inwieweit dieses Phänomen auch auf die eigenen Untersuchungen übertragen werden kann, kann aufgrund der Methodik nicht abschließend beantwortet werden.

Die gesamte Aqua dest.-Menge - bezogen auf die Beregnungsfläche - entspricht einem standortbezogenen halbjährlichen Niederschlag gemittelt aus den letzten Jahren. Damit werden auch die Ergebnisse der Vorversuche bestätigt (vgl. Anhang E, Abb. E1), bei denen es auch bei Beregnungsmengen, die der dreijährigen Niederschlagsmenge entsprechen, zu keiner Cr(VI)-Auswaschung kommt. Der Schlackekörper gibt auch in der zweiten und dritten Passage nur noch sehr geringfügige Mengen an Cr(VI) ab.

Kriterium für die Nachhaltigkeit der Cr(VI)-Reduktion ist eine nachweislich niedrigere Cr(VI)-Konzentration im Eluat der behandelten Schlacke verglichen mit der Schlacke im unbehandelten Zustand. Abbildung 4.23 zeigt die Cr(VI)-Konzentrationen der nach modifiziertem S4-Elutionsverfahren behandelten Schlacke nach Beendigung der Versuche und schichtweisem Ausbau.

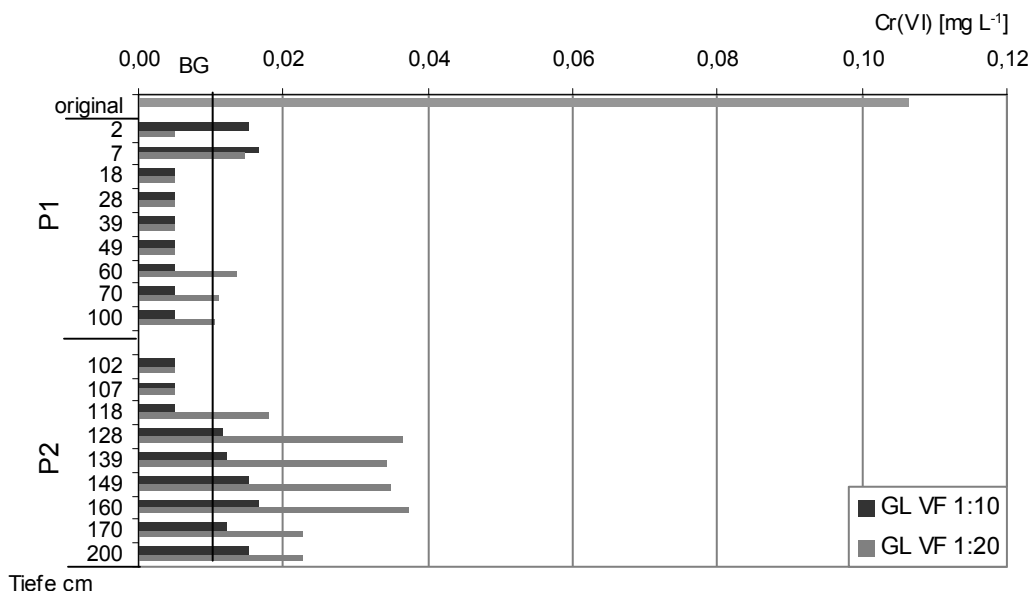


Abbildung 4.23: Verteilung der Cr(VI)-Konzentration in der Schlacke aus den großen Lysimetern (GL) nach Elution mit modifiziertem S4-Verfahren über die Tiefe bei den Verdünnungsfaktoren VF1:10 und 1:20 (0-100 cm Tiefe entspricht 1. Passage, 100-200 cm entspricht der 2. Passage) nach dem Ausbau (schwarze, vertikale Linie BG = Bestimmungsgrenze)

Der Anschaulichkeit halber sind dabei die Tiefenangaben auf der Abszisse aufgetragen worden mit der Nulllinie auf der Oberfläche des ersten Lysimeters und den Schichttiefen nach unten zunehmend.

Der erste Balken zeigt die Cr(VI)-Konzentration einer Probe unbehandelter Schlacke („original“). Die übrigen Balken stellen die Cr(VI)-Konzentrationen nach Elution der behandelten Schlacke dar. Dabei sind die Ergebnisse aus den Versuchsreihen mit VF 1:10 und VF 1:20 parallel aufgetragen. Die Bestimmungsgrenze (BG) von $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ist durch eine Linie gekennzeichnet. Niedrigere Messwerte sind mit der Hälfte des Wertes der BG ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$) eingetragen.

Im Vergleich zur Konzentration der unbehandelten Schlacke (Original) liegen alle anderen Messwerte deutlich niedriger. Dabei ist die Cr(VI)-Reduktion erwartungsgemäß in der 1. Passage, d.h. in der Tiefe 0-100 cm, stärker als in der zweiten (100-200 cm Tiefe). Auch der Unterschied in den beiden Verdünnungsstufen spiegelt sich in den Cr(VI)-Konzentrationen der Eluate wider.

Die Werte liegen bei VF 1:10 in einem Bereich zwischen **<9,4% (BG) und 15%** der Ursprungskonzentration. Das zeigt, dass durch die Behandlung tatsächlich nicht nur die Qualität des Perkolats verbessert wird, sondern das Gefährdungspotential des Schlackekörpers im Hinblick auf Cr(VI) selbst auf einen Bruchteil vermindert werden kann, was die Nachhaltigkeit der Behandlung sichert. Mit dem VF 1:20 werden immerhin noch Werte im Bereich zwischen **<9,4%(BG) und 35%** erreicht.

Bei den Vorversuchen liegen alle Cr(VI)-Konzentrationen sowohl bei VF 1:10 als auch bei VF 1:20 unterhalb der Bestimmungsgrenze oder sind nicht nachweisbar, was in erster Linie auf die höhere Berechnungsmenge pro m^3 Schlacke zurückzuführen ist (vgl. Anhang E, Abb. E2).

Eine nähere Betrachtung des Werteverlaufs bei den großen Lysimetern über die Tiefenachse (Abszisse) zeigt im mittleren bis unteren Bereich von 128 cm bis 200 cm eine leichte Zunahme der Cr(VI)-Konzentration. Dieses Ergebnis entspricht nicht unmittelbar den Erwartungen, da aufgrund der vorgestellten Ergebnisse davon auszugehen ist, dass sich die Wirksamkeit des Reduktionsmittels über die Tiefe nur unwesentlich vermindert. Bei VF 1:20 nimmt die Konzentration in der 1. Passage bei

60 cm (erste Säule) und der zweiten bei ab 118 cm (zweite Säule) zu. Dabei fällt auf, dass im Vergleich zur 1. Säule die Cr(VI)-Konzentrationen in den obersten Schichten der zweiten Säule wieder geringer ausfallen.

Angesichts der insgesamt geringeren Wirksamkeit der Lösung mit VF 1:20 ist davon auszugehen, dass die beobachteten Konzentrationsverläufe von einer unvermeidbaren Inhomogenität des Eingangsmaterials herrühren, die durch die Behandlung nicht ausgeglichen wird (vgl. Kap. 4.2.2.1).

Im Vergleich zur reinen Sickerwasserbehandlung ist die Cr(VI)-Reduktion in der Schlacke zwangsläufig behindert. Sie hängt vom Zugang des Reduktionsmittels zum Cr(VI), das sich im Porenraum der Schlacke befindet, ab.

Bei der Sickerwasserbehandlung ist dagegen der Kontakt von Fe(II) mit Cr(VI) in der Lösung viel einfacher. Bei ausreichender Verfügbarkeit des Reduktionsmittels kann der gesamte Cr(VI)-Gehalt in kürzester Zeit reduziert werden. Auch die Mengen des benötigten Eisens sind deutlich geringer als bei der Schlackebehandlung.

Müller und Weigand (2003) und Gemeinhardt et al. (2004) beschreiben einen ähnlichen Versuch zur Behandlung Cr(VI) kontaminierter Böden (Holzimprägnierungsaltlasten). Dabei wurde FeSO₄ in pulveriger Form mit dem Bodenmaterial vermischt und anschließend mit nicht-deionisiertem Wasser beregnet. Bei einer Dosierung von 18,4 g Fe(II) pro kg Bodenmaterial wurde 100% Cr(VI)-Reduktion erreicht. Die Konzentrationen im Perkolat des unbehandelten Bodens waren jedoch um Faktor >2 geringer als in den hier beschriebenen Experimenten. Zudem stand neben der Cr(VI)-Reduktion auch die Beseitigung einer As-Belastung im Fokus der Experimente. Eine Optimierung der eingesetzten Eisensulfatmengen für die Cr(VI)-Behandlung wurde daher nicht vorgenommen.

Wie erwartet, ist der Fe(II)-Verbrauch bei der Perkolation mit Reduktionslösung höher als bei Untermischung der Säurebeize in Schlacke. Die Perkolation der Reduktionslösung vermindert in Folge des längeren Weges die Verfügbarkeit von Fe(II) in den tieferen Schichten. Um einen Rückgang der Cr(VI)-Konzentration im

Perkolat unter den gesetzlichen Grenzwert zu erreichen, wurden in der großen Lysimeter-Anlage (1. Säule VF 1:10) ca. 7,3 g Fe(II) pro kg Schlacke benötigt. In den kleinen Lysimetern konnte dieser Effekt schon nach Zugabe von 3,8 g Fe(II) pro 1 kg Schlacke erzielt werden. Fließstrecken spielen daher eine große Rolle. Dennoch ist es bemerkenswert, dass sich der Fe(II)-Bedarf in einer ähnlichen Größenordnung bewegt wie bei der o.g. Bodenbehandlung. Die Effektivität der Behandlung, die in der Durchmischung beobachtet wurde, ist also auch bei der Perkolation gegeben.

Eine Umsetzung der bei Gemeinhardt et al. (2004) und Müller und Weigand (2004) angewendeten Methode der Vermischung von Eisensulfat mit Bodenmaterial und anschließender Beregnung ist im Feldmaßstab auf einer Schlackedeponie, die eine Mächtigkeit von bis zu 20 m besitzt und eine Fläche von mehreren Hektar bedeckt, technisch nicht möglich.

In einer Studie von Geelhoed et al. (2003) wurden Rückstände der Chrom-Erz-Aufbereitung mit Lösungen von FeSO_4 und FeCl_2 behandelt. Die Lösungen wurden dabei von unten in die Materialsäulen eingebracht. Die Perkolatproben wurden anschließend an der Oberfläche genommen. Die Ausgangskonzentration von Cr(VI) im Perkolat nach Einbringung von NaCl-Lösung lagen bei ca. 30 mg L^{-1} , also wesentlich höher als bei dem hier untersuchten Schlackematerial. Die Ergebnisse zeigen sowohl für das Perkolat eine bleibende, teilweise sogar zunehmende Cr(VI)-Belastung, als auch für das behandelte Material eine Begrenzung der Wirksamkeit der Reduktion auf eine sehr schmale Schicht. Zurückgeführt werden diese Befunde von Geelhoed et al. (2003) auf die stark alkalischen Verhältnisse in der Materialsäule. Sie kommen zu der Auffassung, dass eine Cr(VI)-Reduktion nur bei pH-Werten $<8,0$ für FeCl_2 bzw. $<8,25$ für FeSO_4 möglich ist. Solche Verhältnisse lagen in den zitierten Versuchen nur in der untersten Schicht vor (Aufbringung der Behandlungslösung von unten). In den darüber liegenden Schichten bewirkte das stark alkalische Milieu des Ausgangsmaterials eine Ausfällung von Fe(II) in Form von Fe(OH)_2 , wodurch es nicht mehr für die Cr(VI)-Reduktion zur Verfügung stand.

Demgegenüber wird in den eigenen Lysimeter-Experimenten zwar ein Nachlassen der Effektivität der Behandlung über die Tiefe (bei Aufbringung der Behandlungslösung von oben) beobachtet. Dennoch kann eine wirksame und

nachhaltige Cr(VI)-Reduktion sowohl für das Perkolat als auch für das Schlackematerial selbst nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis ist bedeutsam, da es an Lysimetersäulen erzielt wurde, die eine Mächtigkeit des Materials von 60 cm bzw. 200 cm simulieren, wohingegen die Materialsäule bei Geelhoed et al. (2003) lediglich 5 cm hoch war.

Um die Unterschiede zwischen den eigenen Befunden und den von Geelhoed et al. (2003) zitierten zu bewerten, muss zunächst beachtet werden, dass das Verhältnis der aufgetragenen Fe(II)-Mengen zu den Cr(VI)-Ausgangskonzentrationen im Perkolat sehr verschieden war. Geelhoed et al. (2003) haben bei einer Cr(VI)-Belastung von ca. 30 mg L^{-1} eine Behandlungslösung mit 20 mM FeCl_2 eingesetzt. Das entspricht einem Fe(II)-Gehalt von $1,2 \text{ g L}^{-1}$. Demgegenüber wurden in den hier dargestellten Lysimeterversuchen mit der Säurebeizlösung VF 1:10 ca. $11,1 \text{ g L}^{-1}$ Fe(II) aufgebracht bei einer insgesamt niedrigeren Cr(VI)-Belastung von deutlich unter 1 mg L^{-1} . Abweichend von den Berechnungen von Geelhoed et al. (2003) kommen darüber hinaus Eary und Rai (1988) zu der Auffassung, dass eine Verminderung der Verfügbarkeit von gelösten Fe(II) und dadurch bedingt eine Senkung der Cr(VI)-Reduktionseffektivität erst ab einem pH-Wert von größer 10 eintritt.

Wie die vorgestellten Experimente zeigen, ist bei einer ausreichend langen und intensiven Behandlung auch bei vergleichbaren und höheren pH-Werten eine nachhaltige Cr(VI)-Reduktion zu erzielen.

Auffällig ist die Beobachtung höherer Cr(VI)-Konzentrationen im S4-Eluat der Schlacke in den obersten Schichten der großen Lysimeter (7 cm) (vgl. Abb. 4.23). Dieses Phänomen tritt sowohl bei VF 1:10 als auch bei VF 1:20 auf. Unwahrscheinlich ist, dass dieser Umstand auf eine geringere Wirksamkeit des Reduktionsmittels zurückzuführen ist, da die Reduktionsbedingungen in diesem Bereich aufgrund der hohen Fe(II)-Konzentration des Behandlungsmittels besonders gut sind. Es ist daher zu vermuten, dass parallel zur Reduktion Re-Oxidations- oder Oxidationsprozesse ablaufen. Da die Cr(III)-Oxidation ein äußerst unerwünschter

Effekt bei der Cr(VI)-Behandlung ist, verdient diese Beobachtung eine ausführlichere Diskussion.

Das Auftreten von Cr(III)-Re-/Oxidationsprozessen wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Die wichtigsten sind dabei (James, 2002; James et al., 1997; Niko und Zaoski, 2000):

- die Anwesenheit weiterer Elemente, die die Oxidation fördern,
- der pH-Wert,
- die Verfügbarkeit von gelösten Cr(III)-Verbindungen.

zu a):

Zu den Elementen, die die Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) fördern, gehören Mn-Oxide und Mn-Hydroxide, H_2O_2 und auch Mikroorganismen (James, 2002; Hawley et al., 2005; Pettine et al. 2002). Nach James (2002) gilt jedoch **Mangan** als das wichtigste dieser Elemente.

Mangan wird durch die Säurebeizelösung mit einem Anteil von 82 mg L^{-1} bei VF 1:10 und der Hälfte davon bei VF 1:20 direkt zugeführt. Betrachtet man die Verteilung der Mn-Konzentration im S4-Eluat über die Tiefe, zeigt sich, dass praktisch nur in den obersten Schichten erhöhte Mn-Werte nachgewiesen werden können (siehe Abb. 4.24).

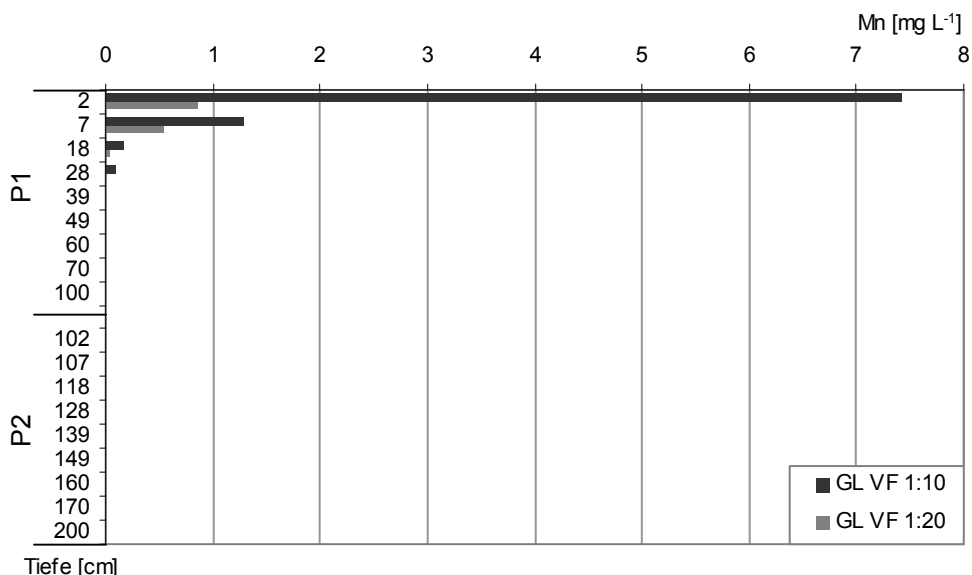


Abbildung 4.24: Verteilung des Mn im S4-Eluat über die Tiefe des Schlackekörpers in den großen Lysimetern bei den Verdünnungsfaktoren VF1:10 und 1:20 (0-100 cm Tiefe entspricht 1. Passage, 100-200 cm entspricht der 2. Passage) nach dem Ausbau

In den tieferen Schichten sinken die Werte auf etwa $0,0015 \text{ mg L}^{-1}$, was dem Befund in der unbehandelten Schlacke entspricht. Die Mn-Konzentration in den ersten 2 cm der behandelten Schlacke erreicht demgegenüber fast 8 mg L^{-1} im Eluat. Diese Verteilung korreliert in auffälliger Weise mit den höheren Cr(VI)-Konzentrationen in diesem Bereich, was die Annahme von Cr(III)-(Re-)Oxidationsprozessen stützt.

zu b:

Die Betrachtung der **pH-Werte** weist in die gleiche Richtung. Nach Niko und Zaoski (2000) und James et al. (1997) wirkt sich ein alkalisches Milieu, wie es im Schlackekörper anzutreffen ist, inhibitiv auf die Cr(III)-Oxidationsprozesse aus.

Die größte Wahrscheinlichkeit besitzen diese Prozesse, die zur Cr(III)-Oxidation führen, in einem pH-Wert-Bereich zwischen 5 und 6 (Niko und Zaoski, 2000) bzw. zwischen 6 und 7 (James et al., 1997).

In den obersten Schichten, wo erhöhte Cr(VI)-Konzentrationen vorkommen, weist die Schlacke in den Elutionsversuchen die niedrigsten pH-Werte auf (Minimum in den ersten 2 cm bei pH 7,5) (vgl. nachfolgendes Kapitel 4.2.2.5 Abb. 4.30). Diese Werte liegen zwar oberhalb des für die Oxidation günstigsten Bereichs, sind jedoch immer noch günstiger als in den tieferen Schichten, so dass ein Einfluss des pH-Wertes nicht auszuschließen ist. Mit der Tiefe nehmen die Werte wieder bis zum Ausgangswert zu.

zu c:

Im Hinblick auf den pH-Wert-Verlauf ist allerdings auch zu beachten, dass niedrigere pH-Werte (pH-Werte in der Nähe des neutralen Milieus) die Ausfällung von **Cr(III)-Verbindungen** begünstigen, wodurch die Verfügbarkeit von gelöstem Cr(III) als Voraussetzung von (Re-)Oxidationsprozessen sinkt (Niko und Zasoski, 2000; EPA, 2000; Palmer und Wittbrodt; 1991; Hartinger, 1976). Hinzu kommt, dass bei der Cr(VI)-Reduktion mit Fe(II) schwerlösliche Cr(III)-Hydroxide gebildet werden, die für Re-Oxidationsprozesse wenig anfällig sind (Ginder-Vogel, 2005; Sass und Rai, 1987; James 2002; EPA, 2000). Dieser Effekt, der das Grundprinzip der hier untersuchten Cr(VI)-Behandlungsmethode darstellt, ist für die insgesamt nachhaltige Wirkung der Behandlung des Schlackekörpers verantwortlich, die in den Elutionsversuchen nachgewiesen werden konnte.

Dennoch ist zu berücksichtigen, dass mit der Säurebeize, einem Abfallprodukt der Stahlbehandlung, $188 \text{ mg Cr(III) L}^{-1}$ bei VF 1:10 und bei VF1:20 dementsprechend $94 \text{ mg Cr(III) L}^{-1}$ in gelöster Form zugeführt wird. Lösliche Cr(III)-Verbindungen wie z.B. CrCl_3 , sind nach James (2002) für Oxidationsprozesse besonders anfällig. Bei hohen Mn-Konzentrationen werden bei Zugabe solcher Cr(III)-Verbindungen zu Böden mit nahezu neutralem Milieu bis 15% des zugeführten Cr(III) oxidiert (James, 2002). Da die Säurebeizelösung auf 30%iger HCl basiert, ist damit zurechnen, dass die zugeführten Cr(III)-Mengen insbesondere als CrCl_3 vorliegen.

Wie im Folgenden weiter gezeigt werden wird, spielt die Zugabe von gelösten Cr(III)-Verbindungen für die Schlackequalität insgesamt keine Rolle. In Verbindung mit den anderen hier diskutierten Faktoren (Mn, pH-Wert) kann aber ein das Auftreten von Oxidationsprozessen begünstigender Effekt in den obersten Schichten des Schlackekörpers nicht ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Annahme von Oxidations- und/oder Re-Oxidationsprozessen die wahrscheinlichste Erklärung für die auffällig erhöhte Cr(VI)-Konzentration in den oberflächennahen Schichten des Schlackekörpers darstellt. Dabei ist aber noch einmal hervorzuheben, dass die gemessenen Konzentrationen gerade einmal 15% (VF 1:10) der unbehandelten Schlacke ausmachen. Die Effektivität des Reduktionsprozesses ist also auch in diesem Bereich gegeben.

4.2.2.5 Nebenwirkung der Säurebeize

Die Wirksamkeit der Säurebeize bei der Sickerwasser- und Schlackebehandlung im Hinblick auf die Cr(VI)-Reduktion ist prinzipiell gegeben und im vorherigen Kapitel beschrieben worden. Bei dem angewendeten Verfahren werden Abfälle der Stahlbehandlung (Säurebeize) und der Schlackelagerung (Sickerwasser) zur Cr(VI)-Reduktion eingesetzt, wobei die Anwendung von Abfallprodukten generell ein hohes Umweltrisiko beinhaltet. Daher wird im folgenden Kapitel die Qualität des behandelten Sickerwassers, die Qualität des Perkolats sowie die Qualität der behandelten Schlacke präsentiert.

4.4.4.5.1 pH-Wert

Die Behandlung der Schlacke mit Säurebeize auf der Basis von 30%iger HCl kann das Milieu des Schlackekörpers bzw. des Sickerwassers beeinträchtigen. Auch nach der Verdünnung mit stark alkalischem Deponiesickerwasser weist die Säurebeizelösung einen sauren Charakter auf. Es wird nur eine unwesentliche Erhöhung der pH-Werte erreicht (siehe Tab. 4.6).

Tabelle 4.6: pH-Wert der Säurebeizelösung in Abhängigkeit von der Verdünnungsstufe (VF) mit Deponiesickerwasser

Lösung	pH-Wert
Säurebeizelösung VF 1:100	2,3
Säurebeizelösung VF 1:50	1,7
Säurebeizelösung VF 1:20	1,1
Säurebeizelösung VF 1:10	0,7
Sickerwasser	10,4

Die Messung der pH-Werte bei allen Versuchsreihen der Vorversuche zeigt, dass eine Beeinträchtigung der Sickerwasserqualität durch den Säureeinsatz nicht festzustellen ist (vgl. Abb. 4.25).

Eine merkliche pH-Wert-Senkung findet nur in der ersten Passage (bis 20 cm) bei den Verdünnungsstufen VF 1:10 (pH-Wert 3,3) und VF 1:20 (pH-Wert 5) statt (grau schraffierte Box-Plots). In den folgenden Passagen stabilisiert sich der pH-Wert wieder im alkalischen Bereich, für VF 1:10 in der zweiten Passage noch schwankend zwischen ca. 7,5 und 11, in der dritten Passage stabil über 10.

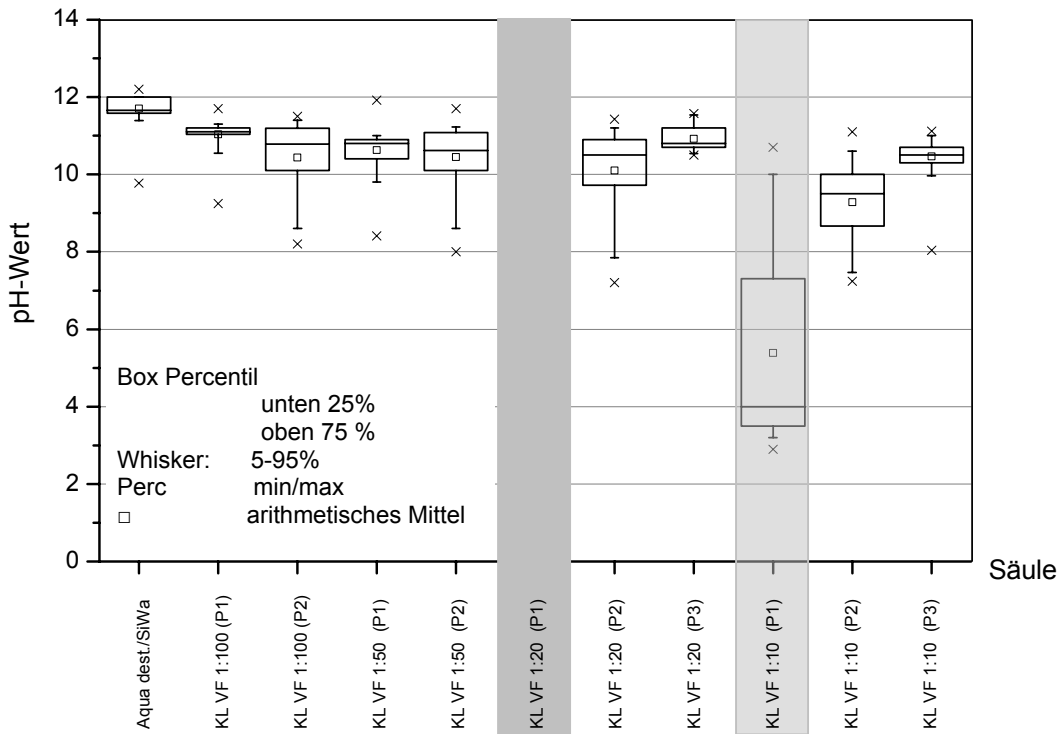


Abbildung 4.25: pH-Wert-Verteilung (Box-Plots) im Perkolat der kleinen Lysimeter (Vorversuche) nach der 1. (P1), 2. (P2) und 3. Passage (P3) sowie in den Kontrollproben mit Deponiesickerwasser (SiWa) und Aqua dest.

