

Institut für Energie- und Umwelt-  
technik e. V. (IUTA)

Name der Forschungsstelle(n)

11473 / II

AiF-Vorhaben-Nr. / GAG

01. 01. 1998 bis 31. 12. 1999

Bewilligungszeitraum

**Schlußbericht für den Zeitraum : 01. 01. 1998 bis 31. 12. 1999**

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

Forschungsthema :

Vermeidung und Beherrschung von Inkrustationen  
in Drainageleitungen von Sonderabfalldeponien

Mühsing, 19.10.2000

Ort, Datum

KGSM

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

## Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	3
2	Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrags .....	4
2.1	Einleitung.....	4
2.2	Zielvorstellung des Antrages.....	4
2.3	Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse im Feldversuch.....	6
2.3.1	Verdünnungsversuche.....	7
2.3.2	Einstellung des pH-Wertes .....	8
2.3.3	Fällung mittels Sodazugabe .....	10
2.3.4	Konzeptionierung eines Vermeidungsverfahrens .....	10
3	Vorversuche.....	15
3.1	Theoretische Grundlagen .....	15
3.1.1	Gleichgewicht zwischen Kohlenstoffdioxid, Hydrogencarbonat und Carbonat.....	15
3.2	Vorgehensweise bei den Versuchen.....	16
3.2.1	Verdünnungsversuche.....	16
3.2.2	Auflösungsversuche .....	18
3.2.3	Eindampfversuche.....	20
3.2.4	Fällungsversuche .....	21
3.2.5	Inhibierungsversuch .....	22
3.3	Ergebnisse der Versuche.....	22
3.3.1	Ergebnisse der Verdünnungsversuche.....	22
3.3.1.1	Ergebnisse der Auswertung der gebildeten Feststoffmassen	
3.3.1.2	Ergebnisse der Infrarotanalysen der Filterrückstände	
3.3.2	Ergebnisse der Auflöseversuche .....	29
3.3.3	Ergebnisse der Eindampfversuche.....	42
3.3.3.1	Auswertung der gebildeten Feststoffmasse	
3.3.3.2	Ergebnisse der Infrarotanalysen der gebildeten Rückstände	
3.3.4	Ergebnisse der Fällungsversuche .....	48
3.4	Ergebnisse der Inhibierungsversuche.....	53
3.5	Zusammenfassung der Ergebnisse in den Vorversuchen.....	53

4	Darstellung der Ergebnisse bei den Feldversuchen.....	56
4.1	Zusammensetzung des Sickerwassers .....	59
4.2	Vermeidungsmaßnahme Sickerwasserverdünnung .....	61
4.2.1	Inkrustationsraten .....	62
4.2.2	Festigkeit der Inkrustationen.....	66
4.2.3	Zusammensetzung der Ablagerungen.....	67
4.3	Vermeidungsmaßnahme pH-Werte Einstellung.....	69
4.3.1	Inkrustationsraten .....	69
4.3.2	Zusammensetzung der Ablagerungen.....	76
4.3.3	Konsistenz der Ablagerungen.....	78
4.4	Vermeidungsmaßnahme Sodafällung.....	79
4.4.1	Inkrustationsraten .....	79
4.4.2	Konsistenz der Ablagerungen.....	81
5	Literatur.....	83

## 1 Zusammenfassung

Es wurden Wege zur Verminderung von Inkrustationen in Entwässerungssystemen von Sonderabfalldeponien untersucht. Durch kontrollierte Veränderung der Sickerwasserzusammensetzung innerhalb des Drainagerohres sollte die Bildung von Inkrustationen unterbunden oder abgeschwächt werden. In eigens entwickelten Versuchsständen wurden die Inkrustationsbildung vor Ort an einer Deponie untersucht und dabei folgende Vermeidungsmaßnahmen erprobt:

- Verdünnung des Sickerwassers mit carbonat- bzw. calciumarmem Wasser
- Einstellung des pH-Wertes im Sickerwasser mittels Säurezugabe
- kontrollierte Fällung mittels Sodazugabe.

Dem Sickerwasser wurde in Verhältnissen von 1:1 und 1:0,5 Verdünnungswasser zugesetzt. Die verdünnten Sickerwässer zeigten kein signifikant geringeres Potential zur Inkrustationsbildung; allerdings waren die Ablagerungen weniger hart und leichter zu entfernen, als im Falle der Originalproben.

Die Einstellung des pH-Wertes wurde im Bereich von pH 1,8 bis 5 variiert. Ausgehend vom Originalzustand des Sickerwassers mit einem pH-Wert von ca. 8 kann durch eine leichte Absenkung des pH-Wertes noch keine Verminderung der Inkrustationsrate erzielt werden. Erst bei einem pH-Wert von 1,8 wurde im Rahmen der Versuche die Inkrustationsrate wesentlich unter diejenige der Referenzversuche gesenkt. Auch hier trat als wesentlicher positiver Effekt eine Verminderung der Härte der Ablagerungen auf, die leicht zu entfernen waren.

Schon geringste Mengen von zugesetztem Soda (Natriumcarbonat) führten spontan zu den gewünschten Ausfällungsreaktionen im Sickerwasser. Allerdings war die Reaktion der gelösten Ca-Ionen mit dem eingetragenen Carbonat zu  $\text{CaCO}_3$  nicht, wie erwartet, auf die Bildung von freischwimmenden Kristallen in der Wasserphase beschränkt, sondern führte auch zu Wandanhaftungen. In der Folge kam es während der Versuche vermehrt zu Verstopfungen selbst großer Strömungsquerschnitte. Deshalb wäre für diesen Fall zu untersuchen, ob und wie die Fällungsprodukte frühzeitig abgetrennt werden können, solange sie in Schwebelage gehalten werden können. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß aufgrund der sehr komplexen Zusammensetzung von Sickerwässern die Verringerung der Inkrustationsneigung nur sehr schwer zu kontrollieren und jede Deponie als Einzelfall zu betrachten ist. Die Auswahl einer geeigneten Vermeidungsmaßnahme ist nur auf der Grundlage von deponiespezifischen Feldversuchen möglich.

Eine allgemeingültige Aussage über ein geeignetes Verfahren zur Verminderung von Inkrustationen ist wegen der Unterschiedlichkeit der Sickerwässer und der baulichen Gegebenheiten in den Deponien im Rahmen des Projekts nicht gefunden worden. Dennoch wurde **das Ziel des Vorhabens insoweit teilweise erreicht**, als aufbauend auf den vorgelegten Untersuchungen ein Deponiebetreiber in die Lage versetzt wird, durch weiterführende Untersuchungen zur Lösung seiner konkreten Probleme zu gelangen.

## **2 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrags**

### **2.1 Einleitung**

Das Entwässerungssystem unterhalb eines Deponiekörpers gewährleistet die Ableitung des im Deponiekörper vorhandenen bzw. in den Deponiekörper eingedrungenen Wassers. Störungen im Entwässerungssystem einer Deponie führen zu Wassereinstau im Deponiekörper mit schwerwiegenden Folgen [1], [2].

Die Funktion des Entwässerungssystems wird insbesondere durch Inkrustationen beeinträchtigt. Diese entstehen durch Ablagerung schwerlöslicher Verbindungen aus dem Sickerwasser.

Zur Gewährleistung von Funktion und Kontrollierbarkeit der Drainagerohre müssen Inkrustationen derzeit auf mechanischem Wege in immer kürzeren Abständen mit großem Aufwand entfernt werden.

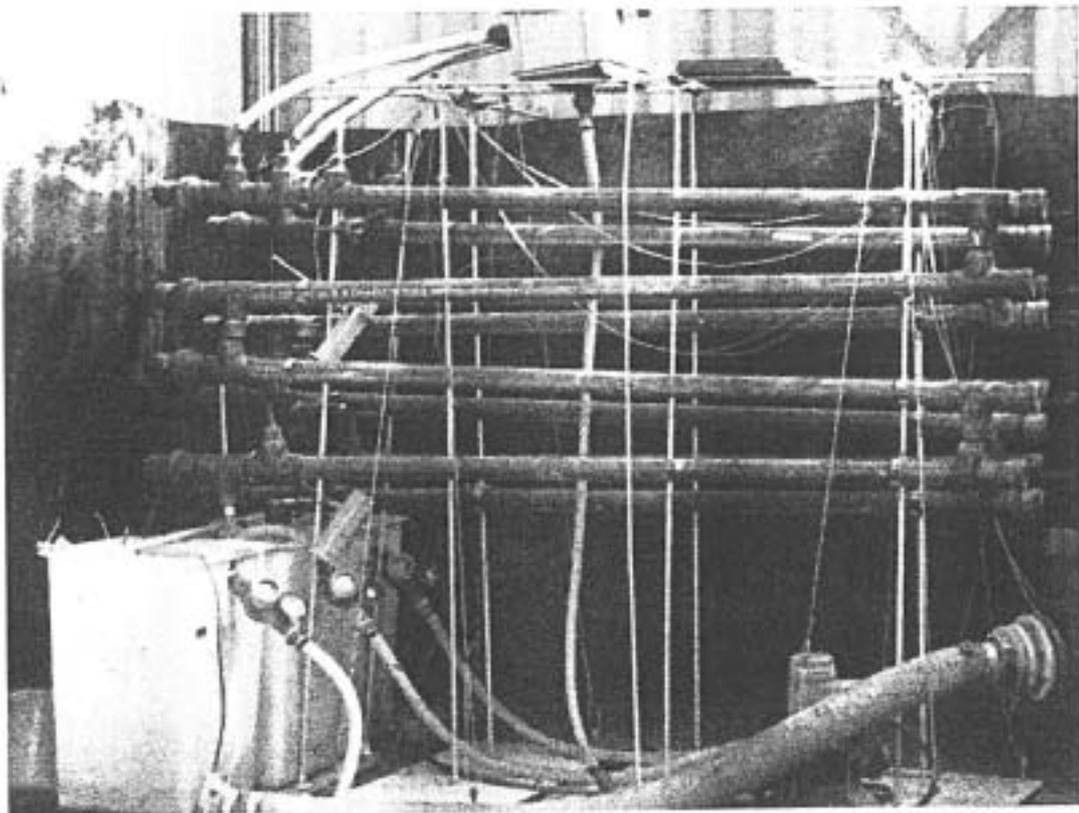
Bei geringfügigen Inkrustationen bis 1cm Stärke wird in der Regel zunächst eine Druckspülung mit Wasser versucht. Dabei wird ein Schlauch durch das Drainagerohr geführt, an dessen Ende eine Spüldüse angebracht ist, in der die Strömungsrichtung des Wassers umgelenkt und der Schlauch durch den Impuls des Strahls ins Drainagerohr eingezogen wird. Anschließend beginnt der eigentliche Reinigungsvorgang, indem der Schlauch langsam wieder aus dem Rohr gezogen wird, wobei Wasser mit einem Druck von ca. 100 bis 150 bar aus der Düse austritt. Der Wasserstrahl löst Inkrustationen von der Rohrwand, die mit dem Spülwasser aus dem Drainagerohr entfernt werden.

Bei starken Ablagerungen ist eine Spülung nicht mehr möglich, da der höhere erforderliche Spüldruck zu Beschädigungen der Drainagerohre führt. In diesem Fall versucht man, mittels spezieller Fräsen dem Zuwachsen des Rohrsystems zu begegnen.

### **2.2 Zielvorstellung des Antrages**

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung eines Verfahrens zur Verminderung von Inkrustationen in Entwässerungssystemen von Sonderabfalldeponien. Ein solches Verfahren auf der Basis einfacher und kostengünstiger Schritte sollte während des laufenden Betriebes einsetzbar sein. Der im Rahmen dieses Vorhabens gewählte Ansatz ist die kontrollierte Veränderung der Sickerwasserzusammensetzung inner-

halb des Drainagerohres, um die Bildung von Inkrustationen zu unterbinden oder abzuschwächen. Es sollten Daten ermittelt werden, die die Rahmenbedingungen für eine technische Umsetzung beschreiben. Dies sollte im Rahmen von Feldversuchen geschehen. In hierzu eigens konzipierten Versuchsständen sollte die Inkrustationsbildung vor Ort an einer Deponie untersucht und entsprechende Vermeidungsmaßnahmen erprobt werden. Feldversuche konnten im sog. Kassettenbereich dieser Deponie vorgenommen werden, in dem vornehmlich Gipsablagerungen zu beobachten sind. Im ebenfalls als Versuchsfeld vorgesehenen Salzbereich, dort wurden vornehmlich Kalkablagerungen festgestellt, entstanden im Rahmen der Versuche keine meßbaren Inkrustationen. Da im Rahmen der Feldversuche nur eine begrenzte Anzahl von Versuchen realisierbar ist, wurden zur Eingrenzung des Parameterfeldes vorab Laborversuche durchgeführt.



**Abbildung 1: Versuchsstand zur Durchführung der Feldversuche**

Die Simulation der Inkrustationen in Form von Feldversuchen erfolgte parallel in drei Sickerwasserlaufstrecken vor Ort. Zeitgleich wurden die Bildungsraten unter Realbedingungen und die Inkrustierung unter Anwendung der zu testenden Vermeidungs-

maßnahmen ermittelt. Dabei können in zwei Laufstrecken chemisch-physikalische Parameter des Sickerwassers gezielt variiert werden, während in der dritten Strecke immer die realen Deponiebedingungen eingehalten werden. Auf diese Weise ist der Einfluß der Parameter auf die Inkrustation festzustellen.

### 2.3 Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse im Feldversuch

Der nur teilweise Erfolg der Vermeidungsmaßnahmen

- Verdünnung des Sickerwassers mit carbonat- bzw. calciumarmem Wasser
- Einstellung des pH-Wertes im Sickerwasser mittels Säurezugabe
- kontrollierte Fällung mittels Sodazugabe

ist vermutlich auf eine kinetische Inhibierung der Fällungsprozesse im zu behandelnden Sickerwasser zurückzuführen. Für den Fall der Ausfällung von Calciumsulfat besteht die Hemmung offensichtlich in der Blockierung der Sulfatoberfläche durch schwererlösliche Konkurrenz-niederschläge. Die gewünschte, spontane und gezielte Ausfällung des Calciums als Carbonat wird vermutlich durch eine vergleichsweise langsame Deprotonierung des Hydrogencarbonates behindert.

Eine Modellrechnung, die den Gleichgewichtszustand wässriger Systeme mittels Gibbs-Minimierung beschreibt, zeigt eine etwa 3-fache Calciumübersättigung des vorliegenden Sickerwassers auf. Nur eine mindestens 3-fache **Verdünnung** beseitigt die Calciumübersättigung und bringt die Lösung in ein Gleichgewicht, in dem keine Inkrustation mehr zu erwarten ist. Diese Maßnahme ist aber aufgrund der sehr starken, kostenträchtigen Erhöhung der Sickerwassermenge in der Praxis kaum umsetzbar.

Im Sickerwasser laufen parallele Fällungsreaktionen ab, die sich gegenseitig beeinflussen. Auf den aus der übersättigten Lösung ausfallenden Sulfatkristallkeimen lagern sich sofort konkurrierende Niederschläge ab (vermutlich Zinkcarbonat oder Zinksulfid) und verringern so deren Wachstum. Durch die **Absenkung des pH-Wertes** wird diese Blockierung verhindert, weil die konkurrierenden Niederschläge sich infolge der mit der pH-Senkung verbundenen Gleichgewichtsverschiebung nicht mehr ausbilden können.

Deshalb können die gebildeten Keime zunächst schneller wachsen und die Inkrustationsrate steigt. Mit weiter sinkendem pH-Wert nimmt die Keimbildungsrate für Calciumsulfat im Sickerwasser ab, weil die Übersättigung infolge der Gleichgewichtsverschiebung kleiner wird. Infolgedessen entwickeln sich die Inkrustationsraten wieder rückläufig. Bei einem pH-Wert  $< 2$  ist das Gleichgewicht im Sickerwasser so weit verschoben, daß die Inkrustationsrate geringer als im Originalsickerwasser wird. Bei einem Sickerwasser-pH-Wert in diesem sauren Bereich ist mit der Entwicklung saurer Gase ( $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $NO_x$  u. a.) zu rechnen, falls die entsprechenden Anionen im Sickerwasser enthalten sind. Eine Gasentwicklung wurde jedoch in keinem der Versuche festgestellt.

Die starke Übersättigung des Sickerwassers mit Calcium-Ionen führte bei Zugabe von **Fällungsmitteln** zu hohen Mengen von Ablagerungen, die im Umkreis der Eindosierung lockere Sedimente bildeten. Aufgrund der bereits oben angesprochenen Carbonatinhibierung infolge der verzögerten Deprotonierung des Hydrogencarbonates können die aus dem Sickerwasser entfernten Carbonationen nur langsam nachgeliefert werden, so daß auch im weiteren Verlauf der Strömungsstrecke noch Ablagerungen entstehen. Diese Ablagerungen bilden nun nicht mehr - wie gewünscht - lockere Sedimente wie im Bereich der Eindosierung, sondern es entstehen die bekannten festen Ablagerungen, wie sie im Originalsickerwasser festgestellt werden.

### 2.3.1 Verdünnungsversuche

Es wurden Feldversuche mit verschiedenen Verdünnungen durchgeführt. Dem Sickerwasser wurden in Verhältnissen von 1:1 und 1:0,5 Verdünnungswasser zugesetzt. Dies bedeutet eine Verdünnung der Sickerwasserinhaltsstoffe im ersten Fall auf 50% und im zweiten Fall auf 66,67% der Anfangskonzentration. Zudem wurden parallel zu den Verdünnungsversuchen Referenzversuche durchgeführt, die mit originalem Sickerwasser betrieben wurden.

Als Verdünnungswasser wurde unbehandeltes Leitungswasser verwendet. Wesentliche Aufgabe des Versuches wie bei allen weiteren Versuchen auch war die Bestimmung der Inkrustationsbildungsrate. Die Inkrustationsbildungsrate ist das Verhältnis

von Trockenmasse der Ablagerungen zum korrespondierenden Volumen des Sickerwassers.

Während der Versuchsdauer wurde Sickerwasser aus einem Sammelbehälter entnommen und dem Versuchsstand zugeführt. Das Sickerwasser strömte dann innerhalb der Versuchsstrecke durch PE-Rohre. Im Verlaufe des Versuches bildeten sich dann Ablagerungen, die regelmäßig entfernt wurden. Die Inkrustationen bildeten eine zusammenhängende Struktur, die mit Sedimenten bedeckt waren.

Die Entfernung der Inkrustationen, die sich aus dem verdünnten Sickerwasser gebildet hatten, war im Vergleich zum Referenzversuch mit weniger Aufwand verbunden, denn insbesondere die Ablösung der Inkrustationen von den Rohrwandungen gestaltete sich im Referenzversuch schwieriger. Unter Anwendung der gleichen Methode mußte der Reinigungsvorgang für die Rohre des Referenzversuches mehrmals wiederholt werden.

<b>Verdünnung Sickerwasser zu Verdünnungswasser</b>	<b>Mittlere Inkrustationsbildung</b>
Unverdünnt (Referenz)	1,51 g/m <sup>3</sup>
1 : 1	3,17 g/m <sup>3</sup>
1 : 0,5	2,20 g/m <sup>3</sup>

**Tabelle 1: mittlere Inkrustationsraten bei Verdünnung des Sickerwassers**

Als Ergebnis ist festzuhalten, daß mit einer Verdünnung im betrachteten Verhältnis hinsichtlich der Menge an Inkrustationen keine wesentlichen Verbesserungen erzielt werden konnten. Die mittlere Inkrustationsrate liegt für den Referenzversuch, der unter realen Deponiebedingungen ablief, bei 1,51 g/m<sup>3</sup>. Die verdünnten Sickerwässer zeigten kein geringeres Potential zur Inkrustationsbildung (siehe Tabelle 1). Selbst 1:1 verdünntes Sickerwasser war noch stark übersättigt, wie dies in Kapitel 4.1 noch näher erläutert wird.

### 2.3.2 Einstellung des pH-Wertes

Zur Vermeidung der Inkrustation wurde der pH-Wert in den Versuchen variiert. Eingestellt wurden pH-Werte zwischen 1,5 und 5 (siehe Tabelle).

pH-Wert	Inkrustationsrate	Inkrustationsrate Referenz
1,8	1,99 g/m <sup>3</sup>	4,46 g/m <sup>3</sup>
2,5	6,11 g/m <sup>3</sup>	
3	6,46 g/m <sup>3</sup>	
4 - 5	9,97 g/m <sup>3</sup>	

**Tabelle 2: mittlere Inkrustationsraten bei Einstellung des pH-Wertes im Sickerwasser durch Säurezugabe**

Bei den Ablagerungen im sauren Bereich handelt es sich um Gipssedimente, die in der Lösung entstehen und im Verlauf des Strömungsweges sedimentieren. Die Ablagerungen sind daher weich und lassen sich einfach und ohne große mechanische Kraftanwendung von den Rohrwandungen lösen.

Die Festigkeit der Ablagerungen ist weitaus geringer als bei den Verdünnungsversuchen. Aus dem Versuchsstand entfernte Sedimente konnten ohne Probleme zwischen den Fingern zu Pulver zerrieben werden. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß im Falle der pH-Wert Absenkung im Sickerwasser innerhalb des Drainagerohres Inkrustationen geringer Festigkeit entstehen.

Im Rahmen der Versuche konnten die Ablagerungen zwar nicht vollständig vermieden, erwartungsgemäß aber die Inkrustationsrate mit sehr niedrigen pH-Werten im Sickerwasser wesentlich unter diejenige der Referenzversuche gesenkt werden.

Ausgehend vom Originalzustand des Sickerwassers mit einem pH-Wert zwischen 7 und 8 kann durch eine leichte Absenkung des pH-Wertes keine Verminderung erzielt werden. Es ist zwar mit einer Absenkung des pH-Wertes bis 2,5 tendenziell eine Verringerung der Inkrustationsrate feststellbar, die aber erheblich über derjenigen des Referenzzustandes liegt. Mit einer Rate von 9,97 g/m<sup>3</sup> liegt das ermittelte Maximum bei einem pH-Wert von ca. 5. Eine weitergehende Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt in Kapitel 4.2.

Eine starke Absenkung der Sedimentationsneigung findet erst bei einem pH-Wert < 2,5 statt. Hier ist ein sprunghafter Rückgang der ausgefallenen Gipsmengen zu beobachten, der die Inkrustationsrate weit unter die des Referenzversuches absinken läßt. Mit einer nennenswerten Verminderung der Inkrustationsrate ist daher erst zu

rechnen, wenn ein pH-Wert von  $< 2$  erreicht wird und sicher eingehalten werden kann.

### 2.3.3 Fällung mittels Sodazugabe

Schon geringste Mengen von zugesetztem Soda (Natriumcarbonat) führten spontan zu starken sichtbaren Ausfällungsreaktionen im Sickerwasser. Die im Sickerwasser enthaltenen Ca-Ionen reagierten mit dem eingetragenen Carbonat zu  $\text{CaCO}_3$ . In der Folge kam es während der Versuche vermehrt zu Verstopfungen selbst großer Strömungsquerschnitte aufgrund der Bildung sehr harter Inkrustationen, die insbesondere an den Fallrohren auftraten.

Besonders große Mengen von Ablagerungen entstanden an der Einleitstelle der Sodälösung, die ein leicht zu entfernendes Sediment bildeten. Im weiteren Strömungsverlauf reduzierte sich die Inkrustationsrate. Gegenläufig verhielt sich die Festigkeit der Ablagerungen. Es bildeten sich härtere Carbonate im hinteren Bereich der Strömungsstrecke, die nur mit Aufwand (vergleichbar mit den Verdünnungsversuchen) aus den PE-Rohren entfernt werden konnten.

### 2.3.4 Konzeptionierung eines Vermeidungsverfahrens

Wesentliches Ziel des Vorhabens war die Ermittlung von Grundlagen zur Entwicklung eines Verfahrens zur Vermeidung von Inkrustationen im laufenden Deponiebetrieb, das auf einfachen und kostengünstigen Schritten beruht. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß aufgrund der sehr komplexen Zusammensetzung von Sickerwässern eine Verringerung der Inkrustationsneigung nur sehr schwer zu kontrollieren ist und jede Deponie als Einzelfall betrachtet werden muß. Vor dem Einsatz von Vermeidungsmaßnahmen müssen daher entsprechend umfangreiche Untersuchungen im Feldversuch durchgeführt werden, um alle deponiespezifischen Randeffekte zu erfassen. Im vorliegenden Fall tritt ein Sickerwasser auf, das in Bezug auf Calcium-Ionen etwa dreifach übersättigt ist, wie der Vergleich mit einer Modellrechnung zeigt.

Mit den hier betrachteten und im Feldversuch erprobten Vermeidungsstrategien

- Verdünnung
- Absenkung des pH-Wertes
- Kontrollierte Fällung

ist eine Verbesserung der Inkrustationssituation nur mittels Absenkung des pH-Wertes vorstellbar. Bei der untersuchten Deponie konnten die Erwartungen hinsichtlich einer Verringerung der Inkrustationsneigung des Sickerwassers durch gezielte Veränderung der Zusammensetzung nur teilweise erfüllt werden. Kriterium für eine Verbesserung stellt im wesentlichen die Verringerung die Menge der gebildeten Ablagerungen dar. Zur Mengenreduzierung wäre nach den ermittelten Ergebnissen eine sehr starke Herabsetzung des Sickerwasser-pH-Wertes auf unter 2 anzustreben. Für eine technische Umsetzung muß dazu die Einhaltung dieses pH-Wertes innerhalb des Drainagerohres durch entsprechende MSR-Technik in Kombination mit einer Dosiervorrichtung sicher gewährleistet sein, um keine stärkeren Ablagerungen zu induzieren.

Eine Verdünnung in einem Verhältnis von 1:1, die im Rahmen dieses Vorhabens maximal eingestellt wurde, bringt keine erkennbaren Vorteile. Dieses Verdünnungsverhältnis genügt nicht, um Konzentrationen zu erreichen, die eine Fällung verhindern. Hier müßte eine weitaus größere Verdünnungsrate eingestellt werden, um meßbare und spontane Verminderungen zu erzielen. Die Kostensteigerung durch die Zunahme der Sickerwassermenge durch das Verdünnungswasser verbietet eine weitere Betrachtung dieser Methode zur Inkrustationsvermeidung.

Weiterhin kann mit einer kontrollierten Fällungsreaktion ebenfalls keine überzeugende Methode bereitgestellt werden, um Inkrustationsprozesse zu vermeiden. Die Zugabe von Natriumcarbonat bewirkt, wie gewünscht, eine spontane Fällungsreaktion, aus der schlammige Sedimente, aber auch extrem feste Inkrustationen entstehen. Nach der Eindosierung der Sodalösung in das Sickerwasser bedarf es einiger Zeit bis zur Einstellung eines Reaktionsgleichgewichtes, so daß sich die Reaktion mit der Strömung auf das gesamte Drainagerohr ausbreitet.

Die Niederschlagsbildung findet nicht nur, wie es erwartet wurde, in Form freischwimmender Kristalle innerhalb der Flüssigphase statt, sondern es entstehen auch feste Ablagerungen an den Wandungen der Rohrleitungen. Daher stellt der gezielte Einsatz von Fällungsreagenzien keine geeignete Methode dar, um den Inkrustationsprozeß sicher zu vermeiden oder zu vermindern.

Aussichtsreich für eine Verminderung der Inkrustationen kann daher nur ein Verfahren sein, das auf die Einstellung des pH-Wertes, d. h. auf eine Verringerung des pH-

Wertes im Sickerwasser zielt. Hier sind aber wesentliche Aspekte zu beachten, um einen Erfolg zu erzielen.

In einem Übergangsbereich des pH-Wertes von ca. 7 bis 2 kann es an der untersuchten Deponie zu einer verstärkten Bildung von Ablagerungen kommen. Die Eindosierung von Säuren muß daher über eine zuverlässige Meßtechnik verfügen. Es müssen pH-Wert und Volumenstrom kontinuierlich erfaßt werden, um die Säuredosierung zu automatisieren. Aufgrund der Gefahr einer verstärkten Bildung von Ablagerungen bei einem pH-Wert über 2 muß eine hohe Zuverlässigkeit des Systems gefordert werden, die nur durch entsprechend hohen Wartungsaufwand gewährleistet werden kann.

Ergänzend muß die Anlage mit einer kontinuierlichen Dokumentation und Überwachung ausgestattet sein, um Abweichungen vom erlaubten pH-Wert Bereich festzustellen bzw. sicher auszuschließen.

Während des Deponiebetriebes fällt das Sickerwasser kontinuierlich an. Damit können ebenfalls Störungen eines installierten Systems zur Inkrustationsvermeidung täglich und rund um die Uhr auftreten. Daher muß ein Notfallplan erarbeitet werden, um auf Störungen jederzeit reagieren zu können. Dies betrifft die technische Ausstattung eines Vermeidungsverfahrens ebenso wie den Einsatz von Überwachungspersonal im Rahmen des Deponiebetriebes.

Der Einsatz einer Vermeidungsmaßnahme hängt neben den angesprochenen technischen und organisatorischen Aspekten von den örtlichen Gegebenheiten ab. Insbesondere die Zugänglichkeit des Draingystems bestimmt die technische Machbarkeit. Im vorliegenden Fall könnte eine Dosierung in das Drainagesystem relativ einfach installiert werden. Den Deponiekörper durchzieht ein zentrales Drainagerohr, das auf der einen (rechten) Seite in einen Schacht mündet und auf der anderen Seite aus dem Deponiekörper herausgezogen ist (siehe Abbildung 2). Diese Stelle des Drainagerohres ist frei zugänglich und würde sich für die Installation einer Dosierstation eignen. Als Ort für die pH-Wert Messung bietet sich der Schacht an, der allerdings aufgrund seiner Tiefe von ca. 15 m nur schwer zugänglich ist. Dies wiederum erschwert die regelmäßige optische Kontrolle des Zustandes der pH-Wert Erfassung.

Der Standort für ein erforderliches Säurelager sollte möglichst nahe an der Einleitstelle in das Drainagerohr liegen, um kurze Zuleitungen zu realisieren. Als Lagerkapazität muß eine Mindestgröße vorgesehen werden, damit Folgekosten aufgrund häufiger Lieferungen unterbunden werden. Die Lagerkapazität richtet sich nach der örtlichen Sickerwasserqualität und der durchschnittlich anfallenden Sickerwassermenge. Im vorliegenden Fall wäre ein Säurelager für 5%ige HCl einzurichten, das eine Lagerkapazität zwischen 1 m<sup>3</sup> und 4 m<sup>3</sup> aufweisen sollte. Die Frage nach dem Standort eines derartigen Lagers ist nicht pauschal zu beantworten. Hier müssen neben der Infrastruktur insbesondere die Genehmigungsunterlagen des Deponiestandortes beachtet werden.

Im Rahmen der durchgeführten Versuche wurde keine Gasbildung festgestellt. Dennoch muß vor einer Säurezugabe das Gasbildungspotential des Sickerwassers bei Säurezugabe im Einzelfall untersucht werden, um die Bildung von H<sub>2</sub>S, HCN, SO<sub>2</sub> oder NO<sub>x</sub> sicher ausschließen zu können.

