

KURZBERICHT

Literaturrecherche zur Auslaugkinetik von zementgebundenen Baustoffen

F 7091

DIBt-Nr. P 52-5- 20.64-1379/11

1 Einleitung

Um eine schädliche Bodenveränderung und eine Grundwasserverunreinigung beim Einsatz eines neuen Baustoffs auszuschließen, wurde das Grundsatzpapier „Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser“ /DIB11/ beim Deutschen Institut für Bautechnik (DIBt) erarbeitet. Im Teil II, Kapitel „Betonausgangsstoffe und Beton“, wird ein Bewertungskonzept für zementgebundene Baustoffe festgelegt. Dieses Bewertungskonzept für Festbeton basiert auf dem Langzeitstandtest gemäß DAfStb-Richtlinie /1/. Die Feststellung der maximalen zulässigen Freisetzung erfolgte anhand von Transportmodellierungen im Grundwasser. Beim Schadstoffeintrag in das Modellgebiet wurde von einer diffusionsgesteuerten Auslaugung mit einem zeitlich konstanten Diffusionskoeffizienten, die als eine „worst case“-Bedingung gewählt werden, ausgegangen. Die Konzentrationen der umweltrelevanten Parameter im Grundwasser dürfen die Geringfügigkeitsschwellen (GFS) der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) /2/ am Ort der Beurteilung nicht überschreiten.

Im Rahmen dieses Projektes wurden Prüfdaten aus der Literatur gesammelt und ausgewertet, um die Auslaugkinetik realitätsnäher zu beschreiben. Anhand von Transportmodellierungen wurde festgestellt, ob sich die mittlere Kontaktgrundwasserkonzentration beim Ansatz der realitätsnäheren Auslaugkinetik verändert, bzw. welche Sicherheiten hier im Konzept enthalten sind. Ergänzend dazu wurde das deutsche Bewertungskonzept im Rahmen dieses Projektes mit dem niederländischen Konzept /3/ verglichen.

2 Datenbank

Die Datensammlung erfolgte mit Hilfe von MS-Excel. In dieser Datenbank wurden Ergebnisse von Langzeitstandtestes an 42 Betonen und 24 Mörteln aus umfangreichen Forschungs- und Materialprüfungsprojekten, die im Zeitraum von 1995 bis 2010 durchgeführt wurden, zusammengestellt. Die Untersuchungen umfassen 23 verschiedene Zemente, 12 Flugaschen (mit oder ohne Mitverbrennung von sekundären Brennstoffen), 4 Kesselsande, 3 Fließmittel und 3 Recyclingmaterialien. Alle in /2/ definierten, umweltrelevanten anorganischen Parameter sowie pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential, Natrium, Kalium, Triethanolamin und TOC (Total Organic Carbon) sind in der Datenbank aufgeführt. Die wichtigsten variierten Randbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Übersicht der Versuchsbedingungen bei den Langzeitstandtests der Datenbank

Parameter	Einheit	Spannweite
1	2	3
W/z _{eq}		0,4 - 0,6
V/O		40 - 120
Vorlagerungszeit		28 - 360
Laufzeit des Standtests		14 - 84
pH-Wert (Blindwert des Eluenten)		4 - 10

V/O: Volumen des Eluenten bezogen auf die Oberfläche des Prüfkörpers

Die kumulativen Freisetzungen wurden nach Gleichung (1) berechnet:

$$E_n = \sum_{i=1}^n E_i = \sum_{i=1}^n \frac{c_i \cdot V}{A} \quad (1)$$

E_n : kumulative Freisetzung bis einschließlich Elutionsschritt n, in mg/m²

E_i : Freisetzung im Zeitraum des Elutionsschritts i, in mg/m²

c_i : Konzentration des betrachteten Parameters im Eluat des Elutionsschritts i, in mg/l

V: Volumen des Eluenten, in l

A: ausgelaugte Oberfläche des Probekörpers, in m²

Die mittleren kumulativen Freisetzungen der umweltrelevanten Parameter sind deutlich kleiner als die zulässigen. Die maximalen kumulativen Freisetzungen der meisten umweltrelevanten Parametern sind ebenfalls kleiner als die zulässigen Freisetzungen. Ausgenommen sind Chrom, Kupfer, Thallium und Vanadium, deren Freisetzung umweltrelevant sein kann.