Selbst bei der ersten Schicht steigt der pH-Wert bei der Nachberegnung mit Aqua dest. wieder an (Abb. 4.26). Das deutet insgesamt auf eine hohe Neutralisationskapazität des alkalischen Schlackekörpers gegenüber der Säure hin.

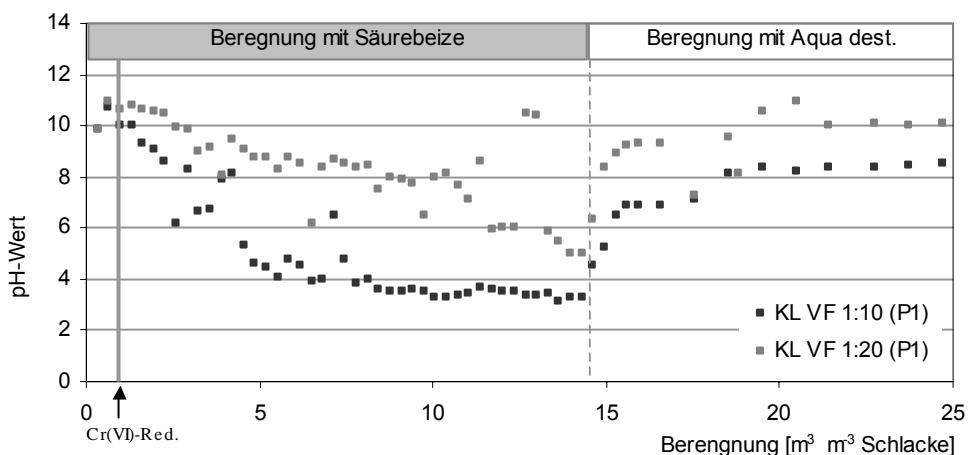


Abbildung 4.26: Verlauf der pH-Werte bei der Beregnung mit Säurebeizelösung und anschließend mit Aqua dest. nach der ersten Passage (P1) der kleinen Lysimeter (KL) bei den Verdünnungsstufen VF 1:10 und 1:20 (die graue vertikale Linie markiert die Unterschreitung des Cr(VI)- Grenzwertes)

Wie der Verlauf der Cr(VI)-Konzentrationen, dargestellt in Abbildung E 1 c und E 1 d in Anhang E, zeigt, wird eine vollständige Cr(VI)-Reduktion bereits nach einer Beregnungsmenge von 0,98 m³ pro m³ Schlacke (VF 1:10 und VF 1:20) erreicht (vgl. in die Abbildung 4.26 eingetragene Linie). Wie die Abbildung 4.26 demnach auch zeigt, tritt eine Senkung des pH-Werts erst bei deutlich höheren Beregnungsmengen auf.

Übersäuerung ist daher eine Folge einer Überdosierung des Reduktionsmittels. Für die oberen Schlackeschichten ist das unvermeidlich, um ein ausreichendes Reduktionspotential in den Tiefenschichten bereitzustellen. Die stabile Lage der pH-Werte im alkalischen Milieu beim Sickerwasser der dritten Säule (vgl. Abb. 4.25) zeigt, dass für den Schlackekörper insgesamt die Säurebehandlung nach dem Erreichen der nachhaltigen Reduktion noch vor dem Auftreten einer Ansäuerung des Sickerwassers beendet werden kann.

Bei den Hauptversuchen mit den großen Lysimetern ist infolge der niedrigeren Beregnungsraten demgegenüber nur ein geringes Absinken der pH-Werte zu beobachten (Abb. 4.27).

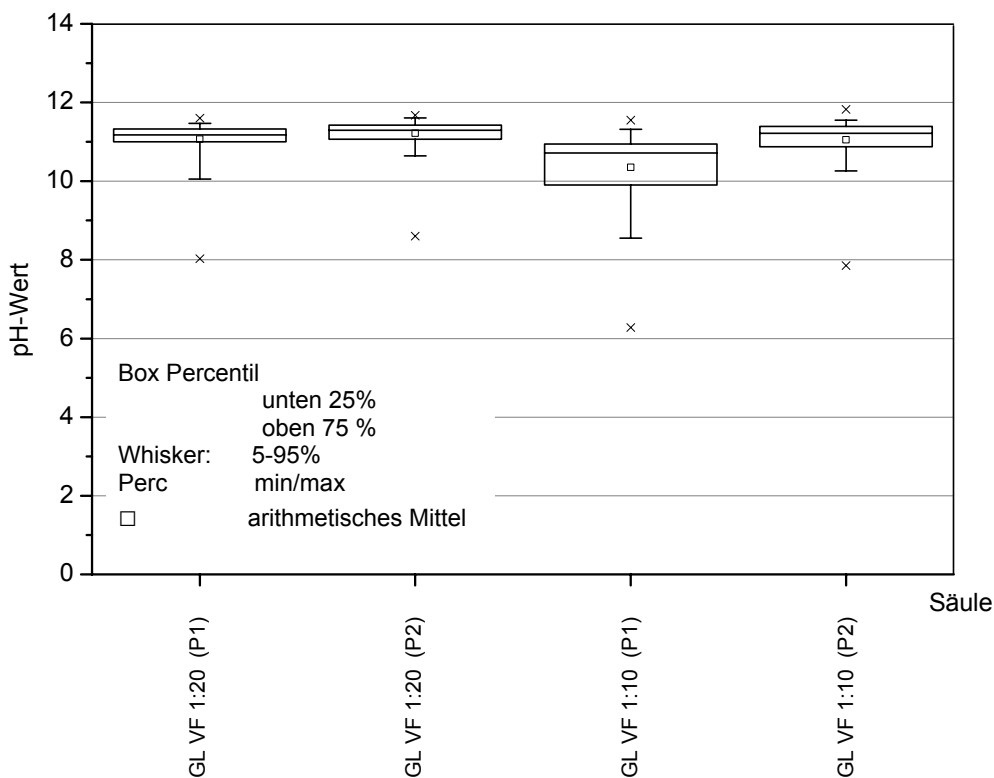


Abbildung 4.27: pH-Wert-Verteilung (Box-Plots) im Perkolat der großen Lysimeter (GL) bei den Verdünnungsstufen VF 1:10 und 1:20 nach der 1. (P1) und 2. Passage (P2)

Dabei ist es auffällig, dass im Perkolat der ersten Säule mit VF 1:10 (Schichtdicke 100cm) ca. 5% der Proben pH-Werte um 8 aufweisen, also merklich niedrigere Werte als das Perkolat der dritten Schicht der Vorversuche nach einer gesamten Durchsickerungstiefe von nur 60cm. Wie aus Abb. 4.28 zu ersehen ist, tritt diese leichte pH-Wert-Senkung gegen Ende der Behandlung auf. Im Zuge der anschließenden Beregnung mit Wasser steigt der pH-Wert in kurzer Zeit wieder auf das ursprüngliche Niveau von 11,1.

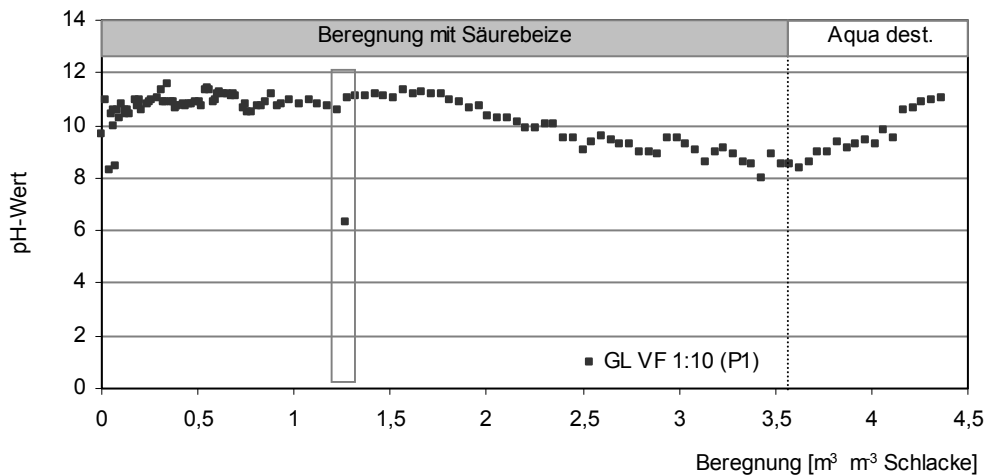


Abbildung 4.28: Verlauf der pH-Werte bei der Beregnung mit Säurebeizelösung und anschließend mit Aqua dest. nach der ersten Passage (P1) des großen Lysimeters bei der Verdünnungsstufe VF 1:10 (Markierung: Durchbruchversuch)

Die Abweichung zu den Vorversuchen weist zum einen auf die deutlich unterschiedlichen Beregnungsraten, zum anderen auf die Grenzen der Tiefensimulation durch das Aneinanderreihen mehrerer Lysimeter hin: Dadurch, dass das Perkolat an den jeweiligen Übergängen – bei den Vorversuchen alle 20 cm - gesammelt und damit durch Vermischung homogenisiert wird, bevor es wieder auf die nächste Säule beregnet wird, bleiben die pH-Bedingungen zwangsläufig nicht konstant zwischen den einzelnen Säulenabschnitten.

Dass die Stabilität des pH-Wertes im alkalischen Bereich tatsächlich auf die niedrige Beregnungsraten zurückzuführen ist, wird durch das Ergebnis eines **Säure-Durchbruchversuches** untermauert. Dabei wurde die Beregnungsraten kurzzeitig (1h) von 0,39 auf ca. 50 cm³ cm⁻² d⁻¹ erhöht. Wie Abbildung 4.28 zeigt (grau eingerahmt), fällt der pH-Wert dabei innerhalb kurzer Zeit auf einen Wert von 6,3 ab.

Nach der Rückkehr zur normalen Beregnungsrate von $0,39 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ nimmt auch der pH-Wert wieder das Ausgangsniveau von ca. 11 an.

Die Untersuchungen zur **Neutralisationskapazität der Schlacke** bestätigen diesen Befund, wie Abbildung 4.29 zeigt. Insgesamt wurden ca. 27 mL SB-Lösung VF 1:10 zu 10 g Schlacke zugegeben. Die Zugabe wurde auf 10 Tage verteilt. Der pH-Wert der Schlacke-SB-Lösung ist durch die Zugabe von 10,3 auf 7,8 gesunken.

Zum Vergleich: Die zugegebene Säurebeizemenge von 27 ml entspricht ca. $5,4 \text{ m}^3$ SB-Lösung pro 1 m^3 Schlacke.

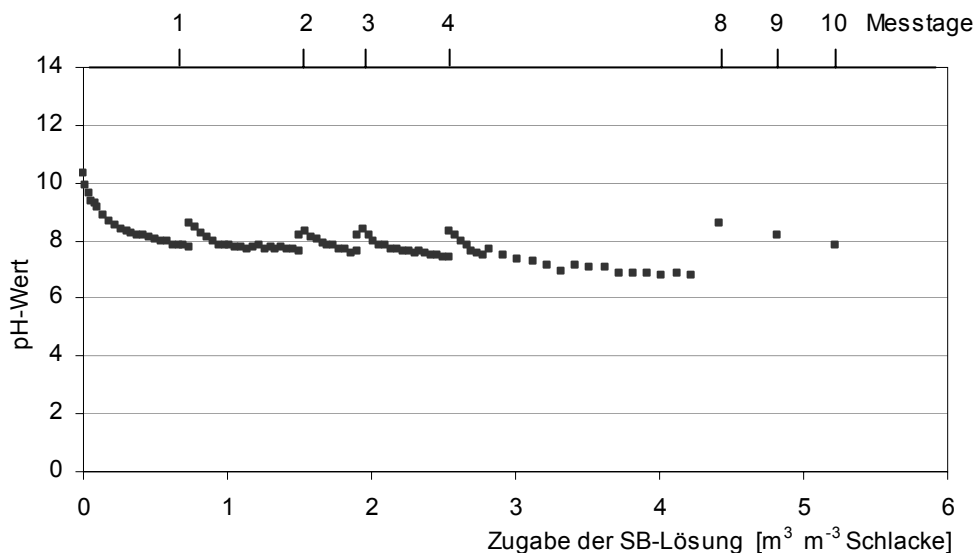


Abbildung 4.29: pH-Wert-Änderung in der Schlacke-Säurebeizesuspension mit steigender Zugabe einer 1:10 verdünnten Säurebeizlösung

Wie die Abbildung 4.29 zeigt, steigen die pH-Werte stets nach einem Abfall wieder an. Das ist darauf zurückzuführen, dass in der Phase der pH-Wert-Abnahme kein Gleichgewicht abgewartet wurde. Sobald die Probe über Nacht stehen gelassen wurde, konnte am nächsten Morgen ein erhöhter pH-Wert gemessen werden.

Insgesamt zeigt der Werteverlauf im Titrationsversuch, dass bei einer geringen Applikationsrate der Säurebeizlösung auf den Schlackekörper mit einer Ansäuerung des Sickerwassers im Regelfall nicht zu rechnen ist. Allerdings führt die

kontinuierliche Zugabe von Protonen zu einer Abnahme der Neutralisationskapazität und damit des pH-Wertes in der Schlacke, wie es die Abbildung 4.30 verdeutlicht.

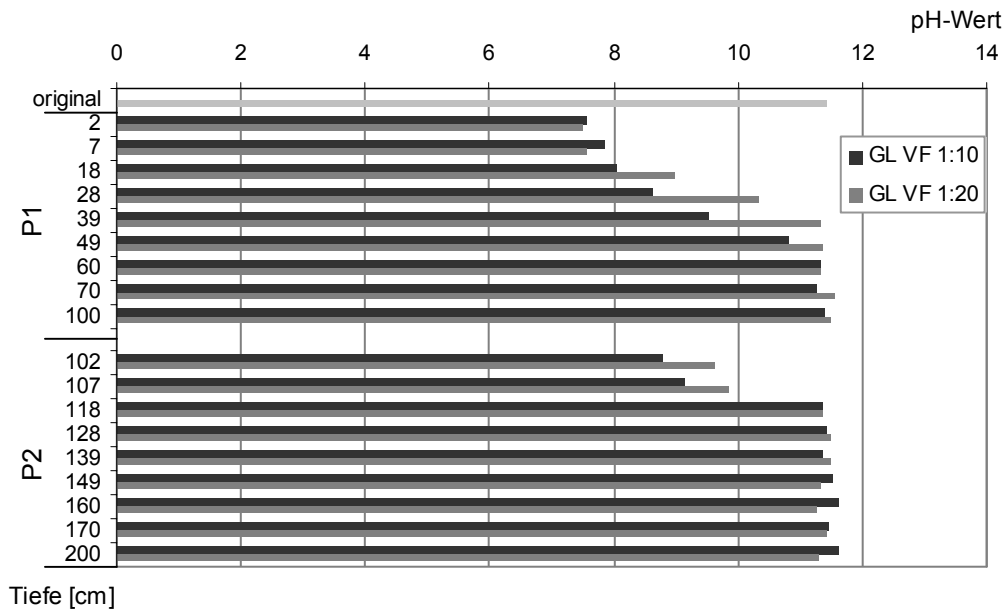


Abbildung 4.30: Verteilung des pH-Wertes über die Tiefe des Schlackekörpers in den großen Lysimetern (GL) bei den Verdünnungsfaktoren VF1:10 und 1:20 (2-100 cm Tiefe entspricht 1. Passage, 102-200 cm entspricht der 2. Passage) nach dem Ausbau

In der ersten Passage kommt es zu einer Senkung des pH-Wertes im Vergleich zur Kontrolle (original). Betroffen davon ist das Material bis zu einer Tiefe von 40 cm. In der zweiten Passage zeigt sich ein ähnlicher Verlauf, allerdings nur bis zu einer Tiefe von 7 cm.

Mit Ausnahme der ersten zwei Schichten der ersten Passage fällt die pH-Wert-Abnahme bei VF 1:20 weniger stark aus als bei der Verdünnungsstufe VF 1:10. Infolge der hohen Neutralisationskapazität der Schlacke bleibt das alkalische Milieu erhalten, von pH 7,5 in den obersten Schichten bis zu den Werten der tieferen Schichten, die der Originalschlacke entsprechen (pH 11,4).

Ein ähnliches Bild ist bei den Schlacken aus den Vorversuchen zu sehen (Abb. 4.31). Trotz höherer Beregnungsmengen bleibt das alkalische Milieu bestehen. Die obersten Schichten bei beiden Verdünnungsstufen VF 1:10 und 1:20 weisen ähnliche pH-Werte von ca. 8,3 auf.

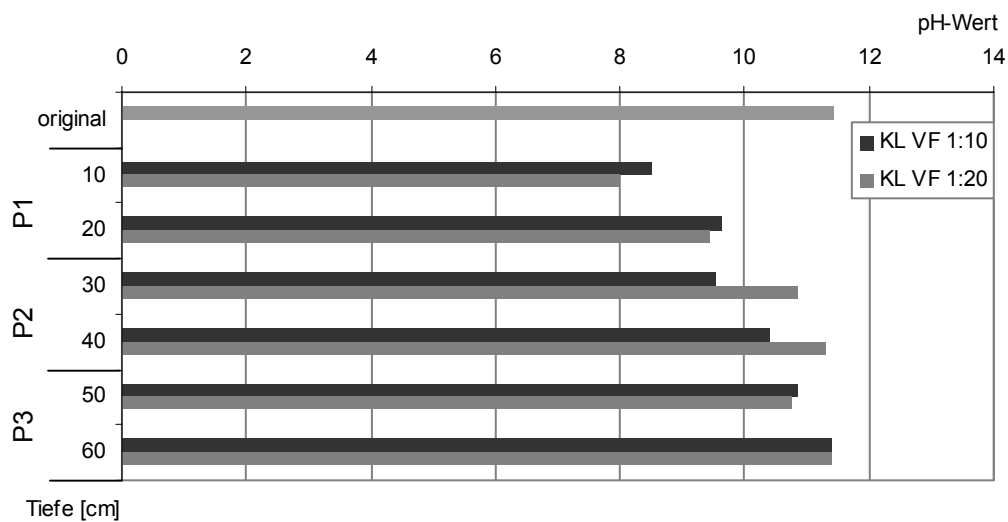


Abbildung 4.31: Verteilung des pH-Wertes über die Tiefe des Schlackekörpers in den kleinen Lysimetern (KL) bei den Verdünnungsfaktoren VF1:10 und 1:20 (0-20 cm Tiefe entspricht 1. Passage, 20-40 cm entspricht der 2. Passage, 40-60 cm entspricht der 3. Passage) nach dem Ausbau

Berücksichtigt man, dass die zugeführten Säuremengen bei den kleinen Lysimetern insgesamt 4fach höher waren als bei den großen, fällt auf, dass sich dennoch keine stärkere Absenkung des pH-Wertes der Schlacke beobachten lässt. Gleiches gilt für die Gegenüberstellung der Säurezugaben bei VF 1:10 einerseits und 1:20 andererseits. Dies bestätigt die in den Titrationsversuchen nachgewiesene hohe Neutralisationskapazität der Schlacke (vgl. Abb. 4.29).

4.2.2.5.2 Verhalten ausgewählter Metalle während der Schlackebehandlung und deren Bewertung gemäß Abwasserverordnung

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, ist die Anwendung der Säurebeize verdünnt mit Deponiesickerwasser für die Cr(VI)-Reduktion im Schlackekörper wirksam. Voraussetzung für den Einsatz der Säurebeizelösung im Feld ist allerdings, dass das nach der Behandlung austretende Sickerwasser keine die gesetzlichen Grenzwerte überschreitenden Belastungen mit Metallen aufweist.

Die Gesamtgehalte einzelner Metalle sind schon in der unbehandelten Schlacke so hoch, dass die durch die Säurebeizelösung zugeführten Mengen im Hinblick auf die Schlackequalität als nicht relevant einzustufen sind (siehe Tab 4.7).

Tabelle 4.7: Prozentualer Eintrag von Metallen in den Schlackekörper durch die Säurebeize (SB) (gesamte Berechnungsmenge) bezogen auf den Gesamtgehalt des jeweiligen Metalls im Schlackekörper (original) der beiden Lysimeter-Passagen.

Parameter	Gesamtgehalt (KöWa) Schlacke	Eintrag durch Säurebeize VF 1:20	Eintrag durch Säurebeize VF1:10
	g kg ⁻¹	%	%
Cr	4,69	1,9%	3,8%
Cu	0,26	2,9%	5,7%
Pb	0,13	0,5%	1,0%
Cd	0,01	0,4%	0,8%
Ni	0,74	2,2%	4,3%
Zn	2,66	0,014%	0,028%
Hg	<BG	<BG	<BG
As	<BG	<BG	<BG
Mn	22,40	0,2%	0,4%
Mo	0,33	6,9%	13,4%

BG: Bestimmungsgrenze

Allerdings erfolgt die Zugabe in gelöster Form, und sie bewirkt gleichzeitig eine Ansäuerung des Milieus, wodurch die Möglichkeit einer Mobilisierung der Metalle mit dem Perkolat prinzipiell gegeben sein kann.

Die Untersuchung der Perkolatqualität und der Auswaschbarkeit muss eine Reihe von Faktoren berücksichtigen, die Einfluss auf die Mobilität von Metallen haben. Für Böden sind dies neben dem pH-Wert insbesondere das Vorkommen von Huminstoffen, Oxiden/Hydroxiden und Tonmineralen, der Schwermetallgehalt, organische und anorganische Komplexbildner (Scheffer und Schachtschabel, 1998; Alloway, 1999; Lewandowski et al., 1997). Da es sich in dieser Untersuchung um die Behandlung metallurgischer Schlacken handelt, können die organischen Einflussfaktoren, die bei Böden große Bedeutung haben, vernachlässigt werden. Dafür spielen andere Faktoren eine größere Rolle.

So werden insbesondere große Mengen an Fe und Mn mit der Säurebeizelösung zugeführt. Diese Metalle bilden – in bestimmten pH-Wert-Bereichen – Oxide oder Hydroxide, die die Eigenschaft besitzen, andere Schwermetalle entweder durch Adsorption an der Oberfläche oder durch Okklusion in die eigene Struktur zu akkumulieren. Dieser immobilisierende Effekt wirkt sich insbesondere auf Co, Ni, Zn, Cd und Pb aus (Scheffer und Schachtschabel, 1998). In die entgegengesetzte Richtung kann der hohe Cl-Eintrag durch die Säurebeizelösung wirken. Die Mobilität einiger Schwermetalle erhöht sich durch die Bildung löslicher Chlorid-Komplexe (Haga, 1994 in Lewandowski et al., 1997; Alloway, 1999).

Insgesamt ist mit deutlichen Verschiebungen gegenüber dem für natürliche Böden beschriebenen Auswaschungsverhalten der Metalle zu rechnen. Daher sind auch die in der Literatur diskutierten pH-Wert-Bereiche für das Löslichkeitsverhalten von Metallen in Böden im Hinblick auf den untersuchten Schlackekörper nur ein erster Anhaltspunkt. Dem pH-Wert kommt insofern die größte Bedeutung zu, als allgemein gesagt werden kann, dass mit sinkendem pH-Wert die Mobilität von Metallen zunimmt und eine solche pH-Wert-Senkung bei der Behandlung mit Säurebeizelösung unvermeidlich auftritt. In Tabelle 4.8 sind für eine Reihe von Metallen pH-Werte angegeben, ab denen es bei einer Ansäuerung der Böden zur Mobilisierung kommt.

Tabelle 4.8: Grenzwerte der Löslichkeit von einzelnen Elementen (geändert nach Blume und Brümer, 1991 in Scheffer und Schachtschabel, 1998)

Parameter	pH-Wert-Bereich
Hg	4
Pb	4
Cr	4 - 4,5
As	4 - 4,5
Cu	4,5
Ni	5,5
Zn	5,5 - 6
Cd	6,5

Aus der Abbildung 4.15 ist allerdings deutlich abzulesen, dass die Löslichkeit von Metallen bereits in wesentlich höheren pH-Wert-Bereichen beginnt (Meinck et al., 1968 in Pöppinghaus et al., 1994). Zudem bilden einige Elemente amphotere Hydroxide, die sowohl in saurem als auch in alkalischem Milieu in gelöster Form vorliegen können. Dazu zählen Zn- und Cr-Hydroxide (Lewandowski et al., 1997; Scheffer und Schachtschabel, 1998; Ruffer und Rosenwinkel, 1991; Pöppinghaus et al., 1994). Lewandowski et al. (1997) weist zusätzlich daraufhin, dass es auch im alkalischen Milieu zur Bildung leichtlöslicher Carbonat-Komplexe kommen kann.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Schwermetallanalytik für die einzelnen Metalle sowohl im Hinblick auf die Perkolatqualität als auch im Hinblick auf die Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit dargestellt. Als wichtigstes Kriterium für die Perkolatqualität wird dabei das Verhältnis C/C_0 angesehen, also die Konzentration eines Elements im Perkolat in Relation zur Konzentration in der zugeführten Säurebeizelösung. Es geht dabei um die Frage, ob die durch die Säurebeize in gelöster Form eingetragenen Metalle mit dem Perkolat wieder ausgetragen werden, oder ob es zu Ausfällungsprozessen im Schlackekörper kommt, die eine Beeinträchtigung der Perkolatqualität durch die Säurebeize wirksam verhindern.

Da eine Bewertung der Ergebnisse den Bezug auf die gesetzlich festgelegten Grenzwerte einschließen muss, sind der einfacheren Vergleichbarkeit halber auch für diese Grenzwerte die entsprechenden Verhältnisse C_{Grenz}/C_0 gebildet worden (siehe: Tab 4.9). Dabei bezeichnet C_{Grenz} den gesetzlichen Grenzwert für die Konzentration eines Elements im Deponiesickerwasser nach AbwV Anhang 51 und C_0 die Konzentration dieses Elements in der zugeführten Säurebeizelösung, die mit dem Deponiesickerwasser in Verhältnis 1:10 und 1:20 gebildet wurde.

