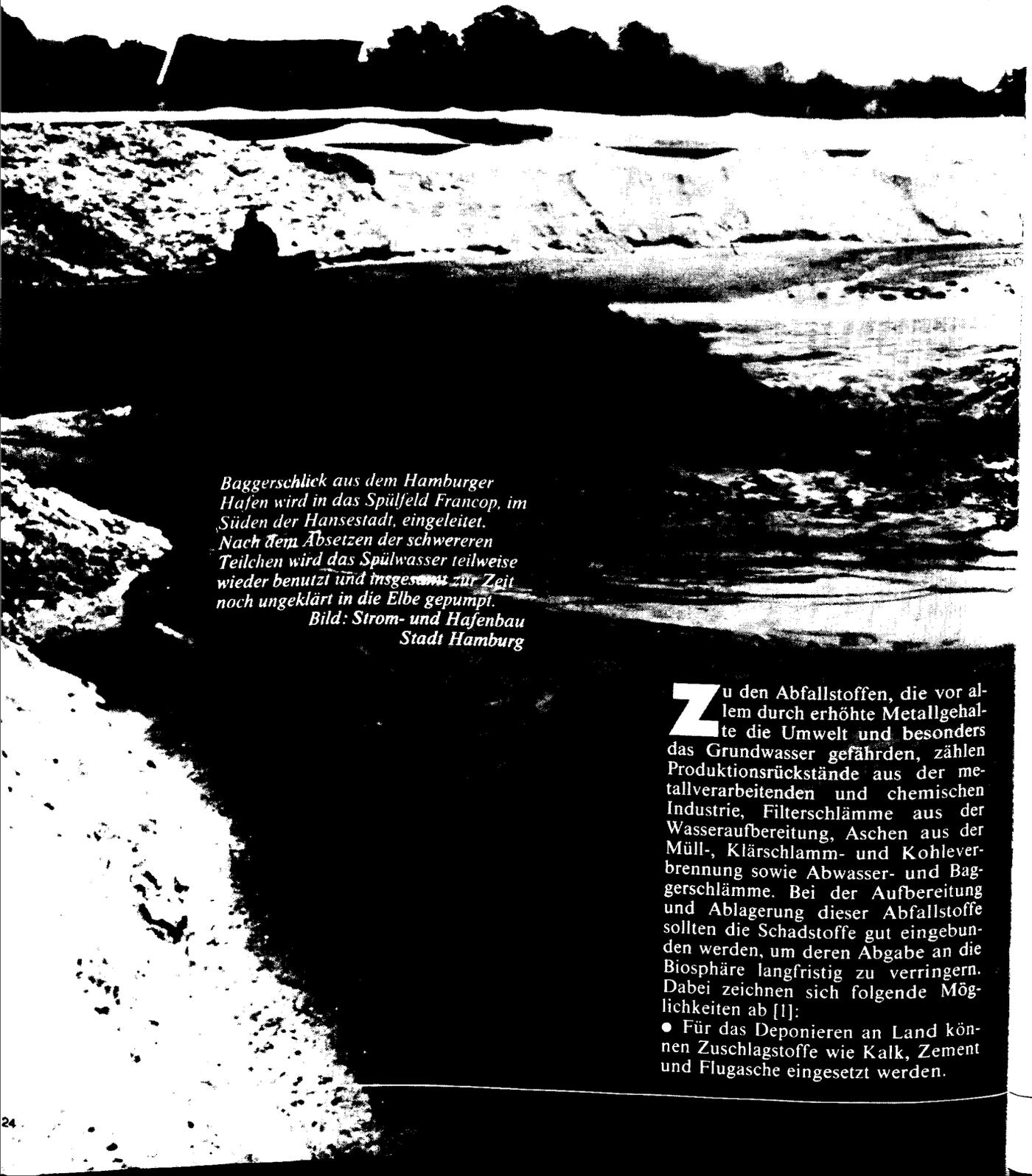


Jedes Jahr müssen in der Bundesrepublik Deutschland etwa 50 Mio. m³ Hafen- und Flußschlick ausgebaggert werden, um die Schifffahrt aufrechtzuerhalten. Diese Baggerschlämme wurden früher zur Landauffüllung benutzt. Schadstoffe, wie Schwermetalle und nicht abbaubare organische Substanzen, verbieten das Ablagern an Land. Wohin damit? Möglichkeiten, diese Schlämme ohne Gefahren für das Grundwasser zu verfestigen und abzulagern, beschreiben Prof. Dr. Ulrich Förstner und Dr.-Ing. Wolfgang Calmano, Hamburg.



