

Einfluss von Auftausalzen auf die Remobilisierung von auf Filtermaterialien zur Behandlung von Verkehrsflächenabflüssen zurückgehaltenen Schwermetallen

Maximilian Huber¹⁾, Harald Hilbig²⁾, Jörg E. Drewes¹⁾, Brigitte Helmreich¹⁾

¹⁾ Lehrstuhl und Versuchsanstalt für Siedlungswasserwirtschaft,
Technische Universität München, Garching b. München

²⁾ cbm - Centrum Baustoffe und Materialprüfung,
Technische Universität München, München-Pasing

Kurzfassung

Ziel des Forschungsvorhabens „Schadstoffremobilisierung durch Auftausalze“, welches von der Bayerischen Forschungsförderung und der Firma FRÄNKISCHE ROHRWERKE gefördert wird, ist die grundlegende wissenschaftliche Beschreibung und Erklärung des Remobilisierungsverhaltens von verschiedenen, gleichzeitig auf Filtermaterialien zurückgehaltenen Schwermetallen bei der dezentralen Behandlung von Verkehrsflächenabflüssen unter Verwendung unterschiedlicher Auftausalze. Derzeit werden sechs Filtermaterialien (Aktivkohle, Aluminiumoxid, Braunkohlekoks, Carbonatgestein und zwei Eisenhydroxide) mittels Schüttel- und Säulenversuchen auf die Auftausalzbeständigkeit untersucht. Bei den Säulenversuchen erfolgt zuerst eine Beladung der Materialien mit Zink, Kupfer, Nickel, Blei und Cadmium. Anschließend werden unterschiedliche Auftausalzversuche mit reinem Natriumchlorid (NaCl), mit definierten Mischungen aus NaCl und Calciumchlorid (CaCl₂) bzw. NaCl und Magnesiumchlorid (MgCl₂) durchgeführt, wobei den einzelnen Remobilisierungsversuchen jeweils ein neuer Beladungsversuch vorangeht, um differenzierte Aussagen zum Remobilisierungsrisiko treffen zu können. Weitergehende Analysen, wie Korngrößenverteilung, Porenvolumen, Porengrößenverteilung, Schwermetallgehalte, spezifische Oberfläche sowie Beschaffenheit der Oberfläche, dienen dazu, unterschiedliche Wirkmechanismen zu identifizieren und das Verhalten der Filtermaterialien bei Auftausalzeinwirkung unter realen Bedingungen zu dokumentieren.

1 Einleitung

Niederschläge, die von Verkehrsflächen abfließen, sind oftmals mit einer Vielzahl von Stoffen (z. B. Schwermetalle, Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe und Auftausalze) verunreinigt und bedürfen vor Einleitung in ein Gewässer einer Behandlung. In den letzten Jahren wurden zahlreiche dezentrale Behandlungsanlagen als Alternativen zu zentralen Anlagen wie Regenklärbecken bzw. Retentionsbodenfilter für Verkehrsflächenabflüsse entwickelt. Diese dezentralen Anlagen für die anschließende Versickerung können für den deutschen Markt durch das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) geprüft und zugelassen werden [DIBt, 2015]. Jedoch ist bei diesem Prüfverfahren derzeit keine detaillierte Methodik zur Ermittlung des Einflusses von Auftausalzen auf die Remobilisierung von auf Filtermaterialien zur Behandlung von Verkehrsflächenabflüssen zurückgehaltenen Schadstoffen vorhanden. Folglich gibt es derzeit keine dezentrale Behandlungsanlage für Verkehrsflächenabflüsse in Deutschland, bei der die Filterstabilität bezüglich aufkommensrelevanter Auftausalze, welche seit Jahren im differenzierten Winterdienst verwendet werden [LfU, 2013], nachgewiesen wurde. Nur bei Kenntnis einer möglichen Remobilisierung von bereits auf Filtermaterialien zurückgehaltenen Schwermetallen können Behandlungsanlagen entwickelt werden, die kein Risiko für den Eintrag in Grund- und Oberflächengewässer bergen.

2 Bisherige Untersuchungen

Grundlage der aktuellen Untersuchungen sind die Ergebnisse des Forschungsvorhabens „Schadstoff-Remobilisierung aus Behandlungssystemen für Verkehrsflächenabflüsse durch Streusalzeinwirkung“, finanziert durch die Oswald-Schulze-Stiftung, in dem an dem Thema Natriumchlorid(NaCl)-Beständigkeit zweier Filtermaterialien, Braunkohlekoks und Steinkohle, gegenüber Auftausalzen gearbeitet wurde [Hilliges et al., 2007]. Diese Filtermaterialien waren aus Vorversuchen zum Rückhalt von Schadstoffen aus Straßenabflüssen als optimal getestet worden und der Braunkohlekoks wurde anschließend in einer Pilotanlage erfolgreich verwendet [Hilliges et al., 2013].