Tabelle 4.9: Grenzwerte (C_{Grenz}) ausgewählter Metalle nach AbwV Anh. 51 und deren Konzentrationen (C_0) in den Säurebeizlösungen VF 1:20 und VF 1:10 (Verdünnung mit Deponiesickerwasser) mit dem jeweiligen Verhältnis C_{Grenz}/C_0

Element	C_{Grenz} nach AbwV Anhang 51	C_0 Säurebeizlösung VF 1:20	C_0 Säurebeizlösung VF 1:10	C_{Grenz}/C_0 VF 1:20	C_{Grenz}/C_0 VF 1:10
	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	-	-
Cr	0,50	95,62	194,77	0,005	0,003
Cu	0,50	8,07	16,06	0,062	0,031
Pb	0,50	0,69	1,36	0,720	0,366
Cd	0,10	0,02	0,05	4,438	2,207
Ni	1,00	17,57	34,83	0,057	0,029
Zn	2,00	0,41	0,82	4,918	2,452
As	0,10	0,06	0,10	1,758	0,988
Hg	0,05	0,01	0,02	5,601	3,142
Mn	kG	41,83	86,53	-	-
Mo	kG	24,66	48,04	-	-
Fe	kG	5952,07	11489,91	-	-

kG - kein Grenzwert

Wie die Tabelle zeigt, überschreiten bei diesem Vergleich die Elemente Cr, Cu, Pb und Ni die Grenzwerte der AbwV je nach Verdünnungsstufe um ein Vielfaches. Alle anderen Elemente liegen deutlich unter den Grenzwerten. Für Mn, Mo und Fe liegen keine Grenzwerte vor.

Zur Beurteilung der Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit dient der Vergleich der Elutionsversuche mit den Königswasseraufschlüssen der unbehandelten (Tab. 4.10) sowie der behandelten Schlacke. Bei der behandelten Schlacke wurden dabei systematisch Proben über die verschiedenen Tiefenschichten des Schlackekörpers, d.h. der Lysimetersäulen, untersucht. Die Ergebnisse werden zusammengefasst in einem Verhältnis S4/KöWa, das die Metallkonzentration im Eluat auf den Gesamtgehalt des betreffenden Elements in der Schlacke (nachgewiesen im Königswasseraufschluss) bezieht.

Tabelle 4.10: Mobilisierbarkeit ausgewählter Metalle aus der unbehandelten Schlacke (original) als Verhältnis des Gehaltes in wässrigem Eluat (S4-Eluat) zu den Gesamtgehalten im Königswasseraufschluss (KöWa)

Element	Konzentration im S4-Eluat Schlacke	Gesamtgehalt (KöWa) Schlacke	S4/KöWa
	$\mu\text{g L}^{-1}$	g kg^{-1}	mg kg^{-1}
Cr	81,45	4,69	173,7
Cu	3,32	0,26	129,6
Pb	0,19	0,13	14,4
Cd	0,32	0,01	597,4
Ni	0,50 (<BG)	0,74	6,8
Zn	2,50 (<BG)	2,66	9,4
Hg	<BG	<BG	-
As	<BG	<BG	-
Mn	1,55	22,40	0,7
Mo	306,50	0,33	9298,0

Für beide Auswertungsschritte werden die Ergebnisse (C/C_0 für das Perkolat, S4/KöWa für die Schlacke) über dem pH-Wert aufgetragen. Das ist darin begründet, dass der pH-Wert als wichtigster Faktor im Hinblick auf das Löslichkeitsverhalten der Metalle anzusehen ist. Zudem kann die Beeinflussung des hochalkalischen Milieus durch die Behandlung mit einer starken Säurebeizelösung als gravierendster Eingriff in die Verhältnisse der Originalschlacke betrachtet werden. Bei der Beurteilung der Darstellungen kann ganz allgemein davon ausgegangen werden, dass niedrigere pH-Werte bei den Perkolatuntersuchungen ein späteres Behandlungsstadium darstellen (vgl. Abb. 4.25-28). Bei den Schlackeuntersuchungen repräsentieren die Proben mit niedrigeren pH-Werten im Allgemeinen die oberen Schlackeschichten (vgl. Abb. 4.30-31).

Chrom

Die Ergebnisse zum Verhalten von Cr(VI) im Perkolat und in der Schlacke sind im Kapitel 4.2.2.3 beschrieben. Im Folgenden sind die weiteren Befunde zu den Auswirkungen der Behandlung auf den Cr(ges)-Gehalt dargestellt. Unter Cr(ges) werden Cr(VI) und Cr(III) erfasst. Da die Säurebeize kein Cr(VI) enthält (vgl. Tab. 3.3) handelt es sich bei den nachgewiesenen Cr(ges)-Mengen in der Säurebeize um gelöste Cr(III)-Spezies. Im Perkolat, im Eluat der Schlacke und im Königswasseraufschluss der Schlacke sind in den Cr(ges)-Werten sowohl Cr(III) als auch Cr(VI) enthalten.

Die mit der Säurebeize zugelieferten Mengen von Cr(III) sind sehr hoch. Sie liegen im Mittel bei $1,88 \text{ g L}^{-1}$ in der unverdünnten Säurebeize. Bei der Schlackebehandlung werden demnach mit der verdünnten Lösung $194,8 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(III) bei VF 1:10 bzw. $95,6 \text{ mg L}^{-1}$ Cr(III) bei VF1:20 dem Schlackekörper in gelöster Form zugeführt. Demgegenüber bewegen sich die Cr(ges)-Konzentrationen im Porenwasser der unbehandelte Schlacke (erstes Perkolat nach Behandlungsbeginn - vgl. Abb. 4.19 4.21 und Anhang E, Abb. E 1) im Bereich von $0,4$ bis 1 mg L^{-1} . Das heißt, die Cr(ges)-Konzentration der zugeführten Säurebeizelösung liegt um den Faktor 94 bis 470 höher als die Ausgangskonzentration in der Schlacke. Das entspricht einem Verhältnis C/C_0 für das Porenwasser von $0,004$ - $0,010$ bei VF1:20 bzw. von $0,002$ - $0,005$ bei VF 1:10.

In Abbildung 4.32 a ist das Verhältnis (C/C_0) der Cr(ges)-Konzentration im Perkolat zu der Cr(ges)-Konzentrationen in der zugegebenen Säurebeizelösung in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats aufgetragen. Dabei sind die Ergebnisse aus den Versuchsreihen mit VF 1:10 und 1:20 in kleinen und großen Lysimetern zusammengefasst. Für die gesetzlich zugelassenen Grenzwerte ergibt die Umrechnung C_{Grenz}/C_0 bei VF 1:10 einen Wert von $0,0026$, bei VF 1:20 einen Wert von $0,0052$.

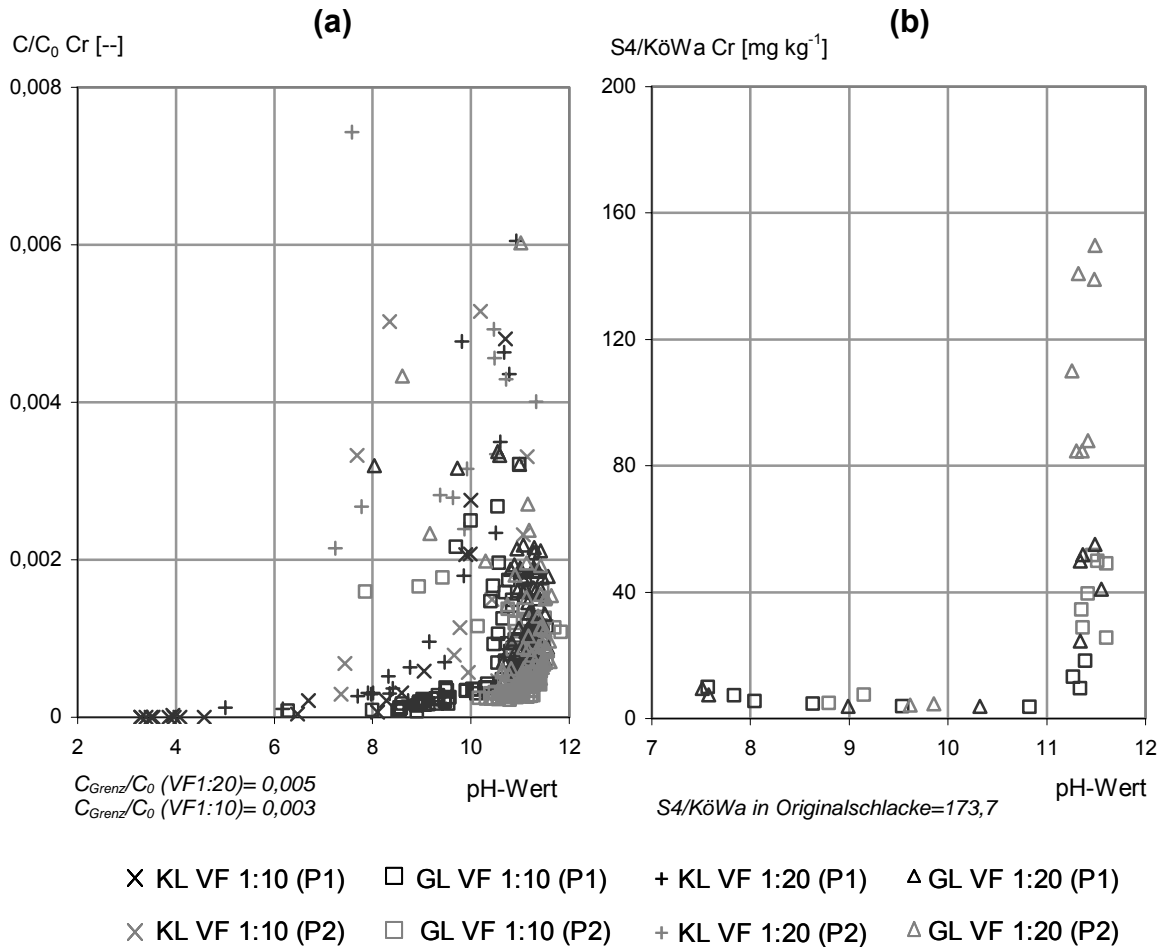


Abbildung 4.32: Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Chrom in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizelösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage)

Aus dem Diagramm (Abb.4.32a) ist abzulesen, dass die C/C_0 -Werte insgesamt deutlich unter 0,01 liegen. Demzufolge wird das mit der Säurebeize zugeführte Cr(III) nicht mit dem Perkolat ausgetragen. Das gilt selbst dann, wenn es zu einer starken Ansäuerung des Perkolats im Verlauf der Behandlung kommt. Vielmehr werden die in der Säurebeize noch löslichen Cr(III)-Verbindungen im Schlackekörper immobilisiert.

Die überwiegende Zahl der Werte ist kleiner als im Porenwasser der unbehandelten Schlacke. Im Laufe der Behandlung, die sich in einem Rückgang der pH-Werte widerspiegelt, sinken die C/C_0 -Werte deutlich unter den Grenzwert. Das entspricht dem Verlauf der Cr(VI)-Konzentrationen im Perkolat (vgl. Abb. 4.19 und Abb. E1 c und d, Anhang E), woraus gefolgert werden kann, dass das in Folge der Cr(VI)-

Reduktion entstehende Cr(III) in nicht-löslichen Verbindungen ausfällt und nicht mit dem Perkolat austritt.

Die Ergebnisse der Perkolatanalytik werden durch die Untersuchungen an der behandelten Schlacke bestätigt. In Abbildung 4.32b ist dazu das Verhältnis der Cr(ges)-Konzentration im Schlacke-Eluat zu den Ergebnissen des Königswasser-Aufschlusses (S4/KöWa) in Abhängigkeit vom pH-Wert des Eluats aufgetragen.

Aus der Abbildung geht hervor, dass es durch die Säurebeizebehandlung zu einer nachhaltigen Immobilisierung des Chroms in der Schlacke kommt. Die Auswaschbarkeit von Chrom ist bei der behandelten Schlacke deutlich geringer als in der Originalschlacke.

In den obersten Schichten der Lysimeter, die durch niedrigere pH-Werte gekennzeichnet sind, ist die Verfügbarkeit von gelöstem Chrom sogar viel geringer als in den tieferen Schichten. Da für den oberflächennahen Bereich mit einer Anreicherung von Chrom zu rechnen ist, spricht dieser Befund für eine sehr effektive Immobilisierung. Die Werte für das Verhältnis S4/KöWa liegen im Bereich von $<10 \text{ mg kg}^{-1}$ bei pH-Werten <11 bis max ca. 150 mg kg^{-1} bei höheren pH-Werten und damit in jedem Fall unter den Werten der unbehandelten Schlacke (173 mg kg^{-1}). Das gilt, obwohl mit der Säurebeize erhebliche Mengen an Cr(III) zugeführt werden, die – wie in der Perkolatanalytik nachgewiesen – im Schlackekörper verbleiben.

Dieser positive Effekt der Cr-Immobilisierung ist auf den pH-Wert des Schlackemilieus und das zugeführte Fe zurückzuführen. Cr ist mobil entweder als Cr(VI) in allen pH-Wert-Bereichen oder als Cr(III) in stark saurem Milieu $\text{pH} < 3$ und als amphoterer Hydroxid in einem stark alkalischen Bereich. Unterhalb eines pH-Werts von 11 nimmt die Löslichkeit der Cr(III)-Hydroxide deutlich ab (Palmer und Wittbrodt, 1991; EPA, 2000; Ruffer und Rosenwinkel, 1991). Die hohen pH-Werte der Schlacke führen daher zu einer Immobilisierung des in der stark sauren Säurebeize gelösten Cr(III). Umgekehrt wird durch die Säurebeizebehandlung das Milieu des Perkolats leicht (große Lysimeter) bis stark (kleine Lysimeter) angesäuert, wodurch sich die Löslichkeit der in der Schlacke enthaltenen Cr(III)-Verbindungen verringert. Begünstigt wird die Ausfällung weiter durch das mit der Säurebeize

zugeführte Fe, in dessen Gegenwart die Mobilität von Cr(III) noch einmal stark abnimmt (James, 2002; Ruffer und Rosenwinkel, 1991).

Kupfer

Wie Abbildung 4.33a zeigt, ist in den Perkolaten weniger als 1% (mit einer Ausnahme=1,8%) des in der zugegebenen Säurebeizlösung vorhandenen Kupfers nachweisbar. Das spricht dafür, dass trotz der hohen Zugabe von Kupfer mit der Säurebeize (16,1 mg L⁻¹ bei VF 1:10) die Qualität des Perkolats nicht beeinträchtigt wird. Auch in stark saurem Milieu kommt es zu keiner Auswaschung. Es wird im Gegenteil eine Absenkung des Verhältnisses C/C₀ von Cu beobachtet. Die Werte liegen weit unter dem Grenzwert, der bezogen auf die Konzentration C₀ für VF 1:10 bei 0,031 und VF 1:20 bei 0,062 C_{Grenz}/C₀ liegt. Es geht daher von der Behandlung des Schlackekörpers mit der Säurebeizlösung im Hinblick auf den Kupfergehalt keine Gefahr für die Qualität des Perkolats aus.

Auch in der Schlacke führt die Ansäuerung der Milieus nicht zu vermehrter Auswaschung. Im Gegenteil zeigt Abbildung 4.33b, dass das Verhältnis des im Elutionsversuch gelösten Kupfers zu dem im Königswasseraufschluss nachgewiesenen Gesamtgehalt in der Schlacke mit sinkenden pH-Werten abnimmt. Bei einem pH-Wert über 11 zeigen die Quotienten, die für die Bewertung der Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit von Kupfer herangezogen werden, eine breite Streuung um den Wert der Originalschlacke. Das deutet darauf hin, dass die Behandlung mit der Säurebeizlösung in den tieferen Schichten des Schlackekörpers keinen nennenswerten Einfluss auf die Auswaschbarkeit von Kupfer hat.

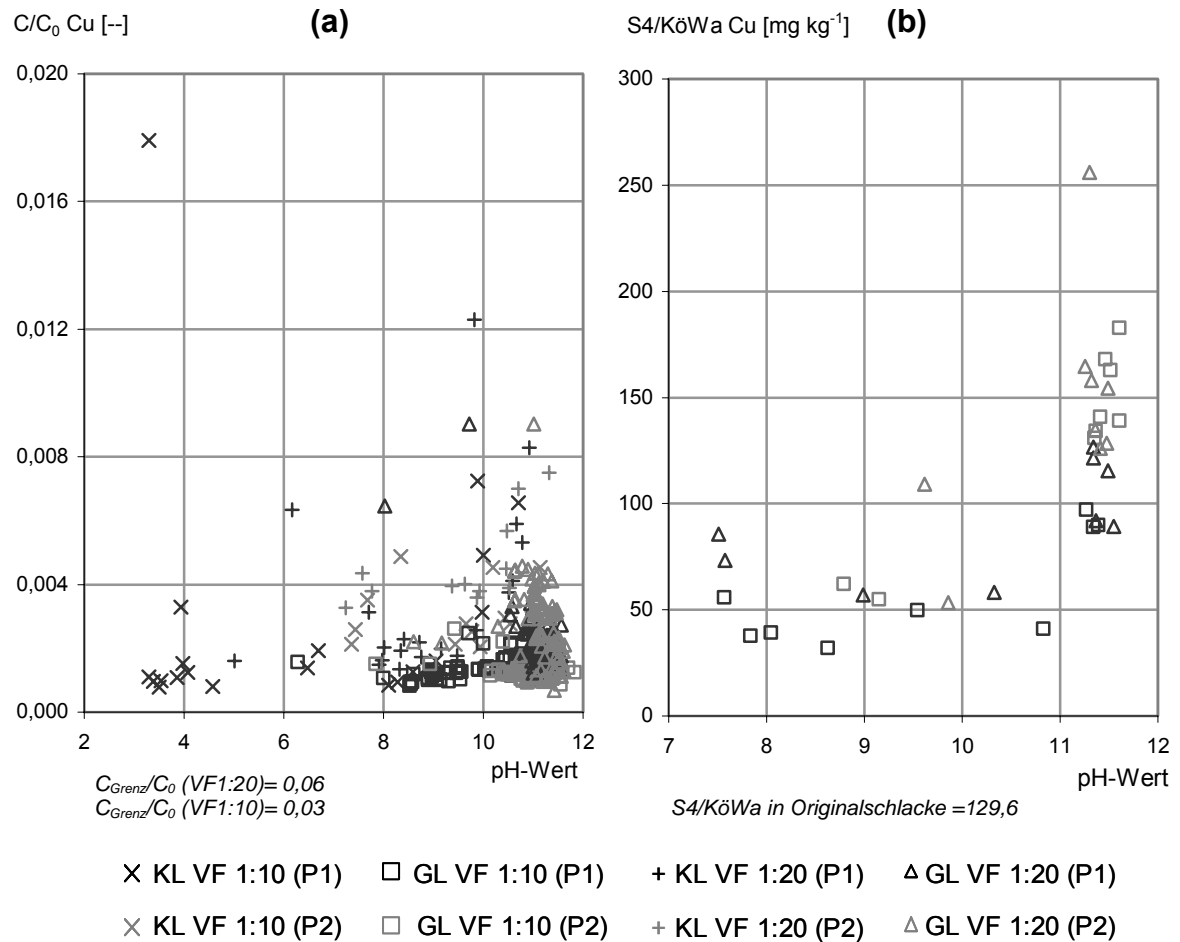


Abbildung 4.33: Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Kupfer in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizelösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage)

Die Abnahme der Auswaschbarkeit von Cu bei sinkendem pH-Wert des Eluats ist insofern bemerkenswert, als die Ansäuerung nur in den oberen Schichten auftritt, für die im Königswasseraufschluss zugleich eine deutliche Anreicherung im Kupfergehalt infolge der Behandlung mit Säurebeizelösung nachgewiesen wurde (vgl. Anhang F, Tab. F1).

Gewöhnlich liegt der Fällungsbereich von Kupfer bei pH-Werten $>7,5$ (Hartinger, 1976). Unterhalb eines pH-Wertes von 4,5 ist demgegenüber mit einer erhöhten Verfügbarkeit von gelöstem Kupfer zu rechnen (Scheffer und Schachtschabel, 1998). Die Perkolatanalytik und die Elutionsversuche im Zusammenhang mit der Schlackebehandlung zeigen ein anderes Verhalten. Das ist vermutlich vor dem

Hintergrund zu sehen, dass der Schlackekörper eine andere Zusammensetzung aufweist als natürliche Böden, für die eine erhöhte Verfügbarkeit von gelöstem Kupfer bei sinkendem pH-Wert von Scheffer und Schachtschabel (1998) beschrieben wird. Eine Ursache dafür kann das Fehlen chelatisierender organischer Moleküle/Verbindungen in der Schlacke sein. Außerdem kann das eingetragene Kupfer in den oberen Schichten infolge seiner hohen Adsorptionsaffinität zu Fe- und Mn-Oxiden sowie mineralischen Verbindungen, die in der Schlacke in sehr hohen Konzentrationen vorliegen, immobilisiert werden. In Böden liegen bis zu 70% des Kupfergehalts in Form von Verbindungen mit Fe- und Mn-Oxiden vor (Alloway, 1999; Scheffer und Schachtschabel, 1998).

Blei

Wie Abbildung 4.34a zeigt, bewegen sich die Quotienten der Pb-Konzentrationen im Perkolat bezogen auf die Konzentration in der zugegebenen Säurebeizlösung (C/C_0) in einem schmalen Band unter 0,01 (mit einer Ausnahme). Das sind weniger als 5 % des zulässigen Grenzwerts. Ein Einfluss des pH-Werts ist nicht zu erkennen. In Bezug auf den Gesamtgehalt an Blei im Schlackekörper ($0,13 \text{ mg kg}^{-1}$ in der unbehandelten Schlacke) spielt die Zuführung von Blei mit der Säurebeizlösung nur eine geringfügige Rolle. Die Zugabe über die gesamte Behandlungsdauer beträgt nur etwa 1% des ursprünglichen Gehalts (VF 1:10). Wie Abbildung 4.34b zeigt, ist die Auswaschbarkeit am größten in einem pH-Wert-Bereich über 11, was dem Milieu der unbehandelten Schlacke entspricht. Die Werte des Verhältnisses S4/KöWa liegen allerdings erheblich höher. Bei sinkendem pH-Wert nimmt die Auswaschbarkeit ab, ähnlich wie bei Kupfer. Ursache dafür ist allerdings vermutlich nicht der pH-Wert-Verlauf als solcher. Niedrige pH-Werte treten vor allem in den oberen Schichten des Schlackekörpers auf. Für diesen Bereich ist mit einer Anreicherung von Fe- und Mn-Oxiden aus der Säurebeizlösung zu rechnen, in deren Gegenwart die Mobilität von Blei deutlich herabgesetzt wird (Scheffer und Schachtschabel, 1998).

Da Blei erst ab einem pH-Wert unter 4 eine erhöhte Mobilität aufweist, bei pH-Werten über 5 hingegen nur eine geringe Löslichkeit besitzt (Scheffer und Schachtschabel, 1998), bewegt sich die Auswaschbarkeit im alkalischen Milieu der Schlacke erwartungsgemäß auf einem insgesamt niedrigen Niveau.

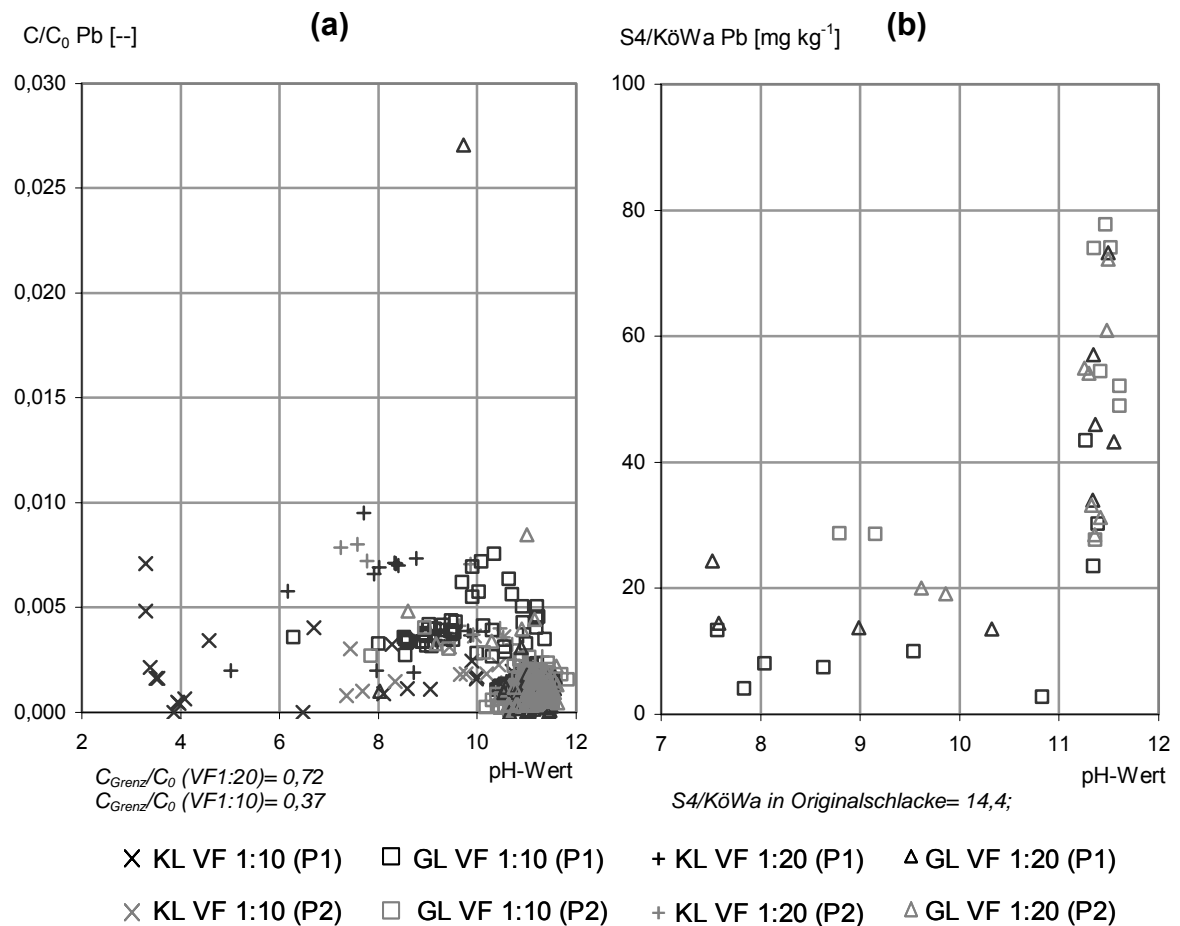


Abbildung 4.34: Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Blei in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizlösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage)

Cadmium

Cadmium ist ein Element mit sehr hoher Mobilität. Die Cd-Konzentrationen im Perkolat sowie in der Säurebeize liegen jedoch in einem sehr niedrigen Bereich. Wie Abbildung 4.35a zeigt, ist die Schwankung des Verhältnisses C/C_0 in allen pH-Wert-Bereichen ziemlich stark. Die höchsten Werte treten in Perkolaten auf, die aus der Behandlung mit Säurebeizlösung in der Verdünnung VF 1:20 stammen und zwar vorwiegend bei den kleinen Lysimetern. Dieses Phänomen ist vermutlich auf die Qualität der Schlacke in der betroffenen Lysimeteranlage oder auf Besonderheiten im Fließverhalten zurückzuführen.