An dieser Stelle kann keine pauschale verfahrenstechnische Lösung ausgearbeitet werden, denn die individuellen Einflüsse der örtlichen Gegebenheiten spielen eine sehr gewichtige Rolle. Neben den eher als gering einzuschätzenden Investitionskosten ist ein hoher organisatorischer Aufwand für den Betrieb erforderlich. Auf den Einsatz der Spültechnik kann im Zusammenhang mit einer pH-Wert Erniedrigung des Sickerwassers vermutlich nicht vollständig verzichtet werden, da nur mit einer Verringerung der Inkrustationen, nicht aber mit einer kompletten Vermeidung zu rechnen ist.

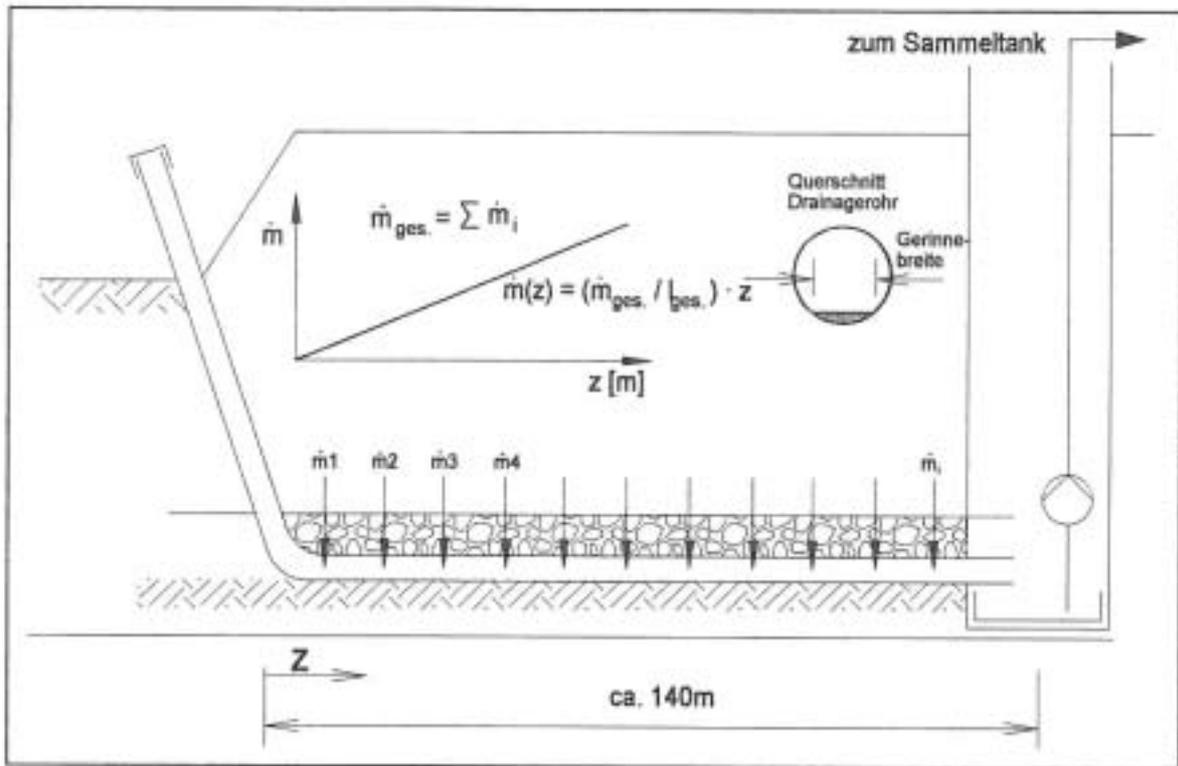


Abbildung 2: Querschnitt durch einen Deponiekörper des Kassettenbereiches

### **3 Vorversuche**

Ziel der Versuche ist es, einen Beitrag bei der Suche nach neuen Möglichkeiten zu leisten, die die Bildung der Inkrustationen reduzieren oder gar verhindern. Dabei werden die Versuche ausschließlich mit Original-Sickerwasser und -Inkrustationen aus der Sonderabfalldeponie Hünxe durchgeführt. Die hierbei durchzuführenden Versuche beschränken sich auf Laborversuche, die zur Erforschung der Grundlagen dienen. Durch diese Versuche sollen die erfolgversprechendsten Maßnahmen herausgefunden werden. Außerdem werden die optimalen Bereiche der verschiedenen Parameter zu den entsprechenden Maßnahmen ermittelt.

#### **3.1 Theoretische Grundlagen**

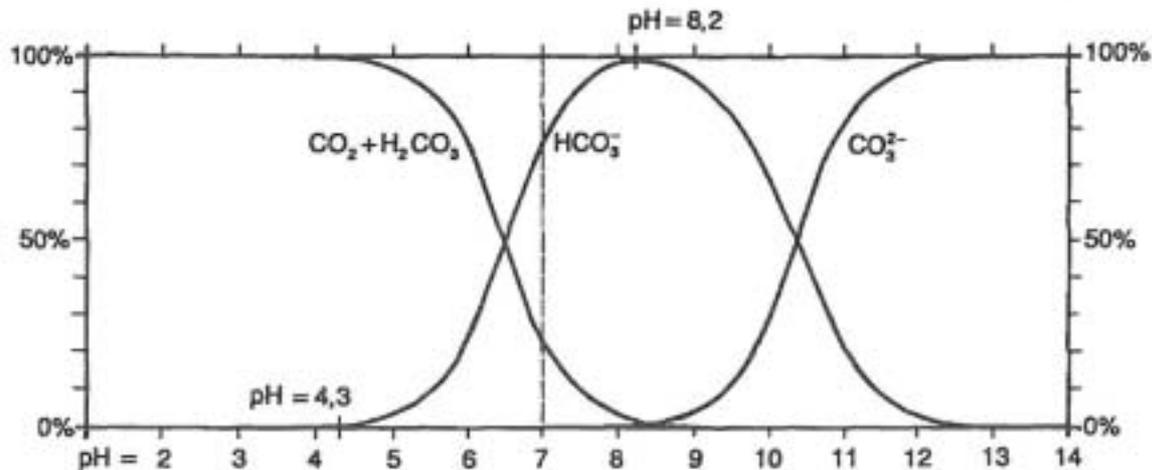
Sickerwasser ist häufig ein mit gelösten Stoffen übersättigtes Wasser. Die gelösten Stoffe fallen aufgrund der Übersättigung von selber aus. Das Ausfallen wird noch beschleunigt, wenn sich bereits erste Ablagerungen gebildet haben. Die vorhandenen Ablagerungen wirken als Kristallisationskeime und bieten eine Oberfläche für die Anlagerung weiteren Materials.

Durch die Inkrustationen kann sich auch die Abfließgeschwindigkeit des Sickerwassers aus den Drainageleitungen reduzieren, wodurch das Sickerwasser eine längere Durchlaufzeit zum Sammelbecken aufweist. Damit erhöht sich der Anteil der innerhalb der Drainageleitung ausgefallenen Stoffe, was zu einem erhöhten Wachstum der Inkrustationen führt.

Außerdem schwanken die Mengen an Sickerwasser erheblich. Hierdurch kann es zu regelrechten Eintrocknungen innerhalb der Drainageleitungen kommen, wobei sich die gesamten gelösten Stoffe als Inkrustation ablagern.

##### **3.1.1 Gleichgewicht zwischen Kohlenstoffdioxid, Hydrogencarbonat und Carbonat**

Die Löslichkeit von Carbonaten in Wasser ist im besonderen Maße vom pH-Wert abhängig. Aus der Abbildung 3 wird deutlich, daß sich carbonatische Ablagerungen im Wasser erst ab einem pH-Wert von größer als 8 bilden. Erst ab diesem pH-Wert liegt der im Wasser gelöste Kohlenstoff in Form von Carbonatanionen vor. Die Darstellung gilt exakt nur für die Verhältnisse in destilliertem Wasser, genügt aber für die hier angestellten Betrachtungen.



**Abbildung 3: Existenzbereiche von  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  bei  $20^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert [3]**

Die Carbonatanionen können mit einem entsprechenden Kation, wie z.B. Calcium, zu Calciumcarbonat reagieren und ausfallen. Das ausgefallene Carbonat bildet dann eine feste Inkrustation. Im Umkehrschluß läßt sich auch sagen, daß sich keine Carbonate mit Wasser auflösen lassen, das einen größeren pH-Wert als 8 hat.

### 3.2 Vorgehensweise bei den Versuchen

Die Versuche wurden mit Original-Sickerwässern und -Inkrustationen der Sonderabfalldeponie Hünxe durchgeführt. Die Sickerwässer stammen aus drei verschiedenen Deponiebereichen, den Kassetten 5 und 6 sowie aus dem sogenannten Salzbe- reich. Die Inkrustationen stammen aus früheren Reinigungen der Drainageleitungen der Kassette 4/5 und des Salzbeereiches. Eine IR- und RFA-Untersuchung haben ergeben, daß die Inkrustation der Kassette 4/5 überwiegend aus Calciumsulfat und die aus dem Salzbeereich aus Calciumcarbonat besteht. Sie zeigen, daß die Sickerwässer Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen sowie Chlorid, Sulfat und weitere Anio- nen in hohen Konzentrationen enthalten. Der Versuch einer Korrelation der Daten mit Inputdaten und Meßwerten der Zusammensetzung der Inkrustationen erfolgte in Müll und Abfall [4].

#### 3.2.1 Verdünnungsversuche

Ziel der Verdünnungsversuchsreihe ist herauszufinden, ob die Inkrustationsbildung durch ein gezieltes Verdünnen des Sickerwassers gemindert werden kann. Für die

Verdünnungsversuche werden pro Versuch 3 Verdünnungsreihen angelegt. Indem die Reihen zu unterschiedlichen Zeitpunkten durch Filtration und Auswaage untersucht werden, kann der zeitliche Verlauf der Inkrustierung charakterisiert werden. Jede einzelne Probe besteht aus 500ml Flüssigkeit und wird in einer verschlossenen 500ml Flasche aufbewahrt. Die Flaschen mit den Proben werden bei Raumtemperatur (20°C) unter Lichtabschluß gelagert. Die pH-Werte, die elektrische Leitfähigkeit und die Temperatur der frisch angesetzten Proben werden gemessen.

#### Kassette 6:

Bei dem Sickerwasser der Kassette 6 besteht jede der 3 Versuchsreihen aus einer unverdünnten Vergleichsprobe, einer 5% und einer 50% verdünnten Probe. Das Verdünnungsmedium ist destilliertes Wasser, welches mit Hilfe von Natronlauge an den pH-Wert des Sickerwassers angeglichen wird. Hierdurch soll eine Überlagerung des Verdünnungseffektes mit einem möglichen pH-Wert-Verschiebungseffekt ausgeschlossen werden. Um zu sehen, ob es diesen pH-Wert-Verschiebungseffekt gibt, wird zusätzlich eine 50% Verdünnungsprobe ohne pH-Wertausgleich mit in die Versuchsreihe aufgenommen. Diese Probe bekommt den Namen 50%D. Damit besteht der gesamte Versuchsansatz für das Sickerwasser der Kassette 6 aus 12 Proben (3 Reihen mit je 4 Proben).

#### Kassette 5 und Salzbereich:

Die Verdünnungsversuchsreihen mit dem Sickerwasser der Kassette 5 und aus dem Salzbereich sind wie die der Kassette 6 aufgebaut, jedoch mit dem Unterschied, daß je Deponiebereich nur eine 50%D Probe angesetzt wird. Die Versuchsansätze für das Sickerwasser der Kassette 5 und aus dem Salzbereich bestehen somit aus jeweils 10 Proben (3 Reihen mit je 3 Proben + eine 50%D-Probe).

Aus den Versuchen mit dem Sickerwasser der Kassette 6 geht hervor, daß die Homogenität des Sickerwassers nicht gewährleistet ist. Um das Verhältnis der Anzahl der Kristallisationskeime zur Menge des unverdünnten Sickerwassers der Versuchsansätze konstant zu halten, wird das Sickerwasser filtriert und die angesetzten Proben mit körnigem Aluminiumoxid (40mg pro Liter unverdünntem Sickerwasser) geimpft. Das Aluminiumoxid wirkt hierbei als Kristallisationskeim.

Der Zuwachs der Ablagerung in den angesetzten Proben wird regelmäßig optisch kontrolliert, und wenn es sinnvoll erscheint, wird eine entsprechende Versuchsreihe abfiltriert. Das Gewicht des Filtrerrückstandes wird ermittelt und ins Versuchsproto-

koll aufgenommen. Zusätzlich werden auch der pH-Wert, die Leitfähigkeit und die Temperatur gemessen, um die Veränderungen gegenüber den ersten Messungen zu dokumentieren.

### 3.2.2 Auflösungsversuche

Mit der Auflösungsversuchsreihe soll herausgefunden werden, ob und in welchem Umfang sich gebildete Inkrustationen wieder auflösen lassen. Hierzu werden zunächst drei verschiedene Säuren, die jeweils für sich alleine angewendet werden, und destilliertes Wasser verwendet. Es sind Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure. Als aufzulösende Ablagerung werden Original-Inkrustationen aus dem Kassettenbereich 4/5 (vorwiegend  $\text{CaSO}_4$ ), dem Salzbereich (vorwiegend  $\text{CaCO}_3$ ) und zum Vergleich reines  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Gips) und reines Calciumcarbonat eingesetzt.

#### Vorbereitung der Proben:

Die Inkrustation aus dem Salzbereich, die aus einem großen Stück besteht, wird zunächst zu Pulver zermahlen. Die Inkrustation aus dem Kassettenbereich liegt schon in Pulverform und in kleinen kristallinen Stücken vor. Die Inkrustationen werden im Trockenschrank bei  $60^\circ\text{C}$  24 Stunden lang getrocknet und in einem Exsikkator mit Silicagel als Trocknungsmittel für den Gebrauch aufbewahrt.

#### 1. Versuchsreihe:

a) In 6 Bechergläser werden jeweils ca. 1,5g gemahlene bzw. ungemahlene Rückstände aus dem Kassettenbereich gegeben und jeweils 30ml 0,5 molare Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure hinzugegeben. - Am nächsten Tag war ein Großteil der Säure verdampft, und es wurden jeweils weitere 25ml Säure dazugegeben. - Die Versuche werden nach einigen Tagen abfiltriert.

b) In 9 Bechergläser werden jeweils ca. 1,3g gemahlene Rückstände aus dem Salzbereich gegeben und jeweils 10ml 0,5 molare Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure hinzugegeben. - Am nächsten Tag war ein Großteil der Säure verdampft, und es wurden jeweils weitere 20ml Säure dazugegeben. - Die Versuche werden nach einigen Tagen abfiltriert.

#### 2. Versuchsreihe:

Bei dieser Versuchsreihe werden jeweils in drei Bechergläser ca. 1g gemahlene Inkrustation aus dem Kassettenbereich (a) gegeben und in drei andere Bechergläser jeweils ca. 1g Gips (b). In drei weitere Bechergläser wird jeweils ca. 1g gemahlene Inkrustation aus dem Salzbereich (c) gegeben und in drei andere Bechergläser je-

weils ca. 1g Calciumcarbonat (d). Die Versuche mit den Gipsproben geben Aufschluß über das Lösungsverhalten von Calciumsulfat, aus welchem die Inkrustationen aus dem Kassettenbereich zu einem Großteil bestehen. Die Auflöseversuche mit dem Calciumcarbonat sollen die Theorie von der Löslichkeit des Calciumcarbonates überprüfen. Zu je einer Gipsprobe, einer Calciumcarbonatprobe und einer Probe aus den Inkrustationen des Kassetten- bzw. des Salzbereiches werden jeweils 40ml 0,5 molare Salzsäure gegeben. Vier weitere Proben werden mit jeweils 40ml 0,5 molarer Salpetersäure und die letzten Vier mit 40ml destilliertem Wasser aufgefüllt.

Mit dem destillierten Wasser soll der physikalische Effekt des Lösens im Wasser untersucht werden. Dieser Effekt wird bei den Säureversuchen im Falle carbonatischer Ablagerungen von dem chemischen Effekt des Auflöses durch Zersetzen überlagert. In jedem Fall erhöhen die Säureionen die Ionenstärke, erniedrigen die Aktivitätskoeffizienten und erhöhen damit die Löslichkeit der Salze im Sickerwasser. Die Versuche werden nach zwei Tagen abfiltriert.

Diese Versuchsreihe (a,b,c) wird zweimal wiederholt, wobei nach 4 bzw. 6 Tagen abfiltriert wird.

Zusätzlich wird eine Auflöseversuchsreihe mit den Ablagerungen aus dem Aufbewahrungskanister des Sickerwassers der Kassette 6 durchgeführt. Hierzu werden in drei Bechergläser jeweils 1g getrocknete und gemahlene Ablagerungen gegeben. In das erste Becherglas werden 40ml 0,5 molare Salzsäure, in das zweite 40ml 0,5 molare Salpetersäure und in das dritte 40ml destilliertes Wasser gegeben. Nach einem Tag werden die Proben abfiltriert.

### 3. Versuchsreihe:

Es werden in 6 Bechergläser je 1g Inkrustation aus dem Kassettenbereich und in 6 weitere Bechergläser je 1g Inkrustation aus dem Salzbereich gefüllt. Drei der Bechergläser mit Inkrustation aus dem Kassettenbereich und drei mit Inkrustation aus dem Salzbereich werden mit 40ml Salzsäure verschiedener Konzentrationen gefüllt. Die restlichen 6 Bechergläser mit Inkrustationen werden mit 40ml Salpetersäure verschiedener Konzentrationen gefüllt. Die Konzentrationsreihe der Säuren ist 0,25mol/l, 0,05mol/l und 0,005mol/l. Nach einem Tag Einwirkzeit der Säuren werden die Proben abfiltriert.

Diese Versuchsreihe wird wiederholt, wobei nach 6 Tagen abfiltriert wird.

#### 4. Versuchsreihe:

Die 3. Versuchsreihe wird wiederholt, die Einwirkzeiten der Säuren betragen nur noch 15 Minuten bzw. 120 Minuten. Die Ergebnisse der 3. und 4. Versuchsreihe werden gemeinsam in Diagrammen gezeigt.

#### 3.2.3 Eindampfversuche

Bei der Beobachtung und Untersuchung der Ansätze der Verdünnungsversuchsreihen stellt sich heraus, daß die im Laufe der Zeit im gelagerten Sickerwasser entstehenden Inkrustationen in einer Menge anfallen, die gerade noch durch Auswiegen mit zufriedenstellender Reproduzierbarkeit ermittelbar ist.

Bei einer Verringerung des Inkrustationspotentials durch eine vorgeschaltete Behandlung ist dies nicht mehr zu erwarten. Der Effekt einer solchen Behandlung aber kann durch kontrollierte Verdunstung der Probe mittels teilweiser Eindampfung untersucht werden. Dabei fallen die verbleibenden schwerlöslichen Salze durch die Konzentrationserhöhung aus.

Auch auf einer Deponie sind Verdunstungseffekte bis hin zur Eintrocknung bei unregelmäßigem Sickerwasseranfall zu erwarten.

Durch Eindampfversuche mit Original-Sickerwässern wird zunächst der Grad der Einengung ermittelt, bei dem eine weitgehende Ausfällung der schwerlöslichen Salze beobachtet wird, während der leichtlösliche Anteil in Lösung bleibt.

Damit geben die Eindampfversuche mit Original-Sickerwässern auch Aufschluß über das Verhältnis der Verteilung der leicht- und schwerlöslichen Salze.

#### 1. Versuchsreihe:

In 5 Bechergläser werden jeweils 500g Sickerwasser aus dem Kassettenbereich 6 gegeben und zu 50%, 70%, 80%, 90% und vollständig eingedampft. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert.

#### 2. Versuchsreihe:

In 4 Bechergläser werden jeweils 200g Sickerwasser aus dem Kassettenbereich 5 gegeben und zu 50%, 70%, 90% und vollständig eingedampft. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert.

#### 3. Versuchsreihe:

In 4 Bechergläser werden jeweils 200g Sickerwasser aus dem Salzbereich gegeben und zu 50%, 70%, 90% und vollständig eingedampft. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert.

### 3.2.4 Fällungsversuche

#### 1. Versuchsreihe:

Für diese Versuchsreihe werden 6 Versuche angesetzt. Es werden jeweils 2 mal 30 ml Wasser aus dem Kassettenbereich 6 in Bechergläser gegeben. Anschließend werden zu jeweils einem Versuch 10 ml 0,5 molare Sodalösung oder 0,5 molare Kalkmilch als Fällungsmittel gegeben. Die Fällungsmittelkonzentration der Sickerwasserproben beträgt somit 0,125 mol/l. Da sich das Calciumhydroxid der Kalkmilch nicht vollständig löst, wird eine „Nullprobe“ mit der gleichen Menge an destilliertem Wasser und Kalkmilchlösung angesetzt, um den Anteil des ungelösten Calciumhydroxid zu ermitteln. Nach ca. 4 Stunden werden die Versuche abfiltriert.

#### 2. Versuchsreihe:

Es werden jeweils zwei Bechergläser mit 225 ml Wasser aus dem Kassettenbereich 5 bzw. Salzbereich und ein weiteres mit 225 ml destilliertem Wasser gefüllt („Nullprobe“). Zum Füllen werden dann jeweils 25 ml 1 molare Soda- bzw. Kalkmilchlösung hinzugegeben. Dies ergibt eine Fällungsmittelkonzentration von 0,1 mol/l. Nach ca. 4 Stunden werden die Versuche abfiltriert.

70 Gewichtsprozent von jeweils 200 g Filtrat werden eingedampft. Nach dem Abkühlen wird erneut abfiltriert.

#### 3. Versuchsreihe:

In 5 Bechergläser werden jeweils 225 ml Wasser aus dem Kassettenbereich 5 gegeben. Die ersten drei werden mit je 25 ml 0,5 mol/l, 0,1 mol/l und 0,01 mol/l Sodalösung aufgefüllt. Die beiden übrigen Gläser werden mit je 25 ml 0,02 mol/l und 0,01 mol/l Kalkmilchlösung aufgefüllt. Daraus ergeben sich Sodakonzentrationen der Proben von 0,05 mol/l, 0,01 mol/l und 0,001 mol/l und Kalkmilchkonzentrationen von 0,002 mol/l und 0,001 mol/l. Nach einigen Stunden werden die Versuche abfiltriert.

Nach zwei Tagen werden 70 Gewichtsprozent von jeweils 200 g Filtrat eingedampft. Nach dem Abkühlen wird erneut abfiltriert.

#### 4. Versuchsreihe:

Die Mengen und die Vorgehensweise der 4. Versuchsreihe entsprechen der der 3. Versuchsreihe. Es wird allerdings kein Wasser aus dem Kassettenbereich verwendet, sondern Wasser aus dem Salzbereich.

### 3.2.5 Inhibierungsversuch

Ziel der Inhibierung ist es, das Bilden und Ausfallen der Ablagerungen zu verhindern. Dazu wird der Lösung ein Stoff beigegeben, der sogenannte Inhibitor, der eine unerwünschte Reaktion hemmt oder unterbindet.

Im Rahmen der Inhibierungsversuchsreihe wird eine Polycarbonsäure, nämlich Citronensäure, als Inhibitor benutzt. Um einen Einfluß der pH-Wertänderung durch die Zugabe von Citronensäure auszuschließen, wird der pH-Wert der Citronensäurelösung, bevor die Säure ins Sickerwasser gegeben wird, mit Hilfe von Natronlauge auf den Wert des Sickerwassers eingestellt. Für diese Versuche wird Sickerwasser der Kassette 5 benutzt.

## 3.3 Ergebnisse der Versuche

### 3.3.1 Ergebnisse der Verdünnungsversuche

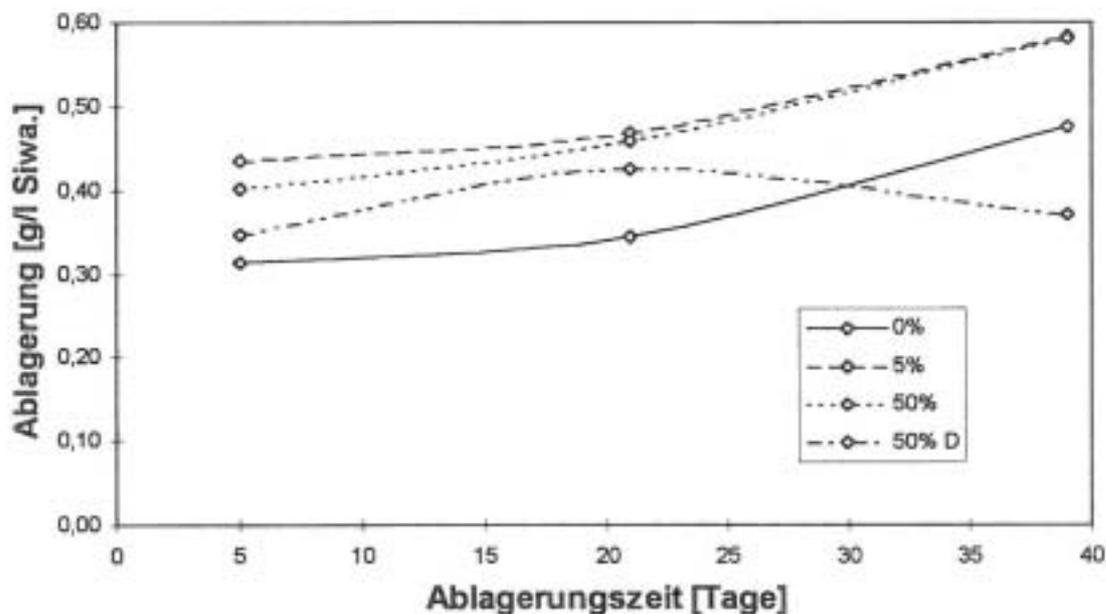
Der pH-Wert für das Ausfällen der Carbonate in einer Lösung von entscheidender Bedeutung. Der pH-Wert des Sickerwassers der Kassetten 5 und 6 beträgt jeweils ungefähr 9, der des Sickerwassers aus dem Salzbereich liegt bei 8,7. Daraus ergibt sich, daß die Sickerwässer durchweg ein Potential zur Ausfällung von Carbonaten aufweisen.

#### 3.3.1.1 *Ergebnisse der Auswertung der gebildeten Feststoffmassen*

Die Verdünnungsversuche zeigen, daß sich die Sickerwasserproben nicht im Gleichgewicht befinden, sondern mit den gelösten Salzen übersättigt sind. Diese Übersättigung der gelösten Salze verursacht die langsam ablaufende Bildung der Ablagerungen.

Der Verdünnungsversuch mit dem Sickerwasser aus der Kassette 6 zeigt, entgegen des erwarteten Ergebnisses, eine stärkere Inkrustationsbildung der verdünnten Proben gegenüber der unverdünnten Vergleichsprobe. Dieses Ergebnis kann aus verschiedenen Fehlern herrühren. Zum einen sind die gemessenen Mengen bei der Kassette 6 sehr gering und damit die zu erwartenden Meßfehler sehr groß, und zum anderen ist die Homogenität bei dem Ansetzen der verschiedenen Proben nicht voll gewährleistet, da das vorliegende Sickerwasser eine Suspension ist, die bei der Probennahme nur unzureichend homogenisiert werden konnte. Hierdurch besteht die Möglichkeit, daß die Anzahl der für die Bildung der Inkrustationen wichtigen Kristallisationskeime innerhalb der Versuchsreihe unterschiedlich groß ist. Aus diesen

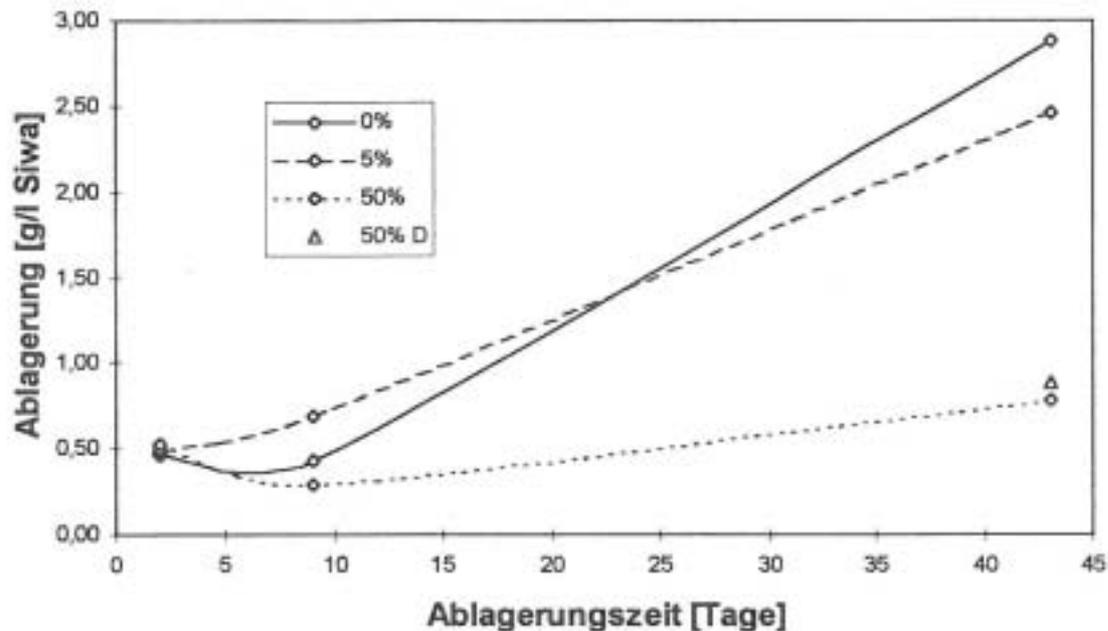
Gründen kann keine Aussage über die Wirkung der Verdünnung auf das Sickerwasser der Kassette 6 gemacht werden.



**Abbildung 4: Bildung von Ablagerungen des Sickerwassers der Kassette 6**

Die Betrachtung der Entwicklung des pH-Wertes zeigt eine allmähliche Absenkung. So sinkt in 39 Tagen der pH-Wert von 9 auf 8,2 bei der 0%- und auf 8,3 bei der 5%-Probe. Die beiden stark verdünnten Proben (50% und 50%D) zeigen einen deutlich geringeren pH-Wertabfall auf 8,4 bis 8,7. Die elektrische Leitfähigkeit ist, über den Zeitraum betrachtet, bei jeder einzelnen Probe konstant geblieben.

Bei dem Sickerwasser der Kassette 5 wird die Anzahl der Kristallisationskeime künstlich bei allen Proben vorgegeben, wodurch die Homogenität der Kristallkeime zu Beginn der Versuche sichergestellt ist. Die Auswertung der Versuche zeigt das klare Ergebnis, daß eine Verdünnung des Sickerwassers langfristig zu einer reduzierten Bildung an Inkrustationen führt. Die Auswertung zeigt weiterhin, daß sich die Neubildung an Inkrustationen bei größerer Verdünnungsrate stärker reduziert. Eine leichte Verschiebung des pH-Wertes durch die Verdünnung hat, wie der Vergleich der beiden 50 Prozentproben mit pH-Wertausgleich und ohne pH-Wertausgleich zeigt, dabei offenbar keinen großen Einfluß auf die Inkrustationsbildung.