In einem weiteren F+E-Projekt zur „Untersuchung von Anlagen zur Behandlung der Niederschlagswassers von Verkehrsflächen“, welches vom Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) beauftragt wurde, wurde ein Laborverfahren zur Standzeitermittlung entwickelt [Huber et al., 2014b]. Anhand dieser Untersuchungen im Labor wurde

festgestellt, dass bei Filtermaterialien, die mit den beiden Schwermetallen Kupfer und Zink beladen sind, beim Einsatz eines typischen Feuchtsalzes, einem Gemisch aus Calciumchlorid (CaCl_2) und NaCl , eine Rücklösung von Kupfer und Zink stattfinden kann [Huber et al., 2014a]. Außerdem kam es bei einigen der beladenen Filtermaterialien während der Feuchtsalzuntersuchung zur selektiven Remobilisierung von Zink. Bei einer Beschickung mit reinem NaCl als Auftausalz konnte bei den gleichen beladenen Filtermaterialien keine bzw. nur eine stark verminderte Remobilisierung nachgewiesen werden. Es wurde bei einigen Filtermaterialien auch festgestellt, dass die Feuchtsalzaufbringung zu einer Veränderung des pH-Wertes im Anlagenablauf führte. Eine systematische Untersuchung des Remobilisierungsrisikos konnte im Rahmen dieses Vorhabens jedoch nicht erfolgen.

3 Aktuelle Untersuchungen

Ziel des neuen Forschungsvorhabens „Schadstoffremobilisierung durch Auftausalze“ ist daher die grundlegende Beschreibung und Erklärung des Remobilisierungsverhaltens von verschiedenen, gleichzeitig auf Filtermaterialien zurückgehaltenen Schwermetallen bei der dezentralen Behandlung von Verkehrsflächenabflüssen unter Verwendung verschiedener Auftausalze, wobei zusätzlich zum vorhergehenden Projekt auch der Einfluss eines aus Magnesiumchlorid (MgCl_2) und NaCl bestehenden Feuchtsalzes untersucht wird.

3.1 Schüttelversuche

In einem vorangegangenen Screening wurden verschiedene Filtermaterialien auf den Schwermetallrückhalt (Zink, Kupfer und Nickel) mittels Schüttelversuchen über 24 h (maximale Kapazität) sowie über 5 min bis 120 min (Kinetik) untersucht, um sowohl geeignete Materialien zum Schwermetallrückhalt zu finden als auch unterschiedliche Wirkmechanismen bei der Untersuchung des Remobilisierungsrisikos zu berücksichtigen. Dabei wurden vier verschiedene Carbonate (Calcium- und Magnesiumcarbonate), zwei Eisenhydroxide, zwei Aktivkohlen, ein Aluminiumoxid, ein Anthrazit, ein Braunkohlekoks, ein vulkanisches Gestein, Xylit sowie ein Zeolith verwendet. Darauf aufbauend wurden Materialien mit guten Rückhalteleistungen (Carbonate, Eisenhydroxide, Aktivkohlen, Aluminiumoxid, Braunkohlekoks und Zeolith) anhand von Schüttelversuchen mit NaCl auf ihr Remobilisierungsrisiko untersucht [DIN EN

16070, 2014], sodass geeignete Filtermaterialien für die Säulenversuche zur Klärung des Einflusses von Auftausalzen ausgewählt werden konnten.

3.2 Säulenversuche

Im Technikum des Lehrstuhls für Siedlungswasserwirtschaft wurde eine Versuchsanlage im Labormaßstab aufgebaut (Abb. 1). Anhand dieser Anlage werden derzeit in Säulenversuchen sechs ausgewählte Filtermaterialien (Carbonatgestein, zwei Eisenhydroxide, Aktivkohle, Aluminiumoxid und Braunkohlekoks) mit den Schwermetallen Zink, Kupfer, Nickel, Blei und Cadmium mit definierten Konzentrationsverhältnissen aus Verkehrsflächenabflüssen beaufschlagt:

- Zink: 5.000 µg/L
- Kupfer, Nickel und Blei: je 2.500 µg/L
- Cadmium: 625 µg/L

Die Säulen haben einen Durchmesser von 20 mm und das Filterbett hat eine Höhe von 144 mm. Der Volumenstrom beträgt konstant ca. 6,5 mL/min.