Es ist zu hinterfragen, ob die Ergebnisse der Datenbank trotz der sehr unterschiedlichen Zusammensetzung der zementgebundenen Baustoffe einer statistischen Grundgesamtheit angehören. Dies wurde am Beispiel von Chrom und Kupfer überprüft. Datensätze, bei denen die Eluatkonzentrationen bei über 40 % der Elutionsschritte unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurden bei dieser Prüfung nicht berücksichtigt. Gemäß dem χ^2 -Test entspricht die Verteilung der kumulativen Freisetzungen (E_{56d}) bei Chrom der Log-Normalverteilung. Das heißt, die logarithmierten Werte $\ln(E_{56d})$ von Chrom entsprechen der Normalverteilung (s. Bild 1). Bei Kupfer gehören einzelne Messergebnisse nicht zur Grundgesamtheit. Hier scheint ein systematischer Fehler bei einer Messreihe vorzuliegen (s. Bild 2). Die Klasseneinteilung in den Bildern erfolgte nach DIN 53804-1:2002-04.

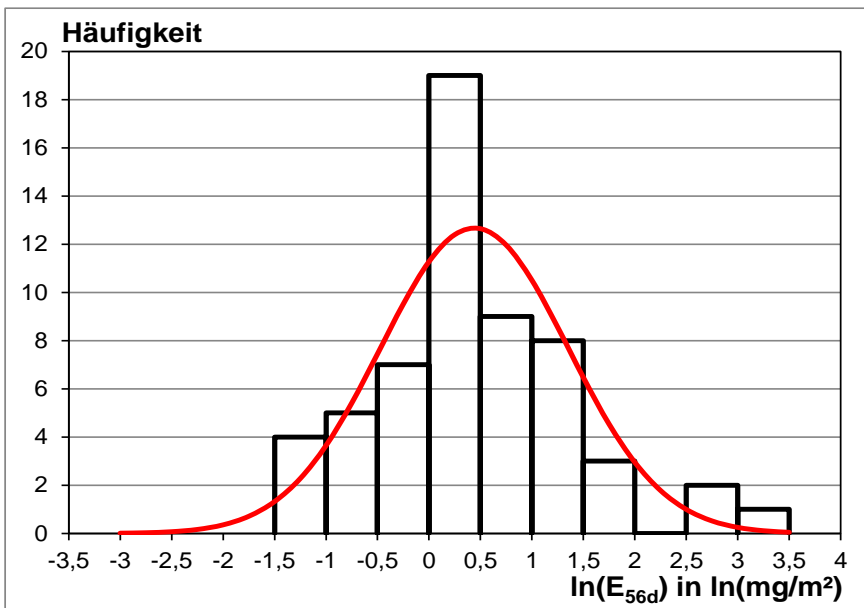


Bild 1: Darstellung der Verteilung der kumulativen Chrom-Freisetzungen (E_{56d}) unterschiedlicher Betone

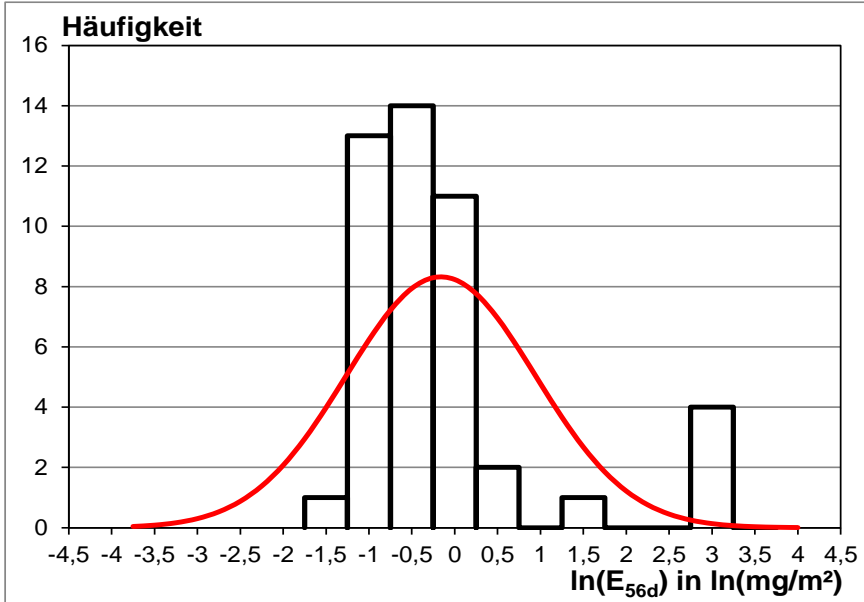


Bild 2: Darstellung der Verteilung der kumulativen Kupfer-Freisetzungen (E_{56d}) unterschiedlicher Betone