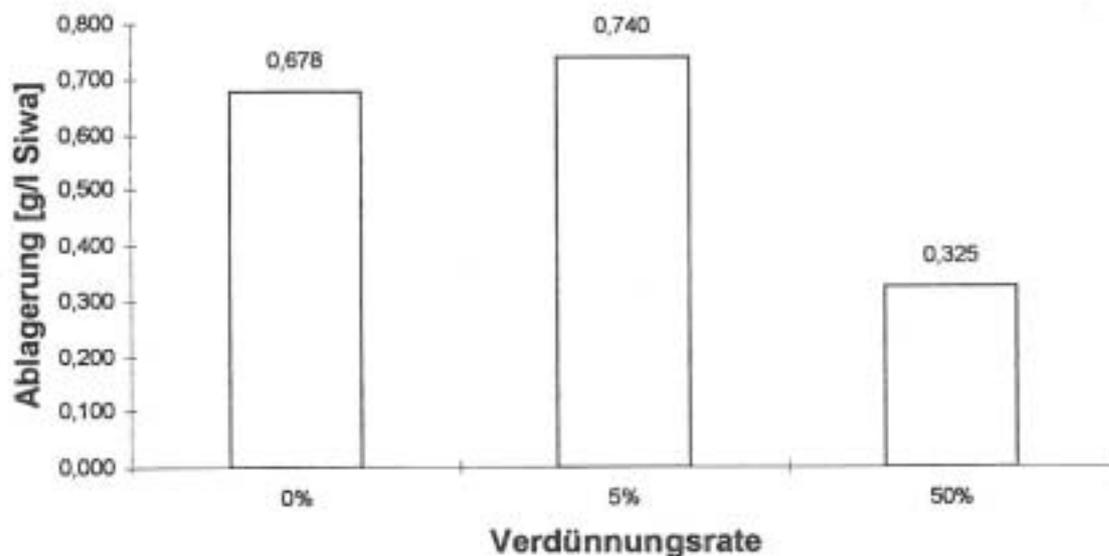


**Abbildung 5: Bildung von Ablagerungen des Sickerwassers der Kassette 5**

Der pH-Wert des Sickerwassers der Verdünnungsreihe sinkt im Beobachtungszeitraum von 43 Tagen von 8,9 auf 8,7. Die elektrische Leitfähigkeit der 0%- und 5%-Probe geht leicht zurück, während sie bei der 50% und 50%D-Probe quasi gleich bleibt.

Das Sickerwasser des Salzbereiches wird ebenfalls künstlich mit Kristallisationskeimen geimpft. Die entstandenen Ablagerungen sind so gering, daß alle drei angesetzten Proben je Verdünnungsrate auf einmal durch einen Filter abfiltriert werden. Hierdurch ist es nicht möglich, eine Aussage über den zeitlichen Verlauf der Ausbildung von Ablagerungen zu treffen. Es steht nur fest, daß die Bildung der Ablagerungen wesentlich langsamer verläuft als bei den Sickerwässern aus den Kassetten.

Auch das Sickerwasser zeigt im Langzeitverhalten eine Reaktion auf die Verdünnung. Die geringe Verdünnungsrate von 5% zeigt keine Reduzierung der Ablagerungsbildung. Es bilden sich sogar geringfügig mehr Ablagerungen. Die 50%-ige Verdünnung des Sickerwassers bewirkt einen deutlichen Rückgang der Bildung von Ablagerungen. Der Rückgang bezogen auf die unverdünnte Probe ist größer als 50%.



**Abbildung 6: Bildung von Ablagerungen des Sickerwassers aus dem Salzbe-  
reich**

Der pH-Wert geht leicht zurück. Er verringert sich in den 146 Tagen von 8,70 auf 8,35 bei der 0%-Probe und auf 8,45 bei der 50%-Probe. Die elektrische Leitfähigkeit bleibt praktisch unverändert.

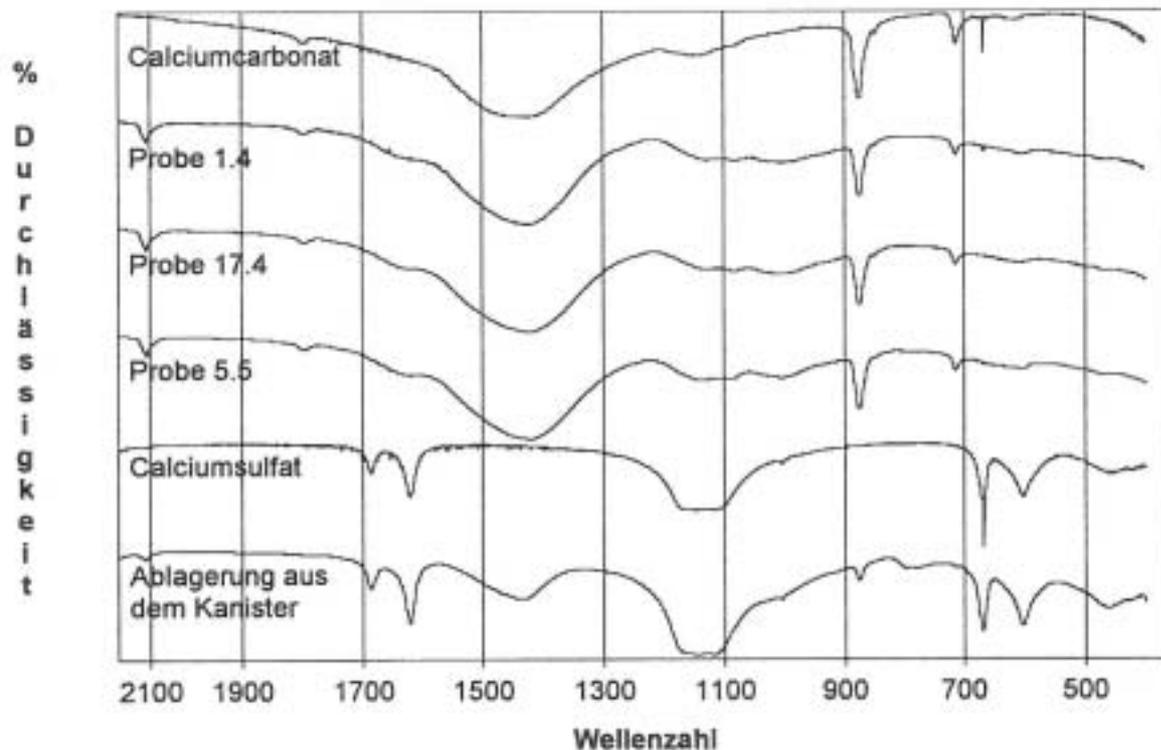
### 3.3.1.2 Ergebnisse der Infrarotanalysen der Filtrerrückstände

Die gesammelten Filtrerrückstände der Verdünnungsversuche werden einer Infrarotanalyse unterzogen. Die Infrarotanalyse gibt Aufschluß über die Hauptbestandteile des Filtrerrückstandes.

#### Kassette 6

Die Auswertung der Infrarotspektren der Filtrerrückstände aus der Verdünnungsversuchsreihe mit dem Sickerwasser der Kassette 6 ergibt, daß diese hauptsächlich aus Calciumcarbonat bestehen. Dabei unterscheiden sich die Kurven der aufgenommenen Spektren der verschiedenen Filtrierzeitpunkte so gut wie nicht voneinander. Ein Vergleich der Kurven der Spektren untereinander zeigt eine Deckungsgleichheit von 95,2% bis 99,6%. Wird die Kurve des Spektrums des reinen Calciumcarbonats mit in das Diagramm der Spektren aufgenommen, zeigt sich sofort dessen Ähnlichkeit mit den Spektren der Proben aus den Verdünnungsversuchen mit dem Sickerwasser der Kassette 6. Vor allem die für das Carbonat typischen Banden bei einer Wellenzahl von 800 bis 880 und 1410 bis 1450 [5] sind bei den Probenspektren deutlich ausgeprägt. Auch die kleineren Banden bei einer Wellenzahl von un-

gefähr 713 und 1799 sind bei allen Probenspektren vorhanden. Eine größere Abweichung der Probenspektren von dem Vergleichsspektrum tritt bei einer Wellenzahl von circa 2100 auf. Welche Verbindung für diese Bande verantwortlich ist, konnte nicht ermittelt werden.



**Abbildung 7: Infrarotspektren der Verdünnungsversuchsreihe mit Sickerwasser der Kassette 6**

**Probe 1.4:** Nach 5 Tagen abfiltriert, Filtrerrückstände der 4 Proben für die IR-Untersuchung gemischt.

**Probe 17.4:** Nach 21 Tagen abfiltriert, Filtrerrückstände der 4 Proben für die IR-Untersuchung gemischt.

**Probe 5.5:** Nach 39 Tagen abfiltriert, Filtrerrückstände der 4 Proben für die IR-Untersuchung gemischt.

**Ablagerung aus dem Kanister:** Abfiltriert nach 28 Tagen Lagerung im Kühlschrank.

Außer den Proben der Verdünnungsversuche wird auch die Ablagerung, die sich in dem Aufbewahrungskanister für das überschüssige Sickerwassers der Kassette 6 gebildet hat, einer Infrarotuntersuchung unterzogen. Das Sickerwasser stand 28 Tage in einem Kühlschrank, und es hatte sich eine dicke Schicht an Ablagerungen gebildet. Die Auswertung des Infrarotspektrums zeigt, daß die Ablagerung im Kanister

zum Großteil aus Calciumsulfat besteht. Warum die Ablagerung im Kanister sich so von den Ablagerungen des Verdünnungsversuches unterscheidet, kann nicht erklärt werden. Sicher sind bei der Befüllung des Kanisters auf der Deponie Feststoffe, die in dem abgepumpten Sickerwasser schwebten, in das Behältnis gelangt und haben zu einer Inhomogenität des Sickerwassers geführt. Diese Inhomogenität ließ sich bei der Abfüllung der Verdünnungsreihen zwei Tage später im Labor nicht ganz beseitigen.

Außerdem ist der Temperaturunterschied zwischen den Sickerwässern, welches im Kühlschrank bei 7-8°C und im Labor bei 20-22°C lagert, zu berücksichtigen. Daraus ist zu ersehen, daß bereits kleine Änderungen der äußeren Parameter zu völlig verschiedenen Inkrustationen führen können.

#### Kassette 5

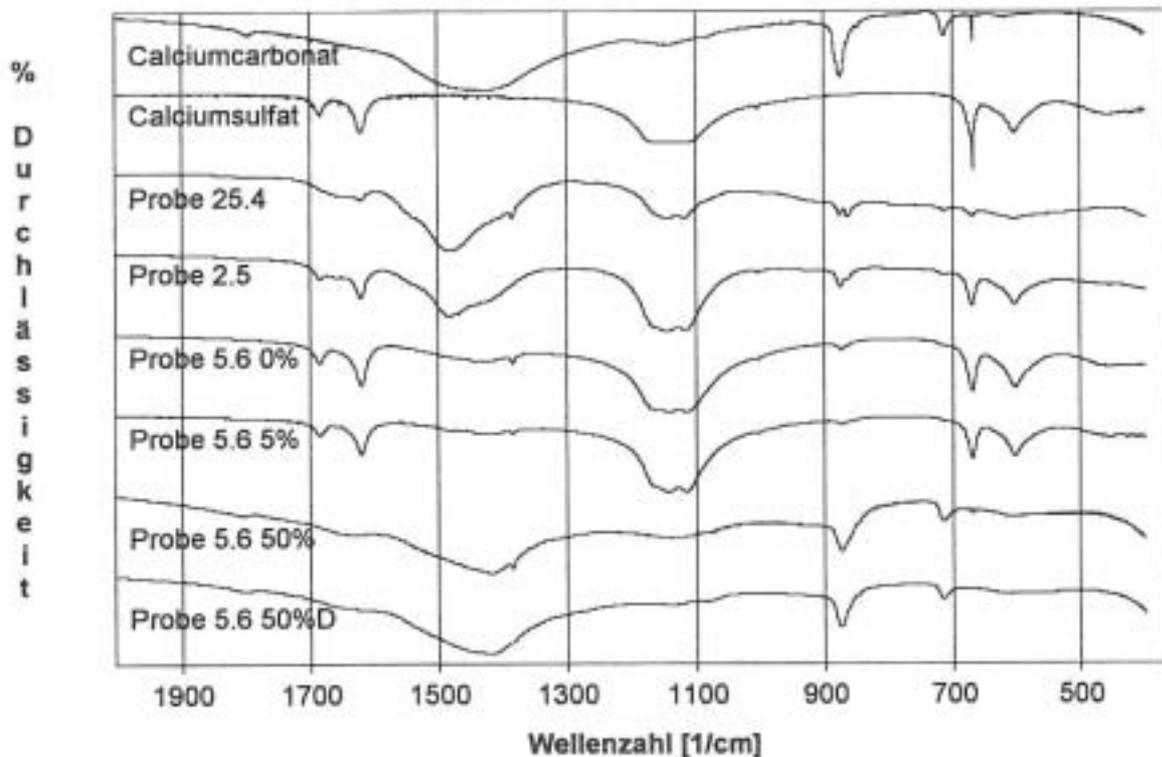
Die Filtrerrückstände der Verdünnungsversuchsreihe mit dem Sickerwasser der Kassette 5 zeigen im Laufe der Zeit eine Verschiebung der Zusammensetzung. So besteht der Filtrerrückstand der Probe 25.4, die nach 2 Tagen abfiltriert wurde, hauptsächlich aus Calciumcarbonat und nur zu geringen Teilen aus Calciumsulfat. Die charakteristischen Banden für das Calciumcarbonat und Calciumsulfat sind vorhanden, wobei die Banden des Carbonates ausgeprägter sind.

Bei der Probe 2.5, die nach 9 Tagen abfiltriert wurde, haben sich die Verhältnisse umgekehrt. Die Probe setzt sich nun hauptsächlich aus Calciumsulfat und wenig Calciumcarbonat zusammen. Die Dominanz der Banden, die für das Calciumcarbonat typisch sind, ist der Dominanz der Banden, die für das Calciumsulfat typisch sind, gewichen.

Bei den Proben 5.6, die nach 43 Tagen abfiltriert wurden, können, da es genügend Masse an Rückständen gibt, die einzelnen Verdünnungsproben mit dem Infrarotspektrometer untersucht werden. Die Spektren der unverdünnten und der 5%-ig verdünnten Proben zeigen als Hauptbestandteil Calciumsulfat und Spuren von Calciumcarbonat. Die beiden 50%-ig verdünnten Proben, mit und ohne pH-Wert-Ausgleich, bestehen zum Großteil aus Calciumcarbonat. Dieses Ergebnis zeigt ganz offenbar, daß die Verdünnung des Sickerwassers der Kassette 5 nicht nur einen Einfluß auf die Menge der gebildeten Ablagerung hat, sondern auch auf die Zusammensetzung der Ablagerung.

Insgesamt läßt sich zu den Verdünnungsversuchen mit dem Sickerwasser der Kassette 5 sagen:

Das Carbonat fällt schneller aus als das Sulfat. Das Sulfat wird durch die Verdünnung bei einem pH-Wert von ungefähr 9 am Ausfallen gehindert. Das Carbonat fällt auch bei den verdünnten Proben aus. Dies liegt an der kleineren Löslichkeit von 0,0015g/100g H<sub>2</sub>O des Calciumcarbonates [6] im Vergleich zu dem des Calciumsulfates von 0,2g/100g H<sub>2</sub>O [6].



**Abbildung 8: Infrarotspektren der Verdünnungsversuchsreihe mit Sickerwasser der Kassette 5**

**Probe 25.4:** Nach 2 Tagen abfiltriert, Filtrerrückstände der 4 Proben für die IR-Untersuchung gemischt.

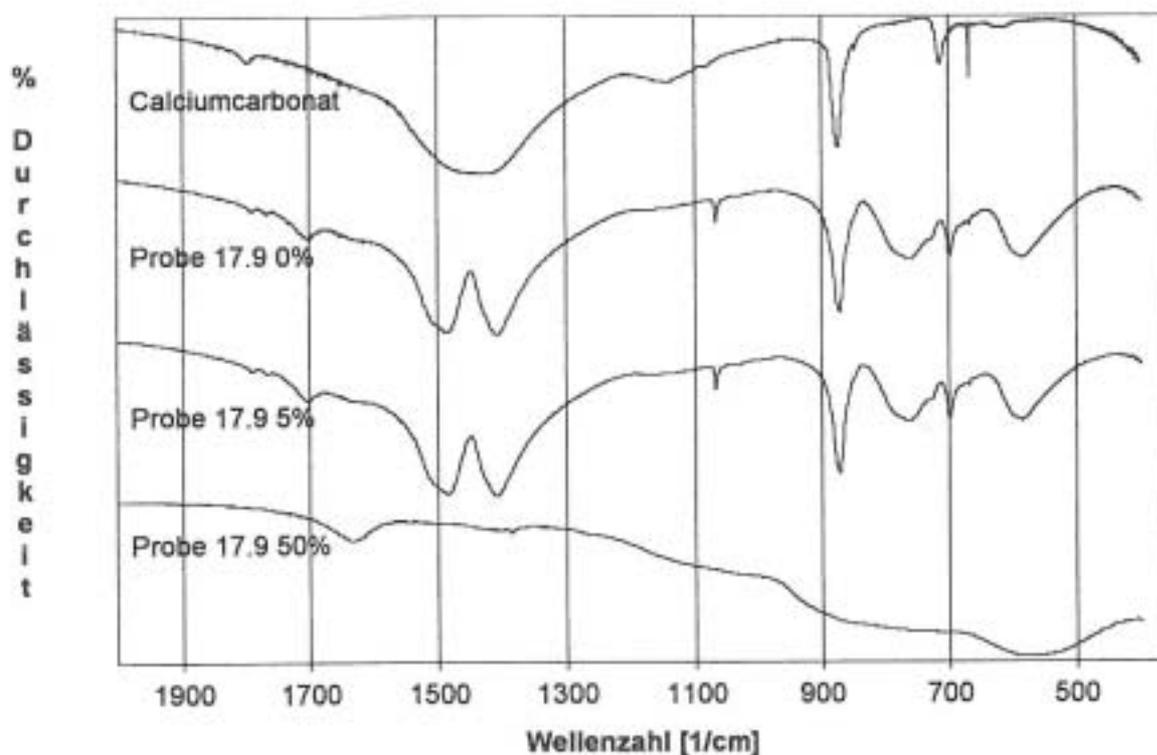
**Probe 2.5:** Nach 9 Tagen abfiltriert, Filtrerrückstände der 4 Proben für die IR-Untersuchung gemischt.

**Proben 5.6 0% bis 5.6 50%D:** Nach 43 Tagen abfiltriert, Filtrerrückstände der 4 Proben mit separater IR-Untersuchung.

### Salzbereich

Die Banden der Infrarotspektren der Inkrustationen der Verdünnungsversuchsreihe mit dem Sickerwasser aus dem Salzbereich lassen keinen klaren Schluß auf den

Hauptbestandteil der Ablagerungen zu. Die Spektren der Proben 17.9 0% und 17.9 5% besitzen ähnliche Banden wie das Vergleichsspektrum von Calciumcarbonat. Das Spektrum der Proben 17.9 50% zeigt keine charakteristische Banden, die sich einem Stoff zuordnen lassen. Der Verlauf der Kurve ähnelt dem Kurvenverlauf des Spektrums von Aluminiumoxid [7]. Das Aluminiumoxid wurde den Verdünnungsversuchen als Kristallisationskeim beigegeben. Der Anteil der eigentlichen Inkrustation ist bei der Probe 17.9 50% so gering, daß das Aluminiumoxid die Inkrustation überdeckt.



**Abbildung 9: Infrarotspektren der Verdünnungsversuchsreihe mit Sickerwasser aus dem Salzbereich**

**Proben 17.9 0% bis 17.9 50%:** Nach 146 Tagen abfiltriert, jeweils 3 Probenansätze einer Verdünnungsrate mit einem Filter abfiltriert.

### 3.3.2 Ergebnisse der Auflöserversuche

Mit der ersten Versuchsreihe soll herausgefunden werden, welche gängige Säure die besten Ergebnisse bei dem Versuch, Inkrustationen wieder aufzulösen, liefert. Die Salpeter- und die Salzsäure stellen sich, sowohl für die Inkrustationen aus dem Kassettenbereich (überwiegend Calciumsulfat) als auch für die Inkrustationen aus dem Salzbereich (überwiegend Calciumcarbonat), als sehr wirkungsvoll heraus. Die

Schwefelsäure löst die Inkrustation aus dem Kassettenbereich kaum und verändert die Zusammensetzung der Inkrustation aus dem Salzbereichs so, daß ein Massenzuwachs zu beobachten ist. Bei den Versuchen mit Inkrustation aus dem Kassettenbereich ist kein signifikanter Unterschied der Auflöseergebnisse zwischen den pulverförmigen Proben und den festen Stücken zu erkennen.

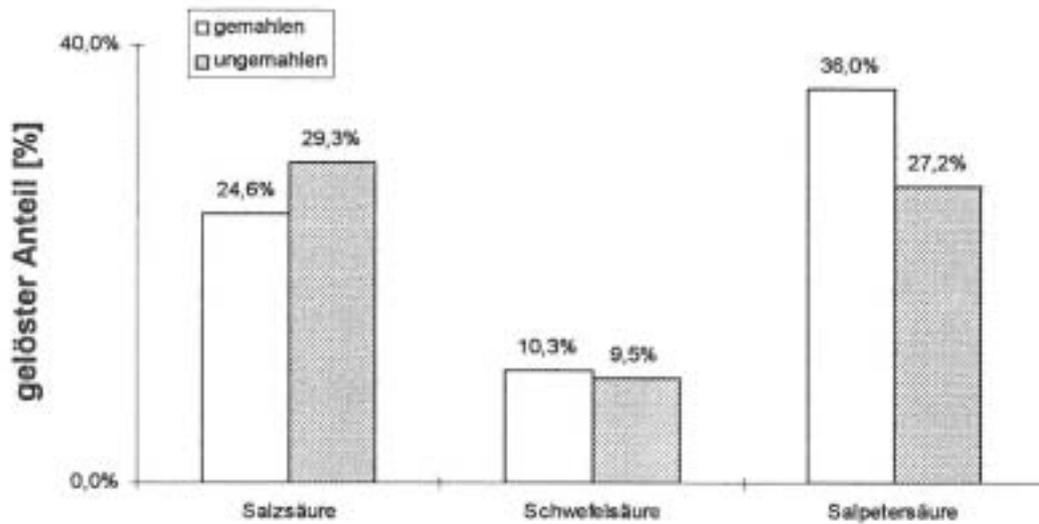


Abbildung 10: 1. Auflösungsversuchsreihe (a) mit Inkrustationen aus dem Kassettenbereich (überwiegend Calciumsulfat) in 0,5 molaren Säuren

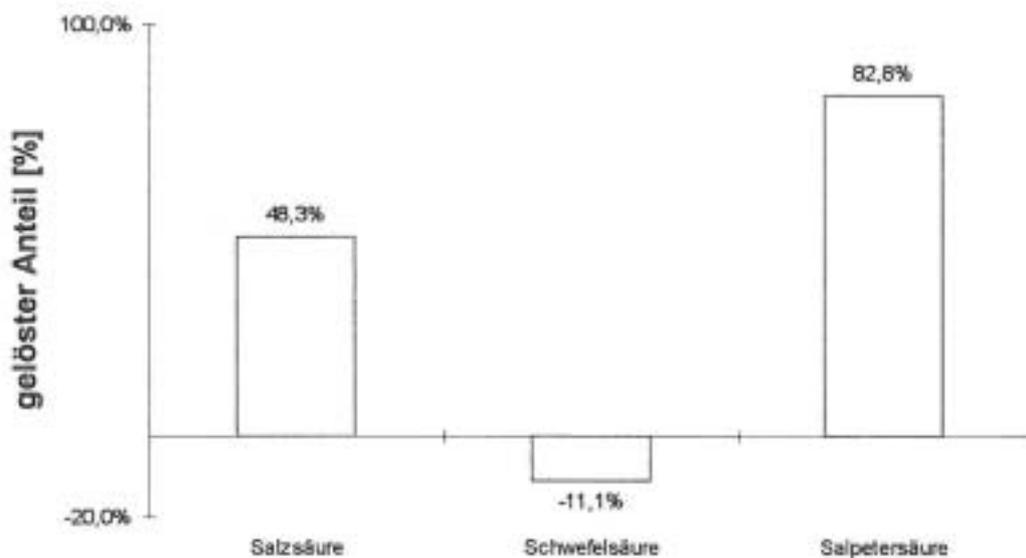


Abbildung 11: 1. Auflösungsversuchsreihe (b) mit Inkrustation aus dem Salzbereich (überwiegend Calciumcarbonat) in 0,5 molaren Säuren

Der Mechanismus, der für das schlechte Auflösungsvermögen der Schwefelsäure verantwortlich ist, wird aus den folgenden Betrachtungen deutlich:

#### Inkrustation aus dem Kassettenbereich

Die Inkrustation des Kassettenbereiches besteht, wie schon im Kap.3 erwähnt, zum Großteil aus Calciumsulfat. Wird das Calciumsulfat aufgelöst, so zerfällt es in Calciumionen und Sulfationen. Die Schwefelsäure bringt von sich aus Sulfationen mit. Dies bedeutet, die Schwefelsäure ist für das Calciumsulfat ein gleichioniger Elektrolyt, was zu der geringen Löslichkeit der Inkrustation führt.

#### Inkrustation aus dem Salzbereich

Die Inkrustation des Salzbereiches besteht zum Großteil aus Calciumcarbonat. Die Säure löst das Calciumcarbonat zwar auf, gleichzeitig aber bilden die Sulfationen der Schwefelsäure mit den Calciumionen des gelösten Calciumcarbonats Calciumsulfat.

$H_2SO_4 + CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + CO_2 + H_2O$     dissoziiertes und gelöstes Calciumcarbonat in der Schwefelsäure aus aufgelöster Inkrustation

$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow CaSO_4 \downarrow$     Calciumsulfatbildung

Die Molmasse des neu entstandenen Calciumsulfats von 136g/mol ist höher als die Molmasse des aufgelösten Calciumcarbonats von 100g/mol. Hierbei wird also jedes aufgelöste Mol Calciumcarbonat durch ein schwereres Mol Calciumsulfat ersetzt, wodurch sich die Masse der Inkrustation aus dem Salzbereich erhöht.

Für weitere Auflöserversuche wird daher auf die Schwefelsäure verzichtet.

#### Kassettenbereich

Zum Vergleich des Auflöseverhaltens der Original-Inkrustationen der Kassette 4/5 (überwiegend  $CaSO_4$ ) mit quasi reinem Calciumsulfat, wird eine Auflöserversuchsreihe unter den selben Bedingungen mit Gips ( $CaSO_4 \cdot H_2O$ ) in Salz- und Salpetersäure sowie destilliertem Wasser durchgeführt. Zusätzlich wird dieselbe Versuchsreihe mit den Ablagerungen aus dem Aufbewahrungskanister des Sickerwassers der Kassette 6 durchgeführt, wobei nur eine Versuchsreihe angesetzt wird, die am nächsten Tag

abfiltriert wird. Die Ablagerungen aus dem Kanister mit dem Sickerwasser der Kassette 6 zeigen das gleiche Auflösungsverhalten wie die Inkrustation der Kassette 4/5. Als Ergebnis läßt sich aus Abbildung 12 und Abbildung 13 ablesen, daß die jeweiligen Mengen, die aufgelöst werden, vergleichbar sind, auch wenn die Inkrustationen eine etwas größere Neigung zur Auflösung zeigen als der Gips.

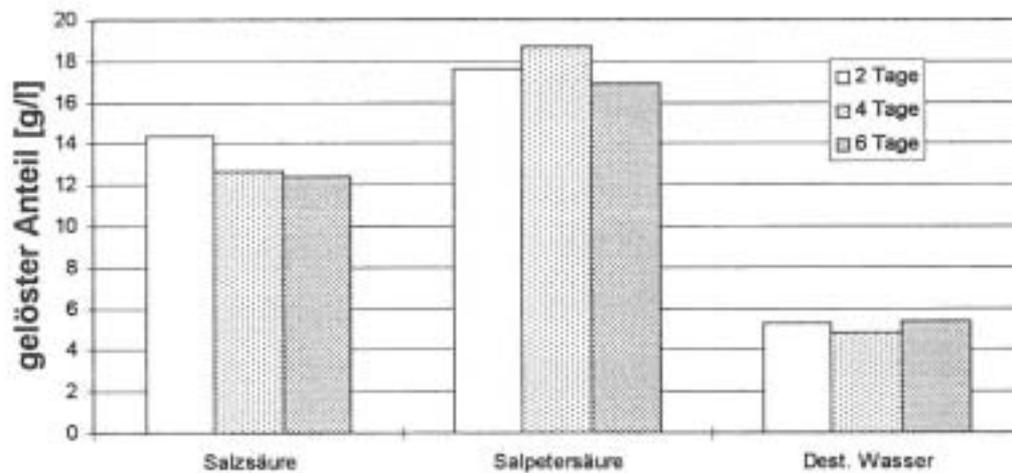


Abbildung 12: 2. Auflösungsversuchsreihe (a) mit Inkrustation aus dem Kassettensbereich in 0,5 molaren Säuren und destilliertem Wasser

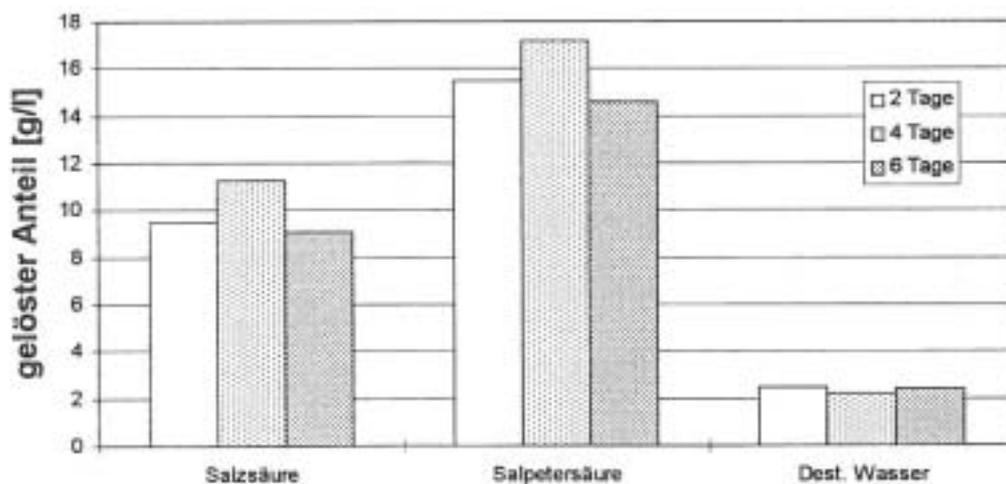


Abbildung 13: 2. Auflösungsversuchsreihe (b) mit Gips in 0,5 molaren Säuren und destilliertem Wasser

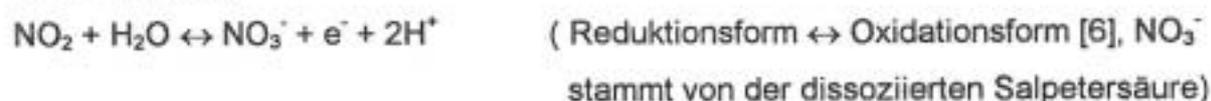
Gründe für dieses recht unterschiedliche Auflösungsvermögen der verschiedenen Säuren werden aus einer näheren Betrachtung der Vorgänge deutlich.

