

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6196

Hydrolyse von Sodalith zur
in situ Konditionierung saurer Porenwässer mit technischen
Basen durch Neutralisation und Sekundärphasenbildung

Günter Beuchle

Institut für Technische Chemie

Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Von der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1999

Zusammenfassung

Technische Verfahren der Rohstoff- und Energiegewinnung greifen erheblich in stabile geochemische Systeme ein. Die Wertstoffe werden vom Gewinnungsort weggeführt – die nicht verwertbaren und häufig sulfidhaltigen Reststoffe bleiben als Deponie zurück. Der Eintrag von Sauerstoff führt zur Sulfidoxidation und damit zur Bildung von sauren, schadstoffbelasteten Porenwässern, z.B. im Braunkohle- und Uranbergbau. Beim Uranabbau wurde z.T. zusätzliche Schwefelsäure zur Auslaugung des erzführenden Gesteins eingebracht. Die sauren Lösungen enthalten in jedem Fall nicht tolerierbare Gehalte an ökotoxischen Bestandteilen. Eine langzeitsichere Sanierung dieser Altlasten muß neben der Neutralisation der Säure eine gezielte Bildung von Sekundärmineralen zur dauerhaften Immobilisierung der Schadstoffe umfassen. Dann kann der Aufwand für Wasserhaltung und Reinigung verringert und ein zuverlässiger Grundwasserschutz erreicht werden.

In dieser Arbeit wird ein Behandlungsverfahren für saure Porenwässer unter Verwendung von alkalischen Feststoffen, ihrerseits Reststoffe (Rotschlamm, Glasbruch) oder großtechnische Produkte (Waschmittelzusätze, Minerale), vorgestellt. Die Hydrolyse des Feststoffes im sauren Milieu führt zu einer pH-Wert-Erhöhung (Neutralisation) und der Fällung von Hydroxiden. Daneben werden die Feststoffbestandteile in die Lösung freigesetzt und können zur Übersättigung und Bildung zusätzlicher, fester Sekundärphasen führen.

Zur Untersuchung der Reaktionsabläufe wurde synthetischer Sodalith verwendet, der anderweitig auch als Bestandteil von Rotschlamm in großen Mengen zur Verfügung steht. Das Neutralisationsvermögen wurde in pH-stat-Titrationen durch die Bestimmung der Säureneutralisationskapazität ermittelt. Die Messung eines Leitelementes ermöglichte dabei die Analyse der Auflösungskinetik, was durch die Überlagerung mehrerer Reaktionen erschwert wurde. Die in den pH-stat-Versuchen gebildeten amorphen bzw. partiell kristallinen Sekundärphasen werden mit den kristallinen Produkten aus hydrothermalen Autoklavenversuchen sowie thermodynamischen Modellrechnungen verglichen. Mit den Daten zur Sodalithverwitterung unter natürlichen Bedingungen wird so das geochemische Verwitterungsverhalten von Sodalith und die grundlegenden Reaktionsabläufe bei der Neutralisation saurer Wässer mit einem silikatischen Feststoff aufgeklärt.

Zur Sanierung eines untertägigen Porenkörpers ergibt sich damit folgendes Szenario:

Der silikatische Feststoff wird in die Porenlösung eingebracht und suspendiert. Die zunächst schnelle Hydrolysereaktion bewirkt eine Anhebung des pH-Wertes auf 3 bis 4. Gleichzeitig bildet sich ein kolloidales System aus Kieselsäure, Eisen- und Aluminiumhydroxid aus. Dieses kann durch Strömung weiter im Porenraum verteilt werden. Bei Annäherung an neutrale pH-Werte verläuft die Hydrolysereaktion langsamer und die zunehmende Sekundärphasenbildung führt zur Immobilisierung der Schadstoffe durch direkten Einbau oder Adsorption. Langfristig werden sich aus den amorph vorliegenden Sekundärphasen definierte kristalline Phasen bilden. Die Zusammensetzung dieser Phasengesellschaft im Porenraum ist von den Verhältnissen Oberfläche zu Volumen und Zustrom zu Abstrom sowie den geochemischen Parametern – pH-Wert, Salinität, Redoxpotential, Temperatur – abhängig. Für die Sanierung realer Porenkörper müssen die vorgestellten Untersuchungen auf die Umstände vor Ort angewandt und weiterentwickelt werden.

Hydrolysis of sodalite for in situ conditioning of acid pore liquids with technical bases by means of neutralization and formation of secondary phases

Abstract

Mining of raw materials and energy generation involve severe changes of stable geochemical systems. The valuable products are extracted and removed from the sites, whereas the non usable and often sulfide-containing wastes are deposited nearby. Input of oxygen results in the oxidation of sulfides and, hence, in the formation of acid mine drainage containing considerable amounts of pollutants, i.e. in coal or uranium mines. At some uranium mining sites there was additional input of sulfuric acid due to chemical ore leaching. In any case, the acidic solutions contain non acceptable amounts of hazardous components.

A long-term remediation strategy requires both acid neutralization and the specific formation of secondary minerals to ensure permanent immobilization of contaminants. In this case, drainage efforts can be reduced and reliable ground water protection is achieved.

This work presents a remediation process for acid mine drainage using alkaline solids, which are waste materials themselves (red mud, glassy waste) or mass products (detergent additives, minerals). Hydrolysis of these solids in an acid environment increases the pH value (neutralization) and leads to the precipitation of hydroxides. In addition, constituents of the solids are released into the solution. They may cause oversaturation and the formation of further secondary solid phases.

Experiments were performed using synthetic sodalite which is available in large amounts as red mud component. The neutralization capability was evaluated by means of pH-stat titration giving the acid neutralization capacity. Detection of a master species allowed the analysis of solution kinetics, which is complicated by the superposition of various reactions. The amorphous or partially crystalline solids formed in the pH-stat titrations are compared with the crystalline products of hydrothermal autoclave experiments and thermodynamic modelling results. Considering the data on the weathering of sodalites under environmental conditions, the general geochemical weathering behavior as well as the principle neutralization reactions in acid silicate suspensions can be explained.

Hence, the remediation of underground pore systems can be performed as follows: The solid silicates are added to the pore water solution and dispersed. The initially rapid hydrolysis results in an increase in pH to up to 3 to 4. Simultaneously, a colloid suspension of silicic acid, ferric and aluminium hydroxides is formed, which can be homogeneously distributed by convective transport. Towards a neutral pH hydrolysis is slowed down and the increasing formation of secondary phases immobilizes the contaminants due to incorporation or adsorption. In the long term the amorphous secondary products will transform to well-defined crystalline phases. The composition of this phase assemblage in the pore volume is dependent on the surface to volume and the water input to output ratios as well as on the basic geochemical parameters, such as pH value, salinity, redox potential und temperature. For the remediation of real pore systems the presented approach needs to be adapted to the conditions at the site and further developed to maturity.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Problemstellung	1
1.2	Verfahrensidee und Stand der Forschung	6
1.3	Aufgabenstellung und Vorgehensweise	15
2	Experimenteller Teil	19
2.1	Synthese von technischem Sodalith	19
2.2	Charakterisierung der Syntheseprodukte	22
2.2.1	Untersuchung der Phasenreinheit	22
2.2.2	Gitterparameter	23
2.2.3	Spezifische Oberfläche nach BET	23
2.2.4	Korngrößenverteilung (KGV)	24
2.2.5	Untersuchung von Morphologie und Aggregatgröße	24
2.2.6	Bestimmung der chemischen Zusammensetzung	25
2.3	Hydrolyse- und Neutralisationsversuche	27
2.3.1	pH-stat-Titrationsen	27
2.3.2	Autoklavenversuche	30
2.3.3	Freie Hydrolyse der Syntheseprodukte	31
2.4	Modellierung	34
2.4.1	Thermodynamisches Modell	34
2.4.2	Kinetik der Auflösungsreaktion	39
3	Ergebnisse	45
3.1	Sodalithsynthesen	45
3.2	Charakterisierung der Syntheseprodukte	47
3.2.1	Morphologie und Korngröße	47

3.2.2	Spezifische Oberfläche	50
3.2.3	Chemische Zusammensetzung der Syntheseprodukte	52
3.2.4	Festkörperanalytische Untersuchung der Syntheseprodukte	58
3.3	Hydrolyse der Syntheseprodukte	66
3.3.1	pH-stat-Titrationsen und kinetische Modellierung	66
3.3.2	Autoklavenexperimente zur hydrothermalen Hydrolyse von Sodalith	81
3.3.3	Freie Hydrolyse der Syntheseprodukte in Schwefelsäure	89
3.3.4	Thermodynamische Modellierung der Hydrolyse	95
3.3.5	Vergleich der Hydrolyseexperimente mit der natürlichen Verwitterung von Sodalith	99
3.3.6	Zusammenfassung der Hydrolyseergebnisse	101
4	Diskussion	105
4.1	Synthese	105
4.2	Hydrolyse	106
5	Ausblick	115
A	Sodalithsynthesen	117
B	Charakterisierung	119
C	Hydrolyse	124
D	Kristalline Verbindungen	138

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema der Umlaufapparatur	31
3.1	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von SS5	47
3.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von SS7	48
3.3	Korngrößenverteilung von SS7 in wäßriger Suspension	49
3.4	Thermoanalyse des Syntheseprodukts SS7	52
3.5	IR-Signalintensitäten für Wasser und Kohlendioxid im Spülgasstrom der Thermoanalyse	54
3.6	Röntgenbeugungsaufnahme von SS7	58
3.7	Röntgenbeugungsaufnahmen von SS5 zu verschiedenen Zeiten während der Synthese: schwarz: 0.5 h – blau: 1 h – grün: 4 h – rosa: 20 h	59
3.8	Sodalith-Topologie – Verknüpfungsnetz der Tetraederzentren	61
3.9	Cancrinit-Topologie – Verknüpfungsnetz der Tetraederzentren	61
3.10	IR-Spektrum des Produkts der Sodalithsynthese SS7	62
3.11	pH-stat-Titrationsen von SS7: Säureverbrauch als Funktion der Zeit bei pH 3.0; 4.0 und 5.0	67
3.12	pH-stat-Titrationsen von SS7 mit verlängerter Meßzeit: Säureverbrauch als Funktion der Zeit bei pH 5.0 und 6.0	67
3.13	pH5-stat-Titration von SS7 über 42 d: Säureverbrauch als Funktion der Zeit	68
3.14	Röntgenpulveraufnahme des Rückstandes einer pH 5-stat-Titration von SS6 im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial SS6	71
3.15	pH 3-stat-Titration von SS7: Stöchiometrienormierte Stoffmengenfreisetzung als Funktion der Zeit	74

3.16	pH 4-stat-Titration von SS7: Stöchiometrienormierte Stoffmengenfreisetzung als Funktion der Zeit	75
3.17	pH 5-stat-Titration von SS7: Stöchiometrienormierte Stoffmengenfreisetzung als Funktion der Zeit	76
3.18	pH-stat-Titration von SS7: Stöchiometrienormierte Stoffmengenfreisetzung des Leitelementes Natrium als Funktion der Zeit und der Temperatur	77
3.19	Schema des Ionenaustausches zwischen Käfig-(links) und Lösungskationen (rechts)	84
3.20	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hydronephelin aus der Hydrolyse von SS7 bei 300°C und 100 MPa	86
3.21	Röntgenpulverdiagramm von Hydronephelin aus der Hydrolyse von SS7 bei 300°C und 100 MPa	87
3.22	Freie pH-Wert-Entwicklung in einem Säulenexperiment mit SS7 in Schwefelsäure	89
3.23	Freie pH-Entwicklung in sieben Ansätzen von SS7 in Porenwassersimulat als Funktion der Zeit bei Raumtemperatur	91
3.24	Modellrechnung: Sekundärphasenbildung als Funktion der aufgelösten Menge SS7 in Schwefelsäure	97
3.25	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des natürlichen Verwitterungsproduktes von Chlorid-Sodalith	99
3.26	Schema zur Sekundärphasenbildung bei der Hydrolyse von Sodalith	102
3.27	Stabilitätsbeziehungen im System $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (aus Drever 1988)	103
4.1	Schema: kongruente und inkongruente Auflösung eines Feststoffes	109
B.1	Röntgenbeugungsaufnahme von SS8	121

Tabellenverzeichnis

1.1	Zusammensetzung der Umlauflösung im Bergwerk Königstein . . .	4
1.2	Konzept der langzeitsicheren Sanierung einer sauren Altlast . . .	9
1.3	Alkalisch reagierende, technische Feststoffe	12
2.1	Zusammensetzung des Porensäuresimulates (0) für die Experimente zur freien Hydrolyse (1-7) von SS7	32
2.2	Experimente zur freien Hydrolyse von SS7 – Ansätze (1-7)	33
3.1	Ausbeuten der Sodalithsynthesen	46
3.2	Medianwerte der Korngrößenverteilungen der Syntheseprodukte .	50
3.3	BET-Oberfläche der Syntheseprodukte	50
3.4	Mittlere Wassergehalte der Syntheseprodukte	53
3.5	Kohlenstoff- und Kohlendioxidgehalte der Syntheseprodukte . . .	55
3.6	Summenformeln der Syntheseprodukte	57
3.7	Verfeinerte Gitterkonstanten der Syntheseprodukte (kubisch) . . .	60
3.8	Infrarotaktive Schwingungen der Syntheseprodukte	63
3.9	Spezifische Neutralisationskapazitäten $ANC_{pHx, spez.}$ der Syntheseprodukte aus Versuchen mit verschiedenen Feststoffkonzentrationen c_{FS}	70
3.10	Spezifische Neutralisationskapazität $ANC_{pHx, spez.}$ von SS7 bei verschiedenen Versuchs-pH-Werten und Temperaturen sowie kleinen Feststoffkonzentrationen (um 0.5 g/l)	73
3.11	pH-stat-Titrationsen und Auswertung der Kinetik: Ansätze, Bedingungen, Fitparameter und abgeleitete Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten	79
3.12	Verfeinerte Gitterparameter des Produktes der 300°C-Autoklaverversuche – Hydronephelin	87

3.13	Freie Hydrolyse von SS7 – Lösungszusammensetzungen nach einer Reaktionszeit von 800 h	92
3.14	Freie Hydrolyse von SS7 – normierte Lösungszusammensetzungen nach 800 h Reaktionszeit	93
3.15	Vergleich der spezifischen Säurekapazität bei Raumtemperatur aus Experiment und Modellrechnung	96
3.16	Gitterparameter von orthorhombischem Natrolith aus der natürlichen Verwitterung von Sodalith	100
A.1	Chemikalien für Sodalithsynthese	117
A.2	Ansätze für die Sodalithsynthesen	118
B.1	Kationengehalte der Syntheseprodukte – Ansätze und Meßwerte .	119
B.2	Oxidgehalte der Syntheseprodukte - Einzelbestimmungen und Mittelwerte (MW)	120
B.3	Gitterkonstantenverfeinerung der Syntheseprodukte SS3.1 bis SS8 (kubisch)	122
B.3	Fortsetzung	123
C.1	pH-stat-Titrationsen mit Probenahmen – Elementkonzentrationen und freigesetzte Natriumstoffmengen als Funktion der Zeit	125
C.1	Fortsetzung	126
C.1	Fortsetzung	127
C.2	Autoklavenversuche (Teflon; Füllungsgrad 46%): Ansätze, Temperaturen und Reaktionszeiten	128
C.3	Produkte der Autoklavenversuche (SS4, SS5, SS7; Wasser; 200°C; 5 Wochen): Zuordnung der Reflexe aus Röntgenpulveraufnahmen	129
C.4	Produkte der Autoklavenversuche (SS5/SS7; Wasser; 200°C; 5, 10 und 40 Wochen): Zuordnung der Röntgenreflexe aus Röntgenpulveraufnahmen	130
C.5	Produkte der Autoklavenversuche (SS7; NaCl-Lösungen verschiedener Konzentration; 200°C; 35 d): Zuordnung der Reflexe und ihre Intensitäten aus Röntgenpulveraufnahmen	131

C.6	Hydronephelin aus Autoklavenversuch (Goldrohr; SS7 in Wasser; 300°C und 100 MPa): Gitterkonstantenverfeinerung (orthorhombisch)	132
C.6	Fortsetzung	133
C.7	Verwitterungsprodukte von Chlorid-Sodalith: Röntgenreflexe mit JCPDS-Daten	134
C.7	Fortsetzung	135
C.8	Natrolith, Hauptprodukt der Verwitterung von Sodalith: Gitterkonstantenverfeinerung (orthorhombisch)	136
C.9	Thermodynamische Modellierung der Auflösung von SS7	137
D.1	Sodalith – Daten	139
D.2	Cancrinit – Daten	140
D.3	Analcim – Daten	141
D.4	Natrolith – Daten	142
D.5	Böhmit – Daten	142
D.6	Diaspor – Daten	143
D.7	Linde B2 – Daten	143
D.8	Hydronephelin – Daten	143

Nomenklatur

Abkürzungen

Häufig genannte Phasen:

bas.CSod	basischer Carbonatsodalith: $Na_8[(AlSiO_4)_6(CO_3)_{0.5}(OH)] \cdot 2H_2O$
CSod	wasserfreier, nichtbasischer Carbonatsodalith: $Na_8[(AlSiO_4)_6CO_3]$
CCan	Carbonatcancrinith: $Na_6Ca_2[(AlSiO_4)_6(CO_3)_2] \cdot 2H_2O$
INT	Intermediäre Phase zwischen Sodalith und Cancrinit
SS	Sodalithsynthese bzw. das Produkt, technischer Carbonat-haltiger Sodalith, der INT entspricht

Analytische Methoden:

BET	spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmett, Teller
DTA	Differenzthermoanalyse
FSDP	Beugungsmuster eines amorphen Feststoffes (first sharp diffraction peak)
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma
IR	Infrarotspektroskopie
KGV	Korngrößenverteilung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TA	Thermoanalyse
TC	Gesamtkohlenstoffgehalt (total carbon)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
XRD	Röntgenbeugung

Größensymbole und Einheiten

A	Ausbeute einer Reaktion	[%]
$\{i\}$	Lösungsaktivität einer Spezies i	[mol/l]
$[i] = c_i$	Lösungskonzentration einer Spezies i	[mol/l]
ANC	Säureneutralisationskapazität einer Lösung oder Suspension	[mmol H^+ /ml] =[meq/l]
ANC_{spez}	spezifische Säureneutralisations- kapazität eines Feststoffes	[mmol H^+ /g] =[meq/g]
$2\theta_{gem.}$	gemessener Beugungswinkel	Grad
$2\theta_{ber.}$	berechneter Beugungswinkel aus der Gitterkonstantenverfeinerung	Grad
c	Stoffmengenkonzentration	[mol/l]
c^*	Massenkonzentration	[mg/l]
h k l	Millersche Indizes	—
I	Ionenstärke	[mol/l]
K	Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion	Einheit abhängig von Reaktionsgl.
k	Reaktionsgeschwindigkeits- konstante	Einheit abhängig vom kinetischen Ansatz
m	Masse	[g]
M	Molmasse	[g/mol]
n	Stoffmenge	[mol]
ν	stöchiometrischer Koeffizient	—
κ	spezifische Leitfähigkeit	$[\frac{1}{\Omega \cdot cm}]$
O	geometrische spezifische Oberfläche	[m ² /g]
O_{BET}	spezifische Oberfläche nach BET	[m ² /g]
R	allgemeine Gaskonstante	$8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$
ρ	Dichte	[g/cm ³]
t	Zeit	[h]
T	Temperatur	[°C]
w	Massenanteil	[MA %]
V	Volumen	[ml]
$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$	extensive Reaktionslaufzahl	[mol]
$\lambda = \frac{\xi}{V}$	intensive Reaktionslaufzahl	[mol/l]

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Problemstellung

Die Gewinnung von Rohstoffen und Wertstoffen¹ und besonders von fossilen Brennstoffen sowie Uranerzen für kerntechnische Energieträger ist aufgrund des hohen Energiebedarfs in Industriegesellschaften mit großen Fördermengen und massiven Eingriffen in geologische Formationen verbunden. Die über- oder untertägige Erschließung von Kohle- und Uranvorkommen führt zu einer Veränderung der geochemischen Bedingungen: Die vormals unter reduzierenden Gleichgewichtsbedingungen gebildeten Lagerstätten werden geöffnet und dem Einfluß von Atmosphäre und sauerstoffgesättigten Wässern ausgesetzt. Es entwickelt sich ein oxidierendes Milieu. Die Erze und Kohlen werden nach der bergmännischen Gewinnung und Aufbereitung der Energiegewinnung zugeführt. Das Begleitgestein und die nicht förderungswürdigen Anteile, als Abraum oder allgemein als Abfälle bzw. Reststoffe² bezeichnet, bleiben zurück. Infolge der oxidierenden Verhältnisse kommt es zur Lösung von vorhandenen Mineralen und damit zu einer erheblichen Schwermetallbelastung und Erhöhung der Salinität der Wässer.

Eine solche „Saure Altlast“ ist gekennzeichnet durch:

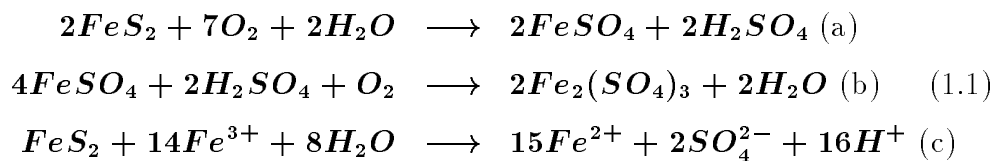
- Die Säurequelle, ein in der erzführenden Schicht enthaltenes Sulfid wie Pyrit oder eine aus technischen Gründen eingebrachte Säure.
- Die vorhandene Säure, typische Werte um pH 2, bewirkt eine stetige Aus-

¹Wertstoff: gewünschtes Produkt eines technischen Verfahrens.

²Reststoff: unerwünschtes Produkt, das entsorgt oder wiederverwertet werden muß.

laugung der Festphasen und damit eine Erhöhung der gelösten Schadstoffmenge an Salzen und Schwermetallen.

- Das Fehlen einer nennenswerten Pufferkapazität im Gestein, z.B. in Form von Carbonaten, die durch Reaktion mit Schwefelsäure zur Neutralisation unter Gipsbildung führen könnten; vergleichbar mit der Kalkung von versauerten Oberflächengewässern oder Böden. In Halden des Uranerz- oder Kohleabraumes liegen i.d.R. keine nennenswerten Mengen an Carbonaten oder hydrolysierbaren Silikaten vor. In noch geringerem Ausmaß trifft dies für deponierte Reststoffe aus großtechnischen Prozessen zu. Darüber hinaus würden geringe Mengen nicht für eine langfristig stabile pH-Wert-Anhebung und Pufferung ausreichen.
- Sulfide, vor allem Pyrit FeS_2 , der häufig im Abraum von Kohle- und Uranlagerstätten in Sandsteinen auftritt, werden unter aeroben Bedingungen, die durch die hohen Sauerstoffgehalte in meteorisch beeinflussten Wässern gekennzeichnet sind, vollständig oxidiert. Es bildet sich zusätzliche Schwefelsäure, in der die ökotoxischen Elemente aus den Sulfiden gelöst sind. Die Oxidation von Pyrit ist gemäß Gleichung 1.1 die Hauptursache für die unter Sauerstoffeinfluß ablaufende Absenkung des pH-Wertes, die zu einer Verstärkung der Mineralauflösung und zu weiterer Schwermetallfreisetzung führt.



Die Kinetik der Teilreaktionen (a) und (b) wird durch das Sauerstoffangebot bestimmt; beide Reaktionen verlaufen aufgrund der geringen Sauerstofflöslichkeit langsam. Die Oxidation unter Anwesenheit von $Fe(III)$ (c) verläuft etwa vierzigmal schneller (Pickering 1989; Cesnovar und Pentinghaus 1997).

- Das Auftreten von sekundär gebildeten Phasen, wie Gips oder Jarosite bzw. Alunite, deren Entstehung von den lokalen geochemischen Gegebenheiten wie dem Vorliegen der entsprechenden Ionen oder einem jahreszeitlich periodischen Wechsel zwischen Feuchtigkeit und Trocknung, abhängt. Bei einer

Veränderung dieser Bedingungen, pH-Anstieg, Redoxpotentialerniedrigung oder Erhöhung der Lösungsmittelmenge, können diese Phasen wieder gelöst werden, und es ist mit einer Freisetzung der in diesen „Transienten Mineralen“ immobilisierten Schadstoffe zu rechnen (Dixon 1997). Die Dauer der Fixierung ist also an Änderung im Zustandsraum gebunden.

- Zum Schutz von Grund- und Oberflächenwässern müssen aufwendige technische Maßnahmen im Abstrombereich errichtet und über lange Zeiträume aufrechterhalten werden.

Am Beispiel des Uranbergbaus in der Grube Königstein/Sachsen soll das Gefahrenpotential der Versauerung und Schwermetallbelastung aufgezeigt werden. Uran wurde dort bis 1990 im chemischen Laugungsverfahren gewonnen, d.h. die Erz- und Mineralauflösung wurde untertage durch den Einsatz von im Kreislauf geführter Schwefelsäure durchgeführt. In einer Untersuchung von Biehler (1995) ergaben sich für die umliegenden, unbeeinflussten Grundwässer geringe bis gar keine Sauerstoffgehalte und eine Untersättigung gegenüber Calcit. Es ist also nicht mit einer Pufferwirkung der umliegenden Gesteine zu rechnen. Durch den Kontakt mit sauerstoffgesättigten Oberflächenwässern wird die Oxidation des in der Erzformation enthaltenen Pyrits ausgelöst, so daß eine künstliche Versauerung durch den Säureeintrag und eine fortlaufende Säureneubildung im Porenraum zusammenkommen. Die in der Umlauflösung auftretenden Ionengehalte, die in Tabelle 1.1 als Extremfall nach Wismut GmbH (1992) zusammengefaßt sind, zeigen die starke Mineralisation der Grubenwässer infolge der Pyritoxidation und Versauerung. Typisch für alle Grubenwässer sind niedrige pH-Werte (pH 1.9 bis 6.1; Umlauflösung: 1.9) und hohe, positive Redoxspannungen (130 bis 810 mV; Umlauflösung: um 650 mV). Für das Volumen der Umlauflösung werden etwa 700.000 m^3 angenommen; hinzu kommt das Porenwasser, das auf weitere 1.000.000 m^3 geschätzt wird und eine ähnliche Zusammensetzung besitzt. Sämtliche Daten sind dem Sanierungskonzept (Wismut GmbH 1992) sowie Untersuchungen im Umfeld der Sanierungsplanung (Schmassmann AG 1994, Biehler 1995, Falck 1994) entnommen.

Nach ersten Ergebnissen eines Teilflutungsexperimentes im Bergwerk Königstein (Zimmermann et al. 1995) muß allerdings damit gerechnet werden, daß die bislang vorliegenden, teilweise geschätzten Schadstoffgehalte zu niedrig liegen und

Tabelle 1.1: Zusammensetzung der Umlauflösung im Bergwerk Königstein

	c^* [mg/l]		c^* [mg/l]
Arsen	2.8	Kalium	4.0
Aluminium	270.0	Natrium	700.0
Blei	1.5	Calcium	410.0
Cadmium	2.0	Magnesium	68.0
Chrom	1.4	Strontium	2.0
Kobalt	3.1		
Eisen	1300.0	Chlorid	621.0
Kupfer	4.7	Nitrat	68.0
Mangan	33.0	Sulfat	8810.0
Molybdän	1.3		
Nickel	6.5	freie	
Thorium	4.0	Schwefelsäure	1700.0
Uran	25.0		
Zink	166.0		

bei einer vollständigen Flutung deutlich übertroffen werden können. Im Zuge dieser Experimentalflutung wurde im wesentlichen ein Verdünnungseffekt, der von Lösungsreaktionen überlagert wird, festgestellt. Für eine Schadstoffimmobilisierung wurden keine Hinweise gefunden (ebd.).

Um den Austritt der Schwermetalle und der großen Mengen an Natrium, Calcium, Chlorid und Sulfat aus dem gesamten Grubengebäude in hydraulisch verbundene Grundwasserleiter und Trinkwasserspeicher zu verhindern, muß eine aufwendige Abwasserreinigung betrieben werden. Im weiteren Verlauf der Sanierung ist eine Flutung des Grubengebäudes vorgesehen, die bereits gemeinsam mit umfangreichen Monitoring- und Reinigungsmaßnahmen begonnen wurde. Die Grube Königstein stellt im Rahmen des im Vordergrund stehenden Sanierungsauftrages ein Modellprojekt und Experimentierfeld dar.

Sind im allgemeinen Fall die Kohle- oder Uranvorkommen erschöpft oder wird aus anderen Gründen die Förderung aufgegeben, wird sobald als möglich die kostenintensive Wasserhaltung eingestellt und die Grube durch die einströmenden Oberflächenwässer geflutet. Im Zuge dieser Grubenflutung müssen Maßnahmen zur Sicherung der umgebenden Grundwasserleiter getroffen werden, um auf lange Sicht einen Schadstoffaustrag zu verhindern, ohne daß über Jahre hinweg eine

Abwasserreinigung betrieben werden muß. Bislang werden zwar Einzelfragen, wie z.B. die Pyritoxidation, die hydrologische Situation in Bergwerken und Tagebauen oder mechanische Stabilität von bergmännischen Hohlräumen und Böschungen in Tagebauen untersucht; über die in langen Zeiträumen zu erwartenden chemischen und mineralogischen Änderungen im Porenwasser (unter Berücksichtigung der umgebenden Gesteine, z.B. Quarz in Sedimentgesteinen) oder gar hinsichtlich einer bewußten Steuerung dieser Abläufe gibt es jedoch nur unvollständige Erkenntnisse. Der gezielte Eingriff in die geochemischen Gegebenheiten ist für eine langzeitsichere Verwahrung jedoch notwendig, obwohl dies in aktuellen Fällen aufgrund der komplexen Verhältnisse, der Dimensionen und Kosten bislang nicht angewandt wird.

Ausnahmen sind allerdings in anderen Bereichen anzutreffen, von denen zwei hier anhand von Beispielen genannt werden sollen. In Schweden, das überproportional stark von meteorischen Säureeinträgen aus anderen Ländern betroffen ist, werden seit einigen Jahren großflächige Neutralisationsversuche an Böden und Oberflächengewässern durchgeführt. Zur Erfolgskontrolle wurden gleichzeitig umfangreiche Untersuchungen zu den Auswirkungen der Kalkung auf die Chemie und Biologie der betroffenen Umweltkompartimente sowie zur langfristigen Stabilität und Dauerhaftigkeit der getroffenen Maßnahmen ausgeführt. Eine Zusammenfassung ist in einem von Hendrikson und Brodin (1995) herausgegebenen Band erschienen, der zudem verfahrenstechnische, ökonomische und sozio-ökonomische Aspekte umfaßt und die in einigen Fällen unzureichende Dauerhaftigkeit der Maßnahmen kritisch beleuchtet.

Ein zweites, intensiv bearbeitetes Feld ist im Bereich der hydraulischen und geochemischen Barrieren für organisch und anorganisch kontaminierte Altlasten zu sehen. Hier gibt es neben den herkömmlichen Abdichtungsverfahren (Trennwände aus Metallplatten, Kunststoffolien oder Ton- bzw. Zementwände alternativ durch Injektion von Bindemitteln wie im Tiefbau) verschiedene Ansätze zur passiven³ Verminderung der Schadstoffinventare in Grund- und Sickerwässern. Ansätze dieser Art werden i.d.R. für Zeiträume von zehn bis zwanzig Jahren betrieben; danach ist ein erneuter Eingriff notwendig.

Für den Fall organischer Verunreinigungen haben Powell und Puls (1997) elementares Eisen in einer sogenannten reaktiven Wand, die sich im Abstrom befindet,

³ohne Strömungsführung durch Pumpen

zur Reduktion der Organika untersucht. Ähnlich wie bei den rein adsorptiv arbeitenden Verfahren (z.B. an Aktivkohle) tritt auch hier die für Reaktionswände typische Abnahme der Wirksamkeit mit der Zeit auf. Dies beruht häufig auf einer Blockierung (verminderte Durchgängigkeit der Wände durch Sekundärphasenbildung) oder einem fouling-Effekt (Bakterien setzen die Oberfläche der festen Reaktanden zu) der lokal konzentrierten aktiven Zone.

Zur Verminderung anorganischer Schadstoffe in Grundwässern und besonders in sauren Grubensickerwässern wurden zahlreiche Untersuchungen zur Abdichtung der Schadstoffquelle bzw. Neutralisation der Säure durchgeführt. Pearson und McDonnell (1975) verwendeten gelöschten Kalk zur Neutralisation saurer Grubenabwässer. Demgegenüber setzten Nhan, Graydon und Kirk (1996) eine Mischung aus Kohlenflugasche, Kalk und Bentonit zur Konstruktion einer Barriere ein. Dabei beobachteten sie neben einer geringen hydraulischen Leitfähigkeit (dichte Packung, insbesondere durch Bentonit, und Abbindereaktion der Flugasche und des Kalkes beim Kontakt mit Wasser – physikalische Barrierenwirkung) auch eine Fällung von Schwermetallen durch die Wandmaterialien (Neutralisation und Immobilisierung⁴ – chemische Barrierenwirkung). Deissmann et al. (1995) verglichen in mehreren Versuchsreihen die Möglichkeiten der Neutralisation von sauren Grubenwässern aus stillgelegten Uranminen mit Natronlauge, Braunkohleflugasche oder Eisenschrott/Eisenpulver. Die beiden erstgenannten Reagenzien erwiesen sich als wirksame Neutralisationsmittel; bei letzterem ergab sich nur für das aufwendig zu präparierende Eisenpulver sowohl hinsichtlich der Neutralisation als auch der Absenkung des Redoxpotentials eine ausreichende Wirksamkeit. Der Einsatz in Reaktionswänden wurde hier allerdings noch nicht erwogen.

1.2 Verfahrensidee und Stand der Forschung

Die Wiederherstellung der ursprünglichen geochemischen Verhältnisse in einer ausgeraubten Lagerstätte ist die langfristig sicherste Sanierungsmaßnahme. Es gibt zwar zahlreiche Ansätze zur Sanierung saurer Porenwässer; diese ermöglichen jedoch kaum eine in geochemischen Zeiträumen dauerhafte Lösung.

Eine Fortführung der Wasserhaltung und Aufbereitung kommt schon aufgrund

⁴Immobilisierung meint die Überführung einer gelösten Spezies in eine feste Phase; eine Aussage über die Stabilität dieser Phase ist damit nicht verbunden.

der Lösungs- und Abfallmengen nicht in Frage. Eine solche nachgeschaltete Behandlung wird auch unter Verwendung von künstlichen Feuchtgebieten von Blowes, Ptacek und Jambor (1994) sowie Norton (1995) vorgeschlagen; die Funktion solcher Verfahren wurde bereits demonstriert, jedoch ist unklar, wie die vorliegenden Lösungsmengen, samt ihrer radioaktiven Inhaltsstoffe, auf diese Weise entsorgt werden können. Dieselben Autoren (ebd. sowie Blowes et al. 1994) zeigen zwei weitere Wege auf: Die in situ Reinigung der Sickerwässer durch reaktive Barrieren sowie die Behinderung der weiteren Sulfidoxidation durch Verminderung der Sauerstoffzufuhr, durch Zugabe von Inhibitoren und „coating“ der Pyritpartikel durch Sekundärmineralen, die aus der umliegenden Lösung gebildet werden. Es ist unklar, ob auf diese Weise die Pyritoxidation unterbunden werden kann; sicher ist jedoch, daß eine Einschränkung der Sauerstoffzufuhr und evtl. eine Unterdrückung oxidierender Bakterien zusätzliche Maßnahmen sein können. Die bereits in den Gruben- und Porenwässern vorhandenen Schadstoffe einschließlich der Protonen müssen zudem aus der Lösung entfernt werden. Am Standort Königstein weist das umgebende Gestein nur eine sehr geringe Pufferwirkung auf, so daß im Unterschied zu anderen Standorten nicht mit einem Selbstreinigungseffekt zu rechnen ist. So hat Jambor (1994) an mehreren Standorten, u.a. an bis zu vierzig Jahre alten, Sulfid-haltigen Halden, verschiedene Sekundärphasen nach ihrer Entstehungsgeschichte charakterisiert. Dort treten beispielsweise Eisenoxidhydrate mit hohen Schwermetallgehalten sowie Tonminerale (Vermiculite mit bis zu 13% CuO) auf, die bei günstiger pH-Wert-Entwicklung und einem entsprechenden Ionenangebot entstehen und eine Speicherfunktion übernehmen können. Zur Klasse dieser Sekundärminerale gehören nach Jambor (ebd.) auch Jarosite und amorphe Aluminiumhydroxide. In carbonatarmen Umgebungsgesteinen, um solche handelt es sich nach Jenk (1994) im Falle der Grube Königstein, können diese günstigen Bedingungen (pH-Wert im neutralen Bereich) durch die Hydrolyse⁵ von Hydroxiden und Alumosilikaten erreicht werden (ebd.). Diese Untersuchung „Natürlicher Analoga“ liefert wertvolle Hinweise für die durch eine Sanierung erreichbaren und zu erwartenden Abläufe.

Um eine pH-Wert-Anhebung in Verbindung mit der schadstofffixierenden Bildung

⁵Unter Hydrolyse versteht man eine chemische Reaktion, bei der eine Verbindung durch Einwirkung von Wasser gespalten wird, gemäß der formalen Gleichung: $A - B + H - OH \rightarrow A - H + B - OH$.

von Sekundärphasen zu erreichen, muß der Sauerstoffeintrag durch einströmende Oberflächenwässer unterbunden (Read 1995), die vorhandene Säure neutralisiert und der erreichte pH-Wert im neutralen Bereich gepuffert werden. Durch gleichzeitige, gezielte Anhebung der Lösungskonzentrationen bestimmter Elemente wie Silizium und Aluminium wird die Ausfällung von Metallhydroxiden, $Si(OH)_4$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, und Alumosilikaten erreicht. Tonminerale bilden sich nach Matthes (1996) bei gleichzeitiger Übersättigung in der Lösung für Kieselsäure und Aluminiumhydroxid. Das zur Verfügung stehende *Si-Al*-Verhältnis entscheidet über den Produkttyp: Kaolinit, Halloysit oder Montmorillonit/Smektit. Güven (1988) beschreibt die für eine Smektitsynthese notwendigen Schritte:

- Fällung eines Metallhydroxids, das die spätere Oktaederschicht im Smektit aufbaut.
- Beschränkung der Kieselsäurekonzentration auf den Bereich von 10 bis 100 ppm, so daß monomere Silikatanionen vorliegen, die sich am als Templat fungierenden Metallhydroxid anlagern.
- Verknüpfung der angelagerten Kieselsäuremonomere zur Tetraederschicht.