In /4/ sind statistische Auswertungen von Auslaugversuchen unterschiedlicher Bau-stoffe aus den Jahren 2003-2006 beschrieben. Die Daten wurden in den Niederlanden im Rahmen des Baustoff-Monitorings generiert. Die Medianwerte der niederländischen Betonfertigteile für die Stoffe Sulfat, Vanadium, Arsen, Nickel, Cobalt und Blei liegen um Faktor 2 bis 5 höher als die Medianwerte der in dieser Datenbank gesammelten Standtests.

Neben der Freisetzung wird der zeitliche Verlauf der Freisetzungsrates umweltsrelevanter Parameter bestimmt.

$$J_i = \frac{E_i}{t_i - t_{i-1}} \quad (2)$$

J_i : mittlere Freisetzungsrates im Elutionsschritt i , in $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$

E_i : Freisetzung im Zeitraum des Elutionsschritts i , in mg/m^2

t_i : Zeit am Ende des Elutionsschritts i in d

t_{i-1} : Zeit am Ende des Elutionsschritts $(i-1)$ bzw. am Anfang des Elutionsschritts i in d

J_i ist nach Gleichung (2) der Mittelwert der Freisetzungsgeschwindigkeit eines Elutionsschritts. Zur Bestimmung der Auslaugkinetik wurden die Freisetzungsrates (J) eines Datensatzes in einem $\lg J$ - $\lg t$ Diagramm dargestellt. Der wichtigste Faktor zur Abschätzung der Auslaugkinetik ist die Steigung der Ausgleichsgeraden im $\lg J$ - $\lg t$ -Diagramm. Da eine lineare Beziehung zwischen $\lg J$ und $\lg t$ oft auftritt, wurden die Freisetzungsrates J mit zwei Konstanten, f und m , beschrieben:

$$\lg J = f \cdot \lg t + \lg m \quad \text{bzw.} \quad J(t) = m \cdot t^f \quad (3)$$

f, m : Konstante

Daher gilt:

$$J_i = J(t_{M,i}) = \frac{E_i}{t_i - t_{i-1}} = \frac{\int_{t_{i-1}}^{t_i} J \cdot dt}{t_i - t_{i-1}} = \frac{\int_{t_{i-1}}^{t_i} m \cdot t^f \cdot dt}{t_i - t_{i-1}} = \frac{m}{f+1} \cdot \frac{t_i^{f+1} - t_{i-1}^{f+1}}{t_i - t_{i-1}} \quad (4)$$

$t_{M,i}$: Der entsprechende Zeitpunkt für J_i , in d

Aus den Gleichungen (3) und (4) folgt:

$$t_{M,i} = \left(\frac{t_i^{f+1} - t_{i-1}^{f+1}}{(f+1) \cdot (t_i - t_{i-1})} \right)^{\frac{1}{f}} \quad (5)$$

Die Steigungen f in den $\lg J$ - $\lg t$ Diagrammen wurden angepasst. Bei den Spurenelementen lagen die Konzentrationen im Eluat häufig unter der Bestimmungsgrenze. Nur bei Barium, Blei, Chrom, Kupfer, Vanadium und Zink überschreiten die Eluatkonzentrationen i. d. R. die Bestimmungsgrenze. Versuche, bei denen die Eluatkonzentrationen bei über 40 % der Elutionsschritte unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurden als nicht auswertbar eingestuft, d. h. bei solchen Versuchen wurde keine Steigung angepasst. Für Bor, Quecksilber und Fluorid lagen keine auswertbaren Prüfdaten vor.