### Stärke der Säuren

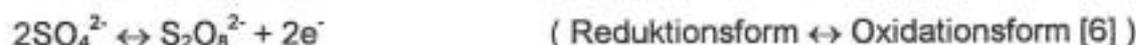
Beide Säuren sind starke Säuren und die  $H^+$ -Konzentration ist bei gleicher Molzahl gleich groß.

### Oxidationsvermögen

Eine Oxidation des Sulfats der Inkrustation mit der Salpetersäure ist nicht möglich, da die Reaktion



ein Potential von  $\epsilon_0 = +0,81 \text{ V}$  [6] aufweist, und die Reaktion



ein Potential von  $\epsilon_0 = +2,05 \text{ V}$  [6] hat. Hieraus folgt, daß das Potential für die Reduktion des  $NO_3^-$  kleiner (das heißt negativer aus der Sicht des Potentials der Oxidation des  $SO_4^{2-}$ ) ist als das Potential der Oxidation des  $SO_4^{2-}$ . Damit kann die Oxidation des  $SO_4^{2-}$  mit Hilfe der Salpetersäure nicht stattfinden. Auch sind die aus den Calcium-Kationen des Calciumsulfats und den entsprechenden Anionen der Salz- oder Salpetersäure gebildeten Salze leicht löslich.

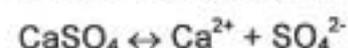


Das Calciumchlorid hat eine Löslichkeit von 74,5g/100g Wasser [6] und das Calciumnitrat eine Löslichkeit von 127g/100g Wasser [6].

### Thermodynamische Betrachtungen

Der Einfluß der Hydrogensulfatbildung aus dem Sulfat der Inkrustation mit den Wasserstoffionen der Salz- oder Salpetersäure läßt sich durch die folgende Betrachtung mit Gips abschätzen:

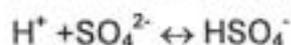
Für die Auflösung des Calciumsulfats



gilt das Löslichkeitsprodukt:

$$K_L = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \quad (1)$$

Für die Reaktion von Sulfat mit den Protonen der Säuren



läßt sich der Ausdruck:

$$K_s = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} \quad (2)$$

aufstellen (Dissoziationsgleichgewicht des  $\text{HSO}_4^-$ ).

Außerdem muß gelten:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] \quad (3)$$

Da Sulfat und Hydrogensulfat nur aus der Auflösung von Gips entstehen, entspricht die Molzahl des Calciums der Molzahl der Summe der Schwefelverbindungen.

Wird die Gleichung (3) in Gleichung (1) eingesetzt, so ergibt sich:

$$K_L = ([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]) \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \quad (4)$$

Durch Umstellen der Gleichung (2) nach  $[\text{HSO}_4^-]$  und Einsetzen in Gleichung (4) ergibt sich:

$$K_L = \left( [\text{SO}_4^{2-}] + \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{K_s} \right) \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

Durch Auflösen der Gleichung nach  $[\text{SO}_4^{2-}]$  ergibt sich:

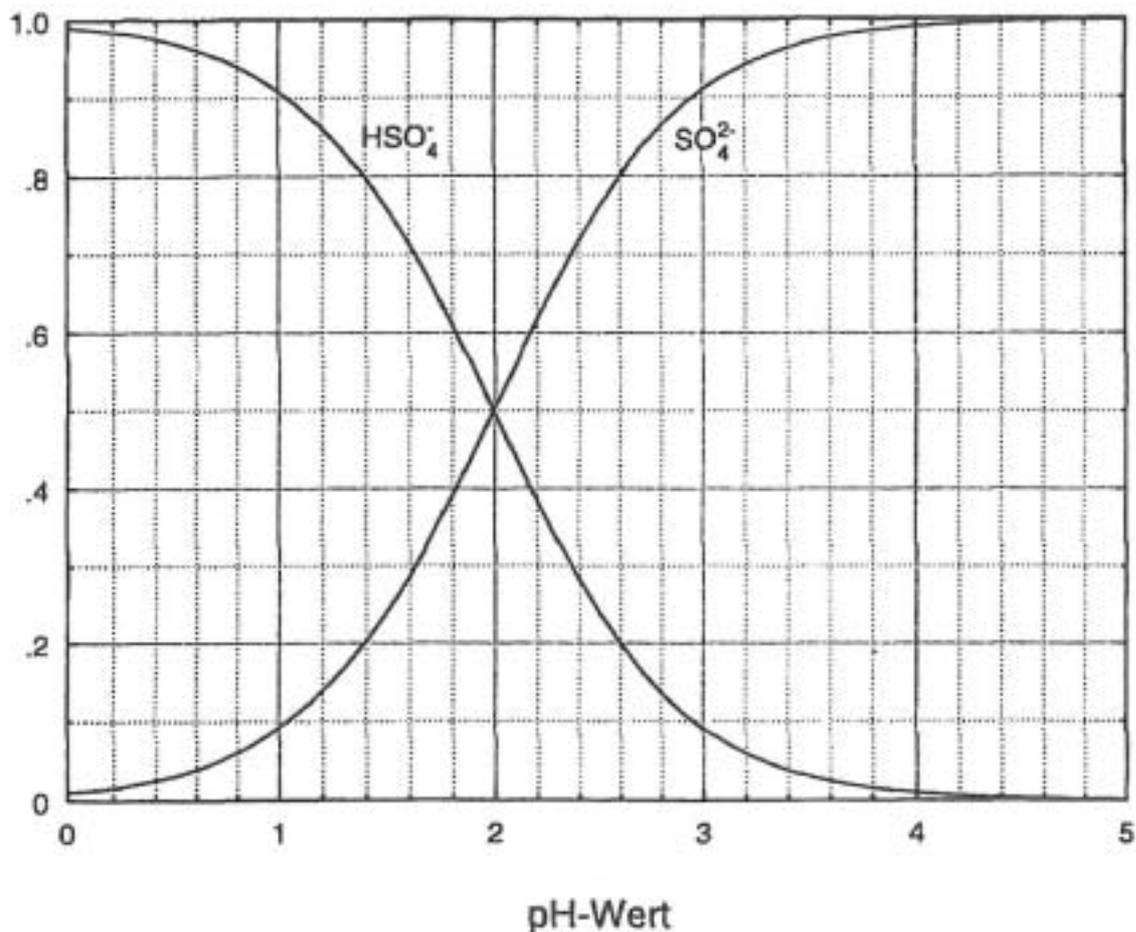
$$[\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\frac{K_s \cdot K_L}{K_s + [\text{H}^+]}} \quad (5)$$

ein Ausdruck, mit dem sich die Sulfatkonzentration in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration und damit auch in Abhängigkeit vom pH-Wert bestimmen läßt.

Die Plausibilität des Ausdruckes (5) läßt sich wie folgt überprüfen:

wenn  $K_s \gg [\text{H}^+]$ , dann  $[\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_L}$ .

Dies ist richtig, da für pH-Werte, die größer als 4 bis 5 sind, die Hydrogensulfatkonzentrationen vernachlässigbar klein werden und das Dissoziationsgleichgewicht Gleichung (2) nicht mehr berücksichtigt werden muß.



**Abbildung 14: Dissoziationsgleichgewicht Hydrogensulfat/Sulfat bei T = 298,15K [8]**

Durch Einsetzen der Gleichung (5) in Gleichung (2) ergibt sich durch Umstellen ein Ausdruck, mit dem sich die Hydrogensulfatkonzentration ausrechnen lässt.

$$[\text{HSO}_4] = \sqrt{\frac{K_s \cdot K_L}{K_s + [\text{H}^+]}} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K_s}$$

Damit lassen sich mit der Gleichung (3) die verschiedenen Calciumkonzentrationen zu den verschiedenen pH-Werten und damit die Löslichkeit von Gips in den Säuren ermitteln (siehe Tabelle 3).

pH-Wert	[H <sup>+</sup> ] [mol/l]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] [mol/l]	[HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] [mol/l]	[Ca <sup>2+</sup> ] [mol/l]	Löslichkeit von CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O [g/l]
0	1,00	6,59·10 <sup>-4</sup>	6,00·10 <sup>-2</sup>	6,07·10 <sup>-2</sup>	10,45
0,3	0,50	9,25·10 <sup>-4</sup>	4,23·10 <sup>-2</sup>	4,32·10 <sup>-2</sup>	7,43
0,5	0,32	1,16·10 <sup>-3</sup>	3,34·10 <sup>-2</sup>	3,45·10 <sup>-2</sup>	5,94
0,7	0,20	1,44·10 <sup>-3</sup>	2,63·10 <sup>-2</sup>	2,77·10 <sup>-2</sup>	4,77
1	0,1	1,20·10 <sup>-3</sup>	1,81·10 <sup>-2</sup>	2,01·10 <sup>-2</sup>	3,46
2	10 <sup>-2</sup>	4,57·10 <sup>-3</sup>	4,17·10 <sup>-3</sup>	8,75·10 <sup>-3</sup>	1,50
3	10 <sup>-3</sup>	6,05·10 <sup>-3</sup>	5,52·10 <sup>-4</sup>	6,61·10 <sup>-3</sup>	1,14
4	10 <sup>-4</sup>	6,30·10 <sup>-3</sup>	5,74·10 <sup>-5</sup>	6,35·10 <sup>-3</sup>	1,09
5	10 <sup>-5</sup>	6,32·10 <sup>-3</sup>	5,77·10 <sup>-6</sup>	6,33·10 <sup>-3</sup>	1,09
6	10 <sup>-6</sup>	6,32·10 <sup>-3</sup>	5,77·10 <sup>-7</sup>	6,32·10 <sup>-3</sup>	1,09
7	10 <sup>-7</sup>	6,32·10 <sup>-3</sup>	5,77·10 <sup>-8</sup>	6,32·10 <sup>-3</sup>	1,09
8	10 <sup>-8</sup>	6,32·10 <sup>-3</sup>	5,77·10 <sup>-9</sup>	6,32·10 <sup>-3</sup>	1,09

**Tabelle 3: Löslichkeit des Gipses in Abhängigkeit vom pH-Wert**

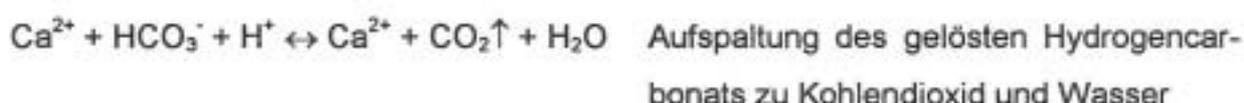
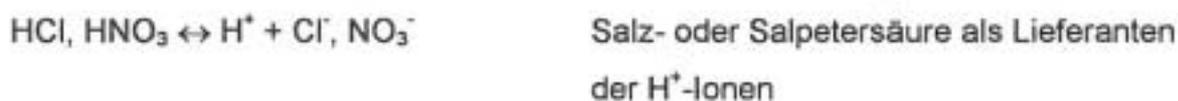
Die Abweichungen der gemessenen Werte - es wurden Werte von ca. 10g/l in 0,5 molarer Salzsäure, ca. 15,5g/l in 0,5 molarer Salpetersäure und ca. 2g/l in destilliertem Wasser ermittelt - von den theoretisch ermittelten Werten für die Löslichkeit des Gipses beruhen auf der Ungenauigkeit in der Rechnung, die sich durch die Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten ergeben. Werden die Aktivitätskoeffizienten in den obigen Gleichungen berücksichtigt, ergibt sich ein Gleichungssystem mit 3 Gleichungen und 6 Unbekannten, das sich nur iterativ mit numerischen Verfahren lösen lässt.

### Salzbereich

Die Inkrustationen aus dem Salzbereich bestehen überwiegend aus Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>). Auch in diesem Fall wurde eine Vergleichsmessung mit der reinen Hauptkomponente unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

Für das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht lässt sich die Löslichkeit des Calciumcarbonats in analoger Form wie für das Hydrogensulfat-Sulfat-Gleichgewicht in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnen. Es bildet sich Hydrogencarbonat aus Carbonat jedoch schon im alkalischen Bereich bei pH < 13. Wegen des kleinen Löslichkeitspro-

duktes des Calciumcarbonats ( $K_L = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  [9]) löst sich im alkalischen und neutralen Bereich jedoch nur eine geringe Menge. Die Reaktionen für das Auflösen des Calciumcarbonats sind:



Das Kohlendioxid geht zum Großteil aus der Lösung. Hierdurch würde das Löslichkeitsprodukt verkleinert werden:

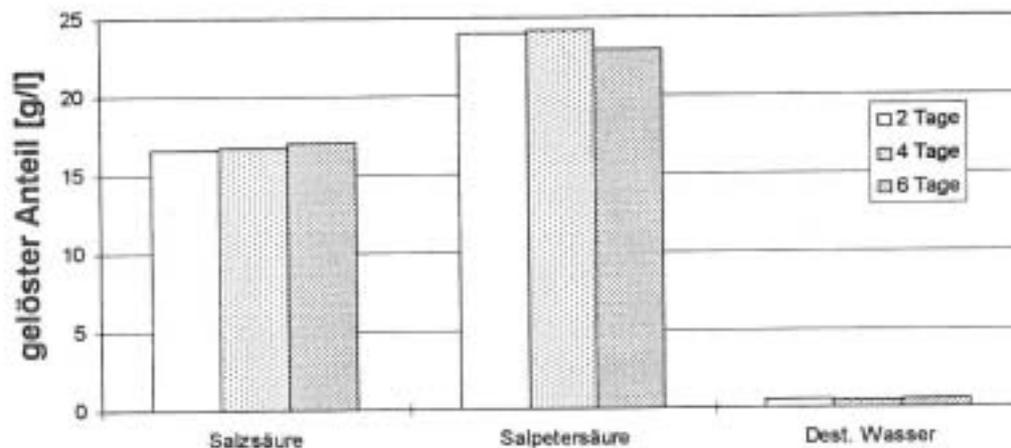
$K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{konst.}$

Da das Löslichkeitsprodukt aber eine Konstante ist, muß sich die Ionenkonzentration des Calciums in der Lösung erhöhen, um die Verringerung der Kohlendioxidkonzentration auszugleichen. Die Calciumionen werden über die obigen Gleichungen aus dem ungelösten Anteil des Calciumcarbonats nachgeliefert. Dieser Vorgang läuft solange ab, bis das Calciumcarbonat vollständig aufgelöst ist.

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Auflösungsversuche mit Inkrustationen des Salzbereiches im Vergleich mit Calciumcarbonat.

Herkunft	Gelöste Feststoff-masse	Salzsäure 0,5 mol/l	Salpetersäure 0,5 mol/l	Destilliertes Wasser
Calciumcarbonat	nach 1 Tag [g/l]	vollständig aufgelöst	vollständig aufgelöst	0,07
Salzbereich	nach 2 Tagen [g/l]	16,62	24,01	0,52
	nach 4 Tagen [g/l]	16,74	24,22	0,39
	nach 6 Tagen [g/l]	17,04	23,00	0,55

Die verwendete Menge (1g) an Calciumcarbonat wird von den 0,5 molaren Säuren (40ml) vollständig aufgelöst. Das destillierte Wasser hingegen löst das Calciumcarbonat kaum.



**Abbildung 15: 2. Auflösungsversuchsreihe (c) mit Inkrustation aus dem Salz-  
bereich in 0,5 molaren Säuren und destilliertem Wasser**

In Abbildung 15 sind die Ergebnisse der Auflösungsversuche für die Originalinkrustation aus dem Salzbereich noch einmal grafisch dargestellt. Die Säuren lösen die Inkrustationen, die mit einer Konzentration von 25g/l (=100%) den Säuren zugegeben wurden, größtenteils auf, während das destillierte Wasser sie kaum angreift. Der in Säuren unlösliche Anteil (10 - 30%) besteht nicht aus Carbonaten.

In einer weiteren Auflösungsversuchsreihe werden der Einfluß der Säurestärke und die Auswirkung der Einwirkzeit der Säure auf die Inkrustation untersucht. Hierbei läßt sich aus der Auswertung der Meßwerte das zu erwartende Ergebnis ablesen, wonach sich die Auflösungsquote proportional zur Säurestärke verhält.

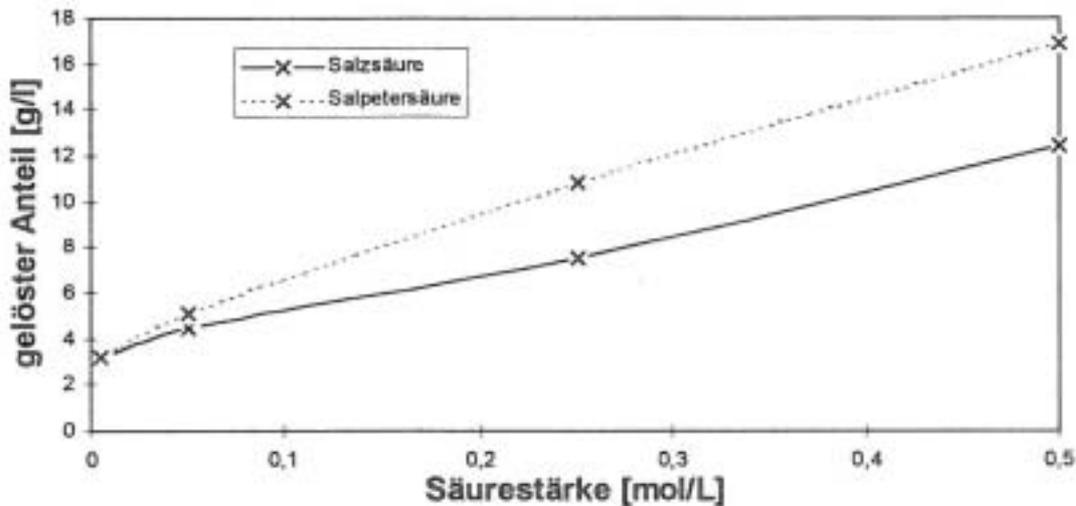


Abbildung 16: 3. Auflösungsversuchsreihe mit Inkrustation aus dem Kassettenbereich

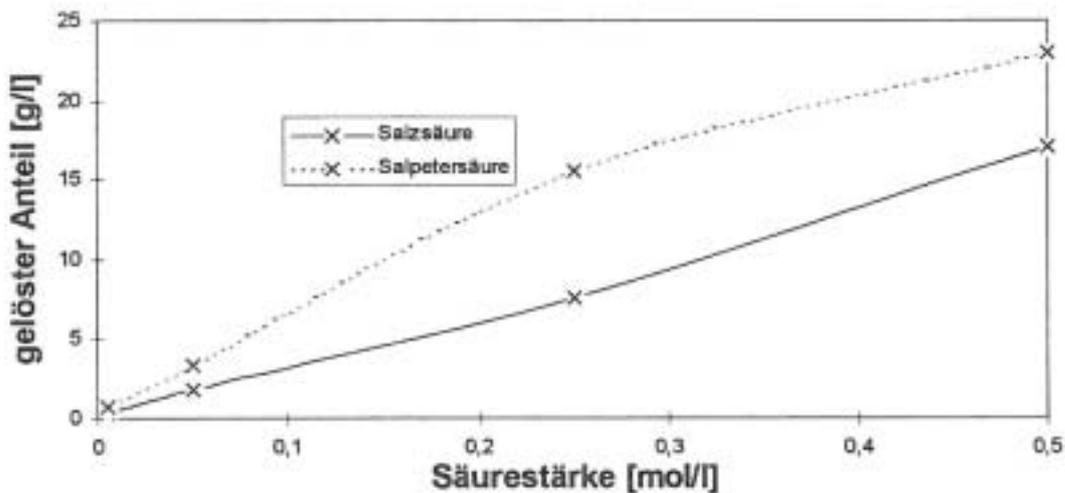


Abbildung 17: 3. Auflösungsversuchsreihe mit Inkrustation aus dem Salzbe- reich

Der Auflösenvorgang läuft schnell ab. Innerhalb der ersten Minuten scheint die maximale Auflösung erreicht zu sein. Allerdings zeigt sich mit fortschreitender Einwirkdauer der Säure ein leichter Rückgang der Auflösung. Dieses Phänomen ist besonders deutlich bei der Versuchsreihe mit der Inkrustation aus dem Kassettenbereich zu erkennen, aber auch die Versuchsreihe mit der Inkrustation aus dem Salzbe- reich zeigt dieses Verhalten. Der Verlauf der Kurven im Diagramm läßt auf eine langsame, innerhalb der Lösung ablaufende Reaktion schließen, bei der erneut Ablagerungen

entstehen. Vor allem das Diagramm für die Kassette (Abbildung 18) zeigt womöglich einen Einschwingvorgang einer Hin- und Rückreaktion zu einem Gleichgewicht.

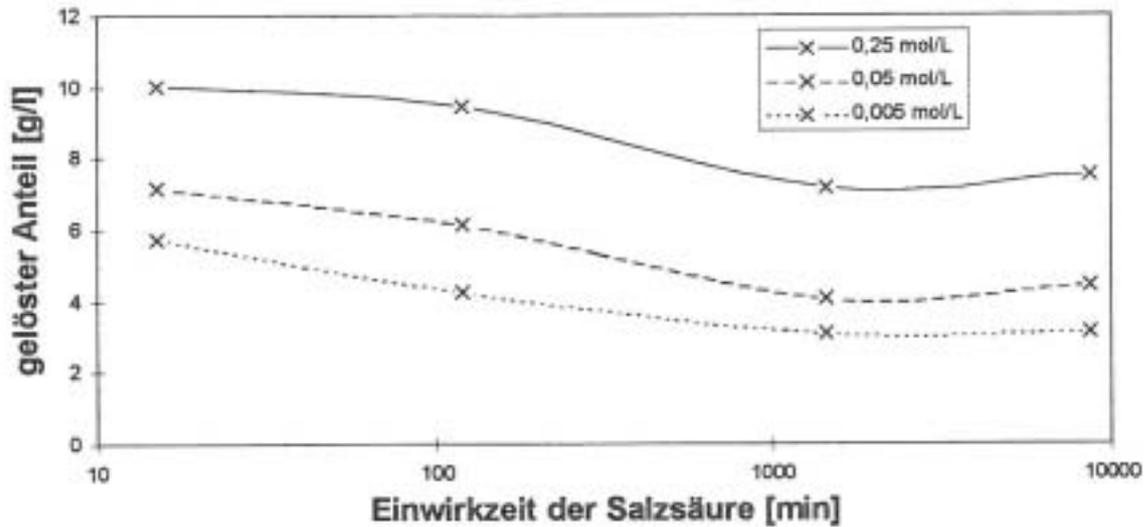


Abbildung 18: 4. Auflösungsversuchsreihe mit Inkrustation aus dem Kassettenbereich in Salzsäure

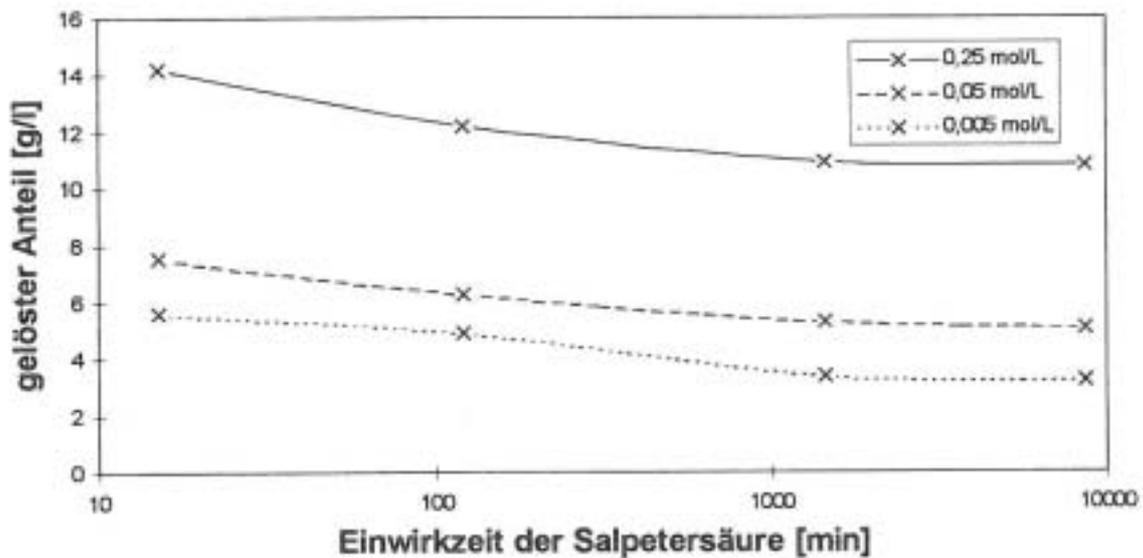


Abbildung 19: 4. Auflösungsversuchsreihe mit Inkrustation aus dem Kassettenbereich in Salpetersäure

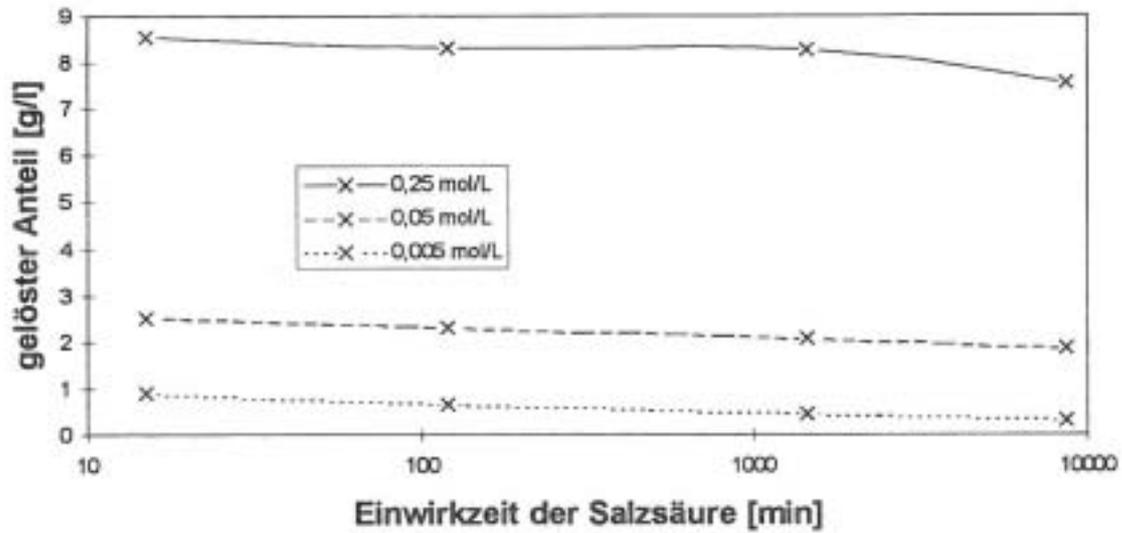


Abbildung 20: 4. Auflösungsversuchsreihe mit Inkrustation aus dem Salzbe-  
reich in Salzsäure

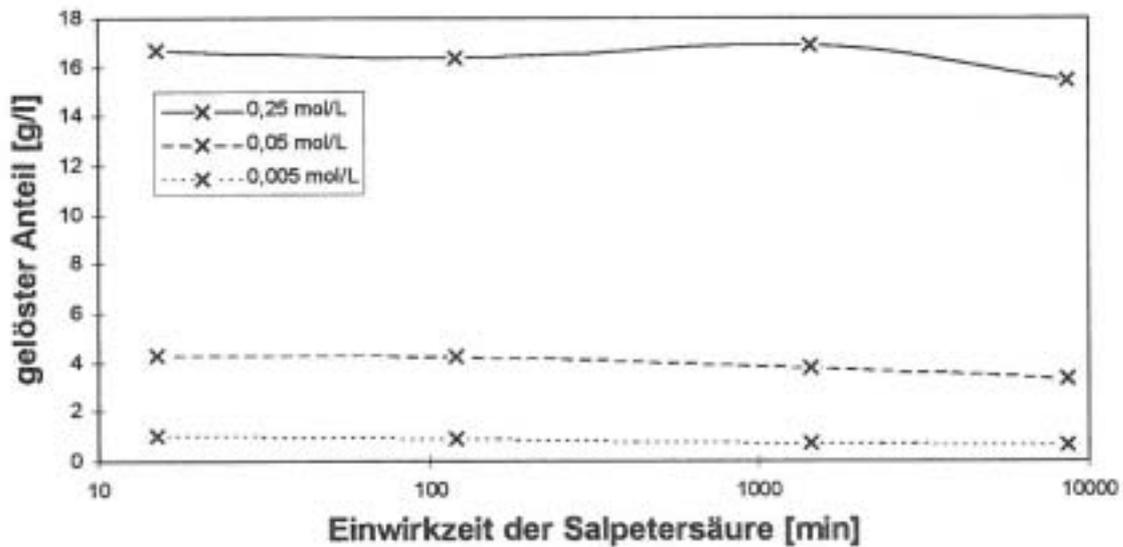


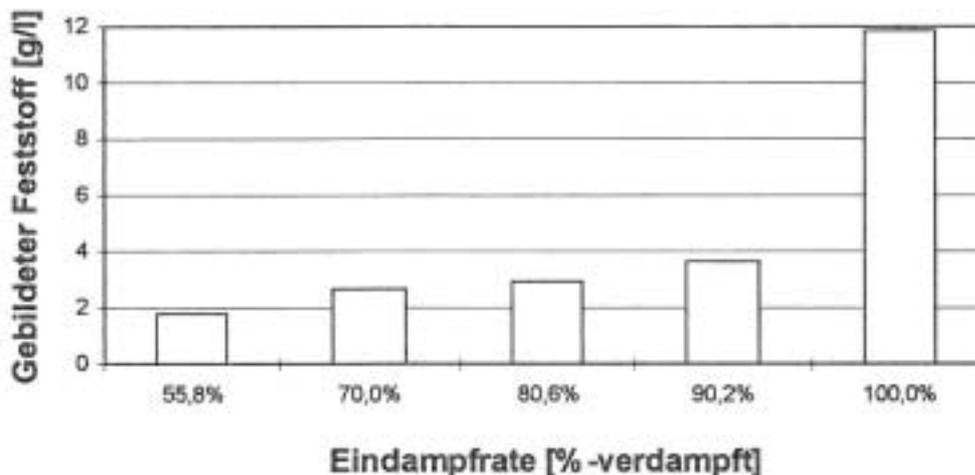
Abbildung 21: 4. Auflösungsversuchsreihe mit Inkrustation aus dem Salzbe-  
reich in Salpetersäure

### 3.3.3 Ergebnisse der Eindampfversuche

#### 3.3.3.1 Auswertung der gebildeten Feststoffmasse

##### Kassettenbereiche 5 und 6

Aus den Ergebnissen der Eindampfung des Sickerwassers der Kassette 6 wird deutlich, daß die gelösten Salze hauptsächlich aus leichtlöslichen Salzen bestehen. Dies wird dadurch erkennbar, daß der größte Anteil der gelösten Salze erst bei einer Eindampfrate von mehr als 90 Gewichtsprozenten in die feste Phase übergeht. Hingegen zeigt sich zwischen 60 und 90 Gewichtsprozenten nur ein allmählicher Anstieg der Bildung einer festen Phase auf niedrigem Niveau. Die absolute Salzfracht ist im Vergleich zur Kassette 5 gering.