Baggerschlick aus dem Hamburger Hafen wird in das Spülfeld Francop, im Süden der Hansestadt, eingeleitet. Nach dem Absetzen der schwereren Teilchen wird das Spülwasser teilweise wieder benutzt und insgesamt zur Zeit noch ungeklärt in die Elbe gepumpt.

Bild: Strom- und Hafenbau Stadt Hamburg

Zu den Abfallstoffen, die vor allem durch erhöhte Metallgehalte die Umwelt und besonders das Grundwasser gefährden, zählen Produktionsrückstände aus der metallverarbeitenden und chemischen Industrie, Filterschlämme aus der Wasseraufbereitung, Aschen aus der Müll-, Klärschlamm- und Kohleverbrennung sowie Abwasser- und Baggerschlämme. Bei der Aufbereitung und Ablagerung dieser Abfallstoffe sollten die Schadstoffe gut eingebunden werden, um deren Abgabe an die Biosphäre langfristig zu verringern. Dabei zeichnen sich folgende Möglichkeiten ab [1]:

- Für das Deponieren an Land können Zuschlagstoffe wie Kalk, Zement und Flugasche eingesetzt werden.

Durch Zugabe von Bindemitteln können Schwermetalle „immobilisiert“ werden

SCHADSTOFFE IM BAGGERGUT



- Eine weitergehende Behandlung mit dem Ziel, Material wieder zu verwerten, ist die Produktion von Baustoffen.

- Durch die Bildung stabiler Schwermetallsulfide ist das marine Milieu in der Form einer küstennahen Unterseimentdeponie eine beachtenswerte Alternative, beispielsweise für das Ablagern von Baggerschlamm, die allerdings umweltpolitisch schwer durchzusetzen ist.

In der Bundesrepublik Deutschland fallen nach Erhebungen der Wasser- und Schifffahrtsverwaltungen jährlich ungefähr 50 Mio. m³ Baggergut im Küstengebiet und im Binnenland an. In den vergangenen Jahren hat sich das Deponieren des Baggergutes vom reinen Mengen-

stärker zum Qualitätsproblem entwickelt. Als Alternativen werden zur Zeit die Ablagerung auf Spülfeldern, die Deponierung in Vertiefungen, die Eingabe in die fließende Welle („Umlagerung“) sowie die Verklappung im Meer praktiziert. Besonders das Unterbringen der Baggerschlämme im „Landschaftsbau“ ohne spezifische Sicherung besitzt den Charakter der „wilden Deponie“ [2] und ist das Potential für eine zukünftige „Altlast“. Während bei den „klassischen“ Altlasten die Probleme mit den organischen Inhaltsstoffen häufig im Vordergrund stehen, wurden in den Baggerschlämmen bisher überwiegend die Schwermetalle als kritische Bestandteile angesehen. Insofern kann das Verfestigen von Baggerschlämmen

durch Additive oder die Ablagerung unter stabilen anoxischen Bedingungen die chemische Behandlung metallbelasteter Abfälle beispielhaft beschreiben.