Abb. 1: Versuchsaufbau – Versuche mit zwei verschiedenen Eisenhydroxiden – je acht Säulen

Im ersten Versuchsteil (zwei Filtersäulen als Doppelbestimmung) werden die Materialien bis zum Schwermetalldurchbruch (gleich dem Zeitpunkt, an dem die Ablaufkonzentration an Kupfer oder Zink als Leitparameter mindestens 50 % der Zulauf-

konzentration beträgt) beladen. Sollte in den nachfolgenden Salz-Untersuchungen eine Schwermetallremobilisierung auftreten, werden weitere Säulen mit demselben Filtermaterial befüllt und mit einer mittleren Belastung von ca. einer Jahresfracht beladen (wiederum zwei Filtersäulen als Doppelbestimmung). Alle Versuche werden in Doppelbestimmung durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit aufzuzeigen.

Nach der Beladung werden unterschiedliche Feuchtsalzversuche mit reinem NaCl (10 g/L), mit einer definierten Mischung aus NaCl und CaCl_2 (10 g/L bzw. 2,5 g/L) und mit einer definierten Mischung aus NaCl und MgCl_2 (10 g/L bzw. 2,5 g/L) mit einer Regenspende von 6,0 L/(s·ha) durchgeführt, wobei den einzelnen Remobilisierungsversuchen jeweils ein neuer Beladungsversuch vorangeht (siehe Abb. 2).

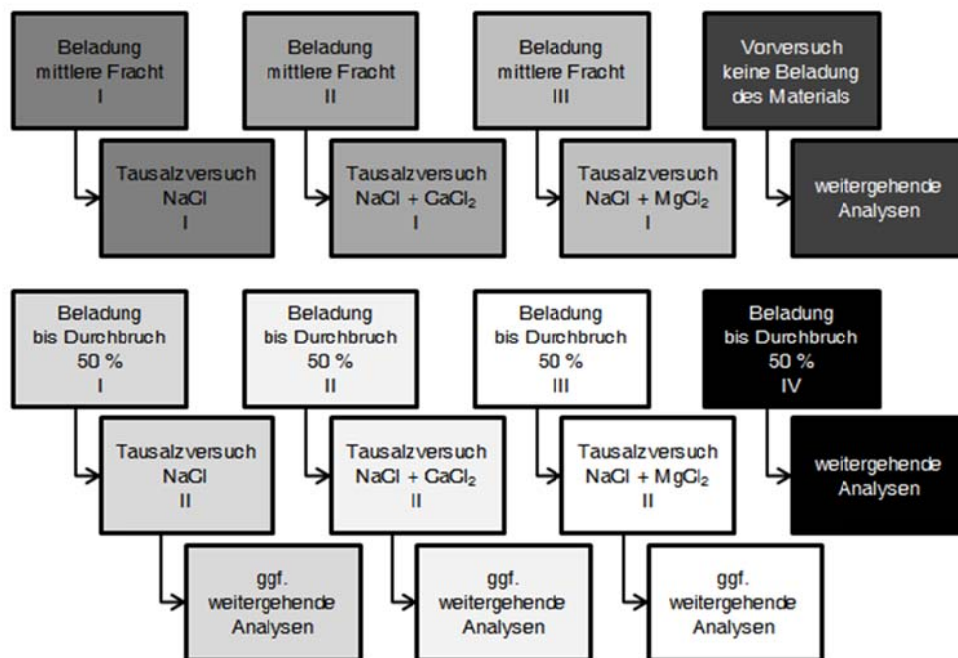


Abb. 2: Konzeption der Versuchsdurchführung – Darstellung der einzelnen Untersuchungsschritte

Somit werden pro Einfachbestimmung und pro Filtermaterial folgende in Abb. 2 dargestellten Säulenversuche durchgeführt:

- Vier Beladungsversuche bis zum Durchbruch von 50 % an Zink oder Kupfer.
- Ein bis zwei Remobilisierungsversuche mit reinem NaCl.
- Ein bis zwei Remobilisierungsversuche mit einer Mischung aus $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$.
- Ein bis zwei Remobilisierungsversuche mit einer Mischung aus $\text{MgCl}_2/\text{NaCl}$.
- Ggf. drei bis vier Beladungsversuche mit mittlerer Belastung.

Daraus ergeben sich pro Filtermaterial in Doppelbestimmung bis zu 28 Versuche. Im Anschluss an die Säulenversuche werden die Materialien in drei gleich hohen Schichten ausgebaut, um deren Beladungszustände und die zugrunde liegenden Wirkmechanismen zu bestimmen.