**Abbildung 22: 1. Eindampfversuchsreihe mit Sickerwasser der Kassette 6**

Das Sickerwasser der Kassette 5 zeigt hingegen bei einer Eindampfrate zwischen 70 und 90 Gewichtsprozenten den größten Zuwachs der festen Phase. Dies läßt sich mit der sechs mal größeren Salzfracht des Sickerwassers der Kassette 5 gegenüber dem Sickerwasser der Kassette 6 erklären. Dadurch wird die Löslichkeit der leichtlöslichen Salze früher unterschritten, und sie beginnen bei geringeren Eindampfraten auszufallen.

Der große Unterschied zwischen den Salzfrachten der Sickerwässer aus den verschiedenen Kassetten erklärt sich durch die unterschiedlichen Betriebsdauern und -zustände der Kassetten. Die Kassette 6 weist zum Zeitpunkt der Probennahme eine

sehr geringe Befüllung auf, weshalb die Verweilzeit des eingetragenen Regenwassers im Deponiekörper und damit die Kontaktzeit mit dem sehr kurz ist.

Hingegen ist die Kassette 5 vollständig gefüllt und fast komplett nach oben hin abgedichtet. Dies führt zu einer größeren Verweilzeit und zu einem geringen Regen- eintrag und damit zu einer geringen Verdünnung des im Deponiekörper enthaltenen Sickerwassers. Hierdurch erhöht sich die Beladung des Sickerwassers mit den gelösten Salzen.

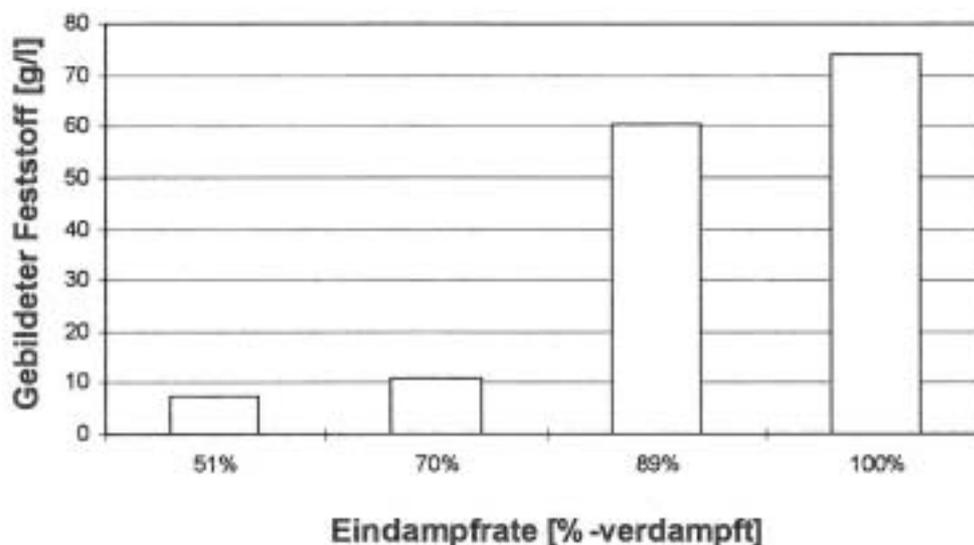
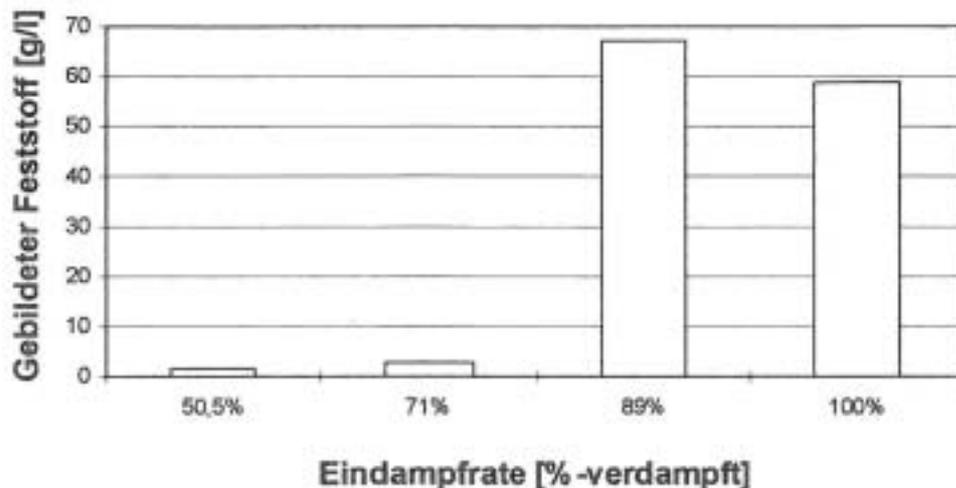


Abbildung 23: 2. Eindampfversuchsreihe mit Sickerwasser der Kassette 5

#### Salzbereich

Für das Sickerwasser aus dem Salzbereich ergeben die Versuche ein ähnliches Bild wie die bei der Kassette 5. Auch hier findet der Hauptteil der Bildung der festen Phase bei einer Eindampfrate zwischen 70 und 90 Gewichtsprozenten statt. Allerdings bildet sich unter 70 Gewichtsprozenten fast überhaupt keine feste Phase. Die absolute Salzfracht liegt bei ca. 60g/l und bewegt sich damit etwas unterhalb der von dem Sickerwasser der Kassette 5. Der Gewichtsrückgang der festen Phase nach vollständigem Eindampfen des Sickerwassers ist auf das Ausdampfen des Kristallwassers zurückzuführen.



**Abbildung 24: 3. Eindampfversuchsreihe mit Sickerwasser aus dem Salzbe-  
reich**

Aus den drei Eindampfversuchsreihen läßt sich ablesen, daß die leichtlöslichen Salze erst bei einer Eindampfrate, die größer als 70% ist, ausfallen. Daraus folgt, daß bis zu dieser Marke die schwerlöslichen Salze zu einem großen Teil ausgefallen sind. Die schwerlöslichen Salze sind die für die Inkrustationsbildung kritischen Salze, da diese als erstes ausfallen, während die leichtlöslichen Salze im Sickerwasser bleiben. Schwerlösliche Salze lösen sich bei Spülungen der Drainageleitungen nur langsam wieder auf.

Aus diesem Grund bietet sich die Eindampfrate von 70% für die Eindampfung der Filtrate aus den bereits beschriebenen Fällungsversuchen an. Die eingedampften Filtrate können dann zur Erfolgskontrolle mit den Proben dieser Eindampfreiheiten verglichen werden.

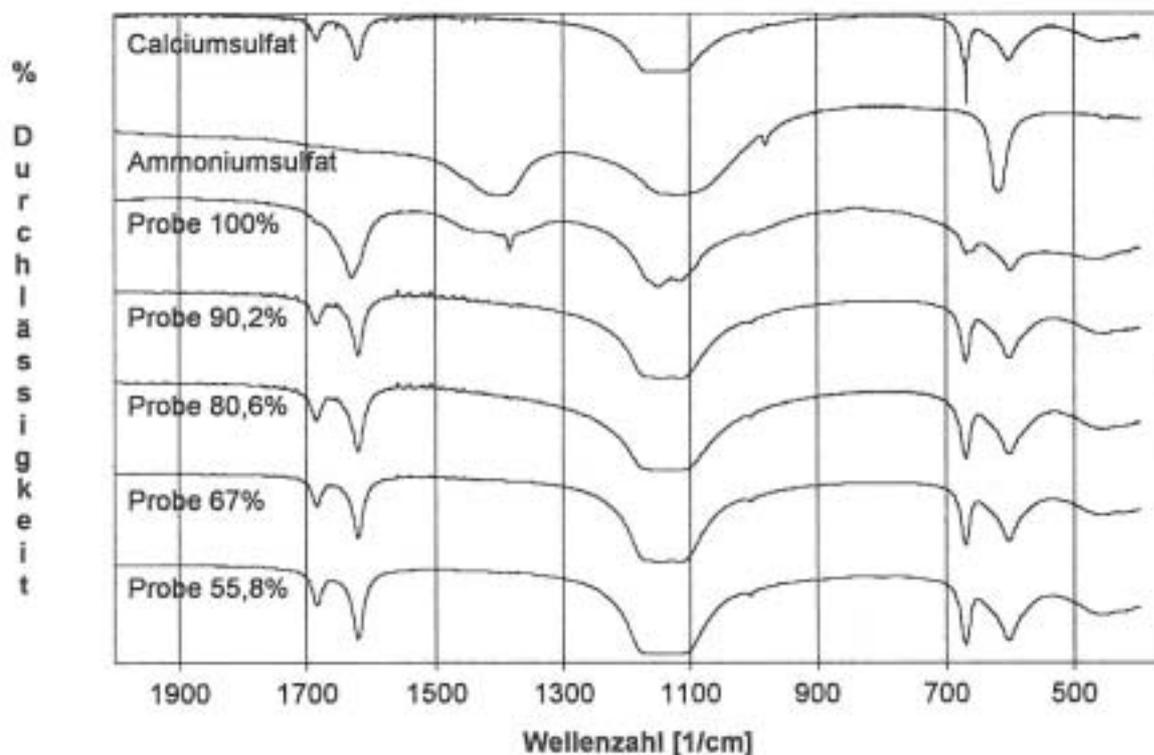
### 3.3.3.2 Ergebnisse der Infrarotanalysen der gebildeten Rückstände

Die festen Rückstände der Eindampfversuche werden einer Infrarotanalyse unterzogen. Die Infrarotanalyse gibt Aufschluß über die Hauptbestandteile der gebildeten festen Rückstände.

#### Kassette 6

Aus der Auswertung der Infrarotspektren der Filtrerrückstände aus der Eindampfversuchsreihe mit dem Sickerwasser der Kassette 6 ergibt sich, daß diese hauptsächlich aus Calciumsulfat bestehen. Dabei unterscheiden sich die einzelnen Kurven der

aufgenommenen Spektren der Rückstände mit den verschiedenen Eindampfzeiten nur unwesentlich voneinander. Nur das Spektrum der Rückstände der vollständig eingedampften Probe (100%) weist leichte Abweichungen gegenüber den anderen Probenspektren auf. So besitzt dieses Spektrum eine ausgeprägte Bande bei einer Wellenzahl von 1386, während die Bande bei 1685 nur noch zu erahnen ist, da sie von der deutlich verstärkten Bande bei 1630 überdeckt wird. Diese Veränderung der Banden kann auf einen erhöhten Ammoniumsulfatanteil der Probe oder andere leichtlösliche Sulfatverbindungen wie Natriumsulfat hindeuten.



**Abbildung 25: Infrarotspektren der Salze aus der Eindampfversuchsreihe mit Sickerwasser der Kassette 6**

**Probe 100%:** Probe vollständig eingedampft.

**Probe 90,2%:** 90,2 Gewichtsprozent der ursprünglichen Probe wurde verdampft.

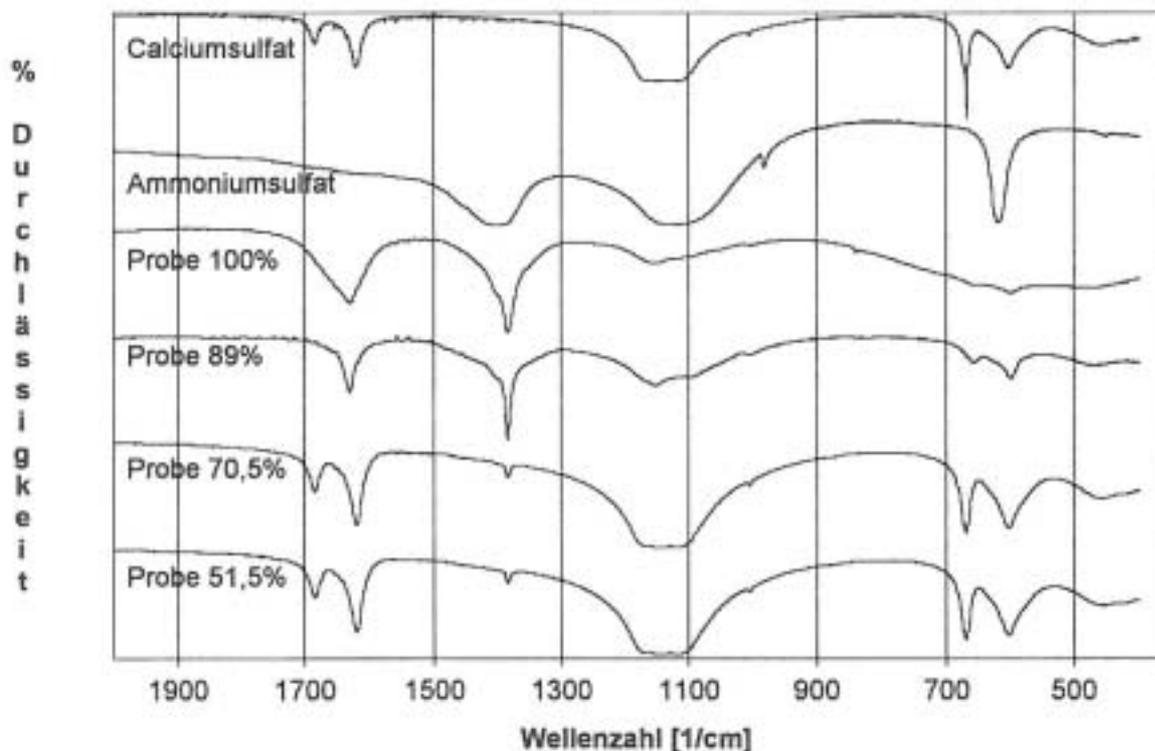
**Probe 80,6%:** 80,6 Gewichtsprozent der ursprünglichen Probe wurde verdampft.

**Probe 67%:** 67 Gewichtsprozent der ursprünglichen Probe wurde verdampft.

**Probe 55,8%:** 55,8 Gewichtsprozent der ursprünglichen Probe wurde verdampft.

### Kassette 5

Die Filtrerrückstände der Eindampfversuchsreihe mit dem Sickerwasser der Kassette 5 zeigen eine Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Eindampfrate. So besteht der Filtrerrückstand der auf 51,5% und 70,5% eingedampften Probe zum Großteil aus Calciumsulfat. Die Kurven der beiden Spektren weisen eine 99,96%-ige Deckungsgleichheit untereinander auf. Hauptsächlich aus Ammoniumsulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) und etwas Calciumsulfat bestehen die Rückstände der auf 89% und der vollständig eingedampften Proben. Dies zeigt die ausgeprägte Bande bei einer Wellenzahl von 1386. Das Auftreten der Bande stimmt überein mit einem starken Massenzuwachs des gebildeten Feststoffes aus leichtlöslichen Salzen.



**Abbildung 26: Infrarotspektren der Salze aus der Eindampfversuchsreihe mit Sickerwasser der Kassette 5**

**Probe 100%:** Probe vollständig eingedampft.

**Probe 89%:** 89 Gewichtsprozent der ursprünglichen Probe wurde verdampft.

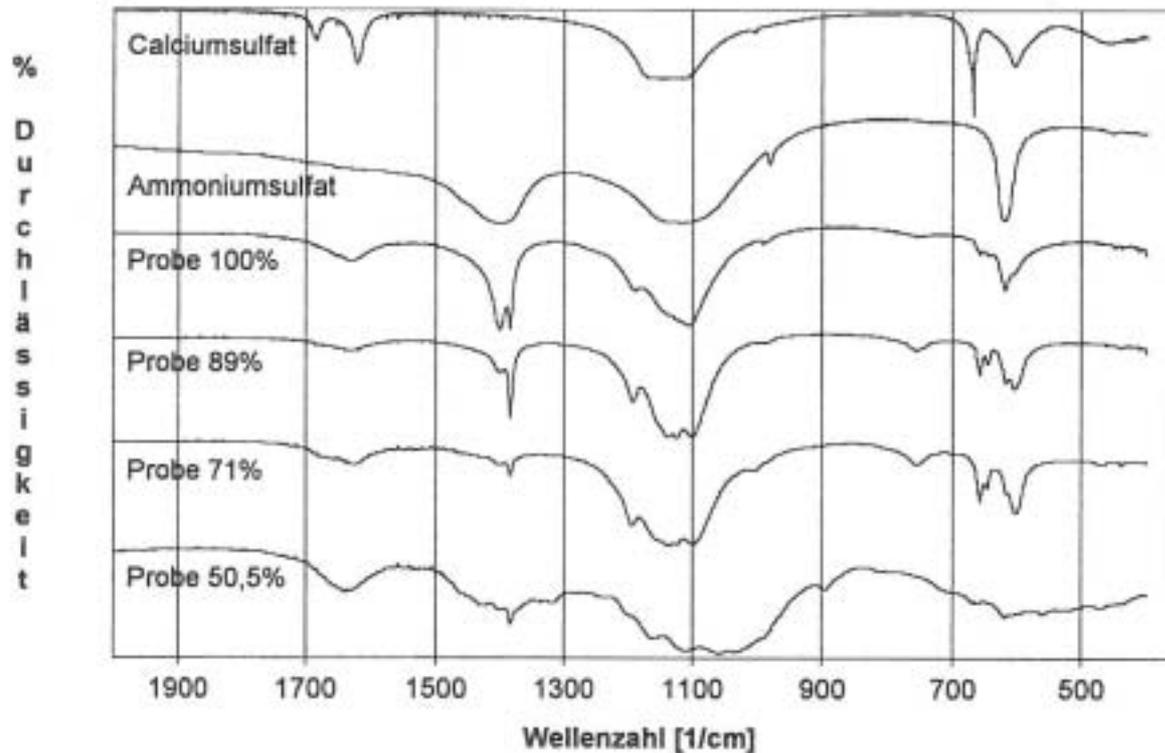
**Probe 70,5%:** 70,5 Gewichtsprozent der ursprünglichen Probe wurde verdampft.

**Probe 51,5%:** 51,5 Gewichtsprozent der ursprünglichen Probe wurde verdampft.

### Salzbereich

Die gebildeten Rückstände bei den verschiedenen Eindampfraten des Sickerwassers aus dem Salzbereich bestehen überwiegend aus Ammoniumsulfat, wobei das

aufgenommene Infrarotspektrum der 50,5% Probe keine charakteristischen Banden zeigt. Wie schon bei dem Eindampfen der Sickerwässer aus den Kassetten, ist auch bei dem Eindampfen des Sickerwassers aus dem Salzbereich die Tendenz zu erkennen, daß beim Eindampfen zunächst Calciumsulfat ausfällt, welches dann von der Menge her bei höheren Eindampfraten von Ammoniumsulfat überdeckt wird.



**Abbildung 27: Infrarotspektren der Salze aus der Eindampfversuchsreihe mit Sickerwasser aus dem Salzbereich**

**Probe 100%:** Probe vollständig eingedampft.

**Probe 89%:** 89 Gewichtsprozent der ursprünglichen Probe wurde verdampft.

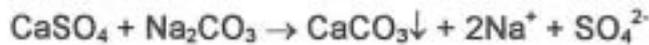
**Probe 71%:** 71 Gewichtsprozent der ursprünglichen Probe wurde verdampft.

**Probe 50,5%:** 50,5 Gewichtsprozent der ursprünglichen Probe wurde verdampft.

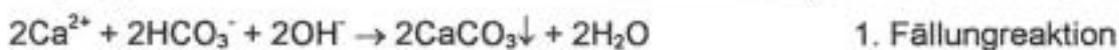
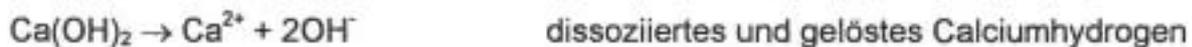
Auffallend ist, daß nach den Infrarotspektren der Eindampfversuchsreihen kein Calciumcarbonat in den Salzen zu finden ist. Das Sickerwasser der Kassette 5 weist trotz vergleichbarer Salzfrachtmengen einen deutlich höheren Anteil an schwerlöslichen Salzen auf (8-10g) als das Sickerwasser aus dem Salzbereich (2-3g). Dies wird aus Abbildung 23 und Abbildung 24 bei der Betrachtung der Eindampfraten bis 70% deutlich. Dieses Ergebnis wird bestätigt durch Informationen über den Input des Salzbereiches der Deponie. Dieser besteht überwiegend aus leichtlöslichen Schlackesalzen aus der Sekundär-Aluminiumerzeugung [4].

### 3.3.4 Ergebnisse der Fällungsversuche

Für die Fällungsversuche werden Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und Kalkmilch ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) als Fällungsmittel verwendet. Aus der Betrachtung der Fällungsreaktionen ergibt sich, daß bei der Sodafällung die gelösten Calciumionen ( $\text{Ca}^{2+}$ ) als Calciumcarbonat ausfallen.



Bei der Kalkmilchfällung hingegen fallen die gelösten Carbonationen ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) oder Hydrogencarbonationen ( $\text{HCO}_3^-$ ) als Calciumcarbonat aus.



Aus der Auswertung der durchgeführten Fällungsversuche mit den Sickerwässern aus den zwei verschiedenen Kassetten und dem Salzbereich geht hervor, daß Soda jeweils das effektivere Fällungsmittel ist. Hieraus läßt sich schließen, daß in den Sickerwässern mehr Calciumionen als Carbonationen vorliegen. Dies wird dadurch bestätigt, daß in den Eindampfversuchen kein Calciumcarbonat gefunden wurde, während dies bei den Verdünnungsversuchen der Fall war. Bei den Eindampfversuchen werden die Banden des Calciumcarbonates von den Banden des Calciumsulfates und der leichtlöslichen Salze überdeckt, da für die Bildung dieser Verbindungen die Ionen in höheren Konzentrationen vorliegen als das Calciumcarbonat. Bei den Verdünnungsversuchen ist dies nicht der Fall. Dort bedingt die geringere Löslichkeit die vorwiegende Ausfällung von Calciumcarbonat, während die übrigen Ionen in Lösung bleiben.

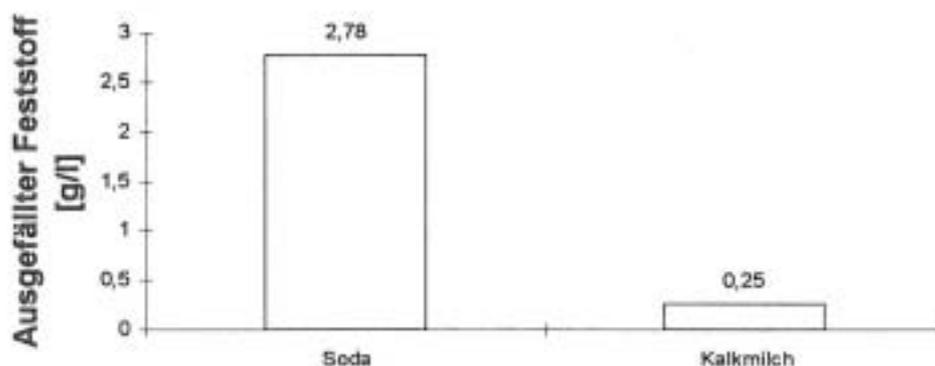


Abbildung 28: 1. Fällungsversuchsreihe des Sickerwassers der Kassette 6 (0,125mol/l Fällungsmittelkonzentration im Sickerwasser)

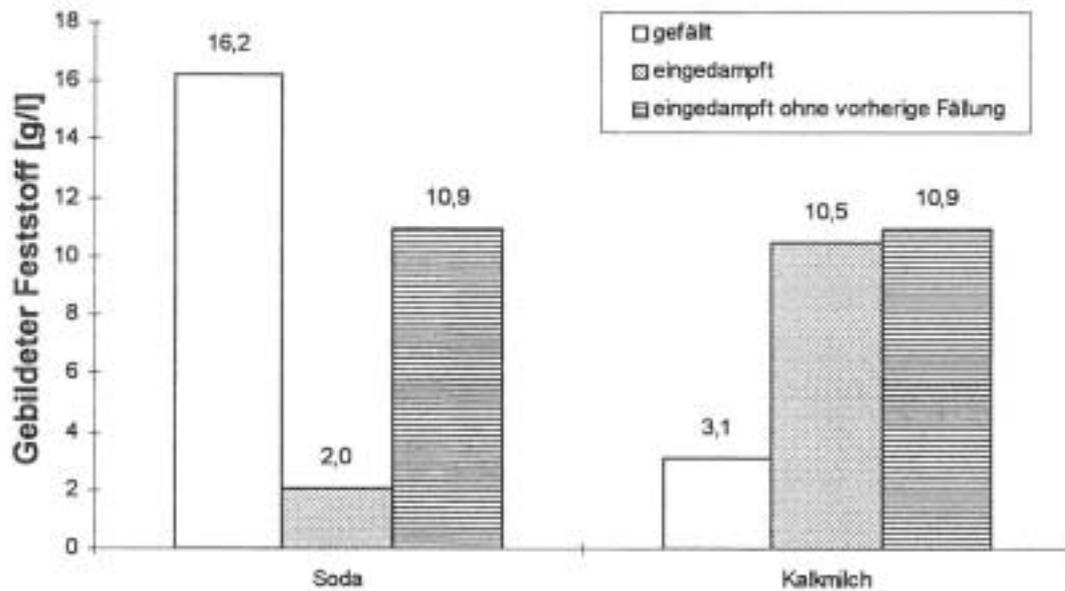


Abbildung 29: Feststoffe aus Sickerwasser der Kassette 5 nach Fällung und Eindampfen von 70 Gewichtsprozent (2. Versuchsreihe, 0,1 mol/l Fällungsmittelkonzentration im Sickerwasser)

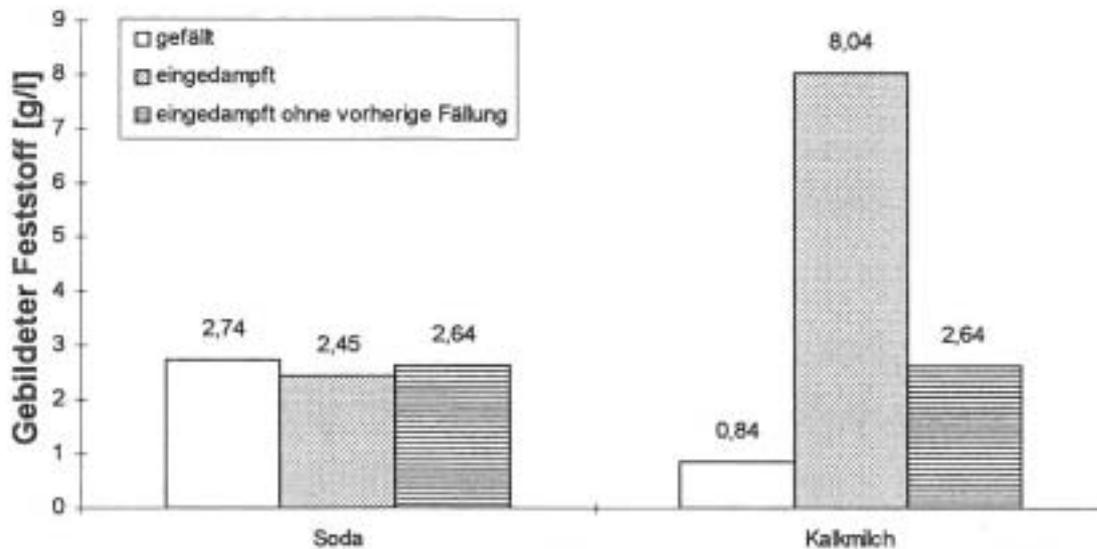


Abbildung 30: Feststoffe aus Sickerwasser aus dem Salzbereich nach Fällung und Eindampfen von 70 Gewichtsprozent (2. Versuchsreihe, 0,1 mol/l Fällungsmittelkonzentration im Sickerwasser)

Nach diesen Versuchsreihen weist das Sickerwasser aus der Kassette 5 die stärkste Belastung mit Calciumionen auf, da die aus dem Sickerwasser gefällte Menge von allen Proben die größte ist. Hingegen zeigt die frisch in Betrieb genommene Kas-

sette 6 die geringste ausgefallene Menge und damit auch die geringste Belastung, obwohl der Input der Kassetten 5 und 6 jeweils Rückstände aus der Rauchgasreinigung sind. Dies erklärt sich durch die sehr geringe Befüllung der Kassette 6 zum Zeitpunkt der Probennahme.

Der Vergleich der festen Rückstände, die sich nach dem Eindampfen von 70% der ursprünglichen Masse des zuvor gefällten und filtrierten Sickerwassers und des ungefällten Sickerwassers der Eindampfversuchsreihe gebildet haben, gibt Aufschluß über den Erfolg der Fällung. Das Sickerwasser der Kassette 5 zeigt nach der Fällung mit Soda ein deutlich geringeres Potential zur Bildung von Inkrustationen. Dies zeigt der starke Rückgang der Feststoffbildung nach dem Fällen gegenüber der ungefällten Vergleichsprobe. Die Fällung mit Kalkmilch in hohen Konzentrationen (0,1 mol/l) hingegen zeigt diesen Rückgang praktisch nicht und ist damit erfolglos. Ein Großteil des durch die Kalkmilch eingebrachten und gelösten Kalks fällt in dieser Konzentration durch das Eindampfen mit aus, so daß die Menge fast mit der Menge der Vergleichsprobe aus der Eindampfversuchsreihe übereinstimmt. Wird die Konzentration jedoch gering gehalten, so ist ein kleiner Erfolg der Fällung aus den Messungen (Abbildung 32) abzulesen.

Die Fällung des Sickerwassers aus dem Salzbereich ist für hohe Fällungsmittelkonzentrationen (0,1 mol/l) erfolglos. Es tritt bei der Fällung mit Kalkmilch auch bei niedrigen Konzentrationen eine Verschärfung des Problems der Bildung von Inkrustationen auf (Abbildung 30 und Abbildung 34). Die Masse der gebildeten Feststoffe nach dem Eindampfen auf 30% ist bei dem Sickerwasser nach Fällung viel größer als bei dem nicht vorbehandelten Sickerwasser. Diese erhöhte Masse resultiert aus der Bildung von Kalk, der in gelöster Form als Fällungsmittel zugegeben wurde. Einzig die Fällungsversuchsreihe mit geringen Sodakonzentrationen (Abbildung 33) zeigt einen positiven Effekt, der mit steigender Konzentration aber schnell verschwindet.