Theoretisch liegt die Steigung für eine diffusionskontrollierte Auslaugkinetik mit einem konstanten Diffusionskoeffizient bei $-0,5$. Die anhand der Prüfdaten berechneten Mittelwerte der Steigungen umweltrelevanter Parameter sind alle kleiner als $-0,5$. D. h. die Freisetzungsraten umweltrelevanter Parameter klingen normalerweise schneller ab als bei einer diffusionskontrollierten Kinetik mit konstantem Diffusionskoeffizienten. Die Alkalien, die kaum in Hydratationsprodukte eingebunden werden und daher diffusiv freigesetzt werden, zeigen im $\lg J$ - $\lg t$ -Diagramm Steigungen um $-0,65$. Daraus ist die Schlussfolgerung zu ziehen, dass der Diffusionskoeffizient aufgrund der Gefügeverdichtung durch eine weitere Hydratation während der Versuchsdurchführung sinkt. Eine Reihe von umweltrelevanten Stoffen zeigen ebenfalls Steigungen im Bereich von $-0,65$ und werden somit wie die Alkalien diffusionsgesteuert ausgelaugt. Bei einigen Schwermetalle sind jedoch Abweichungen festzustellen. Vanadium zeigt flachere, z. T. sogar zum Ende des Auslaugversuchs ansteigende Freisetzungsraten. Offenbar ist Diffusion hier nicht maßgeblich. Es sollten weitere Versuche zur Freisetzung über längere Zeiträume durchgeführt und der Einfluss der Versuchsbedingungen näher untersucht werden. Auch die Auslaugung von Blei, Kupfer und Zink wurde wahrscheinlich nicht allein von Diffusion bestimmt. Ihre Auslaugrate fällt jedoch steiler ab als $-0,65$.

3 BEWERTUNGSKONZEPT

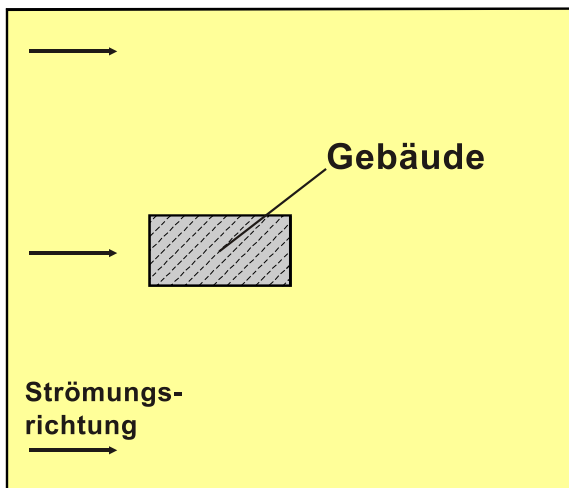
Das DIBt-Bewertungskonzept basiert auf Modellsimulationen, mit denen die Konzentrationen der umweltrelevanten Stoffe im Kontaktgrundwasser prognostiziert werden. Als Kon-

taktgrundwasser wird das Grundwasser in unmittelbarem Kontakt mit dem auslaugenden Bauteil bezeichnet. Die mittlere Kontaktgrundwasserkonzentration muss die Geringfügigkeitsschwellen /2/ einhalten. Die Prognose der Stoffkonzentration im Kontaktgrundwasser wird in zwei Schritte unterteilt:

In dem ersten Schritt wird der Stoffeintrags ermittelt. Die anhand von Versuchsdaten berechneten Freisetzungsraten (bis 56 d) werden über längere Zeit extrapoliert (gemäß DIBt-Bewertungskonzept über 6 Monate). Nach dem Bewertungskonzept erfolgt diese Extrapolation nach dem \sqrt{t} -Gesetz. Zudem werden die bei Laborbedingungen (20 °C, deionisiertes Wasser, elektrische Leitfähigkeit < 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$) ermittelten Freisetzungsraten in Freisetzungsraten bei realitätsnahen Randbedingungen (10 °C, wassergesättigter Boden) umgerechnet.

In dem zweiten Schritt wird Simulation der Stoffausbreitung mit Hilfe von numerischen Transportprogrammen durchgeführt. der prinzipielle Aufbau des Modellgebiets und die Randbedingungen des derzeitigen Bewertungskonzepts /5/ sind in Bild 3 und Tabelle 2 dargestellt.