Alle Werte liegen unter dem Grenzwert, sogar mehr als 10fach niedriger als der Grenzwert, abgesehen von drei Werten, die über 0,4 liegen. Die Werte in saurem Milieu liegen im gleichen Bereich wie die bei den höchsten pH-Werten. Im neutralen

Bereich ist eine leichte Erhöhung der Werte zu beobachten. Insgesamt spiegelt dieser Verlauf nicht die zu erwartende verstärkte Mobilisierung von Cd unterhalb eines pH-Wertes von 6,5 wider (Scheffer und Schachtschabel, 1998; Lewandowski et al., 1997).

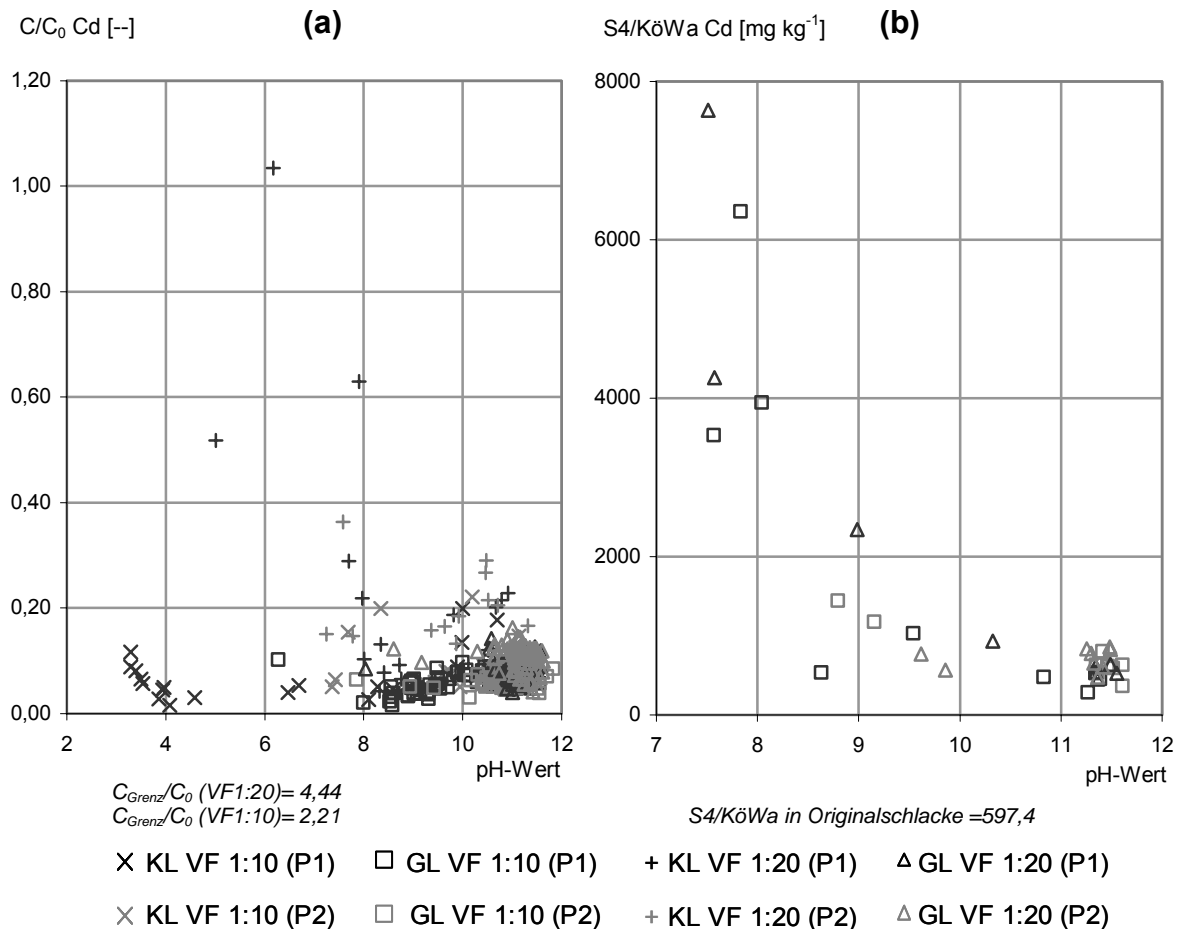


Abbildung 4.35: Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Cadmium in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizelösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage)

Im Hinblick auf die Auswaschbarkeit ist hingegen der Einfluss der Absenkung des pH-Wertes aus Abbildung 4.35b gut zu erkennen. Der Befund entspricht dem erwarteten Löslichkeitsverhalten nach Meinck et al. (1968) (in Pöppinghaus et al., 1994). Unterhalb eines pH-Wertes von 10,5 nimmt die Auswaschbarkeit stark zu. Für das Schlackematerial der obersten Schichten, das in der Elution pH-Werte unter

8 erreichte, bewegt sich das Verhältnis S4/KöWa in einem Bereich von 3.500 bis zu 7.600 mg kg⁻¹. In stark alkalischem Milieu streuen die Werte der Auswaschbarkeit hingegen um den Wert, der auch bei der unbehandelten Schlacke erreicht wurde (597 mg kg⁻¹). Hier wirkt sich vermutlich die leichte Adsorbierbarkeit von Cd an mineralischen Oberflächen in alkalischem Milieu aus (Hem, 1972, 1985, zitiert in Matthes, 1994), die eine Auswirkung der Zugaben von Cd durch die Säurebeizelösung auf die Auswaschbarkeit unterbindet.

Nickel

Die Säurebeize enthält hohe Konzentration an Ni (0,37 g L⁻¹). Eine Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte für Deponiesickerwässer erfordert, dass das Verhältnis C/C₀ unter einem Wert von 0,029 bleibt. Wie aus dem Diagramm 4.34a zu ersehen ist, wird diese Grenze überschritten, sobald der pH-Wert unter 8 fällt. Bei starker Ansäuerung des Perkolats unter einen pH-Wert von 4 kommt es sogar zu einem zusätzlichen Nickelaustrag. Das Verhältnis C/C₀ steigt auf fast 1,5.

Umgekehrt gilt, dass es oberhalb eines pH-Werts von 8 im Perkolat - trotz des großen Nickel-Inputs - nicht zu Grenzwertüberschreitungen kommt.

Dieser Verlauf entspricht im Wesentlichen den Erwartungen. Bei pH-Werten unter 9 beginnt der Bereich der Löslichkeit von Nickel (Alloway, 1999). Im sauren Milieu (pH-Wert < 5,5) ist mit einer sehr starken Zunahme der Mobilität zu rechnen (Scheffer und Schachtschabel, 1998). Die positiven Effekte durch die Anwesenheit anderer Metalle, wie sie z.B. bei Blei zu beobachten sind, treten hier weniger auf, da Nickel nur eine schwache Adsorptionsneigung an mineralischen Oberflächen oder an Fe- bzw. Mn-Oxiden zeigt (Alloway, 1999).

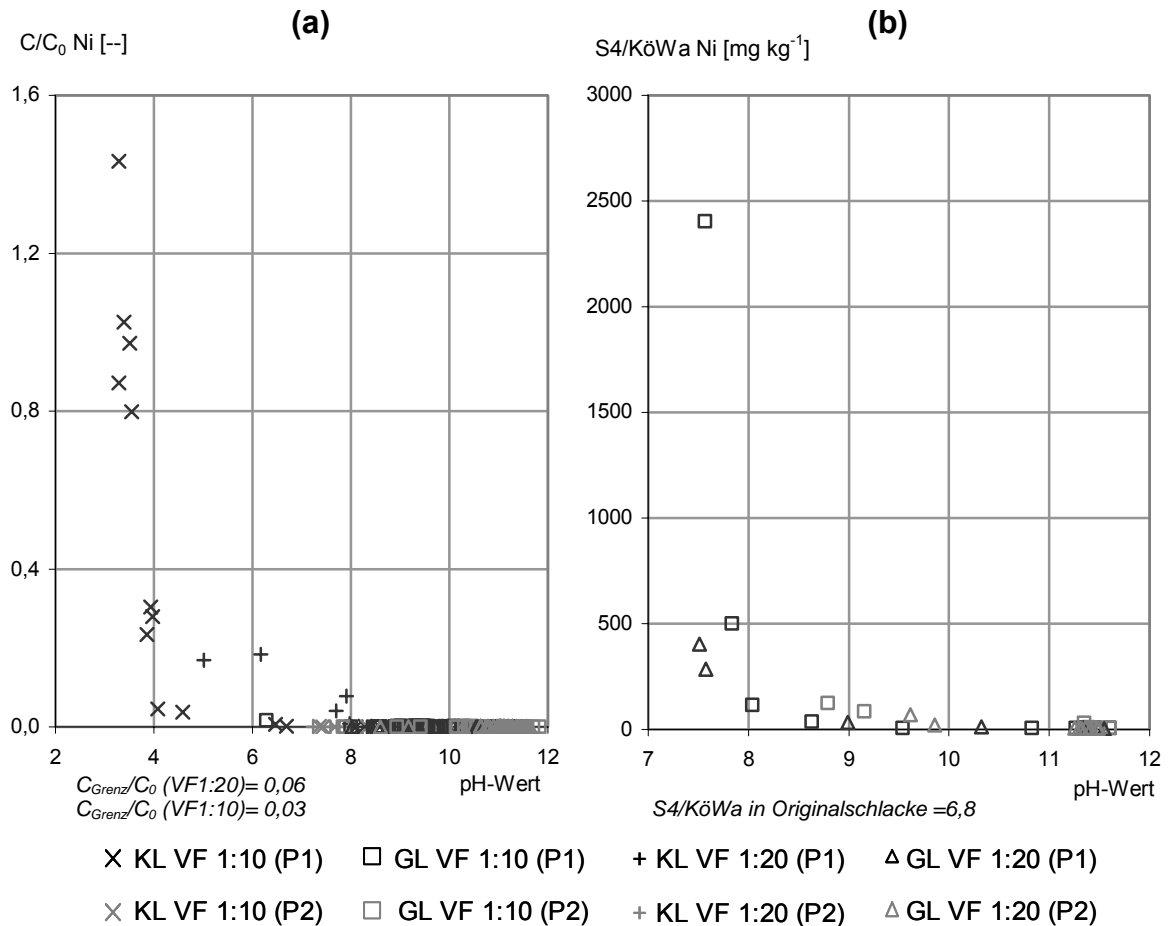


Abbildung 4.36: Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Nickel in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizlösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage)

Im Hinblick auf die Beurteilung der Praktikabilität und möglicher Umweltbelastungen der untersuchten Behandlungsmethode ist allerdings zu beachten, dass pH-Werte kleiner 8 nur unter den speziellen Versuchsbedingungen der kleinen Lysimeter (Vorversuche) erreicht wurden. Abb. 4.37 zeigt für die erste Säule der kleinen Lysimeter-Versuche mit VF 1:10 außer dem pH-Wert-Verlauf (lineare Skala rechts) auch den Verlauf der Nickelbelastung im Perkolat (C/C_0 , logarithmische Skala links). Es ist deutlich, dass eine vollständige Cr(VI)-Reduktion erreicht wird, lange bevor die Ansäuerung zu einer Erhöhung des Nickelaustrags führt. Schon in den großen Lysimetern ist es zu keiner vergleichbaren Ansäuerung gekommen (vgl. Abb. 4.27) und für den Feldeinsatz ist angesichts der hohen Neutralisationskapazität der Schlacke von einem konstant hoch-alkalischen Milieu des Perkolats auszugehen.

Eine weitere wichtige Beobachtung aus Abb. 4.37 ist, dass sich im Zuge der Beregnung der Schlacke mit Wasser im Anschluss an die Behandlung mit Säurebeizelösung, nicht nur das alkalische Milieu des Perkolats wieder einstellt, sondern auch die Nickelbelastung wieder deutlich unter den Grenzwert sinkt. Auch hier zeigt sich die starke pH-Wert-Abhängigkeit der Nickelmobilität. Es kann daher auch für den Fall einer kurzfristigen lokalen Übersäuerung eine bleibende Belastung ausgeschlossen werden.

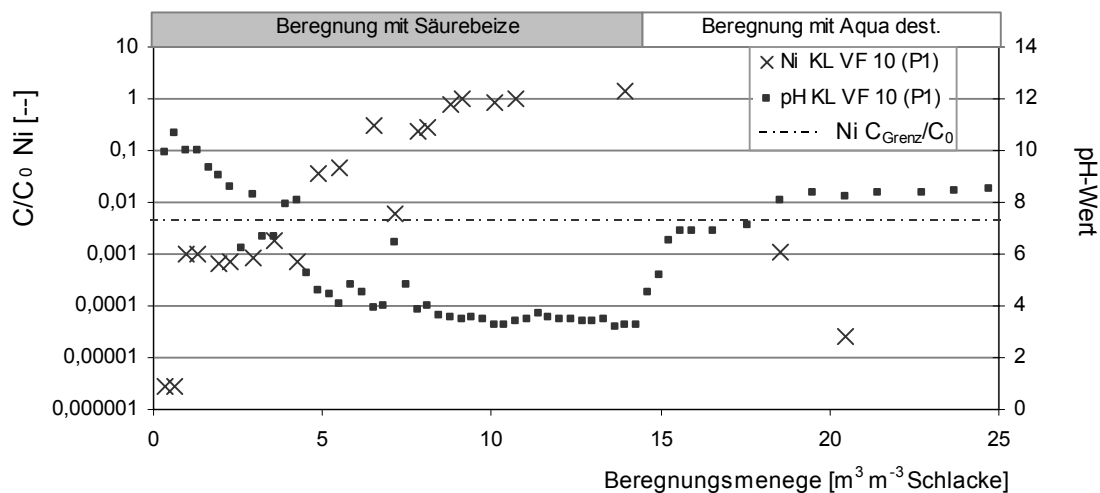


Abbildung 4.37: Nickel-Konzentrationen im Perkolat bezogen auf die Nickel-Konzentrationen in der zugeführten Säurebeizelösung (C/C_0) (links – logarithmische Skala) und pH-Wert des Perkolats (rechts - lineare Skala) in Abhängigkeit von der Beregnungsmenge (Kleines Lysimeter, VF1:10, erste Passage)

Die Beobachtungen zur Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (Abb. 4.36b) bestätigen die bisherigen Ergebnisse. Mit sinkendem pH-Wert steigt das Verhältnis S4/KöWa an. Bei Schlackeproben mit einem pH-Wert über 10 im Eluat liegt die Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit auf ähnlich niedrigem Niveau wie bei der unbehandelten Schlacke ($6,9 \mu\text{g g}^{-1}$; pH-Wert 11,43). Die Behandlung mit Säurebeizelösung hat daher auch im Hinblick auf die Nickelbelastung keine negative Auswirkung auf die Qualität der Schlacke.

Zink

Der Verlauf der Zn-Konzentrationen im Perkolat weist eine gewisse Ähnlichkeit mit Nickel auf. Es ist ein deutlicher Anstieg der Zink-Konzentrationen mit sinkendem pH-Wert zu erkennen (Abb. 4.38a).

Ein Anstieg des C/C_0 Verhältnisses ist schon ab einem pH-Wert <8 sichtbar, eine rapide Erhöhung tritt jedoch erst ab einem pH-Wert <4 auf. Die Zn-Konzentration im Perkolat erreicht dabei fast den 7fachen Wert der Konzentration in der zugegebenen Säurebeizlösung.

Die Zugabe von Zink ist insgesamt nicht sehr groß ($0,82 \text{ mg L}^{-1}$ bei VF 1:10). Da der gesetzliche Grenzwert für Zink 2 mg L^{-1} beträgt, liegt der C_{Grenz}/C_0 erst bei 4,92 für VF1:20 und 2,45 für VF:1:10.

Zur Grenzwertüberschreitung kommt es nur bei einer übermäßigen Ansäuerung des Perkolats (pH-Wert <4) bei den kleinen Lysimetern mit VF 1:10. Bei der anschließenden Beregnung mit Wasser sinkt die Belastung schnell auf Konzentrationen, die niedriger sind als vor der Behandlung (siehe Anhang F, Tab. F1). Das spricht dafür, dass die Behandlung in der Regel keine negativen Auswirkungen auf die Zink-Konzentration im Perkolat hat.

Die Analyse der Schlacke zeigt eine deutliche Abnahme der Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit bei pH-Werten unter 11 und eine wieder steigende Auswaschung bei weiterer Ansäuerung unter pH 8 (Abb. 4.38b) Dieser Verlauf entspricht dem amphoteren Charakter von Zink, das sowohl im alkalischen als auch im sauren Milieu in mobiler Form vorliegt (Pöppinghaus et al., 1994; Ruffer und Rosenwinkel, 1991). Der pH-Wert-Bereich mit der niedrigsten Auswaschbarkeit liegt zwischen 8 und 11, was zu den in der Literatur beschriebenen Fällungsbereichen passt (Hartinger, 1976; Knoch, 1994). Der von Scheffer und Schachtschabel (1998) beschriebene Anstieg der Löslichkeit bei pH-Werten unter 6 ist hier jedoch in die alkalische Richtung verschoben. Eine erhöhte Affinität von Zn gegenüber Fe- und Mn-Oxiden bei pH-Werten zwischen 7 und 5, die von Scheffer und Schachtschabel (1998) hervorgehoben wird, ist trotz der großen Verfügbarkeit dieser Metalle in der zugefügten Säurebeizlösung nicht zu erkennen.

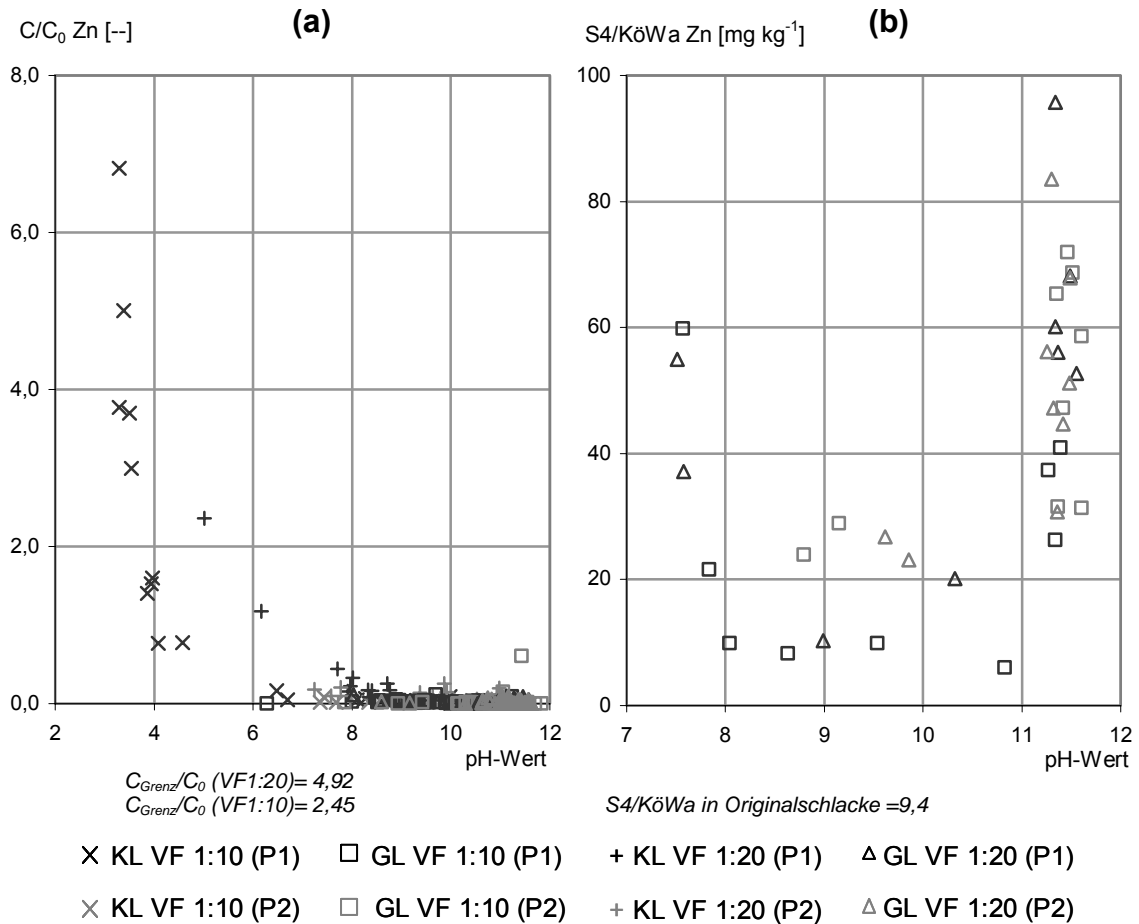


Abbildung 4.38: Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Zink in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizlösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage)

Die Werte für das Verhältnis $S4/\text{KöWa}$ zeigen bei pH-Werten >11 eine sehr starke Streuung auf einem insgesamt sehr niedrigen Niveau. Sie sind allerdings höher als in der unbehandelten Schlacke, wo die Konzentrationen im Eluat unter der Bestimmungsgrenze liegen.

Insgesamt zeigt die Behandlung keine oder nur sehr geringfügige negative Auswirkungen auf die Qualität des Perkolats und der Schlacke, abgesehen von extremen Übersäuerungssituationen, die nur in den Vorversuchen beobachtet wurden.

Mangan

Mn wird mit der Säurebeizelösung in relativ hoher Konzentration ($86,5 \text{ mg L}^{-1}$ bei VF 1:10) zugeführt. Da Mn durch verschiedene Mechanismen die Ausfällung anderer Metalle begünstigt (Lewandowski et al., 1997), ist die damit gegebene hohe Verfügbarkeit grundsätzlich von Vorteil. Da gesetzliche Grenzwerte für Mn-Konzentrationen im Sickerwasser von Deponien nicht festgelegt sind, besteht schon formal keine Gefahr für die Sickerwasserqualität.

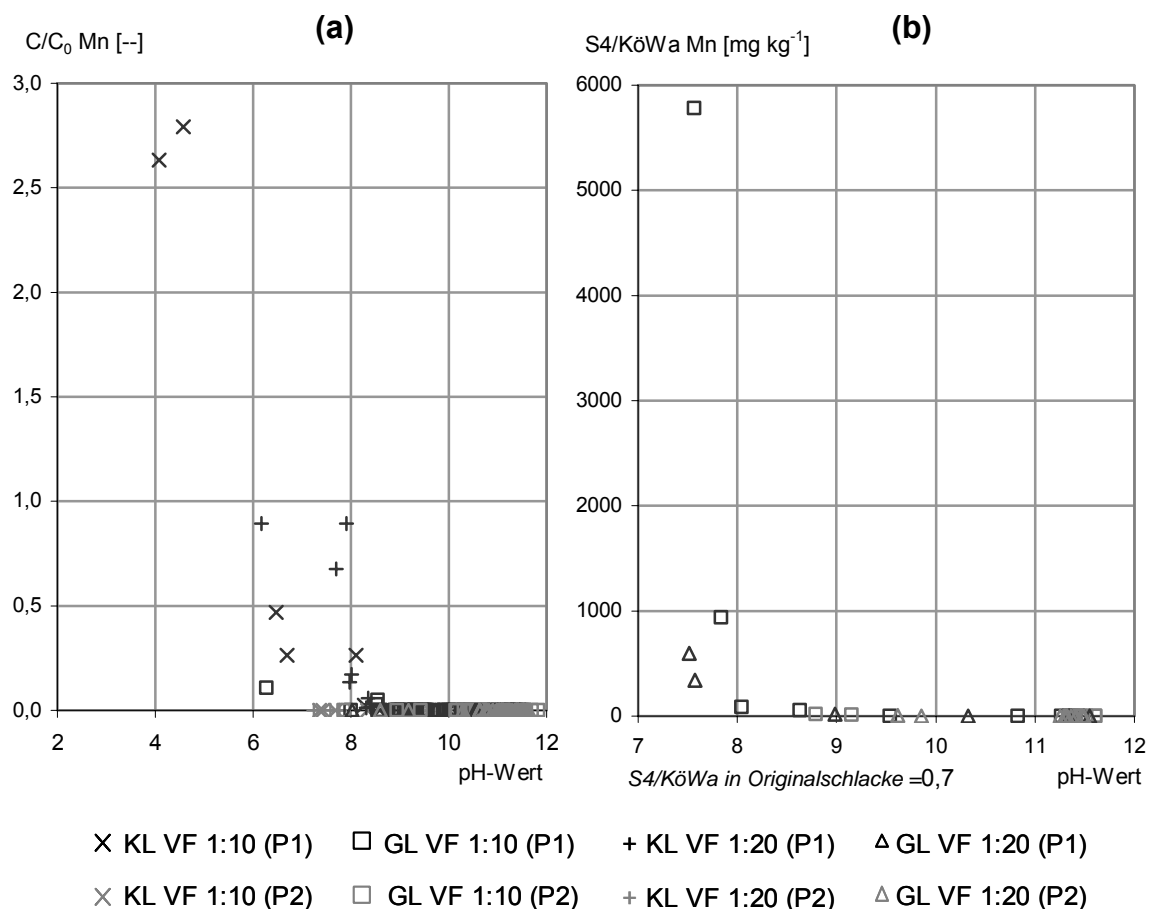


Abbildung 4.39: Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Mangan in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizelösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage)

Wie aus Abb. 4.39a zu ersehen ist, findet aber auch praktisch kein Mn-Austrag mit dem Perkolat statt, solange sich die pH-Werte in dem für den Schlackekörper normalen Bereich bewegen. Erst bei einer verstärkten Ansäuerung mit pH-Werten

unter 8 kommt es zu einem C/C_0 -Verhältnis von ca. 1, im sauren Milieu schließlich auch zu einer vermehrten Auswaschung aus dem Schlackekörper.

Ein paralleler Verlauf zeigt sich bei der Betrachtung der Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (Abb. 4.39b). Auch hier steigen die Werte des Verhältnissen $S_4/KöWa$ unterhalb eines pH-Werts von 8 an.

Molybdän

Auch für Molybdän ist kein gesetzlicher Grenzwert festgelegt. Die Auswirkungen der Behandlung auf den Mo-Austrag und die Mo-Auswaschbarkeit werden hier dennoch kurz dargestellt, weil es durch die Säurebeizelösung in relativ hoher Konzentration ($48,04 \text{ mg L}^{-1}$ bei VF 1:10) zugeführt wird.