Bei allen Versuchen werden die Schwermetalle, der pH-Wert sowie die Leitfähigkeit im Zu- und Ablauf analysiert. Dabei werden bei den Versuchen mit mittlerer Belastung pro Säule sechs Ablaufproben während jedes Versuchs genommen und bei den Durchbruchkurven ca. 15 Ablaufproben pro Versuch und Säule. Die Analysen der wässrigen Proben auf die eingesetzten Schwermetalle erfolgen mittels Atomabsorptionsspektrometrie, wobei immer die gesamten Schwermetallgehalte und teilweise zusätzlich die gelösten Anteile bestimmt werden.

Derzeit werden die ersten Säulenversuche mit Eisenhydroxid durchgeführt.

4 Fazit und Ausblick

Anhand von Schüttelversuchen konnten sechs Filtermaterialien mit guten Schwermetallrückhaltekapazitäten und Kinetiken sowie unterschiedlichen Wirkmechanismen ausgewählt werden. Aufgrund der anschließenden, differenzierten Herangehensweise bei den Säulenversuchen ist es für fünf Schwermetalle möglich, Aussagen zum Remobilisierungsrisiko anhand zweier unterschiedlicher Beladungszustände der Filtermaterialien zu treffen. Zusätzlich wird das Auftreten einer Schwermetallremobilisierung durch verschiedene Auftausalze getrennt erfasst. Durch diese Erkenntnisse soll ein sicherer Betrieb dezentraler Anlagen mit einer möglichst langen Standzeit gewährleistet werden.

Neben der Durchführung der Säulenversuche wird eine Charakterisierung der Filtermaterialien durch weitergehende Analysen vor der Beladung mit Schwermetallen, nach der Beladung mit Schwermetallen im hochbelasteten Fall und nach jeder Behandlung der hochbelasteten Säulen mit Auftausalzen, sofern eine Remobilisierung erfolgt, durchgeführt.

Zur Charakterisierung der Filtermaterialien werden die Korngrößenverteilung, das Porenvolumen, die Porengrößenverteilung, die spezifische Oberfläche, die Bindungsformen sowie die Elementzusammensetzung nach Schmelzaufschluss analysiert, um Hinweise auf Bindungsmechanismen und Veränderungen der Oberflächen zu erhalten.

Danksagung

Das aktuelle Forschungsprojekt „Schadstoffremobilisierung durch Auftausalze – AZ-1124-14“ wird von der Bayerischen Forschungsförderung und der Firma FRÄNKISCHE ROHRWERKE gefördert.

Literatur

- DIBt (Deutsches Institut für Bautechnik) (2015): Zulassungsgrundsätze für Niederschlagswasserbehandlungsanlagen. Teil 1: Anlagen zur dezentralen Behandlung des Abwassers von Kfz-Verkehrsflächen zur anschließenden Versickerung in Boden und Grundwasser. Deutsches Institut für Bautechnik, Berlin, Januar 2015.
- DIN EN 16070 (2014): Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - natürlicher Zeolith.
- Hilliges, R., Helmreich, B., Horn, H., Bischof, F., Dierkes, C. (2007): Entwicklung und Optimierung eines mehrstufigen Reinigungssystems für Straßen- und Parkplatzabläufe in urbanen Gebieten zur Abflusssdämpfung (Hochwasserschutz). Technische Universität München, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft.
- Hilliges, R., Schriewer, A., Helmreich, B. (2013): A three-stage treatment system for highly polluted urban runoff. J. Environ. Man. (15), 306 – 312.
- Huber, M., Dierschke, M., Welker, A., Helmreich, B. (2014a): Laborverfahren zur Ermittlung von Standzeiten von Anlagen zur Behandlung des Niederschlagswassers von Verkehrsflächen. Aqua Urbanica 2014, Innsbruck, 23.-24.10.2014. ISBN 978-3-902978-28-8.
- Huber, M., Welker, A., Dierschke, M., Drewes, J.E., Helmreich, B. (2014b). Ein neues Laborverfahren zur Ermittlung von Standzeiten dezentraler Anlagen zur Behandlung von Verkehrsflächenabflüssen. gwf-Wasser-Abwasser 155(5), 630-638.
- LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt) (2013): UmweltWissen – Praxis. Streusalz und Splitt im differenzierten Winterdienst.

Anschrift der Verfasser:

Maximilian Huber, M.Sc.
Prof. Dr.-Ing. Jörg E. Drewes
Prof. Dr. rer. nat. habil. Brigitte Helmreich
Lehrstuhl und Versuchsanstalt für Siedlungswasserwirtschaft
Technische Universität München
Am Coulombwall 8
D-85748 Garching
maximilian.huber@tum.de
jdrewes@tum.de
b.helmreich@tum.de

Dr. rer. nat Harald Hilbig
cbm - Centrum Baustoffe und Materialprüfung
Technische Universität München
Baumbachstraße 7
D-81245 München
harald.hilbig@tum.de