Darüber hinaus werden natürlich vorkommende, Schwermetall-haltige Vertreter ($Fe(III)$, $Cr(III)$, u.a.) beschrieben (ebd.).

Die Veränderung der Lösungszusammensetzung führt zu einer Immobilisierung der Schadstoffe durch direkte Fällung von Schwermetallhydroxiden, Adsorption oder Einschluß und zu einer Absenkung der hydraulischen Leitfähigkeit durch Fällung von Kieselsäure, Eisen(III)-Hydroxid und Aluminiumhydroxid. Handelt es sich bei den Sekundärphasen um hinreichend beständige Festphasen, kommt es zu einer Retardierung⁶ der ursprünglich gelösten Schadstoffe.

Zirkwitz (1992) hat die Wirksamkeit von Eisen(III)-Hydroxid und Aluminiumhydroxid für die adsorptive Entfernung von Schwermetallen aus Lösungen nachgewiesen. Zusammen mit weiteren Maßnahmen, z.B. dem Verschluß von bergmännischen Hohlräumen durch Einbringen von Versatz und dem Einbau von hydraulischen Barrieren, wird der Sauerstoffeintrag durch meteorische Wässer und damit eine fortlaufende Pyritoxidation vermindert. Schließlich entsteht eine dem Ausgangszustand ähnliche geochemische Umgebung, in der keine weitere Erz- und Mi-

⁶Retardierung: langfristige Fixierung von Schadstoffen.

neralaufflösung, vielmehr eine Neubildung von Festphasen, auftritt. Die folgende Tabelle 1.2 faßt die Einzelprobleme und die notwendigen Maßnahmen zusammen.

Tabelle 1.2: Konzept der langzeitsicheren Sanierung einer sauren Altlast

Problem	Maßnahme
Saurer pH-Wert	Homogene in situ Neutralisation
Fortlaufende Säurebildung durch Pyritoxidation	Unterbinden des Sauerstoffeintrages, Inhibierung der Oxidation
Hohe Salzfrachten in Lösung	Bildung von beständigen Sekundärphasen
Hohe Schadstoffgehalte in Lösung	Fällung, Mitfällung/Adsorption
Hohe hydraulische Durchlässigkeit	Verminderung des Grundwasserdurchsatzes
Stabilisierung des Phasenbestandes und Sicherung der Langzeitstabilität	Gewährleistung von günstigen geochemischen Bedingungen: pH im Bereich des Neutralen, Eh im reduzierenden Bereich, c_{Ionen} auf dem Niveau zur Sättigung für Sekundärphasen

Pflug et al. (1995) schlugen den Einsatz von CaO in Verbindung mit elementarem Schwefel (Disproportionierung im Alkalischen) zur Fällung von Sulfiden vor. Jedoch ist hier ein hoher pH-Wert um 11 Voraussetzung für das Gelingen; zudem müßten erhebliche Mengen an Kalkmilch zum Erreichen eines pH-Wertes in diesem Bereich eingebracht werden. Deissmann et al. (1995) unternahmen Neutralisationsversuche mit Natronlauge (teuer!), Flugaschen aus der Braunkohleverbrennung (Effekte wie bei der Natronlauge sowie eine zusätzliche Bindemittelwirkung durch hydraulische Bestandteile in der Flugasche) und Eisenschrott bzw. -pulver (Kombination von Reduktion und Neutralisation; jedoch äußerst reaktionsträge). Auch Janovsky et al. (1997) untersuchten die Neutralisationswirkung einer Braunkohleflugasche, im Gemisch mit Sand, in einer von Schwefelsäure durchströmten Säulenpackung. Die beobachtete Reihenfolge der gebildeten und in der Mehrzahl wieder gelösten Sekundärphasen ist jedoch für eine Reaktionsführung charakteristisch, die vom stark alkalischen pH-Wert der Flugasche ausgeht, der sich anschlie-

ßend durch die nachfließende Schwefelsäure erniedrigt. Schließlich führten Hard et al. (1995) Untersuchungen zur gezielten Förderung sulfatreduzierender Bakterien durch, die bei einem ausreichenden Nahrungsangebot in Form von Methanol Sulfat abbauen, den pH-Wert erhöhen und eine Sulfidfällung hervorrufen können. Erfahrungsgemäß sind diese mikrobiologischen Systeme, insbesondere wenn sie auf reduzierende Bedingungen angewiesen sind, sehr labil und anfällig, so daß an eine großtechnische Anwendung noch nicht zu denken ist.

Aus Gründen der Realisierbarkeit für große Sanierungsfälle ist es sinnvoll, zunächst den Schwerpunkt auf eine Neutralisation und Beeinflussung der Lösungszusammensetzung in einem Porenraum zu richten.

Bei der Verwendung von gängigen technischen Neutralisationsmitteln, wie Natronlauge oder Kalkmilch, wird eine Neutralisation erreicht; diese führt jedoch im Falle der Natronlauge durch eine schnelle Reaktion zu einer bezüglich des Porenraumes inhomogenen pH-Wert-Anhebung und zu einer Natriumsulfatlösung mit unerwünscht hohen Salzgehalten. Die zweite Variante, der Einsatz von Kalkmilch, resultiert in einer wiederum verhältnismäßig schnellen Neutralisationsreaktion und in der Bildung von Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Für die Fällung weiterer Sekundärphasen werden jedoch keine Lösungsbestandteile eingebracht, so daß das entstandene Phasengefüge aus Gips und Hydroxiden gegenüber einer späteren, zusätzlichen Säureeinwirkung oder auch nur gegenüber dem Eintrag von ungesättigtem Frischwasser als nicht ausreichend beständig erscheint.

Die Kombination der in Tabelle 1.2 aufgeführten Maßnahmen kann durch Einbringen eines alkalisch reagierenden Feststoffes oder Feststoffgemisches, das durch vorhandene oder nach einer Flutung einsetzende Wasserströmungen suspendiert und in den Porenraum transportiert wird, erreicht werden. Auf diese Weise wird das Neutralisationsmittel schnell in Bereiche mit hoher hydraulischer Permeabilität, die deshalb lokal die gefährlichsten Schadstoffquellen darstellen, transportiert. Die im Vergleich zu einer Neutralisation mit einer gelösten Base langsamere Feststoffhydrolyse ermöglicht eine gleichmäßigere Verteilung des partikulären Neutralisationsmittels im Porenraum. Die Reaktionsgeschwindigkeit muß so gesteuert werden, daß ein Verschluß der Wegsamkeiten durch Fällung von Hydroxiden aus der Porenlösung nicht auftritt. Dies ist von der Ausgangszusammensetzung der Porenlösung und von den Eigenschaften des verwendeten Feststoffes abhängig. Die durch das Neutralisationsmittel eingebrachten Ionen, die nach der Hydrolyse

in der Lösung auftreten, sollen über die Neutralisation hinaus die Fällung von stabilen Festphasen bewirken. Hierbei spielt vor allem die Steuerung der Kieseisensäureaktivität im Hinblick auf das Wachstum vorhandener Quarze sowie die Bildung von Silikaten und Alumosilikaten eine große Rolle.

Als feste Neutralisationsmittel kommen zunächst alle unter alkalischer Reaktion hydrolysierenden Feststoffe in Betracht. Die große Säuremenge in einer sauren Altlast wie den Abraumhalden im Uran- oder Kohlebergbau und demzufolge der große Bedarf an Neutralisationsmittel schränkt aus Kostengründen die Auswahl stark ein. So erscheint es sinnvoll, auf einen alkalisch reagierenden, industriellen Reststoff, der in der Regel selbst durch Neutralisation mit einer Säure deponiefähig eingestellt werden muß, oder auf hydrolysierbare Minerale zurückzugreifen. Die für eine derartige Verwendung in Frage kommenden Feststoffe können zum einen selbst Abfälle, wie Rotschlamm aus der Tonerdeherstellung bzw. das daraus gewonnene Alumosilikat Sodalith, oder Glasbruch aus der Glasherstellung und Altglasverwertung sein. Für einen Einsatz dieser Reststoffe ist natürlich der gesetzgeberische Rahmen zu beachten, der jedoch durch das im Zuge des Kreislaufwirtschaftsgesetzes eingeführte Verwertungsgebot heute wesentlich weiter gefaßt ist. Zum anderen könnten großtechnische Produkte wie das Schichtsilikat SKS 6, ein Waschmittelzusatz zur Wasserenthärtung und Alkalisierung, oder hydrolysierbare Minerale, Silikate und Alumosilikate wie Olivin, eingesetzt werden. Die Tabelle 1.3 zeigt eine Übersicht der grundsätzlich verwendbaren, silikatischen und alumosilikatischen Feststoffe; zur Vervollständigung sind Kalk und Dolomit aufgeführt. Diese Feststoffe unterliegen im sauren Milieu einer hydrolytischen Zersetzung. Sofern es sich um natürlich vorkommende Phasen handelt, ähnelt dieser Vorgang ihrer Verwitterung. Das Verwitterungsverhalten dieser Feststoffe ist zumeist nicht vollständig geklärt, da sich die Untersuchung von Verwitterungsreaktionen und insbesondere von deren Kinetik bei Mineralen auf die einfachen Systeme, z.B. Kaolin oder Gibbsit in mit Säure/Lauge eingestelltem Wasser, beschränkt. Im Fall von technischen Rückständen liegen die Untersuchungsschwerpunkte gegenwärtig noch bei der Elution und Freisetzung von Schadstoffen, kaum aber bei der Aufklärung der Auflösungsmechanismen und Sekundärphasenbildung.

Einige Untersuchungen werden im folgenden aufgeführt. Olivin wurde von Schuiling et al.(1986) zur Neutralisation von Abfallschwefelsäure unter Gewinnung

Tabelle 1.3: Alkalisch reagierende, technische Feststoffe

Typ	Beispiel	
Minerale	$CaCO_3$	Kalk
	$(Ca, Mg)CO_3$	Dolomit
	$(Mg, Fe)_2[SiO_4]$	Olivin
Technische Produkte	$\delta-Na_2[Si_2O_5]$	Waschmittelzusatz SKS-6
	$Na_2O \cdot K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ (5:5:15:75 in MA%)	Fenster-/Verpackungsglas: (Natron-Kali-Kalk-Glas)
	$Na_2O \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ (11:13:7:1.5:65 in MA%)	(Natron-Kalk-Glas)
	$3CaO \cdot SiO_2, 2CaO \cdot SiO_2, \text{ u.a.}$	Hydraulische Bindemittel (Zemente)
Reststoffe	$Na_8[(AlSiO_4)_6(0.5CO_3, OH)_2]$	Carbonat-haltiger Sodalith aus Rotschlamm
	Oxidmischungen aus thermischen Verfahren	Müllverbrennungsschlacke, Braunkohlefilterasche, Flugasche

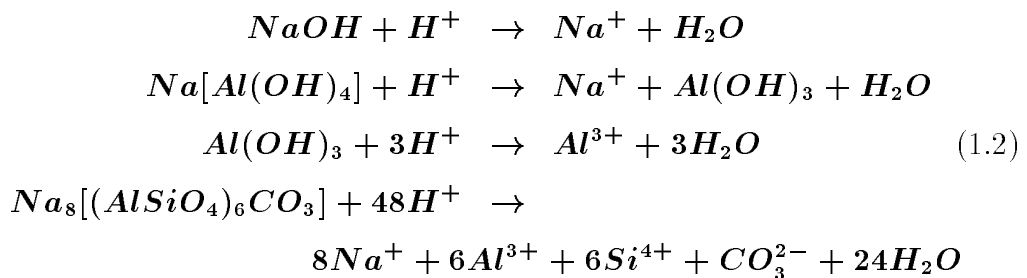
zweier trennbarer Phasen, Kieselgel und Magnesiumsulfatlösung, getestet und ein entsprechendes Verfahren patentiert. Der alkalisierende und wasserenthärtende Waschmittelzusatz SKS-6 der Hoechst AG (Rieck 1996) wird bislang in einem gänzlich anderen Bereich eingesetzt. Er könnte jedoch durch die bereits bestehende Massenproduktion, die Reinheit des Materials und seine Eigenschaften als Base und Kieselsäurespender eine Alternative zu Reststoffen oder Mineralen sein. Hydraulische Bindemittel sowie die meisten Braunkohlefilteraschen und Müllverbrennungsschlacken weisen neben der Alkalität die Fähigkeit zum Abbinden durch Reaktion mit Wasser auf. Die resultierende Bildung von Calcium-Silikat-Hydraten führt zur Zunahme der mechanischen Festigkeit und der Elutionsstabilität. Die hydraulischen Bindemittel kombinieren damit zwei wünschenswerte Eigenschaften für die Immobilisierung von gelösten Schwermetallen. Ein Sanierungsverfahren der Firma Hochtief Umwelt (Hochtief Umwelt 1996) soll hier erwähnt werden, bei dem Zink-, Blei- und Cadmium-kontaminierter Boden an Beizerei- und Galvanikstandorten, mit Bindemitteln vermischt und nach dem Verdichten zur Reaktion gebracht wird.

In meiner Diplomarbeit (Beuchle 1994) wurde die Eignung von Rotschlamm aus

der Tonerdeherstellung nach dem Bayer-Verfahren, genauer der im Rotschlamm enthaltenen Verbindungen Natronlauge, Aluminiumhydroxide und Sodalith, zur Säureneutralisation festgestellt. Darüber hinaus wurden zahlreiche Arbeiten durchgeführt, die sich mit der Optimierung der Abtrennung des Rotschlammes von der Mutterlauge durch Zugabe von Abfallsäuren (Techow 1979) oder der Kationenfreisetzung aus Rotschlamm nach Salzsäurezugabe (Wong et al. 1988) im Hinblick auf eine gefahrlose Deponierung beschäftigen. Auch ein Einsatz als feinkörniger Bodenverbesserer nach einer Neutralisation mit $FeSO_4$ -Lösung (Ho et al. 1985) bzw. Dünnsäure aus der TiO_2 -Herstellung (Glenister et al. 1985) wurde untersucht. In den genannten Arbeiten wird übereinstimmend festgestellt, daß sich die Neutralisationswirkung von Rotschlamm durch die langsame Hydrolyse der verschiedenen Feststoffe zum einen, bezogen auf den Gehalt an freier Natronlauge und Natriumaluminat wesentlich vergrößert und zum anderen zeitlich stark verzögert, so daß mit einer langfristigen Nachreaktion zu rechnen ist.

Rotschlamm besitzt eine Korngrößenverteilung im unteren Mikrometerbereich, so daß die Verarbeitung zu einer pumpfähigen Suspension einschließlich einer sedimentativen Abtrennung grobkörniger und unreaktiver Bestandteile möglich ist. Der Restgehalt an Natronlauge bzw. Natriumaluminat, der aus dem alkalischen Bauxitaufschluß herrührt und danach nicht vollständig abgetrennt werden kann, sorgt für eine schnelle Teilneutralisation. Im Anschluß daran reagieren die Feststoffpartikel, Gibbsit und Carbonat-haltiger Sodalith, mit sehr viel geringerer Geschwindigkeit. Die übrigen Festphasen, Hämatit, Quarz, Anatas und Rutil, sind wenig reaktiv und kommen in der genannten Reihenfolge in abnehmenden Anteilen vor (Beuchle 1994).

Die Neutralisation einer Säure wird damit durch eine Reihe homogener und heterogener Reaktionen erfolgen. Die unmittelbar nach der Mischung von Säure und technischer Base einsetzenden Reaktionen sind in den Gleichungen 1.2 zusammengestellt.



In Abhängigkeit von den sich einstellenden Bedingungen in der Lösung, pH-Wert und Aktivitäten der verschiedenen Spezies, werden Folgereaktionen wie die Verschiebung der Speziesverteilungen und die Bildung von festen Sekundärphasen auftreten. Diese Folgereaktionen werden in der weiteren Darstellung besprochen. Die komplexe und wechselnde Phasenzusammensetzung von Rotschlämmen sowie die teilweise mangelhafte Kristallinität der Phasen gehen auf die Verwendung von Bauxiten aus verschiedenen Lagerstätten und auf Variationen in der Prozeßführung des Bayer-Verfahrens zurück. Demzufolge bereitet die eindeutige Bestimmung und Charakterisierung der Bestandteile analytische Schwierigkeiten (Beuchle 1994). Die im Laufe des Bauxitaufschlusses gebildeten Alumosilikate sind nur schwer zu charakterisieren. Heil (1991) findet in verschiedenen Rotschlammproben, die auf fünf verschiedene Bauxitchargen zurückgehen, stets Natrodavyn. Solymár et al. (1992) bestimmten in Abhängigkeit vom eingesetzten Bauxit Sodalith und/oder Cancrinit sowie verschiedene Tonminerale, Kaolinit und/oder Illit, neben Aluminium-Goethit und Aluminiumoxidhydraten durch den Einsatz einer Kombination von Thermoanalyse, Röntgenbeugung und mikroskopischen Methoden. In weiteren Arbeiten von Ho et al. (1985) wird wiederum Sodalith und von Wong et al. (1988) wird eine dem Natrodavyn ähnliche Phase beschrieben. Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Hermeler et al. (1991) und Buhl (1991b) wird in dieser Arbeit das im Aufschluß nach Bayer gebildete Natrium-Aluminium-Silikat als technischer Sodalith bezeichnet. Es handelt sich um eine intermediäre Phase zwischen Sodalith und Cancrinit.

Die komplexe Zusammensetzung des technischen Reststoffes Rotschlamm läßt keine einfache Aufklärung des Reaktionsverlaufs beim Kontakt mit Säuren zu. Dies beeinträchtigt die Voraussagbarkeit des Verhaltens in einem Sanierungsfall, bei dem nach Abschluß der Zugabe des Neutralisationsmittels und der Flutung keine Eingriffe in das geochemische und hydrologische Geschehen mehr möglich sind.

Gesetzliche Bestimmungen für die Weiterverwendung von industriellen Reststoffen, Abfällen nach dem Kreislaufwirtschaftsgesetz, schränken u.U. die Verwendung zur Neutralisation ein, so daß sich ein weiterer Grund für die Suche nach Alternativen ergibt.

1.3 Aufgabenstellung und Vorgehensweise

In der vorliegenden Arbeit werden die vor einem Einsatz von alkalisch reagierenden Feststoffen zur Neutralisation einer „Sauren Last“ notwendigen Grundlagen und Untersuchungsmethoden entwickelt.

Die Bewertung von in Betracht kommenden Feststoffen muß sich an mehreren Fragen orientieren:

- Wie groß ist die nutzbare Säurekapazität des alkalisch reagierenden Feststoffes, also seine Fähigkeit, Säure zu neutralisieren und einen vorgegebenen pH-Wert zu puffern?
- In welchem pH-Wert-Bereich findet die Hydrolyse des Feststoffes statt? Die Reaktion ist nur im Sauren erwünscht — im Alkalischen, d.h. bei pH-Werten oberhalb von pH 6 bis 9 soll keine Reaktion mehr stattfinden!
- Wie schnell läuft die Neutralisationsreaktion ab?
- Welche Bestandteile gelangen infolge der Hydrolyse in die Lösung und welche sekundären Produkte können demzufolge entstehen?
- Welche Folgereaktionen führen zu einer Fixierung der vorhandenen Schadstoffe, ökotoxische Schwermetalle und hohe Konzentrationen an Salzen?
- Zeigt der Feststoff ein geeignetes Korngrößenspektrum?
- Sind ausreichende Mengen des Feststoffes verfügbar und ist er kostengünstig erhältlich oder ergibt sich sogar ein zusätzlicher Nutzen durch Einsparung einer ansonsten notwendigen Behandlung?

Für die Untersuchungen wird Sodalith als Feststoff ausgewählt. Er kann aus verschiedenen Quellen, natürliche Vorkommen, Synthese oder aus Rotschlamm, gewonnen werden und steht in großen Mengen zur Verfügung. Um die komplexe Phasenzusammensetzung von Rotschlamm in den Experimenten zu vermeiden, gleichzeitig aber möglichst nahe am Ausgangsmaterial zu bleiben, wird Carbonat-haltiger Sodalith nach einer Vorschrift von Hundt (1994) synthetisiert. Die Synthese im offenen System unter Rückfluß führt zu einem technischen Sodalith, der sich im Rahmen der analytischen Genauigkeit und der tech-

nischen Variationen im Bayer-Verfahren nicht von dem im Rotschlamm enthaltenen Natrium-Aluminiumsilikat unterscheidet. Darüber hinaus ist es möglich, durch den Vergleich mit dem Verwitterungsverhalten von natürlichem Sodalith $Na_8[(AlSiO_4)_6Cl_2]$ zusätzliche Hinweise zu erhalten und die Stabilität von Sodalith in wäßrigen Systemen genauer aufzuklären.

Zur Beurteilung der nutzbaren Säurekapazität und der Neutralisationskinetik werden pH-stat-Titrationsen von Feststoffsuspensionen mit verdünnter Schwefelsäure durchgeführt, weil sie mit einem einfachen Versuchsaufbau (batch-Versuch) schnell und unter definierten pH-Bedingungen einen Zugang zum Säureverbrauch als Funktion der Zeit liefern. Dabei ist eine systematische Variation der Parameter Feststoffkonzentration und Temperatur möglich. Eine diskontinuierliche Probenahme erlaubt darüber hinaus eine Beobachtung der Lösungszusammensetzung als Funktion der Zeit und damit die Bestimmung der Auflösungskinetik des Feststoffes, die nicht direkt zugänglich ist.

Im Vordergrund steht die Untersuchung des Säureverbrauchs infolge der Hydrolyse des Feststoffes und die Ermittlung der notwendigen Reaktionszeit bis zur vollständigen Umsetzung des Feststoffes. Als Maßzahl ergibt sich die auf die Feststoffmenge bezogene, spezifische Neutralisationskapazität mit der Einheit Äquivalente H^+ je Gramm Feststoff, und die Entwicklung dieser Größe mit der Zeit. Der Einfachheit der Versuchsdurchführung stehen jedoch folgende Nachteile gegenüber:

- Die notwendige Homogenität der Suspension kann durch Rühren nur in einem kleinen Reaktionsvolumen aufrechterhalten werden; dadurch treten bei einer Probenahme nicht zu vernachlässigende Volumenänderungen auf, die rechnerisch berücksichtigt werden müssen.
- Die Lösungszusammensetzung ist infolge der Auflösung des Feststoffes im Versuchsverlauf nicht konstant. Die Entfernung vom angestrebten Gleichgewicht vermindert sich entsprechend. In Arbeiten zur Auflösungskinetik von einfachen, d.h. binären oder ternären Mineralen wie Gibbsit oder Kaolinit, wurde von Nagy und Lasaga (1990 und 1992) eine Abhängigkeit der Kinetik von der Entfernung vom Gleichgewicht festgestellt.
- Die Feststoffkonzentration der Suspension muß klein sein, um die Bildung von sekundären Feststoffen aus der Lösung bei Überschreiten des entspre-

chenden Löslichkeitsproduktes einzuschränken; diese Phasenbildung beeinflusst die Bestimmung der Neutralisationskapazität und der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei kleinen Feststoffkonzentrationen wird bei gleichem Umsatz eine Übersättigung der Lösung erst zu einem späteren Zeitpunkt erreicht.

- Die beiden letztgenannten Punkte beeinträchtigen die Übertragbarkeit der Ergebnisse. Vor einem praktischen Einsatz des Verfahrens müssen die genannten Untersuchungen jedoch in jedem Fall unter Verwendung von realen Lösungen und des Feststoffes durchgeführt werden. Nur auf diese Weise ergeben sich die für die Prozeßsteuerung erforderlichen Kenntnisse.
- Selbst bei einer weitgehenden Optimierung des Untersuchungsverfahrens ist die Bildung von Sekundärphasen nicht immer zu unterdrücken. Unter den gegebenen Bedingungen, Raumtemperatur und schnelle Änderung der Lösungszusammensetzung, liegen diese als amorphe Phasen vor, die nicht mit den für kristalline Phasen typischen Methoden zu charakterisieren sind.

Die angesprochene Bildung von sekundären Phasen ist einerseits im oben beschriebenen pH-stat-Experiment möglichst zu vermeiden, um zuverlässige Angaben zur Neutralisationskapazität als Funktion der Zeit zu erhalten. Andererseits wird sie bei der Neutralisation von realen Porenwässern gerade angestrebt, wobei dann vor allem die in der Porenlösung gelösten Bestandteile diese Niederschlagsbildung bestimmen werden. Aber schon im einfachen System – Carbonat-haltiger Sodalith in Schwefelsäure – kann bei großen Feststoffumsätzen die Bildung eines wie erwähnt amorphen Niederschlags beobachtet werden. Eine Charakterisierung ist mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie amorpher Feststoffe durch die Analyse des „first sharp diffraction peak“, FSDP (Göttlicher und Pentinghaus 1996), und über die thermische Umwandlung zu kristallinen Phasen möglich.

Zur Bestimmung der stabilen Hydrolyseprodukte des in den pH-stat-Experimenten eingesetzten Carbonat-haltigen Sodaliths, die letztendlich in wäßrigen Systemen, also auch am Ende der Neutralisation von saurem Porenwasser, entstehen, werden Autoklavenversuche bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Die Temperaturerhöhung führt zu einer Beschleunigung der Hydrolysereaktion im neutralen Wasser und zur Bildung von kristallinen und somit gut charakterisierbaren Produkten. Die Ergebnisse werden mit den vorhandenen Daten zur natürlichen

Verwitterung von Aluminosilikaten, insbesondere Chlorid-haltigem Sodalith, in Beziehung gesetzt.

Die Untersuchungen zur Hydrolyse von aluminosilikatischen Mineralphasen reichen bis ins 19. Jahrhundert zurück und wurden vorwiegend zur Aufklärung von natürlichen Verwitterungsvorgängen durchgeführt (Thugutt 1894, siehe auch Barrer 1982). Diese Vorgänge werden selbst bei einfachen Aluminosilikaten nur schematisch verstanden, was aufgrund der komplexen Bedingungen in hydrothermalen Lösungen nicht verwundert. Für Sodalith wird Natrolith als natürliches Verwitterungsprodukt vermutet, jedoch sind die entsprechenden Entstehungsbedingungen nicht bekannt.

Zur Verbindung der bei verschiedenen Bedingungen durchgeführten Experimente mit den natürlichen Verwitterungsreaktionen wird eine thermodynamische Modellierung der Hydrolyse durchgeführt.

In der Zusammenfassung der beschriebenen Strategie werden vier wesentliche Ziele angestrebt:

- Aufklärung der Hydrolyse bzw. Verwitterung von Sodalith und verwandter Strukturen.
- Erstellung einer leistungsfähigen Beurteilungsmethode des Neutralisationsvermögens von Feststoffen zum Einsatz in sauren Porenwässern.
- Vorhersage der entstehenden Phasengesellschaft und deren Stabilität bzw. ihrer Pufferwirkung gegenüber nachträglich auftretenden Störungen.
- Erstellung eines Szenarios der Reaktionsabläufe unter den Randbedingungen der Neutralisation einer realen Porenlösung. Dies umfaßt neben den genannten Punkten, der Aufklärung der Hydrolyse, die Voruntersuchung von Feststoffen und der Abschätzung der Folgereaktionen, auch die Einordnung der technischen Möglichkeiten zum Eintrag des Neutralisationsmittels in den Porenraum und die Abschätzung der unter realen Bedingungen erheblich komplexeren Bedingungen sowie des weiteren Untersuchungsbedarfes.

Kapitel 2

Experimenteller Teil

In diesem Kapitel wird in den beiden ersten Abschnitten die Synthese von Carbonat-haltigem technischem Sodalith und die Charakterisierung der Syntheseprodukte beschrieben. Danach folgt der Abschnitt zu den Hydrolyse- und Neutralisationsversuchen mit dem Syntheseprodukt und abschließend wird die Vorgehensweise bei der thermodynamischen und kinetischen Modellierung der Hydrolyse-reaktion behandelt.

2.1 Synthese von technischem Sodalith

Technischer Carbonat-haltiger Sodalith wird in mehreren Ansätzen nach Hund (1984) in wäßriger Lösung synthetisiert. Die verwendeten Chemikalien sind Tabelle A.1 auf Seite 117, die verschiedenen Ansätze Tabelle A.2 auf Seite 118 zu entnehmen.

In einem 1-Liter-Dreihalskolben (Schott-Duran), bei den Synthesen SS7 und SS8 ein 4-Liter-Dreihalskolben, werden etwa ein Drittel der Natronlauge und mit Aceton entfettete Aluminiumspäne unter Rühren (KPG-Rührer, Teflon) und Rückflußkühlung aufgelöst. Gegebenenfalls wird mit Hilfe des Heizpilzes nachgeheizt, um eine vollständige Auflösung zu erreichen. Nach dem Abkühlen der nun klaren Lösung auf Raumtemperatur während etwa einer Stunde wird langsam das Natriumcarbonat über einen Feststofftrichter mit Schliff zugegeben und gleichzeitig gut gerührt, um ein Verklumpen zu verhindern. Über den Feststofftrichter wird anschließend zum Spülen die noch fehlende Menge an konzentrierter Natronlauge und schließlich das bidestillierte Wasser zugegeben.

Die Natriumsilikatlösung (Wasserglas) wird mit einer zweiten Menge konzentrierter Natronlauge im Volumenverhältnis 1:3 verdünnt, um die Viskosität herabzusetzen, und in das Vorratsgefäß eines Dosimaten (Metrohm 665) eingefüllt. Die 10 ml-Bürette des Dosimaten wird dreimal mit der Lösung gespült und anschließend die Bürettenspitze (Glas, Schott-Duran) über einen Schliffaufsatz am Dreihalskolben angebracht, so daß sich die Spitze am Ende der Zugabe knapp über der Reaktionslösung befindet und keine Rückdiffusion der Lösung möglich ist. Die Lösung wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Siedetemperatur wird mit einem Schliffthermometer gemessen und beträgt in allen Ansätzen $112 \pm 1^\circ\text{C}$. In die siedende Vorlage wird während der Dosierzeit t_{dos} die verdünnte Natriumsilikatlösung kontinuierlich zugegeben.

Nach der Reaktionszeit t_{reakt} , die Dosierzeit für die Wasserglaslösung ist hierin enthalten, wird die nach einer Wartezeit von ein bis zwei Stunden handwarme Lösung über eine Glasfritte (Schott-Schraubfilter mit Filterplatte P160, $d = 90$ mm) zwei bis dreimal filtriert bis ein klares Filtrat vorliegt. Zum Teil treten nach mehreren Stunden und vollständiger Abkühlung Nachfällungen auf, die verworfen werden.

Der weiße Filterkuchen wird mit bidestilliertem Wasser neutralgewaschen, d.h. bis das Waschwasser einen pH-Wert von 7 bis 8 zeigt. In den Ansätzen SS7 und SS8 werden hierzu 60 bis 80 Liter Wasser benötigt. Die komplette Filtrationsapparatur wird über Nacht bei 60°C vorgetrocknet und das danach rieselfähige Produkt in einem Porzellantiegel wiederum über Nacht bei 110°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Pulver wird zur Ausbeutebestimmung gewogen und bis zur weiteren Verwendung in einem Exsikkator über Kieselgel aufbewahrt. Zur Verbesserung der Phasenreinheit des Produktes und zur Steigerung der Produktmenge werden die Ansätze, ausgehend von der Originalvorschrift wie in SS3.1, abgeändert:

- SS3.2: Halbierung der Natronlaugekonzentration.
- SS4: Wiederholung von SS3.1 zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit.
- SS5: Halbierung der Natriumcarbonatmenge, die in großem Überschuß angesetzt ist, und Probenahme während der Reaktion zur röntgenographischen Kontrolle der Produktbildungskinetik.

- Die Halbierung der Natriumcarbonatmenge wird für alle weiteren Synthesen beibehalten, da keine Nachteile hinsichtlich der Produktqualität festzustellen sind.
- SS6: Zugabe der Wasserglaslösung im apparativ kürzest möglichen Zeitraum von zehn Minuten.
- SS7 und SS8: Verkürzung der Reaktionszeit auf fünf Stunden, um die Bildung des Nebenproduktes Cancrinit zu vermeiden. Vervierfachung der Ansätze und Verteilung der Wasserglaszugabe über die gesamte Reaktionszeit.
- SS8: zusätzliche Zugabe von Impfkristallen beim Ansatz (zehn Gramm Produkt aus SS7).

2.2 Charakterisierung der Syntheseprodukte

Die Syntheseprodukte werden mit Hilfe verschiedener analytischer Methoden charakterisiert.

Zunächst wird röntgenographisch und infrarotspektroskopisch die Phasenreinheit festgestellt. Anschließend werden die Gitterparameter, die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode und die Korngrößenverteilung mittels Lasergranulometer und Rasterelektronenmikroskop REM bestimmt. Darüber hinaus kann im REM die Morphologie beobachtet und durch den zusätzlich zur Verfügung stehenden energiedispersiven Röntgendetektor die Zusammensetzung bezüglich der Hauptbestandteile gemessen werden. Mittels Thermoanalyse TG/DTG/DTA werden Wasser- und Kohlendioxidgehalt sowie Phasenumwandlungen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Zuordnung der Massenverluste zu den entwichenen Komponenten erfolgt durch zwei Vergleichsmessungen an einer Thermowaage mit angekoppeltem IR-Spektrometer zur Gasanalyse. Die direkte Kohlenstoffbestimmung im Feststoff, die Wasser- und Kohlendioxidgehalte aus der Thermogravimetrie sowie die Auflösung der einzelnen Produkte in salpetersaurer Lösung und die nachfolgende Analyse von Natrium-, Aluminium- und Siliziumgehalt durch ICP-OES ermöglichen die Berechnung von Summenformeln.

Die Kenntnis der Phasenreinheit und der realen Summenformel ist Voraussetzung für die Auswertung der Neutralisations- und Hydrolyseexperimente.

2.2.1 Untersuchung der Phasenreinheit

Übersichtsmessungen und die Bestimmungen der Phasenreinheit werden mittels Röntgendiffraktometrie XRD und Infrarotspektroskopie IR an einem Pulverdiffraktometer Siemens D5000 bzw. an einem Infrarotspektrometer Bruker IFS 66 Einstrahl-FTIR durchgeführt.

Das D5000 wird mit CuK_{α} -Strahlung ($U=40$ KV, $I=30$ mA), zeitweise mit Primär- bzw. Sekundärmonochromator, Göbelspiegel und einem Szintillationszähler betrieben. Die Aufzeichnung der Reflexintensitäten erfolgt in Reflexionsstellung schrittweise von 10 bis $80^{\circ}2\theta$ mit Schrittweiten von $0.01^{\circ}2\theta$ und Meßzeiten von fünf Sekunden pro Schritt. Die Proben werden in Kunststoffprobenhalter als feingemahlene Feststoffe eingefüllt und mit einem Objektträger geglättet. Die Probenrotation beträgt 30 min^{-1} .

Proben für die IR-Spektroskopie werden als KBr-Preßlinge präpariert. Dazu werden 3 mg Probe mit 300 mg KBr (Merck, für Infrarotspektroskopie, bei 60°C gelagert) im Achatmörser zerrieben, aus der homogenen Mischung 50 mg abgenommen und unter Vakuum zu Tabletten von 13 mm Durchmesser verpreßt. Zur Basislinienbestimmung wird analog eine reine KBr-Tablette hergestellt; deren Spektrum wird von der Probenmessung subtrahiert.

2.2.2 Gitterparameter

Die Gitterparameter der Syntheseprodukte werden mit einer Hueber Guinierkamera in asymmetrischer Transmissionstellung bestimmt. Diese Kamera ist mit einer Cu-Röhre, die mit 40 KV und 30 mA betrieben wird, und einem Primärmonochromator ausgestattet. Die feingemahlene Probe wird in drei Streifen auf eine selbstklebende Mipolam^R-Folie aufgebracht: der obere Streifen besteht nur aus Probe, der untere nur aus Siliziumstandard (Si-NBS SRM 640, $a = 5.43088 \text{ \AA}$), der mittlere aus einem Gemisch der beiden Substanzen. Die Aufnahmedauer beträgt 24 Stunden. Der mit der gemischten Probe belichtete mittlere Filmstreifen (Film: Kodak SB 392) wird für die Auswertung verwendet. Für die Verfeinerung der Gitterkonstanten aus den skalierten und korrigierten Reflexen wird das Programm LSUCRE-87 (Garvey 1988) verwendet.

2.2.3 Spezifische Oberfläche nach BET

Die Oberflächenbestimmung wird als BET-Vier-Punkt-Messung mit einem Multi-point-Gerät Quantachrome durchgeführt (Brunauer et al. 1934). Die Produkte der Sodalithsynthesen SS4 bis SS8 werden in 0.6 Gramm Ansätzen direkt vor der Messung bei 200°C nochmals getrocknet. Jeweils 0.5 Gramm werden für die Oberflächenbestimmung mit Stickstoff verwendet.

Die Sodalithsynthesen SS3.1 und SS3.2 konnten nicht gemessen werden, da nach einigen Vorversuchen zur Hydrolyse nicht mehr die erforderliche Probenmenge von 0.5 Gramm zur Verfügung stand.

2.2.4 Korngrößenverteilung (KGV)

Die Korngrößenverteilung wird mit einem Lasergranulometer GALAI CIS100 (Computerized Inspection System 100; Fa. Galai, Migdal Haemek, Israel) durchgeführt. Das Meßprinzip dieses Granulometers beruht auf der korngrößenabhängigen Wechselwirkungszeit eines Laserstrahls ($\lambda=660$ nm) mit Feststoffpartikeln unterschiedlicher Größe zur Bestimmung der Korngrößenverteilung. Zur Messung wird eine Spatelspitze des Feststoffes in einer Quarzglasküvette mit Magnetrührfisch suspendiert. Nach Erreichen einer homogenen Verteilung wird die Messung gestartet, die nach einer internen Überprüfung des Steuerprogrammes auf Reproduzierbarkeit der Einzelscans beendet wird.

2.2.5 Untersuchung von Morphologie und Aggregatgröße

Elektronenmikroskopie (REM, TEM)

Die rasterelektronischen Untersuchungen werden mit einem Rasterelektronenmikroskop von Phillips Typ SEM 505 durchgeführt. Bei einer maximal 50.000-fachen Vergrößerung beträgt die Auflösung 6 nm. Die Beschleunigungsspannung wird zwischen 15 und 30 keV bei einem Brennfleckdurchmesser von 10 bis 100 nm variiert. Die Dokumentation erfolgt bei Beobachtung der Sekundärelektronen mit einer Polaroidkamera (Polaroidfilm PolaPan 400 ASA, schwarz-weiß, mittlerer Kontrast). Die semiquantitative Mikroanalyse wird mit Flächenfokus, einem energiedispersen Detektor (Li-gedrifteter Si-Detektor mit Be-Fenster) und einem standardlosen Analysenprogramm EDAX durchgeführt.