Verfestigungsverfahren

Portlandzement fördert die Bildung schwerlöslicher Hydroxide oder basischer Carbonate durch einen hohen pH-Wert, so daß mehrwertige Metallionen immobilisiert werden. Aufsaugfähige Materialien wie Kieselgur und Tonmehl können zugesetzt werden, um bestimmte Flüssigkeiten zu absorbieren. Vorteile des vergleichsweise teuren Zuschlagsstoffes Portlandzement sind die großen Variations-

R

A4

LETTER

möglichkeiten und die erprobte Behandlungsmethode. Außerdem kann vorteilhaft sein, daß das Entwässern der Schlämme nicht notwendig ist, beispielsweise führt eine Behandlung von Flotationsschlamm mit Zement zu einem schnellen Absetzen der Partikel. Das überstehende Wasser ist klar und absaugbar [4]. Die Nachteile liegen vor allem in den Komponenten Sulfat und organischen Substanzen, die die Festigkeit der Produkte vermindern.

Mit Wasserglas (Alkalisilikat) können ebenfalls Schwermetalle gefällt und mechanisch in die Gelstruktur eingeschlossen werden. Das amerikanische Chemfixverfahren wird vor allem für anorganische Schadstoffe eingesetzt. Das belgische Solirocverfahren enthält bislang nicht bekannte Zuschlagstoffe, mit denen auch organische Abfälle verfestigt werden können.

Auch beim Puzzolaneffekt, der das Abbindeverhalten von Flugaschen, Zementstäuben und bestimmten Hüttenwerknebenprodukten umschreibt, ist wie in den genannten Zuschlagstoffen ein erhöhter pH-Wert festzustellen, der eine Fällung von Metallhydroxiden und -carbonaten begünstigt. Das britische Sealosafeverfahren benutzt Flugasche plus Portlandzement. Beim POZ-O-TEC-Verfahren werden Abfälle der Rauchgasentschwefelung mit den Rostaschen und Flugaschen verfestigt. Die Puzzolanverfahren besitzen den Vorteil einer guten Langzeitstabilität, verfestigen jedoch langsam und sind empfindlich gegen Säuren.

Kalk in Form von Calciumoxid (gebrannter Kalk) oder Calciumhydroxid wird seit längerem dazu verwendet, Böden chemisch zu stabilisieren. Besonders für die Verfestigung von ölhaltigen Schlämmen und verunreinigten Böden wird gebrannter Kalk eingesetzt, der mit Reaktionsverzögerern behandelt (hydrophobiert) wurde. Seit 1981 wird das Verfahren unter der Bezeichnung „Dispersion durch chemische Reaktion“ (DCR) von einer Bremer Firma vermarktet.

Rückstände aus der Rauchgaswäsche

Die Rauchgaswäsche in Großfeuerungsanlagen, bei der überwiegend calciumhaltige Absorptionsmittel eingesetzt werden, liefert Gips und Anhydrit, der in der Gips- und Zementindustrie nicht mehr unterzubringen sein wird. Bei der Entschwefelung

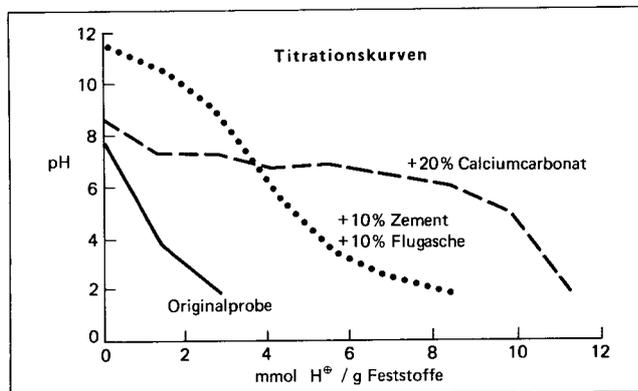


Bild 1: Calciumcarbonat als günstiger Zuschlagstoff für feinkörnige Hafensedimente hält im Vergleich zu Zement/Flugasche den pH-Wert bei steigender Säurezugabe in der Nähe von pH = 7. Solche Werte um den Neutralpunkt setzen die Mobilität der Schwermetalle herab.

von Braunkohlekraftwerken werden bis 1995 ca. 1,9 Mill. t/a Rauchgasgips anfallen. Für diese Mengen ist ein gemeinsames Deponiekonzept mit Flug- und Naßasche vorgeschlagen worden, das alle Auflagen hinsichtlich der Wasserdurchlässigkeit zu erfüllen scheint. Ein Durchmischen dieser Aschen mit Wasser vor dem Ablagern führt zu dichten Massen (Durchlässigkeitswert von ca. 10^{-8} m/s), mit denen sich auch andere Industrierückstände gemeinsam beseitigen lassen.