Aufsicht



Schnitt

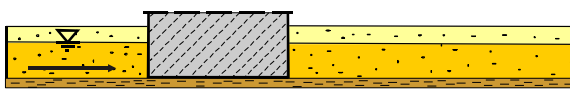


Bild 3: Schema des gewählten Modellgebiets (Abmessungen siehe Tabelle 2)

Tabelle 2: Randbedingungen bei der Modellierung von Stoffkonzentrationen im Kontaktgrundwasser nach /5/

Parameter	Symbol	Einheit	/5/
1	2	3	5
Länge des Bauteil in Fließrichtung	-	m	40
Breite des Bauteils	-	m	20
Mächtigkeit des Aquifers	-	m	10
Durchlässigkeitsbeiwert	k_f	m/s	10^{-4}
effektive Porosität	n_e	-	0,1
Grundwassergefälle	i	-	10^{-3}
Anisotropiefaktor	-	-	1 (Isotropie)
Effektiver Diffusionskoeffizient für Chromat im Boden (10 °C)	D_e	m ² /s	$3,34 \times 10^{-11}$
Retardierung, chemischer- oder biologischer Abbau	-	-	ohne
longitudinale Dispersionslänge	α_L	m	3
transversale Dispersionslänge	α_T	m	$\alpha_L / 10 = 0,3$
Dicke des Kontaktgrundwassers (räumliche Mittelung)	-	m	2
Bewertungszeitraum (zeitliche Mittelung)	-	Monate	6

Basierend auf den Ergebnissen der Simulation wurde dann eine zulässige Freisetzung für den Laborversuch abgeleitet, so dass Versuchsergebnisse direkt bewertet werden können und nicht in jedem Einzelfall eine Transportmodellierung durchgeführt werden muss.

Für den Schadstoffeintrag wurde im bestehenden Konzept ein Diffusionsansatz mit zeitlich konstantem Diffusionskoeffizienten gewählt. Im Rahmen dieses Projekts sollte ein realitätsnäherer Ansatz für die Auslaugkinetik gewählt werden. Hierfür wurden die in der Datenbank zusammengestellten Datensätze genutzt. Die Modellierung wurde für Chromat durchgeführt. Die im DIBt-Bewertungskonzept abgeleitete Gleichung zur Berechnung der zulässigen Freisetzung (zul. $E_{56d} = GFS / 0,97$) stellt auch beim Einsatz der realitätsnäheren Auslaugkinetik eine sehr gute Näherung dar. Eine Anpassung des Konzepts ist daher an dieser Stelle nicht erforderlich. Bei der Übertragung der Modellierungsergebnisse auf andere umweltrelevante Stoffe ist zu beachten, dass bei der Ermittlung des Schadstoffeintrags eine Umrechnung der Freisetzung von 20 °C (Labor) auf 10 °C (Praxis) durchgeführt wird. Der entsprechende Faktor ist stoffspezifisch und evtl. materialspezifisch. Die Übertragung auf andere Parameter beinhaltet daher einen Fehler, der wahrscheinlich im Bereich von 10 % liegt. Für eine genauere Bewertung wären zusätzliche Laborversuche erforderlich.

Neben der Erläuterung und Überprüfung des deutschen Bewertungskonzepts wurde das niederländische Bewertungskonzept vorgestellt. Hier wird die Gesamtfreisetzung bzw. die Immission als Kriterium herangezogen. Es zeigt sich, dass die deutsche Bewertung für die meisten Parameter wesentlich strenger ist als die niederländische.

4 LITERATUR

- /1/ Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, TA Umwelt: DAfStb-Richtlinie „Bestimmung der Freisetzung anorganischer Stoffe durch Auslaugung aus zementgebundenen Baustoffen“. – Ausgabe Mai 2005
- /2/ Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA): Unterausschuss „Geringfügigkeitsschwellen“: Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen für das Grundwasser. Stand: Dez. 2004. Adresse: www.lawa.de
- /3/ Der Staatssekretär für Wohnungswesen, Raumordnung und Umwelt, der Minister für Landwirtschaft, Natur und Lebensmittelqualität sowie die Staatssekretärin für Verkehr und Wasserwirtschaft: Soil Quality Decree (Netherlands), 2007
- /4/ Hofstra, U.: Monitoring Environmental Quality of Stony Construction Materials 2003-2006, final report. INTRON: A839530/R20075912/JWy/Jwy, RIVM: 711701066/2007, 14. April 2008
- /5/ Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt): Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser – Teil I bis III. Berlin : Deutsches Institut für Bautechnik, 2011