Die Proben werden in Ethanol suspendiert, auf den mit Kohlenstoffolie belegten Aluminiumträger aufgebracht und nach dem Trocknen mit Gold besputtert.

Die getrockneten Proben bestehen aus 50 μm -Aggregaten, die aus kleineren Teilchen mit einer Größe im Bereich von 5 μm aufgebaut sind. Eine Untersuchung mit höherer Auflösung im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurde versucht; Ziel war eine direkte Strukturbestimmung an Einzelteilchen. Die Präparation von Einzelteilchen auf Cu-Netze ist möglich, jedoch wurde die kristalline Struktur innerhalb weniger Sekunden unter der Einwirkung des im Vergleich zum REM energiereicheren Elektronenstrahls zerstört.

Lichtmikroskopie

Zur lichtmikroskopischen Untersuchung werden ein Stereomikroskop Leica MZ8 mit bis zu 50facher Vergrößerung und ein Polarisationsmikroskop Leitz DMXRP mit bis zu 500facher Vergrößerung verwendet. Die fotografische Dokumentation erfolgt wahlweise mit einer Polaroidkamera (Polaroidfilm 668, 80 ASA) oder mit einer Kleinbildkamera (Film: Agfacolor Ultra 50).

2.2.6 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

Die Bestimmung der Stöchiometrie der synthetisierten Verbindungen erfolgt in zwei Teilschritten. Zum einen werden die Metallionen nach vollständiger Auflösung aus der Aufschlußlösung bestimmt. Zum anderen wird der Carbonatgehalt direkt aus der Festphase als Gesamtkohlenstoff gemessen und umgerechnet. Aus der Thermogravimetrie kann, nach Zuordnung der Massenverluste bei bestimmten Temperaturen zu den freigesetzten Gasen H_2O und CO_2 (TG/IR-Kopplung), auch der Kohlendioxid- und Wassergehalt bestimmt werden. Eine exakte Auswertung ist jedoch schwierig. Zwischen den einzelnen Masseverluststufen tritt stets eine unspezifische Gasfreisetzung auf, so daß die Festlegung von Stufenbeginn und -ende sehr ungenau wird. Dennoch werden mangels Alternativen die aus mehreren Versuchen gemittelten Werte für den Wassergehalt in die Summenformel miteinbezogen. Die Ermittlung des Carbonatanteils stützt sich auf die nachfolgend beschriebene Kohlenstoffbestimmung.

Gesamtkohlenstoffbestimmung

Die Kohlenstoffbestimmung TC wird mit einem Gerät der Firma Ströhlein CS-MAT 5500 durchgeführt. Die Meßmethode beruht auf der Verbrennung der Proben, Einwaage 50 bis 150 mg, bei einer Temperatur von 1200°C in einem zuvor ausgeglühten Porzellanschiffchen. Die Probe wird mit Sauerstoff der Reinheit 99.994% umspült. Das entstandene Kohlendioxid wird durch den Gasstrom in eine Meßküvette gespült und infrarotspektroskopisch detektiert. Die Kalibrierung erfolgt mit Calciumcarbonat.

Wasser- und Kohlendioxidgehalt aus der Thermoanalyse

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens steht zum einen ein TG/DTA-Gerät der Fa. Seiko Instruments SSC 5200 SII für die Standardmessungen und zum anderen eine TG/DTA Netzsch STA 409, gekoppelt mit einem IR-Spektrometer Bruker IFS 66, für die Zuordnung der gasförmigen Abspaltungen zur Verfügung. An beiden Geräten werden Messungen im Temperaturbereich von 100 bis 1200°C mit Heizraten von 10 K/min und unter Spülgasströmen von 150 ml N_2 /min (Seiko) bzw. 10 ml syn.Luft/min (Netzsch) durchgeführt. Die Proben werden vor der Messung nochmals bei 110°C getrocknet und am Seiko-Gerät bei Einwaagen von 20 bis 30 mg in Platintiegeln gegen einen leeren Platintiegel auf der Referenzseite gemessen. Die beiden Messungen am TA-IR werden mit je etwa 50 mg Probe in Al_2O_3 -Tiegeln und Kaolin als Standard durchgeführt.

Bestimmung des Natrium-, Aluminium- und Siliziumgehaltes

Zur Bestimmung der Metallgehalte werden jeweils zwei bis drei Proben mit Einwaagen von 0.013 bis 0.065 g in 10 ml bidestilliertem Wasser suspendiert und durch Zugabe von 1 ml Salpetersäure (65%, suprapur) aufgelöst. Nachdem sich eine klare Lösung gebildet hat, wird mit bidestilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt und die Multielementanalyse mit einem sequentiellen Emissionsspektrometer ISA Jobin-Yvon 38 S durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgt mit drei Multielementstandardlösungen. Blindproben werden vor, während und nach einer Probenserie eingeschoben und die mittleren Blindwerte bei der Auswertung subtrahiert.

2.3 Hydrolyse- und Neutralisationsversuche

Der synthetisierte Carbonat-haltige Sodalith wird unter Säurezugabe und bei konstantem pH-Wert hydrolysiert, um seine Säureneutralisationskapazität und die Neutralisationsgeschwindigkeit zu bestimmen. Diese pH-stat-Titrationsen werden zum Vergleich mit weiteren, potentiell einsetzbaren technischen Basen durchgeführt.

In Autoklavenversuchen wird der Feststoff ohne Säurezugabe, aber unter erhöhter Temperatur hydrolysiert. Die gebildeten Sekundärphasen lassen Rückschlüsse auf die langfristig zu erwartenden stabilen Endprodukte der Sodalithhydrolyse in wäßrigen Systemen zu.

Schließlich wird in Batch- und Säulenversuchen die pH-Wert-Entwicklung in Systemen, die Carbonat-haltigen Sodalith und Schwefelsäure sowie weitere Feststoffe bzw. weitere Lösungsbestandteile in Anlehnung an reale Porensysteme enthalten, untersucht.

2.3.1 pH-stat-Titrationsen

Die pH-stat-Titrationsen werden mit einem Labortitrator Mettler DL 67 und einem PC zur Datenerfassung durchgeführt. Die feste Probe, Einwaagen zwischen 0.05 und 1.0 g, wird mit 50 oder 100 ml bidestilliertem Wasser suspendiert. Der etwa 110 ml fassende Kunststoffbehälter wird am Titrationsstand angeschraubt und die pH-Meßkette, der Propellerrührer und die Säurezuleitung eingebaut. Die pH-Meßkette wird vor jeder Messung mit drei Pufferlösungen aus dem Pufferlösungsatz (pH=1; 3; 5 und 8) kalibriert.

Nach dem Methodenstart wird durch Säuredosierung die alkalische Suspension auf den vorgebenen pH-Wert (pH = 3; 4; 5 oder 6) gebracht. Dieser wird nach einer pH-Wert-Erhöhung infolge der Hydrolysereaktion durch ständige Säurezugaben ständig wieder eingestellt. Die Versuche werden bei verschiedenen Temperaturen (10, 20 und 40°C) über die Dauer von einer Woche (168 h) bei niedrigen pH-Werten und zwei Wochen (336 h) bei höheren pH-Werten von 5 und 6 durchgeführt. Die Regelung durch den Titrator erfolgt mehrmals in der Sekunde; die Datenerfassung ist auf jeweils 300 Meßwerte in einer ersten Periode von fünf Stunden sowie in der zweiten Periode von 163 Stunden beschränkt. Die Meßdaten werden mit einem Tabellenkalkulationsprogramm aufgearbeitet und

graphisch dargestellt. Der Gesamtsäureverbrauch in Volumeneinheiten, also diejenige Säuremenge, die bis zum Ende der Reaktion zugegeben wurde, wird gemäß der Gleichung 2.1 in die Stoffmenge umgerechnet und auf das Endvolumen der Reaktionsmischung bezogen.

$$ANC_{pHx}[\text{meq/l}] = V_{\text{Säure}}[\text{ml}] \cdot c_{\text{Säure}}[\text{mol/l}] \cdot z_{\text{Säure}} \frac{1000[\frac{\text{mmol}}{\text{mol}}]}{V_{\text{End}}[\text{ml}]} \quad (2.1)$$

$$V_{\text{End}} = V_{\text{Wasser}} + V_{\text{Säure}}$$

Die Vergleichbarkeit verschiedener Versuche und Ansätze ergibt sich jedoch erst durch die Berechnung der spezifischen Säurekapazität $ANC_{pHx, \text{spez.}}$ nach Gleichung 2.2, in der die Stoffmenge der Säure auf die Feststoffkonzentration c_{FS} bezogen wird.

$$ANC_{pHx, \text{spez.}}[\text{meq/g}] = \frac{ANC_{pHx}[\text{meq/l}]}{c_{FS}[\text{g/l}]} \quad (2.2)$$

Die so erhaltene Maßzahl $ANC_{pHx, \text{spez.}}$ beschreibt die Neutralisationswirkung des Feststoffes unter den gegebenen pH-Bedingungen, oder genauer, die Neutralisationswirkung des Feststoffes in der Reaktionsmischung, da auch die Folgereaktionen in die Protonenbilanz eingehen (siehe Ergebnisteil).

Die Reaktionsmischung wird nach Versuchsende filtriert; das Filtrat wird zur Analyse der gelösten Ionen mit HNO_3 (65%, suprapur) angesäuert und auf 100 oder gegebenenfalls 200 ml aufgefüllt. Der feste Rückstand wird bei 110°C getrocknet und röntgenographisch am D5000 auf seine Phasenzusammensetzung untersucht. Insgesamt werden drei Versuchsreihen unternommen:

- Vorversuche, die mit den verschiedenen Syntheseprodukten und variierenden Versuchs- und Regelparametern durchgeführt werden, um die Methode zu erarbeiten.
- Versuche mit dem Produkt der Synthese SS7, das in ausreichender Menge hergestellt wurde, zur systematischen Variation des pH-Wertes und der Feststoffkonzentration, um die wesentlichen Einflußgrößen zu bestimmen.
- Versuche mit dem Produkt der Synthese SS7 zur systematischen Variation der Versuchstemperatur, um die Kinetik der Hydrolyse zu ermitteln.

Zusätzlich werden während der Versuche Proben der Reaktionsmischung entnommen, um Veränderungen der Lösungskonzentrationen als Funktion der Zeit zu bestimmen und Folgereaktionen zu erkennen.

Die Probenahme, die während der letztgenannten Versuchsreihe durchgeführt wird, erfolgt mit einer Eppendorfpipette und einem Probevolumen von einem Milliliter. In zunächst kurzen Zeitabständen von einigen Minuten bis Stunden während der ersten beiden Versuchstage und nachfolgend im Tagesabstand wird der homogen gerührten Reaktionsmischung am Titrator das Probevolumen entnommen. Die Suspension wird in eine mehrfach vorgespülte Spritze mit 0.45 μm -Spritzenvorsatzfilter der Firma Sartorius überführt und in einen 25 ml-Maßkolben filtriert. Die Spritze und das Filter werden mit dreimal 5 ml bidestilliertem Wasser wiederum in den Maßkolben gewaschen. Das Filtrat im Maßkolben wird mit 500 μl Salpetersäure (65%, suprapur) angesäuert. Die auf 25 ml ergänzte Lösung wird durch ICP-OES auf ihren Natrium-, Aluminium- und Siliziumgehalt analysiert.

Die getrockneten Rückstände werden röntgenographisch am D5000 untersucht; die Parameter stimmen mit den in Kapitel 2.2.1 genannten überein. Mit dieser Methode kann zum einen ein Rest an eingesetztem Edukt und damit die Unvollständigkeit der Hydrolyse bestimmt werden. Zum anderen läßt sich das Produkt der sauren Hydrolyse auf diese Weise bestimmen. Da es sich bei letzterem jedoch nicht um eine kristalline Substanz (siehe Ergebnisteil) sondern um einen amorphen Stoff handelt, ist in der Röntgenbeugungsaufnahme ein breiter FSDP zu beobachten. Eine Analyse der Zusammensetzung kann z.B. durch thermische Behandlung und Messung der Kristallisationstemperatur erfolgen.

2.3.2 Autoklavenversuche

Zur Hydrolyse bei erhöhter Temperatur (100, 200 und 300°C) stehen für die beiden erstgenannten Temperaturen Edelstahlautoklaven mit Tefloninnenteil, Teflonbecher und -deckel sowie Vitondichtung mit einem Volumen von 55 ml, sowie Heraeus Trockenschränke zur Verfügung. Die eingesetzte Feststoffmenge beträgt etwa 1.0 Gramm und es werden 25 ml bidestilliertes Wasser bzw. Lösung hinzugefügt. Der Füllungsgrad beträgt somit 46% und der sich einstellende Sättigungsdampfdruck des Wassers liegt bei 1.55 MPa (Burnham, Holloway, Nicholas 1969). In weiteren Versuchen werden gesättigte Lösungen von $NaCl$, KCl , $CsCl$, $RbNO_3$, Na_2SO_4 , $NaOH$ und Na_2CO_3 bzw. Lösungen von $NaCl$ mit Konzentrationen zwischen 0.001 bis 1 mol/l statt Wasser verwendet. Die Versuchsdauer beträgt in der Regel vier bis fünf Wochen und wird in einigen Versuchen bis auf vierzig Wochen verlängert. Die Tabelle C.2 auf Seite 128 zeigt die Versuche in der Übersicht.

Die Hydrolyseexperimente bei 300°C werden in Autoklaven vom Bridgeman-Typ mit Kupferdichtung über einen Zeitraum von 52 Tagen durchgeführt. Dabei werden 99.6 bzw. 39.4 mg SS7 und jeweils 1 ml bidestilliertes Wasser in ein Goldrohr eingeschweißt; der Füllungsgrad beträgt 0.8 und der Druck 100 MPa.

Nach Versuchsende werden in den überstehenden Lösungen die pH-Werte gemessen - dies geschieht aufgrund der geringen Lösungsmenge mit pH-Meßstäbchen. Anschließend wird filtriert und das Filtrat bzw. der Rückstand wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben aufgearbeitet. Nach der Trocknung wird der Rückstand röntgenographisch untersucht, um die Phasenzusammensetzung zu bestimmen.

2.3.3 Freie Hydrolyse der Syntheseprodukte

Unter der Bezeichnung „Freie Hydrolyse“ werden die Versuche zusammengefaßt, in denen die freie Entwicklung von pH-Wert und Lösungszusammensetzung infolge der Hydrolyse von technischem Sodalith in Schwefelsäure beobachtet wird. Dazu werden zum einen Ansätze von 2 g Feststoff in 600 ml bidestilliertem Wasser, das mit 20 ml 1 N Schwefelsäure (Merck Titrisol) auf einen pH-Wert von 1.8 eingestellt wurde, in einem Becherglas mit Magnetrührer ausgeführt.

Zum anderen wird mit den gleichen Ausgangsstoffen eine Umlaufapparatur beschickt. Abbildung 2.1 zeigt diese Umlaufapparatur, die aus einer Glaschromatographiesäule besteht und am unteren Ende mit einer grobporigen Fritte und einer Olive mit Hahn abgeschlossen ist. Oberhalb der Fritte wird durch Einschlämmen

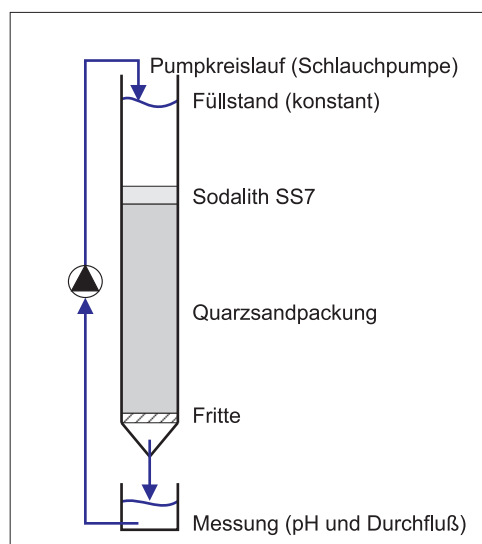


Abbildung 2.1: Schema der Umlaufapparatur

mit Wasser und Sedimentation eine Packung aus Quarzsand (500 g – Merck z.A.; feinkörnig, gewaschen und geglüht) hergestellt. Nach der Zugabe der restlichen Wassermenge erfolgt die pH-Wert-Einstellung mittels Schwefelsäure. Der Feststoff wird auf den Kopf der Packung aufgebracht.

Nach dieser Präparation wird der Versuch gestartet und mittels einer Schlauchpumpe die Lösung im Kreislauf geführt. Dabei passiert die Lösung ein Meßgefäß, in dem eine kontinuierliche pH-Messung durchgeführt wird. Am Kopf der Säule wird durch die kontinuierlich arbeitende Pumpe ein konstanter Füllstand

(8 cm über der Packung) erreicht. Der resultierende hydrostatische Druck ist die Triebkraft für den Strom der Lösung durch die Packung. Am Säulenfuß wird die Durchflußrate zur Kontrolle der hydraulischen Leitfähigkeit gemessen, um eine Verstopfung der Säule, die evtl. durch eine lokale Phasenneubildung verursacht werden kann, erkennen zu können.

Für eine abschließende Versuchsreihe wird ein Porenwassersimulat (vgl. Tabelle 1.1 auf Seite 4) aus verschiedenen Salzen (Sulfate, Chloride und Nitrate; jeweils p.a.), bidestilliertem Wasser und 100 ml 1 N Schwefelsäure hergestellt, so daß sich eine Lösung mit einem pH-Wert von 1.9 und einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 2.1 ergibt. Insgesamt werden unter Verwendung des Simulates (0) sieben

Tabelle 2.1: Zusammensetzung des Porensäuresimulates (0) für die Experimente zur freien Hydrolyse (1-7) von SS7

	c^* mg/l	c mmol/l
Aluminium	254.60	9.44
Chlorid	46.74	1.32
Kobalt	1.27	0.02
Calcium	101.00	2.52
Kupfer	2.00	0.03
Eisen	896.53	16.05
Natrium	200.05	8.70
Nickel	1.83	0.03
Nitrat	3.87	0.06
Blei	0.43	0.00
Sulfat	3686.78	38.39
Zink	42.96	0.66

batch-Versuche in 500 ml Polyethylenflaschen auf Magnetrührern angesetzt. Dabei werden neben einer Blindprobe (7) in je drei Versuchen die Mengen an SS7 variiert, wobei beim zweiten Probestripel (4-6) jeweils 5 g Quarz hinzugegeben werden. Dies dient der Simulation von Oberflächen in Porenräumen und erleichtert u.U. die Sekundärphasenbildung durch die zusätzlich zur Verfügung stehenden heterogenen Keime der Quarzoberfläche. Die Einwaagen sind Tabelle 2.2 zu entnehmen. Die Reaktionsmischungen werden regelmäßig durch Schütteln homogenisiert; die Rührgeschwindigkeit wird zur Vermeidung von Mahleffekten sehr

Tabelle 2.2: Experimente zur freien Hydrolyse von SS7 – Ansätze (1-7)

Nr.	$V_{Simulat}$ [ml]	m_{SS7} [g]	m_{Quarz} [g]
1	200	4.004	—
2	200	2.008	—
3	200	1.022	—
4	200	4.005	5.120
5	200	2.029	5.057
6	200	1.002	5.047
7	200	—	5.116

gering gehalten. In zunehmend längeren Abständen werden die pH-Werte der Lösungen gemessen. Nach einer Reaktionszeit von 800 h – der Reaktionsfortschritt ist mit zwei Ausnahmen (1 und 4) praktisch Null (siehe Ergebnisteil) – werden aliquote Proben entnommen. Nach der Filtration ($0.45 \mu\text{m}$) werden die Lösungskonzentrationen durch ICP-OES gemessen. Von besonderem Interesse ist dabei die Verminderung der Schwermetallkonzentrationen.

Die Versuchszeiten werden im Anschluß an die Probenahme bis über 1400 h ausgedehnt, um die weitere pH-Wert-Entwicklung zu verfolgen.

2.4 Modellierung

In diesem Kapitel werden zwei Modellansätze beschrieben, den der thermodynamischen Modellierung, die den Säureverbrauch und die entstehenden Sekundärphasen infolge der Hydrolyse von Sodalith in sauren Lösungen simuliert, und der kinetische Ansatz auf der Basis eines Asche-Kern-Modells zur Auswertung der Hydrolysegeschwindigkeit.

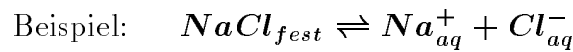
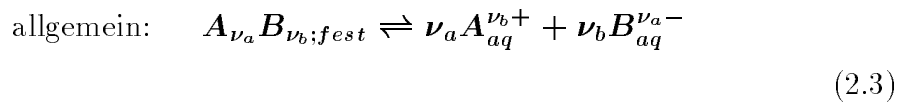
2.4.1 Thermodynamisches Modell

Die thermodynamische Modellierung der Hydrolyse von technischem Sodalith wird mit dem geochemischen Programmpaket EQ3/6 (Wolery 1992, Wolery und Daveler 1992) durchgeführt. Dieses aus zwei Teilen bestehende Paket – EQ3NR und EQ6 – ermöglicht unter Berücksichtigung von Reaktionspfaden die Simulation der Auflösung eines festen Eduktes in einer Lösung, der Speziesverteilung in der Lösung sowie der gegebenenfalls auftretenden Übersättigungen samt der Bildung von Sekundärphasen. EQ3/6 greift auf eine umfangreiche thermodynamische Datensammlung zurück, die sowohl eine Vielzahl von Verbindungen und Spezies als auch einen weiten Temperaturbereich von 0 bis 300°C umfaßt. Im Gegensatz zu anderen Modellierungsprogrammen, die vielfach auf den Bereich von 0 bis 100°C beschränkt sind, ist es mit EQ3/6 möglich, sowohl Autoklavenversuche bei erhöhter Temperatur als auch Hydrolyseexperimente bei Umgebungsbedingungen zu modellieren.

Die Grundlage der thermodynamischen Modellierung ist, ausgehend von der Lösungszusammensetzung, die Berechnung der Elementverteilung in wäßrige Spezies und Festphasen. Wäßrige Spezies sind in Lösung vorliegenden Ionen und Komplexe, während Festphasen im Zuge einer Veränderung der Lösungszusammensetzung und der damit einhergehenden Übersättigung der Lösung neu gebildet werden oder neben der Lösungsphase vorliegen und mit dieser ins Gleichgewicht gesetzt werden. Die iterative Berechnung erfolgt unter Berücksichtigung von Gleichgewichtskonstanten, die in einer konsistenten Form und für verschiedene Temperaturen in der Datenbank vorliegen. Das Ergebnis der Modellrechnung beschreibt die im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegende Verteilung der Elemente im System auf wäßrige Spezies und Festphasen und erlaubt die Beantwortung der folgenden Fragen:

- Wie entwickeln sich die Systemparameter, z.B. der pH-Wert und die Speziesverteilung in der Lösung, bei der Auflösung einer Festphase im Kontakt mit einer Lösung?
- Welche Festphasen sind unter den sich ergebenden Bedingungen, Lösungskonzentrationen, pH-Wert und Temperatur, stabil? Welche werden neu gebildet oder aufgelöst?
- Welche Festphasen bestimmen die Lösungskonzentration bestimmter Elemente?

Die Löslichkeit eines Feststoffes $A_{\nu_a}B_{\nu_b}$ in Wasser, z.B. einer Mineralphase wie $NaCl$, wird auf der Grundlage der Reaktionsgleichung 2.3 für die Auflösung beschrieben.



Die Gleichgewichtslage wird dann durch die Gleichgewichtskonstante $K_{A_{\nu_a}B_{\nu_b}}$ bzw. K_{NaCl} , die entsprechend Gleichung 2.4 durch die Aktivitäten der beteiligten Spezies und Phasen im Gleichgewicht definiert ist, für diese Reaktion festgelegt.

$$K_{A_{\nu_a}B_{\nu_b}} = \frac{\{A_{aq}^{\nu_b+}\}^{\nu_a} \cdot \{B_{aq}^{\nu_a-}\}^{\nu_b}}{\{A_{\nu_a}B_{\nu_b;fest}\}} \quad (2.4)$$

$$K_{NaCl} = \frac{\{Na_{aq}^+\} \cdot \{Cl_{aq}^-\}}{\{NaCl_{fest}\}}$$

Die Gleichgewichtskonstante K ist temperaturabhängig und muß experimentell bestimmt werden. Handelt es sich bei der beteiligten Festphase um eine reine Phase, kann ihre Aktivität gleich eins gesetzt werden und es ergibt sich gemäß Gleichung 2.5 das Löslichkeitsprodukt.

$$K_{A_{\nu_a}B_{\nu_b}} = \{A_{aq}^{\nu_b+}\}^{\nu_a} \cdot \{B_{aq}^{\nu_a-}\}^{\nu_b} \quad (2.5)$$

In idealen, unendlich verdünnten Lösungen treten zwischen den gelösten Spezies keine Wechselwirkungen auf. In realen Lösungen ist dies nicht der Fall und die Konzentration $[A]$ muß durch die Aktivität $\{A\}$ ersetzt werden. Die chemische

Aktivität $\{A\}$ einer gelösten Spezies steht in folgender Beziehung zur Konzentration $[A]$:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln\{A\} = \mu_A^0 + RT \ln[A] + RT \ln f_A \quad (2.6)$$

μ_A ist das chemische Potential, μ_A^0 eine Konstante, die sich auf einen Standardzustand bezüglich Druck, Temperatur und Lösungszusammensetzung sowie die gewählte Konzentrationskala bezieht, und f_A der Aktivitätskoeffizient der gelösten Spezies A . Der Referenzzustand wird zumeist für eine Temperatur von 298.15 K, einen Druck von 0.1 MPa und eine unendlich verdünnte Lösung oder eine Lösung mit einer bestimmten Ionenstärke festgelegt. Die Ionenstärke I wird gemäß Gleichung 2.7 über die Konzentrationen aller gelösten Spezies c_i und deren Wertigkeiten z_i bestimmt.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (2.7)$$

In EQ3/6 werden die Aktivitätskoeffizienten für geringe Ionenstärken, etwa bis $I=10^{-1}$ mol/l, mit Näherungsverfahren nach Debye-Hückel oder Davies und für größere Ionenstärken nach Pitzer berechnet.

Zur Überprüfung, ob eine vorliegende Lösung bezüglich einer bestimmten festen Phase über- oder untersättigt ist, d.h. ob der Feststoff gebildet oder aufgelöst wird, werden die experimentell in dieser Lösung bestimmten Aktivitäten zu einem Produkt Q gemäß Gleichung 2.8 verbunden und mit dem Löslichkeitsprodukt verglichen. Der Logarithmus des Quotienten von Q und K wird Sättigungsindex SI genannt.

$$Q = \{A_{aq}^{\nu_b+}\}_{gem.}^{\nu_a} \cdot \{B_{aq}^{\nu_a-}\}_{gem.}^{\nu_b} \quad (2.8)$$

$$SI = \lg \frac{Q}{K} \quad (2.9)$$

$SI > 0$: übersättigt

$SI = 0$: im Gleichgewicht

$SI < 0$: untersättigt

Ein positiver Sättigungsindex bedeutet in der Modellrechnung, daß die feste Phase ausgefällt und ihre Bestandteile der Lösung entzogen werden. Die in der Lösung verbleibenden Konzentrationen werden dabei durch die feste Phase, quantitativ

durch deren Löslichkeitsprodukt, bestimmt.

In realen Systemen, besonders in natürlichen Systemen, die durch niedrige Temperaturen charakterisiert sind, stellen sich allerdings nicht in jedem Fall die bisher betrachteten Gleichgewichtszustände ein, da die erforderlichen Keimbildungsvorgänge sehr langsam ablaufen. Vielmehr werden zunächst amorphe, metastabile Phasen gebildet (z.B. Kieselsäuregele oder amorphes Eisenhydroxid), die sich in ausreichend langen Zeiten in verwandte kristalline Phasen (Quarz bzw. Goethit) umwandeln. In einer Modellrechnung wird dies durch die Unterdrückung von kristallinen Phasen zugunsten von amorphen Phasen oder die Manipulation der für eine Ausfällung notwendigen Übersättigung (z.B. $SI > 1$) berücksichtigt.

In einfachen Systemen, die vergleichsweise wenige Spezies enthalten, sind die Modellierungsergebnisse im Vergleich mit entsprechenden Experimenten gut vergleichbar und durch begründbare Eingriffe in den Rechenlauf, durch Berücksichtigung „natürlicher Analoga“, kann eine gute Übereinstimmung erzielt werden. Bei komplexen Systemen müssen die errechneten Szenarien in zunehmendem Maße durch Beobachtungen gestützt werden, die dann allerdings oft lückenhaft sind.

Bei den durchgeführten Modellrechnungen handelt es sich um einfache Systeme im genannten Sinne. Für die pH-stat-Titrationsen sowie für die freien Hydrolyseexperimente werden zwei unterschiedliche Vorgehensweisen angewandt:

EQ3/6 für pH-stat-Titrationsen

In einer EQ3-Rechnung werden zunächst alle im folgenden benötigten Spezies, d.h. die in der Datenbank aufgeführten „master species“ jedes Elementes, definiert und in unendlicher Verdünnung in Wasser eingebracht. Das Wasser wird gleichzeitig mit atmosphärischem CO_2 ins Gleichgewicht gesetzt. Der EQ3-Lauf liefert dann die Verteilung der wäßrigen Spezies und den pH-Wert, der durch das Kohlendioxidgleichgewicht bestimmt wird. Feste Phasen treten in diesem Programmteil nicht auf. Gegebenenfalls wird ihre Übersättigung angezeigt.

In einer nachfolgenden EQ6-Rechnung, sie wird hier als EQ6-1 bezeichnet, wird die Auflösung einer bestimmten Menge an Feststoff, idealer oder technischer Sodalith, dessen Zusammensetzung als Summenformel eingegeben wird, in einem Kilogramm des aus dem EQ3-Vorlauf erhaltenen Wassers berechnet. Der Reaktionspfad wird in der Weise durchlaufen, daß in iterativen Schritten infinitesimale

Mengen des Feststoffes der Lösung zugegeben und aufgelöst werden. Die jeweils neue Speziesverteilung wird zusammen mit der Bildung von Sekundärphasen ermittelt. Dieses Vorgehen kann als Titration der Lösung mit dem Feststoff, oder besser mit dessen Bestandteilen, bezeichnet werden. Die Komponenten der neu gebildeten Sekundärphasen werden zwar der Lösung, nicht aber dem Bilanzraum entzogen, so daß in weiteren Iterationsschritten bei sich ändernden Zustandsparametern wieder eine Auflösung erfolgen kann. Endpunkt dieses EQ6-1-Rechenlaufs ist die vollständige Auflösung der eingesetzten Feststoffmenge. Bezüglich der Autoklavenversuche ist dies der Endpunkt der Modellrechnung und die resultierenden Sekundärphasen können mit den tatsächlich entstandenen verglichen werden. Zur Simulation der Sodalithhydrolyse in den pH-stat-Experimenten ist dagegen ein zweiter Rechenschritt, EQ6-2 genannt, notwendig. Das Ergebnis von EQ6-1, Speziesverteilung und Sekundärphasen, wird in eine weitere EQ6-Rechnung eingebracht, wobei jetzt eine Titration mit Schwefelsäure in analoger Weise vorgenommen wird. Die schrittweise pH-Wert-Erniedrigung kann durch ein detailliertes Protokoll der Rechnung nachvollzogen werden. Dieses Protokoll enthält bei richtiger Wahl der Titrationsinkremente auch denjenigen pH-Wert eines pH-stat-Experimentes, mit dem ein Vergleich angestrebt wird. Die zu diesem pH-Wert errechnete Verteilung wäßriger Spezies und die gebildeten Sekundärphasen repräsentieren dann das System im thermodynamischen Gleichgewicht, das auch im Experiment bei unendlich langen Reaktionszeiten erreicht werden könnte. Gleichzeitig gibt die bis zum Erreichen des besagten pH-Wertes in der Modelltitration eingebrachte Säuremenge die Säureneutralisationskapazität des Systems im Gleichgewicht an, die mit der im Experiment gemessenen verglichen wird.

Die Rechnung wird bezüglich der eingesetzten Feststoffmenge, also der Feststoffkonzentration, und der Temperatur entsprechend den Experimenten variiert.

Die Aufteilung in insgesamt drei Rechenschritte ist lediglich eine Anforderung der Software – das berechnete Ergebnis kann mit dem Experiment verglichen werden, da ausschließlich Gleichgewichtsberechnungen ohne Berücksichtigung einer Reaktionskinetik durchgeführt werden. Eine zusätzliche Eingriffsmöglichkeit bietet sich durch die Beeinflussung der Bildung von Sekundärphasen in EQ3/6. Phasen, die offensichtlich aus kinetischen Gründen in der Natur unter den gegebenen Bedingungen nicht auftretend, können von einer Fällung ausgeschlossen werden. An ihre Stelle treten dann andere Sekundärphasen, wobei die Plausibi-

lität ihrer Bildung überprüft wird.

EQ3/6 für Autoklaven- und freie Hydrolyseexperimente:

Analog zum o.g. Vorgehen wird im EQ3-Schritt eine wäßrige Lösung definiert, die nun allerdings neben der Definition aller im weiteren Verlauf benötigten Spezies in unendlicher Verdünnung und der Gleichgewichtseinstellung mit atmosphärischem Kohlendioxid auch Schwefelsäure in einer Konzentration von 1.7 g/l enthält. Als Ergebnis ergibt sich ein Lösungs-pH-Wert von 1.7.

Im anschließenden EQ6-Rechenschritt wird nun wiederum eine Feststoffmenge, 10 g synthetischer Sodalith oder auch andere technische Basen, in kleinen Schritten zugegeben. In Abhängigkeit von der gewählten Schrittweite ergibt sich ein mehr oder minder abgestuftes Bild der Entwicklung der Lösungszusammensetzung und der sich im Verlauf der pH-Wert- und Konzentrationsänderungen in der Lösung bildenden und/oder wieder auflösenden Sekundärphasen. Der Endzustand ist in jedem Fall durch die vollständige Auflösung der zugegebenen Menge an technischer Base und durch einen hohen pH-Wert im Bereich von 10 charakterisiert.

Die Variation der Temperatur im Bereich von 25 bis 300°C erlaubt die Modellierung aller Experiment im zugänglichen Zustandsbereich. Darüber hinaus es ist eine Verbindung zwischen der langsam ablaufenden Hydrolyse bei Umgebungsbedingungen, die zu metastabilen, amorphen Phasen führt, und den schnellen, bis zu kristallinen Phasen führenden Reaktionen bei höheren Temperaturen möglich.

2.4.2 Kinetik der Auflösungsreaktion

Zur Bestimmung der Auflösungskinetik des Feststoffes wird ein Modell nach Kalay et al. (1997), das auch als Asche-Kern-Modell bezeichnet werden kann, aufgestellt und überprüft. Der Name „Asche-Kern-Modell“ rührt von seiner ursprünglichen Anwendung in Prozessen zur Verbrennung von partikulären Materialien in Wirbelschichtreaktoren her. Im kompliziertesten Fall beschreibt das Modell den schrumpfenden Kern des Brennstoffpartikels mit seiner abnehmenden reaktiven Oberfläche und die entsprechende Entstehung einer durchlässigen Ascheschicht im bereits verbrannten Teil. Nach der Diskriminierung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts (Reaktion, Porendiffusion oder Grenzschichtdiffusion) kann

der Prozeß mathematisch beschrieben werden (Fitzer, Fritz, Emig 1995).

Das Modell berücksichtigt die Tatsache, daß die Auflösung eines Feststoffs in einer Lösung nur über die Phasengrenzfläche erfolgen kann. Die Phasengrenzfläche ist durch die Feststoffoberfläche gegeben, die in erster Näherung durch die Summation der geometrischen Partikeloberflächen errechnet wird. Bei Vorliegen einer inneren Oberfläche (offene Poren), stellt die gemessene BET-Oberfläche einer besseren Näherung der reaktiven Oberfläche dar.

Die Auflösung eines Feststoffes läßt sich direkt, etwa durch Messung der Teilchengrößen, nicht mit ausreichender Genauigkeit verfolgen. Aus diesem Grund werden die Lösungskonzentrationen, die aus Probenahmen im Laufe der pH-stat-Titrations der 3. Versuchserie erhalten werden, als Datengrundlage herangezogen. In dieser Versuchsserie wird die Feststoffeinwaage mit etwa 50 mg in 100 ml klein gehalten, um eine Übersättigung und damit Phasenneubildung möglichst zu vermeiden. Einer Feststoffkonzentration von 0.5 g/l entsprechen bei vollständiger Auflösung des eingesetzten Sodaliths die Lösungskonzentrationen von 84 ppm Aluminium bzw. 88 ppm Silizium, wenn die ideale Zusammensetzung von reinem Carbonat-Sodalith $Na_8[(AlSiO_4)_6CO_3]$ und die zugehörige Molmasse von 958 g/mol für die Berechnung zugrunde gelegt werden. Es zeigt sich, daß lediglich die Natriumkonzentrationen die theoretischen Maximalkonzentrationen, die der vollständigen Auflösung entsprechen, bei allen Versuchs-pH-Werten erreichen. Die Aluminium- und Siliziumkonzentrationen sind bei pH-Werten von 4 oder höher deutlich zu klein (siehe Ergebnisteil). Nur das Natriumion verhält sich streng konservativ, also unbeeinflusst von Fällungsreaktionen, und ist somit allein für die indirekte Beobachtung und als Maß der Auflösung geeignet.

Die gemessenen Natriumkonzentrationen werden blindwertkorrigiert und die Verdünnung der Proben, in der Mehrzahl der Fälle 1 ml Probe auf 25 ml Meßlösung, wird zurückgerechnet. Darüber hinaus muß eine iterative Korrektur für das aktuelle Reaktionsvolumen, das sich im Experiment durch Säurezugabe und Probenentnahmen laufend ändert, durchgeführt werden. Gleichung 2.10 zeigt die Berechnungsformeln für die Volumenkorrektur, wobei $V_{i,0}$ das Ausgangsvolumen, $V_{i,1}$ das Volumen nach der Säurezugabe und vor der i.-ten Probenahme und $V_{i,2}$

das Volumen nach der Probenahme bezeichnet.

$$\begin{aligned} V_{i,0} + x \text{ ml Säure} &= V_{i,1} \\ V_{i,1} - 1 \text{ ml Probe} &= V_{i,2} \\ V_{i,2} &= V_{i+1,0} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Vor der ersten Probenahme ist damit das Ausgangsvolumen $V_{0,0}$ gleich 100 ml, also das Volumen des Ansatzes, und die Differenz zu $V_{0,1}$ entspricht der Säuremenge, die bis zur ersten Probenahme zugegeben wird.