Eine Übersicht über die derzeit praktizierten Verfestigungsverfahren für Sonderabfälle gibt *Tabelle 1* [3].

Verfestigungsversuche mit Hamburger Hafenschlick

Baggerschlämme aus dem Hamburger Hafen sollen mittelfristig an Land gelagert werden. Unter den derzeit diskutierten Möglichkeiten, klassier-

ten, teilentwässerten Hafenschlick aus der Elbe in einer hügelartigen Lagerstätte auf dem alten Spülfeld Francop (im Vordeichsgelände der Alten Süderelbe) unterzubringen, gibt es auch ein Konzept, nach dem die Schlickschichten mit Bindemitteln (Kalk, Zement, Kohleflugaschen) verfestigt werden. Vorteilhaft bei dieser Variante ist die geringere Wasserdurchlässigkeit des Deponieuntergrundes und – bei den hohen pH-Werten der Zuschlagstoffe – die reduzierte Gasbildung. Möglicherweise können bei einer solchen Ablagerungsform die Basis- und die Oberflächenabdichtungen deutlich reduziert werden.

Kalkhydrat, Kalkstein, Zement und Flugasche wurden dem Baggergut in variierenden Anteilen zugemischt, um zu untersuchen, wie sich die Schlämme in Landdeponien mechanisch und chemisch stabilisieren lassen. Die Mischungen unterscheiden sich stark

Tab. 1: Praktizierte Verfestigungsverfahren

Bindemittel	Beispiele
Zement (+ Bentonit)	Radioaktive Abfälle; Blei-Schlämme; Klärschlämme; Flotations-Schlämme
Wasserglas (Na ₂ SiO ₃)	CHEMIFIX – Metallschlämme, Beizerei-Abfall SOLIROC – auch polare organische Komponenten
Puzzolan (Ca-Silicat, -Aluminat, -Ferrit)	POZ-O-TEC – Entschwefelungs-Schlamm (REA) SEALOSAFE – Abfallsäure, Galvanik-Schlamm PETRIFIX – u. a. Organometallverbindungen
Kalk (hydrophobiert) Gips, Anhydrit	DCR – Ölschlämme, Fettsäurederivate Braunkohlen-Kraftwerksasche (+ Abfälle)

Tab. 2: Eluierbarkeit von Metallen durch Wasser* (in %)

Metall	Hafenschlick	Kalkstein (Kreide)	Kalkhydrat	Kalkhydrat/Zement	Zement/Flugasche
Arsen	1	5	1	—	—
Cadmium	—	—	—	—	—
Kupfer	—	—	21	16	17
Nickel	—	1	18	15	10
Blei	—	—	—	—	—
Zink	—	—	—	—	—
pH	7,5	7,8	12,3	12,0	12,0
TOC [mg/l]	44	46	259	307	277

* nach S 4 der Deutschen Einheitsverfahren

in ihren pH-Werten. Die Titrationskurven von zwei Beispielen sind in *Bild 1* gezeigt. Bei einem hohen Anfangs-pH-Wert bei Zugabe von Zement oder Calciumhydroxid können sich lösliche Metallbasen bilden und Geruchsprobleme durch Ammoniak entstehen. Günstiger ist die Zugabe von Kalk, beispielsweise Kreidekalk, mit dem bei Säurezusatz über einen weiten Bereich pH-Werte um den Neutralpunkt eingehalten werden können.