Im Unterschied zu den meisten anderen Metallen besitzt Molybdän die höchste Löslichkeit im hoch-alkalischen Bereich. Sie sinkt mit abnehmenden pH-Werten deutlich. Dieser Verlauf zeigt sich auch in Abb. 4.40a. Die Mo-Konzentration im Perkolat fällt mit zunehmender Ansäuerung deutlich ab. Auch in alkalischem Milieu liegen die Werte für das Verhältnis C/C_0 unter 0,2, woraus hervorgeht, dass es in den oberen Schlackeschichten bei niedrigeren pH-Werten zu Ausfällungsreaktionen kommt. Ein wichtiger Faktor kann dabei die Adsorption an Fe- und Mn-Oxide sein, die bei niedrigen pH-Werten häufig auftritt (Scheffer und Schachtschabel, 1998). Dementsprechend liegen nach der Behandlung in den oberen Schichten auch die Gesamtgehalte an Mo erkennbar höher als in tieferen Schichten (vgl. Anhang F, Tab. F1).

Die Versuche zur Auswaschbarkeit (Abb. 4.40b) ergeben kein klares Bild. Die betrachteten Konzentrationsverhältnisse streuen über das gesamte pH-Wert-Spektrum sehr stark, d.h. auch um den Bereich, den die unbehandelte Schlacke aufweist. Zu beachten ist das insgesamt sehr hohe Niveau der Auswaschung.

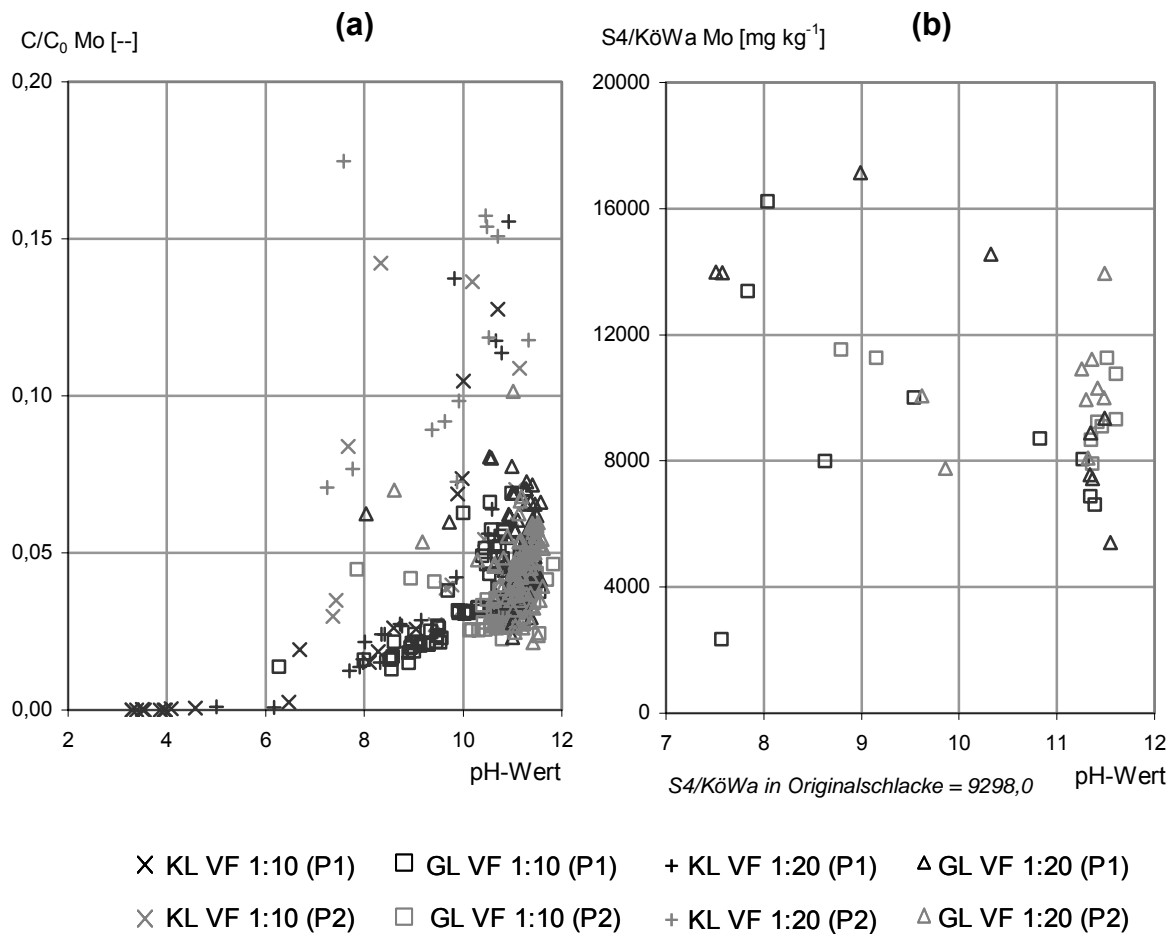


Abbildung 4.40: Perkolatqualität (a) und Auswaschbarkeit/Mobilisierbarkeit (b) von Molybdän in Abhängigkeit vom pH-Wert des Perkolats (a) sowie Eluats (b) für alle durchgeführten Vor- und Hauptuntersuchungen sowie die Verdünnungsstufen VF 1:10 und VF 1:20 (C = Konzentration im Perkolat, C_0 = Konzentration in der zugeführten Säurebeizelösung; KL = kleine Lysimeter, GL = große Lysimeter, (1) = 1. Passage, (2) = 2. Passage)

Quecksilber, Arsen

Die Konzentrationen von Hg und As liegen schon in der Säurebeizelösung unter den gesetzlichen Grenzwerten. Im Perkolat sind Hg und As entweder überhaupt nicht nachweisbar oder die Werte liegen unter der Bestimmungsgrenze. Ebenso verhält es sich bei den Versuchen zur Auswaschbarkeit. Eine Beeinträchtigung der Qualität von Perkolat oder Schlacke durch die Säurebeizebehandlung tritt daher nicht auf.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die hohe Zufuhr von Metallen mit der Säurebeizelösung im Rahmen der Cr(VI)-Behandlung der Schlacke nicht zu

einer Beeinträchtigung der Qualität des Perkolats führt. In pH-Wert-Bereichen über 8 erreichen die gemessenen Konzentrationen keine geltenden gesetzlichen Grenzwerte. Für den Feldeinsatz kann daher die Kontrolle des pH-Werts des Sickerwassers der Gefahr eines Schwermetallaustrags wirksam vorbeugen. Für die zur Cr(VI)-Behandlung erforderlichen Mengen an Säurebeizlösung wirkt der Schlackekörper nachhaltig als Filter für die darin enthaltenen Metalle. Eine vermehrte Auswaschung ist auch nach Abschluss der Behandlung sicher ausgeschlossen, sofern die dargestellten Randbedingungen eingehalten werden.

4.2.3 Zusammenfassende Bewertung

Ziel der Sickerwasser- und Schlackebehandlung war es, verschiedene Verfahren zur Cr(VI)-Reduktion unter Feldbedingungen zu prüfen und deren Auswirkungen auf die Umwelt zu bewerten.

Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Eine vollständige Cr(VI)-Reduktion mittels Fe(II)-haltiger Reagenzien ist unter Feldbedingungen möglich. Allerdings wird das erforderliche molare Verhältnis von Fe:Cr wesentlich von den Eigenschaften des Mediums (Sickerwasser, Schlacke) bestimmt.
2. Im Vergleich unterschiedlicher Reduktionsmittel hat sich betriebsintern anfallende Fe(II)-haltige Altsäurebeize als ebenso wirksam wie handelsübliche Substanzen zur Cr(VI)-Behandlung erwiesen.
3. Bei der Anwendung der Altsäurebeize mit Sickerwasser als Verdünnungsmittel auf den Schlackekörper selbst wird eine erfolgreiche Cr(VI)-Reduktion nicht nur in den Oberflächenbereichen, sondern über die gesamte behandelte Tiefe erreicht.
4. Die Perkolatqualität behandelter Schlacke wird nachhaltig verbessert. Das Schlackematerial gibt selbst bei Eluationsversuchen keine nennenswerten Cr(VI)-Mengen mehr ab.
5. Eine mögliche Gefährdung der Umwelt durch die in der Altsäurebeize gelösten Schwermetalle kann durch einfaches pH-Wert-Monitoring ausgeschlossen werden. Im hochalkalischen Milieu des Sickerwassers bzw.

- der Schlacke kommt es – begünstigt durch die sich bildenden Fe- und Mn-Oxide – zur Ausfällung und Immobilisierung der zugeführten Schwermetalle. Faktisch wirkt ein Schlackekörper als Filter, sofern der pH-Wert nicht unter 8 sinkt.
6. Da die Altsäurebeize einen extrem niedrigen pH-Wert aufweist, ist ihre Anwendung auf Medien mit hoher Neutralisationskapazität beschränkt, um negative Auswirkungen zu vermeiden. Im hochalkalischen Milieu einer Deponie für Stahlwerkschlacken kommt es im Rahmen der Cr(VI)-Behandlung weder bei der Anwendung auf das Sickerwasser noch bei der Infiltration in den Schlackekörper zu einer Verschiebung des pH-Werts in den sauren Bereich.
 7. Insgesamt kann festgehalten werden, dass bei der Cr(VI)-Reduktion unter Feldbedingungen Altsäurebeize hinsichtlich Wirksamkeit und Umwelteinfluss mit handelsüblichen Substanzen gleichwertig ist, jedoch erhebliche Kostenvorteile bietet.

5. Schlussbetrachtung

Im Fokus der hier dargestellten Untersuchungen stand die Möglichkeit des Einsatzes von Altsäurebeize aus der industriellen Stahlproduktion zur Behandlung von Cr(VI)-Kontaminationen auf einer dem Produktionsstandort zugehörigen Schlackedeponie. Neben der Frage der Wirksamkeit der Fe(II)-haltigen Altsäurebeize als Mittel zur Cr(VI)-Reduktion wurde dabei auch die Herkunft, Qualität und Mengenverteilung von Sickerwasserströmen aus dem Deponiekörper betrachtet sowie mögliche Auswirkungen des Einsatzes der Altsäurebeize auf die Sickerwasserqualität untersucht. Im Folgenden sollen insbesondere die praxisbezogenen Aspekte der vorgelegten Untersuchungsergebnisse abschließend betrachtet werden.

5.1 Vergleich mit anderen Methoden der Schlackebehandlung

Die Behandlung von Cr(VI)-Kontaminationen ist ohne einen erheblichen technischen Aufwand in der Regel nicht möglich. Das gilt auch für die hier untersuchte Verwendung Fe(II)-haltiger Säurebeizelösung als Reduktionsmittel. Dennoch hat dieser Ansatz gegenüber konventionellen Methoden eine Reihe von Vorteilen, die in erster Linie durch die Matrix der zu behandelnden Medien und den Maßstab bedingt sind.

Berücksichtigung der Matrix

Die Matrix spielt insbesondere im Hinblick auf eine mögliche Sickerwasserbehandlung eine Rolle. Hierbei ist zu beachten, dass sich im hochalkalischen Deponiesickerwasser neben Cr(VI) zahlreiche andere Metalle und Carbonate finden. Zu beachten ist dabei, dass nur die Cr(VI)-Belastung den gesetzlichen Grenzwert überschreitet. Die üblichen ExSitu-Behandlungstechniken wie zum Beispiel Ionenaustausch oder Adsorption wären zwar wirksam. Da sie jedoch in der Regel nicht-selektiv wirken, würden mit Cr(VI) auch andere, unproblematische Elemente aus dem Medium eliminiert, was zu einem schnellen Verbrauch des Ionentauschers bzw. Adsorbens führen würde mit der Folge stark erhöhter Kosten. Zwar wirkt, wie es die Untersuchungen gezeigt haben, auch die Säurebeizelösung nicht selektiv, jedoch haben die Untersuchungen zum

Schwellenwert der wirksamen Konzentration der Säurebeize gezeigt, dass eine Reaktion mit anderen Elementen des Mediums stattfindet. Auch reichern sich auf dem Filterkuchen zahlreiche Elemente aus der Ausgangsmatrix an. Da die Säurebeize jedoch ein betriebsinternes Abfallprodukt ist, das für eine Sickerwasserbehandlung in ausreichender Menge zur Verfügung stünde, fallen Kostengesichtspunkte hier nicht ins Gewicht.

Berücksichtigung des Maßstabs

Die Frage des Maßstabs kommt insbesondere zum Tragen, wenn eine Behandlung der Schlacke selbst ins Auge gefasst wird. Angesichts des zu behandelnden Volumens wäre eine Bodenwäsche ExSitu nur mit einem unverhältnismäßigen Aufwand zu realisieren. Zudem würde dadurch der Deponiekörper erheblich beeinträchtigt. Setzungs- und Verfestigungsprozesse müssten erneut beginnen und die Nachsorge würde sich verlängern.

Bei den verfügbaren InSitu-Methoden ist insbesondere die Mächtigkeit des Deponiekörpers von bis zu 20 m in Betracht zu ziehen. Sinterung oder elektrokinetische Behandlung sind in diesem Maßstab praktisch nicht umsetzbar. Die Einbringung von Barrieren (chemisch oder physikalisch) würde ebenfalls einen sehr großen Aufwand verursachen und wäre zudem nicht nachhaltig. Das Problem der Cr(VI)-Belastung könnte jederzeit wieder auftreten, wenn sich beispielweise durch Bewegungen des Deponiekörpers oder bauliche Maßnahmen die Bedingungen für die Durchsickerung ändern.

Methoden der Phytosanierung kommen aufgrund des nährstoffarmen und hochalkalischen mineralischen Milieus des Schlackekörpers nicht in Betracht. Sie würden zudem nur in den oberflächennahen Schichten (Wurzelzone) wirken, nicht über die Tiefe des Deponiekörpers.

Möglich wäre selbstverständlich die Verwendung anderer chemischer Reduktionsmittel anstelle der Säurebeize. Die vergleichenden Versuche im Rahmen dieser Studie haben jedoch gezeigt, dass die Säurebeize eine ähnlich gute Effektivität besitzt. Eine Belastung des Sickerwassers durch die Anwendung der Säurebeize kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ausgeschlossen werden. Es gibt daher keinen Grund, anstelle eines betriebsinternen Abfalls marktübliche chemische Reduktionsmittel mit entsprechenden Kosten zu verwenden.

5.2 Sickerwasser- oder Schlackebehandlung

In den Voruntersuchungen zur Sickerwasserbehandlung und in den Experimenten zur Schlackebehandlung wurde gezeigt, dass auf beiden Wegen eine Beseitigung der Cr(VI)-Belastung aus dem zur Einleitung in die öffentliche Kläranlage bestimmten Sickerwasser erreicht werden kann. Für den praktischen Anwendungsfall gilt es daher Kriterien zu entwickeln, um zu einer Entscheidung über den Behandlungsansatz zu gelangen. Aus umweltwissenschaftlicher Sicht sind dabei in erster Linie die technische Machbarkeit und die Nachhaltigkeit, respektive die langfristige Perspektive zu berücksichtigen. Aus Sicht des Deponiebetreibers werden darüber hinaus Wirtschaftlichkeitserwägungen eine primäre Rolle spielen, die jedoch eng an die technischen Fragen gekoppelt sind.

Sickerwasserbehandlung

Die vorgelegten Ergebnisse zur Differenzierung der Sickerwasserströme durch die Anwendung einer Faktoren- und Clusteranalyse bieten die Grundlage dafür, eine eventuelle Sickerwasserbehandlung auf wenige belastete Teilströme zu reduzieren. Die nicht mit Cr(VI) belasteten Sickerwässer können weiterhin unbehandelt in die öffentliche Kläranlage eingeleitet oder im Rahmen der Edelstahlproduktion genutzt werden. Für einen Teil der bisher mit dem gesamten Sickerwasser erfassten Untergrunddränagewässern wäre sogar eine direkte Einleitung in Gewässer in Betracht zu ziehen, da durch die Analyse nachgewiesen werden konnte, dass sie keine Beeinträchtigung durch die Deponie erfahren.

Für die Behandlung bedeuten diese Ergebnisse, dass mit einer vergleichsweise geringeren Menge Sickerwasser zu rechnen ist, das aber entsprechend höhere Cr(VI)-Konzentrationen aufweist. Das ist von wesentlicher Bedeutung für die Dimensionierung einer entsprechenden Anlage. Neben diesem positiven Befund steht allerdings die Beobachtung, dass bauliche Maßnahmen, insbesondere Oberflächenabdeckungen, einen erheblichen Einfluss auf die Sickerwassermengen haben. Die Auslegung verkompliziert sich dadurch insofern, als eine den heutigen Anforderungen genügende Sickerwasserbehandlungsanlage für die langfristig zu erwartenden Sickerwassermengen sehr wahrscheinlich überdimensioniert wäre.

Für die Verwendung der betriebsintern als Abfall anfallenden Säurebeize als Reduktionsmittel in einer Sickerwasserbehandlungsanlage haben die vorgelegten

Ergebnisse gezeigt, dass es dadurch nicht zu einer Schwermetallanreicherung im behandelten Wasser kommt. Allerdings führt die starke Ausfällungsreaktion zur Bildung bedeutender Mengen an Schlamm mit hohen Schwermetallkonzentrationen. Für die technische Umsetzung muss daher der Filtration und der Frage der Deponierung dieser Reaktionsprodukte besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Wie bereits angesprochen, wird die künftige Oberflächenabdeckung auf dem Deponieteil Nord I zu einer Verminderung der Sickerwassermengen führen. Es lässt sich dabei noch nicht sicher vorhersagen, ob es dadurch zu einer Erhöhung der Cr(VI)-Konzentrationen kommen wird oder ob sich die Gesamtfracht infolge der Abdeckung vermindert. Sicher ist jedoch, dass die abgelagerte Schlacke – sofern nur das Sickerwasser behandelt wird – noch auf Jahrzehnte hinaus eine erhebliche Cr(VI)-Fracht abgeben wird. Zwar geht mit der Sickerwasserbelastung zweifellos ein gewisser Auswaschungseffekt einher. Es gibt jedoch keine Hinweise darauf, dass dieser ohne zusätzliche Maßnahmen in absehbarer Zukunft zu einer messbaren Verminderung des Austrags führen wird.

Während also die technische Umsetzung einer Sickerwasserbehandlung nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen zwar mit Unsicherheiten bezüglich der Auslegung belastet, aber prinzipiell machbar ist, weist dieser Behandlungsansatz unter dem Gesichtspunkt der Nachhaltigkeit erhebliche Defizite auf. Das gab den Anlass dazu, die Möglichkeiten einer direkten Behandlung der deponierten Schlacke zu untersuchen.

Schlackebehandlung

Die Bewertung der technischen Umsetzbarkeit der Schlackebehandlung basiert ebenfalls wesentlich auf den Ergebnissen der differenzierenden Betrachtung der Sickerwasserströme. Deren Ergebnisse haben es ermöglicht, als Quelle der Cr(VI)-Belastung im Deponiekörper einen bestimmten Sektor einzugrenzen, so dass eine eventuelle Behandlung ebenfalls auf diesen Sektor (Nord I) beschränkt werden könnte.

In den durchgeführten Lysimeterversuchen wurde gezeigt, dass es möglich ist, eine nachhaltige Behandlung des Schlackekörpers mit einem Reduktionsmittel aus Säurebeize und Sickerwasser durchzuführen. Das bedeutet zum Ersten, dass mit Beginn der Behandlung belastetes Sickerwasser wieder auf den Deponiekörper

zurückgeführt würde. Eine Sickerwasserbehandlung zur Einleitung in die öffentliche Kläranlage ist daher nicht mehr erforderlich. Der durch die Rückführung zu erwartende Anstieg der Sickerwassermengen stellt angesichts der Mächtigkeit des Deponiekörpers und der daher für die Behandlung erforderlichen Mengen an Reduktionsmittel keine Schwierigkeit dar, zumal die geplante Oberflächenabdeckung des betroffenen Deponieteils zukünftig zu einer erheblichen Verminderung des niederschlagsbedingten Wassereintrags führen wird.

Zum Zweiten lassen die Ergebnisse des Schluss zu, dass die Schlackebehandlung eine zeitlich begrenzte Maßnahme darstellt, nach deren Abschluss es nicht mehr zu einem gefährdenden Austrag von Cr(VI) aus dem Deponiekörper kommen wird. Die tatsächliche Behandlungsdauer hängt bei der Verwendung des vorgeschlagenen Reduktionsmittels Säurebeizelösung wesentlich vom Verdünnungsfaktor und der aufgetragenen Mengen ab. Erste vorläufige Berechnungen weisen darauf hin, dass unter Berücksichtigung bestimmter praktischer Randbedingungen wie etwa der Verfügbarkeit des Reduktionsmittels mit einem endgültigen Abschluss der Behandlung innerhalb von ca. 10 Jahren gerechnet werden kann.

Die wesentliche technische Herausforderung bei der Schlackebehandlung ist die Einbringung des Reduktionsmittels in den Schlackekörper. Darüber hinaus werden Einrichtungen zur Handhabung des Reduktionsmittels erforderlich, das hierbei in wesentlich größeren Mengen benötigt wird, als bei der Sickerwasserbehandlung.

Aus umweltwissenschaftlicher Sicht spricht insbesondere das Kriterium der Nachhaltigkeit für die Implementierung einer Schlackebehandlung anstelle einer Sickerwasserbehandlung. Hierbei würde nicht nur die Ausbreitung der Cr(VI)-Belastung verhindert, sondern die Quelle der Cr(VI)-Belastung selbst eliminiert. Der technische Aufwand dafür ist möglicherweise etwas größer, was aber durch die zeitliche Begrenzung ausgeglichen wird.

Wichtiger dürfte unter ökonomischen Gesichtspunkten die Verfügbarkeit des Reduktionsmittels sein. Eine Sickerwasserbehandlung mit Altsäurebeize wäre allein mit den werksintern anfallenden Mengen zu bewältigen, wohingegen für eine Behandlung des Deponiekörpers nach ersten Berechnungen ein zusätzliches Volumen an Säurebeize erforderlich würde. Die ökonomische Bedeutung wird wesentlich davon abhängen, ob es möglich ist, die zusätzlichen Mengen aus Abfällen anderer Hersteller zu gewinnen und auf diese Weise einen alternativen

Entsorgungsweg zu etablieren, oder ob ein Zukauf von Reduktionsmittel erforderlich wird.

5.3 Rechtliche und technische Aspekte der Umsetzung Schlackebehandlung

Rechtlicher Rahmen für den Einsatz der Säurebeizlösung

Bei der Anwendung des Sickerwassers zum Verdünnen der Säurebeize führt man das Sickerwasser zurück in den Deponiekörper. Die Rückführung vom Sickerwasser ist gesetzlich seit 2001 im DepV Art. 14.8 geregelt. Dies bezieht sich jedoch auf Hausmülldeponiekörper. Es geht dabei um die Beschleunigung der Abbauprozesse und die Verbesserung des Langzeitverhaltens der Deponie in der Betriebsphase. Bei Studien des Forschungs- und Entwicklungszentrums für Sondertechnologien (FES) wurde nachgewiesen, dass bei der Ablagerung von mineralischen Abfällen, unter anderem auch Schlacken, eine gezielte Befeuchtung zur Schadstofffixierung führt. Es bilden sich schwerlösliche und langfristig stabile Mineralphasen (Westermann, 2006; Heindl und Westermann, 2005). Die Prozesse können zu Beschleunigung des Deponiesetzungsprozesses führen, was das endgültige Aufbringen einer Oberflächenabdichtung ermöglicht. Auf der untersuchten Deponie sind die in der DepV angegebenen technischen Voraussetzungen mit Ausnahme eines Entgasungssystems gegeben. Da auf einer Schlackedeponie nicht mit Gasbildung zu rechnen ist, kann dieser Punkt vernachlässigt werden (Möller et al., 2005; Arlt und Wolsfeld, 2002). Einer Rückführung des Sickerwassers steht nach diesen vorläufigen Überlegungen auch aus rechtlicher Sicht nichts entgegen.

Problematischer ist voraussichtlich die Verwendung der Altsäurebeize. Da es sich dabei um einen überwachungsbedürftigen Abfall handelt, werden für die Einbringung in den Deponiekörper – aber gegebenenfalls auch für die Verwendung zur Sickerwasserbehandlung – besondere Genehmigungen erforderlich. Dabei wird in erster Linie der Nachweis von Bedeutung sein, dass die Verwendung von Abfall zur Cr(VI)-Behandlung nicht zu einer Verschlechterung der Sickerwasserqualität in anderer Hinsicht führt. Die hier vorgelegten Untersuchungen insbesondere auch zur Schwermetallanalytik können dafür eine erste Grundlage bieten, da durch sie gezeigt werden konnte, dass es im Rahmen der Behandlung zur Cr(VI)-Reduktion

keine negativen Auswirkungen auf die Schwermetallkonzentrationen im Sickerwasser gibt. Eine Erweiterung der Datenbasis durch geeignete Feldversuche würde jedoch zweifellos erforderlich sein.

Insgesamt stellt der erhöhte Genehmigungsaufwand bei der Verwendung von Abfall als Behandlungsmittel für den Deponiebetreiber zweifellos einen Nachteil dar.

Herstellung und Einbringung des Reduktionsmittels

Anders als beim Einsatz eines marktgängigen Produkts müssen bei der Verwendung betriebsinterner Abfälle (Säurebeize, Sickerwasser) für die Schlackebehandlung die Prozesse für die Herstellung des Reduktionsmittels selbst entwickelt werden. Die Erfahrungen aus den Laborversuchen im kleineren und größeren Maßstab stellen dafür eine wichtige Grundlage dar. So ist es beispielsweise gelungen, ein Verfahren zu entwickeln, das es erlaubt, die Reduktionslösung aus Säurebeize und Sickerwasser anzusetzen, ohne dass es dabei zur Ausflockung kommt. Ausflockung würde eine anschließende Filtration erforderlich machen, was zu zusätzlichem Prozess- und Entsorgungsaufwand führen würde.

Die Einbringung des Reduktionsmittels in den Deponiekörper kann über ein System von Schluckbrunnen erfolgen. Dabei handelt es sich um ein bewährtes und erprobtes Verfahren (Hawley et al., 2005). Um Klarheit über die optimale Dichteverteilung der Schluckbrunnen zu gewinnen, wären Feldversuche erforderlich. Gewisse Randbedingungen für den Ausbau stehen allerdings jetzt schon fest. Zunächst ist zu beachten, dass es sich bei dem Reduktionsmittel um Säure handelt. Zuleitungen und Schluckbrunnen müssen daher so gestaltet werden, dass eine Gefährdung des Betriebspersonals ausgeschlossen ist.

Darüber hinaus muss im Hinblick auf die mehrjährige Behandlungsdauer bereits beim Einbau der Schluckbrunnen die geplante künftige Oberflächenabdeckung berücksichtigt werden. Eine Fortsetzung der Behandlung muss auch nach erfolgter Abdeckung möglich sein, ohne dass dadurch erneuter Aufwand für Baumaßnahmen entsteht.