Mit Hilfe dieser iterativen Korrektur, die für jeden Probenahmeschritt durchgeführt wird, ist nun eine exakte Berechnung der zum Zeitpunkt der i -ten Probenahme bereits freigesetzten Natriumstoffmenge $n_{i,ges.}$ aus der ermittelten Massenkonzentration $c_i^{*,Probe}$, Einheit [mg/l], und der damit zusammenhängenden Natriumstoffmenge n_i in der Meßlösung möglich. Allerdings müssen für eine korrekte Auswertung alle mit den zuvor erfolgten Probenahmen entnommenen Natriumstoffmengen n_j^{Probe} gemäß Gleichung 2.11 berücksichtigt werden.

$$\begin{aligned} n_i &= n_i^{Probe} \cdot V_{i,1} = c_i^{*,Probe} \cdot \frac{25}{M_{Na}} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \\ n_{i,ges.} &= n_i + \sum_{j < i} n_j^{Probe} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Das Endergebnis dieser Umrechnung ist schließlich die bis zu einer bestimmten Reaktionszeit, entsprechend dem Zeitpunkt der Probenahme vom Versuchsstart ausgehend, insgesamt freigesetzte Natriumstoffmenge. Diese kann als Funktion der Zeit aufgetragen werden und erlaubt unter Berücksichtigung der Summenformel des Feststoffes und der Reaktionsgleichung für die Hydrolyse den Rückschluß auf seine Auflösung als Funktion der Zeit.

Die Versuche zur Auflösungskinetik werden unter Verwendung von SS7 durchgeführt, weshalb zur Veranschaulichung an einigen Stellen die Daten von SS7 direkt verwendet werden. Zu beachten ist insbesondere die Summenformel:

$Na_{7.3}[(AlSiO_4)_6(CO_3)_{0.75}] \cdot 2.2H_2O$; damit ist $\nu_{Na} = 7.3$ sowie $\nu_{Sod} = -1$ für die Auflösungsreaktion.

Für die weitere Rechnung wird die extensive Reaktionslaufzahl ξ als allgemeines Maß für den Reaktionsfortschritt eingeführt. Sie wird durch die stöchiometrie-normierte Stoffmenge der an der Reaktion beteiligten Komponenten i definiert. Der Index 0 bezieht sich dabei auf den Beginn der Reaktion; ν_i steht für den

stöchiometrischen Koeffizienten, wobei Edukte negative und Produkte positive Vorzeichen haben. Gleichung 2.12 faßt die notwendigen Beziehungen zusammen.

$$\begin{aligned} \text{allgemein: } \xi &= \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} \\ \text{speziell: } \xi &= \frac{n_{\text{Sod}} - n_{\text{Sod},0}}{-1} = \frac{n_{\text{Na}}}{7.3} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann als Ableitung der extensiven Reaktionslaufzahl gemäß Gleichung 2.13 gegeben.

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{dn_{\text{Sod}}}{dt} = \frac{1}{7.3} \frac{dn_{\text{Na}}}{dt} \quad (2.13)$$

Zur Ermittlung der Ableitung der Reaktionslaufzahl aus den Natriummeßwerten können zwei Wege beschritten werden:

1. Die direkte numerische Bestimmung der Änderung der freigesetzten Natriummengen.
2. Die analytische Differentiation einer geeigneten Fit-Funktion für die Meßwerte. Um den Einfluß der Meßfehler – die Konzentrationsbestimmung bei verhältnismäßig kleinen Natriummengen und die Festlegung der Probenahmezeit sind mit Fehlern behaftet – zu minimieren, wird der zweite Weg beschritten. Bei pH-stat-Titrationsen, die im Versuchszeitraum eine vollständige Auflösung des Feststoffes zeigen, wird zum Fit eine exponentielle Annäherung an das Maximum gemäß Gleichung 2.14 verwendet.

$$\begin{aligned} \xi(t) &= a \left(1 - \exp^{-b \cdot t}\right) \\ \frac{d\xi}{dt} &= a \cdot b \cdot \exp^{-b \cdot t} \end{aligned} \quad (2.14)$$

In pH-stat-Titrationsen bei höheren pH-Werten wird kein vollständiger Umsatz im Verlauf des Versuches erreicht; hier wird kein exponentieller, sondern ein hyperbolischer Fit gemäß Gleichung 2.15 angewendet, da ein Endwert nicht durch die Meßwerte gegeben ist.

$$\begin{aligned} \xi(t) &= a - \frac{b}{(1 - c \cdot t)^{\frac{1}{d}}} \\ \frac{d\xi}{dt} &= \frac{b \cdot c}{d} \cdot (1 - c \cdot t)^{-\left(\frac{1}{d}-1\right)} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Der formalkinetische Ansatz erfolgt unter Berücksichtigung der Oberflächenreaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt für die gesamte Auflösung. Diese Annahme ist durch verschiedene Arbeiten zur Feldspat- und Glasauflösung gerechtfertigt (Übersicht von Blum 1994). Die Oberflächenreaktion ist dabei der Bruch der Sauerstoffbindungen unter Anlagerung von Protonen, so daß sich die Auflösungskinetik gemäß Gleichung 2.16 als Funktion des pH-Wertes und der reaktiven Oberfläche ergibt.

$$\frac{d\xi}{dt} = k \cdot O(t) \cdot \{H^+\}^{o_{H^+}} \quad (2.16)$$

In diesem Ansatz bezeichnen k die effektive Geschwindigkeitskonstante, $O(t)$ die Gesamtfeststoffoberfläche als Funktion der Zeit und o_{H^+} die Reaktionsordnung bezüglich der Protonenaktivität $\{H^+\}$.

Die Feststoffoberfläche als Funktion der Reaktionszeit wird in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt formuliert, indem folgende vereinfachenden Annahmen getroffen werden:

1. Die Anzahl N der Feststoffpartikel ist konstant.
2. Die Feststoffpartikel T sind Kugeln mit dem einheitlichen Radius r_0 zu Beginn der Reaktion; für Volumen und Oberfläche eines Teilchens zu Beginn der Reaktion gilt: $V_{T,0} = \frac{4\pi}{3}r_0^3$ und $O_{T,0} = 4\pi r_0^2$.

Beide Annahmen sind miteinander verknüpft, da nur bei einem einheitlichen Radius alle Teilchen im selben Maße durch die Auflösung kleiner werden und somit stets gleiche Beiträge zur Gesamtoberfläche leisten.

Angesichts der lasergranulometrisch ermittelten Korngrößenverteilung für SS7, die einen mittleren Teilcheradius von $2.5 \mu\text{m}$, aber auch erhebliche Anteile an kleineren Teilchen ergibt, ist diese Annahme eine Vereinfachung. Ihre Gültigkeit muß anhand der Auswertung kritisch überprüft werden.

Mit den genannten Voraussetzungen ergibt sich das Gesamtvolumen aller Teilchen V_0 zu Beginn der Reaktion.

$$V_0 = \frac{m_0}{\rho} = n_0 \cdot V_{mol} = N \frac{4\pi}{3} r_0^3 \quad (2.17)$$

Der maximale Umsatz, der einer vollständigen Auflösung entspricht, wird durch das Maximum der Reaktionslaufzahl ξ_{max} beschrieben. Unter Verwendung von

ξ_{max} läßt sich die Reaktionslaufzahl als Funktion der Zeit $\xi(t)$ berechnen.

$$\begin{aligned}\xi_{max} &= \frac{-n_{Sod,0}}{-1} = n_{Sod,0} \\ \xi(t) &= \frac{n_{Sod}(t) - n_{Sod,0}}{-1} = n_{Sod,0} - n_{Sod}(t) \\ &= \xi_{max} - \frac{N}{V_{mol}} \frac{4\pi}{3} r^3(t)\end{aligned}\quad (2.18)$$

Mit den Meßwerten ist nun $\xi(t)$ zugänglich. Mit Hilfe der obigen Beziehungen ergeben sich die Abhängigkeiten des Teilchenradius und schließlich der Gesamtfeststoffoberfläche als Funktion der Zeit.

$$\begin{aligned}r(t) &= r_0 \left(1 - \frac{\xi}{\xi_{max}}\right)^{1/3} \\ O(t) &= \frac{3m_0}{r_0\rho} \left(1 - \frac{\xi}{\xi_{max}}\right)^{2/3}\end{aligned}\quad (2.19)$$

Einsetzen der Meßgrößen und anschließendes Logarithmieren ergibt einen linearen Zusammenhang.

$$\begin{aligned}\frac{1}{7.3} \frac{dn_{Na}}{dt} &= k \cdot \frac{3m_0}{r_0\rho} \left(1 - \frac{n_{Na}}{n_{Na,max}}\right)^{2/3} \cdot \{H^+\}^{o_{H^+}} \\ \lg \frac{d\xi}{dt} &= \lg k - o \cdot pH + \lg \frac{3m_0}{r_0\rho} + \frac{2}{3} \lg \left(1 - \frac{\xi}{\xi_{max}}\right)\end{aligned}\quad (2.20)$$

Das Einsetzen der gemessenen Größen $n_{Na}(t)$, die Umrechnung und die Auftragung von $\lg \frac{d\xi}{dt}$ gegen $\frac{2}{3} \lg \left(1 - \frac{\xi}{\xi_{max}}\right)$ ergibt eine Gerade, wenn der kinetische Ansatz für die Auflösungsreaktion gültig ist. Aus dem y-Achsenabschnitt können dann die effektive Geschwindigkeitskonstante k und die Reaktionsordnung o bezüglich des pH-Wertes ermittelt werden. Mit den Geschwindigkeitskonstanten aus pH-stat-Titrationen bei unterschiedlicher Temperatur kann schließlich über einen Arrhenius-Ansatz die scheinbare Aktivierungsenergie berechnet werden.

Kapitel 3

Ergebnisse

In diesem Kapitel werden nach den Sodalithsynthesen und der Charakterisierung der Syntheseprodukte die Ergebnisse der verschiedenen Versuche zur Hydrolyse von Carbonat-haltigem Sodalith beschrieben.

3.1 Sodalithsynthesen

Die nach der modifizierten Hundschen Methode durchgeführten Synthesen führen alle zu farblosen feinkörnigen Produkten. In Vorversuchen wurde u.a. Aluminium mit geringerer Reinheit verwendet und nicht entfettet, so daß graue Pulver als Produkte, die darüber hinaus noch Fremdphasen enthalten, entstehen.

Für die in Kapitel 2.1 beschriebenen Syntheseansätze ist Aluminium stets die stöchiometriebegrenzende Komponente. Für diese Festlegung wird allerdings von der Idealzusammensetzung für Carbonat-Sodalith $Na_8[(AlSiO_4)_6CO_3]$, nicht-basischer Carbonat-Sodalith, ausgegangen, so daß sich für die Komponenten Na , Al , Si und CO_3 das stöchiometrische Verhältnis von 8:6:6:1 ergibt. Das Molverhältnis der eingesetzten Chemikalien ($NaOH + 2 \cdot Na_2CO_3$): Al : SiO_2 : Na_2CO_3 liegt in den kleinen Ansätzen SS3.1 bis SS6, siehe Tabelle A.2 Seite 118, bei $5.58:0.21:0.33:0.53 = 159.4:6:9.4:15.1$, woraus sich im Vergleich zu o.g. idealem Verhältnis Aluminium als limitierende Komponente ergibt. Die Ausbeute A der Synthesen wird nach Gleichung 3.1 ermittelt.

$$A = \frac{|\nu_{Al}| \cdot n_{SS,Ende}}{\nu_{SS} \cdot n_{Al,Ansatz}} \quad (3.1)$$

Die errechneten Ausbeuten sind in der Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Die Aus-

Tabelle 3.1: Ausbeuten der Sodalithsynthesen

	Produktmenge		Al-Ansatz	Ausbeute
	m [g]	n_{SS} [mmol]	n_{Al} [mmol]	A [%]
SS3.1	32.7	34	204	100
SS3.2	32.4	34	204	99.5
SS4	26.0	27	204	79.9
SS5	29.9	31	204	91.9
SS6	29.4	31	204	90.4
SS7	118.7	124	816	91.1
SS8	125.7	131	814	96.7

beuten liegen bis auf SS4 zwischen 90 und 100%. Sie zeigen damit alle einen nahezu vollständigen Umsatz der Stöchiometrie-begrenzenden Komponente Aluminium. Die Abweichung nach unten von SS4 ist vermutlich auf Verluste des Produktes während der Aufarbeitung, mehrfaches Dekantieren und Filtrieren, zurückzuführen. Darüber hinaus gilt jedoch einschränkend, daß der verwendete Ausbeutebegriff auf der Annahme eines einphasigen Produktes beruht. Die Bestätigung dieser Annahme erfolgt in den nachfolgenden Abschnitten zur Charakterisierung der Syntheseprodukte.

3.2 Charakterisierung der Syntheseprodukte

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Produktcharakterisierung, gegliedert nach den verschiedenen experimentellen Methoden, dargestellt. Es werden alle Syntheseprodukte jeweils im Vergleich gegenübergestellt. Die Zusammenfassung der Beobachtungen erfolgt am Ende dieses Unterkapitels.

3.2.1 Morphologie und Korngröße

Die mikroskopische Untersuchung der Syntheseprodukte wird vorwiegend mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Abbildung 3.1 zeigt eine REM-Aufnahme von SS5. Es ist zu erkennen, daß die etwa 50 bis 100 μm großen Ag-

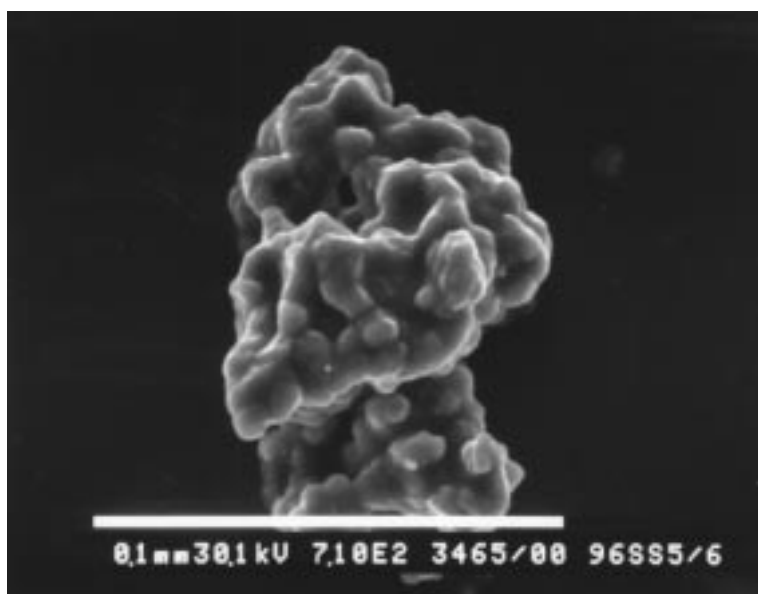


Abbildung 3.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von SS5

gregate aus kleineren Teilchen mit Größen um 5 μm aufgebaut werden. Dieser Befund ist typisch für alle synthetisierten Sodalithe. In einigen Fällen zeigen sich Hohlräume im Inneren der Aggregate, vgl. Abbildung 3.2, die vermutlich im Laufe der Trocknung der Probe und der Präparation für das Elektronenmikroskop entstehen.

Polarisationsoptisch lassen sich darüber hinaus keine weiteren Erkenntnisse erzielen, da es durch das Fehlen von Kristalliten ausreichender Güte nicht möglich

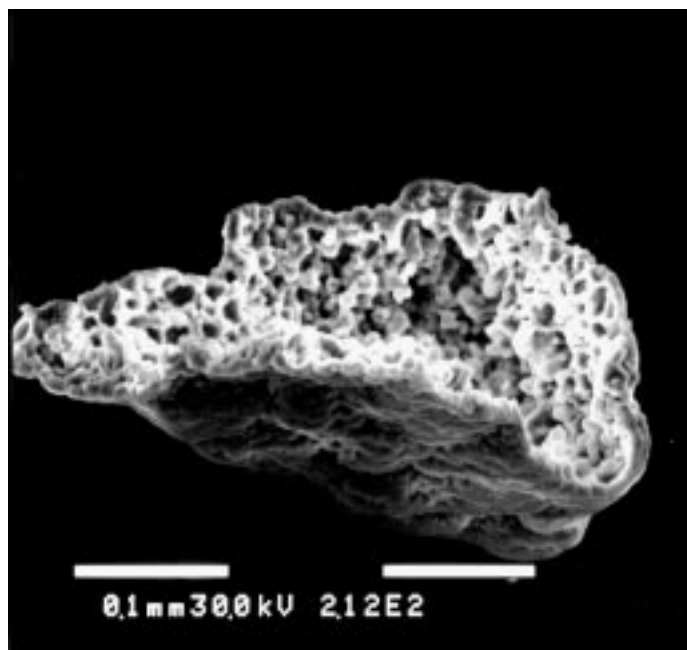


Abbildung 3.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von SS7

war, das Auftreten einer Doppelbrechung zu festzustellen oder auszuschließen. Dies wäre ein wichtiges Merkmal zur Unterscheidung zwischen der kubischen Sodalith- und der hexagonalen Cancrinitstruktur, die beide im vorliegenden Zusammensetzungsbereich gebildet werden können .

Die polarisations- und elektronenmikroskopisch zu beobachteten Aggregate von kleineren Primärteilchen lassen vermuten, daß im wäßrigen Medium ein Zerfall dieser Aggregationen möglich ist. Zur Klärung dieses Sachverhaltes werden die Korngrößenverteilungen der Syntheseprodukte in wäßrigen Suspensionen in einem Lasergranulometer untersucht. Abbildung 3.3 zeigt die gemessene Korngrößenverteilung für SS7, die als Häufigkeitskurve dargestellt ist. Diese Korngrößenverteilung

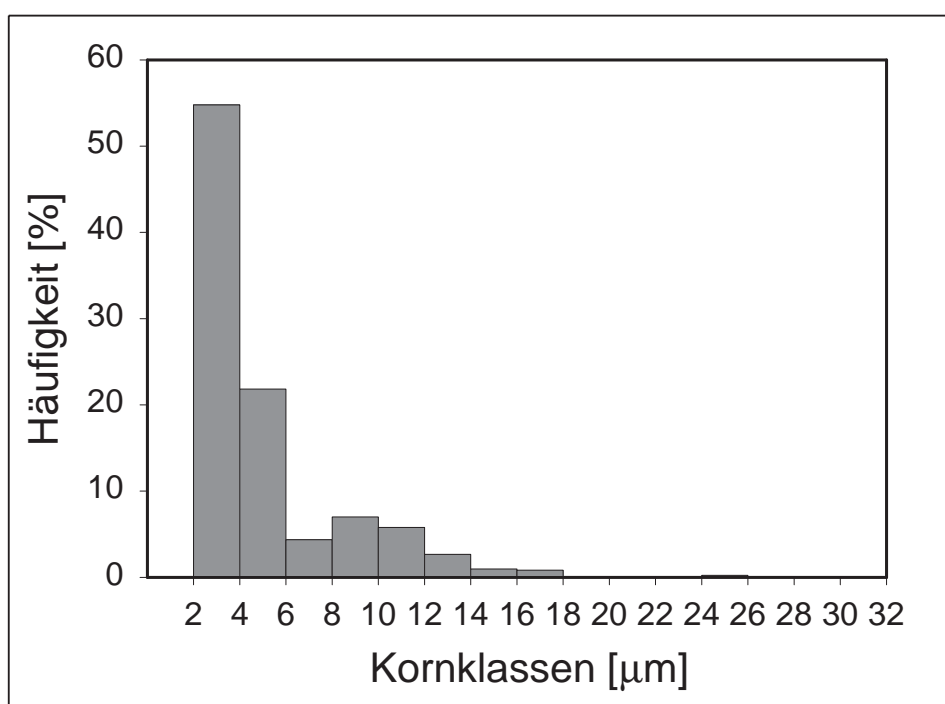


Abbildung 3.3: Korngrößenverteilung von SS7 in wäßriger Suspension

lung bestätigt den vermuteten Zerfall in Primärteilchen. Nahezu 60% der Teilchen liegen in der Kornklasse 2 bis 4 μm , 95% in den Klassen bis 12 μm vor. Die gezeigte Verteilung ist typisch für alle Syntheseprodukte. Die Übereinstimmung wird anhand der in Tabelle 3.2 zusammengestellten Medianwerte der Korngrößenverteilungen deutlich. Alle Medianwerte der Korndurchmesser liegen im Bereich von 4.5 bis 6.5 μm . Für weitere Berechnungen, z.B. im kinetischen Modell, wird ein mittlerer Kornradius von 2.5 μm verwendet. Diese Festlegung wird durch die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungsergebnisse gerechtfertigt.

Tabelle 3.2: Medianwerte der Korngrößenverteilungen der Syntheseprodukte

	$\langle d \rangle$ [μm]
SS4	6.3
SS5	5.4
SS6	5.6
SS7	4.6
SS8	4.5

3.2.2 Spezifische Oberfläche

Die spezifischen Oberflächen O_{BET} der Syntheseprodukte liegen im Bereich von 2.5 g/m². Die einzelnen Werte sind der Tabelle 3.3 zu entnehmen. Die dritte Spalte enthält die gegebenenfalls durchgeführten Wiederholungsmessungen. Die vierte Spalte zeigt das Ergebnis der Rundung und/oder Mittelwertbildung. Die

Tabelle 3.3: BET-Oberfläche der Syntheseprodukte

	O_{BET} [m ² /g]		
	Meßwerte		Mittelwert
SS4	2.37		2.4
SS5	3.36		3.4
SS6	15.18	15.34	15.3
SS7	2.46	2.53	2.5
SS8	2.45		2.5

BET-Oberfläche von SS5 liegt etwas über den übrigen Meßwerten und lediglich SS6 zeigt eine um den Faktor fünf größere spezifische Oberfläche, was auf die besonderen Synthesebedingungen zurückgeführt werden kann. In SS6 wurde die Wasserglaszugabe in der kürzest möglichen Zeit durchgeführt und somit eine hohe Übersättigung zu Beginn der Synthese in der Reaktionsmischung eingestellt. Eine hohe Keimbildungsgeschwindigkeit führt zu einer großen Zahl wachsender Kristalle mit insgesamt großer spezifischer Oberfläche.

Die Bestätigung der Annahme von kugelförmigen Teilchen mit einem Radius r_T von 2.5 μm für die Teilchen der Syntheseprodukte kann durch einen Vergleich mit

der BET-Oberfläche erfolgen. Mit einer Dichte ρ für Sodalith von 2.5 g/cm^3 ergibt sich für ein Gramm Substanz ein spezifisches Volumen V von $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dieses kann nach Gleichung 3.2 mit dem Teilchenvolumen V_T , der Teilchenzahl N_T und der Teilchenoberfläche O_T in die geometrische Oberfläche O für ein Gramm Syntheseprodukt umgerechnet werden.

$$\begin{aligned} V_T &= \frac{4 \cdot \pi \cdot r_T^3}{3} \\ O_T &= 4 \cdot \pi \cdot r_T^2 \\ O &= N_T \cdot O_T \\ &= \frac{V}{V_T} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_T^2 \\ &= \mathbf{0.5 \text{ m}^2/\text{g}} \end{aligned} \tag{3.2}$$

Angesichts der einfachen Abschätzung ist die Übereinstimmung dieser geometrischen Oberfläche O mit der gemessenen BET-Oberfläche O_{BET} sehr gut. Die etwas kleinere geometrische Oberfläche geht aus der Vernachlässigung der Teilchengrößenverteilung mit einem hohen Anteil kleinerer Teilchen und der in der BET-Methode zusätzlich erfaßten inneren Oberfläche der Teilchen hervor.

3.2.3 Chemische Zusammensetzung der Syntheseprodukte

In den folgenden Unterkapiteln werden zunächst die Ergebnisse der verschiedenen Analysemethoden behandelt und im Anschluß daran erfolgt deren Zusammenfassung zu den berechneten Summenformeln.

Wasser- und Kohlendioxidgehalt — Thermoanalyse

Die Thermoanalyse als Kombination von Thermogravimetrie TG und deren Ableitung DTG sowie der Differenzthermoanalyse DTA ermöglicht die Messung der Gehalte an Wasser und Kohlendioxid unter gleichzeitiger Beobachtung von Phasenumwandlungen, die ohne Massenveränderung ablaufen. Abbildung 3.4 zeigt die Thermoanalyse von SS7, die für alle Syntheseprodukte typisch ist.

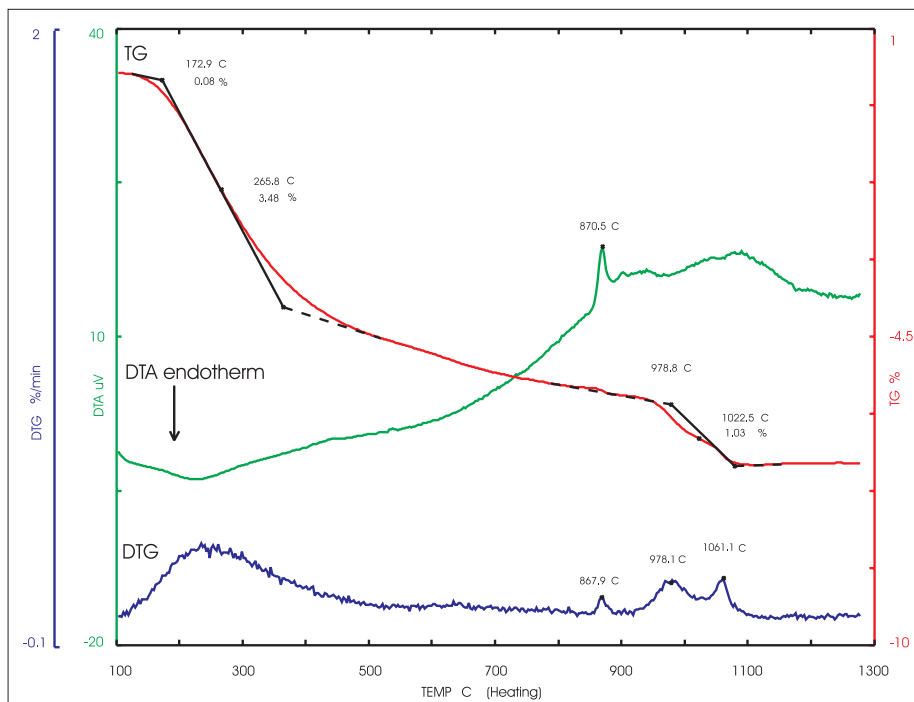


Abbildung 3.4: Thermoanalyse des Syntheseprodukts SS7

Es sind drei verschiedene Reaktionen zu erkennen:

- Eine endotherme Reaktion unter Massenverlust im Temperaturbereich zwischen 100 und 250°C. Die Grundlinie der TG stabilisiert sich allerdings nach Ende der Stufe nicht — es tritt ein fortlaufender, unspezifischer Massenverlust auf.
- Eine exotherme Reaktion bei 860°C, die aufgrund des Fehlens einer Massenänderung auf eine Phasenumwandlung zurückgeführt wird.
- Eine zweite endotherme Reaktion unter Massenverlust bei 950°C.

Nach Versuchsende und Erreichen einer maximalen Temperatur von 1250°C wird in allen thermisch behandelten Syntheseprodukten röntgenographisch Nephelin $NaAlSiO_4$ (JCPDS 35-0424) nachgewiesen.

Die aus dem Massenverlust der ersten endothermen Reaktion zwischen 100 und 250°C ermittelten Wassergehalte, die in die Ermittlung der Summenformeln eingehen, sind in der Tabelle 3.4 aufgeführt.

Die gemessenen Wassergehalte liegen bis auf eine Ausnahme in einem engen

Tabelle 3.4: Mittlere Wassergehalte der Syntheseprodukte

	$\langle w_{H_2O} \rangle$ [MA%]
SS3.1	5.9
SS3.2	6.0
SS4	5.2
SS5	5.6
SS6	11.2
SS7	4.2
SS8	5.0

Bereich von vier bis sechs Massenprozent; lediglich SS6 weist einen deutlich abweichenden, doppelt so großen Wassergehalt auf. Die bei SS6 auftretende Abweichung läßt sich wie bei BET-Oberflächenbestimmung auf die besonderen Synthesebedingungen mit hoher Übersättigung und großer Keimbildungsrate zurückführen. Da nach der endothermen Reaktion die Thermogravimetriekurve nicht auf einen

konstanten Wert zurückgeht, ist die Auswertung mit Fehlern behaftet. Die Übereinstimmung der Meßwerte von verschiedenen Syntheseprodukten und bei Wiederholung der Messungen ist jedoch zufriedenstellend.

Die nicht tabellierten Kohlendioxidgehalte aus der Auswertung der Thermogravimetrie liegen für die verschiedenen Syntheseprodukte zwischen 0.7 und 1.9 MA%. Zur eindeutigen Identifikation der entwichenen Gase, auf die die Massenverluste zurückgehen, wird an zwei Proben eine kontinuierliche IR-Analyse des aus dem Ofen austretenden Spülgases der Thermoanalyse durchgeführt. Die IR-Spektren zeigen die Banden von Wasser und Kohlendioxid. Die Intensitäten verlaufen wie erwartet als Funktion der Proben temperatur. Die Abbildung 3.5 zeigt die Spur der Banden, die aus integralen Signalintensitäten für Wasser zwischen 3350 und 3990 cm^{-1} bzw. für Kohlendioxid zwischen 2260 und 2400 cm^{-1} berechnet werden. Die steigende Tendenz der Bandenspur für Wasser ist auf eine Verschleppung von Wasser in der Meßzelle und nicht auf eine stetige Wasserfreisetzung aus der Probe zurückzuführen; eine geglättete Grundlinie ist in gestrichelter Darstellung hinzugefügt. Der Massenverlust der ersten, endothermen Reaktion

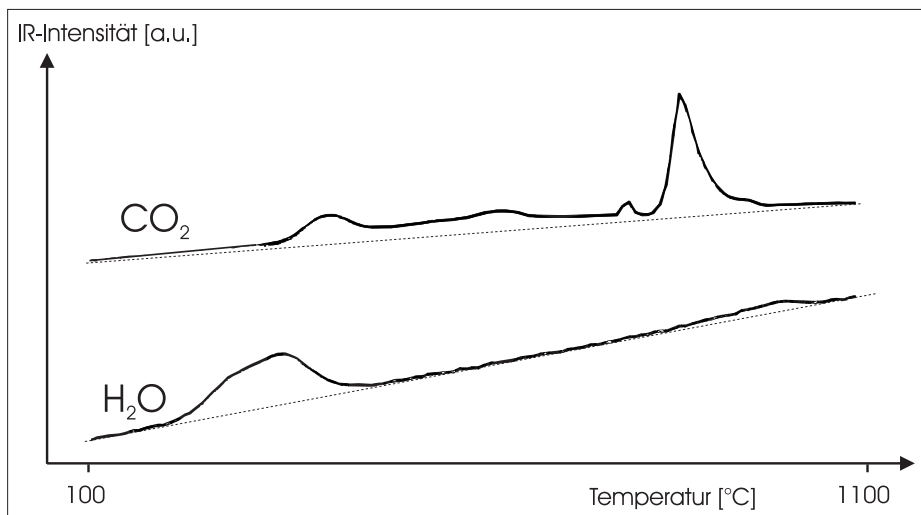


Abbildung 3.5: IR-Signalintensitäten für Wasser und Kohlendioxid im Spülgasstrom der Thermoanalyse

beruht auf dem Wasserverlust der Probe. Der Massenverlust der dritten Reaktion beruht auf der Kohlendioxidabgabe. Die oben vorgenommene Zuordnung ist also richtig. Beide Gasfreisetzungen sind jedoch nicht ausschließlich auf die

beschriebenen Reaktionen und die zugehörigen Temperaturbereiche beschränkt. Eine exakte Abgrenzung ist nicht möglich. Im Falle der Kohlendioxidbestimmung wird daher eine alternative Meßmethode, die Gesamtkohlenstoffbestimmung, bevorzugt. Die Analyse des Wassergehaltes wird durch die unvermeidbare Erfassung von anhaftendem Wasser verfälscht. Eine Wasserbestimmung auf anderem Wege, z. B. durch eine Karl-Fischer-Titration, würde diesen Fehler jedoch nicht umgehen, so daß keine zusätzliche Methode eingesetzt wurde.

Kohlenstoffgehalte – Gesamtkohlenstoffbestimmung TC

Die für die einzelnen Syntheseprodukte gemessenen Gesamtkohlenstoffgehalte – Meßwerte und Mittelwerte – sind in Tabelle 3.5 zusammen mit den daraus berechneten, mittleren Kohlendioxidgehalten dargestellt. Letztere liegen im Bereich

Tabelle 3.5: Kohlenstoff- und Kohlendioxidgehalte der Syntheseprodukte

	Meßwerte				Mittelwerte	
	w_C [MA%]				$\langle w_C \rangle$ [MA%]	$\langle w_{CO_2} \rangle$ [MA%]
SS3.1	0.937	0.979	1.001	0.976	0.97	3.56
SS3.2	0.942	0.921	0.921		0.93	3.41
SS4	0.916	0.940	0.934		0.93	3.41
SS5	1.011	1.074	1.031		1.04	3.81
SS6	0.773	0.821	0.864	0.803	0.82	3.01
SS7	0.963	0.945	0.933		0.95	3.48
SS8	0.884	0.875	0.878		0.88	3.22

von 3 bis 3.6 MA% und damit um mehr als das Doppelte über den Meßwerten, die in der Thermoanalyse ermittelt werden. Aus der festkörperanalytischen Untersuchung der Syntheseprodukte, vgl. Kapitel 3.2.4, ergeben sich keine Hinweise auf weitere, u.U. Kohlenstoff- oder Carbonat-haltige Festphasen, so daß die aus der Gesamtkohlenstoffbestimmung abgeleiteten Carbonatgehalte für die Summenformelberechnung der Syntheseprodukte zugrunde gelegt werden.

Natrium-, Aluminium- und Siliziumgehalte

Zur Bestimmung der Natrium-, Aluminium- und Siliziumgehalte der Syntheseprodukte werden mehrere Ansätze in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und die Lösungen mit dem ICP-OES analysiert. Die Einwaagen sind mit den blindwertkorrigierten Meßwerten und Elementgehalten in der Tabelle B.1 auf Seite 119 aufgelistet. Unter Verwendung der analytischen Umrechnungsfaktoren für *Al* nach Al_2O_3 (1.8895), *Si* nach SiO_2 (2.1393) und *Na* nach Na_2O (1.348) werden die Elementgehalte in Oxidgehalte umgerechnet und zusammen mit den zuvor bestimmten Wasser- und Kohlendioxidgehalten in Tabelle B.2 auf Seite 120 aufgeführt.

Die Oxidgehalte werden jeweils gemittelt (MW zeigt die Zeile für die entsprechenden Mittelwerte an), und zur Kontrolle wird die Summe aller Oxidgehalte gebildet, die im Idealfall den Wert eins annimmt. Die Einzelwerte sind innerhalb der Mehrfachbestimmung für ein Syntheseprodukt den Ansätzen mit kleinen Feststoffkonzentrationen entnommen. In konzentrierteren Ansätzen zeigte sich eine deutliche Erniedrigung der Natriumkonzentration, die auf die Nichtlinearität des Emissionsspektrometers zurückgeführt werden konnte. Nach Ausschluß der entsprechenden Meßwerte ergeben sich konsistente Oxidgehalte und Oxidsummen. Abweichungen vom Idealwert 100% liegen in der in diesem Zusammenhang ungenügenden Bestimmung des Wassergehaltes begründet, da dabei nur eine ungenaue Unterscheidung zwischen Feuchte und Kristallwasser getroffen werden konnte.

Summenformeln der synthetisierten technischen Sodalithe

Die in den vorangegangenen Kapiteln mitgeteilten Elementgehalte der Sodalithe werden in Summenformeln umgerechnet. Die Verhältnisse werden dabei auf Silizium als Gerüstbaustein mit dem stöchiometrischen Faktor $\nu_{Si}=6.0$ bezogen. Dies geschieht durch Normierung der den Massenanteilen entsprechenden Stoffmengen auf diejenige von SiO_2 . Wie die Tabelle 3.6 zeigt, ist die Abweichung für Aluminium vom idealen Verhältnis mit $\nu_{Al}=6.0$ klein, so daß diese Vorgehensweise gerechtfertigt ist.

Die ermittelten Summenformeln stimmen für alle Syntheseprodukte in Anbetracht der zu berücksichtigenden Fehler insbesondere bei der Wasser- und auch

Tabelle 3.6: Summenformeln der Syntheseprodukte

	Summenformel	Molmasse M [g/mol]
ideal	$Na_{8.0}[Al_{6.0}Si_{6.0}O_{24.0}(CO_3)_{1.0}]$	958.3
INT	$Na_{7...8}[Al_{6.0}Si_{6.0}O_{24.0}(CO_3)_{0.5-1}] \cdot 4-6H_2O$	977.3-1066.4
SS3.1	$Na_{7.55}[Al_{5.96}Si_{6.00}O_{23.9}(CO_3)_{0.83}] \cdot 3.4H_2O$	996.3
SS3.2	$Na_{7.77}[Al_{6.02}Si_{6.00}O_{24.1}(CO_3)_{0.80}] \cdot 3.4H_2O$	1004.2
SS4	$Na_{7.24}[Al_{6.01}Si_{6.00}O_{23.9}(CO_3)_{0.78}] \cdot 2.9H_2O$	978.7
SS5	$Na_{7.36}[Al_{5.92}Si_{6.00}O_{23.7}(CO_3)_{0.85}] \cdot 3.1H_2O$	983.5
SS6	$Na_{6.95}[Al_{5.80}Si_{6.00}O_{23.5}(CO_3)_{0.67}] \cdot 6.1H_2O$	1010.9
SS7	$Na_{7.26}[Al_{5.93}Si_{6.00}O_{23.8}(CO_3)_{0.74}] \cdot 2.2H_2O$	960.2
SS8	$Na_{7.53}[Al_{5.93}Si_{6.00}O_{23.9}(CO_3)_{0.73}] \cdot 2.8H_2O$	978.3

Carbonatbestimmung sehr gut überein. Lediglich SS6 fällt erneut durch einen geringeren Natriumgehalt und einen sehr viel höheren Wassergehalt aus der Reihe. Die Verhältnisse von Aluminium, Silizium und Sauerstoff liegen für alle Syntheseprodukten nahe bei der idealen Zusammensetzung von reinem Carbonat-Sodalith; diese Elemente bauen das Gerüst der Verbindung auf und charakterisieren den Gittertyp (siehe auch nächstes Kapitel). Gegenüber der Idealzusammensetzung liegen die Werte der in den Gitterhohlräumen eingelagerten Gastionen, Natrium und Carbonat, bei niedrigeren Werten; ein Teil der dadurch freien Hohlräume wird durch zusätzlich vorhandenes Wasser gefüllt. Dieser Befund deckt sich mit den Angaben von Hermeler, Buhl und Hoffmann (1991) bzw. Buhl (1991b) für die von ihnen gefundene intermediäre Phase INT zwischen Sodalith und Cancrinit.