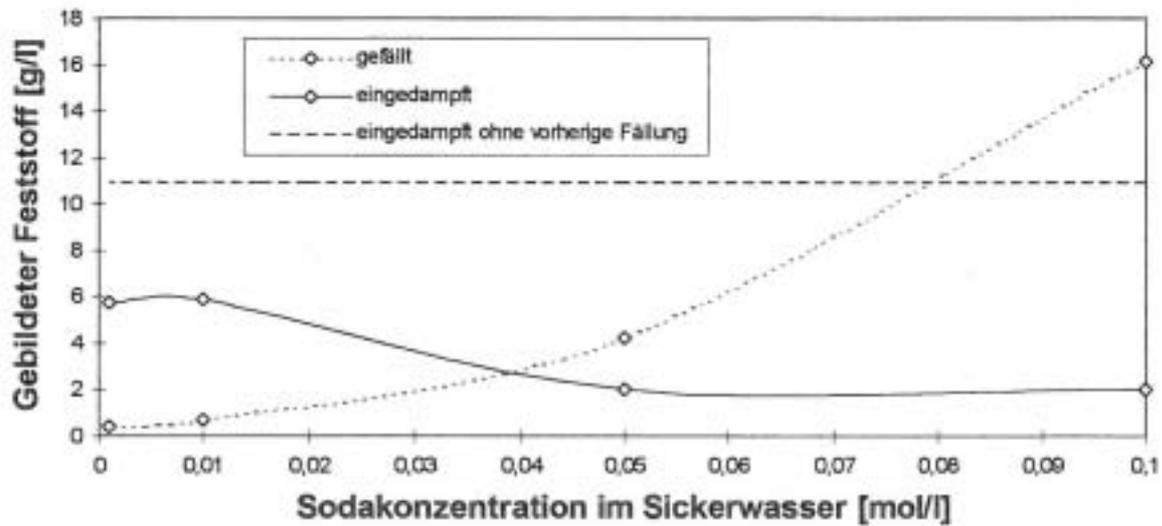


Abbildung 31: Feststoffe aus Sickerwasser der Kassette 5 nach Fällung mit verschiedenen Sodälösungen und Eindampfen von 70 Gewichtsprozent (3. Versuchsreihe)

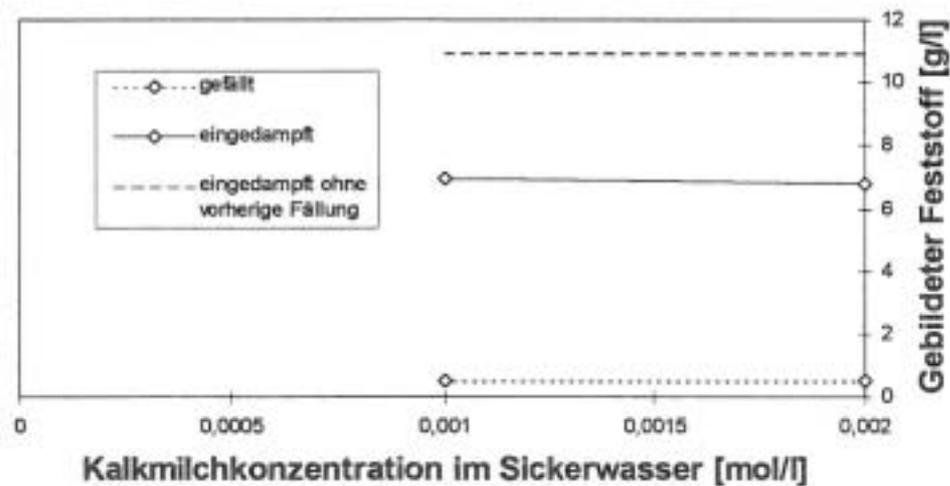
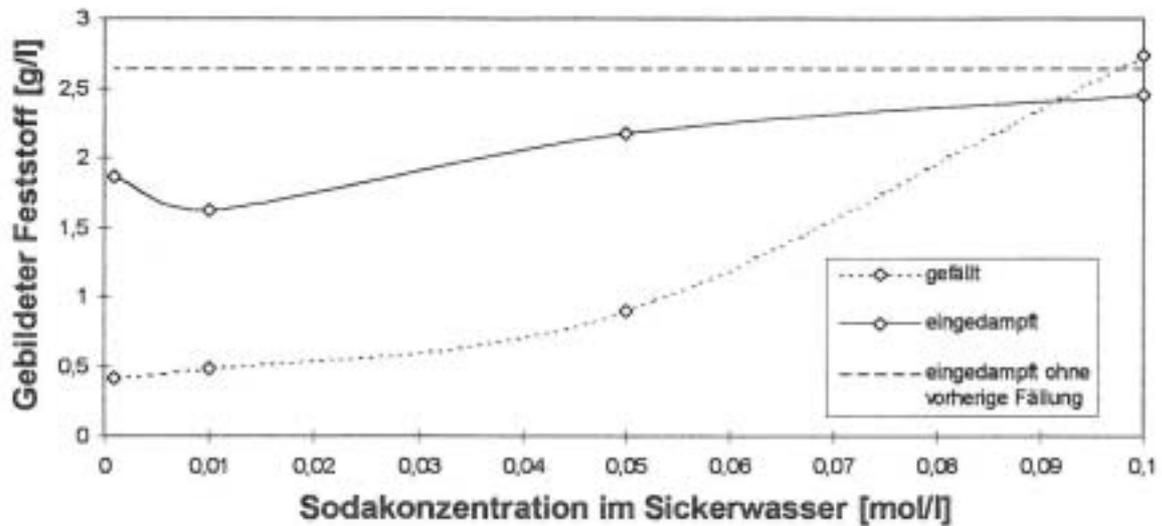
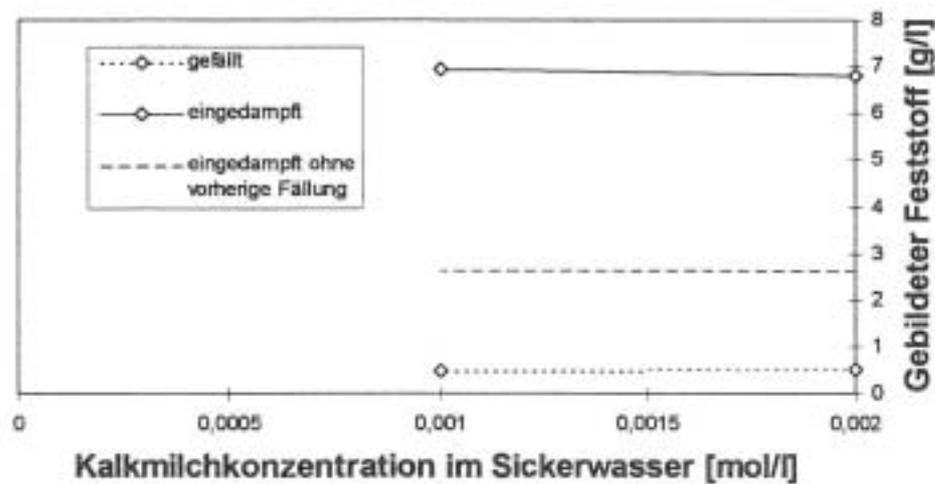


Abbildung 32: Feststoffe aus Sickerwasser der Kassette 5 nach Fällung mit verschiedenen Kalkmilchlösungen und Eindampfen von 70 Gewichtsprozent (3. Versuchsreihe)



**Abbildung 33: Feststoffe aus Sickerwasser aus dem Salzbereich nach Fällung mit verschiedenen Sodalösungen und Eindampfen von 70 Gewichtsprozent (4. Versuchsreihe)**



**Abbildung 34: Feststoffe aus Sickerwasser aus dem Salzbereich nach Fällung mit verschiedenen Kalkmilchlösungen und Eindampfen von 70 Gewichtsprozent (4. Versuchsreihe)**

Die Auswertung der Fällungsversuchsreihe mit verschiedenen Fällungsmittelkonzentrationen zeigt auch, daß bei der Fällung mit Sodalösung die gefällte Masse mit steigender Sodakonzentration zunimmt. Bei der Kasette 5 zeigt sich bis zu einer Sodakonzentration von 0,05mol/l (Abbildung 31) eine nahezu gegenläufige Tendenz des Verlaufes der Kurven der gefällten Feststoffmasse und der Feststoffmasse nach

dem Fällen und Eindampfen. Hingegen ist der Trend bei dem Sickerwasser aus dem Salzbereich (Abbildung 33) bei höheren Sodakonzentrationen (ab 0,01mol/l) gleichgerichtet, so daß mit steigender Sodakonzentration sowohl die Fällungsmasse als auch die Feststoffmasse nach dem Eindampfen steigt.

### **3.4 Ergebnisse der Inhibierungsversuche**

Die Inhibierungsversuchsreihe bringt kein Ergebnis, da durch den pH-Wertausgleich auf den Wert 9 während des Ansetzens des Versuches eine gelartige Masse im Sickerwasser der Kassette 5 entstand. Hierdurch wird die Beurteilung des Erfolges der Inhibierung durch Auswiegen unmöglich. Die gelartige Masse besteht wahrscheinlich aus Calciumcitrat, weil bei dem eingestellten pH-Wert das Löslichkeitsprodukt des Calciumcitrates überschritten wird.

Die wiederholte Inhibierungsversuchsreihe - allerdings ohne einen Angleich des pH-Wertes auf den ursprünglichen Wert des Sickerwassers - zeigt, abhängig von der Konzentration der Citronensäure, eine mehr oder weniger starke Gelb-Orangefärbung des Sickerwassers der Kassette 5. Die Gase im Probengefäß riechen nach nitrosen Gasen. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Behandlung von Sickerwässern der Deponie Hünxe nicht bei stark sauren Bedingungen erfolgen darf. Dies ist auch bei Versuchen, Inkrustationen vor Ort mit Säuren zu lösen, zu beachten.

### **3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse in den Vorversuchen**

Die hier untersuchten Maßnahmen zur Beseitigung bzw. Minderung oder zur Verhinderung der Bildung von Inkrustationen haben sich als unterschiedlich erfolgversprechend erwiesen. So läßt sich zusammenfassend sagen, daß die in Betracht kommenden Maßnahmen für die Sonderabfalldeponie Hünxe den verschiedenen Bereichen der Mülldeponie entsprechend angepaßt werden müssen, um ein optimales Ergebnis zu erzielen.

#### Kassette 6

Die Aussagen, die sich für die zum Zeitpunkt der Probennahme gerade erst in Betrieb genommene Kassette 6 machen lassen, sind beschränkt. Da es zu dem Zeitpunkt der Untersuchung noch keine Inkrustationen aus den Drainagerohren der Kassette 6 gab, konnten keine Auflöseversuche mit Original-Inkrustation durchge-

führt werden. Allerdings konnte ein Auflöseversuch mit den Ablagerungen, die sich im Aufbewahrungskanister abgesetzt haben, durchgeführt werden. Dieser Versuch läßt die Erwartung zu, daß die Inkrustationen der Kassette 6 sich wahrscheinlich gut mit Salpeter- oder Salzsäure auflösen lassen. Aus dem Verdünnungsversuch geht hervor, daß das Potential der Inkrustationsbildung der Kassette 6 noch sehr gering ist. Aufgrund der geringen Mengen an Ablagerungen, die sich bei diesem Versuch gebildet haben, sind Aussagen über das Verhalten des Sickerwassers bei Verdünnung nur unter Vorbehalt zu machen. Die Ergebnisse der Fällung des Sickerwassers lassen sich schlecht einordnen. Die gefällte Masse der Kassette 6 ist deutlich geringer als die der Kassette 5. Dies rührt aus der geringeren Beladung des Sickerwassers mit gelösten Salzen her. Da die Kassette 6 aufgrund ihrer kurzen Betriebszeit nicht repräsentativ ist, wurden keine weitergehenden Versuche mit Sickerwasser aus dieser Kassette durchgeführt.

#### Kassette 5

Für die Bekämpfung der Inkrustation im Bereich der Kassette 5 stellen sich die getesteten Maßnahmen durchweg als vielversprechend heraus. Gleichzeitig haben die Verdünnungsversuche gezeigt, daß das Inkrustationspotential des Sickerwassers der Kassette 5 sehr groß ist. Eine Verdünnung verringert die Inkrustationsbildung. Die Verdünnungsrate muß hoch sein (größer als 5%), damit sich ein positiver Effekt deutlich bemerkbar macht. Die Fällung des Sickerwassers mit Soda bewirkt nach der Fällung eine deutliche Reduktion des Inkrustationspotentials. Die Sodakonzentration sollte ca. 0,05mol/l betragen. Wird Kalkmilch in geringer Konzentration (0,001 bis 0,002mol/l) als Fällungsmittel verwendet, wird das Inkrustationspotential ebenfalls gemindert. Hohe Konzentrationen an Kalkmilch bewirken das Gegenteil. Die gebildeten Ablagerungen lassen sich zu einem Großteil mit Salpeter- oder Salzsäure wieder auflösen.

#### Salzbereich

Das Sickerwasser aus dem Salzbereich hat sich gravierend verändert. Das Inkrustationspotential ist im Vergleich zu vorliegenden Informationen aus früheren Betriebsphasen stark zurückgegangen. Die Verdünnungsversuche zeigten erst nach über 100 Tagen Standzeit für eine Auswiegung ausreichende Menge an Inkrustationen.

Wie bei dem Sickerwasser der Kassette 5, stellt sich nur eine hohe Verdünnungsrate (größer als 5%) als erfolgreich heraus. Eine Fällung des Sickerwassers ist nur eingeschränkt sinnvoll. Sodalösung als Fällungsmittel zeigt einen positiven Effekt auf das Potential der Inkrustationsbildung, solange die Sodakonzentration verhältnismäßig gering ist (bis 0,01mol/l). Kalkmilch als Fällungsmittel wirkte sich in den untersuchten Konzentrationsbereichen durchweg als negativ auf das Inkrustationspotential aus. Die alten Inkrustationsproben aus dem Salzbereich lassen sich in kurzer Zeit weitgehend mit verdünnter Salpeter- oder Salzsäure auflösen. Wie das Eindampfen des Sickerwassers zeigt, ist seine Salzfracht nicht unerheblich, aber die Salze sind so leicht löslich, daß sie in Lösung bleiben und kaum ausfallen.

## 4 Darstellung der Ergebnisse bei den Feldversuchen

### Versuchsanlage:

Die Versuchsanlage besteht aus drei gleichen Einzelanlagen: Linien A, B, C. Jede Linie des Versuchsstandes besteht aus vier 2 Meter langen, übereinander angeordneten Hüllrohren, in die Inlayschalen aus PE eingeschoben werden können.

Die Schalen wurden vor Versuchsbeginn in die Hüllrohre eingeschoben. Eine Pumpe förderte das Sickerwasser vom Sammelbehälter zum Versuchsstand. Mittels Dosierpumpe konnte Säure zugegeben werden. Im Versuch strömt das Sickerwasser über die Schalen aller 4 Teilstrecken, die eine bestimmte Verweilzeit im Versuchsstand verbleiben und anschließend entnommen werden.

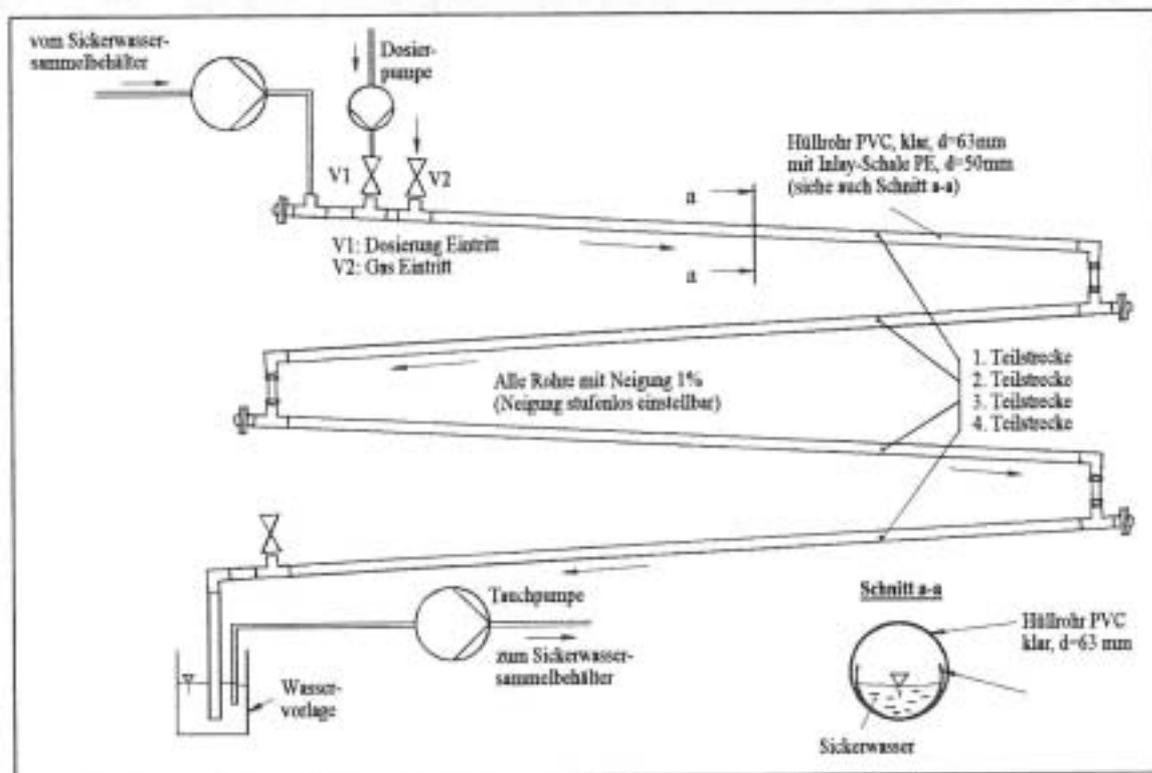


Abbildung 35: Schematische Darstellung einer Linie des Versuchsstandes

## Durchführung der Versuche, Versuchsablauf

1. Vorbereitung des Versuchsstandes, bestehend aus drei parallel betriebenen Linien A, B und C (entsprechend Abbildung 35) und Einbau der Inlayschalen
2. Bei Versuchsbeginn erfolgt die simultane Beaufschlagung der Linien A/B/C des Versuchsstandes mit Sickerwasser.
3. Für jede Versuchsreihe zur Untersuchung der Vermeidungsmaßnahmen erfolgt die Zudosierung von alternativ
  - Verdünnungswasser oder
  - Salzsäure oder
  - Sodalösung



jeweils in zwei Linien (A und B), die dritte (C) dient als Referenzstrecke.

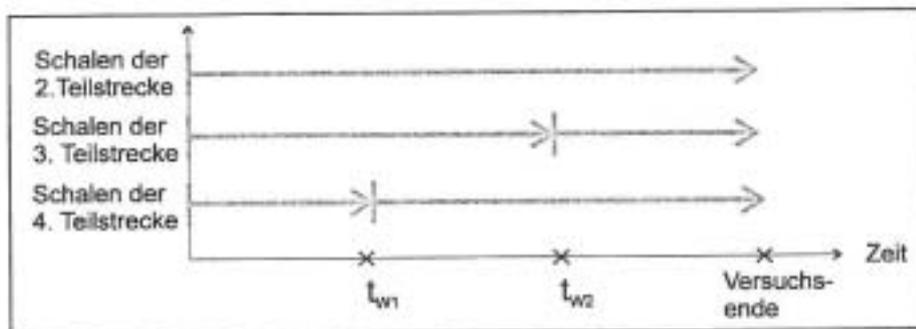
4. Nach einer Wartezeit  $t_{w1}$  nach Versuchsbeginn werden zeitgleich jeweils die ersten korrespondierenden Schalen der Teilstrecken aller drei Linien A, B und C entnommen und durch neue ersetzt. Die erste Entnahme betrifft die Teilstrecken 4, weil dadurch die Teilstrecken 1 bis 3 unbeeinflusst bleiben. Danach schließt sich eine zweite gleichartige Versuchsphase an mit Entnahme der 3. Teilstrecke und so fort.

Die Dauer der Versuchsphase, die Wartezeit  $t_w$ , richtet sich nach den technischen Randbedingungen (z.B. vorzeitige Füllung der Inlayschalen oder Verstopfung der Linien). Sie ist nach oben durch die jeweilige Versuchsdauer der Versuchsreihen begrenzt.

5. Die Schalen der Linien A/B/C werden getrocknet und anschließend die Inkrustationen von den Schalen entfernt und verwogen. Die Inkrustationsrate wird be-

stimmt aus der Inkrustationsmasse bezogen auf die während der Versuche gemessene Sickerwassermenge, die diese Inkrustationen verursachte.

- Ist die Gesamtversuchsdauer verstrichen, können auch die Schalen aller restlichen Teilstrecken und die erneuerten Schalen entnommen und deren Inkrustationsraten bestimmt werden.
- Den zeitlichen Verlauf der Schalenentnahme verdeutlicht beispielhaft das folgende Diagramm.



#### 4.1 Zusammensetzung des Sickerwassers

In Abbildung 36 und Abbildung 37 ist der Verlauf der Sickerwasserzusammensetzung in Bezug auf seine Hauptbestandteile, getrennt für Kationen und Anionen, aufgetragen. Bei den Kationen überwiegen Calcium, Natrium und Kalium. Die Natriumkonzentrationen erreichen bis zu 7100 mg/l. Während für Calcium Spitzenwerte im betrachteten Zeitraum bis 5700 mg/l gemessen wurden, spielt Magnesium als Härtebildner mit Konzentrationen von ca. 200 mg/l eine untergeordnete Rolle.

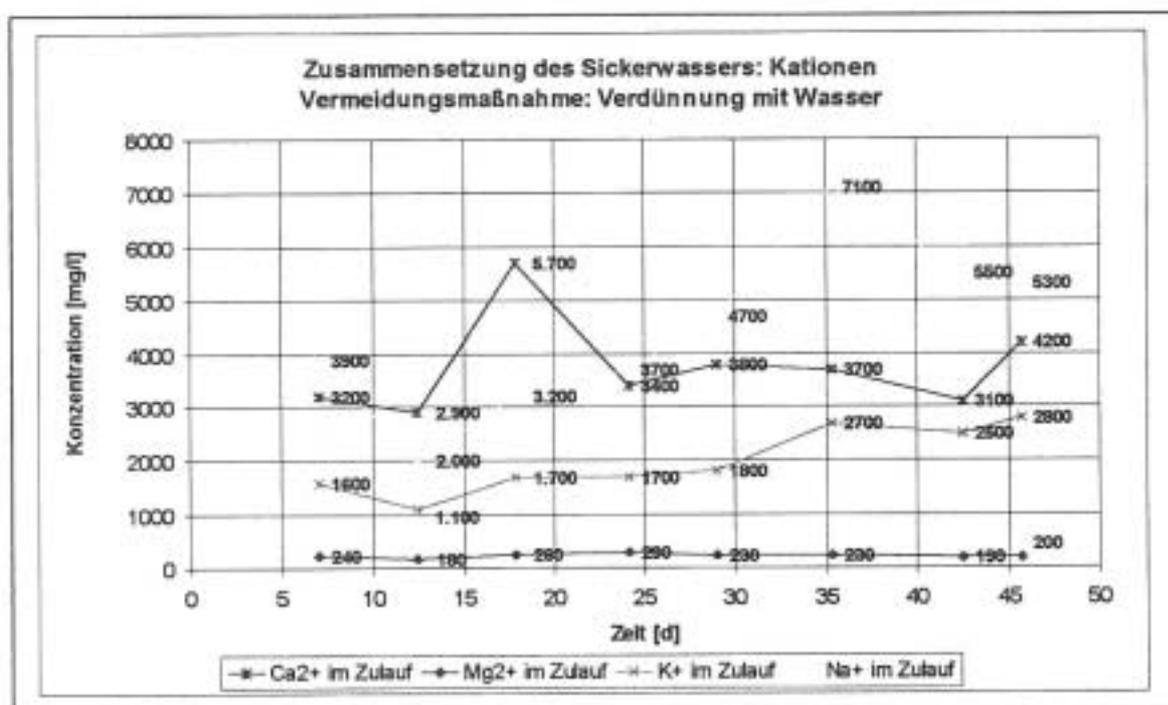


Abbildung 36. Sickerwasserzusammensetzung (unverdünnt) Kationen

Das wichtigste Anion im Sickerwasser ist Chlorid. Spitzenwerte von 25000 mg/l sind hier keine Seltenheit. Im Vergleich dazu beträgt die Sulfatkonzentration nur ca. 10% der Chloridkonzentration.

Aufgrund dieser Zusammensetzung ist im wesentlichen mit der Ablagerung von Calciumcarbonat bzw. Calciumsulfat und entsprechenden Verunreinigungen zu rechnen.

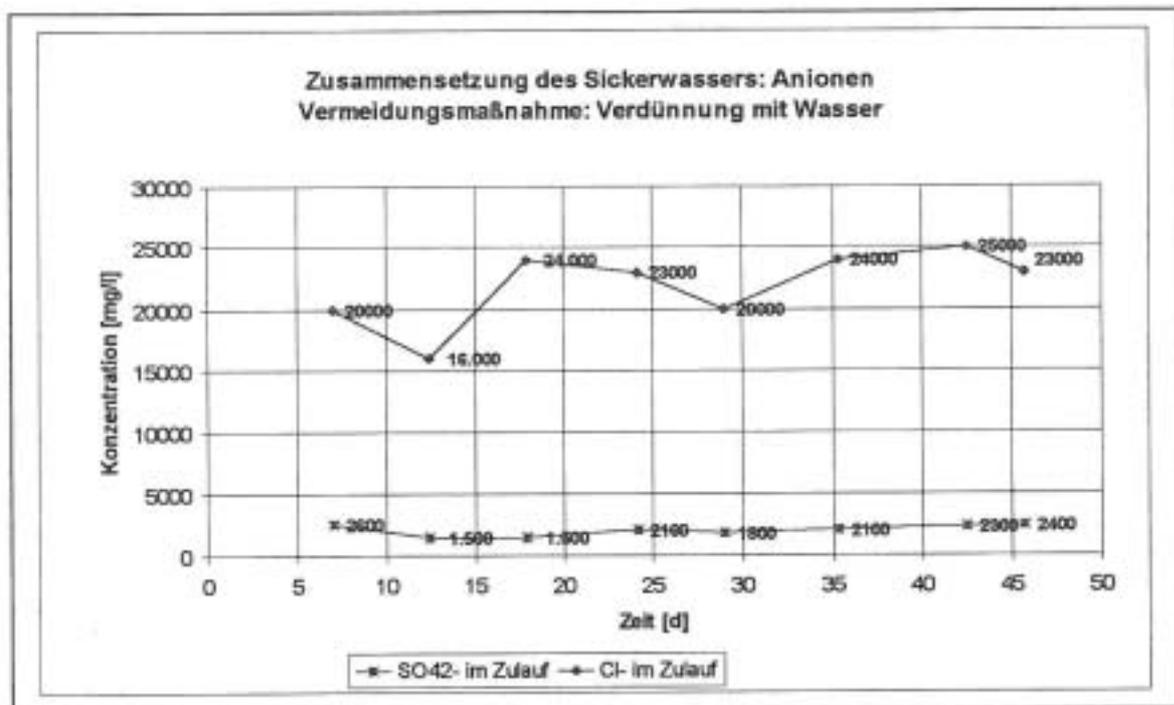


Abbildung 37: Sickerwasserzusammensetzung (unverdünnt) Anionen

## 4.2 Vermeidungsmaßnahme Sickerwasserverdünnung

Wesentliches Ziel der Versuche war der Vergleich der Inkrustationsraten unter Realbedingungen mit denen bei Zugabe von Verdünnungswasser. Die Versuche unter Realbedingungen dienten dabei als Vergleichsmaßstab. Dies ist erforderlich, da die Sickerwasserzusammensetzung starken Schwankungen unterliegt. Die Inkrustationsrate ist das Verhältnis der Trockenmasse gebildeter Ablagerungen zum durchgesetzten Sickerwasservolumen. Neben den Bildungsraten wurde weiterhin die Sickerwasserzusammensetzung (siehe hierzu 4.1) analysiert sowie eine Elementaranalyse der Ablagerungen vorgenommen. Die weiteren Erläuterungen beziehen sich auf den Kassettenbereich der untersuchten Deponie.

Die Bereitstellung von vollentsalztem Wasser, wie es für die Laborversuche verwendet wurde, war aufgrund der hohen benötigten Mengen von ca. 8 m<sup>3</sup> je Meßreihe nicht realisierbar. Um größere Mengen vollentsalzten Wassers zur Verfügung zu stellen, müßte eine entsprechende Wasseraufbereitungsanlage installiert werden, mit der Folge hoher Kosten für diese Vermeidungsmaßnahme. Damit ist hinsichtlich einer späteren praktischen Anwendung der Einsatz von vollentsalztem Wasser ohnehin nicht vorstellbar.

Vor diesem Hintergrund ist zur Verdünnung das im normalen Deponiebetrieb verfügbare Leitungswasser zum Einsatz gekommen. Das Verdünnungswasser enthielt keine Inhaltsstoffe bzw. Verunreinigungen in nennenswerten Mengen, wie dies die Analyse des Wassers zeigt (siehe Tabelle 6), so daß der Verdünnungseffekt tatsächlich erreicht wird.

Mit Hilfe einer Simulationsrechnung, die nach dem Prinzip der Gibbs-Minimierung arbeitet, wurden Gleichgewichtskonzentrationen für das Sickerwasser bestimmt [14]. Berechnet wurden die Gleichgewichtskonzentrationen für Calcium-, Carbonat- und Sulfationen, wobei die Konzentrationen der Chlorid-, Natrium-, Kalium- und Magnesiumionen in der Lösung sowie der pH-Wert entsprechend Tabelle 6 vorgegeben wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gegenübergestellt.

Die Rechnung zeigt Übersättigung des Sickerwassers mit Calcium um den Faktor 3. Da die analytische Bestimmung des TIC als Maß für die Carbonatkonzentration mit starken Unsicherheiten aufgrund der starken Salzbelastung im Sickerwasser behaftet ist, kann hier im Vergleich mit der Rechnung keine verlässliche Aussage getroffen werden.

	Konzentration entsprechend Analyse in [mol/l]	Gleichgewichtskonzentration entsprechend Simulationsrechnung in [mol/l]
Calcium	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Sulfat	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
TIC	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
PH-Wert	8,5	8,5

**Tabelle 4: Ergebnisse einer Simulationsrechnung zur Bestimmung des Gleichgewichtszustandes**

Wie in den Laborversuchen auch wird eine Verdünnung von 1:1 eingestellt. Mit dieser Verdünnung erfolgt keine Unterschreitung der theoretisch ermittelten Gleichgewichtskonzentration des Calciums, wohl aber eine Halbierung der Calciumkonzentration auf ca.  $4 \cdot 10^{-2}$  mol/l. Infolge der Verminderung des Übersättigungsgrades ist eine Verbesserung des Inkrustationsverhaltens aufgrund der wahrscheinlich erheblich geringeren Keimbildungsrate zu erwarten.

Zudem ist aus Kostengründen bei der Verdünnung ein sparsamer Umgang mit dem Verdünnungswasser geboten. Daher soll im Feldversuch ergänzend die Wirksamkeit einer geringeren Verdünnung von 1:0,5 (Sickerwasser:Verdünnungswasser) betrachtet werden.

#### 4.2.1 Inkrustationsraten

Die Diagramme der Abbildung 38 und der Abbildung 39 zeigen ermittelte Inkrustationsraten der Verdünnungsversuche. Eingestellt wurden Verhältnisse des Sickerwassers zu Verdünnungswasser von 1:1 und 1:0,5. Das Verdünnungsverhältnis 1:1 entspricht dabei einer Halbierung der Ionen-Konzentrationen auf 50% und das Verdünnungsverhältnis 1:0,5 entspricht einer Verringerung der Ionen-Konzentration um 33,33%.