Monitoring

Sofern während des Behandlungszeitraums anfallendes Sickerwasser wieder auf den Deponiekörper zurückgeführt wird, geht von diesem Sickerwasser keine Gefahr für Mensch und Umwelt aus. Allerdings haben die Versuche gezeigt, dass es bei

übermäßigem Eintrag von Reduktionsmitteln zu einer Ansäuerung des Sickerwassers kommen kann, die unerwünscht ist. Daher muss im Laufe der Behandlung nicht nur der Cr(VI)-Gehalt des Sickerwassers überwacht werden, der den Fortschritt der Behandlung anzeigt, sondern auch der pH-Wert. Günstig ist es, wenn diese pH-Wert-Überwachung bereits in einzelnen Zuleitungen erfolgen kann, damit auch lokale Ansäuerungserscheinungen erfasst werden können.

Im Falle der Ansäuerung muss der Eintrag des Reduktionsmittels (lokal) reduziert oder gestoppt werden, bis sich der pH-Wert wieder im deponieüblichen Bereich stabilisiert.

5.4 Fazit und Ausblick

Nach den vorgelegten Ergebnissen bietet die Verwendung von Säurebeize eine aus umweltwissenschaftlicher Sicht hervorragend geeignete Möglichkeit zur Cr(VI)-Dekontamination von Deponiesickerwasser bzw. des Deponieschlackekörpers selbst. Der besondere Vorzug dieser Methode liegt darin, dass ein Stoff, der sonst als überwachungsbedürftiger Abfall aufwändig entsorgt werden muss, eine sinnvolle Sekundärnutzung erfährt. Für die aus abfall- und umweltrechtlicher Sicht erforderlichen Genehmigungsverfahren wären allerdings weitere Untersuchungen im Feldmaßstab erforderlich.

6. Zusammenfassung

Cr(VI) zählt aufgrund seiner Eigenschaften zu den Schwermetallen, für die in zahlreichen Gesetzen, Verordnungen und Vorschriften Grenzwerte festgelegt sind. Das Gefährdungspotential von Cr(VI) ist in seinen stark oxidativen Eigenschaften einerseits und seiner hohen Mobilität andererseits begründet. Beides geht verloren, wenn Cr(VI) zu Cr(III) reduziert wird, da Cr(III) ungiftig und zudem nur schwer löslich ist.

Quellen hoher Cr(VI)-Konzentrationen sind unter anderem Deponien, in denen Abfälle aus der Stahlindustrie abgelagert wurden.

Der Grenzwert der Cr(VI)-Konzentration im Sickerwasser von Deponien beträgt laut Anhang 51 der AbwV $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Diese Grenzkonzentration wird von Schlackedeponien vielfach nicht eingehalten, so dass dezentrale Sickerwasserbehandlungsverfahren der Einleitung des Sickerwassers in den Vorfluter vorgeschaltet sein müssen. Zu diesem Zweck existieren verschiedene Verfahren auf dem Markt, die allerdings einen hohen Investitionsbedarf und hohe Betriebskosten erfordern, so dass die Wirtschaftlichkeit der Stahlproduktion an einem Standort in Frage gestellt sein kann.

Die vorliegende Untersuchung widmet sich der Cr(VI)-Belastung im Sickerwasser einer Schlackedeponie eines Edelstahlwerkes. Zur Sicherstellung der Sickerwasserqualität im Hinblick auf den Anhang 51 der AbwV und zur Standortsicherung sollte ein Verfahren entwickelt werden, das die alternative Verwendung betriebsintern anfallender Abfallstoffe zur Cr(VI)-Behandlung beinhaltet. Bei diesem Abfall handelt es sich um eine Säurebeize auf Basis 30%iger HCl, die zur Entzunderung von Edelstahlbändern eingesetzt wird. Aufgrund des hohen Fe(II)-Gehalts der anfallenden Altsäure kann mit einer mit konventionellen Präparaten vergleichbaren Effektivität bei der Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) gerechnet werden.

Die Untersuchung zur Cr(VI)-Reduktion unter praxisnahen Bedingungen vollzog sich in drei Schritten:

Zunächst wurde der Wasser- und Stoffhaushalt der verschiedenen Deponieabschnitte bzw. Sickerwasserleitungen getrennt betrachtet. Dazu wurde das

in den einzelnen Deponieabschnitten anfallende Sickerwasser über einen Zeitraum von knapp 1,5 Jahren separat qualitativ und quantitativ untersucht und anschließend einer Faktoren- und Clusteranalyse unterzogen, um belastete von nicht-belasteten Sickerwasserströmen bzw. Deponieabschnitten unterscheiden zu können.

Im zweiten Untersuchungsschritt wurde die Eignung der Altsäurebeize zur direkten Sickerwasserbehandlung betrachtet. Dabei wurden vergleichende Experimente mit handelsüblichen Behandlungsmedien FeCl_2 und FeSO_4 durchgeführt.

Im dritten Untersuchungsschritt wurde die Möglichkeit einer InSitu-Behandlung des kontaminierten Schlackekörpers in verschiedenen Lysimeterversuchen untersucht mit dem Ziel, nach einer begrenzten Behandlungsdauer die vorhandene Cr(VI)-Belastung nachhaltig zu beseitigen. Für dieses Verfahren wurde Altsäurebeize in unterschiedlichen Verdünnungsstufen (1:10, 1:20, 1:50, 1:100) eingesetzt. Als Verdünnungsmittel diente Aqua dest. und – in gesonderten Versuchsreihen – Cr(VI)-belastetes Deponiesickerwasser. Letzteres diente dazu, zugleich auch einen Entsorgungsweg (Re-Infiltration) für das Deponiesickerwasser bis zum Abschluss der Behandlung zu eröffnen.

Die Ergebnisse der Faktor- und Clusteranalyse zeigen, dass sich die Cr(VI)-Konzentrationen in den verschiedenen Deponiesickerwasserleitungen unterscheiden, wobei die höchsten Konzentrationen im bislang unabgedeckten Deponieneuteil auftreten und im Regelfall mit einem hohen pH-Wert korreliert sind.

Die Ergebnisse zur Cr(VI)-Reduktion zeigen, dass die betriebsintern anfallende Säurebeize geeignet ist, Cr(VI) ohne die Zugabe anderer Stoffe zu Cr(III) zu reduzieren. Partner der Redoxreaktion ist der hohe Fe(II)-Gehalt, der bei der Stahlbehandlung in der Säurebeize verbleibt. Die in der Säurebeize enthaltenen Schwermetalle werden bei der Cr(VI)-Reduktion unter alkalischen Bedingungen ausgefällt. Gegenüber handelsüblichen Reduktionsmitteln weist die Säurebeize eine vergleichbare Effizienz auf.

Die Lysimeterstudien haben in den Vor- und Hauptversuchen gezeigt, dass mit Altsäurebeize in den Verdünnungsstufen 1:10 und 1:20 eine vollständige und

nachhaltige Cr(VI)-Reduktion im Schlackekörper erreicht werden kann. Dabei spielt es auch keine Rolle, ob Aqua dest. oder Deponiesickerwasser als Verdünnungsmittel verwendet wird. Es tritt anschließend auch nach längerer Beregnung mit reinem Aqua dest. kein Cr(VI) aus dem Lysimeter mehr aus.

Die mit der Säurebeize auf die Schlacke aufgebrachten Begleitschwermetalle werden durch Ausfällungs- und Immobilisierungsreaktionen im alkalischen Schlackekörper gefiltert, wobei dem pH-Wert eine besondere Bedeutung zukommt. Sofern der pH-Wert > 8 ist, kann eine Remobilisierung ausgeschlossen werden.

Als Ergebnis der Untersuchung kann festgehalten werden, dass eine Behandlung der vorgefundenen Cr(VI)-Belastungen unter Verwendung von betriebsintern anfallender Altsäurebeize wirksam und aus umweltwissenschaftlicher Sicht unschädlich ist. Gegenüber herkömmlichen Reduktionsmitteln hat sie den Vorzug niedriger Beschaffungskosten und der Eröffnung einer sinnvollen Sekundärnutzung für sonst aufwändig zu entsorgenden Produktionsabfall. Damit stellt das Verfahren im Sinne des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes sowie der Diskussion über geeignete Methoden zur Steigerung der Ressourceneffizienz einen wertvollen Beitrag dar.

Sowohl die Behandlung des Sickerwassers als auch die InSitu-Behandlung des Schlackekörpers sind auf dieser Grundlage realisierbar. Für die Anwendung einer InSitu-Behandlung spricht dabei, dass sie – wenn auch erst nach einer längeren Behandlungsdauer – zu einem endgültigen und nachhaltigen Abschluss führt. Sie ist zudem unabhängig von den sich infolge fortschreitender Deponieabdeckung ändernden Sickerwassermengen.

7. Summary

Due to its properties Cr(VI) is accounted for as heavy metal, for which limit values are set in many laws, regulations and prescriptions. The risk potential of Cr (VI) is a result of its strong oxidative capacity and of its high mobility. Both properties change if Cr(VI) is reduced to Cr(III), since Cr(III) is non-toxic and moreover hardly soluble.

Sources of high Cr(VI)-concentrations are among others landfill sites where waste from steel industry has been deposited.

The limit value for Cr(VI)-concentration in leachate from landfill sites is 0,1 mg L⁻¹ according to Anhang 51 of the German Abwasserverordnung. In many cases this threshold is not kept by slag landfills, making distributed systems for leachate treatment necessary before discharging the leachate to the receiving waters. Different methods for this end are available on the market, which, however, cause high investments and running costs, thereby challenging the profitability of steel production on that site.

The present research deals with Cr(VI) contamination in the leachate of a slag landfill operated by stainless steel company, in Germany. To ensure the leachate quality with regard to Anhang 51 of the Abwasserverordnung and to secure the profitability of the manufacturing site a method should be developed, that comprises the alternative use of waste from internal production processes for Cr(VI) treatment. The waste in question is a pickling acid based on 30% HCL, which is employed for descaling of stainless steel straps. Due to the high concentration of Fe(II) contained in the used pickling acid, its efficiency for reducing Cr(VI) to Cr(III) is expected to be comparable to conventional compounds.

The research of Cr(VI) reduction under realistic conditions was performed in three steps:

Initially, water and substance balances of the various landfill sections and leachate sewers were examined separately. Therefore leachate from the several landfill sections was analyzed discretely under qualitative and quantitative aspects over a period of almost 1.5 years. Subsequently contaminated and non-contaminated

leachate flows and landfill sections respectively were told apart by applying factor and cluster analysis to the examination results.

The second step of the research was focused on the applicability of used pickling acid for direct leachate treatment. For that purpose comparative experiments were arranged with standard treatment compounds of FeCl_2 and FeSO_4 respectively.

In the third step several lysimeter experiments were implemented to evaluate the feasibility of an InSitu treatment of the contaminated slag body, to achieve a sustainable remedy of the Cr(VI) contamination within a limited treatment period. For this procedure used pickling acid with different thinning factors (1:10, 1:20, 1:50, and 1:100) was employed with aqua dest and – in separate experimental series – Cr(VI) contaminated leachate as thinning agent. The latter was intended to provide a disposal route (re-infiltration) for the leachate until the treatment is completed.

The results of factor and cluster analysis demonstrate that the different leachate sewers vary in Cr(VI) concentration. The highest concentrations originate from the new part of the landfill, which is not covered yet, and correlate usually with a high pH-value.

The results concerning Cr(VI) reduction demonstrate, that used pickling acid from internal production processes is capable of reducing Cr(VI) to Cr(III) without addition of other substances. Reactant of the redox reaction is the high Fe(II) content that is accumulated in the pickling acid during steel descaling. The heavy metals contained in the used pickling acid are precipitated under alkaline conditions during the Cr(VI) reduction. With regard to standard reducing agents used pickling acid exhibits comparable efficiency.

The lysimeter studies consisting of pilot surveys and main experiments have demonstrated that with used pickling acid with thinning factors 1:10 and 1:20 a complete and sustainable Cr(VI) reduction in the slag body can be achieved. And this does not depend on whether aqua dest or leachate is employed as thinning agent. Subsequently there is no further leakage of Cr(VI) from the lysimeter, not even after elongated percolation with pure aqua dest.

Accompanying heavy metals contained in the used pickling acid and therewith delivered to the slag are filtered due to precipitation and immobilisation reactions within the alkaline slag body. The pH-value is especially important for this process. Provided that the pH-value is > 8 remobilisation can be excluded.

As final conclusion it can be stated, that treatment of the Cr(VI) contamination in question employing used pickling acid from internal production processes is effective and furthermore inoffensive under the perspective of environmental science. Compared to standard reduction agents it has the advantage of low procurement costs and of providing a reasonable secondary usage for production waste that otherwise needs costly disposal. Hence the procedure is a valuable contribution for the purpose of the German Kreislaufwirtschafts- and Abfallgesetz as well as to the discussion about suitable methods to increase the efficient use of resources.

Both, the treatment of leachate and the InSitu treatment of the slag body are feasible on this basis. However, using InSitu treatment is favourable insofar as it provides a complete and sustainable solution – even though only after long term application. It is furthermore not interfered by variations of the amount of leachate caused by progressive landfill covering.

Literaturverzeichnis

- Abassi, S.A., Soni, R.** (1984) Teratogenic Effects of Chromium (VI) in the Environment as Evidenced by the Impact of Larvae of Amphibian *Rana tigrina*: Implications in the Environmental Management of Chromium. *Int. J. environmental Studies*, 23, 131-137
- AbfAbIV** (2001) Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen 20. Februar 2001
- AbfAbIV** (2006) Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen 20. Februar 2001
- AbwV** (2004) Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer
- Aitio, A.** (2001) Health effects of occupational exposures in chrome plating. ICDA, The Chromium File 7
- Alguacil, F.J., Alonso, M.** (2003) Chromium (VI) Removal through Facilitated Transport Using CYANEX 923 as Carrier and Reducing Stripping with Hydrazine Sulfate. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1043-1047
- Alloway, B.J.** (Hrsg) (1999) Schwermetalle in Böden. Analytik, Konzentration und Wechselwirkungen. Springer. Berlin Heidelberg
- AltfahrzeugV** (2006) Verordnung über die Überlassung, Rücknahme und umweltverträgliche Entsorgung von Altfahrzeugen 04. Juli 1997
- Aravindhan, R., Madhan, B., Rao, J.R., Nair, B.U., Ramasami, T.** (2004). Bioaccumulation of chromium from Tannery Wastewater: An approach for Chrome Recovery and Reuse. *Environ. Sci. Technol.* 38, 300-306
- Arlt, K.-J. und Wolsfeld, N.** (2002) Zielsetzung und Feldversuchen für vergleichende Wasserhaushaltsbetrachtungen in alternativen Oberflächenabdichtungen für Halden der Stahlindustrie. Oberflächenabdichtung von Deponien und Altlasten 2002. (hrsg. von Egloffstein, Burkhardt, Czurda) Erich Schmidt Verlag. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis. Band 125, 231-249
- Astrup, T., Rosenblad, C., Trapp, S. und Christensen, T.H.** (2005) Chromium Release from Waste Incineration Air – Pollution - Control Residues. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3321-3329
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry).** (2000). Toxicological profile for chromium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service
- Baranowski, C.** (2001) Entwicklung und Untersuchung von Methoden zur Speziation von Chrom in Umgebungsaerosolen. Universität Dortmund

- Bartlett, R.J.** (1991). Chromium Cycling in Soils and Water, Links, Gaps, and Methods. Environ. Health Perspect., Vol. 92, 17-24
- BBodSchV** (2004) Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. 12. Juli 1999
- Beukes, J.P., Lachmann, G. und Giesekke, E.W.** (1999) The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater. Water SA. 25(3), 363-370
- Bialucha, R., Gunkel, P.** (1997) Auslaugeuntersuchungen von Mineralstoffen aus güteüberwachten industriellen Nebenprodukten und Recycling-Baustoffen. Report des Forschungsinstituts (FEhS) Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken E.V.2/1997, 8-10
- Blowes, D.W., Puls, R.W., Gillham, R.W., Ptacek, C.J., Bennett, T.A., Bain, J.G., Hanton-Fong, Ch.J., Paul, C.J.** (1999) An In Situ Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Hexavalent Chromium and Tichloroethylene in Ground Water: Volume 2 Performance Monitoring. EPA/600/R-99/095b
- Boddu, V.M., Abburi, K., Talbott, J.L., Smith, E.D.** (2003). Removal of Hexavalent Chromium from Wastewater Using a New Composite Chitosan Biosorbent. Environ. Sci. Technol. 37, 4449-4456
- Bourge, I.J. und Hug, S.J.** (1997) Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron (II). Environ. Sci. Technol. 31, 1426-1432
- Cervantes, C., Campos-Garcia, J., Devars, S., Gutierrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzman, J.C., Moreno-Sanchez, R.** (2001) Interactions of chromium with microorganisms and plants. FEMS. Microbiol. Rev., 25, 335-347
- DBU** (2002) DBU Aktuell. Hannover Messe: Fachforum für Oberflächentechniker. Informationen aus der Fördertätigkeit der Deutschen Bundesstiftung Umwelt. Nr. 3/März
- DepV** (2006) Verordnung über Deponien und Langzeitlager. 24. Juli 2002
- DIN 38 405 D13** (1981) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Bestimmung von Cyaniden (D13)
- DIN 38 405 – 24** (1987) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D), Photometrische Bestimmung von Chrom (VI) mittels 1,5-Diphenylcarbazon (D24)
- DIN 38 406 E1** (1983) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung von Eisen (E 1)
- DIN 38 406 – 29** (1999) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Teil 29: Bestimmung von 61 Elementen durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) (E 29)

- DIN 38 414 – 4** (1984) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4)
- DIN EN 1484** (1997) Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)
- DIN EN 1485 – H 14** (1996) Wasserbeschaffenheit; Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX)
- DIN ISO 11466** (1997) Bodenbeschaffenheit; Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente (ISO 11466: 1995)
- DIONEX** (1996) Determination of Cr(VI) in Water, Waste Water, and Solid Waste Extracts. Technical Note 26. Dionex Corporation. LPN 34398-01 1M 7/96
- Drissen, P.** (2004) Eisenhüttenschlacke – industrielle Gesteine. Report des FehS-Instituts 1/2004, 4-8
- Dupont, L., Guillon, E.** (2003) Removal of Hexavalent Chromium with a Lignocellulosic Substrate extracted from Wheat Bran. Environ. Sci. Technol. 37, 4235-4241
- Eary, L.E. und Rai, D.** (1988) Chromate Removal from Aqueous Wastes by Reduction with ferrous Iron. Environ. Sci. Technol. 22, 972-977
- Eary, L.E. und Rai, D.** (1991) Chromate Reduction by Subsurface Soils under Acidic Conditions. Soil Sci. Soc. Am. J., 55, 676-683
- Ellis, A.S., Johnson, T.M., Bullen, T.D.** (2002) Chromium Isotopes and the Fate of Hexavalent Chromium in the Environment. Science 295, 5565
- EPA** (2000) In Situ Treatment of Soil and Groundwater contaminated with Chromium. Technical Resource Guide. EPA/625/R00/005
- EU-Richtlinie 2000/53/EG** (2000) EU-Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. September 2000 über Altfahrzeuge
- Faisal, M. und Hasnain, S.** (2004) Microbial conversion of Cr(VI) in to Cr(III) in industrial effluent. Afric. J. Biotechnol. 3(11), 610-617
- Fendorf, S., Wielinga B.W., Hansel, H.M.** (2001) Reduction of Chromium in Surface and Subsurface Environments: Contributions of Biological and Abiological Processes. Eleventh Annual V.M. Goldschmidt Conference 2001
- Fendorf, S.E. und Zasoski, R.J.** (1992) Chromium (III) Oxidation by δ -MnO₂. Environ. Sci. Technol. 26, 79-85
- Fischer, W.R., Böhm, B.** (2001) Eigenschaften und Umweltrelevanz von Chrom. Schriftreihe der FEhS 9, 23-34
- Gauglhofer, J.** (1984) Chrom in Metalle in der Umwelt: Verteilung, Analytik und Biologische Relevanz. (hrsg.: Merian, E.) Verlag Chemie

- Geelhoed ,J.S., Meeussen, J.C.L., Roe, M.J., Hiller, S., Thomas, R.P., Farmer, J.G., Paterson, E.** (2003) Chromium Remediation or Realese? Effect of Iron(II) Sulfat Addition on Chromium (VI) Leaching from Columns of Chromite Ore Processing Residue. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3206-3213
- Geisler, J.** (1992) Verwertung von Hochofen – und Stahlwerksslacken. Eisenhüttenschlacken - Eigenschaften und Verwertung. Referate aus dem Zeitraum 1988 bis 1991. Schriftreihe der Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken. Heft 1
- Geisler, J.** (1997) Schlacken im Wasserbau. Einführung : Schlacken für den Wasserbau. Report des Forschungsinstituts FEhS. Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken E.V. 1/1997, 1
- Geisler, J.** (2000) Eisenhüttenschlacken – Nebenprodukte der Stahlindustrie. Eisenhüttenschlacken - Eigenschaften und Nutzung. Referate aus dem Zeitraum 1992 bis 1999 Schriftreihe der Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken. Heft 6
- Gemeinhardt, C., Müller, S., Weigand, H., Marb, C.** (2004) Chemical Immobilisation of Arsenic and Chromium in Contaminated Soils Using Iron(II) Sulphate - Advantages and Pitfalls. Eurosoil 2004. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg. Abstracts, Hrsg.: Institut für Bodenkunde und Waldernährungslehre, Freiburg 2004
- Ginder-Vogel, M., Borch, T., Mayes, M.A., Jardine, P.M., und Fendorf, S.** (2005). Chromate Reduction and Retention Process within Arid Subsurface Environments. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7833-7839
- Guertin, J.** (2005) Toxicity and Health Effects of Chromium (All Oxidation States). Chromium (VI) Handbook (Hrsg.: Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian C.P.) CRC Press, Boca Raton
- Hansel, C.M., Wielinga, B.W., Fendorf, S.** (2003) Fate and Stability of cr Following Reduction by Mikrobiologisch Generatet Fe(II). *Science Highlight SSLR* Mai 2003
- Hartinger, L.** (1976) Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die metallverarbeitende Industrie. 1.Aufl. Hanser. München, Wien
- Harzdorf, C.** (1990) Spurenanalytik des Chroms. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York
- Hawley, E.L, Deeb, R.A., Kavanaugh, M.C., und Jacobs J.A.** (2005) Treatment Technologies for Chromium (VI). Chromium (VI) Handbook (Hrsg.: Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian C.P.) CRC Press, Boca Raton
- He, Y.T., Chen, Ch.-Ch. und Traina, S.J.** (2004) Inhibited Cr(VI) Reduction by Aqueous Fe(II) under Hyperalkaline Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5535-5539
- Heindl, A., Westermann, H.** (2005), Stoffbilanz und Deponieverhalten am Beispiel der Sonderabfalldeponie Raindorf. Beispiel zur Fachtagung: Deponieforschung in Bayern. Was läuft da noch ab in der Deponie? Bairisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg

- Hem, J.D.** (1972) Chemistry and Occurrence of cadmium and zink in surface water and groundwater. *Water Resources Res.*, 8, 691-697
- Hem, J.D.** (1985) Study and Interpretation of the chemical. US Geol. Surv. Water Supply Pap. 2254, 3 Aufl. Washington, D.C
- Hirschmann, G. und Förstner, U.** (2000) Langzeitverhalten von Schlacken. Dokumentation der 2. Hamburger Abfallwirtschaftstage: Deponietechnik 2000. Hamburger Berichte, Band 16. Abfall aktuell, Stuttgart
- Hse, W.** (1996) Metals soil pollution and treatment by hybrid poplar trees. University of Iowa. M.S. Thesis,. Iowa City, IA
- James, B.R.** (2002) Chemical Transformations of Chromium in Soils: Relevance to Mobility, Bio-availability and Remediation. ICDA, The Chromium File 8
- James, B.R. und Bartlett, R.J.** (1983a). Behavior of Chromium in Soils: V. Fate of Organically Complexed Cr(III) Added to Soil. *J. Environ. Qual*, 12(2), 169-172
- James, B.R., Bartlett, R.J.** (1983b). Behavior of Chromium in Soils: VI. Interactions Between Oxidation – Reduction and Organic Complexation *J. Environ. Qual*, 12(2), 173-176
- James, B.R. und Bartlett, R.J.** (1983c). Behavior of Chromium in Soils: VII. Adsorption and Reduction of Hexavalent Forms. *J. Environ. Qual*, 12(2), 177-181
- James, B.R., Petura, J.C., Vitale, R.J., und Mussoline, G.R.** (1997) Oxidation – Reduction of Cr: relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils. *Journal of Soil Contamination*, 6(6), 569-580
- Katz, S.A., Salem, H.** (1994) The Biological and Environmental Chemistry of Chromium. VCH, New York
- Kersten, M., Schulz-Dobrick, B., Lichtensteiger, T. und Johnson, C.A.** (1998) Speciation of Cr in Leachates of a MSWI Bottom Ash Landfill. *Environ. Sc. Tech*, 32, 1398-1403
- Khorasani, R.** (1997) Umweltverträglichkeit von Wasserbausteinen aus Stahlwerks- und Metallhüttenschlacken – Bindungsformen und Verteilung von Elementen. Report des FEhS -Instituts 1/1997, 3-4
- Kilau, H.W., Shah, I.D.** (1984) Chromium-bearing waste slag: evaluation of leachability when exposed to simulated acid precipitation. Hazardous and Industrial Waste Management and Testing: Third Symposium, ASTM STP, 851. Philadelphia, PA: ASTM 61-80
- Kim, Ch., Zhou, Q., Deng, B., Thornton, E.C. und Xu, H.** (2001) Chromim Reduction by Hydrogen Sulfide in Aqueous Media: Stoichiometry and Kinetics. *Environ. Sc. Tech*, 35, 2219-2225
- Kimbrough, D.E., Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L., Mabuni, C.** (1999) A Critical Assessment of Chromium in the Environment. *Environ. Sc. Tech*, 29(1), 1-46