3.2.4 Festkörperanalytische Untersuchung der Syntheseprodukte

Die röntgenographische und infrarotspektroskopische Untersuchung der Syntheseprodukte dient zur Identifizierung der Struktur, Bestimmung der Gitterparameter und zur Abgrenzung des Strukturtyps vom perfekt geordneten Sodalith bzw. Cancrinit.

Gitterparameter

Die folgende Abbildung 3.6 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm von SS7, welches für alle Produkte der verschiedenen Synthesen typisch ist. Die Aufnahme von SS8 ist im Anhang auf Seite 121, abgebildet. Im Vergleich zeigt sich kein Unterschied in der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung. Im abge-

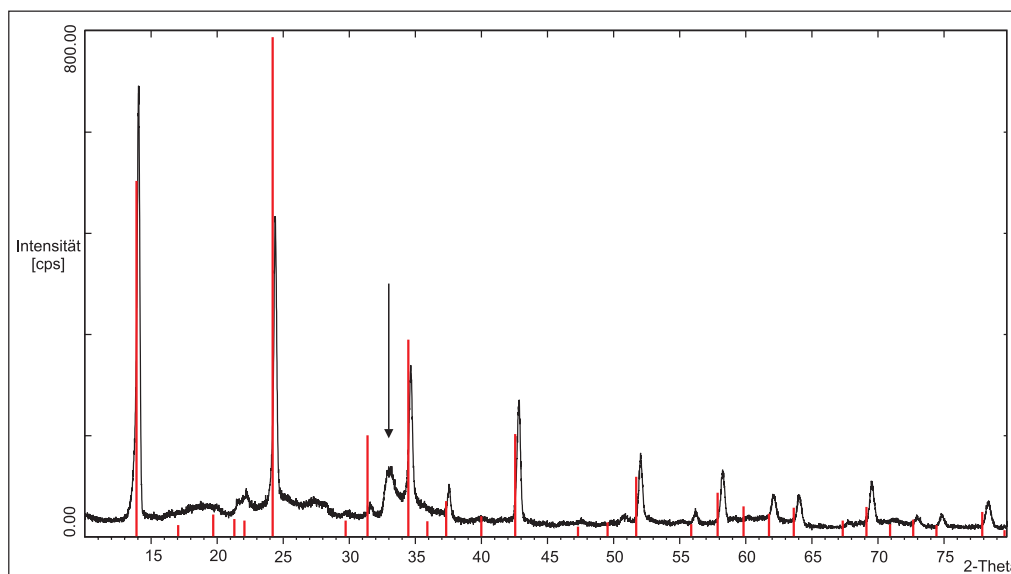


Abbildung 3.6: Röntgenbeugungsaufnahme von SS7

bildeten Diffraktogramm ist die Übereinstimmung der gemessenen Reflexe mit denjenigen von reinem Carbonat-Sodalith¹ gut zu erkennen. Eine geringfügige Verschiebung zu höheren d-Werten, entsprechend einer kleineren Gitterkonstante der Syntheseprodukte (siehe Tabelle 3.7), ist zu erkennen. Darüber hinaus fällt

¹Freundlicherweise von J.-C. Buhl, Hannover, zur Verfügung gestellt.

der diffuse Reflex (Pfeil) um $28^\circ 2\theta$ auf, der sich keiner der im Zusammensetzungsbereich möglichen Phase zuordnen läßt.

Bei der Synthese SS5 werden der Reaktionsmischung Proben entnommen. Die abgetrennten Feststoffe werden röntgenographisch auf ihre Phasenzusammensetzung untersucht. Abbildung 3.7 zeigt vier Diffraktogramme in einer zeitlichen Folge. Erst nach 20 Stunden ist das Auftreten der drei markierten Cancrinitreflexe

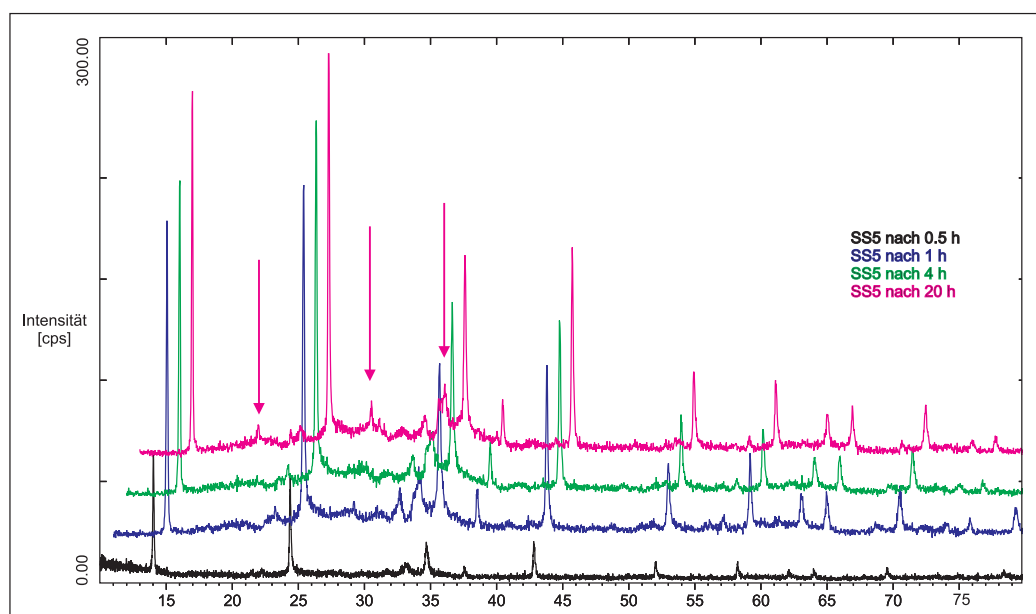


Abbildung 3.7: Röntgenbeugungsaufnahmen von SS5 zu verschiedenen Zeiten während der Synthese: schwarz: 0.5 h – blau: 1 h – grün: 4 h – rosa: 20 h

zu beobachten, so daß die nachfolgenden Synthesen zur Vermeidung der Cancrinitbildung mit einer kürzeren Reaktionszeit durchgeführt werden. Die Röntgenbeugungsaufnahmen der Syntheseprodukte mit Silizium als internem Standard werden jeweils in der kubischen Raumgruppe $P\bar{4}3n$ verfeinert. Die Ergebnisse der Verfeinerungsrechnungen sind in der Tabelle 3.7 aufgelistet. Die zugrundeliegenden Reflexe sind im Vergleich mit den berechneten Werten in der Tabelle B.3 auf Seite 122 zusammengestellt. Die verfeinerten Gitterkonstanten der synthetischen Sodalithe liegen im Bereich von 8.961 bis 8.975 Å. Der Vergleich mit den angegebenen Literaturwerten für reinen Carbonat-Sodalith und reinen basischen Sodalith bzw. einer Mischphase zeigt, daß sich die im vorangegangenen Abschnitt aufgeführten Summenformeln der Syntheseprodukte in den Gitterparametern wi-

Tabelle 3.7: Verfeinerte Gitterkonstanten der Syntheseprodukte (kubisch)

	a_0 [Å]	V [Å ³]
SS3.1	8.968(2)	721.2(5)
SS3.2	8.975(3)	723(1)
SS4	8.971(3)	722(6)
SS5	8.974(3)	723(8)
SS6	8.967(3)	721(6)
SS7	8.961(1)	719.4(1)
SS8	8.970(1)	721.7(1)
Carbonat-Sodalith $Na_8[(AlSiO_4)_6CO_3]$	8.996(1)*	728
basischer Carbonat-Sodalith $Na_8[(AlSiO_4)_6(CO_3)_{0.5}(OH)] \cdot 3 H_2O$	8.900(1)*	705
basischer Sodalith $Na_8[(AlSiO_4)_6(OH)_2] \cdot 2 H_2O$	8.890(1)**	703

nach Buhl (1993)* bzw. Hassan und Grundy (1983)**

derspiegeln.

Hermeler und Buhl (1991) haben in einer Serie von Hydrothermalsynthesen ähnliche Phasen wie SS3.1 bis SS8 hergestellt und diese charakterisiert. Sie bezeichnen ihre Syntheseprodukte, die in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen z.T. zusammen mit Carbonat-Cancrinit, basischem Carbonat-Cancrinit-Hydrat oder basischem Sodalith-Hydrat auftreten, als intermediäre Phasen zwischen Cancrinit und Sodalith. Intermediär bezieht sich auf die Beschreibung der Sodalith- bzw. Cancrinit-Struktur als Stapelung identischer Schichten von $(AlSiO_4)_3$ -Sechseringen nach Jarchow (1962), die im Sinne einer dichtesten Kugelpackung mit den Stapelfolgen A'B'C' für Sodalith (Abbildung 3.8) und AB für Cancrinit (Abbildung 3.9) auftreten. Die Abbildungen zeigen diese Stapelungen in Form der Verknüpfungsnetze der Tetraederzentren. Die intermediären Phasen weisen in dieser Beschreibung eine Stapelfehlordnung auf, die durch unregelmäßige Variation der Stapelfolge, z.B. ABABCABABABABC..., zustande kommt. Merlino (1984) beschreibt die Überstrukturen, die in Sodalith- und Cancrinit-verwandten Phasen durch die Stapelfehlorderungen sowie die Verteilung der Gastspezies im Gerüst (Kationen, Anionen, Wasser) entstehen können. Hermeler (1991) konnte sie nach Optimierung der Synthesebedingungen und den dabei gewonnenen

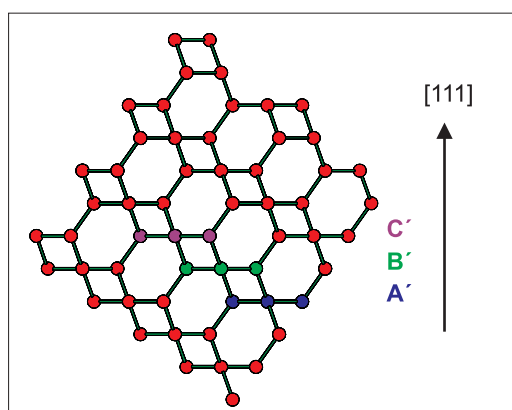


Abbildung 3.8: Sodalith-Topologie – Verknüpfungsnetz der Tetraederzentren

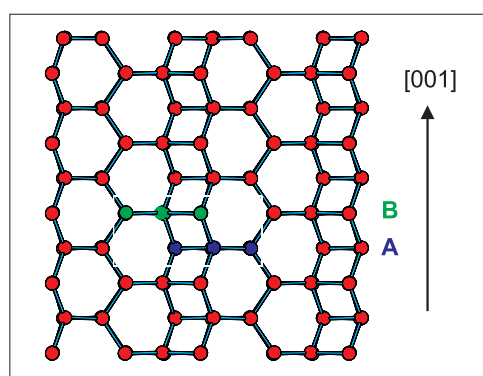


Abbildung 3.9: Cancrinit-Topologie – Verknüpfungsnetz der Tetraederzentren

Einkristallen für die intermediäre Phase mit Präzessionsaufnahmen aufgrund der diffusen Reflexe und Gitterstäbe nachweisen. Nur durch Röntgenpulverdiffraktometrie allein ist der Nachweis nicht zu führen. Hinweise auf das Vorliegen der intermediären Phase ergeben sich jedoch aus zwei charakteristischen Reflexen in der Pulveraufnahme: Das Fehlen oder die allenfalls schwache Ausprägung des (101)-Reflexes von hexagonalem Cancrinit bei $18.9^\circ 2\theta$ sowie des (530)-Reflexes von kubischem Sodalith bei $61^\circ 2\theta$.

Im Idealfall zeigt die intermediäre Phase nur Reflexe, die Sodalith und Cancrinit gemeinsam sind, und eine Indizierung und Verfeinerung ist sowohl mit einer kubischen als auch einer hexagonalen Zelle möglich. Eine weitergehende Charakterisierung erfordert Einkristalle, die polarisationsoptisch auf das Auftreten von Doppelbrechung wie bei Cancrinit untersucht werden können.

Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten Syntheseprodukte sind feinkristallin und werden zu ihrem Vergleich kubisch indiziert. Die korrekte Bezeichnung der Syntheseprodukte wäre: Carbonat-haltige intermediäre Phasen zwischen Sodalith und Cancrinit; sie werden hier als Carbonat-haltige Sodalithe oder einfach technische Sodalithe bezeichnet.

Infrarotspektroskopie

Die Untersuchung der synthetischen Sodalithe mittels Infrarotspektroskopie liefert zusätzliche Informationen zur Phasenreinheit und Kristallinität der Produkte. In Abb. 3.10 ist das IR-Spektrum von SS7 dargestellt, das typisch für die synthetisierten Produkte ist. Die Schwingungsbanden können zum einen den im

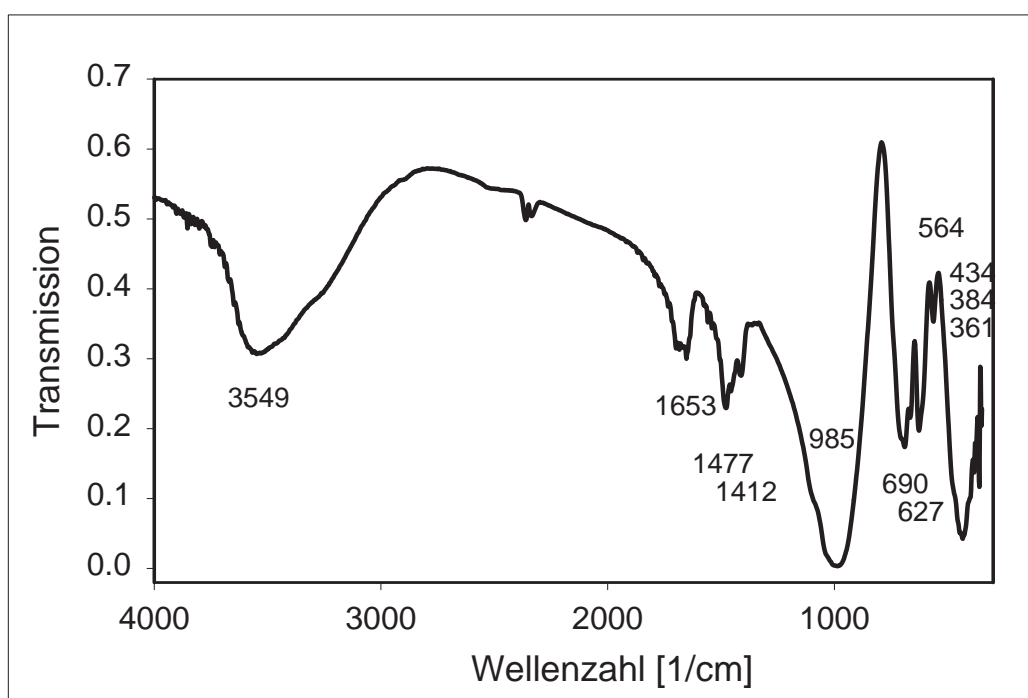


Abbildung 3.10: IR-Spektrum des Produkts der Sodalithsynthese SS7

Gerüst eingelagerten Gastspezies, Wasser und Kohlendioxid, zum anderen den Gitterschwingungen des Sodalithgerüsts zugeordnet werden. Die Zuordnung der gemessenen Schwingungsbanden erfolgt durch Vergleich mit Literaturwerten, die

den Arbeiten von Buhl bzw. Buhl und Hermeler entnommen sind. In Tabelle 3.8 sind die Werte gegenübergestellt, wobei die Banden der Gastspezies in der oberen Tabellenhälfte und diejenigen des Tetraedergerüsts in der unteren aufgeführt sind. Die Banden der Syntheseprodukte stimmen mit denen der intermediären

Tabelle 3.8: Infrarotaktive Schwingungen der Syntheseprodukte

Bande [cm^{-1}]	CSod*	bas.CSod*	CCan*	INT*	SS3.1	SS7	SS8
$\nu(OH^-)$	—	3640	—	—			
$\nu(H_2O)$	3000 -3600	3000 -3600	3100 -3600	3100 -3600	3200 -3600	3300 -3600	3300 -3600
$\delta(H_2O)$	1650	1650	1630	1640	1660	1650	1650
$\nu_{as}(CO_3^{2-})$	1450	1450	1455	1475	1477	1470	1480
$\nu_s(CO_3^{2-})$	—	—	1375	1410	1412	1410	1416
$\delta_{op}(CO_3^{2-})$	880	—	—	—	—	—	—
$\nu_{as}(TOT)$	1096S		1115	1100S	1100S	1100S	1110S
$\nu_{as}(TOT)$	986B	1000B	1000B	1000B	985B	990B	990B
$\nu_s(TOT)$	729	731	755	—	—	—	—
$\nu_s(TOT)$	701	705	685	690	690	695	688
$\nu_s(TOT)$	660	660			666	663	666
Doppelringe			625	630	627	625	626
$\delta_s(OTO)$			570	570	564	564	568
$\delta_s(OTO)$	461	465	460	460			
$\delta_s(OTO)$	432	430	429	430	434	430	430

S Signal als Schulter

B breite Bande

* aus Buhl 1991, 1991b; Hermeler et al. 1991; Buhl 1993

Phase überein. Zugleich sind die charakteristischen Schwingungen für die Gastspezies Wasser und Carbonat zu erkennen; der Carbonatgehalt ist jedoch nicht maximal wie im reinen Carbonat-Sodalith, da die Deformationsschwingung bei 880 cm^{-1} nicht nachzuweisen ist. Das Fehlen eines scharfen Signales bei 3640 cm^{-1} deutet darüber hinaus darauf hin, daß keine basischen Hydroxylgruppen vorliegen. Das Carbonatdefizit wird nicht durch Hydroxid ergänzt, sondern durch einen entsprechend geringeren Gehalt an Natrium ausgeglichen. Somit bestätigen sich die im Abschnitt 3.2.3 angegebenen Summenformeln.

Eine eindeutige Zuordnung zur Sodalith- bzw. Cancrinitstruktur ist wie bei der beschriebenen Röntgenpulverdiffraktometrie nicht möglich. Zum einen fehlt das

für Cancrinit typische Signal bei 755 cm^{-1} , und das Auftreten der Sodalithbande bei 730 cm^{-1} kann nicht sicher ausgeschlossen werden, da sie möglicherweise als Schulter in der mittelstarken Bande bei 688 bis 695 cm^{-1} verborgen ist. Zum anderen zeigen die Syntheseprodukte zwei für Cancrinit charakteristische Schwingungsbanden: dies ist die für Doppelringsysteme im Tetredergerüst typische Schwingungsmode um 630 cm^{-1} und die Aufspaltung der Carbonat-Streckschwingung bei 1400 bis 1470 cm^{-1} . Nach Buhl (1991b, S.94ff) weist die Aufspaltung der im Sodalith zweifach entarteten, asymmetrischen Streckschwingung des Carbonates auf eine Symmetrierniedrigung hin. Die Entartung tritt bei der Punktsymmetrie $62m$ bzw. 32 auf und spaltet in eine asymmetrische und eine symmetrische Streckschwingung bei der Punktsymmetrie $2mm$ auf. Die Symmetrierniedrigung des Carbonatanions in Cancrinit wurde durch von Strukturuntersuchungen mittels Neutronenbeugung von Emiraliiev und Yamzin (1982) für Calcium-haltigen Cancrinit nachgewiesen. Die Aufspaltung erfolgt nach den vorliegenden Messungen jedoch nicht vollständig. Das Hauptsignal bei größerer Wellenzahl ähnelt eher demjenigen des Carbonats in Sodalith, das Carbonatanion liegt demzufolge hauptsächlich in der für das Sodalithgerüst typischen planaren Anordnung vor.

Zusammenfassung der Ergebnisse zur Charakterisierung der Syntheseprodukte

Die Ergebnisse zur Charakterisierung zeigen übereinstimmend, daß es sich bei den in dieser Arbeit hergestellten Syntheseprodukten um einen fehlgeordneten, Carbonat-haltigen Sodalith handelt. Da eine weitergehende Abgrenzung von oder Zuordnung zur Struktur von Cancrinit oder Sodalith, wie sie von Buhl und Mitarbeitern vorgenommen wurde, an das Vorliegen von Einkristallen gebunden ist, kann sie hier an den feinkristallinen Produkten nicht erfolgen. Die Syntheseprodukte werden zur Unterscheidung von den perfekt geordneten Phasen als technische Sodalithe bezeichnet.

Die Syntheseprodukte der einzelnen Ansätze zeigen mit Ausnahme von SS6 kaum Unterschiede in ihren Eigenschaften. Die Besonderheit von SS6 ist durch die schnelle Zugabe und Mischung der Ausgangsstoffe im Herstellungsprozeß und die daraus resultierende, hohe Übersättigung zu Beginn der Reaktion zu erklären.

Die Ermittlung der physikalischen Eigenschaften wie Korngröße, Korngrößenverteilung und spezifische Oberfläche liefert die Voraussetzung für die Auswertung der Hydrolyseexperimente. Besondere die Beurteilung der Auflösungskinetik und deren Modellierung sind an diese Daten gebunden.

Die ermittelten Summenformeln sind ebenfalls Grundlage dieser Auswertung und ermöglichen darüber hinaus eine thermodynamische Modellierung des Reaktionspfades der Hydrolyse.

3.3 Hydrolyse der Syntheseprodukte

Hier werden die Ergebnisse der verschiedenen Ansätze zur Hydrolyse von technischen Sodalithen geschildert. Untersuchungsgegenstand ist in der Hauptsache das Produkt der Synthese SS7, da dieses in ausreichender Menge hergestellt wurde. Die übrigen Syntheseprodukte werden ebenfalls in Vorversuchen bzw. Vergleichsexperimenten eingesetzt, jedoch ist hier aufgrund der begrenzten Mengen keine systematische Variation der Parameter möglich.

3.3.1 pH-stat-Titrationsen und kinetische Modellierung

Die pH-stat-Titrationsen werden solange betrieben, bis die Reaktion des Feststoffes mit der Säure auf dem jeweiligen pH-Niveau beendet ist. Dies trifft allerdings nicht für die Versuche bei pH 5.0 und 6.0 zu, da dann die Reaktionsgeschwindigkeit so klein ist, daß auch nach Ablauf der verlängerten Versuchsdauer die Säurezugabe nicht zum Erliegen kommt. Abbildung 3.11 zeigt den Verlauf der Säurezugabe mit der Zeit für drei vergleichbare Ansätze von SS7 – die Feststoffkonzentration beträgt jeweils 0.5 g/l; die Versuche werden bei 20°C durchgeführt. In der Abbildung ist die schnelle Reaktion bei pH 3.0 zu erkennen; innerhalb von 1.5 h werden 90% des Säureendverbrauches mit einer anfänglichen Zugabegeschwindigkeit $\frac{\Delta V}{\Delta t}|_0$ von 0.86 meq/h erreicht. Bei pH 4.0 wird bei insgesamt niedrigerem Säureverbrauch die 90%-Marke des Endwertes erst nach einer Reaktionszeit von 6.2 h erzielt. $\frac{\Delta V}{\Delta t}|_0$ beträgt jetzt 0.18 meq/h. Bei pH 5.0 wird auf mit deutlich niedrigerem Niveau des Säureverbrauchs im Zeitraum von einer Woche (168 h) keine Asymptote erreicht; die Zugabegeschwindigkeit liegt zu Beginn bei 3 μ eq/h.

Zur genaueren Untersuchung des Säureverbrauchs als Funktion der Zeit werden für die pH-Werte von 5.0 und 6.0 Versuche mit doppelter Reaktionszeit angesetzt. In Abbildung 3.12 sind die resultierenden Säureverbrauchskurven dargestellt. Diese Versuche werden mit höheren Feststoffkonzentrationen von 2 g/l durchgeführt, um unerwünschte Sprünge in den Säureverbrauchskurven zu vermeiden. Diese würden wegen der apparativ begrenzten, minimalen Zugabemenge von 2 μ l pro Zugabeschritt auftreten. Auch in diesen Ansätzen wird bei Versuchsende kein eindeutiger Endwert des Säureverbrauchs erreicht, da hier die pH-Wert-abhängige Reaktionsgeschwindigkeit sehr niedrig ist.

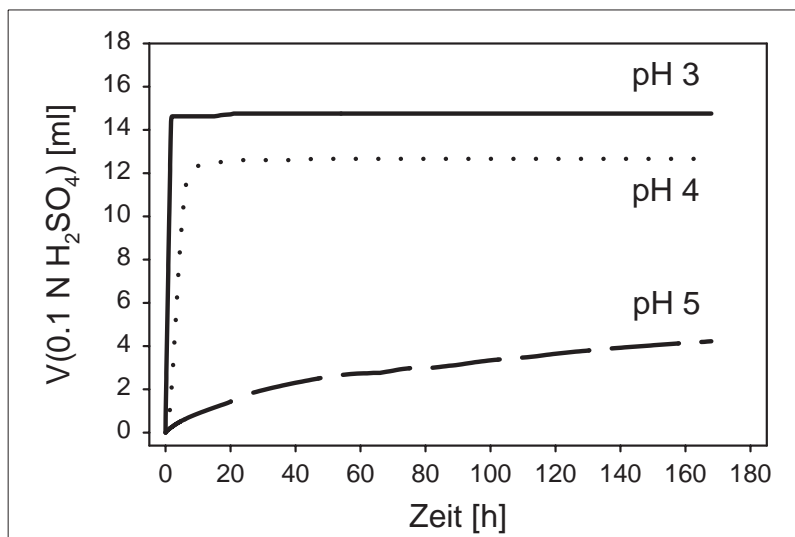


Abbildung 3.11: pH-stat-Titrationsen von SS7: Säureverbrauch als Funktion der Zeit bei pH 3.0; 4.0 und 5.0

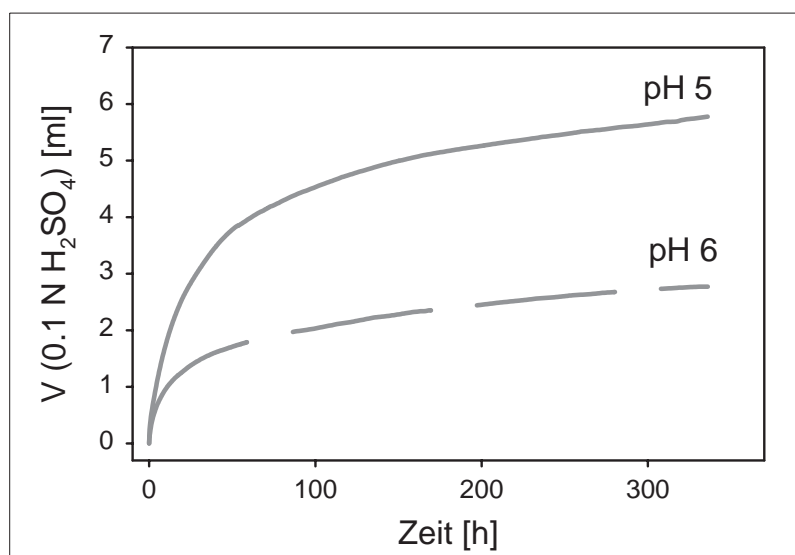


Abbildung 3.12: pH-stat-Titrationsen von SS7 mit verlängerter Meßzeit: Säureverbrauch als Funktion der Zeit bei pH 5.0 und 6.0

Eine weitere Verlängerung der Untersuchungszeit ist jedoch nicht möglich, da bei der kontinuierlichen Messung des pH-Wertes zum Zweck der Zugaberegung allmählich eine Dekalibrierung der Meßkette auftritt, die lediglich durch eine zweite, externe pH-Messung beobachtet werden kann. Darüber hinaus führt auch eine Aneinanderreihung von gleichartigen Meßperioden, mit zwischenzeitlicher Neukalibration, nicht zum Ende der Säurezugabe. Abbildung 3.13 zeigt eine pH5-stat-Titration von SS7 mit 0.49 g/l, die durch Aneinanderreihung von drei Titrationsabschnitten erzielt wird. Auch hier ist keine Annäherung des Säure-

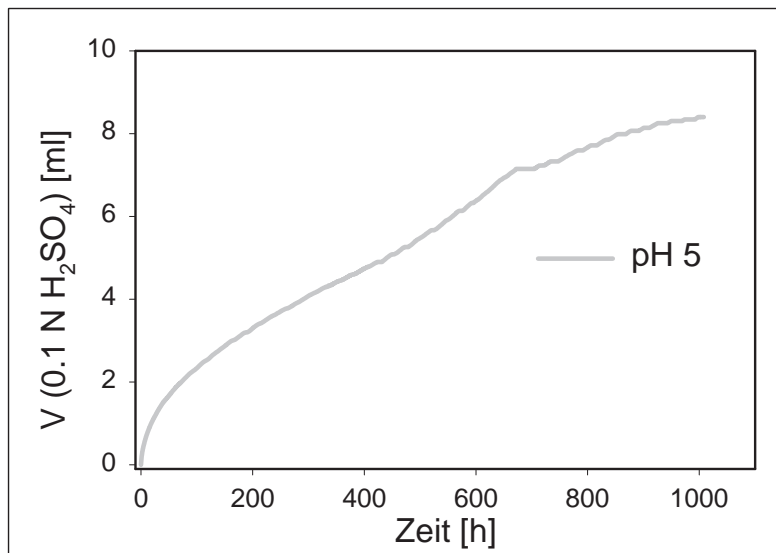


Abbildung 3.13: pH5-stat-Titration von SS7 über 42 d: Säureverbrauch als Funktion der Zeit

verbrauchs an einen Grenzwert zu erkennen; vielmehr läßt sich im Rahmen der methodischen Genauigkeit ein kontinuierlicher, nahezu linearer Anstieg erkennen. Bei Versuchen mit einem pH-Wert größer 4 wird der Säureverbrauch nicht nur durch die Auflösung des Feststoffes bestimmt, sondern die Bildung von Hydroxiden aus der Lösung wird eine zunehmende Rolle spielen (s.u.). Wegen der im Vordergrund stehende Bewertung der Neutralisationswirkung des eingesetzten Feststoffes und der abnehmenden Genauigkeit des Verfahrens wird eine weitere Ausdehnung der Beobachtungsdauer nicht unternommen.

Zur Charakterisierung der Neutralisationswirkung des Feststoffes werden die gemessenen Endwerte des Säureverbrauchs nach einer Reaktionszeit von einer Woche (168 h) als Maßzahl benutzt. Dies gilt auch für die Versuche, in denen offensichtlich die Reaktion noch nicht zum Ende gekommen ist. Die in einer Woche aufgebrauchte Säuremenge ist im Rahmen des Versuchsansatzes – geschlossenes System, reine Schwefelsäure, einphasiges Syntheseprodukt – ein gutes Maß für die Charakterisierung der Feststoffe. In Tabelle 3.9 sind die Ergebnisse mit den Versuchsparametern und der eingesetzten Feststoffkonzentrationen zusammengestellt. Bei allen Versuchs-pH-Werten außer pH 3 läßt sich ein deutlicher Trend zur Abnahme der $ANC_{pHx, spez.}$ mit zunehmender Feststoffkonzentration erkennen. Die bei hohen Feststoffkonzentrationen ($c_{FS} > 0.5$ g/l) und hohen pH-Werten (4.0; 5.0; 6.0) deutlich erkennbare Trübung der Reaktionsmischung geht offensichtlich auf die nicht vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials und die Bildung von Sekundärphasen aus der Lösung zurück, was die spezifische Säurekapazität beeinflusst. Die abgeleiteten spezifischen Säurekapazitäten für die Konstanthaltung eines vorgegebenen pH-Wertes stellen Materialkonstanten dar, die durch Störungen verfälscht werden können.

Deshalb werden die folgenden Experimente mit der pH-stat-Methode in zwei Richtungen fortgeführt: Bei Versuchen mit vergleichsweise großen Feststoffmengen ($c_{FS} > 1$ bis 1.5 g/l) werden die nach Versuchsende von der Lösung durch Filtration abgetrennten, gewaschenen und getrockneten Rückstände röntgenographisch untersucht. In pH-stat-Titrationen mit minimalen Feststoffeinwaagen von 50 mg in 100 ml ($c_{FS} = 0.5$ g/l) werden im Verlauf der Reaktion Proben entnommen und auf ihren Lösungsinhalt hin analysiert. Die Konzentrationen als Funktion der Zeit geben Aufschluß über die Hydrolysegeschwindigkeit des Feststoffes. Mit kleinen Feststoffeinwaagen ist nur in geringem Umfang mit der Bildung von Sekundärphasen zu rechnen, weil die durch Hydrolyse freigesetzten Ionen in ihrer Aktivität nicht für eine Übersättigung ausreichen sollten. Nach Iler (1979) liegt die Löslichkeit von amorphem SiO_2 bei 210 mg/l für 22°C im pH-Bereich von 3 bis 9. Dies entspricht einer Siliziumkonzentration von 100 mg/l. Dietzel (1998) konnte nachweisen, daß die langsame Depolymerisation oligomere Silikate, die z.B. bei der Auflösung eines Silikatgerüsts entstehen, eine Funktion des pH-Wertes und der Kieselsäurekonzentration ist. Dies hat eine zusätzliche Verringerung der wirksamen Aktivität monomerer Kieselsäure für eine Neuphasenbildung zur Folge.

Tabelle 3.9: Spezifische Neutralisationskapazitäten $ANC_{pHx, spez.}$ der Syntheseprodukte aus Versuchen mit verschiedenen Feststoffkonzentrationen c_{FS}

Versuchs-pH	c_{FS} [g/l]	$ANC_{pHx, spez.}$ [meq/g]				
pH 3	0.44	28.89	—	—	—	—
	0.47	27.33	—	—	—	—
	0.50	27.49	—	—	—	—
	0.59	27.80	—	—	—	—
	0.65	27.00	—	—	—	—
	0.98	25.48	—	—	—	—
	3.96	27.37	—	—	—	—
	5.53	24.62	—	—	—	—
	8.22	24.69	—	—	—	—
	13.00	24.85	—	—	—	—
pH 4	0.45	—	24.77	—	—	—
	0.47	—	14.27	—	—	—
	0.50	—	22.08	—	—	—
	0.50	—	25.93	—	—	—
	0.54	—	10.61	—	—	—
	0.59	—	19.86	—	—	—
	0.61	—	22.14	—	—	—
	0.62	—	25.99	—	—	—
	0.90	—	12.05	—	—	—
	1.21	—	17.50	—	—	—
	1.71	—	9.10	—	—	—
	4.02	—	12.58	—	—	—
	6.62	—	9.66	—	—	—
	6.90	—	5.28	—	—	—
7.32	—	7.92	—	—	—	
10.11	—	11.58	—	—	—	
pH 4.3	1.45	—	—	9.03	—	—
	2.04	—	—	11.36	—	—
	4.86	—	—	9.97	—	—
	5.28	—	—	1.14	—	—
	5.43	—	—	9.83	—	—
	9.75	—	—	8.39	—	—
	10.02	—	—	7.11	—	—
	18.28	—	—	6.89	—	—
	20.59	—	—	4.45	—	—
pH 5	0.36	—	—	—	5.21	—
	0.49	—	—	—	8.30	—
	0.52	—	—	—	6.06	—
	0.56	—	—	—	4.60	—
	0.69	—	—	—	5.23	—
	0.71	—	—	—	4.63	—
	0.95	—	—	—	6.79	—
	1.19	—	—	—	2.55	—
	1.31	—	—	—	5.52	—
	1.99	—	—	—	5.20	—
	2.12	—	—	—	4.64	—
	2.21	—	—	—	10.67	—
	3.90	—	—	—	6.37	—
	6.02	—	—	—	4.26	—
	9.49	—	—	—	5.13	—
	10.44	—	—	—	5.49	—
19.83	—	—	—	1.77	—	
pH 6	1.91	—	—	—	—	2.75
	4.84	—	—	—	—	2.99
	9.22	—	—	—	—	0.31
	10.90	—	—	—	—	0.48

Bei der vollständigen Auflösung von synthetischem Sodalith mit einer Konzentration von 0.5 g/l ergibt sich eine maximale Si-Konzentration von 90 mg/l; die Sättigungskonzentration wird also nicht erreicht. Für Aluminium ist eine derartige Abschätzung nicht sinnvoll, da die Sättigungskonzentrationen für amorphes $Al(OH)_3$ und für Gibbsit sehr stark pH-abhängig sind. Zudem liegen die entsprechenden Werte weit unterhalb derjenigen für SiO_2 , z.B. bei pH 5 um $3 \mu\text{g Al/l}$, so daß eine Unterschreitung im pH-stat-Experiment nicht möglich ist.

Die Abbildung 3.14 zeigt das Röntgendiffraktogramm des Rückstandes einer pH 5-stat-Titration mit der sehr hohen Feststoffkonzentration von 9.49 g SS7/l. Unter diesen Reaktionsbedingungen liegen nach Ende der Reaktionszeit von einer Woche sowohl das Ausgangsmaterial SS7 als auch das amorphe Produkt im abfiltrierten Rückstand des Experimentes vor. In der Abbildung sind zum einen die

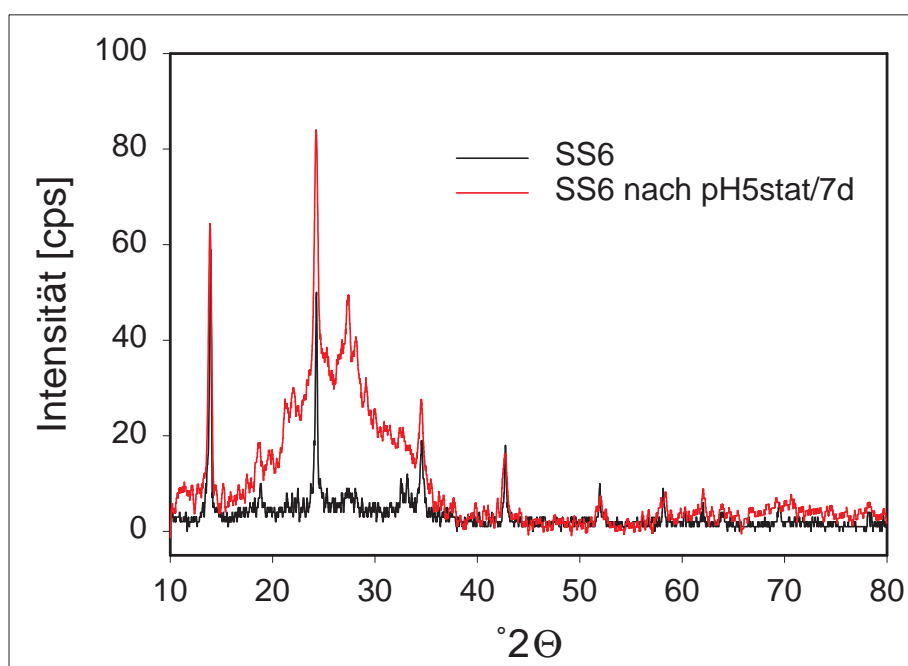
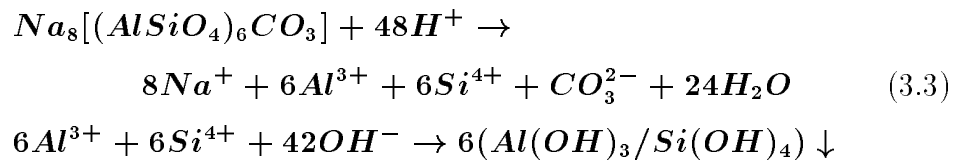


Abbildung 3.14: Röntgenpulveraufnahme des Rückstandes einer pH 5-stat-Titration von SS6 im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial SS6

Reflexe des Ausgangsmaterials noch zu erkennen. Dies zeigt, daß die Umsetzung

im Versuchszeitraum von einer Woche nicht vollständig abgelaufen ist. Zum anderen tritt ein zusätzliches, breites Beugungssignal (FSDP: first sharp diffraction peak; Göttlicher und Pentinghaus 1996) zwischen 20 und $35^\circ 2\theta$ auf, das typisch für einen amorphen Feststoff ist. Unter Verwendung der idealen Summenformel für Carbonat-Sodalith ergeben sich für die Hydrolyse bei Umgebungsbedingungen ($T=20^\circ\text{C}$; $p=0.1\text{ MPa}$) folgende Reaktionsgleichungen 3.3:



Die Folgereaktion zu den festen Hydroxiden vermindert die Neutralisationskapazität des Ausgangsmaterials. Diese bilden jedoch eine zusätzliche Senke für evtl. Schadstoffe in der Lösung, da sie über ein hohes Adsorptionsvermögen und die Fähigkeit zur Mitfällung² verfügen.