Die Abbildung 38 zeigt den Verlauf der Inkrustationsrate eines Verdünnungsversuches. Aufgetragen ist die Inkrustationsrate in  $\text{g/m}^3$  über der Zeit, und zwar für die si-

multan durchgeführten Versuche mit den oben angegebenen Verdünnungsraten 1:1 und 1:0,5 sowie dem Referenzversuch. Es ist keine einheitliche Tendenz erkennbar, die eindeutig auf eine Absenkung der Inkrustationsrate hinweist. Hier ist eher ein Anstieg der gebildeten Ablagerungen zu beobachten, wobei die Inkrustationsneigung bei der 1:1 Verdünnung am stärksten ausgebildet ist.

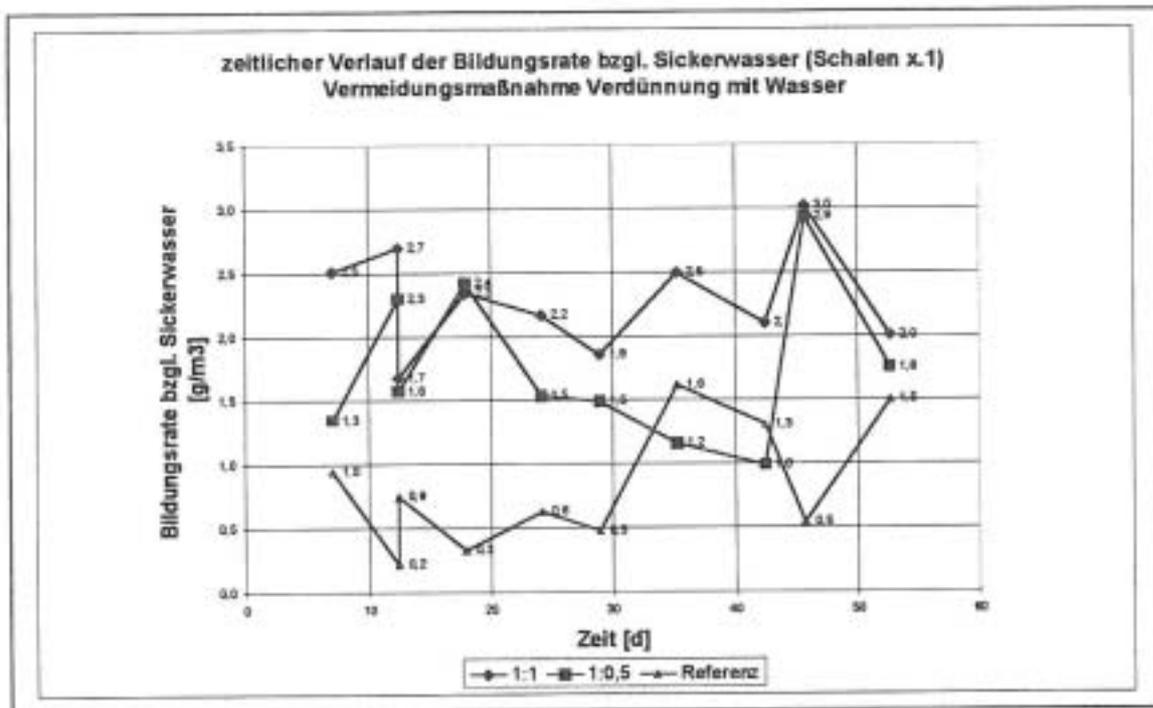


Abbildung 38: Verlauf der Inkrustationsrate bei Verdünnungsversuchen

Die Inkrustationsraten der Abbildung 39 zeigen sich ebenfalls uneinheitlich. Dies betrifft einerseits den Verlauf der Meßpunkte der einzelnen Verdünnungslinien und andererseits den Verlauf der Meßpunkte/Inkrustationsraten im Vergleich untereinander. Der relativ unregelmäßige Verlauf der Einzelkurven kann darauf zurückgeführt werden, daß es sich hier um Feldversuche handelt und damit entsprechende Randeffekte und Störungen mit erfaßt sind. Als ein wesentlicher Einflußfaktor ist die Störung der Strömung zu betrachten. Die 8m lange Laufstrecke einer Linie ist in 4 einzelne Abschnitte unterteilt, die übereinander angeordnet sind. An den damit verbundenen Ablaufkanten konnte teilweise die Bildung von Stauwehren beobachtet werden, so daß hier eine geringere Strömungsgeschwindigkeit vorlag, die die Sedimentation von Schwebstoffen begünstigt. Da die Inkrustationsraten von Sedimentationseffekten

überlagert sind, können hierdurch stärkere Schwankungen auftreten. Durch regelmäßige Kontrollen sowie Nacharbeitung und gegebenenfalls den Austausch der Schalen wurden diese Effekte zwar deutlich reduziert, ließen sich aber unter den Bedingungen vor Ort nicht völlig eliminieren.

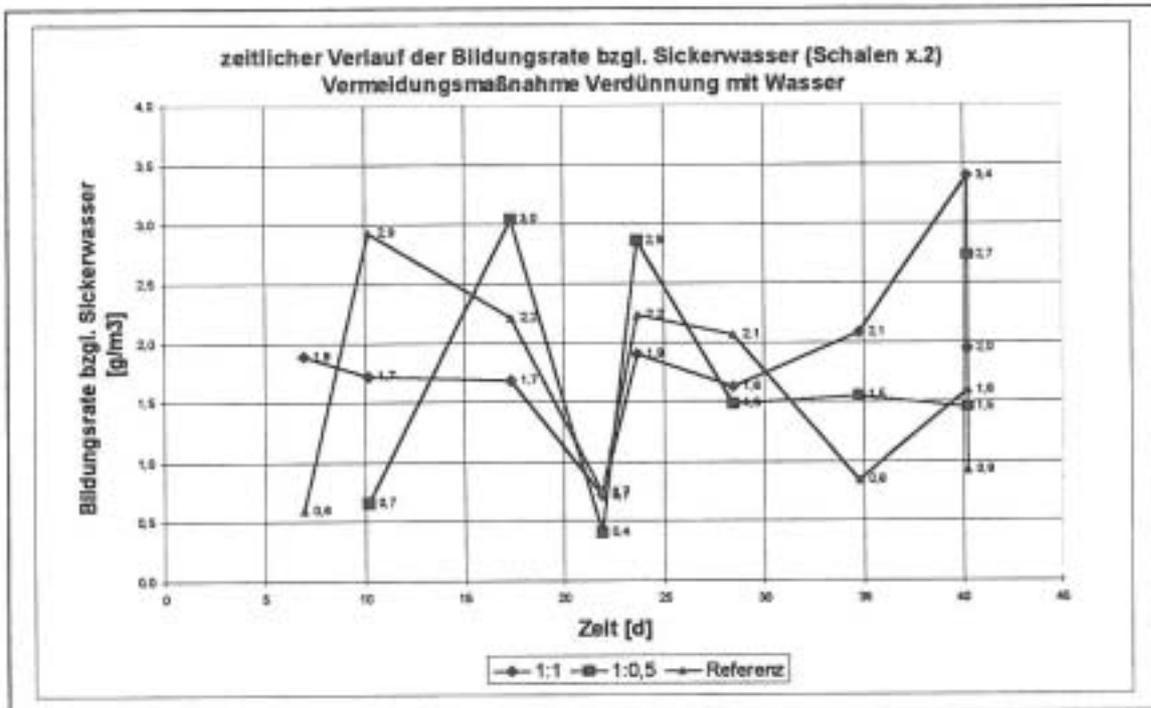


Abbildung 39: Verlauf der Inkrustationsrate eines Verdünnungsversuches

Der Versuchsaufbau war so gewählt, daß der Gesamtvolumenstrom durch die Laufstrecken (1:1, 1:0,5, Referenz) gleich war, d.h. hinsichtlich der Strömungsgeschwindigkeit und der Füllhöhe der Laufstrecke keine Unterschiede auftraten. Dies ist insbesondere wichtig, um vergleichbare Oberflächen für die Inkrustationsvorgänge in den einzelnen Linien vorzugeben.

Es ist kein eindeutig einheitlicher Trend der Inkrustationsraten beim Vergleich unterschiedlicher Verdünnungsverhältnisse erkennbar. Die Raten der Verdünnungslinien 1:1 und 1:0,5 liegen beispielsweise nicht immer überhalb der Referenzrate. Aber auch die Inkrustationsraten der Verdünnungsreihen verhalten sich untereinander abschnittsweise gegenläufig.

Als Orientierungshilfe wurden daher ergänzend Mittelwerte berechnet. Die mittleren Inkrustationsraten als arithmetisches Mittel, wie sie in Tabelle 5 aufgeführt sind, be-

stätigen die Beobachtungen, daß bei den Verdünnungsreihen im Vergleich zur Referenzlinie höhere Werte zu erwarten sind. Dabei ist festzuhalten, daß mit höherer Verdünnung im Mittel eine höhere Inkrustationsrate verbunden ist.

Verdünnung (Sickerwasser zu Verdünnungswasser)	Mittlere Bildungsrate in g/m <sup>3</sup> Sickerwasser
1:1	3,17
1:0,5	2,20
Referenz	1,51

**Tabelle 5: mittlere Inkrustationsrate der Verdünnungsversuche**

Qualitativ betrachtet werden durch die Verdünnung wesentliche Rahmenbedingungen positiv im Sinne einer Vermeidung beeinflusst:

- Der pH-Wert wird etwas abgesenkt, was mit einem geringeren Carbonatanteil einhergeht (siehe Abbildung 3: Existenzbereiche von Carbonat in Abhängigkeit des pH-Wertes).
- $L_p(\text{CaCO}_3) = c_{\text{Ca}} \times c_{\text{CO}_3} = \text{const.}$ ; mit einer Halbierung von  $c_{\text{Ca}}$  ist unter idealen Bedingungen eine Erhöhung von  $c_{\text{CO}_3}$  möglich.

Eine erhöhte Ausfällungsrate im verdünnten Sickerwasser kann daher nur durch den Eintrag von Störsubstanzen initiiert werden. Ursächlich für diesen Effekt der erhöhten Inkrustationsneigung kann dies mit dem Verdünnungswasser eingetragene Carbonatfracht sein, die mit dem im Sickerwasser enthaltenen Ca-Ionen in Form von Kalk ausfällt. Eine vergleichende Übersicht der Zusammensetzung von Sickerwasser und Verdünnungswasser gibt Tabelle 6. Da keine weiteren Kohlenstoffquellen im Sickerwasser zu vermuten sind, wurde als Maß für den Carbonatgehalt der in Tabelle 6 angegebene TIC (total inorganic carbon) analytisch bestimmt. Dieser Parameter verhält sich direkt proportional zur Carbonatkonzentration und kann über die Molmassen umgerechnet werden.

Weiterhin ist die Tatsache zu berücksichtigen, daß eine 1:1 Verdünnung zu einer höheren Inkrustationsrate führt als die 1:0,5 Verdünnung. Der wesentliche Unterschied liegt hier in der Carbonatfracht, die bei der 1:1 Verdünnung erheblich höher liegt. Demnach würden selbst geringe Carbonateinträge in das System schon den Verdünnungseffekt überdecken und gegenläufig beeinflussen. Eine weitere Erhöhung

des Verdünnungsverhältnisses ist in Anbetracht dieser Beobachtungen als wenig aussichtsreich zu beurteilen.

	Sickerwasser	Verdünnungswasser
Abfil. Stoffe [mg/l]	280	10
PH-Wert	8,6	8,3
Leitfähigkeit [ $\mu$ S/cm]	51000	390
Calcium [mg/l]	3200	64
Magnesium [mg/l]	240	3,7
Kalium [mg/l]	1600	1,4
Natrium [mg/l]	3900	5,6
Sulfat [mg/l] [mg/l]	2600	47
Chlorid [mg/l]	20000	24
TIC [mg/l]	13	22

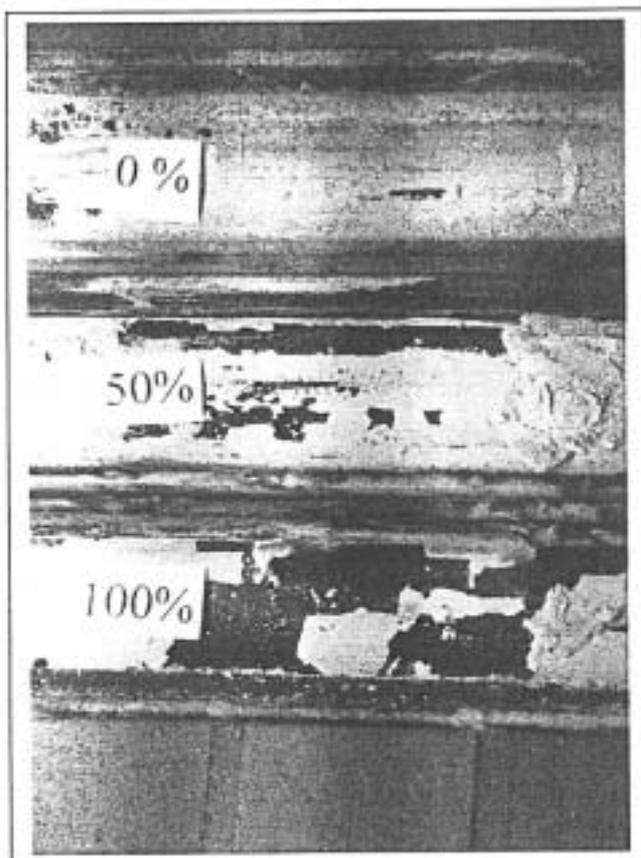
**Tabelle 6: Zusammensetzung des Verdünnungswassers im Vergleich zum Sickerwasser**

#### 4.2.2 Festigkeit der Inkrustationen

Während keine signifikante Verminderung der Inkrustation erkennbar war, zeichnete sich hinsichtlich der Festigkeit der Inkrustationen eine leichte Verbesserung ab. Die Inkrustationen aus den Verdünnungslinien konnten leichter und besser entfernt werden als die Inkrustationen der Referenzversuche. Dies veranschaulicht sehr gut das Foto der Abbildung 40.

Die Reinigung der Schalen wurde manuell durchgeführt. Um die entstandenen Ablagerungen vermessen zu können, wurden die Schalen in Zeitabständen aus dem Versuchsstand entfernt. Die entnommenen Schalen wurden getrocknet und mit einem entsprechend vorbereiteten und der Schalengeometrie angeformten Schaber die Inkrustationen entfernt.

Um den Reinigungserfolg bewerten zu können, wurde für die Schalen ein normierter Reinigungsgang vorgenommen, d.h. mit annähernd gleichem Anpreßdruck und der gleichen Anzahl von Reinigungsgängen wurde der Schaber gleichmäßig durch die gesamte Schale geführt.

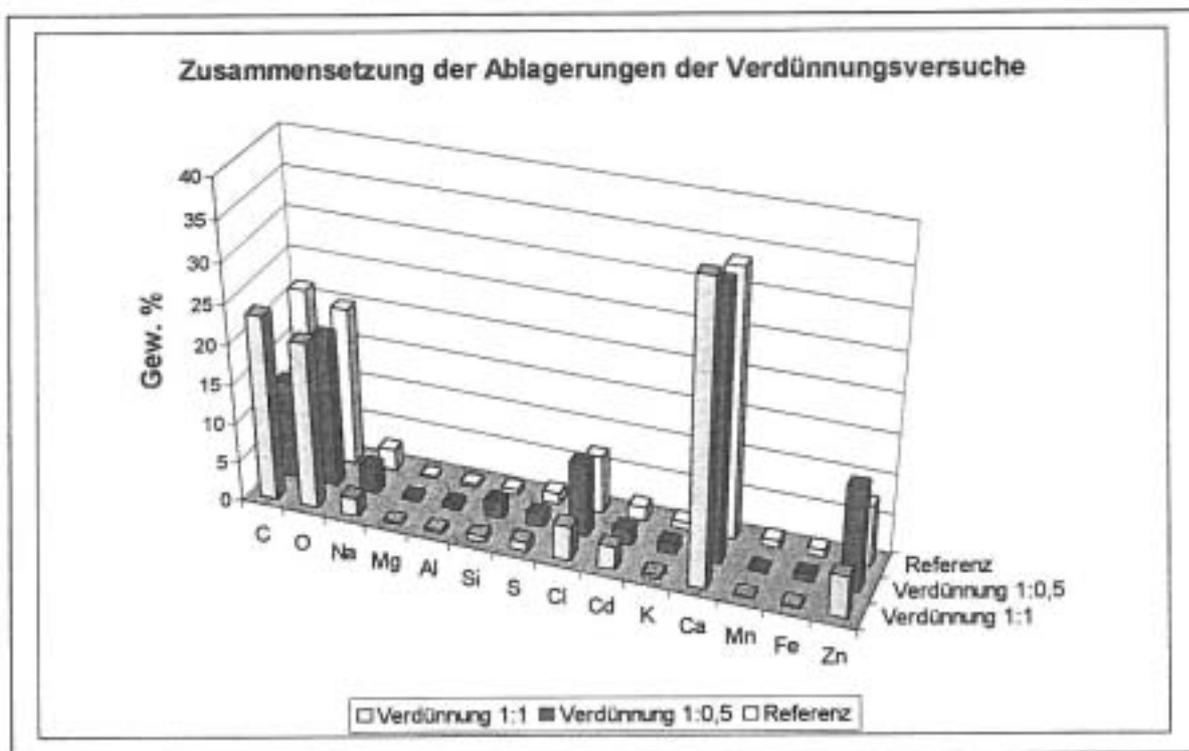


**Abbildung 40: Inkrustationsreste in den Schalen des Versuchsstandes nach den Verdünnungsversuchen**

0% Referenz  
 50% Verdünnung 1:0,5  
 100% Verdünnung 1:1

#### 4.2.3 Zusammensetzung der Ablagerungen

Das Zusammensetzungsprofil der Inkrustationen, die im Rahmen der Verdünnungsversuche entstanden, zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen Verdünnung 1:1, Verdünnung 1:0,5 und Referenz auf. Hauptbestandteile sind jeweils Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff. Weiterhin sind in nennenswerten Anteilen Zink, Cadmium, Chlor und Natrium feststellbar. Daneben enthalten die Inkrustationen nur geringere Mengen Schwefel, d.h. daß es sich bei den vorliegenden Inkrustationen um carbonatische Substanzen handeln muß. Der Blick auf die Tabelle der Löslichkeitsprodukte verschiedener Salze entsprechender Zusammensetzung verdeutlicht, welche Substanzen die Ablagerungen vermutlich enthalten werden.



**Abbildung 41: Zusammensetzung der Ablagerungen der Verdünnungsversuche**

Substanz	Löslichkeits- produkt	Substanz	Löslichkeits- produkt	Substanz	Löslichkeits- produkt
CaCO <sub>3</sub>	$4,7 \times 10^{-9}$	ZnCO <sub>3</sub>	$6,3 \times 10^{-11}$	CdCO <sub>3</sub>	$2,5 \times 10^{-14}$
CaSO <sub>4</sub>	$2,4 \times 10^{-5}$	ZnS	$1,1 \times 10^{-24}$	Cd(OH) <sub>2</sub>	$2,3 \times 10^{-14}$
MgCO <sub>3</sub>	$2,6 \times 10^{-5}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$1,8 \times 10^{-17}$	CdS	$1,0 \times 10^{-26}$

**Tabelle 7: Löslichkeitsprodukte verschiedener Salze [10]**

Hauptbestandteil der Inkrustationen ist Calciumcarbonat. Ein Gehalt von beispielsweise 35 Gew.% Ca korrespondiert mit dem 2,5-fachen Gewicht (das entspricht 87,5 Gew.%) an Ca-Carbonat. In der Inkrustation sind weitere Salze enthalten, deren Verteilung durch unterschiedliche Faktoren bestimmt wird. Die carbonatischen Ablagerungen in der Referenzlinie der Verdünnungsversuche zeigen, daß im Kassettenbereich der betrachteten Deponie nicht nur sulfatische Ablagerungen möglich sind, wie dies im Rahmen der Versuche zur Einstellung des pH-Wertes (siehe Kapitel 4.3) der Fall ist.

### 4.3 Vermeidungsmaßnahme pH-Werte Einstellung

Die Bildung von Inkrustationen ist abhängig vom pH-Wert, der die Existenzbereiche von Carbonaten und Sulfaten wesentlich bestimmt. Diese Existenzbereiche bzw. Abhängigkeiten sind im Rahmen der Vorversuche untersucht worden.

Im Rahmen der Feldversuche zur pH-Wert Einstellung wurde der gleiche Versuchsaufbau und -ablauf gewählt, wie er bereits für die Vermeidungsmaßnahme der Sickerwasserverdünnung beschrieben ist.

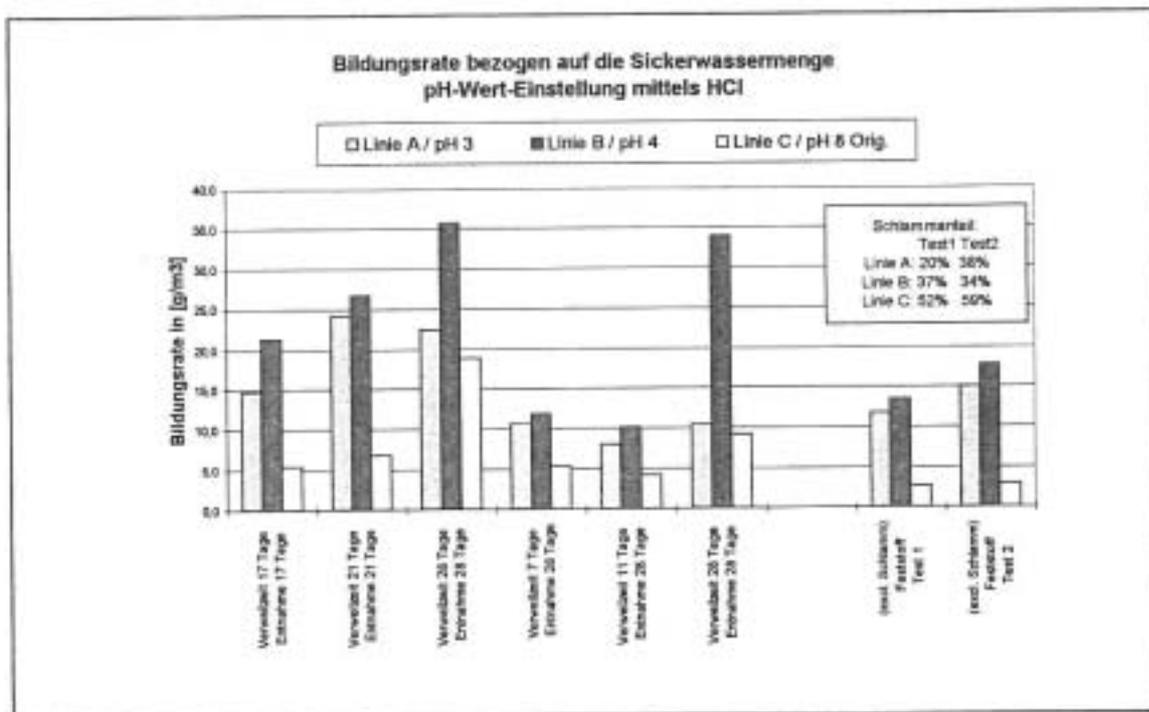
Es wurden Feldversuche mit dem Sickerwasser aus dem Sammelbehälter des Kassettenbereiches durchgeführt, in deren Verlauf der pH-Wert des Originalsickerwassers von ca. 8 auf pH-Werte unter 2 schrittweise abgesenkt wurde. Zur pH-Wert Einstellung wurde 5%ige Salzsäure eingesetzt, die über eine Schlauchpumpe den entsprechenden Sickerwasserlaufstrecken zudosiert wurde. Es wurden die in den folgenden Diagrammen dargestellten Inkrustationsraten ermittelt.

#### 4.3.1 Inkrustationsraten

In der Abbildung 42 sind Inkrustationsbildungsraten dargestellt, die nach unterschiedlichen Verweilzeiten im dreizügigen (Linien A, B, C) Versuchsstand gemessen wurden. Die gelb eingefärbten Balken geben die Inkrustationsraten der Referenzstrecke wider, die mit Originalsickerwasser beschickt wurde. Violett und blau dargestellt sind die Inkrustationsraten der beeinflussten Linien, deren pH-Wert mittels 5%iger HCl auf 3 bzw. 4 eingestellt wurde. Für den besseren Vergleich sind die Bildungsraten der Linien A, B, C jeweils gruppiert dargestellt.

Insgesamt erscheint die Ausprägung der Inkrustationsraten sehr uneinheitlich. Verfolgt man die Bildungsraten der einzelnen Linien, so unterliegen diese großen Schwankungen, was auf Unbeständigkeiten in der Sickerwasserzusammensetzung zurückzuführen ist und ein Charakteristikum der Feldversuche darstellt.

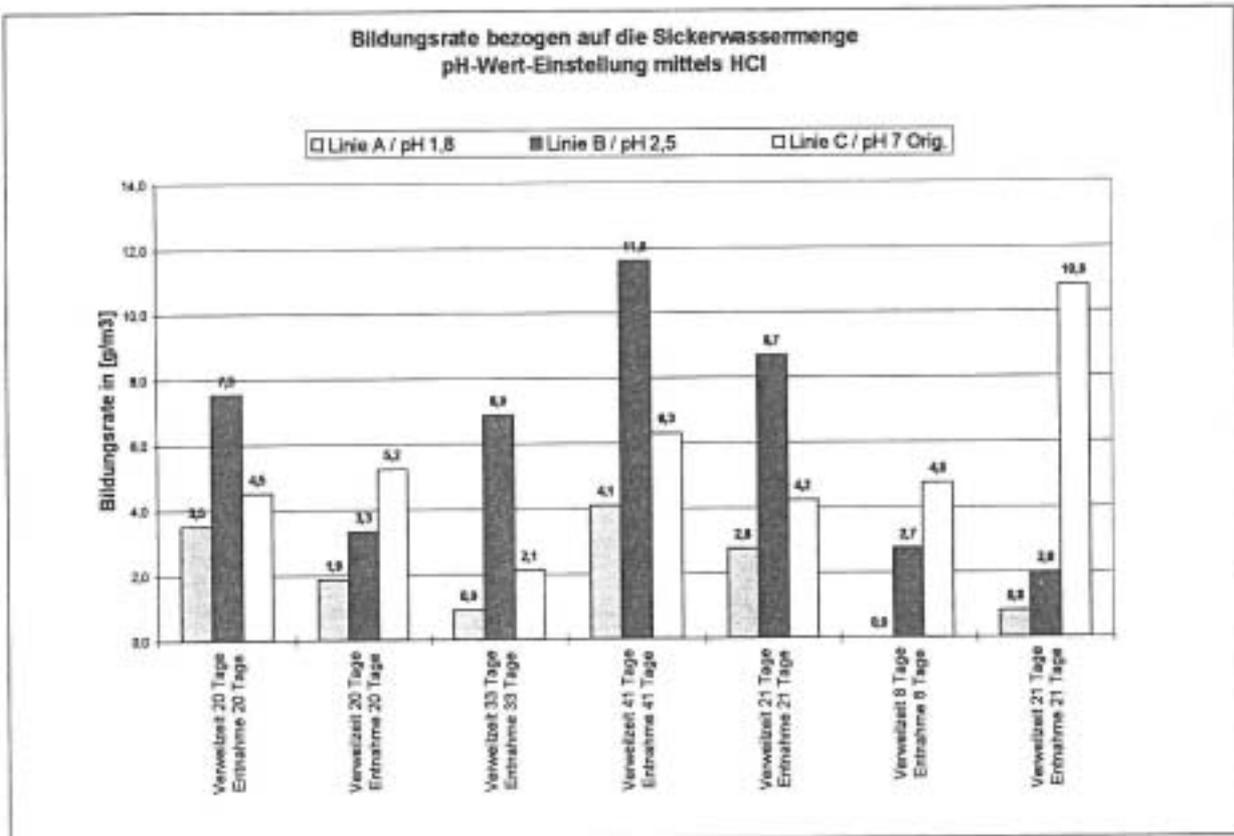
Die Versuche haben ein überraschendes Ergebnis: Eine geringe Herabsetzung des pH-Wertes bringt keine Verbesserung, sondern führt im Gegenteil zu einer verstärkten Bildung von Ablagerungen.



**Abbildung 42: Bildungsraten der Versuche mit pH-Wert Absenkung**

Die gefundenen Inkrustationen setzen sich zusammen aus festen Ablagerungen und lose aufliegenden Sedimenten. Während der Probennahme wurde versucht, die Sedimente abzuspülen und getrennt zu erfassen. Dies war nur schwer möglich, da keine definierten Bedingungen hinsichtlich eines Spülvorganges einstellbar waren. Die Mengenverhältnisse von probeweise durchgeführten Spülungen sind ebenfalls in Abbildung 42, rechts im Diagramm, dargestellt. Es sind die Inkrustationsraten excl. der schlammigen Anteile aufgetragen. Die ermittelten Schlammanteile sind über den entsprechenden Balken ebenfalls angegeben. Auf die Abspülung der Sedimente im weiteren Verlauf wurde verzichtet.

In Analogie zu den vorhergehenden Versuchen zur pH-Wert Einstellung wurden weitere Experimente durchgeführt mit einem pH-Wert, der bis auf 1,8 herabgesetzt wurde. Hinsichtlich der Bildungsraten kann tendenziell eine Abnahme bei sehr niedrigen pH-Werten festgestellt werden. Wie in der Abbildung 43 erkennbar wird, sind die Bildungsraten beim pH-Wert von 1,8 geringer als diejenigen der Referenzstrecke.



**Abbildung 43: Inkrustationsraten der Feldversuche mit pH-Wert Absenkung**

Die Abnahmen der Inkrustationen bei Erniedrigung des pH-Wertes verdeutlicht noch einmal die Zusammenfassung der mittleren Inkrustationsraten in der folgenden Tabelle.

pH-Wert	Inkrustationsrate	Inkrustationsrate Referenz (pH ca. 8)
1,8	1,99 g/m <sup>3</sup>	4,46 g/m <sup>3</sup>
2,5	6,11 g/m <sup>3</sup>	
3	6,46 g/m <sup>3</sup>	
4 - 5	9,97 g/m <sup>3</sup>	

**Tabelle 8: mittlere Inkrustationsraten der Feldversuche mit pH-Wert Absenkung**

In Tabelle 9 ist die Zusammensetzung des originalen Sickerwassers neben der Sickerwasserzusammensetzung nach der pH-Wert Absenkung aufgeführt. Eine pH-Wert Absenkung geht im dargestellten Fall im wesentlichen einher mit einer Abreicherung

des Sickerwassers an Calcium und Sulfat, während die Zinkkonzentration eine gegenläufige Richtung aufweist. Die Zinkkonzentration im pH-eingestellten Sickerwasser liegt erheblich über dem Zinkgehalt des Originalsickerwassers, d.h. es muß das Zink der Feststoffe durch die pH-Wert Absenkung in Lösung gebracht worden sein. Der Chloridgehalt wird durch die Zugabe von HCl nicht meßbar beeinflusst. Er liegt bei ca. 20.000 mg/l.

Die Zusammensetzung der Ablagerungen korrespondiert mit der Abreicherung der Komponenten Calcium und Sulfat im Sickerwasser. Erstaunlich ist allerdings die erheblich höhere Menge an Ablagerungen, die sich nach der Säurezugabe bildeten.