- Klein, R., Baumann, B., Niessner, R.** (2001) Exothermer Stoffumsatz in MVA-Schlackedeponien. BayFOREST – Forschungsvorhaben F158. Lehrstuhl für Hydrochemie, Hydrogeologie und Umweltanalytik der Technischen Universität München
- Knoch, W.** (1994) Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung: chemische und analytische Grundlagen. Weinheim VCH
- KrW/AbfG** (2006) Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen. 27. September 1994
- LAGA-Mitteilung 20** (2004) Länderarbeitsgemeinschaft Abfall. Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen - Technische Regeln
- Lan, Y., Deng, B., Kim, Ch., Thornton, E.C., und Xu, H.** (2005) Catalysis of Elemental Sulfur Nanoparticles of Chromium (VI) Reduction by Sulfide under Anaerobic Conditions. Environ. Sc. Tech, 39, 2087-2094
- Lee, T., Lim H., Lee, Y., Park J-W.** (2003) Use of iron metal for removal of Cr(VI) from water. Chemosphere 53, 497-485
- Lewandowski, J., Leitschuh, S., Koß, V.** (1997) Schadstoffe in Boden. Eine Einführung in Analytik und Bewertung Springer, Berlin, Heidelberg
- Loyaux-Lawniczak, S., Lecomte, P. Und Ehrhardt, J.-J.** (2001) Behavior of Hexavalent Chromium in Polluted groundwater: Redox Processes and Immobilization in Soils. Environ. Sci. Technol. 35, 1350-1357
- Lytle, C.M., Lytle, F.W., Yang, N., Qian, J-H., Hansen, D., Zayed, A., und Terry, N.** (1998) Reduction of Cr (VI) to Cr(III) by Wetland Plants: Potential for In Situ Heavy Metal Detoxification. Environ. Sci. Technol. 32, 3087-3093
- Manusco ,T.F.** (1951) Occupational Cancer and Other Health Hazards in a Chrome Plant. A medical Appraisal. II Clinical and Toxicological Aspects. Ind. Med. Surg. 20, 293-40
- Mattheß, G.** (1994) Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrologie Band 2. 3. Aufl. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart
- McGrath, A., Oberle, D., Schroder, D., McInnes, J. und Maxwell, Ch.** (2005) Bench Scale Evaluation of Ex Situ und In Situ Cr(VI) Remedial Methods. Chromium (VI) Handbook (Hrsg.: Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian C.P.) CRC Press, Boca Raton
- McLean, J. und Beveridge, T.J.** (2001) Chromate Reduction by a Pseudomonad Isolated from a Site Contaminated with Chromated Copper Arsenate. Appl. Environ. Microbiol. 67/3, 1076-1084
- Meinck, F., Stoof, H., Kohlschütter, H.** (1968) Industrieabwasser. 4. Auflage. G. Fischer Verlag

- Melitas, N., Chuffe – Moscoso, O. und Farrell, J.** (2001) Kinetics of Soluble Chromium removal from Contaminated Water by Zerovalent Iron Media: Corrosion Inhibition and Passive Oxide Effects. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3948-3953
- Merkel, Th.** (1999) Statistische Erhebungen zur Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken. Report des Forschungsinstituts FEhS. Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken E.V.1/1999, 1-2
- Merkel, Th.** (2000) Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken 1999. Report des Forschungsinstituts FEhS. Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken E.V.1/2000, 6
- Merkel, Th.** (2001) Statistik zur Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken. Report des Forschungsinstituts FEhS. Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken E.V.1/2001, 11-12
- Merkel, Th.** (2002) Erzeugung und Nutzung von Hochofen- und Stahlwerksschlacken. Report des Forschungsinstituts FEhS. Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken E.V. 1/2002, 5-6
- Merkel, Th.** (2003) Erhebungen zur Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken 2002. Report des Forschungsinstituts FEhS. Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken E.V. 1/2003, 1-2
- Merkel, Th.** (2004) Statistik zur Erzeugung und Nutzung von Eisenhüttenschlacken. Report des Instituts für Baustoffforschung (FEhS) 1/2004, 10
- Merkel, Th.** (2005) Daten zur Produktion und Nutzung von Hochofen- und Stahlwerksschlacken. Report des Instituts für Baustoffforschung (FEhS) 1/2005, 7-8
- Möller, J., Still G., Scheffer, M., Schacky, P.** (2005) Das Langfristkonzept der Werksdeponien der ThyssenKrupp Stahl AG. Abschluss und Rekultivierung von Deponien und Altlasten 2005, (hrsg. von Egloffstein, Burkhardt, Czurda) Erich Schmidt Verlag. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis 135, 161-175
- Nico, P.S. und Zasoski, R.J.** (2000) Importance of Mn(III) Availability the Rate of Cr(III) Oxidation on δ -MnO₂. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3363-3367
- OEHHA** (2000) Chromium VI. Determination of Noncancer Chronic Reference Exposure Levels Batch 2A (A-66-84)
http://www.oehha.org/air/chronic_rels/pdf/hexChroms.pdf
- Palmer, C.D. und Puls, R.W.** (1994) Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils. EPA Ground Water Issue, EPA 540/5-94/505
- Palmer, C.D. und Wittbrodt, P.R.** (1991) Process Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated Sites. *Environ. Health Perspect.*, 92, 25-40
- Papp J.F.** (2005) Chromium. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook – 2004.
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/chromium/chrommyb03.pdf>

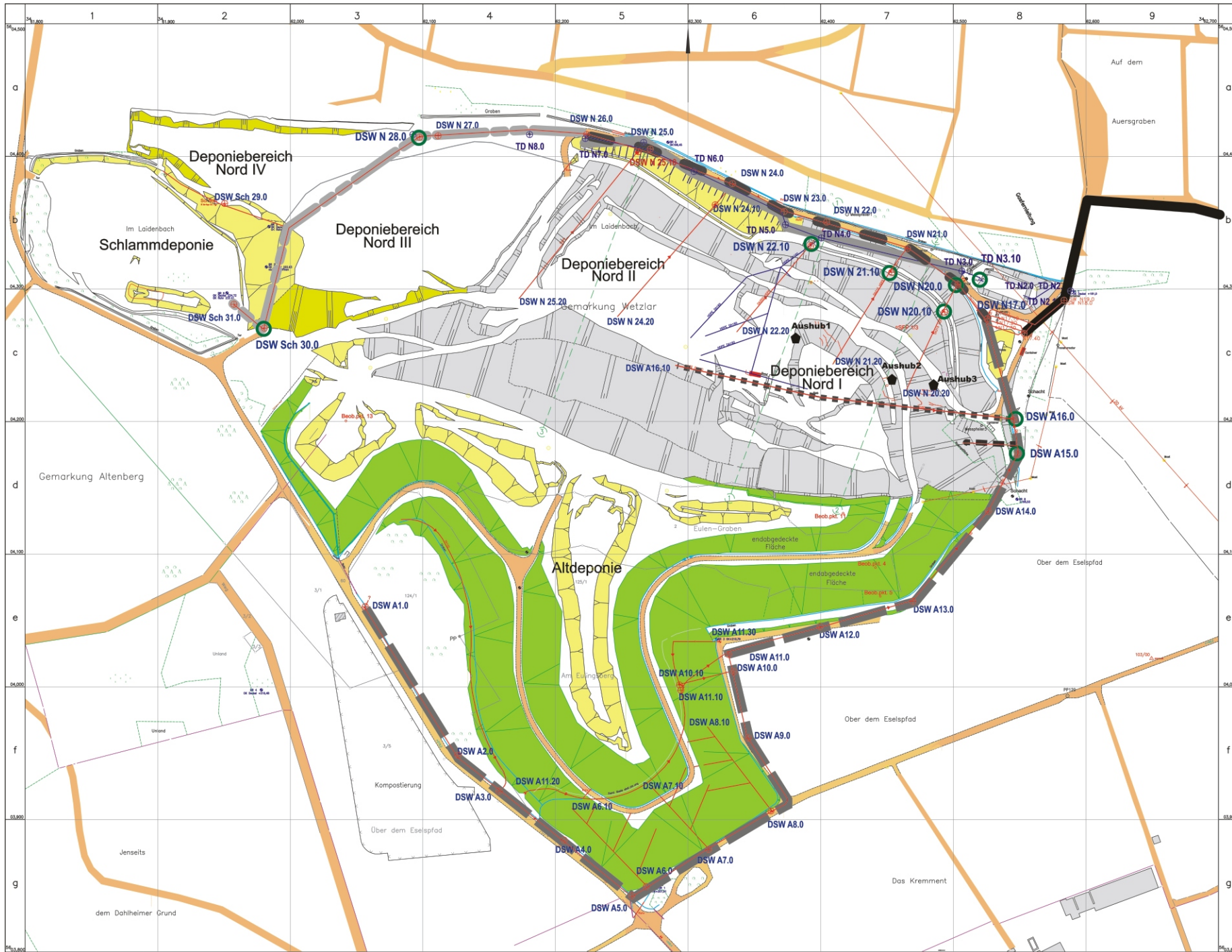
- Papp, J.F.** (1994) Chromium Life Cycle Study. Bureau of Mines, IC 9411
- Papp, J.F.** (2000) Chromium. U.S. Geological Survey, ICDA
- Park, D., Yun, Y-S., Park J.M.** (2004) Reduction of Hexavalent Chromium with the Brown Seaweed *Ecklonia* Biomass. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4860-4864
- Pettine, M., Campanella, L., Millero, F.J.** (2002) Reduction of Hexavalent Chromium by H_2O_2 in Acidic Solutions. *Environ. Sci. Technol.* 36, 901-907
- Pöppingshaus, K., Filla, W., Sensen, S., Schneider, W.** (1994) *Abwassertechnologie: Entstehung, Ableitung, Behandlung, Analytik der Abwässer.* 2. Aufl Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Pratt, A.R., Blowes, D.W. und Ptacek C.J.** (1997) Products of Chromate Reduction on Proposed Subsurface remediation Material. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2492-2498
- Qin, G., McGuire, M.J., Blute, N.K., Seidel, Ch. Und Fong L.** (2005) Hexavalent Chromium Removal by Reduction with Ferrous Sulfate, Coagulation and Filtration: A Pilot-Scale Study. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6321-6327
- Richard, F.C. und Bourg, A.C.M.** (1991) Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Wat. Res.* 25, 807-816
- Rüdel, H., Hammel, W., Wenzel, A.** (2001) Verteilung und Wirkung von Chrom (VI) am Beispiel unterschiedlich belasteter Böden. UBA – Texte. Forschungsbericht 29873247 UBA-FB 000119. Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie. Schmallenberg
- Rüffer, H. und Rosenwinkel, K-H.** (Hrsg.) (1991) Taschenbuch der Industrieabwasserreinigung. R. Oldenbourg Verlag, München, Wien
- Sabatini, D.A., Knox, R.C., Tucker, E.E., und Puls, R.W.** (1997) Innovative Measures for Subsurface Chromium Remediation: Source Zone, Concentrated Plume, and Dilute Plume. Environmental Research Brief. EPA/600/S-97/005
- Sass, B.M., und Rai, D.** (1987) Solubility of Amorphous Chromium(III)-Iron(III) Hydroxide Solid Solutions. *Inorg. Chem.* 26, 2228-2232
- Scheffer, F. und Schachtschabel, P.** (Hrsg.) (1998) Lehrbuch der Bodenkunde. 14. Aufl. Enke, Stuttgart
- Seigneur, Ch. und Constantinou, E.** (1995) Chemical Kinetic Mechanism for Atmospheric Chromium. *Environ. Sci. Technol.* 29, 222-231
- Speiser, C.** (2001) Exothermer Stoffumsatz in MVA - Schlackedeponien: Mineralogische und geochemische Charakterisierung von Müllverbrennungsschlacken, Stoff- und Wärmebilanz. Dissertation. Lehrstuhl für Hydrochemie, Hydrogeologie und Umweltanalytik der Technischen Universität München
- Stoffregen, H.** (1999) Rissgefährdung von Kombinationsdichtungen durch temperaturabhängige Austrocknung. *Müll und Abfall* 1, 29-35

- Stollenwerk, K.G., und Grove D.B.** (1985) Adsorption und Desorption of Hexavalent Chromium in an Alluvial Aquifer Near Telluride, Colorado. *J. Environ. Qual.* 14(1), 150-155
- Su, Ch. und Ludwig, R.D.** (2005) Treatment of Hexavalent Chromium in Chromite Ore Processing Solid Waste Using a Mixed Reductant Solution of Ferrous Sulphate and Sodium Dithionite. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6208-6216
- Sun, J-M., Shang, Ch., Huang J.-Ch.** (2003) Co- removal of Hexvalent Chromium through Copper Precipitation in Synthetic Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4281-4287
- Testa, J.J., Grela, M.A., Litter, M.I.** (2004) Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) over TiO₂ Particles in the Presence of Oxalate: Involvement of Cr(VI) Species. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1589-1594
- Testa, S.M.** (2005) Sources of Chromium Contamination in Soil and Groundwater. in *Chromium (VI) Handbook* (herausg. Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian C.P.) CRC Press, Boca Raton
- Thornton, E.C. und Amonette, J.E.** (1999) Hydrogen Sulfide Gas Treatment of Cr(VI) – Contaminated Sediment Samples from a Plating –Waste Disposal Site. Implications for In-Situ remediation. *Environ. Sci. Technol.* 33, 4096-4101
- TrinkwV** (2001) Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. 21. Mai 2001
- TrinkwV** (2006) Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. 21. Mai 2001
- VCI** (2004) Schutz der Umwelt kontinuierlich verbessert. Responsible Care, Bericht 2004, www.vci.de
- Veresteyl, L.-A.** (1998) Eisenhüttenschlacken – Abfall oder Produkt? – Zugleich ein Beitrag zur Qualifizierung von Nebenprodukten aus der Eisen- und Stahlindustrie. Schriftreihe der Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken. Heft 5
- Veresteyl, L.-A., Jakob, H., Motz, H.** (2005) Rechtlicher Status der Schlacken aus der Eisen- und Stahlindustrie. Report des Instituts für Baustoffforschung (FEhS), 1/2005, 1-6
- Welp, G., Kim R-Y und Brümmer G.W.** (2001) Hintergrundwerte, Mobilität und Toxizität von Chrom (III) und Chrom (VI) in Böden. Schriftreihe der FEhS 9, 35-50
- Welz, B.** (1999). Atomabsorptionsspektrometrie. 4. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim
- Westermann, H.** (2006) Schadstofffixierung bei mineralischen Abfällen – Positive Effekte durch kontrollierten Feuchtigkeitszutritt. Beitrag zur 9. Triesdorfer Umwelttagung

- Wielinga B., Mizuba, M., Hansel, C.M., Fendorf, S.** (2001) Iron Promoted Reduction of Chromate by Dissimilatory Iron-Reducing Bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 35, 522-527
- Wilkin, R.T., Su, Ch., Ford, R.G. und Paul, C.J.** (2005) Chromium-Removal Processes during Groundwater Remediation by a Zerovalent Iron Permeable Reactive Barrier. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4599-4605
- Wittbrodt P.R., Palmer C.D.** (1995) Reduction of Cr(VI) in the Presence of Excess Soil Fulvic Acid. *Environ. Sci. Technol.* 29, 255-263
- Wittbrodt P.R., Palmer C.D.** (1996) Effect of Temperature, Ionic Strength, Background Electrolytes and Fe(III) in Reduction of Hexavalent Chromium by Soil Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2470-2477

Anhang A

Deponieplan Eulingsberg



Legende

- Untersuchte Leitungen**
- LS - Schlammdeponie
 - UGD - Untergrundränge Nord
 - LN - Neudeponie
 - DZ - Drainage Zentral
 - DG - Drainage Grenzbereich
 - LA - Altdeponie
 - GS - Gesamt
-
- Probennahmeschacht
 - Untergrunddränageleitung
 - Sickerwasserleitung
 - ⊕ Untergrunddränageschacht
 - ⊕ Sickerwasserschacht
-
- ▨ Verfüllungsböschung
 - ▨ Endabgedeckte Böschung
 - ▨ Haldenböschung
 - ▨ Abtrag
 - Grenze Erweiterungsabschnitt Nord III

Land Hessen
 Regierungsbezirk Gießen
 Lahn-Dill-Kreis
 Stadt Wetzlar
 Gemarkung Wetzlar

Deponie Eulenberg Bestandsplan

Stand der Verkipfung: Dezember 2004
 Plananfertigung: Dezember 2004
 Maßstab 1 : 1000

Vermessung und Planbeehebung:
Herbert Mathes & Söhne
 Im Eschen 12, 35519 Biebrich
 Tel.: 06473/9211-0, Fax: -20
 Email: herbert.mathes@t-online.de

Planung und Baubetreuung:
ETN
 Erdlabordirektorium
 Tropp-Nell und Partner
 Kirschenberg 22, 35410 Hungen
 Tel.: 06402-3023-0, Fax: 3236-38

Datenname: Eul-Bestandsplan-120904.DWG

Tabelle B1: Anforderungen an das Abwasser vor der Vermischung nach AbwV, Anhang 51d

Parameter	Qualifizierte Stichprobe oder 2-Stunden-Mischprobe
	mg L ⁻¹
Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)	0,5
Quecksilber	0,05
Cadmium	0,1
Chrom	0,5
Chrom (VI)	0,1
Nickel	1
Blei	0,5
Kupfer	0,5
Zink	2
Arsen	0,1
Cyanid, leicht freisetzbar	0,2
Sulfid	1

Anhang C

Faktorenanalyse

Tabelle C 1: Deskriptive Statistiken

	Mittelwert	Standardabweichung(a)	Analyse N(a)	Fehlendes N
pH	10,1151	1,28664	224	0
Cr(VI)	0,6055	0,63804	224	1
Cr	839,6811	1114,65465	224	0
Co	4,4473	5,12448	224	0
Ni	6,6620	6,48830	224	1
Cu	28,7245	25,86109	224	0
Zn	5,9779	8,02523	224	0
As	31,9369	32,76242	224	0
Cd	3,6261	3,39506	224	0
Hg	3,8199	2,63985	224	0
Pb	1,3753	2,00482	224	0
F ⁻	9,4010	13,16366	224	0
Cl ⁻	314,9534	196,49511	224	0
Br ⁻	4,0785	2,52516	224	0
NO ₃ ⁻	93,1670	58,37004	224	0
SO ₄ ²⁻	421,5398	280,22865	224	0

a Bei jeder Variablen werden fehlende Werte durch den Mittelwert der Variablen ersetzt.

Tabelle C 2: KMO- und Bartlett-Test

Maß der Stichprobeneignung nach Kaiser-Meyer-Olkin.		0,739
Bartlett-Test auf Sphärizität	Ungefähres Chi-Quadrat	3367,677
	df	120
	Signifikanz nach Bartlett	0,000

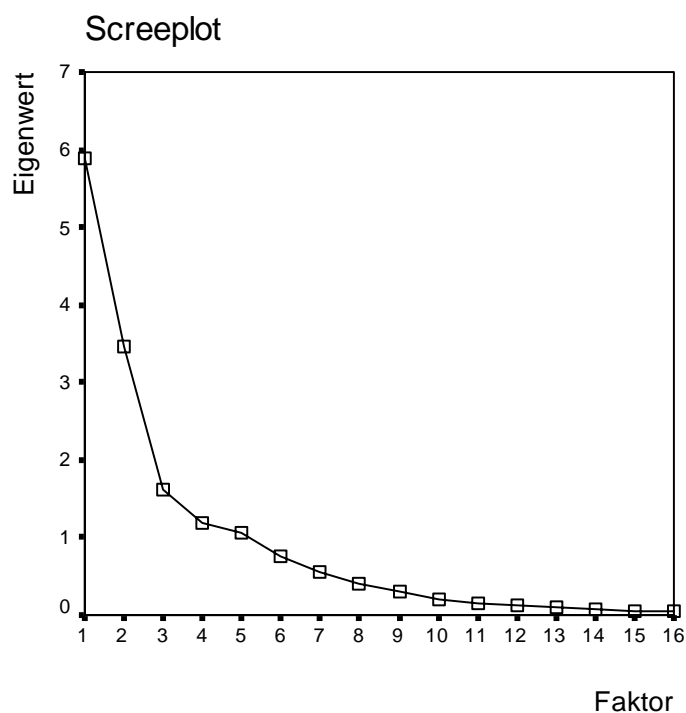


Abbildung C 1: Screepplot

Tabelle C 3: Komponentenmatrix(a)

	Komponente				
	1	2	3	4	5
pH	0,689	0,067	-0,062	0,596	0,103
Cr(VI)	0,878	-0,303	0,015	0,112	0,096
Cr	0,856	-0,280	0,147	0,035	0,204
Co	-0,671	-0,206	0,476	0,199	0,119
Ni	-0,157	0,882	0,036	-0,034	0,188
Cu	0,708	0,127	-0,234	0,493	0,120
Zn	0,077	0,413	-0,304	-0,322	0,515
As	-0,054	0,808	0,283	0,343	0,054
Cd	0,898	-0,033	0,151	-0,066	-0,132
Hg	0,157	0,824	0,076	0,087	-0,178
Pb	0,495	0,243	0,198	-0,251	0,597
F ⁻	-0,417	-0,026	0,770	0,211	0,037
Cl ⁻	0,888	-0,196	0,302	-0,137	-0,101
Br ⁻	0,602	-0,299	0,478	-0,306	-0,039
NO ₃ ⁻	0,665	0,412	-0,216	-0,109	-0,436
SO ₄ ²⁻	0,300	0,772	0,321	-0,275	-0,242

Extraktionsmethode: Hauptkomponentenanalyse.
a 5 Komponenten extrahiert

Tabelle C 4: Kommunalitäten

	Extraktion
pH	0,850
Cr(VI)	0,885
Cr	0,875
Co	0,773
Ni	0,840
Cu	0,830
Zn	0,637
As	0,856
Cd	0,851
Hg	0,748
Pb	0,763
F ⁻	0,813
Cl ⁻	0,947
Br ⁻	0,776
NO ₃ ⁻	0,860
SO ₄ ²⁻	0,923

Extraktionsmethode: Hauptkomponentenanalyse.

Tabelle C 5: Erklärte Gesamtvarianz

Komponente	Summen von quadrierten Faktorladungen für Extraktion			Rotierte Summe der quadrierten Ladungen		
	Gesamt	% der Varianz	Kumulierte %	Gesamt	% der Varianz	Kumulierte %
1	5,896	36,850	36,850	4,073	25,457	25,457
2	3,466	21,662	58,511	3,189	19,929	45,385
3	1,611	10,066	68,577	2,364	14,777	60,162
4	1,195	7,466	76,044	2,289	14,308	74,470
5	1,061	6,631	82,675	1,313	8,205	82,675

Extraktionsmethode: Hauptkomponentenanalyse.

Tabelle C 6: Rotierte Komponentenmatrix(a)

	Komponente				
	1	2	3	4	5
pH	0,269	0,109	0,866	0,119	-0,021
Cr(VI)	0,696	-0,212	0,542	0,243	0,059
Cr	0,759	-0,182	0,471	0,124	0,169
Co	-0,274	-0,126	-0,228	-0,779	-0,151
Ni	-0,320	0,764	-0,045	-0,018	0,390
Cu	0,210	0,105	0,827	0,296	0,069
Zn	-0,140	0,164	-0,041	0,260	0,722
As	-0,205	0,826	0,239	-0,252	0,099
Cd	0,789	0,123	0,335	0,317	-0,021
Hg	-0,060	0,840	0,114	0,155	0,038
Pb	0,447	0,179	0,157	-0,028	0,711
F ⁻	0,027	0,170	-0,156	-0,851	-0,186
Cl ⁻	0,921	0,007	0,250	0,186	-0,030
Br ⁻	0,874	-0,083	-0,048	-0,050	0,005
NO ₃ ⁻	0,351	0,469	0,184	0,681	-0,137
SO ₄ ²⁻	0,308	0,877	-0,168	0,156	0,084

Extraktionsmethode: Hauptkomponentenanalyse. Rotationsmethode: Varimax mit Kaiser-Normalisierung.
a Die Rotation ist in 7 Iterationen konvergiert.

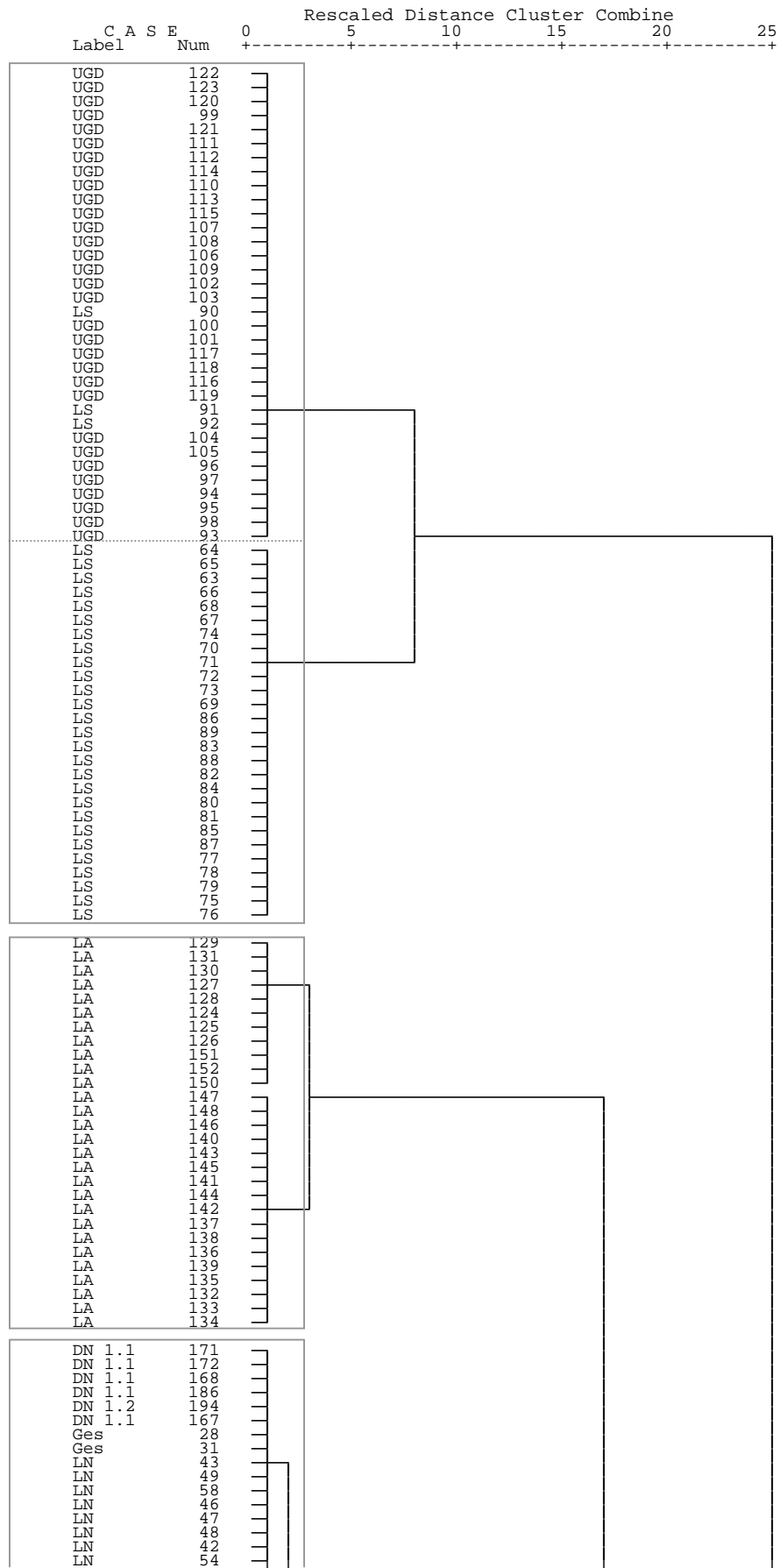
Tabelle C 7: Komponententransformationsmatrix

Komponente	1	2	3	4	5
1	0,748	0,090	0,498	0,416	0,110
2	-0,247	0,921	0,025	0,144	0,265
3	0,523	0,299	-0,168	-0,771	-0,118
4	-0,318	0,045	0,816	-0,321	-0,357
5	-0,078	-0,229	0,239	-0,329	0,881

Extraktionsmethode: Hauptkomponentenanalyse. Rotationsmethode: Varimax mit Kaiser-Normalisierung.