Wie zu erwarten war, sind die Eluate in den Mischungen mit höheren pH-Werten (Kalkhydrat, Kalkhydrat/Zement, Zement/Flugasche) an einigen Schwermetallen angereichert (*Tabelle 2*). Dies gilt besonders für Kupfer und Nickel, von denen zwischen 10% und 20% eluiert werden können. In denselben Eluaten liegen auch die Werte an gelösten organischen Substanzen deutlich über den entsprechenden Daten der neutralen Schlämme. Vorteilhaft sind deshalb auch in dieser Hinsicht pH-neutrale Zuschlagsstoffe.

Herstellen von Baumaterialien

Ziegeleierzeugnisse, bei denen feinkörnige Baggerschlämme eingesetzt werden können, umfassen Produkte mit porösen Scherben, beispielsweise Mauerziegel, Deckenziegel und Dachziegel sowie Produkte mit dichten Scherben wie Klinker und Riemchen. Anlagentechnisch werden keine Probleme bei einem Einsatz des Schlicks gesehen. Ein Bauunternehmen in Stuttgart hat im Januar 1983 einen Leichtzuschlagsstoff („Blätonersatz“) vorgestellt, bei dem Neckarsediment mit Zusatzstoffen wie Ton, Flugasche, Rotschlamm und Altöl gemischt, granuliert und vorgetrocknet wird. Das Granulat wird in einem Drehofen gebrannt, die Abluft in einer dreistufigen Filteranlage gereinigt und mit einer Temperatur von ca. 90°C abgegeben.

Hamburger Hafenschlick, in thermischen Verfahren verwendet, läßt vor allem Schwierigkeiten durch die hohen Gehalte an leichtflüchtigem Quecksilber erwarten. Falls die Abluftreinigung auch solche Emissionen minimieren kann, könnten Sinterprodukte aus Baggerschlämmen, deren chemische Eluierbarkeit nach unseren Erfahrungen relativ gering ist, durchaus in bestimmten Bausektoren (z. B. in Dränschichten von Deponien, Tiefbaumaßnahmen im Hafengebiet) angewendet werden.

Untersedimentdeponie

Das Einbinden in natürlich gebildete Minerale, die über geologische Zeitspannen stabil bleiben, ist sowohl nach Sicherheits- als auch nach Kostengesichtspunkten eine günstige Voraussetzung dafür, Schwermetalle in festen Abfällen zu immobilisieren. Eine besonders geringe Löslichkeit besitzen die Schwermetallsulfide. Die im Gleichgewicht mit der Feststoffphase stehenden Schwermetallkonzentrationen liegen bei entsprechenden pH-Werten um mehrere Größenordnungen niedriger als in oxidischen Systemen.

Der Vorteil einer Untersedimentdeponie im marinen Milieu gegenüber einer Landdeponie besteht auch darin, daß im allgemeinen der unterliegende Wasserkörper aus Salzlösungen besteht, die nicht für Trinkwasserzwecke genutzt werden. Es gibt erste Hinweise, daß der Abbau von hochtoxischen chlorierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Chlorbenzole und Chlorphenole, im anoxischen Milieu wesentlich rascher vonstatten geht als unter oxidierenden Bedingungen [6].

Diese Art der Ablagerung unter stabilen anoxischen Bedingungen, bei der große Baggerschlammengen in Vertiefungen auf dem Meeresboden deponiert und anschließend mit inertem Material abgedeckt werden, ist unter dem Begriff „Untersedimentdeponie“ bekannt geworden. In den Niederlanden ist Ende 1985 das Genehmigungsverfahren für den Bau einer künstlichen Halbinsel an der Küste vor Rotterdam abgeschlossen worden [7]. Dort soll in einer 20 m tiefen, ca. 300 Hektar großen und mit einem 20 m hohen Ringdeich eingefassten Ausgrabung während 15 Betriebsjahren ca. 150 Mill. m³ Baggerschlamm aus dem Hafen von Rotterdam abgelagert werden. Es wird mit Kosten von 130–200 Mill. DM gerechnet.