Bei pH 4-stat-Titrationsen entscheidet die Ausgangsfeststoffkonzentration, ob der eben beschriebene Fall eintritt; dies trifft für alle Ansätze mit $c_{FS} > 2\text{ g/l}$ zu. Andernfalls, $c_{FS} < 1\text{ g/l}$, sind nach dem einwöchigen Versuchszeitraum keine Reflexe des Ausgangsmaterials, wohl aber der FSDP der amorphen Sekundärphase zu beobachten. Bei hohen Feststoffkonzentrationen wird demnach ein geringerer Umsatz erzielt, obwohl keine limitierende Einflußgröße erkennbar ist. Dies muß auf eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zurückgehen, da nur in diesem Fall nach gleichen Zeiten bei sonst gleichen Bedingungen ein geringerer Umsatz auftreten kann.

Aus der Kinetik der Glasauflösung ist bekannt, daß in Abhängigkeit der Kiesel säureaktivität eine Rückwirkung auf die Auflösung gegeben ist. Eine Erklärungsmöglichkeit liegt in dem Anwachsen der Lösungskonzentrationen im Laufe der Hydrolyse, was zu einer Annäherung an das Gleichgewicht zwischen Lösung und Feststoffen und somit zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Nach Nagy und Lasaga (1990, 1992) ist die Auflösungsgeschwindigkeit eines Minerals von der Entfernung zum Phasengleichgewicht in der Lösung, entsprechend dem Abstand vom Sättigungsindex mit dem Wert Null, abhängig. Hinzu kommen weitere Parametern wie die reaktive Mineraloberfläche O , die Aktivitäten der Re-

²Mitfällung oder Kopräzipitation: Erleichterte Festphasenbildung, die z.B. kinetisch gehemmt ist, durch simultane Fällung eines schwerlöslichen Niederschlags.

aktionspartner $\{A_i\}$, speziell der Protonen, und die Temperatur. Gleichung 3.4 gibt diesen Zusammenhang wieder, der von Nagy und Lasaga am Beispiel der Auflösung und Bildung von Gibbsit und Kaolinit abgeleitet wurde.

$$r = k_0 \cdot O \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot \{H^+\}^{o_{H^+}} \cdot \prod_i \{A_i\}^{n_i} \cdot g(I) \cdot f(\Delta G) \quad (3.4)$$

E_a ist dabei die scheinbare Aktivierungsenergie der Reaktion, $g(I)$ eine Funktion der Ionenstärke der Lösung und $f(\Delta G)$ eine Funktion der Gibbschen Enthalpie, die beim Erreichen des Gleichgewichtes Null wird.

Bei Einsatz von hohen Feststoffkonzentrationen in der Ausgangsmischung würde dieses hypothetische Gleichgewicht bei relativ geringem Umsatz erreicht, so daß es hier im Vergleich zu Versuchen mit kleinen anfänglichen Feststoffkonzentrationen in gleichen Versuchszeiträumen nicht zu gleichen Feststoffumsätzen kommen kann.

In der dritten Versuchsreihe der pH-stat-Experimente werden deshalb kleine Feststoffkonzentrationen angesetzt. Die Tabelle 3.10 zeigt eine Ergebnisübersicht der Versuche mit SS7 bei Feststoffkonzentrationen von 0.36 bis 0.71 g/l. Bei diesen Feststoffmengen ist selbst bei vollständiger Auflösung die Bildung von Sekundärphasen in der Lösung nur in geringem Umfang möglich, d.h. die ermittelten Säurekapazitäten gehen nur auf die Hydrolyse des Feststoffes zurück und im gewählten Versuchszeitraum sollte eine vollständige Auflösung erreicht werden. Die Werte sind innerhalb eines Schwankungsbereiches von 20% reproduzier-

Tabelle 3.10: Spezifische Neutralisationskapazität $ANC_{pHx, spez.}$ von SS7 bei verschiedenen Versuchs-pH-Werten und Temperaturen sowie kleinen Feststoffkonzentrationen (um 0.5 g/l)

	$ANC_{pHx, spez.}$ [meq/g]			
pH-Wert	10°C	20°C	25°C	40°C
3.0	28.9	27.3	27.8	27.5
4.0	25.9	24.8	24.0±2.0	14.3
5.0	4.6	8.3	5.0±0.3	6.1

bar und demzufolge ist zwischen den Versuchen bei verschiedenen Temperaturen

kein systematischer Gang des $ANC_{pHx, spez.}$ festzustellen. Die größten Abweichungen bei Wiederholungsversuchen ergeben sich bei Ansätzen mit einem vorgegebenen pH-Wert von 5; hier ist die Auflösung des Ausgangsmateriales auch bei einer Verlängerung der Reaktionszeit nicht vollständig, und vermutlich treten Sekundärphasen auf, die die Schwankungen verursachen.

Im Laufe der zuletzt besprochenen Versuche werden der Reaktionsmischung homogene Proben entnommen, die nach einer entsprechenden Aufbereitung auf die Lösungskonzentrationen von Natrium, Aluminium und Silizium analysiert werden. Abbildung 3.15 zeigt eine Zusammenstellung der in Stoffmengen umgerechneten Lösungskonzentrationen als Funktion der Zeit für die drei Versuchs-pH-Werte 3.0, 4.0 und 5.0. Die Stoffmengen werden auf die im Ausgangsmaterial vorliegenden Elementverhältnisse normiert, so daß sich für alle Elemente diesselbe maximale Grenzkonzentration, die der vollständigen Auflösung entspricht, ergibt. Die dargestellten Konzentrationsverläufe lassen sich wie folgt zusammenfassen:

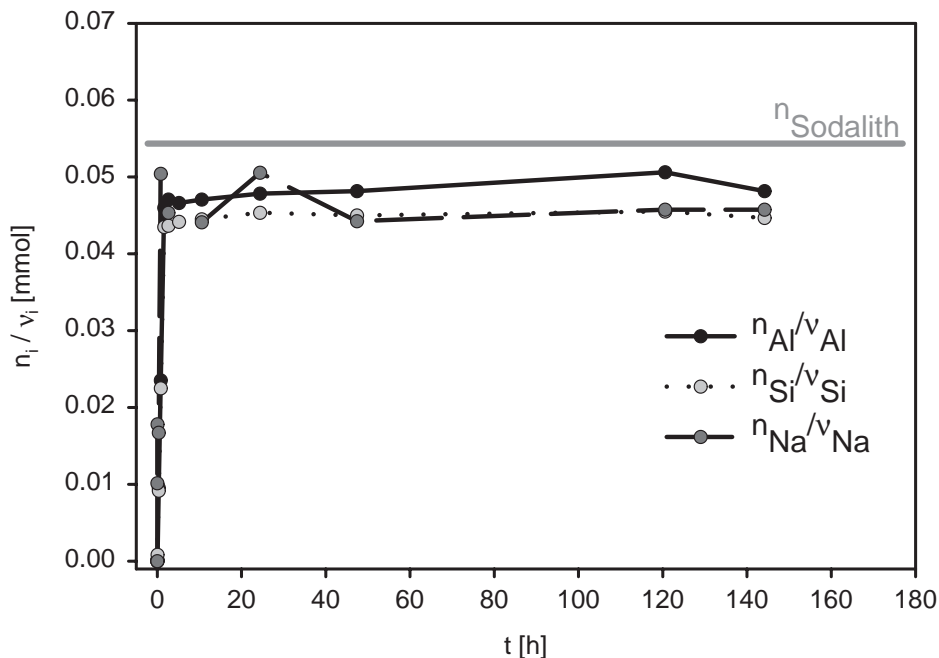


Abbildung 3.15: pH 3-stat-Titration von SS7: Stöchiometrienormierte Stoffmengenfreisetzung als Funktion der Zeit ($\nu_{Al}=5.96$, $\nu_{Si}=6.0$ und $\nu_{Na}=7.3$)

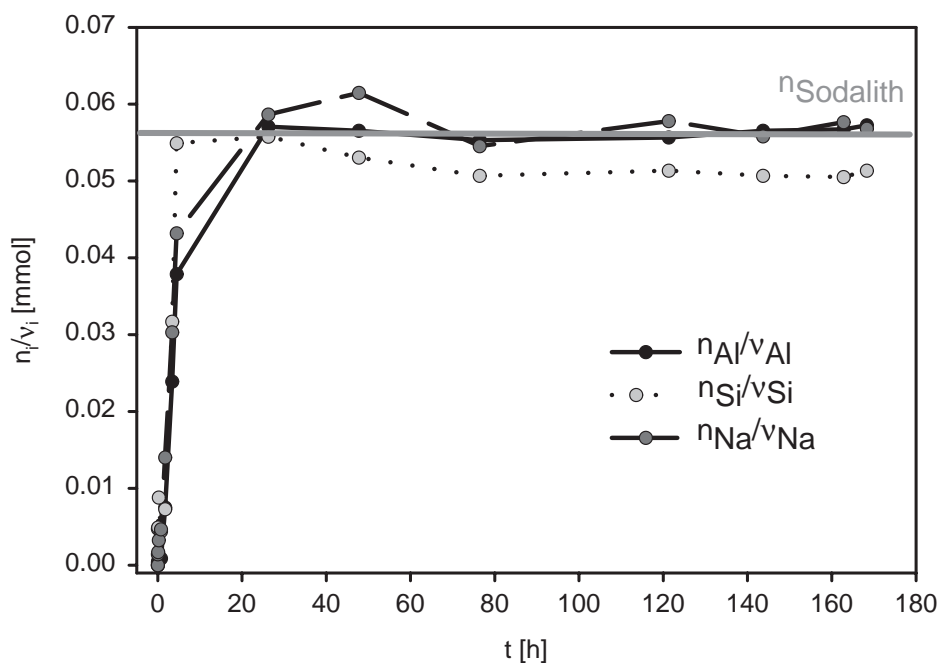


Abbildung 3.16: pH 4-stat-Titration von SS7: Stöchiometrienormierte Stoffmengenfreisetzung als Funktion der Zeit ($\nu_{Al}=5.96$, $\nu_{Si}=6.0$ und $\nu_{Na}=7.3$)

Die freigesetzte Natriumstoffmenge strebt in allen Ansätzen ihrem Maximum zu. Der Verlauf als Funktion der Zeit entspricht der des Säureverbrauchs. Eine Korrelation der beiden Größen ist aber nicht möglich, da der Säureverbrauch die Summe aller Teilreaktionen wiedergibt. In Experimenten bei pH 5 wird die vollständige Auflösung nicht erreicht und die Meßwerte für Aluminium und Silizium zeigen die Bildung von Sekundärphasen an. Natrium ist als einzige Komponente des Ausgangsmaterials als Leitelement des Umsatzes verwendbar.

Anhand der Natriumfreisetzung als Funktion der Zeit wird das im Kapitel „Experimenteller Teil“ entworfenen kinetische Modell überprüft. Mit der Summenformel für SS7 aus Tabelle 3.6 ergibt sich die Reaktionsgleichung 3.5 der Hydrolyse, wobei die Bildung von Sekundärphasen hier nicht berücksichtigt wird. Die Zusammensetzung der Sekundärphasen in den pH-stat-Experimenten ist einerseits nicht genau bekannt und andererseits ist für die kinetische Auswertung lediglich das stöchiometrische Verhältnis von Edukt und Natrium in der Lösung von

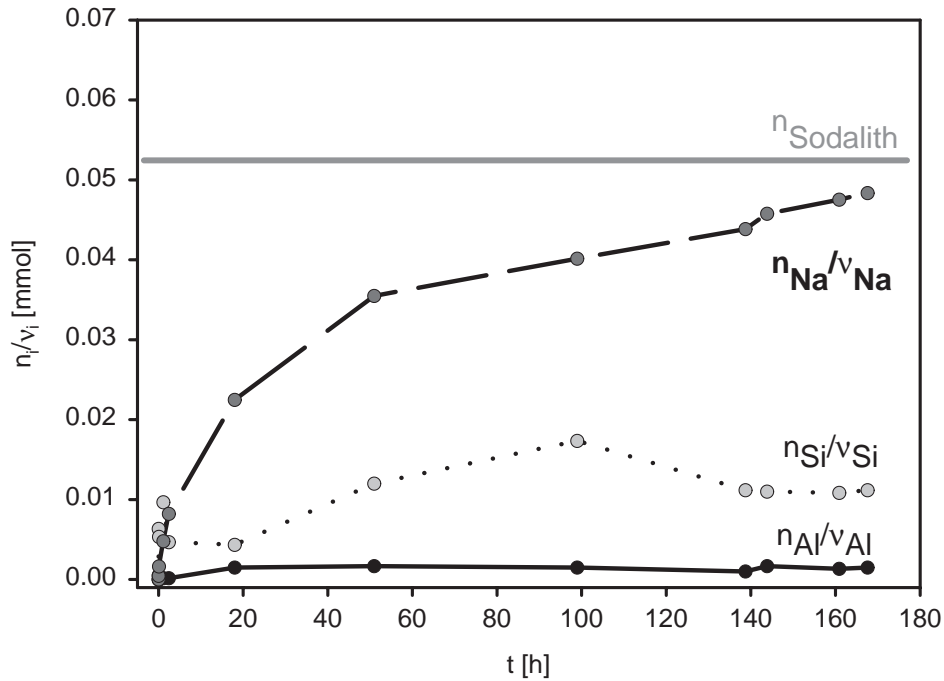
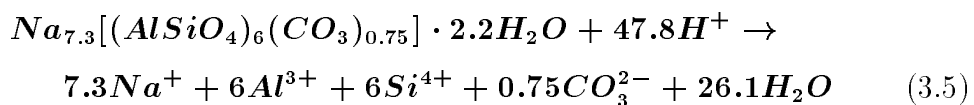


Abbildung 3.17: pH 5-stat-Titration von SS7: Stöchiometrienormierte Stoffmengenfreisetzung als Funktion der Zeit ($\nu_{Al}=5.96$, $\nu_{Si}=6.0$ und $\nu_{Na}=7.3$)

Bedeutung.



Darüber hinaus werden die Versuche in einer thermostatisierten Apparatur durchgeführt, so daß für gleichartige Ansätze (Feststoffeinwaagen von etwa 0.5 g/l) eine systematische Variation der Parameter pH-Wert (3, 4 und 5) und Temperatur (10, 20 und 40°C) möglich ist. Aufgrund der dargestellten Sekundärphasenbildung dient Natrium als Leitelement. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 3.18 dargestellt. Die zugrunde liegenden Meßwerte sowie die daraus berechneten Natriumstoffmengen sind der Tabelle C.1 im Anhang zu entnehmen. Zur Auswertung der Freisetzungsgeschwindigkeit, die über die Reaktionsgleichung 3.5 mit der Auflösungsgeschwindigkeit des Feststoffes verknüpft ist, wird Regression der

Wertepaare $\xi = n_{Na}/\nu_{Na} - t$ mit einer exponentiellen bzw. für pH 5 einer hyperbolischen Funktion ermittelt. Die durch nichtlineare Regression erhaltenen Kurven

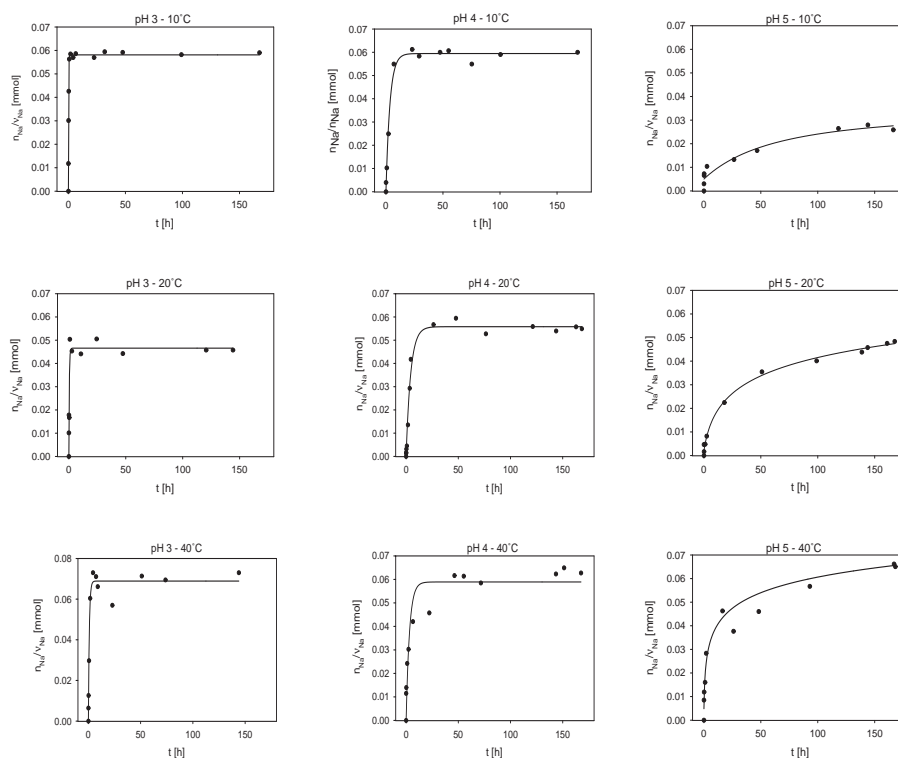


Abbildung 3.18: pH-stat-Titration von SS7: Stöchiometriernormierte Stoffmengenfreesetzung des Leitelementes Natrium als Funktion der Zeit und der Temperatur ($\nu_{Na}=7.3$)

beschreiben die Wertepaare recht gut, jedoch treten insbesondere bei den pH 5-stat-Titrations deutliche Abweichungen von den Meßwerten auf.

Die weitere Bearbeitung der Meßwerte bzw. der Fit-Funktionen im Rahmen des im „Experimentellen Teil“ abgeleiteten Asche-Kern-Modells führt nicht zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit den ermittelten Daten; die Auftragung von $\lg \frac{d\xi}{dt}$ gegen $\frac{2}{3} \lg(1 - \frac{\xi}{\xi_{max}})$ ergibt keine Geraden und somit keinen linearen Zusammenhang, der die graphische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante und der Reaktionsordnung bezüglich der Protonenkonzentration erlauben würde. Insbesondere die Ableitung der Gesamtoberfläche als Funktion des Reaktionsfortschrittes bzw. der Zeit gründet auf der Annahme eines einheitlichen Partikeldurchmessers. Die Abweichung der realen Korngrößenverteilung von dieser Annahme, insbesondere das Auftreten einer großen Anzahl von Partikeln mit kleineren Durchmessern, führt zu dem beobachteten Zusammenhang, der vom Modell

nicht erfaßt wird. In den Experimenten wird die Auflösungsreaktion vollständig oder nahezu vollständig durchlaufen, so daß keine Alternative zur gewählten Entwicklung der Gesamtfeststoffoberfläche zur Verfügung steht.

Darüber hinaus ist zu vermuten, daß mit dem Reaktionsfortschritt die Gleichgewichtslage im geschlossenen System einen zunehmenden verlangsamenen Einfluß auf die Auflösungsreaktion einnimmt (vgl. Gl.3.4, S.73).

Beide Störungen spielen zu Beginn der Auflösungsreaktion keine Rolle. Die Anfangsfeststoffoberfläche ist aus der BET-Messung und dem stimmigen Vergleich mit der geometrischen Abschätzung bekannt. Die Lösung enthält noch keine aus der Auflösung stammenden Bestandteile, so daß die Gleichgewichtslage noch keinen Einfluß hat. Die Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bietet somit eine Alternative bei der Ermittlung der Reaktionskinetik. Der formalkinetische Ansatz (vgl. Gl.2.16, S.43) kann aus der Steigung $\frac{d\xi(t=0)}{dt}$ mit der Gesamtfeststoffoberfläche $O(t=0)$ zu Beginn der Reaktion getestet werden. Unter Einbeziehung der analytischen Ableitungen der Fit-Funktionen für die freigesetzten Natriumstoffmengen (vgl. Gl.2.14, S.42; Gl.2.15, S.42) ergeben sich die beiden folgenden Zusammenhänge für $t=0$:

$$\begin{aligned} \frac{d\xi(t=0)}{dt} &= k \cdot \{H^+\}^{\circ_{H^+}} \\ &= \frac{a \cdot b}{O(t=0)} \\ &= \frac{b \cdot c}{d \cdot O(t=0)} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Nach dem Logarithmieren der Gleichung wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Änderung der Reaktionslaufzahl und dem pH-Wert erhalten.

$$\lg \frac{a \cdot b}{O(t=0)} \text{ bzw. } \lg \frac{b \cdot c}{d \cdot O(t=0)} = \lg k - \circ_{H^+} \cdot pH \quad (3.7)$$

Die Steigung der Geraden stellt die Ordnung der Reaktion bezüglich der Protonenkonzentration und der y-Achsenabschnitt den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten dar. Die Ergebnisse zum Fit und der Umrechnung in die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten r_0 sind in der Tabelle 3.11 zusammengefaßt. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten sind, wie schon aus der graphischen Darstellung ersichtlich wurde, vom pH-Wert abhängig. Abnehmender pH-Wert erhöht die

Tabelle 3.11: pH-stat-Titrations und Auswertung der Kinetik: Ansätze, Bedingungen, Fitparameter und abgeleitete Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten

pH	3	4	5	3	4	5	3	4	4	5
T [°C]	10	10	10	20	20	20	40	40 1.V	40 2.V	40
c_{FS} [g/l]	0.44	0.5	0.56	0.47	0.45	0.49	0.5	0.47	1.71	0.52
O_0 [cm ²]	244.8	276	267.8	259.2	254.4	244.3	283.2	244.8	486.7	258.7
a [mmol]	0.0581	0.0595	—	0.0466	0.0558	—	0.0689	0.0589	0.094	—
b [1/s]	1.58E-3	8E-5	—	7E-4	6E-5	—	3.1E-4	9E-5	4E-5	—
b [-]	—	—	0.0338	—	—	0.89	—	—	—	7.53
c [1/s]	—	—	3E-6	—	—	7E-5	—	—	—	9.1E-4
d [-]	—	—	0.643	—	—	72.0	—	—	—	779
$lg \frac{a \cdot b}{O(t=0)}$	-6.426	-7.766	—	-6.898	-7.857	—	-7.120	-7.682	-8.095	—
$lg \frac{b \cdot c}{d \cdot O(t=0)}$	—	—	-9.328	—	—	-8.446	—	—	—	-7.469
$r_0 \left[\frac{mmol}{s \cdot cm^2} \right]$	-6.426	-7.766	-9.328	-6.898	-7.857	-8.446	-7.120	-7.682	-8.095	-7.469

Reaktionsgeschwindigkeit. Die lineare Regression der Werte nach Gleichung 3.7 ergibt für die Meßreihen bei 10 und 20°C einen linearer Zusammenhang mit einem Bestimmtheitsmaß von 99 bzw 98%. Bei den 40°C-Versuchen ist praktisch keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mehr festzustellen. Demzufolge ergeben sich nur für die erstgenannten Versuchsreihen aussagekräftige Steigungen mit $o_{H^+} = 1.5$ für 10°C und $o_{H^+} = 0.8$ für 20°C, die gleichzeitig die Reaktionsordnung bezüglich der Protonenkonzentration darstellen. Die Größe entspricht derjenigen für Alumosilikate im sauren Milieu (Blum 1994). Unter den gewählten Bedingungen dürfte keine Änderung mit der Temperatur auftreten, so daß eine weitere Interpretation insbesondere die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus dem y-Achsenabschnitt nicht erfolgen kann.

Das experimentelle Verfahren der pH-stat-Titration ist unter den gegebenen Umständen, vor allem mit kleinen Feststoffeinwaagen zur Unterdrückung von Sekundärphasen, nicht zur Ermittlung der Auflösungskinetik geeignet. Aufgrund der schnellen Reaktion und den geringen nachzuweisenden Konzentrationen in der Lösung sind die gewonnenen Daten mit zu großen Fehlern behaftet, als daß eine exakte kinetische Auswertung erfolgen könnte. Dies betrifft die Verfeinerung

des Asche-Kern-Modells unter Berücksichtigung der tatsächlichen Gesamtfeststoffoberfläche und ihrer Änderung im Lauf der Reaktion. Eine entsprechende Verbesserung des Verfahrens sollte in Richtung einer nicht vollständigen Umsetzung erfolgen, so daß die relativ großen Fehler in der Oberflächenbestimmung bei hohen Umsätzen vermieden werden.

Auf der Seite des formalkinetischen Ansatzes liegt eine Verbesserungsmöglichkeit in der Einbeziehung der Sulfatkonzentration, die allerdings durch die kontinuierlich erfolgende Schwefelsäurezugabe keinen konstanten Wert einnimmt. Dies kann durch die Variation des Titrationsmittels, Salpeter- oder Perchlorsäure statt Schwefelsäure, oder durch eine kontinuierliche Reaktionsführung eingehender untersucht werden.

Modelle, die nicht nur den beschriebenen Auflösungsansatz im Sinne eines Asche-Kern-Modells mit einem einfachen Reaktionsmechanismus berücksichtigen, können nur durch einen veränderten Versuchsansatz überprüft werden. In einem Durchflußreaktor, in dem durch semi-kontinuierlichen Betrieb die Auflösung unter stationären Bedingungen, d. h. konstanter pH-Wert und ständig erneuerte Lösung mit gleichbleibender Zusammensetzung, erreicht werden kann, ist dies möglich. Auf diese Weise können zwei aufeinanderfolgende Reaktion, z.B. eine schnelle Anfangsreaktion bis zur Ausbildung einer selektiv abgereicherten Grenzschicht und die nachfolgende langsamere Auslösungsreaktion durch diese Grenzschicht hindurch, erfaßt werden, ohne daß es zu Störungen durch die Bildung weiterer Phasen kommt. Mit einem derartigen Verfahren ist aber ein Kennwert wie die Säureneutralisationskapazität, die eine einfache Beurteilung der Neutralisationsfähigkeit des Systems erlaubt, nicht zu erhalten.

3.3.2 Autoklavenexperimente zur hydrothermalen Hydrolyse von Sodalith

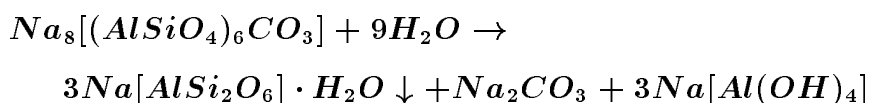
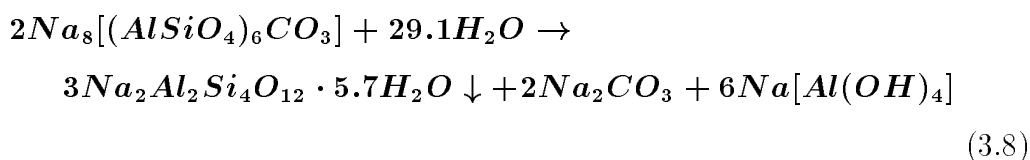
Die Autoklavenversuche mit synthetischem Sodalith werden bei Temperaturen von 100, 150 und 200°C in Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsätzen sowie bei 300°C in Goldrohreinsätzen mit einer Reaktionszeit von fünf Wochen oder länger durchgeführt.

Versuchstemperaturen von 100 bis 150°C

Bei Versuchstemperaturen von 100 und 150°C ist auch bei einer bis auf 40 Wochen verlängerten Versuchsdauer röntgenographisch keine Veränderung des Ausgangsmaterials und keine neue Phase zu beobachten. Der pH-Wert änderte sich in diesen Zeiten ebenfalls nicht.

200°C-Versuche

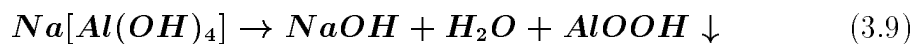
In 200°C-Experimenten lassen sich nach Versuchsende neben dem eingesetzten Sodalith Analcim $Na(AlSi_2O_6) \cdot H_2O$ (JCPDS 19-1180 bzw. 7-0363) sowie der Zeolith Linde B2 $0.99 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4.07 SiO_2 \cdot 5.7 H_2O$ (JCPDS 38-0328) nachweisen. Die Tabelle C.3 auf Seite 129 stellt die an den Rückständen gemessenen Reflexe von Analcim und Linde B2 denjenigen des Ausgangsmaterials am Beispiel von SS7 und der JCPDS-Standards gegenüber. Die vollständige Zuordnung der Reflexe in den Produktgemischen erlaubt die Aufstellung der folgenden Reaktionsgleichungen 3.8, die die Umsetzung von ideal zusammengesetztem Carbonat-Sodalith ($Al:Si=1:1$) zu Linde B2 und zu Analcim (beide mit $Al:Si=1:2$) beschreiben.



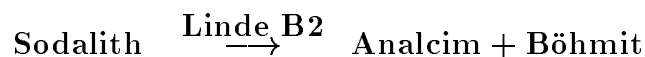
Der pH-Wert-Anstieg, der sich in den Reaktionsgleichungen in der Bildung von Natriumcarbonat und -aluminat ausdrückt, kann in den Lösungen durch Messung

nachvollzogen werden. In allen Fällen steigt der pH von Werten um 6 bis 7 auf einen Wert im Bereich von pH 10 an. Neben den genannten Feststoffen treten keine weiteren röntgenographisch nachweisbaren kristallinen oder amorphen Phasen auf. Natriumcarbonat und -aluminat sind bei pH-Werten um 10 gelöst.

Natürlich stellt sich am Anschluß an die beschriebenen Versuche die Frage, ob das Phasengemisch nach Versuchsende bereits das Ende der Reaktionen darstellt. Aus der Tatsache, daß das Ausgangsmaterial noch in erheblichen Mengen vorhanden ist, ergibt sich die Vermutung einer unvollständigen Reaktion, so daß weitere, analoge Versuche unter Verlängerung der Reaktionszeit durchgeführt werden. In Tabelle C.4 auf Seite 130 des Anhangs werden die Röntgenreflexe der Reaktionsprodukte nach verschiedenen Reaktionszeiten denjenigen des Ausgangsmaterials und JCPDS-Standards zugeordnet. Die festen Reaktionsprodukte zeigen mit zunehmender Reaktionszeit eine Abnahme der Mengen an Ausgangsmaterial und von Linde B2 sowie die gegenläufige Zunahme von Analcim. Im Versuch mit der längsten Versuchsdauer ist dann sogar Böhmit nachweisbar; evtl. ist auch Diaspor vorhanden, dies kann in diesem Fall röntgenographisch jedoch nicht eindeutig aufgeklärt werden. Ebenso ist die Zuordnung der entsprechenden Reflexe zu kubischem bzw. orthorhombischen Analcim nicht eindeutig zu entscheiden. Entsprechend erweitert sich für eine Verlängerung der Versuchsdauer die Reaktionsgleichung 3.8 durch die Bildung von Böhmit $AlOOH$ aus Natriumaluminat gemäß Gleichung 3.9.



Linde B2 ist somit als Zwischenprodukt der Bildung von Analcim, der nahezu dieselbe Kationenzusammensetzung, aber einen geringeren Wassergehalt aufweist, anzusehen:



Der Maximalgehalt an Zwischenprodukt, aus den Reflexintensitäten abgeschätzt und auf die Komponente Aluminium bezogen, liegt um 20%. Die Böhmitbildung ist eine Folge des abnehmenden Aluminium-Silizium-Verhältnisses vom Ausgangsmaterial zu Analcim.

Die natürliche Verwitterung von Chlorid-Sodalith, der Natriumchlorid in den Käfigen enthält, ist ebenfalls durch das Auftreten eines Natrium-Aluminium-

Silikates und Böhmit gekennzeichnet (hinsichtlich der Verwitterung von Sodalith siehe Abschnitt 3.3.5). So ist es naheliegend, in weiteren Autoklavenversuchen *NaCl*-Lösungen statt Wasser als Medium zu verwenden, um den Einfluß dieser Ionen auf die Hydrolyse zu klären. Es werden vier Ansätze mit SS7 und steigenden *NaCl*-Konzentrationen angesetzt und die abfiltrierten und getrockneten Rückstände wiederum röntgenographisch untersucht; anschließend erfolgt ein Vergleich der Meßergebnisse mit dem Ausgangsmaterial und Daten der JCPDS-Datei, der in Tabelle C.5 auf Seite 131 zusammengefaßt ist. Die in den Rückständen auftretenden Phasen können wie in den bisher beschriebenen Auswertungen den bereits bekannten Verbindungen – Ausgangsmaterial (SS7), Analcim und Linde B2 – zugeordnet werden. Daneben läßt sich im Versuch mit der 0.001 M *NaCl*-Lösung anhand zweier Reflexe die Anwesenheit von Böhmit mit hoher Wahrscheinlichkeit annehmen. Mit Zunahme der *NaCl*-Konzentration ist darüber hinaus eine Zunahme der Eduktreflexintensitäten – also eine Verringerung des Umsatzes – und gleichlautend eine Abnahme der Reflexintensitäten von Analcim und Linde B2 festzustellen. Aufgrund der ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen muß dem Natriumchlorid ein hemmender Einfluß auf die Hydrolyse des Carbonat-haltigen Sodaliths zugeschrieben werden. Eine Veränderung der Reflexe des Eduktes, was u.U. auf einen Austausch von Carbonat durch Chlorid hingewiesen hätte, konnte nicht beobachtet werden. Somit scheint die Natrium-Freisetzung aus dem Gerüst der wesentliche erste Schritt der hydrolytischen Umwandlung in ein Alumo-Silikat mit anderem Aluminium-Silizium-Verhältnis zu sein.

Eine letzte Versuchsreihe wird unter Einsatz von verschiedenen gesättigten Salzlösungen in 200°C-Autoklavenversuchen unternommen. Versuche mit Na_2SO_4 , *NaOH* und Na_2CO_3 zeigen keinen Unterschied zu einem entsprechenden Versuch mit *NaCl*, d.h. die Umsätze sind klein – es ist kaum eine pH-Wert-änderung festzustellen und röntgenographisch läßt sich kein festes Hydrolyseprodukt nachweisen.

Beim Einsatz von gesättigter *KCl*- bzw. KNO_3 -Lösung tritt ebenfalls keine pH-Wert-Änderung und auch keines der bereits bekannten Hydrolyseprodukte auf. Allerdings zeigen die Reflexe des Eduktes eine merkliche Verschiebung hin zu größeren d-Werten, die zudem mit einer starken Intensitätsabnahme und Reflexverbreiterung einhergeht. Eine Verfeinerungsrechnung erscheint aufgrund dieser

nur schlecht zu bestimmenden Reflexlagen nicht sinnvoll. Die Anwesenheit von Kaliumionen führt der röntgenographischen Messung zufolge jedoch zu einem zumindest teilweisen Austausch von Na^+ durch K^+ und damit zu einer Aufweitung des Gerüsts.

Die Verwendung von gesättigter $CsCl$ -Lösung führt andererseits zu einem vollständigen Umsatz des Eduktes SS7. Gleichzeitig können neben Spuren von $CsCl$ Pollucit $Cs[AlSi_2O_6]$ (JCPDS 29-0407) und $Cs[AlSiO_4]$ (JCPDS 29-0405; Leucittyp) röntgenographisch nachgewiesen werden. Der Leucittyp überwiegt den Pollucit und $CsCl$ deutlich; das aus Reflexintensitäten abgeschätzte Verhältnis beträgt etwa 10:1:1. Das Aluminium-Silizium-Verhältnis in der Summe der festen Alumo-Silikate ändert sich aufgrund der Mengenteile kaum, so daß in der alkalischen Lösung Cäsiumaluminat nur in geringer Konzentration gelöst ist. Im Kontakt mit diesem großen Cäsiumion ist das Sodalithgerüst nicht mehr stabil und es werden Gerüstsilikate ohne Anionen und Wassermoleküle in den Käfigen gebildet.

Beim Einsatz von $RbNO_3$ -Lösung wird das Ausgangsmaterial SS7 nur etwa zur Hälfte umgesetzt und im Rückstand der filtrierten Autoklavensuspension röntgenographisch nachgewiesen. Darüber hinaus entsteht wahrscheinlich ein bislang unbekannter Rubidium-haltiger Zeolith, wobei die Bildung von $Rb[AlSiO_4]$ (Leucittyp), $Rb[AlSi_2O_6]$ (Rubidium-Analcim) und $Rb[AlSi_3O_8]$ (Rubidium-Feldspat) ausgeschlossen werden kann.