Anhang D

Hierarchische Clusteranalyse - Dendrogramm



DN 1.1	176	
LN	59	
DN 1.3	220	
DN 1.1	183	
DN 1.2	188	
LN	62	
Ges	24	
LN	41	
LN	40	
Ges	21	
Ges	27	
LN	33	
LN	34	
LN	35	
LN	36	
LN	37	
Ges	5	
Ges	6	
Ges	2	
Ges	3	
Ges	4	
Ges	1	
Ges	13	
LN	44	
Ges	12	
LN	32	
Ges	17	
Ges	19	
Ges	7	
Ges	8	
Ges	9	
Ges	18	
Ges	30	
Ges	15	
Ges	16	
Ges	10	
Ges	14	
Ges	11	
LN	45	
DG	165	
DG	166	
DG	164	
DN 1.33	209	
DN 1.333	210	
DN 1.3333	208	
DN 1.33333	211	
DN 1.333333	206	
DN 1.3333333	207	
DN 1.33333333	205	
DN 1.333333333	212	
DN 1.3333333333	213	
DN 1.33333333333	216	
DN 1.333333333333	217	
DN 1.3333333333333	215	
DN 1.33333333333333	218	
DN 1.333333333333333	214	
DZ	154	
DZ	155	
DZ	158	
DZ	159	
DZ	157	
DZ	156	
DZ	161	
DZ	162	
DZ	163	
DZ	160	
LN	50	
LN	55	
LN	56	
Ges	23	
Ges	29	
Ges	26	
DN 1.33	219	
DN 1.333	223	
Ges	25	
LA	149	
DN 1.22	196	
DN 1.222	197	
DN 1.2222	190	
DN 1.22222	193	
DN 1.222222	191	
DN 1.2222222	192	
DN 1.22222222	189	
DN 1.222222222	199	
DN 1.2222222222	201	
DN 1.22222222222	200	
Ges	22	
DN 1.11	175	
DN 1.111	180	
DN 1.1111	178	
DN 1.11111	177	
DN 1.111111	181	
LN	57	
DN 1.1111111	182	
DN 1.11111111	170	
DN 1.111111111	173	
DN 1.1111111111	174	
DN 1.11111111111	179	
DN 1.111111111111	169	
DN 1.1111111111111	203	
DN 1.222222222222	187	
DN 1.2222222222222	198	
DN 1.22222222222222	202	
DN 1.222222222222222	204	
LN	38	
LN	39	
LN	52	
LN	53	
LN	51	
DN 1.2222222222222222	195	
LN	60	
DN 1.3333333333333333	221	
DN 1.33333333333333333	222	
LN	61	
DN 1.111111111111111111	184	
DN 1.1111111111111111111	185	
Ges	20	

Anhang E

Cr(VI)-Konzentrationen in Perkolat und Schlacke der kleinen Lysimeter (während und nach der Behandlung)

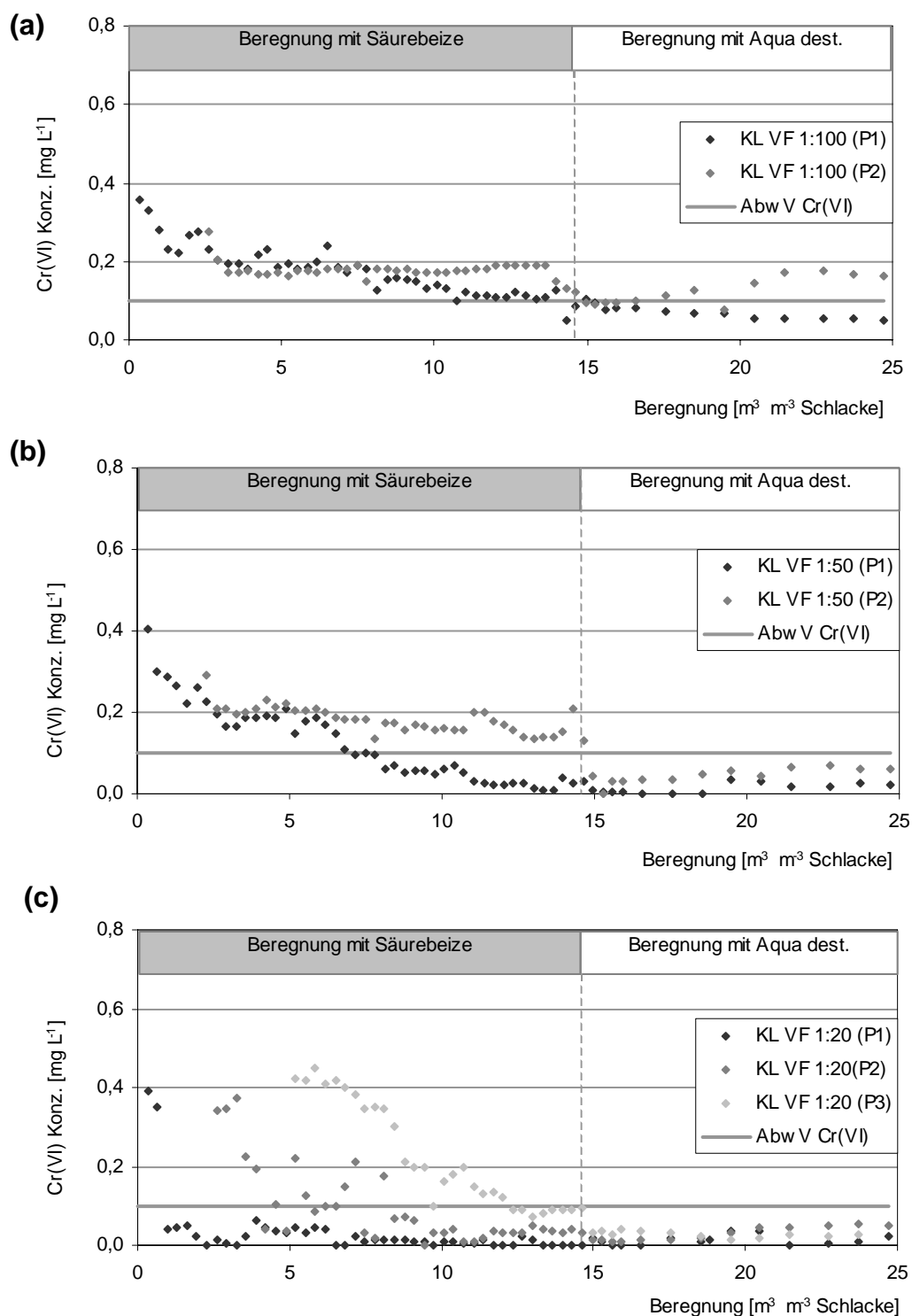


Abbildung E 1: Verlauf der Cr(VI)-Konzentrationen bei der Beregnung mit Säurebeizelösung und anschließend mit Aqua dest. nach der ersten Passage (P1) der kleinen Lysimeter (KL) bei den Verdünnungsstufen mit Säurebeize VF1:100 (a); VF1:50(b); VF1:20(c) und VF1:10(d)
(Fortsetzung: S 163)

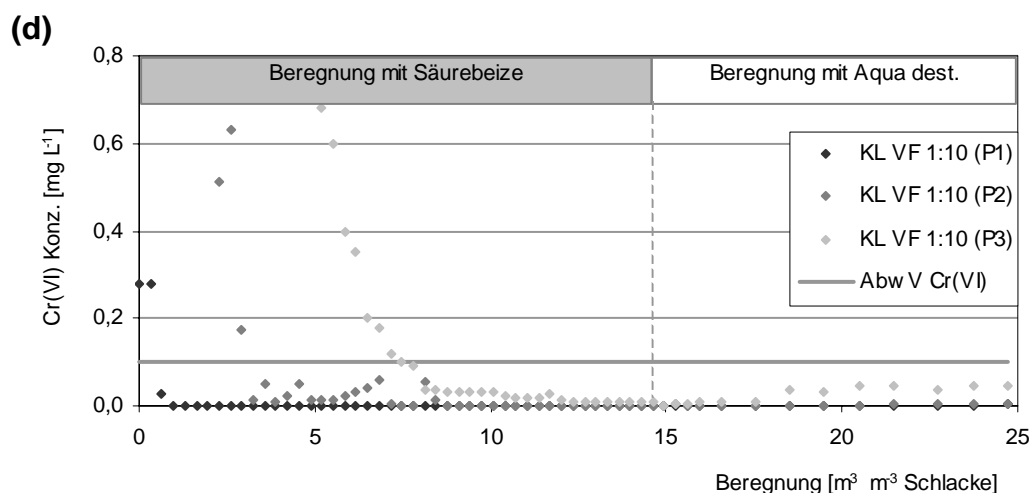


Abbildung E 1: (Fortsetzung) Verlauf der Cr(VI)-Konzentrationen bei der Beregnung mit Säurebeizelösung und anschließend mit Aqua dest. nach der ersten Passage (P1) der kleinen Lysimeter (KL) bei den Verdünnungsstufen mit Säurebeize VF1:100 (a); VF1:50(b); VF1:20(c) und VF1:10(d)

Bei der Betrachtung der Diagramme E 1 a,b,c,d ist Folgendes zu beachten:

- 1) Die Werte auf der Abszisse (X-Achse) beziehen sich auf die Beregnungsmenge der ersten Schicht. Die Messpunkte beziehen sich auf die Analyse des Perkolats nach der auf der Abszisse abgetragenen Beregnungsmenge.
- 2) Für die Beregnung der zweiten und dritten Schicht ist eine Volumenverminderung um das für die Analytik benötigte Perkolat aus der ersten Schicht zu berücksichtigen.
- 3) Der verzögerte Beginn der Wertereihen in der zweiten und dritten Schicht resultiert daher, dass die ersten Perkolatmengen einer Schicht jeweils vollständig für ausführlichere Analysen benötigt wurden.

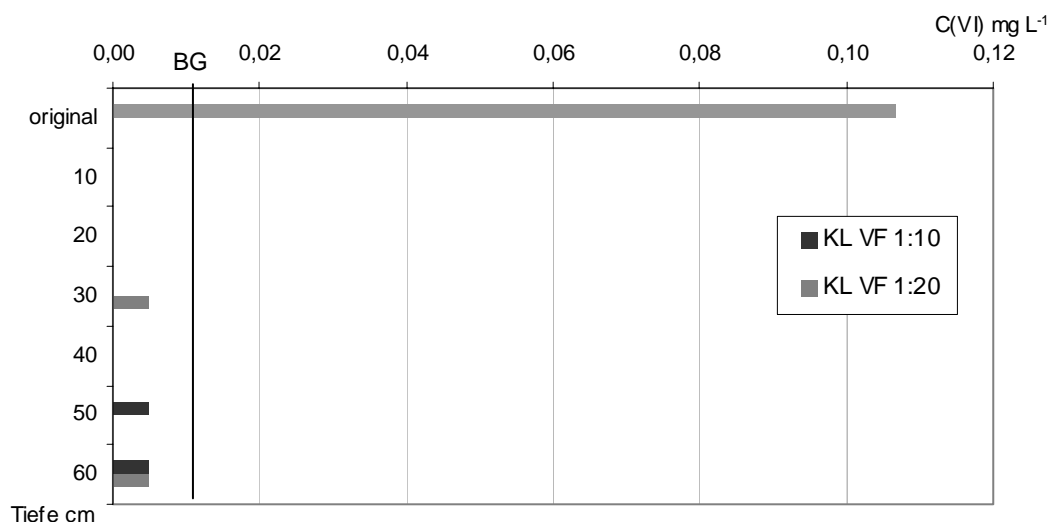


Abbildung E 2: Verteilung der Cr(VI)-Konzentration in der Schlacke aus den kleinen Lysimetern (KL) nach Elution mit modifiziertem S4-Verfahren über die Tiefe bei den Verdünnungsfaktoren VF1:10 und 1:20 (0-20 cm Tiefe entspricht 1. Passage, 20-40 cm entspricht der 2. Passage, 40-60 cm Tiefe entspricht 3. Passage) nach dem Ausbau (schwarze, vertikale Linie BG = Bestimmungsgrenze)

Anhang F

Tabelle F 1: Elutionsverhalten und Gesamtgehalte der Metalle in der behandelten Schlacke nach dem Ausbau der großen Lysimeter

Versuch	Tiefe	pH-Wert	Leitfähig. mS cm ⁻¹	Cr		Mn		Co		Ni		Ni			
				S4 µg L ⁻¹	KöWa g kg ⁻¹	S4 µg L ⁻¹	KöWa g kg ⁻¹	S4 µg L ⁻¹	KöWa g kg ⁻¹	S4 µg L ⁻¹	KöWa g kg ⁻¹	S4 µg L ⁻¹	KöWa g kg ⁻¹	S4/KöWa mg kg ⁻¹	Ni S4/KöWa mg kg ⁻¹
VF1:10	original	11,43	0,79	81,45	173,71	1,55	22,40	0,25	0,02	0,50	0,74	130,79	0,50	0,74	6,78
	2	7,57	4,76	4,70	9,99	7430,10	12,85	5781,41	6,22	0,03	166,19	2488,7	166,19	0,69	2402,33
	7	7,84	2,25	3,55	4,82	7,37	1292,10	13,76	938,90	1,80	0,02	739,2	35,31	0,71	498,54
	18	8,04	1,03	3,49	6,28	5,55	158,70	18,21	87,14	0,57	0,02	261,5	10,25	0,89	114,62
	28	8,63	0,99	2,20	4,73	4,66	96,64	17,24	56,04	0,52	0,03	191,3	4,27	1,15	37,05
	39	9,54	1,17	1,81	4,81	3,77	4,85	19,47	2,49	0,70	0,02	301,9	0,50	0,88	5,66
	49	10,83	1,36	1,42	3,85	3,70	1,55	18,17	0,85	0,78	0,03	307,3	0,50	0,98	5,08
	60	11,34	1,59	3,70	3,89	9,50	3,14	19,16	1,64	0,86	0,02	390,6	0,50	0,94	5,32
	70	11,27	1,54	5,69	4,31	13,21	3,55	19,75	1,80	0,84	0,02	501,2	0,50	0,67	7,47
	100	11,39	1,54	7,03	3,84	18,30	0,50	19,52	0,26	0,73	0,02	373,1	0,50	0,65	7,73
	102	8,79	0,59	1,55	3,22	4,81	26,25	13,49	19,47	0,25	0,02	124,6	8,68	0,69	125,16
	107	9,15	0,35	2,44	3,28	7,44	13,26	14,14	9,38	0,25	0,02	116,0	5,16	0,60	86,00
	118	11,36	1,39	10,08	3,50	28,81	1,67	15,64	1,07	0,70	0,02	300,0	0,50	0,72	6,90
	128	11,42	1,59	16,40	4,15	39,55	1,52	19,14	0,80	0,74	0,02	451,0	0,50	0,66	7,55
	139	11,35	1,63	13,11	3,80	34,48	2,50	18,50	1,35	0,71	0,02	365,4	2,30	0,76	30,12
	149	11,52	1,63	19,49	3,91	49,82	1,50	18,73	0,80	0,72	0,02	360,6	0,50	0,72	6,94
	160	11,61	1,63	18,29	3,73	48,96	1,62	17,93	0,90	0,66	0,02	319,1	0,50	0,77	6,47
	170	11,47	1,66	19,54	3,78	51,73	1,89	17,46	1,08	0,61	0,02	305,7	0,50	0,76	6,55
	200	11,61	1,58	9,58	3,74	25,59	1,20	17,93	0,67	0,58	0,02	292,3	0,50	0,71	7,08
	VF1:20	2	7,51	1,76	5,03	5,24	849,14	14,21	597,76	1,47	0,02	656,9	27,94	0,70	402,00
7		7,58	1,28	3,67	4,93	544,05	15,87	342,77	1,05	0,02	446,3	18,82	0,66	286,14	
18		8,99	0,65	2,09	5,44	3,84	33,23	21,63	15,36	0,25	0,03	95,8	2,74	0,83	33,17
28		10,33	0,77	1,50	3,81	3,93	5,24	17,39	3,02	0,25	0,02	106,0	1,01	0,90	11,28
39		11,34	1,28	10,42	4,24	24,56	2,01	21,06	0,96	0,25	0,02	125,9	0,50	0,72	6,93
49		11,36	1,38	20,16	3,89	51,85	2,66	17,15	1,55	0,25	0,02	123,4	0,50	0,76	6,57
60		11,34	1,52	19,91	4,00	49,82	1,84	17,59	1,05	0,25	0,02	133,5	0,50	0,70	7,11
70		11,55	1,48	19,02	4,64	41,02	1,16	20,64	0,56	0,25	0,03	96,6	0,50	1,28	3,92
100		11,49	1,39	23,52	4,27	55,06	2,75	19,02	1,44	0,25	0,02	117,0	0,50	0,82	6,08
102		9,62	0,47	1,32	3,13	4,22	5,52	14,23	3,88	0,25	0,02	145,4	3,74	0,53	70,99
107	9,86	0,33	1,58	3,43	4,61	3,59	15,23	2,36	0,25	0,02	139,8	1,17	0,52	22,41	
118	11,36	1,30	28,67	3,39	84,66	2,15	15,02	1,43	0,25	0,02	148,0	0,50	0,57	8,70	
128	11,48	1,40	49,02	3,53	138,97	1,72	15,35	1,12	0,25	0,02	133,4	0,50	0,90	5,56	
139	11,49	1,21	54,16	3,62	149,73	2,54	16,63	1,53	0,25	0,02	138,5	0,50	0,72	6,90	
149	11,32	1,12	54,17	3,85	140,75	1,55	17,83	0,87	0,25	0,02	124,9	0,50	1,29	3,88	
160	11,26	1,16	48,97	4,45	110,06	4,64	19,62	2,37	0,25	0,02	132,6	0,50	0,78	6,38	
170	11,42	1,25	32,77	3,72	87,99	1,26	15,14	0,84	0,25	0,02	124,4	0,50	0,77	6,48	
200	11,30	1,10	38,47	4,55	84,62	3,18	21,89	1,45	0,25	0,02	126,5	0,50	0,87	5,75	

Tabelle F 1: (Fortsetzung)

Versuch	Tiefe	Cu		Zn		Mo		Cd		Pb		Hg		
		S4 µg L ⁻¹	KöWa g kg ⁻¹	S4 µg L ⁻¹	KöWa g kg ⁻¹	S4 µg L ⁻¹	KöWa g kg ⁻¹	S4 µg L ⁻¹	KöWa g kg ⁻¹	S4 µg L ⁻¹	KöWa g kg ⁻¹	S4 µg L ⁻¹	KöWa g kg ⁻¹	
VF1:10	original	3,32	0,26	129,6	2,5	2,66	9,41	306,5	0,33	9298,0	0,19	0,13	14,4	<BG
	2	2,11	0,38	55,7	12,4	2,08	59,83	322,2	1,38	2331,9	0,16	0,12	13,4	<BG
	7	1,30	0,35	37,7	4,4	2,06	21,52	1737,7	1,30	13379,1	0,05	0,12	4,0	<BG
	18	1,79	0,46	39,3	2,5	2,53	9,87	1172,0	1,89	16222,1	0,12	0,15	8,0	<BG
	28	0,89	0,28	32,0	2,5	3,03	8,26	253,8	0,32	7988,0	0,12	0,16	7,5	<BG
	39	1,06	0,21	49,7	2,5	2,54	9,86	294,4	0,29	9996,7	0,12	0,12	9,9	<BG
	49	1,08	0,26	41,1	2,5	4,14	6,04	272,1	0,31	8704,9	0,05	0,18	2,7	<BG
	60	1,69	0,19	88,8	7,6	2,90	26,26	212,8	0,31	6867,0	0,32	0,14	23,5	<BG
	70	1,67	0,17	97,1	12,0	3,22	37,38	197,4	0,25	8042,8	0,67	0,15	43,4	<BG
	100	1,57	0,18	89,9	10,9	2,68	40,87	184,2	0,28	6596,1	0,37	0,12	30,2	<BG
	102	1,51	0,24	62,2	4,6	1,91	23,91	405,6	0,35	11514,8	0,58	0,10	28,7	<BG
	107	1,48	0,27	54,9	6,1	2,11	28,93	377,5	0,34	11252,4	0,52	0,12	28,6	<BG
	118	2,53	0,19	134,0	9,0	2,86	31,55	231,0	0,29	7906,2	0,31	0,15	27,7	<BG
	128	2,49	0,18	140,9	12,5	2,65	47,17	263,7	0,29	9235,5	0,34	0,04	799,5	<BG
	139	2,59	0,20	130,8	18,4	2,82	65,34	256,8	0,30	8659,0	0,34	0,05	629,9	<BG
	149	3,26	0,20	162,7	22,2	3,23	68,67	288,9	0,26	11263,4	0,38	0,06	592,3	<BG
	160	2,75	0,20	139,0	12,2	3,89	31,29	291,9	0,27	10761,6	0,38	0,16	48,9	<BG
	170	3,34	0,20	167,9	20,8	2,89	71,89	259,0	0,28	9094,0	0,36	0,14	77,7	<BG
	200	3,58	0,20	182,6	15,6	2,67	58,56	253,6	0,27	9305,6	0,31	0,13	52,1	<BG
	VF1:20	2	2,97	0,35	85,5	8,0	1,46	54,89	2996,1	1,93	13985,1	3,66	0,05	7638,5
7		2,24	0,31	73,3	7,7	2,06	37,16	1426,7	1,02	13965,7	2,01	0,05	4263,0	<BG
18		1,49	0,26	56,9	2,5	2,42	10,32	625,9	0,37	17125,1	0,97	0,04	2340,3	<BG
28		1,26	0,22	58,3	5,8	2,90	20,15	403,8	0,28	14549,2	0,53	0,06	934,3	<BG
39		2,32	0,19	121,5	22,5	2,35	95,72	212,3	0,28	7553,1	0,27	0,04	617,2	<BG
49		1,80	0,20	91,8	18,6	3,31	56,05	209,9	0,28	7436,1	0,26	0,06	449,5	<BG
60		2,39	0,19	126,6	16,7	2,78	60,11	250,4	0,28	8888,8	0,31	0,06	545,7	<BG
70		2,84	0,32	89,4	13,8	2,62	52,69	227,7	0,42	5406,4	0,28	0,05	524,5	<BG
100		2,69	0,23	115,6	20,8	3,04	68,20	300,2	0,32	9341,3	0,38	0,06	643,3	<BG
102		2,12	0,19	109,2	5,2	1,95	26,80	289,0	0,29	10059,7	0,39	0,05	768,2	<BG
107		1,13	0,21	53,4	4,6	1,98	23,06	211,6	0,27	7763,9	0,27	0,05	563,1	<BG
118		2,49	0,18	134,7	10,1	3,29	30,76	285,6	0,25	11221,6	0,35	0,07	474,6	<BG
128		2,73	0,21	128,5	14,4	2,82	51,19	328,9	0,33	9995,7	0,42	0,05	857,0	<BG
139		2,88	0,19	154,3	18,1	2,67	67,82	351,2	0,25	13939,6	0,43	0,05	824,5	<BG
149		2,93	0,19	158,0	13,1	2,77	47,17	321,6	0,40	8097,0	0,39	0,06	658,0	<BG
160		3,09	0,19	164,5	14,9	2,66	56,18	351,6	0,32	10910,7	0,44	0,05	831,3	<BG
170		2,62	0,21	126,0	14,6	3,27	44,61	303,9	0,30	10295,9	0,36	0,06	608,3	<BG
200		4,73	0,18	256,1	20,6	2,47	83,52	284,8	0,29	9938,6	0,35	0,04	780,2	<BG

Danksagung

Eine Doktorarbeit im Schnittpunkt von Umweltwissenschaft und abfallwirtschaftlicher Praxis, wie die hier vorgelegte, kann nur gelingen mit vielfältiger Unterstützung von Menschen aus unterschiedlichen Bereichen.

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle meinem „Doktorvater“ und Erstgutachter, Herrn Prof. Dr. Stefan Gäth für die Überlassung des Themas, die fachliche und organisatorische Unterstützung sowie die Ermutigung und persönliche Begleitung. Seine Offenheit, sein Enthusiasmus und seine Energie sind mir Vorbild.

Herrn Prof. Dr. Peter Felix-Henningsen danke ich herzlich für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Dem Auftraggeber danke ich für die Finanzierung des Forschungsvorhabens. Herr Dornbusch, Herr Euen, Herr Dr. Baumann und Frau Buchczyk haben darüber hinaus durch ihre freundliche Unterstützung bei der Datenerhebung zur Deponie meine Arbeit außerordentlich gefördert.

Frau Prof. Dr. Irena Wojnowska- Baryla von Warmia und Masuren Universität in Olsztyn danke ich für Ihre fachliche Betreuung und organisatorische Unterstützung.

Wolfgang Reiher danke ich für seine große Geduld und Hilfsbereitschaft, insbesondere bei der Durchführung der Schwermetallanalytik. Holger Fröhlich danke ich für wertvolle Anregungen und seine Unterstützung bei den statistischen Auswertungen.

All denen, die mir bei der Probenahme und Durchführung der Analytik zur Seite standen danke ich für ihre Einsatzbereitschaft und Zuverlässigkeit. Stellvertretend für viele sei an dieser Stelle Debora Hering genannt, die, obwohl nur Praktikantin an unserem Institut, eine große Hilfe bei den Vorversuchen gewesen ist.

Dr. Birte Pfeiffer, Katrin Ziegenberg, Dr. habil. Rolf-Alexander Düring, Dr. Sebastian Krahe und Dr. André Michels danke ich für das hervorragende Arbeitsklima und vielfältige Hinweise und Hilfestellungen.

Susanne Müller hat sich meine tiefste Verbundenheit erworben für ihre menschliche Wärme in den schwierigen Phasen, ihre Anregungen in den guten und schlechten Momenten und nicht zuletzt für die Übernahme des Korrekturlesens. Ohne die gute Laune, die sie verbreitet hat, hätte ich manchmal nicht weiter gewusst.

Stefan Pustoslemšek danke ich besonders für die konstruktiven Diskussionen während der Erstellung der Arbeit, Übernahme des Korrekturlesens und seine kompromisslose Gestaltung der Freizeit.

Moim rodzicom dziękuję za to, iż wskazali mi drogę do wiedzy oraz za nieograniczone wsparcie i zaufanie jakie mi okazali w momentach kiedy tego najbardziej potrzebowałam.

Ich danke meinen Eltern, die mir gezeigt haben, dass am Wissen kein Weg vorbeiführt.