Mit geringer werdendem pH-Wert ist eine Abnahme der Sulfatkonzentration bei gleichzeitiger Zunahme der Hydrogensulfatmenge zu erwarten. In diesem Zusammenhang kann davon ausgegangen werden, daß kein Calciumsulfat bzw. mit geringerem pH-Wert eine geringere Calciumsulfatmenge ausfällt.

Bei isolierter Betrachtung der pH-beeinflußten Versuche ohne Berücksichtigung der Referenzversuche ist die Verringerung der Inkrustationsraten bei immer weiter absinkendem pH-Wert ein durchaus erwartetes und plausibles Ergebnis, da durch die pH-Wert Absenkung und der damit verbundenen Dissoziation des Sulfates der Gipsausfällung die Grundlage entzogen wird. Unklar ist hier die bei mittleren pH-Werten geringere Inkrustationsrate der Referenzversuche.

Parameter	Linie A (pH 3)	Linie B (pH 4)	Linie C (pH 8)
Abfiltrierbare Stoffe [mg/l] DIN 38409 H2	7	36	240
Calcium [mg/l] DIN 38406 E 22	3300	3500	4300
Sulfat [mg/l] DIN 38405 D 19	1700	1700	1800
Leitfähigkeit [ $\mu$ S/cm] DIN 38404 C 8	42000	47000	52000
Zink [mg/l] DIN 38406 E 22	69	57	37

**Tabelle 9: Zusammensetzung des Sickerwassers nach der Zugabe von 5%iger Salzsäure**

Ein Einfluß auf die Inkrustationsbildung ist durch die im Sickerwasser enthaltenen Schwebstoffe anzunehmen. Die Wasserproben der pH-beeinflußten Linien waren im Vergleich zum Originalsickerwasser relativ klar. Sie enthielten einen geringeren Anteil abfiltrierbarer Stoffe und wiesen eine hellere gelblichgrüne Färbung auf während das Originalsickerwasser ein trübes und ocker- bis braunfarbenes Aussehen aufweist.

Eine Analyse der im Originalsickerwasser enthaltenen Schwebstoffe ergab die folgende elementare Zusammensetzung:

O:	14,6 Gew. %	Al	0,9 Gew. %	Cl	4,3 Gew. %
S:	10,3 Gew. %	Si	2,4 Gew. %	K	0,4 Gew. %
Ca:	15,7 Gew. %	Zn	43,8 Gew. %	Fe	7,5 Gew. %

Auffällig ist der hohe Anteil von Zink. Zinkanteile von bis zu 10 % weisen ebenfalls die Analysen der Inkrustationen der Referenzstrecke (Linie C) nach, während die Inkrustationen der Linien A und B kein Zink enthalten.

Aufgrund des guten Löslichkeitsverhaltens von Zinksulfat ( $\text{ZnSO}_4$ ) ist dieser Bestandteil im Feststoffanteil des Originalsickerwassers eher unwahrscheinlich. Hingegen ist die Existenz von Zinkhydroxid  $\text{Zn(OH)}_2$  aufgrund des niedrigen Löslichkeitsproduktes eher anzunehmen.

Substanz	Löslichkeitsprodukt	Löslichkeit
$\text{ZnSO}_4$		53,8 g / 100 g $\text{H}_2\text{O}$
$\text{ZnCO}_3$	$6 \times 10^{-11}$	
$\text{Zn(OH)}_2$	$1,5 \times 10^{-9}$	
$\text{ZnS}$	$1,1 \times 10^{-24}$	

**Tabelle 10: Löslichkeiten und Löslichkeitsprodukte ausgewählter Substanzen [13]**

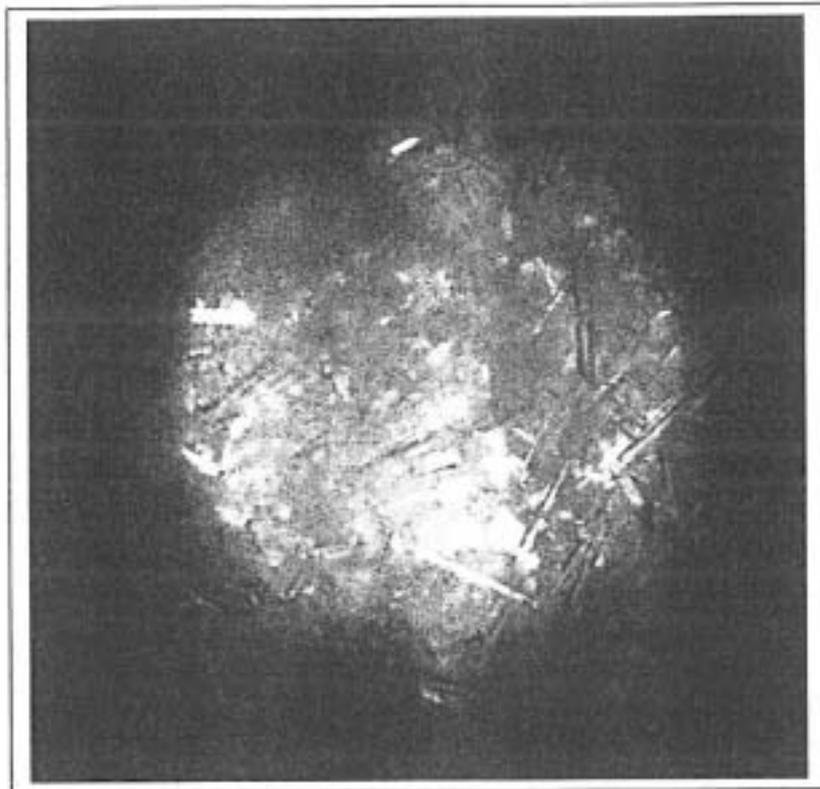
Eine weitere Betrachtung verschiedener Löslichkeitsprodukte (siehe Tabelle 10) führt zu dem Ergebnis, daß das Zink auch sulfidisch gebunden vorliegen kann. Diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß die äußerst geringe Löslichkeit von

Metallsulfiden im Bereich der Analytik genutzt wird, um selektiv Metalle aus Lösungen zu entfernen. Beispielsweise entstehen bei der Einleitung von Schwefelwasserstoff in metallionenhaltige Lösungen, je nach pH-Wert der Lösung, Niederschläge von Metallsulfiden. In einer Säure sind aber nur Sulfide mit sehr kleinem Löslichkeitsprodukt ausfällbar (z. B. Quecksilbersulfid  $\text{HgS}$ ,  $L=4 \times 10^{-53}$ ). Wohingegen Sulfide mit, in diesem Zusammenhang, relativ hohem Löslichkeitsprodukt (z. B. Zinksulfid,  $L=1,1 \times 10^{-24}$ ) erst im basischen Bereich Niederschläge bilden [12].

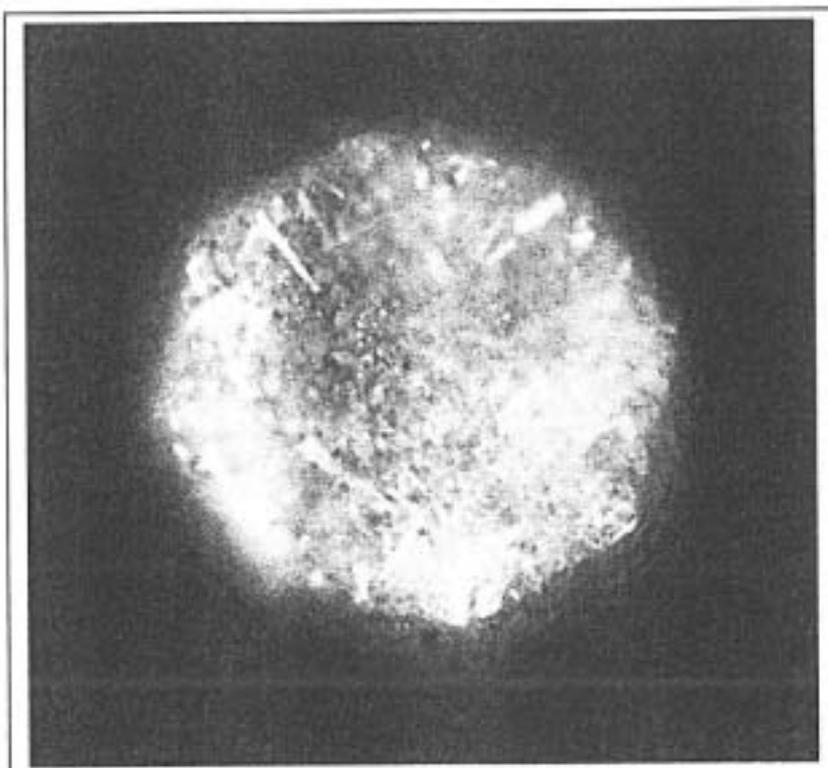
Die im Sickerwasser enthaltenen Schwebstoffe können zu einer Beeinflussung des Kristallwachstums führen. Dies ist sehr gut in den lichtmikroskopischen Aufnahmen zu erkennen. Die Betrachtung von Inkrustationen durch das Lichtmikroskop zeigt deren Aufbau (Abbildung 44, Abbildung 45, Abbildung 46). Gut erkennbar sind die nadelförmigen Kristalle des Calciumsulfates auf der Referenzseite (Abbildung 45) wie auf der pH-reduzierten Seite (Abbildung 44). Weiterhin ist sehr gut erkennbar, daß die Kristalle der Referenzstrecke verhüllt bzw. belegt sind. Die freie Kristalloberfläche wird somit herabgesetzt und das Kristallwachstum enorm behindert.

Durch die Einlagerung der Sulfatkristalle wird weiterhin der Stofftransport behindert. Damit das Kristall wachsen kann, müssen Calcium- und Sulfationen an die Oberfläche diffundieren. Die Diffusion erfährt durch die Einhüllung der Kristalle einen starken Widerstand. Ein Kristall kann unter diesem Bedingungen nur mit verringerter Geschwindigkeit wachsen.

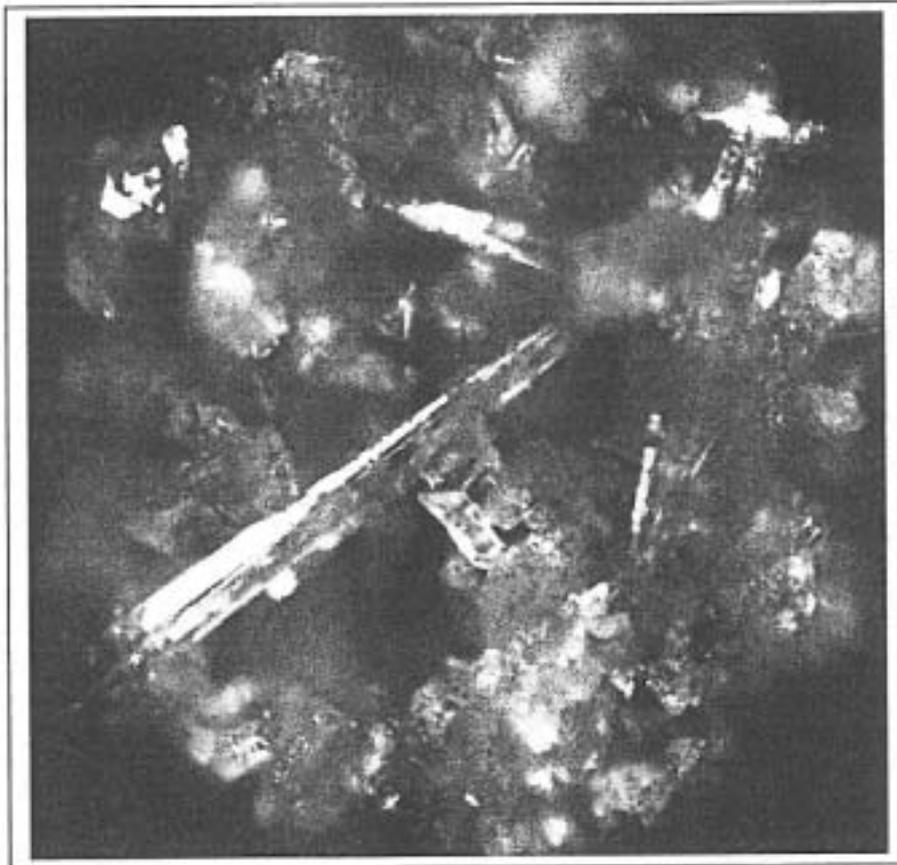
Im Gegensatz dazu können sich die Kristalle ohne Diffusionshemmnisse schneller entfalten. Durch eine Absenkung des pH-Wertes im Sickerwasser werden die Kristalle gereinigt und bieten eine bessere Grundlage für das Wachstum neuer Calciumsulfatablagerungen als dies im Referenzversuch der Fall ist.



**Abbildung 44: Ablagerungen aus den Versuchen mit pH-Wert-Absenkung unter dem Lichtmikroskop in 100-facher Vergrößerung**



**Abbildung 45: Ablagerungen der Referenzversuche unter dem Lichtmikroskop in 100-facher Vergrößerung**



**Abbildung 46: Ablagerung der Referenzversuche unter dem Lichtmikroskop in 500-facher Vergrößerung**

#### 4.3.2 Zusammensetzung der Ablagerungen

Die Abbildung 47 zeigt die Zusammensetzung der gebildeten Ablagerungen, wobei unterschieden wurde zwischen festen Ablagerungen und dem mit einer Spritzflasche abspülbaren Schlamm, der sich als oberstes Sediment in den Laufstrecken absetzte (siehe oben).

Sediment und festere Ablagerung der einzelnen Linien sind von der Zusammensetzung her identisch. Der einzige Unterschied zwischen Schlamm und Feststoff liegt darin, daß geringe Mengen von Silicium und Aluminium gefunden wurden. Ansonsten zeigt das Diagramm gleiche Zusammensetzungsprofile von Schlamm und Feststoff.



**Abbildung 47: Elementaranalyse der gebildeten Feststoffe**

Hauptbestandteile der Inkrustationen sind im dargestellten Fall Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel. In den Ablagerungen der Referenzstrecken ist ebenfalls Zink in größeren Mengen nachweisbar. Zink konnte in den Ablagerungen, die aus dem Sickerwasser mit abgesenktem pH-Wert entstanden, nicht gefunden werden.

Substanz	Löslichkeitsprodukt	Substanz	Löslichkeitsprodukt	Substanz	Löslichkeitsprodukt
CaCO <sub>3</sub>	4,7x10 <sup>-9</sup>	ZnCO <sub>3</sub>	6,3x10 <sup>-11</sup>	CdCO <sub>3</sub>	2,5x10 <sup>-14</sup>
CaSO <sub>4</sub>	2,4x10 <sup>-5</sup>	ZnS	1,1x10 <sup>-24</sup>	Cd(OH) <sub>2</sub>	2,3x10 <sup>-14</sup>
MgCO <sub>3</sub>	2,6x10 <sup>-5</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub>	1,8x10 <sup>-17</sup>	CdS	1,0x10 <sup>-28</sup>

**Tabelle 11: Löslichkeitsprodukte verschiedener Salze [10]**

Das Zusammensetzungsprofil läßt zusammen mit den Löslichkeitsprodukten der Salze in Tabelle 11 nur den Schluß zu, daß es sich beim Hauptbestandteil der Ablagerungen um Calciumsulfat handelt.

### 4.3.3 Konsistenz der Ablagerungen

Hinsichtlich der Menge von Ablagerungen konnte nur bei sehr geringen pH-Werten ein Erfolg erzielt werden. Im Rahmen der Reinigung zur Probenentnahme konnte weiterhin beobachtet werden, daß die Festigkeit der Inkrustationen der pH-Wert beeinflussten Linien A und B geringer war.

In Zeitabständen wurden Schalen aus dem Versuchsstand entfernt, um die bis dahin entstandenen Ablagerungen vermessen zu können. Die entnommenen Schalen wurden ebenso behandelt wie dies bei den Verdünnungsversuchen beschrieben ist.

In der folgenden Tabelle 12 sind die Beobachtungen in Form einer qualitativen Beschreibung zusammengefaßt.

	PH-Wert Absenkung	Referenz
Farbe	weiß / grau	Ocker / hellbraun
Festigkeit Bzw. Haftung, Konsistenz	leichtes Entfernen aus den Schalen möglich, keine/kaum Wandhaftung	Feste Haftung an der Schalenwand insbesondere im Bereich des Fallrohres, Entfernung mit Kunststoffschaber relativ leicht durchzuführen
Ort der Ablagerung	maximale Menge im Dosierbereich und in "Staubereichen", einzelne ablagerungsfreie Zonen	Kontinuierliche Ablagerungen über die gesamte Laufstrecke von 8m

**Tabelle 12: Qualitative Beschreibung der Ablagerungen**

#### 4.4 Vermeidungsmaßnahme Sodafällung

Zur Vermeidung der Inkrustationsbildung aus einer übersättigten Lösung wurde versucht, bestimmte Komponenten aus dem System zu entfernen. Im Rahmen der Feldversuche wurde mittels Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), das dem Sickerwasser des Kassettenbereiches zudosiert wurde, die spontane Ausfällung von Calciumcarbonat induziert, um so dem System Calcium-Ionen zu entziehen. Die Fällungsreaktion findet innerhalb der Lösung statt, so daß erwartet werden konnte, daß das Fällungsprodukt durch die Strömung aus dem Drainagesystem ausgetragen wird.

Für die Feldversuche wurde eine Sodalösung mit einem Mischungsverhältnis von Soda zu Wasser von 1 zu 12,5 angesetzt. Diese Lösung wurde mittels Dosierpumpe dem Versuchsstand zugegeben. Ziel war die Ermittlung der Inkrustationsraten bei der Zudosierung von Soda und insbesondere das Ablagerungsverhalten. Hier sollen Aussagen getroffen werden, inwieweit die Zugabe von Soda zu einer Verringerung der Inkrustationsneigung führt.

Zur vollständigen Entfernung der Ca-Ionen aus dem Sickerwasser, die in einem Konzentrationsbereich zwischen 3000 mg/l und 6000 mg/l festgestellt wurden, muß die entsprechende Menge Soda zudosiert werden. Zur stöchiometrischen Umsetzung von 3000 mg/l Ca-Ionen im Sickerwasser muß eine Menge von 7,95 g Soda je Liter Sickerwasser zugegeben werden. Um das Inkrustationsverhalten zu untersuchen, wurden Sodakonzentrationen von 0,5 g/l und 1,5 g/l eingestellt.

##### 4.4.1 Inkrustationsraten

Die im Feldversuch ermittelten Inkrustationsraten sind in Abbildung 48 und Abbildung 49 jeweils im Vergleich mit den Referenzversuchen dargestellt. Aufgetragen sind die Inkrustationsraten abhängig vom Durchlauf durch die Strecke.

Die Umsetzungsrate des Carbonates ist an der Stelle der Zudosierung am höchsten und nimmt im weiteren Verlauf langsam ab. In Strömungsrichtung gehen die Inkrustationsraten daher zurück, wobei der Rückgang beim Versuch mit einer mittleren Sodakonzentration von 0,5 g/l sehr viel stärker ausgeprägt ist als bei der höheren Dosierung mit einer mittleren Konzentration von 1,5 g/l. D.h. die anfängliche hohe

Umsetzungsrate im Verlauf der ersten 2 m hält bei der höheren Dosierung entsprechend länger an.

Die Rückstände in den Versuchslinien mit Sodadosierung liegen erheblich über denjenigen der Referenzstrecke. Im Vergleich gesehen sind die Inkrustationsraten der Referenzstrecke kaum erkennbar. Sie weisen weit weniger als 10% der Inkrustationsraten in den sodadotierten Versuchslinien auf.

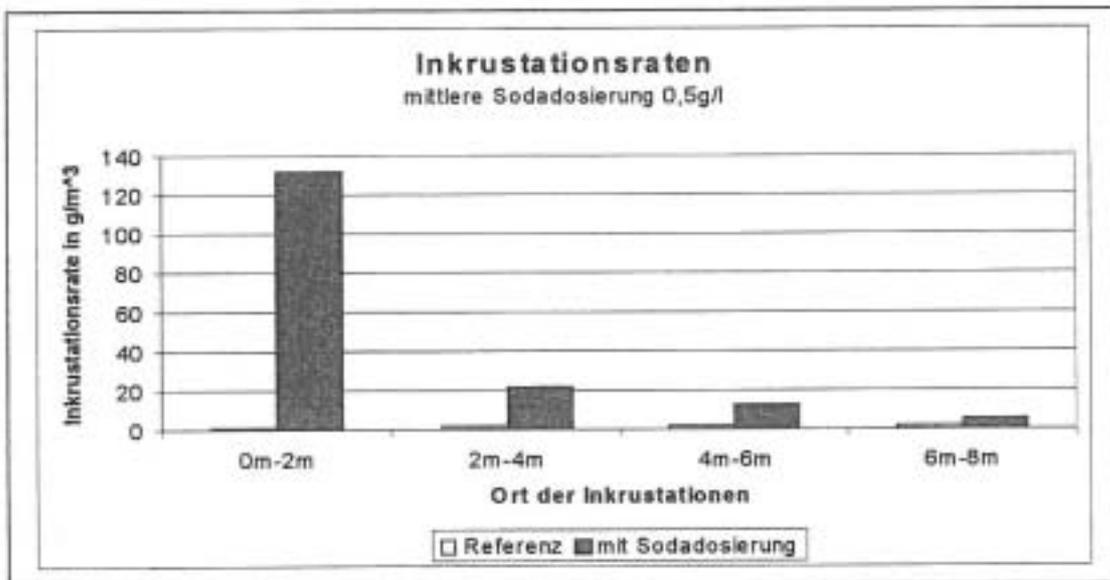


Abbildung 48: Inkrustationsraten bei einer mittleren Sodakonzentration im Sickerwasser von 0,5 g/l

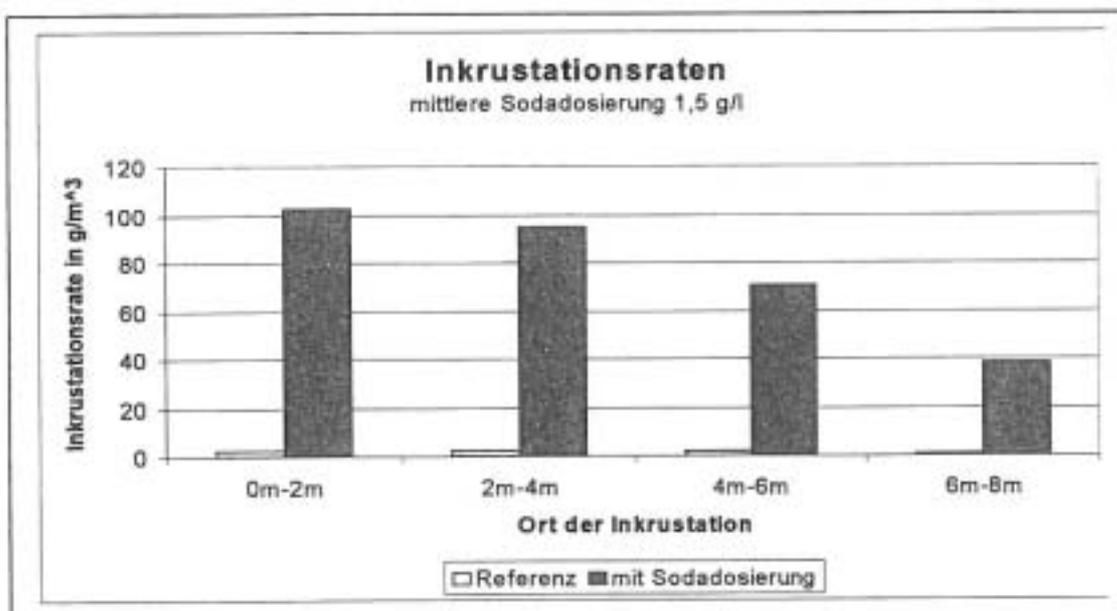
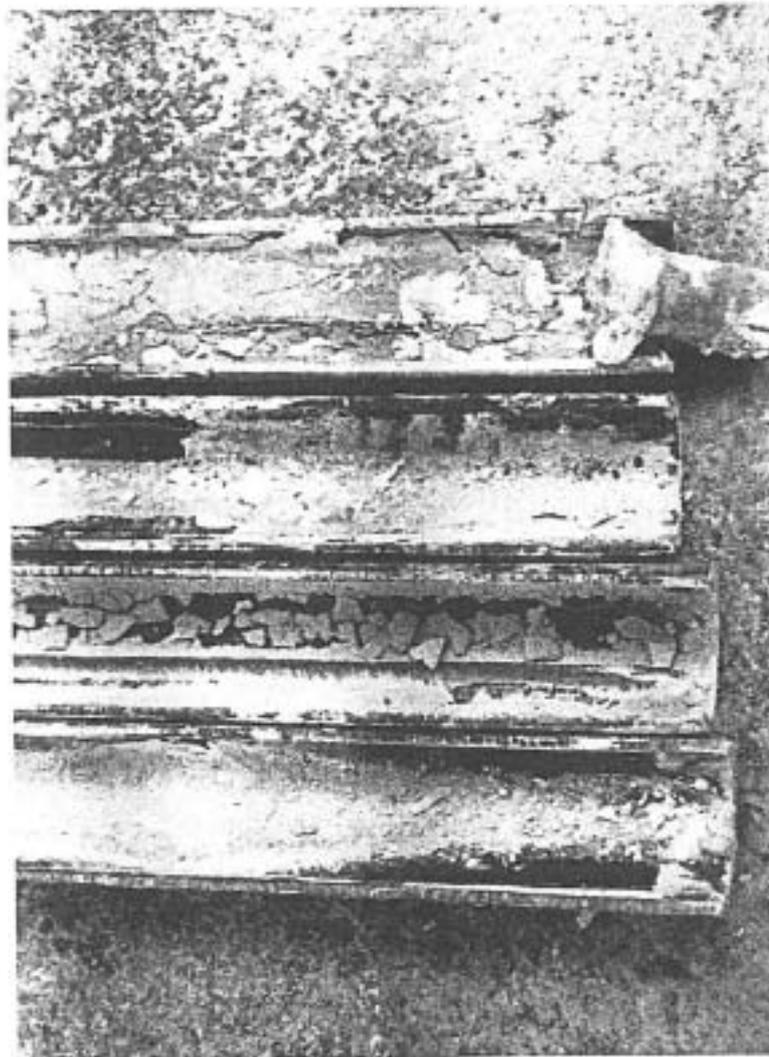


Abbildung 49: Inkrustationsrate bei einer mittleren Sodakonzentration im Sickerwasser von 1,5 g/l

#### 4.4.2 Konsistenz der Ablagerungen

Hinsichtlich der Menge von Ablagerungen konnte mit einer bewußt herbeigeführten Fällungsreaktion keine Verbesserung erzielt werden. Hinsichtlich der Festigkeit konnten ebenfalls keine Verbesserungen erzielt werden. Die aufgrund der Sodado- sierung entstandenen Ausfällungen wiesen zwar poröse aber sehr feste Strukturen auf. So waren die Fallrohre der übereinanderliegenden Teilstrecken regelmäßig durch Verkrustungen verschlossen. Dies verursachte einen erheblichen Betreuungsaufwand, mit dem aber dennoch Betriebsstörungen aufgrund der starken Inkrustationen nicht immer zu vermeiden waren.



**Abbildung 50: Inkrustationen der sodadotierten Linie (oben) im Vergleich mit der Referenzlinie (untere Schalen)**

Einen Eindruck über das Ausmaß der gebildeten Inkrustationen vermittelt das Foto in Abbildung 50. Während nur geringe Inkrustationen in den Schalen der Referenzstrecke erkennbar sind, ist die Schale aus der Versuchslinie mit Sodadosierung bereits vollständig mit Kalkablagerungen gefüllt. Insbesondere bildeten sich Verstopfungen in den Fallrohren, die nur schwer entfernt werden konnten (Foto oben rechts).

	Mit Sodadosierung	Referenz
Farbe	weiß / teilweise hellbraun	ocker / hellbraun
Festigkeit Bzw. Haftung, Konsistenz	Schwer zu entfernende Verkrustungen	feste Haftung an der Schalenwand insbesonde- re im Bereich des Fallroh- res
Ort der Ablagerung	maximale Menge im Dosierbereich, leichter Rückgang im Strömungs- verlauf	kontinuierliche Ablagerun- gen über die gesamte Laufstrecke von 8m

**Tabelle 13: Qualitative Beschreibung der Ablagerungen der Fällungsversuche**

## 5 Literatur

- [1] Burkhardt, G.; Ebenberger, W.; Egloffstein, T.; Schneider, P.: Schäden an Entwässerungssystemen von Deponien sowie Möglichkeiten zu deren Behebung. Müll und Abfall, 10, 1994, S. 655-668
- [2] Ramke, H.-G.: Entwurfsprinzipien und hydraulische Berechnung von Deponie-basisentwässerungssystemen, 7. Aachener Kolloquium Abfallwirtschaft-Siedlungsabfalldeponien, Dezember 1994
- [3] Leonhard A. Hütter: Wasser und Wasseruntersuchung, 5., erweiterte und aktualisierte Auflage, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, Verlag Sauerländer, Aarau, Frankfurt am Main, Salzburg, 1992
- [4] Dipl.-Ing. Arnd Hemmers, Dipl.-Ing. Annette Gründig, Dr. Christoph Pasel, Prof. Dr. rer. nat. Jan-Dirk Herbell: Untersuchung von Inkrustationen in Drainageleitungen von Sonderabfalldeponien, Müll und Abfall 10.97
- [5] Gunzler und Bölk: IR- Spektroskopie - Eine Einführung, 2. Auflage, VCH Taschen-text 1990
- [6] K. Rauscher, J. Voigt, I. Wike und K. Th. Wilke: Chemische Tabellen und Re-chentafeln für die analytische Praxis, 5. Auflage S. 162, 185, Verlag Harri Deutsch Frankfurt am Main und Zürich 1972
- [7] Richard A. Nyquist and Ronald O. Kagel: Infrared spectra of inorganic com-pounds, Academic press, New York and London 1971
- [8] Joseph F. Zemaitis, Diane M. Clark, Marschall Rafaf, Noel C. Scrivner Hand-book of Aqueous Electrolyte Thermodynamics, American Institute of Chemical Engineers, New York 1986
- [9] Priv. Doz. Dr.-Ing. M. Luckas, Vorlesungsmanuskript Thermodynamik der Elektrolytlösung

- [10] Hollemann, Arnold F.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie / Hollemann-Wiberg; 101., verbesserte und stark erweiterte Auflage - Berlin; New York: de Gruyter, 1995
- [11] Hollemann-Wiberg Auflage 101, Seite 1143
- [12] Siehe Hollemann Wiberg Auflage 71 bis 80, Seiten 289 und 290
- [13] Küster, Friedrich W.: Rechentafeln für die chemische Analytik - 103., bearb. Auflage - Berlin; New York: de Gruyter, 1985.
- [14] Luckas, Michael; Lucas, Klaus; Roth, Hans: Computation of Phase and Chemical Equilibria in Flue-Gas / Water Systems; AIChE Journal, Vol. 40, Nr. 11, 1994