Die Abbildung 3.19 verdeutlicht die Beobachtungen schematisch. Rubidium mar-

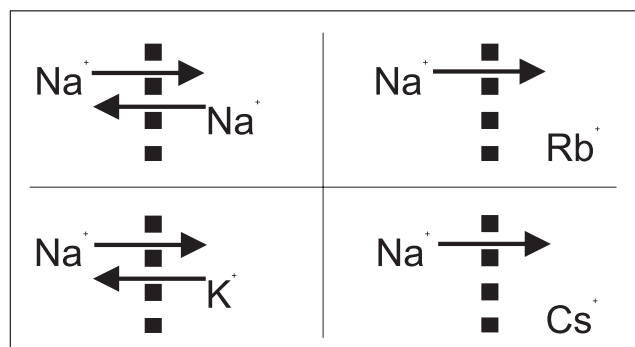


Abbildung 3.19: Schema des Ionenaustausches zwischen Käfig-(links) und Lösungskationen (rechts)

kiert in diesem Sinne einen Übergangsbereich zwischen Kalium und Cäsium, der

durch eine teilweise Umsetzung des Sodalith im Rahmen der gewählten Versuchsbedingungen gekennzeichnet ist. Die Übertragung dieser Beobachtungen auf die Hydrolysereaktion im sauren Milieu der pH-stat-Experimente erklärt die unter diesen Bedingungen auftretende hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Durch den Austausch von H^+ gegen Na^+ wird zusätzlich zum direkten Bindungsbruch die Zersetzung des Gerüsts beschleunigt, da die zur Stabilisierung notwendigen Kationen in die Lösung übergehen. Darüber hinaus kann nach dem Eintritt der Protonen in die Käfige das Carbonatanion zu Kohlensäure, d.h. gasförmigem Kohlendioxid und Wasser, protoniert und ausgetrieben werden.

300°C-Versuche

In den Autoklavenversuchen bei 300°C und 100 MPa wird das Syntheseprodukt SS7 vollständig zu Hydronephelin, einem Natrium-Alumo-Silikat-Hydrat der Zusammensetzung $Na_3Al_3Si_3O_{12} \cdot 2H_2O$ (JCPDS 44-0050), umgesetzt. Auch hier tritt eine, allerdings geringere pH-Wert-Erhöhung auf einen Wert von 8 bis 9 auf, die gemäß Reaktionsgleichung 3.10 auf die Freisetzung von Natriumcarbonat zurückzuführen ist.

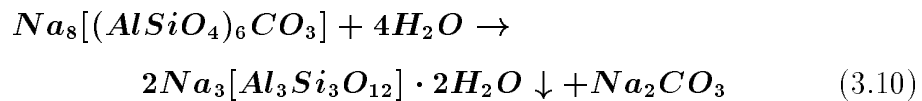


Abbildung 3.20 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der gut ausgeprägten prismatischen Kristalle, die Teilchengrößen im Bereich von 50 bis 300 μm aufweisen. Die Röntgenbeugungsuntersuchung des zermörserten Produktes mit

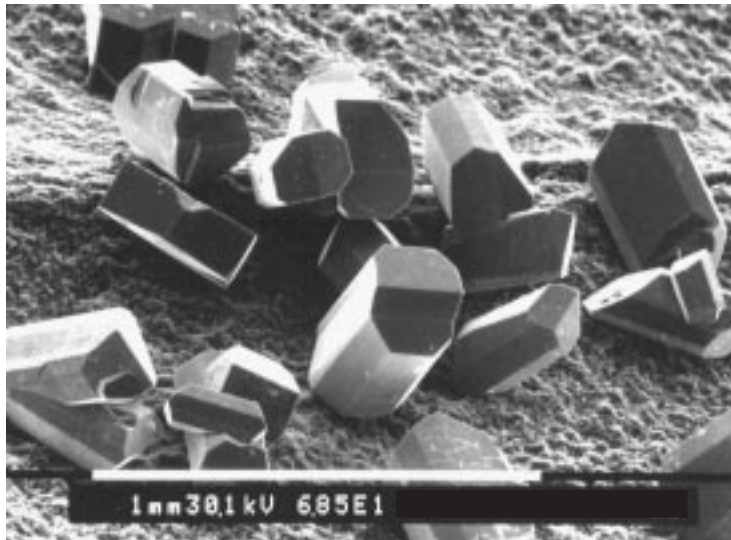


Abbildung 3.20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Hydronephelin aus der Hydrolyse von SS7 bei 300°C und 100 MPa

Silizium als internem Standard liefert das Diffraktogramm (Abbildung 3.21). Die gemessenen Pulverreflexe sind Basis der Verfeinerung einer orthorhombischen Zelle. Die verfeinerten Zellparameter des Hydrolyseproduktes und die von Ragimov et al. (1978) angegebenen sind in Tabelle 3.12 zusammengestellt. Die zugrundeliegenden gemessenen und verfeinerten Reflexlagen sind Tabelle C.6 auf

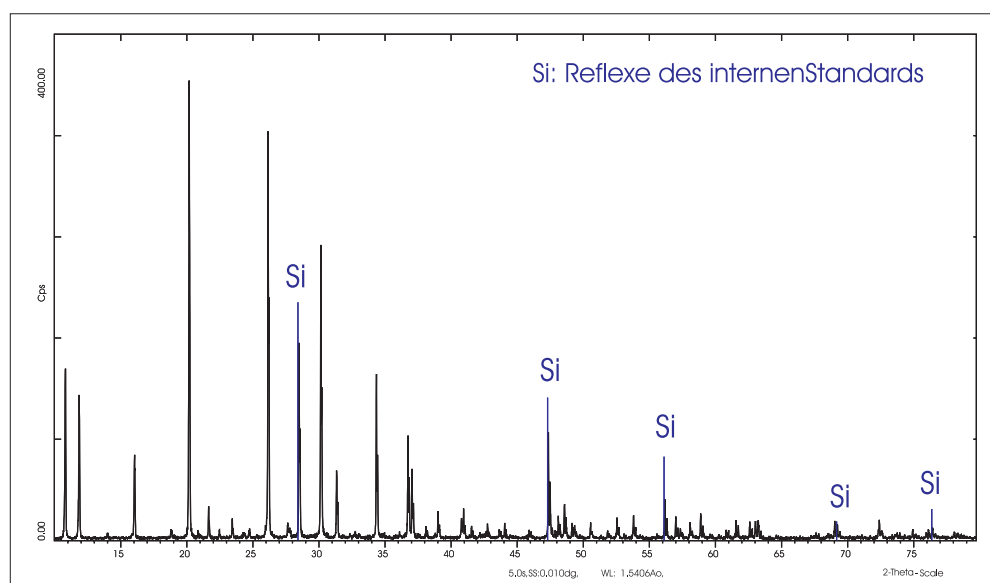


Abbildung 3.21: Röntgenpulverdiagramm von Hydronephelin aus der Hydrolyse von SS7 bei 300°C und 100 MPa

Seite 132 des Anhangs zu entnehmen. An einem Kristall des Hydronephelins werden darüber hinaus auf einem SMART-CCD-System (AXS/Bruker; $Mo-K\alpha$ -Strahlung) die Einkristallintensitäten gemessen. Auf der Basis der Strukturdaten von Ragimov wird die Struktur der Subzelle verfeinert. Es wird die Raumgruppe $Pnm2_1$ gewählt, obwohl eine Reihe von Reflexen $0\ h\ l$ mit $k+l=2n+1$ zwar schwach, aber eindeutig vorhanden sind. Andere Raumgruppen sind mit den beobachteten Auslöschungen bzw. mit dem Strukturmodell noch weniger verträglich. Die Verfeinerung mit einem R-Wert von 0.03 bestätigt das von Ragimov

Tabelle 3.12: Verfeinerte Gitterparameter des Produktes der 300°C-Autoklavenversuche – Hydronephelin

	Hydrolyse- produkt	JCPDS 44-0050 (Ragimov et al.)
a_0 [Å]	16.451(2)	16.464(3)
b_0 [Å]	14.998(2)	15.004(3)
c_0 [Å]	5.225(5)	5.231(2)
V [Å ³]	1289.1(2)	1292.2(2)

beschriebene Tetraedergerüst und die Positionen von Na_1 und Na_2 . Sowohl die Bindungslängen und -winkel als auch die Temperaturfaktoren weichen nicht von den für ähnliche Strukturen beobachteten Werten ab. Die Differenzfouriersynthese weist eine große Anzahl von Maxima in den Strukturkanälen auf, deren Höhen und Abstände aber keine volle Besetzung mit Natrium oder Sauerstoff erlauben. Damit ist keine eindeutige Lokalisierung der Wassermoleküle und des dritten Natriumatoms möglich; sie sind wahrscheinlich über viele Positionen in den Kanälen statistisch verteilt. Diffuse Streaks im Beugungsdiagramm könnten dies bestätigen. Das verwendete SMART-System läßt jedoch keine Beobachtung von diffusen Streaks zu, und Einkristall-Filmaufnahmen, die dies aufklären könnten, sind bislang nicht gemacht worden.

3.3.3 Freie Hydrolyse der Syntheseprodukte in Schwefelsäure

Die Experimente zur freien Hydrolyse werden durchgeführt, um die unbeeinflusste Neutralisationsreaktion eines technischen Sodaliths in einer vorgelegten Schwefelsäure bei Raumtemperatur zu untersuchen. Abbildung 3.22 zeigt die pH-Wert-Entwicklung in einem Säulenexperiment, bei dem mittels einer Schlauchpumpe die saure Lösung (600 ml H_2O mit 5 mmol H_2SO_4) im Kreislauf über eine Schüttung von Quarzsand mit dem aufliegenden Neutralisationsmittel SS7 (2 g) geführt wird. Zum Aufbau der Apparatur siehe Abbildung 2.1 auf Seite 31. Ausgehend von einem pH-Wert von 1.8 läuft die Neutralisation innerhalb

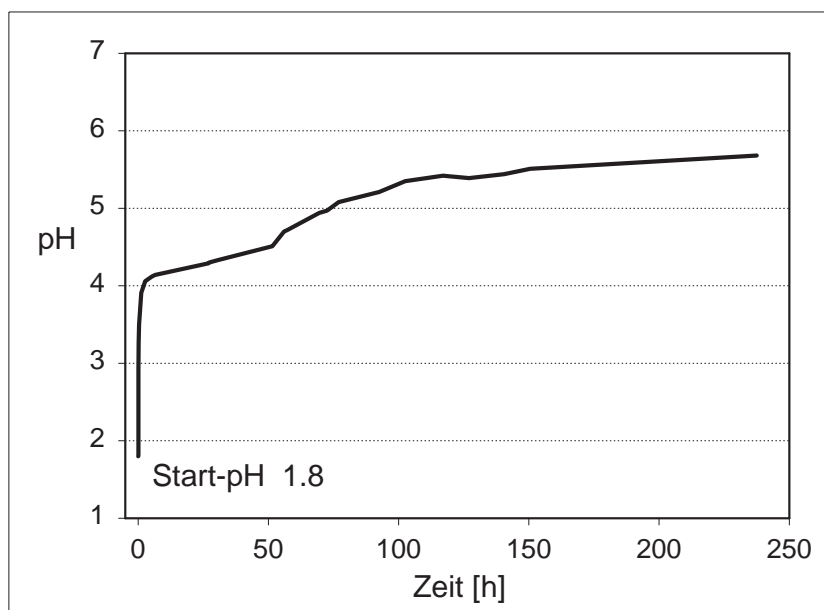


Abbildung 3.22: Freie pH-Wert-Entwicklung in einem Säulenexperiment mit SS7 in Schwefelsäure

von ein bis zwei Wochen hin zu einem pH-Wert um 6 ab. Dies entspricht einer spezifischen Neutralisationskapazität von 5 meq pro Gramm Feststoff für die Einstellung eines pH-Wertes von 6 innerhalb eines Zeitraumes von weniger als zwei Wochen. Die Messung der Durchflußrate bei konstantem Säulenkopfdruck ergibt eine konstanten Wert von 60 ml/s, also keinen Hinweis auf eine Absenkung der

hydraulischen Leitfähigkeit der Packung. Sollten sich Sekundärphasen infolge der Hydrolyse wie in den batch-Versuchen bilden, führt dies im Beobachtungszeitraum nicht zu einer Verminderung der Durchlässigkeit des Modellporenraumes. Eine solcher Effekt könnte unter den Versuchsbedingungen nur auftreten, wenn die Sekundärphasenbildung in einem lokal eng umgrenzten Raum der Packung bilden würde. Das Porenvolumen der Schüttung beträgt etwa 40% von 320 cm^3 , so daß selbst eine deutliche Vergrößerung des Volumens vom Edukt SS7 (bei 2 g beträgt dies etwa 1 cm^3) zu den amorphen Reaktionsprodukten keine signifikante Änderung des Porenvolumens hervorrufen könnte.

Als Vorbereitung zur Übertragung der Sodalithhydrolyse auf eine reale, saure Schadstofflösung werden Parallelversuche im batch-Modus durchgeführt. Die Neutralisation einer Säure, das Porenwassersimulat (0), durch die Hydrolyse von SS7 in unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen (1: 4 g, 2: 2 g, 3: 1g und 4-6 analog, jedoch enthalten 4 bis zusätzlich je ca. 5 g Quarz) wird über den pH-Wert verfolgt. Abbildung 3.23 zeigt die pH-Wert-Entwicklung als Funktion der Zeit in den sieben Reaktionsmischungen im Vergleich. Zwischen den Ansätzen

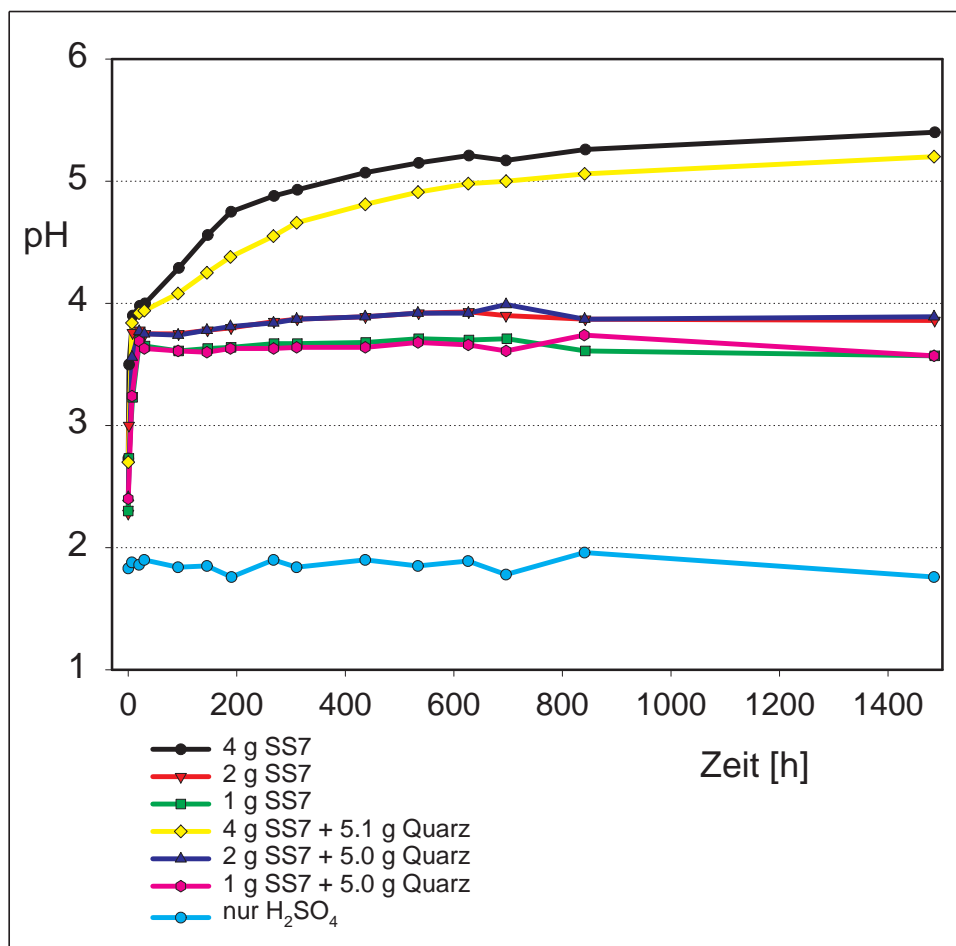


Abbildung 3.23: Freie pH-Entwicklung in sieben Ansätzen von SS7 in Porenwassersimulat als Funktion der Zeit bei Raumtemperatur

mit und ohne Quarzzugabe sind keine signifikanten Unterschiede in der pH-Wert-

Entwicklung zu beobachten. In den Versuchen mit 1 bzw. 4 g SS7 erhöht sich der pH-Wert vom Ausgangspunkt 1.9 auf Werte zwischen 3.6 und 4.1; danach ist kaum noch eine weitere Änderung zu erkennen. Der Referenzversuch (7), ohne Neutralisationsmittel, verbleibt mit geringen Schwankungen auf dem Ausgangsniveau und dient als Bezugspunkt. Nur die Ansätze mit 4 g SS7 zeigen nach dem pH-Sprung zu Beginn eine fortlaufende, aber langsame pH-Wert-Erhöhung, die im dargestellten Zeitraum von über 800 Stunden schließlich einen Wert um pH 5.3 erreicht, aber als noch nicht abgeschlossen erscheint.

Die in den Probelösungen nach 800 h gemessenen Ionenkonzentrationen sind in Tabelle 3.13 aufgeführt. Hier zeigt sich wie bei der pH-Wert-Entwicklung, daß besonders in den Versuchen 4 und 6 eine effektive Abreicherung aus der Lösung stattfindet. Die Calciumkonzentration bleibt demgegenüber nahezu unverändert. Am Anstieg der Natrium-, Aluminium- und Siliziumgehalte ist darüber hinaus die Auflösung des Gerüstsilikates zu erkennen. Der Vergleich der Gehalte zeigt, daß im Falle von Aluminium und Silizium infolge der Auflösung eine Fällung überlagert ist. Die Konzentrationsverläufe belegen die Bildung von Eisen- und Aluminiumhydroxiden sowie Kieselsäure oder entsprechender Mischphasen. Ein

Tabelle 3.13: Freie Hydrolyse in sieben Ansätzen – Lösungszusammensetzungen nach einer Reaktionszeit von 800 h: Porenwassersimulat (0) mit SS7 (1-3), mit SS7 und Quarz (4-6), nur mit Quarz (7)

Nr.	Konzentration [mg/l]									
	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Na	Ni	Pb	Si	Zn
0	254.6	101.0	1.27	2.00	896.53	200	1.83	0.43	0.3	43.0
1	0.1	86.5	1.07	0.03	0.03	2175	1.46	0.00	31.5	28.4
2	208.9	90.7	1.22	1.36	0.32	1687	1.80	0.11	118.0	41.0
3	491.4	86.1	1.21	1.56	2.24	1028	1.65	0.20	136.1	41.5
4	0.1	84.3	1.20	0.08	0.00	2298	1.69	0.00	43.3	35.1
5	198.4	83.8	1.20	1.35	0.30	1643	1.80	0.12	114.5	40.3
6	513.5	87.4	1.23	1.67	2.86	1031	1.82	0.21	131.0	41.3
7	264.4	105.4	1.30	2.03	932.65	207	1.88	0.44	2.9	42.9

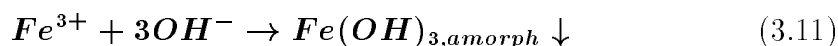
differenzierteres Bild ergibt sich durch Normierung der Konzentrationen auf die Ausgangswerte, wie sie im Porenwassersimulat (0) vorliegen. Diese Daten sind in der Tabelle 3.14 zusammengestellt. Die Menge an gelöstem Eisen geht in allen

Tabelle 3.14: Freie Hydrolyse von SS7 in sieben Ansätzen – Lösungszusammensetzungen nach 800 h Reaktionszeit, normiert auf die Ausgangszusammensetzung (0): Porenwassersimulat (0) mit SS7 (1-3), mit SS7 und Quarz (4-6), nur mit Quarz (7)

Nr.	c/c_0									
	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Na	Ni	Pb	Si	Zn
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1	0.00	0.86	0.84	0.02	0.00	10.87	0.80	0.00	102	0.66
2	0.82	0.90	0.96	0.68	0.00	8.43	0.98	0.26	382	0.95
3	1.93	0.85	0.96	0.78	0.00	5.14	0.90	0.46	440	0.97
4	0.00	0.83	0.95	0.04	0.00	11.49	0.92	0.00	140	0.82
5	0.78	0.83	0.95	0.68	0.00	8.21	0.98	0.28	370	0.94
6	2.02	0.87	0.97	0.83	0.00	5.15	0.99	0.49	424	0.96
7	1.04	1.04	1.03	1.01	1.04	1.04	1.03	1.01	9	1.00

Ansätzen, außer der Blindprobe, auf Null zurück. Dies trifft mit der Bildung eines braun gefärbten Niederschlages zusammen und ist aufgrund der Löslichkeit auch zu erwarten. Die gelösten Blei-, Kupfer- und Aluminiummengen verhalten sich in den Versuchen 1 und 4 ebenso, d.h. bei einem pH-Exkurs auf Werte um 5 oder höher werden diese Elemente praktisch vollständig aus der Lösung entfernt. Die weiteren Elemente zeigen Rückgänge ihrer Konzentrationen: Kobalt um 5 %, Nickel um 10 bis 20 % und Zink um 20 bis 30 %. Hier ist bei einer weiteren pH-Erhöhung, die nach der pH-Messung nach 1400 Stunden für die beiden Ansätze mit 4 Gramm SS7 zu erkennen ist, mit einer weiteren, allerdings sehr langsam auftretenden Abnahme zu rechnen.

Zur Erklärung der pH-Entwicklung als Funktion der Zeit werden zwei konkurrierende Reaktionen angenommen. Dies ist zum einen die Auflösung von Carbonathaltigem Sodalith und zum anderen die Bildung von amorphem Eisenhydroxid gemäß Gleichung 3.11, das durch die Entwicklung eines braunen Niederschlages angezeigt wird.



Diese Reaktion verbraucht einen Teil der durch die Sodalithhydrolyse freigesetzten Hydroxidionen, so daß nur bei Ansätzen mit hohen Einwaagen an Neutralisationsmittel eine ausreichende Menge an Hydroxid pro Zeiteinheit gebildet wird, um den Pufferbereich infolge der Eisenhydroxidfällung zu überwinden und einen

meßbaren pH-Anstieg hervorzurufen. Die hierfür notwendige Menge an Neutralisationsmittel ist vom Ausmaß der Konkurrenzreaktionen und deren Reaktionsgeschwindigkeit abhängig und sollte mit realen Porenlösungen ermittelt werden.

3.3.4 Thermodynamische Modellierung der Hydrolyse

Die thermodynamische Modellierung erfolgt mit dem Programmpaket EQ3/6. Zum einen werden die pH-stat-Experimente hinsichtlich des Erreichens von Gleichgewichtszuständen untersucht. Der Vergleich der gemessenen bzw. der bestimmten Säureneutralisationskapazität liefert ein anschauliches Maß für die Güte der Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung. Zum anderen wird eine Modellrechnung der Versuche zur freien Hydrolyse von Carbonat-haltigem Sodalith in Schwefelsäure durchgeführt, um einen Einblick in die Serie der mit zunehmender Auflösung und pH-Wert-Erhöhung aufeinanderfolgenden Sekundärphasen zu gewinnen.

Die pH-stat-Experimente werden mit unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen angesetzt, so daß die Modellierung ebenfalls mit zwei Extremwerten ausgeführt wird. Der Endzustand aller Rechnungen ist durch die Neubildung von Quarz, Gibbsit und Natrolith charakterisiert, die in Abhängigkeit vom pH-Wert und der eingesetzten Feststoffmenge in unterschiedlichen Mengen rechnerisch gebildet werden. Im Experiment kann bei der pH-stat-Titration die Fällung einer amorphen Mischung aus Aluminiumhydroxid und Kieselsäure beobachtet werden. Dagegen entstehen in den Autoklavenversuchen bei Temperaturen von 200°C bereits zeolithische Phasen wie Analcim oder Hydronephelin. Diese Produkte stimmen mit den gefundenen Verwitterungsprodukten von Sodalith, Natrolith und Böhmit/Diaspor, sehr gut überein.

Darüber hinaus wird in einem Rechnungslauf ohne die Option der Fällung von Sekundärphasen modelliert, um eine Erklärung für die große Schwankungsbreite der Meßergebnisse bei pH 4 und 5 zu erhalten. Die Tabelle 3.15 stellt die Säurekapazitäten vergleichend dar. Bei pH 3 zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment – die Fällung von Sekundärphasen spielt keine Rolle, d.h. es treten weder theoretisch noch experimentell Sekundärphasen auf. pH-stat-Experimente bei pH 6 und 7 sind in vernünftigen Beobachtungszeiträumen nicht zugänglich, so daß lediglich Modellwerte zur Orientierung aufgeführt sind. Im Falle der pH 5-stat-Titrationen fällt auf, daß die experimentellen Werte teilweise den rechnerischen (Maximal-)Wert erreichen, teilweise jedoch deutlich niedriger liegen. Dies wird auf die unvollständige Reaktion des Ausgangsmaterials

Tabelle 3.15: Vergleich der spezifischen Säurekapazität bei Raumtemperatur aus Experiment und Modellrechnung

pH-Wert	ANC _{pHx, spez.}			
	Meßwert	Modellwert		
	c _{FS} [*] unterschiedl.	c _{FS} [*] 0.96 g/l		c _{FS} [*] 9.6 g/l
		mit Fällung	ohne Fällung	mit Fällung
7.0	—	7.4	8.7	7.4
6.0	—	7.9	10.7	7.9
5.0	1.8-8.3	8.3	11.7	8.3
4.0	5.5-26.0	8.7	26.9	8.4
3.0	27.3	28.8	28.8	27.5

im zugänglichen Experimentierzeitraum zurückgeführt. Besonders bei Ansätzen mit hohen Feststoffkonzentrationen ist nach Versuchsende, wie bereits beschrieben, röntgenographisch noch ein Rest des Ausgangsmaterials nachweisbar. Die Versuchsergebnisse der pH 4-stat-Experimente zeigen zwei verschiedene Effekte, die aus dem Vergleich mit den Modellwerten erklärt werden können. Einerseits wird auch bei pH 4 und hohen Feststoffkonzentrationen das Ausgangsmaterial nicht vollständig hydrolysiert – die spezifische Säurekapazität ist kleiner als die im Modell errechnete. Andererseits zeigen sich experimentell sehr hohe ANC-Werte, die im Modell durch den Ausschluß von Fällungsreaktionen simuliert werden können – die Bildung der Sekundärphasen verläuft langsam und über amorphe Zwischenstufen, die wiederum röntgenographisch gefunden werden können.

In der zweiten Serie von Modellrechnungen mit dem Programmpaket EQ3/6 wird die freie Hydrolyse simuliert. Der berechnete Reaktionspfad entspricht der inkrementellen Zugabe des Feststoffes SS7 in die vorgelegte Schwefelsäure mit einer typischen Konzentration von 1.7 g H_2SO_4 /l. Die Feststoffportionen werden als unmittelbar gelöst betrachtet und auf der Grundlage der jeweils neuen Lösungszusammensetzung und der bereits vorliegenden Feststoffe wird die neue Phasenzusammensetzung – Lösung mit den wäßrigen Spezies und Feststoff mit den übersättigten Phasen – quantitativ ermittelt. Das Ergebnis entspricht einer rein thermodynamischen Betrachtung; kinetische Effekte werden nicht berücksichtigt.

Ebenso ist die Grundlage der Rechnungen wegen der keinesfalls vollständigen oder beliebig genauen Datenbasis naturgemäß eingeschränkt. Die Abbildung 3.24 veranschaulicht den Reaktionspfad Δm_{SS7} in Schwefelsäure anhand der Bildung und Wiederauflösung fester Phasen. Die zur Abbildung gehörenden Daten sind im Anhang in Tabelle C.9 auf Seite 137 aufgeführt. Mit zunehmender Menge an

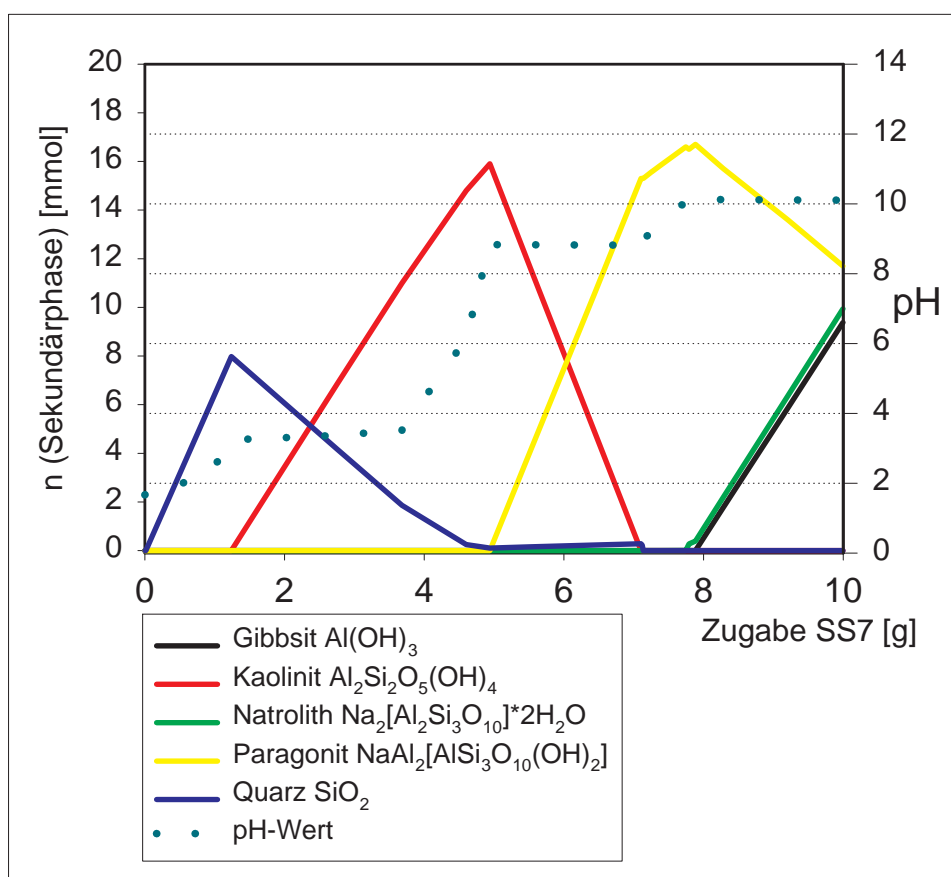


Abbildung 3.24: Modellrechnung: Sekundärphasenbildung als Funktion der aufgelösten Menge SS7 in Schwefelsäure

gelöstem SS7 im System steigt der pH-Wert im Verlauf dreier Stufen von 1,8 auf 10,1 an. Die erste Stufe verläuft simultan mit der Bildung von Quarz, die zweite Stufe mit der von Kaolinit und die dritte Stufe mit der von Paragonit. Quarz und Kaolinit werden im weiteren Verlauf des errechneten Reaktionspfades wieder vollständig gelöst; Paragonit nur zum Teil. Am Ende der Rechnung (10 g SS7)

liegen zudem noch Gibbsit und Natrolith als Festphasen vor. Geringe Mengen an Albit und Analcim, die bei einer Zugabemenge von ca. 5 g SS7 als zusätzliche Nebenprodukte errechnet wurden, sind nicht ins Diagramm aufgenommen. Wiederum stimmt die Rechnung mit den bisher experimentell beobachteten Phasen aus der Hydrolyse von Sodalith qualitativ gut überein. Quantitativ läßt sich jedoch keine Aussage machen, da die in den Experimenten erhaltenen bzw. die bei der Verwitterung beobachteten Produkte als Mischkristalle nicht einzeln erfaßt werden konnten.

3.3.5 Vergleich der Hydrolyseexperimente mit der natürlichen Verwitterung von Sodalith

Die verfügbaren Proben von natürlichem Sodalith verschiedener Herkunft werden nach einer Zerkleinerung pulverdiffraktometrisch untersucht. Sie erweisen sich im Vergleich mit den JCPDS-Standards (JCPDS 20-1070 und 37-0476) als Chlorid-Sodalith. Eine der Proben weist jedoch zusätzlich zu dem blaugefärbten Sodalith eine weiße Aderung auf, die ebenfalls auf ihren Phasenbestand hin untersucht wird. In Abbildung 3.25 ist in der Mitte das gemäß EDX-Analyse lediglich Natrium, Aluminium und Silizium (Sauerstoff wird nicht gemessen) enthaltende weiße Material zu sehen. Der in der REM-Aufnahme dunkler erscheinende Rand des

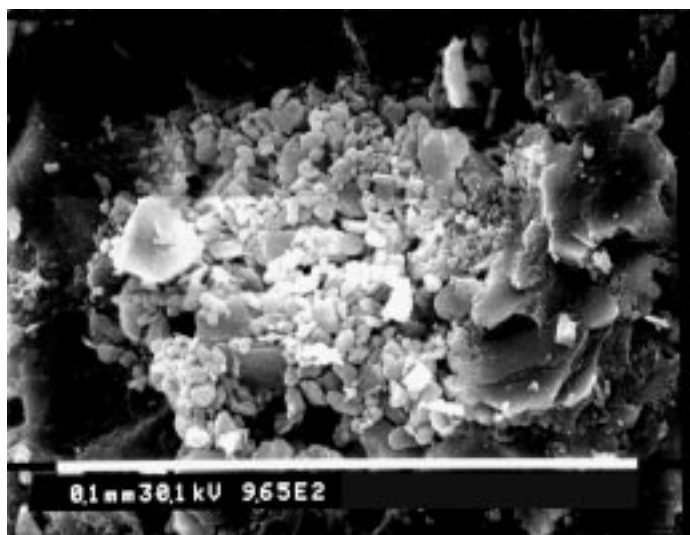


Abbildung 3.25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des natürlichen Verwitterungsproduktes von Chlorid-Sodalith

Bildausschnittes enthält neben den genannten Elementen auch Chlorid. Dabei handelt es sich um den röntgenographisch identifizierten Chlorid-Sodalith.

Nach einer Abtrennung des weißen Materials vom Sodalith unter dem Mikroskop und einer nachfolgenden pulverdiffraktometrischen Messung können darin Natrolith $Na[AlSi_{1,5}O_5] \cdot H_2O$ und Böhmit $AlO(OH)$ bzw. Diaspor $AlO(OH)$ nachgewiesen werden. Die Zuordnung der Reflexe ist Tabelle C.7 auf Seite 134 zu entnehmen.

Sowohl Böhmit als auch Diaspor können nur anhand einzelner, schwacher Reflexe

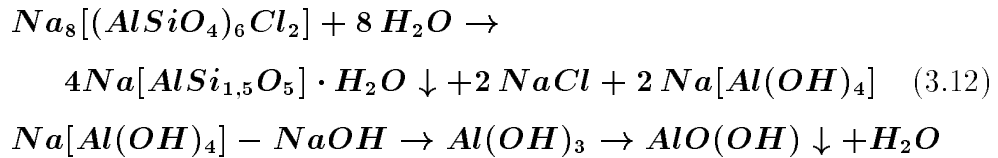
identifiziert werden. Weitere Reflexe der beiden Phasen überlappen mit denjenigen des Natroliths, dessen Gitterkonstanten mit einer orthorhombischen Zelle verfeinert werden; Tabelle 3.16 faßt die Parameter zusammen. Die Daten der Verfeinerungsrechnung selbst sind Tabelle C.8 auf Seite 136 zu entnehmen.

Infolge des Nachweises von Natrolith und Böhmit/Diaspor als Sekundärphasen

Tabelle 3.16: Gitterparameter von orthorhombischem Natrolith aus der natürlichen Verwitterung von Sodalith

	eigene Werte	JCPDS 45-1413
a_0 [Å]	18.317(4)	18.301(1)
b_0 [Å]	18.630(3)	18.659(1)
c_0 [Å]	6.581(2)	6.5885(3)
V [Å ³]	2245.7(6)	2249.8(5)

der Verwitterung von Chlorid-Sodalith, die sich infolge einer Lösungseinwirkung in unmittelbarer Nachbarschaft des Ausgangsmaterials gebildet haben, wird folgende Gleichung 3.12 für die Verwitterungsreaktion formuliert:



Über die wahren Bedingungen der natürlichen Verwitterung von Sodalith ist bisher nichts bekannt geworden. Somit können sowohl Druck und Temperatur als auch die Lösungszusammensetzung von denjenigen der Experimente abweichen.

3.3.6 Zusammenfassung der Hydrolyseergebnisse

In den durchgeführten Autoklavenversuchen konnte in keinem Fall die Bildung von Natrolith wie in der Verwitterung belegt werden. Es ergeben sich als Produkte der Hydrothermalversuche in Abhängigkeit von der Temperatur Analcim und Böhmit bzw. Hydronephelin. Die Variation der Lösungszusammensetzung durch Zugabe von Salzen konnte in diesem Zusammenhang keine weiteren Aufschlüsse liefern. Stattdessen tritt entweder eine Hemmung der Hydrolysereaktion ein, indem deutlich weniger Edukt umgesetzt wird, oder es ergeben sich im Falle von Rubidium- oder Cäsiumsalzlösungen andere Kristallarten, die wie Analcim Glieder der Leucit-Strukturfamilie sind (Nabbe, Pentinghaus, Bambauer 1984). Die unbekanntenen Bedingungen der natürlichen Hydrolyse konnten somit im Experiment bisher nicht simuliert werden. Allerdings ergeben sich aus thermodynamischen Modellrechnungen sehr gute Übereinstimmungen sowohl mit den Experimenten als auch der Verwitterung. In Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt, der sich in einer Erhöhung der Lösungskonzentrationen und des pH-Wertes ausdrückt, konnten Tonminerale bzw. zeolithische Phasen, vor allem aber Natrolith, gemeinsam mit Gibbsit als Folgeprodukte errechnet werden. Dies legt die Vermutung nahe, daß in den Experimenten mit amorphem Endprodukt (pH-stat-Experimente bei Raumtemperatur) aber auch mit Analcim oder Hydronephelin jeweils zusammen mit Böhmit (Autoklavenversuche) nicht der Endzustand der Hydrolyse erreicht wurde.