Bewertungsfragen

Die Bewertung der Wirksamkeit und Umweltverträglichkeit ist in vielen Fällen schwieriger als die eigentliche Verfestigung. Dies liegt in erster Linie an dem Mangel an Informationen über das Langzeitverhalten von Schadstoffen, sowohl im anfallenden Abfall als auch im verfestigten Material. Wegen der überragenden Bedeutung eines abgesenkten pH-Wertes auf die Mobilität von Schwermetallen in Schlämmen und festen Abfallsubstanzen schlagen wir vor, als Hauptkriterium zunächst den pH-Wert des Deponie-Materials über Titrations-

zu ermitteln. Ein weitergehendes Einschätzen der Langzeiteffekte, beispielsweise auf die Grundwasserqualität, kann durch selbstregulierende Redox- und pH-Laborsysteme vorgenommen werden, wie wir sie zur Zeit für eine Bewertung von Pigmentabfällen in Rheinauskiesungen vornehmen [8]. Neben der Eluierbarkeit hängt die Wirksamkeit und Umweltverträglichkeit der Verfestigung durch chemische Zusätze von der Durchlässigkeit des Deponiegutes sowie die Bildung und Zusammensetzung von Gas und Sickerwasser ab. Eine entscheidende — aber meist übersehene — Frage ist zunächst, ob das Material nach dem Verfestigen noch durchströmt wird oder als weitgehend „monolithischer Körper“ nur noch randlich umströmt werden kann. Ein weiterer Aspekt, der zu untersuchen ist, ist die Art und Weise, wie die toxischen Schwermetalle nach der Zugabe der Stabilisierungsmittel in den neugebildeten Mineralphasen vorliegen. Hier werden im Rahmen eines BMFT-Vorhabens verschiedene mineralogische Untersuchungsmethoden eingesetzt — Rasterelektronen- und Lichtmikroskopie sowie röntgenographische Verfahren —, deren Befunde mit den Ergebnissen von Baustoffprüfverfahren und Elutionsversuchen verglichen werden [9].

Wolfgang Calmano/Ulrich Förstner

Literatur

- [1] Förstner, U., Calmano, W., Kersten, M.: Immobilisierung von Schwermetallen in Baggerschlämmen. „Gewässerschutz-Wasser-Abwasser“. Bd. 85 (1987).
- [2] Knöpp, H.: Beseitigung kontaminierter Baggergutes — Sachwänge, Lösungen und Schlußfolgerungen. Ibid. Bd. 85 (1987).
- [3] Wiedemann, U.: Verfahren zur Verfestigung von Sonderabfällen und Stabilisierung von verunreinigten Böden — Stand der Erkenntnisse und Anwendungsmöglichkeiten. UBA-Berichte 1/82. Erich Schmidt Verlag Berlin. 149 S. (1982).
- [4] Bonzel, J., Neck, U.: Schlammesorgung mit Zement. Beton 29, 396–398 und 441–443 (1979).
- [5] Heide, G., Werner, H.: Verfahren zur schadlosen Deponierung von sulfathaltigen Kraftwerksaschen im rheinischen Braunkohlerevier. Braunkohle 33, 7–11 (1981).
- [6] Kersten, M.: in Salomons, W. & Förstner, U. (Hrsg.) Management of Mine Wastes and Dredged Material. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York (1987, im Druck).
- [7] Berggren, H.: Depot für verunreinigten Hafenschlamm soll Rotterdam von heiklem Problem befreien. Rotterdam Europort Delta 1/85, 8–13 (1985).
- [8] Schoer, J., Förstner, U.: Abschätzung der Langzeitbelastung durch metallhaltige Abfälle. Vortrag angemeldet für Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie. Bad Harzburg, Mai 1987.
- [9] Arbeitsbereich Umweltschutztechnik TU Hamburg-Harburg. Forschungsvorhaben des Umweltbundesamtes/BMFT „Behandlung von Baggergut zur Festlegung von Schadstoffen — Entwicklung und Anwendung von chemischen, mineralogischen und biologisch-ökotoxikologischen Testverfahren zur Bewertung der Wirksamkeit der Stabilisierungsmaßnahmen“ (FKZ 143 03 37 UBA).