Alle Hydrolyseexperimente weisen als Gemeinsamkeit den Verlust der Gastanionen des Sodalithgitters und der für den Ladungsausgleich zugehörigen Kationen Na^+ auf, so daß unabhängig vom entstandenen Produkt Natriumcarbonat, bzw. im Falle des natürlichen Sodaliths Natriumchlorid, in die Lösung abgegeben wird. Bei Umsetzungen unter Normaldruck oder mäßigem Druck in den Autoklavenversuchen bis $200^\circ C$ kommt es darüber hinaus zu einer Erniedrigung des Aluminium-Silizium-Verhältnisses in den Produktphasen und damit zu einer Freisetzung von Aluminiumkationen in die Lösung. Bei ausreichend hoher Temperatur und langer Reaktionszeit ist ein zusätzliches festes Produkt in Form von Böhmit und/oder Diaspor röntgenographisch nachweisbar. Abbildung 3.26 faßt diese Reaktionswege zusammen, wobei das Aluminium-Silizium-Verhältnis der Produkte als x-Achse

zur Orientierung dient. Soweit die Reaktionsbedingungen bekannt sind, werden sie bei den Reaktionspfeilen aufgeführt. Eine klare Zuordnung der Reaktionsbe-

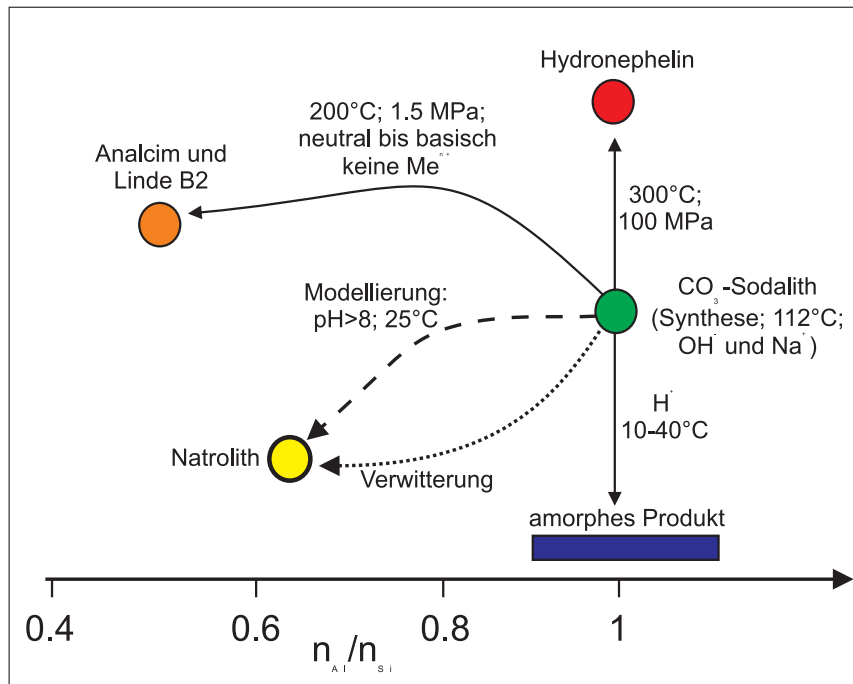


Abbildung 3.26: Schema zur Sekundärphasenbildung bei der Hydrolyse von Sodalith

dingungen zu den Produkten ist aufgrund der Vielzahl der Einflußgrößen bisher nicht möglich. Erschwerend kommt hinzu, daß in den Experimenten nicht in allen Fällen die thermodynamisch stabilen Phasen entstehen bzw. diese nicht eindeutig bestimmt sind. Die Zuordnung der Zustandsgrößen ist somit mit Vorsicht zu betrachten. Zur Verdeutlichung der Problematik soll in Abbildung 3.27 ein Phasendiagramm nach Drever (1988) angeführt werden, in dem die Stabilitätsfelder im System $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ dargestellt sind. Drever nimmt darüber hinaus an, daß bei großen Na^+ -Aktivitäten und gleichzeitiger hoher Kieselsäureaktivität die Zeolithe Analcim und Natrolith gegenüber dem Feldspat bevorzugt werden; der experimentelle Beleg konnte von ihm jedoch nicht erbracht werden. In dieser Arbeit wird die Entstehung von Analcim experimentell belegt. Zusammen mit dem Auftreten von Natrolith im Verwitterungsumfeld kann die Hypothese von Drever gestützt werden. Allerdings ist aufgrund der gleichzeitig ablaufenden Kieselsäurepolymerisationsgleichgewichte und der Sekundärphasenbildung eine Zu-

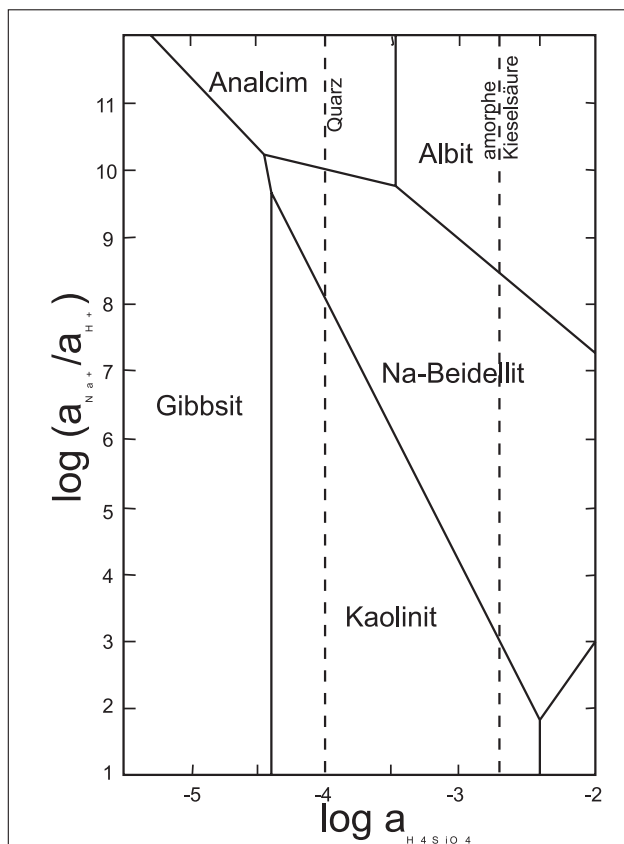


Abbildung 3.27: Stabilitätsbeziehungen im System $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (aus Drever 1988)

ordnung der Stabilitätsfelder noch nicht möglich.

Die Einordnung der amorphen Phase, Aluminiumhydroxid-Kieselsäuregel, aus den pH-stat-Experimenten ist in diesem Zusammenhang schwierig, da der End-pH-Wert in diesen Versuchen nicht im Alkalischen, sondern im Sauren liegt. Die Löslichkeit von Aluminiumhydroxid nimmt bei pH-Werten um 5 ihr Minimum ein, während bei den hohen pH-Werten in den Autoklavenversuchen ein Teil des Aluminiums als Aluminat in die Lösung übergeht.

Die Summe der durchgeführten Experimente und Berechnungen ergibt ein klares Bild der Abläufe bei der Hydrolyse. Die Auflösung des Sodaliths bewirkt eine pH-Wert-Erhöhung in der Lösung und führt unter Raumtemperaturbedingungen aus kinetischen Gründen zur Bildung von amorphen Sekundärphasen. Diese

wirken infolge ihrer Adsorptionseigenschaften positiv im Hinblick auf eine Neutralisation und Konditionierung von sauren Porenlösungen. Bei einer langfristig zu erwartenden Annäherung an den Gleichgewichtszustand ist keine Umkehr der pH-Wert-Entwicklung zu erwarten. Hinsichtlich der sich dann ergebenden Phasengesellschaft spielen der Ausgangszustand der Porenlösung (Lösungskonzentrationen) sowie die Beschaffenheit des Porenraumes (Phasenbestand, Oberflächen) entscheidende Rollen. Dies muß anhand der realen Gegebenheiten am Einsatzort unter den lokalen Randbedingungen untersucht werden.

Kapitel 4

Diskussion

4.1 Synthese

Die nach der Vorschrift von Hund (1984) durchgeführte Synthese für Carbonathaltigen Sodalith lieferte in allen Ansätzen hohe Ausbeuten und nahezu einphasige Produkten mit Korngrößen um $5\mu\text{m}$. Bei den Produkten handelt es sich um eine intermediäre Phase zwischen Sodalith und Cancrinit, die durch Stapelfehlrdnungen, d.h. Übergängen der Struktur zwischen den beiden Topologien, gekennzeichnet ist. Eine eingehendere Analyse der Struktur ist an den mikrokristallinen Produkten nicht möglich. Dies würde hinreichend große Einkristalle erfordern, die mit der verwendeten Synthesemethode, die für größere Produktmengen gewählt wurde, nicht erhalten werden. Die Bildung der intermediären Phase in einem offenen System erfolgt in Übereinstimmung mit Hermeler (1991). In geschlossenen Systemen ist die Cancrinitbildung in Gegenwart zweiwertiger Anionen, denen ein strukturbestimmender Einfluß zugeschrieben wird, bevorzugt. Einwertige Anionen sollen dagegen einen Templateffekt für die Bildung von Sodalith ausüben (ebd.).

Die Synthesebedingungen werden so optimiert, daß unter Ausnutzung kinetischer Effekte wie einer hohen Keimbildungsrate die Sodalithbildung begünstigt wird. Die Charakterisierung der Produkte ergibt die erwähnten Hinweise für die intermediäre Phase. Zugleich ist eine geringe Menge eines amorphen Produktbestandteils zu beobachten, der jedoch für die weiteren Berechnungen und Untersuchungen aufgrund der Mengenverhältnisse nicht berücksichtigt werden muß.

Die Reinheit des Syntheseproduktes genügt völlig dem Ziel, das Verhalten des in Rotschlamm enthaltenen Sodaliths mit Hilfe eines einphasigen Feststoffes zu untersuchen und damit die Schwierigkeiten, die bei Verwendung des komplex aufgebauten Reststoffes auftreten würden, zu umgehen.

Die synthetisierten Mengen an Carbonat-haltigem Sodalith im Maßstab von 10 bis 100 Gramm liefern eine ausreichende Grundlage für die Experimente zur Untersuchung der Neutralisationsreaktionen beim Kontakt mit Schwefelsäure. Zur Aufarbeitung der Untersuchungsergebnisse werden wichtige Eigenschaften der Produkte bestimmt. Dazu gehören die Werte für die spezifische Oberfläche sowie die Stöchiometrien der verschiedenen Produktchargen. Die Produkte zeigen im Vergleich zueinander mit einer Ausnahme keine größeren Unterschiede; die etwas abweichenden Eigenschaften von SS6 können mit den besonderen Synthesebedingungen erklärt werden.

4.2 Hydrolyse

Die Untersuchung der Reaktionsabläufe bei Mischung von Sodalith mit Schwefelsäure bzw. einem Simulat von saurer Porenlösung der Urangrube Königstein oder ähnlicher „Saurer Altlasten“ erfolgt aufgrund der verschiedenen Aspekte durch mehrere Arten von Hydrolyseexperimenten. Dazu gehören pH-stat-Titrationen zur Bestimmung der pH-Wert-abhängigen Neutralisationskapazität und Neutralisationskinetik. Ferner Versuche zur freien Hydrolyse und Autoklavexperimente zur Ermittlung des Einflusses der Lösungszusammensetzung und der Sekundärphasenbildung. Zum eingehenderen Verständnis der Sekundärphasenbildungen werden darüber hinaus thermodynamische Modellrechnungen und Vergleiche mit der natürlichen Verwitterung von Sodalith unternommen.

Die pH-stat-Experimente dienen zur Ermittlung der Neutralisationskapazität der eingesetzten Feststoffmengen unter definierten pH-Bedingungen. Der angestrebte, vollständige Umsatz bei minimaler Übersättigung in der Lösung entspricht der maximalen Neutralisationswirkung. Im Rahmen der vorgegebenen pH-Werte zeigt sich ein breites Spektrum an Reaktionsgeschwindigkeiten: vollständiger Umsatz innerhalb von wenigen Stunden bei pH 3, innerhalb weniger Tage bei pH 3.5 bis

4.3 und nahezu vollständiger Umsatz innerhalb von zwei bis vier Wochen bei pH 5 und 6. Im Falle der Experimente bei pH 5 und 6 kann der nahezu vollständige Umsatz lediglich aus der allmählichen Abnahme der Säureverbrauchsgeschwindigkeit postuliert werden, das Ende der Reaktionen wird hier nicht erreicht. Die Hydrolysereaktion verläuft bei diesen höheren pH-Werten deutlich langsamer und auch die Sekundärphasenbildungen nehmen in diesem pH-Wert-Bereich zu.

Ein kinetisches Asche-Kern-Modell nach Kallay et al. (1992) und Fitzer et al. (1995) der Auflösungsreaktion mit der chemischen Oberflächenreaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt konnte anhand der durchgeführten Experimente nicht verifiziert werden. Jedoch kann aus den errechneten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten in den pH-stat-Experimenten der Einfluß des pH-Wertes auf die Auflösungskinetik, genauer die um den Wert eins liegende Reaktionsordnung bezüglich der Protonenkonzentration, abgeschätzt werden. Dieser Wert stimmt mit Literaturwerten zur Auflösung von Alumosilikaten wie Feldspäten im sauren pH-Wert-Bereich überein (Blum 1994). Als Berechnungsgrundlage für die Planung einer technischen Anwendung ist eine solche Abschätzung naturgemäß nicht geeignet.

Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit ist es fraglich, ob es eine derartige Grundlage geben kann bzw. ob diese sinnvoll oder nützlich wäre. Dazu sind sowohl methodische als auch geochemische Gesichtspunkte zu betrachten:

Zur Methodik:

Die pH-stat-Experimente sind als batch-Ansätze im geschlossenen System geeignet, um die Variable pH-Wert konstant zu halten und als Regelgröße zu verwenden. Damit ist die grundsätzliche Einflußgröße für die Auflösung eines Feststoffes im Laufe der Messung konstant. Allerdings ändert sich infolge der Hydrolyse die Lösungszusammensetzung und somit der Abstand des Systems zum angestrebten Gleichgewichtszustand. Nagy und Lasaga (1991, 1992) haben die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Annäherung an das Gleichgewicht für Auflösung und Fällung an Gibbsit und Kaolinit nachgewiesen. Es ist anzunehmen, daß in der Tendenz dieser Zusammenhang auch bei anderen Auflösungsreaktionen gilt. Dies ist Gegenstand der aktuellen Forschung auf diesem Gebiet.

Im pH-stat-Versuch mit geregelter Säurezugabe wird ferner der Einfluß von Komplexbildnern einer alternativ zu verwendenden Pufferlösung umgangen – der u.U. bedeutende Einfluß des Säureanions auf die Auflösung kann aber nicht erfaßt werden. Schließlich ist es Ziel des pH-stat-Ansatzes, ein Maß für die Neutralisationswirkung eines Feststoffes in Form der Kenngröße Säureneutralisationskapazität ANC zu ermitteln. Dazu ist es notwendig, einen vollständigen oder wenigstens merklichen Umsatz des Feststoffes zu erzielen. Die Kenngröße beschreibt dann die Wirksamkeit des Feststoffes zur Einstellung und Pufferung eines vorgegebenen pH-Wertes. Allerdings gehen auch Folgereaktionen, die in wäßrigen Systemen mit SiO_2 und Al_2O_3 aufgrund der geringen Löslichkeit der möglichen Phasen nicht zu vermeiden sind, mit in die Kenngröße ein. Dieser Sachverhalt konnte durch Variation der experimentellen Ansätze und im Vergleich mit thermodynamischen Modellrechnungen geklärt werden. Eine Erhöhung der eingesetzten Feststoffkonzentration verringert die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Neutralisationswirkung bezogen auf die Masse an Feststoff im Standarduntersuchungszeitraum von einer Woche und schließlich die ANC. Diese Tatsache läßt sich nicht umgehen. Sie kann aber zur schnellen Untersuchung von realen Systemen im Labormaßstab, im Extremfall Mischungen aus technischen Reststoffen und komplexen sauren Porenlösungen, genutzt werden. Trotzdem wird es notwendig sein, die Reaktionen in realen Systemen weiter zu untersuchen und insbesondere die entstehenden Folgephasen zu charakterisieren.

Zur Geochemie:

In einer zunächst frischen Lösung steigen die Konzentrationen der Elemente bzw. Spezies des sich auflösenden Feststoffes an. Dies entspricht den in Abbildung 4.1 im ersten Abschnitt dargestellten Verhältnissen und wird als kongruente Auflösung¹ bezeichnet. In diesem ersten Stadium der makroskopisch beobachtbaren Auflösung verbergen sich mehrere Einzelschritte, die bei den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen nicht getrennt werden können. Im allgemeinen Fall treten bei einer Feststoffhydrolyse im sauren pH-Wert-Bereich zunächst ein schneller Ionenaustausch, Kationen gegen Protonen, nachfolgend die Bildung einer Grenzschicht mit einer Dicke von wenigen Elementarzellen und schließlich die eigentliche stöchiometrische Auflösung auf (Blum 1994). In den pH-stat-Experimenten

¹Die stöchiometrischen Verhältnisse in Feststoff und Lösung sind gleich.

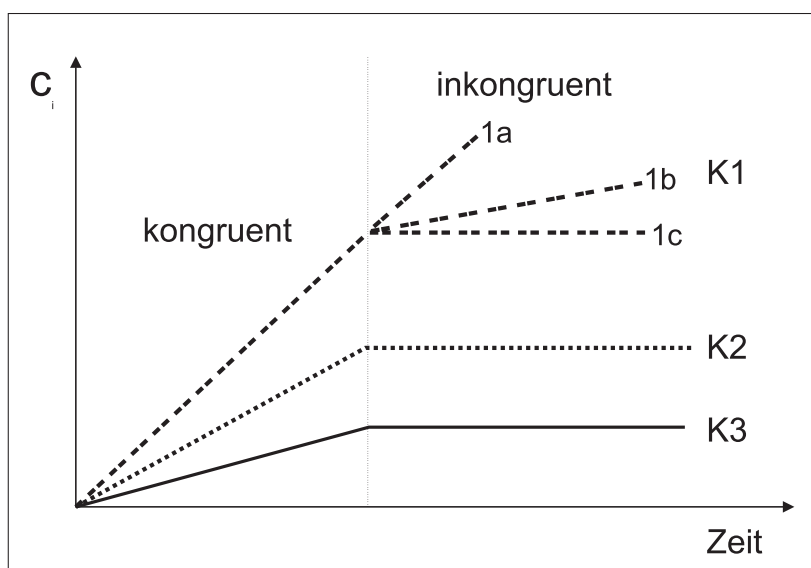


Abbildung 4.1: Schema: kongruente und inkongruente Auflösung eines Feststoffes

der Sodalith lassen sich diese nicht unterscheiden. Da die Reaktionen insgesamt betrachtet sehr schnell verlaufen und die eigentliche Auflösung die anderen Reaktionen überwiegt, läßt sich zu Beginn der Umsetzungen stets eine stöchiometrische Erhöhung der Lösungskonzentrationen beobachten. Der exakte Verlauf der Konzentrationen als Funktion der Zeit hängt jedoch sehr wohl vom Beitrag des Ionenaustausches oder der Diffusion durch die Grenzschicht zur Auflösung ab. Darüber hinaus sind die Fehler in der Konzentrationsmessung in diesem Anfangsbereich mit kleinen Konzentrationen relativ groß, so daß die Schwierigkeiten bei der kinetischen Modellierung verständlich sind.

Im geschlossenen System folgt auf die kongruente die inkongruente Auflösung. Dann erhöhen sich trotz fortschreitender Auflösungsreaktion nicht mehr alle Lösungskonzentrationen der beteiligten Spezies. Die Lösung ist übersättigt und es setzt eine Sekundärphasenbildung ein. Im Schema zeigen dies die waagrechten Kurvenabschnitte für die Komponenten K2 und K3 an. Für Komponente K1 sollen drei Fälle unterschieden werden: K1 kann an der Sekundärphasenbildungen gar nicht (1a), in einem gewissen Verhältnis (1b) oder in vollem Umfang teilnehmen (1c). Blum (1994) hat auf diese allgemeine Reaktionsfolge aus verschiedenen Arbeiten zur Feldspatauflösung geschlossen und sie detailliert kommentiert. K1 läßt sich für einen Verlauf nach (1a), wie im Falle der untersuchten Sodalith-

auffösung mit Natrium für K1, als Leitelement der Auflösungsreaktion nutzen. Die Entwicklung der Natriumkonzentration in den pH-stat-Versuchslösungen wird zur indirekten Bestimmung der Auflösung des Sodaliths verwendet. Sie kann zusammen mit dem Säureverbrauch als Funktion der Zeit zur Beschreibung der Reaktion dienen. Die im Anschluß an einige pH-stat-Titrationen durchgeführte thermische Umwandlung des amorphen Reaktionsproduktes in Mullit $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ belegt die Nichtbeteiligung von Natrium an der Sekundärphasenbildung und seine Nutzung als Leitelement.

Über die Variation der für die Reaktion wesentlichen Parameter pH-Wert und Temperatur konnte eine Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen. Die Ableitung der kinetischen Parameter Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie auf der Grundlage eines formalkinetischen Ansatzes war jedoch nicht möglich. Dies liegt einmal im Auftreten der Sekundärphasen begründet, die sich selbst bei Verwendung gerade noch analytisch zu bewältigenden, verdünnten Lösungen nicht unterdrücken ließen. Zum anderen konnten nicht alle Einflußgrößen, Sulfatkonzentration, Lösungszusammensetzung und Feststoffoberfläche, im Laufe der Versuche konstant gehalten oder erfaßt werden. Dazu wäre eine Änderung des experimentellen Ansatzes notwendig, wie sie sich z.B. in einem kontinuierlichen Durchflußreaktor realisieren ließe. Von entscheidender Bedeutung ist jedoch die Ermittlung einer Kennzahl wie der Säureneutralisationskapazität und die kritische Bewertung dieser Größe. In einem einfachen Versuch wie dem pH-stat-Experiment kann diese Maßzahl ermittelt und die Wirksamkeit eines Feststoffes zur Neutralisation in Zusammenhang mit der Bildung von Sekundärphasen charakterisiert werden. Die gezielte Bildung von Sekundärphasen ist, zusammen mit der langsamen, bloßen Erhöhung des pH-Wertes, der eigentliche Vorteil beim Einsatz eines Feststoffes zur Neutralisation und Konditionierung saurer Porenwässer. Wichtigstes Ziel ist die Immobilisierung und Fixierung von Schadstoffen.

Die unternommenen Autoklavenversuche mit den begleitenden thermodynamischen Modellrechnungen dienen zur Klärung der Frage, welche Sekundärphasen langfristig infolge der Hydrolyse von Sodalith entstehen. Es kann gezeigt werden, daß sich auch bei Bildung kristalliner Folgeprodukte stets eine pH-Wert-Erhöhung

einstellt. Die als beschleunigte Hydrolyseversuche gedachten Experimente führten erst bei Temperaturen von 200°C zu einer Umsetzung der Carbonat-haltigen Sodalithe. Die gebildeten kristallinen Produkte können als Analcim zusammen mit Böhmit bzw. bei zusätzlicher Erhöhung des Druckes als Hydronephelin charakterisiert werden. Beide Reaktionswege belegen eine Abgabe der Käfiganionen samt der zum Ladungsausgleich notwendigen Natriumionen und den partiellen Verlust von Aluminium an die Lösung. Zwischenprodukt des Reaktionsweges zum Analcim ist ein Zeolith, der als Linde B2 identifiziert wird und der bei Verlängerung der Reaktionszeit wieder vollständig abgebaut wird.

In den thermodynamischen Modellrechnungen ergeben sich grundsätzlich dieselben Endprodukte. Allerdings ist im schwach sauren pH-Wert-Bereich Kaolinit, im Neutralen Paragonit und erst ab pH 8 Natrolith zusammen mit Gibbsit das sekundäre Produkt. Analcim tritt dabei nur untergeordnet auf. Die beiden erstgenannten Phasen werden in den Experimenten nicht erhalten; in den Rückständen der Reaktionen tritt Analcim an ihre Stelle. Die errechnete Übersättigung von Natrolith und Gibbsit, der bei höheren Temperaturen von etwa 150°C zu Böhmit entwässern würde, stimmt mit dem gefundenen Verwitterungsprodukt von Sodalith überein. Die thermodynamische Modellierung simuliert damit erfolgreich die stabilen Endprodukte der Sodalithhydrolyse. Die in den Versuchen auftretenden Phasen sind somit als Zwischenprodukte anzusehen; die Säureneutralisationswirkung des Feststoffes kann aber durch die Rechnung sehr gut nachvollzogen werden, da die aufgebrauchten Säuremengen in sehr guter Übereinstimmung erhalten werden, wenn entsprechende Randbedingungen gewählt werden.

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Lösung auf die Hydrolysereaktion werden Autoklavenversuche bei der Mindestumsetzungstemperatur von 200°C unternommen, bei denen statt bidestillierten Wassers die Lösungen verschiedener Salze eingesetzt werden. Dabei zeigt sich, daß Natriumionen in der Lösung bei ausreichend hoher Konzentration und unabhängig vom Anion die hydrothermale Umsetzung hemmen können. Analoge Versuche mit Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzlösungen lassen in dieser Reihe eine abnehmende Tendenz zur Unterdrückung der Hydrolyse erkennen. Kaliumionen führen zu einer Aufweitung des Sodalithgitters und zu partiellem Ionenaustausch, was an der Verschiebung der Röntgenreflexe sowie deren Verbreiterung auszumachen ist. Rubidiumionen

führen in vergleichbaren Zeiträumen zu einem Teilabbau des Sodaliths und zur Bildung einer nichtidentifizierbaren Rubidiumphase. Währenddessen bewirken Cäsiumionen die vollständige Hydrolyse unter Bildung von Pollucit (Cäsium-Leucit) und einer weiteren Cäsium-Alumosilikatphase (Cäsium-Nephelin). Der Abbau des Sodalithgerüsts in neutralen Lösungen (oder reinem Wasser) wird somit augenscheinlich durch den Austrag von Natriumionen aus dem Gerüst und einer nachfolgenden Destabilisierung desselben eingeleitet. Liegen in der umgebenden Lösung hohe Konzentrationen an Natriumionen oder Ionen ähnlicher Größe vor, führt der Ionenaustausch nicht zur Destabilisierung. In der homologen Reihe der Alkalien kommt es erst bei dem großen Cäsiumion zum vollständigen Abbau, was aufgrund der Ionenradien im Vergleich zu den Öffnungsweiten der Sechseringe im Sodalithgitter plausibel erscheint (vgl. Abbildung 3.19 auf Seite 84).

Die Vorgänge in saurer Lösung lassen sich nicht eindeutig in diese Reihe stellen. Bei Anwesenheit von Protonen ist aufgrund ihrer geringen Größe sowohl ein Austauschvorgang als auch ein Anlagerung an Brückensauerstoffe des Gerüsts und daraus resultierendem Bindungsbruch denkbar. Darüber hinaus reagieren Protonen bei Carbonat-haltigem Sodalith mit dem Carbonat und führen zur Freisetzung des die Hohlraumstruktur stabilisierenden Anions als Kohlendioxid. Barrer (1982) hat die destabilisierende Wirkung von Lithiumionen auf Sodalith beschrieben, die also auch für Ionen zu beobachten ist, die eine bestimmte Größe, in etwa diejenige von Na^+ , unterschreiten. Bei der Auflösung von Alumosilikaten, wie Feldspäten oder beim Kaolinit, wird im allgemeinen die Bildung eines Oberflächenkomplexes $>O - H^+$, der zum Bindungsbruch führt, als entscheidender und geschwindigkeitsbestimmender Schritt betrachtet (Blum 1994, Brady 1996). Die im kinetischen Modell getroffene Annahme der durch den pH-Wert kontrollierten Oberflächenreaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt muß somit als Vereinfachung betrachtet werden. Hierzu wurden aus Prioritätsgründen bislang keine weiteren Versuche durchgeführt, da dies zusätzliche Untersuchungsmethoden erfordert.

Zusammenfassend läßt sich festhalten:

Bei säurekatalysierten Hydrolyseexperimenten bei Raumtemperatur findet neben der Freisetzung von Natriumcarbonat als Kohlendioxid die Bildung einer amor-

phen Sekundärphase statt. Die Adsorption bzw. Mitfällung von Schadstoffen bei dieser Sekundärphasenbildung ist eine für die Fixierung von Schadstoffen, wie Schwermetalle, durchaus wünschenswerte Erscheinung. Die Experimente unter hydrothermalen Bedingungen führen neben einer pH-Wert-Erhöhung zu kristallinen Produkten, deren Bildung auch in thermodynamischen Modellrechnungen nachvollzogen werden kann. Der Endzustand wird, ohne die entsprechenden Bildungsbedingungen explizit zu kennen, offensichtlich durch das natürliche Verwitterungsprodukt von Sodalith, ein Gemisch aus Natrolith und Böhmit/Diaspor, charakterisiert.

In nicht durch eine Säurezugabe pH-Wert-geregelten Experimenten wird zur Annäherung an die realen Verhältnisse einer Zugabe von Sodalith zu einer Porenlösung die freie Hydrolyse des Feststoffes untersucht. Im Vergleich der Ansätze von Carbonat-haltigem Sodalith in Schwefelsäure ohne bzw. mit zugegebenem Quarz wird der Einfluß einer zusätzlich vorhandenen Oberfläche simuliert. In beiden Fällen ist bei einem realistischen Aufwand von 2 g Feststoff pro 20 meq Säure auf 1 l Lösung eine pH-Wert-Erhöhung im Zeitraum von wenigen Tagen bis Wochen auf Werte von 4 bis 6 zu beobachten. Der in Form einer durchströmten Säulenpackung mit feinkörnigem Quarzsand durchgeführte Versuch zeigt keine Erniedrigung der Durchlässigkeit der Packung an. Bei Einsatz von realen Porenlösungen ist dieser Effekt, der eine erfolgreiche Verteilung des Neutralisationsmittels bzw. der teilweise neutralisierten und veränderten Lösung im realen Porenraum garantiert, zu überprüfen.

Bei der Verwendung einer simulierten Porenlösung in einem unregulierten Hydrolyseexperiment lassen sich zwei wesentliche Erkenntnisse erzielen. Auch hier findet die schnelle pH-Wert-Erhöhung auf einen Wert von 4 statt, jedoch läuft die pH-Wert-Entwicklung nur in Versuchen mit hohen Feststoffansätzen (10 g/l) über diesen Wert hinaus weiter. Die einsetzende Bildung von Eisen- und Aluminiumhydroxiden sowie Kieselsäure bremst die meßbare pH-Wert-Erhöhung ab; nur in den konzentrierten Ansätzen dominiert die Hydrolyse des Carbonat-haltigen Sodaliths. Allen Ansätzen ist aber eine deutliche Verminderung der ursprünglich gelösten Schwermetallmenge gemein. Die in allen Versuchen auftretenden braungefärbten Niederschläge lassen sich röntgenographisch nicht identifizieren;

es handelt sich neben dem bereits erwähnten Aluminiumhydroxid-Kieselsäuregemisch um amorphe oder partiell kristalline Eisenhydroxide.

Kapitel 5

Ausblick

Die Bewertung eines Verfahrens zur Schadstoffentfernung aus kontaminierten Porenlösungen erfordert eine Kombination verschiedener Untersuchungsmethoden. Neben den in dieser Arbeit geschilderten Ansätzen ist vor einem technischen Einsatz eines der genannten Feststoffe eine Ausweitung der Methoden notwendig. Unter Berücksichtigung der gewonnenen Ergebnisse sowie der in der Literatur unter dem Stichwort „Natürliche Analoga“ veröffentlichten Daten wird abschließend der grundsätzliche Reaktionsverlauf in einer sauren Porenlösung nach Zugabe eines Alumo-Silikates wie Sodalith zusammengefaßt.

- Ausgangspunkt ist die in einem Porenkörper verteilte, mehr oder minder zugängliche saure Porenlösung, die erhebliche Gehalte an Alkali- und Erdalkalisulfaten und -chloriden sowie an Eisen-, Aluminium-, usw. und Schwermetallsalzen enthält.
- Eine langsame, mittelbare Freisetzung von Hydroxid durch die Hydrolyse eines Silikates führt zu einer pH-Wert-Erhöhung. Gleichzeitig gelangen zusätzliche Spezies wie Kieselsäure, Aluminium- und Natriumionen in die Lösung.
- In einem pH-Wert-Bereich von 2 bis 3 kommt es zur Bildung erster Sekundärphasen, wie z.B. Jarosit (in Eisen(III)-Sulfat-haltigen Lösungen) oder kolloidalem SiO_2 . Schwermetalle können dabei durch Einbau und Adsorption bereits aus der Lösung abgereichert werden.
- In einem pH-Wert-Bereich um 4 bilden sich zusätzlich amorphe Eisen- und Aluminiumhydroxide, die eine äußerst effektive Abreicherung der Lösung

bewirken (Copräzipitation). Sogenannte „Transiente Minerale“, wie Jarosite, lösen sich wieder auf.

- Bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes bilden sich langfristig Tonminerale und zunehmend kristalline Eisen-haltige Phasen aus, die Schwermetalle in ihr Gitter einbauen oder bei Andauern der Bedingungen fixieren können. Gleichzeitig wird auf dieselbe Weise eine Verminderung der ursprünglich hohen Salzfracht erzielt.
- Die tatsächliche Entwicklung muß unter dem Einfluß der im Porenkörper vorhandenen Oberflächen und deren Ausmaß, zusätzliche Adsorption und heterogene Keimbildung, sowie der bestehenden Phasengesellschaft, die zusätzlich einer Auflösung oder einem Wachstum (Quarz) unterliegen könnte, betrachtet werden.

Die Eignung der Hydrolyse am Beispiel des Carbonat-haltigen Sodaliths zur Konditionierung schwefelsaurer Porenlösungen ist quantitativ belegt. Die Quantifizierung realer Systeme erfordert jedoch weitere Arbeiten unter Einbeziehung der vorhandenen Phasengesellschaften und Porenlösungen sowie deren zeitlicher Veränderung.

Darüber hinaus sollten die verschiedenen Einbringungstechniken für den Feststoff in einen Porenraum, z.B. Anlegen von Depots im Anstrombereich oder Injektion einer Suspension, am realen Porenkörper getestet und optimiert werden.

Anhang A

Sodalithsynthesen

Tabelle A.1: Chemikalien für Sodalithsynthese

	Formel	Spezifikation		Hersteller
Natronlauge	$NaOH_{aq}$	$w_{NaOH} = 27MA\%$	$\rho = 1.3 \text{ g/cm}$	Merck z.A.
Wasserglas	$Na_2Si_3O_7, aq$	$w_{NaOH} = 14MA\%$ $w_{SiO_2} = 27MA\%$		Fluka purum
Aluminiumspäne	Al	$w_{Al} > 99MA\%$		Fluka purum
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	$w_{Na_2CO_3} > 99.5Ma\%$	wasserfrei	Merck z.A.
Wasser	H_2O	$\kappa > 17.5 \frac{1}{M\Omega \cdot cm}$	bidest.	Labor

Tabelle A.2: Ansätze für die Sodalithsynthesen

			SS3.1	SS3.2	SS4	SS5	SS6	SS7	SS8
Natronlauge (Vorlage)	m	[g]	909.4	406.6	910.0	893.9	541.0	2162.1	2112.0
	V	[ml]	699.5	312.8	700.0	687.6	416.2	1663.1	1624.6
	m_{NaOH}	[g]	245.5	109.8	245.7	241.4	146.1	583.8	570.2
	n_{NaOH}	[mol]	6.14	3.62	6.14	6.03	4.52	14.59	14.26
Aluminium- späne	m	[g]	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	22.0	22.0
	n_{Al}	[mol]	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.82	0.82
Natrium- carbonat	m	[g]	112.0	112.0	112.0	52.7	56.0	224	224
	$n_{Na_2CO_3}$	[mol]	1.06	1.06	1.06	0.50	0.53	2.11	2.11
Wasserglas- lösung	m	[g]	74	74	74	74	74	294	294
	V	[ml]	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	210	210
	m_{SiO_2}	[g]	20	20	20	20	20	79.4	79.4
	n_{SiO_2}	[mol]	0.333	0.333	0.333	0.333	0.333	1.321	1.321
	m_{NaOH}	[g]	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	41.2	41.2
	n_{NaOH}	[mol]	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	1.03	1.03
Natronlauge (zur Ver- dünnung)	m	[g]	91	91	91	91	91	364	364
	V	[ml]	70	70	70	70	70	280	280
	m_{NaOH}	[g]	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	98.3	98.3
	n_{NaOH}	[mol]	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	2.46	2.46
Wasser	V	[ml]	83	480	60	60	60	160	140
V_{ges}	ΣV	[ml]	905.0	915.3	882.5	870.1	598.7	2313.1	2254.6
$NaOH_{ges}$	Σn_{NaOH}	[mol]	7.01	3.62	7.01	6.90	4.52	18.08	17.75
	c_{NaOH}	[mol/l]	7.75	3.95	7.94	7.93	7.55	7.82	7.87
Reaktions- zeit	t_{reakt}	[h]	25	25	25	25	25.5	5	5
Dosier- zeit	t_{dos}	[h]	1	1	1	1	0.17	6	6

Anhang B

Charakterisierung der Syntheseprodukte

Tabelle B.1: Kationengehalte der Syntheseprodukte – Ansätze und Meßwerte

	Ansatz			Meßwerte			Feststoffkonzentrationen		
	m_{FS} [mg]	V_{H_2O} [ml]	c_{FS}^* [mg/l]	c_{Al}^* [mg/l]	c_{Si}^* [mg/l]	c_{Na}^* [mg/l]	w_{Al} [MA%]	w_{Si} [MA%]	w_{Na} [MA%]
SS3.1	262.7	500	525.4	81.0	84.5	88.7	15.4	16.1	16.9
	208.3	500	416.6	64.0	67.4	68.2	15.4	16.2	16.4
SS3.2	374.1	500	748.2	114.8	120.2	124.3	15.3	16.1	16.6
	157.2	500	314.4	49.5	51.2	54.3	15.7	16.3	17.3
SS4	124.8	50	2496.0	396.0	411.0	404.1	15.9	16.5	16.2
	124.8	500	249.6	40.1	42.2	40.8	16.1	16.9	16.4
	177	500	354.0	57.0	58.9	59.2	16.1	16.6	16.7
	12.9	50	258.0	42.2	44.2	58.6	16.3	17.1	22.7
	129.1	500	258.2	41.7	43.1	43.0	16.1	16.7	16.7
SS5	18.6	50	372.0	63.2	67.7	42.0	17.0	18.2	11.3
	18.6	50	372.0	61.0	64.5	65.2	16.4	17.3	17.5
	45.7	50	914.0	145.6	153.3	153.0	15.9	16.8	16.7
SS6	64.2	50	1284.0	205.0	217.3	206.2	16.0	16.9	16.1
	22.7	50	454.0	72.9	79.3	75.0	16.1	17.5	16.5
SS7	64.7	50	1294.0	212.7	227.9	225.2	16.4	17.6	17.4
	19.6	50	392.0	67.1	70.6	69.6	17.1	18.0	17.8
	47.9	50	958.0	161.3	166.9	165.7	16.8	17.4	17.3
SS8	36.5	50	730.0	127.1	110.7	134.0	17.4	15.2	18.4
	36.9	50	738.0	117.3	122.9	126.2	15.9	16.6	17.1
	36.5	50	730.0	116.6	122.8	126.1	16.0	16.8	17.3

Tabelle B.2: Oxidgehalte der Syntheseprodukte - Einzelbestimmungen und Mittelwerte (MW)

	Einwaage	Oxidgehalte					Summe
	m_{FS} [mg]	$w_{Al_2O_3}$ [mg/mg]	w_{SiO_2} [mg/mg]	w_{Na_2O} [mg/mg]	w_{H_2O} [mg/mg]	w_{CO_2} [mg/mg]	Σ [mg/mg]
SS3.1	262.7	0.29	0.34	0.23	0.059	0.035	0.957
	208.3	0.29	0.35	0.22	0.059	0.035	0.951
MW	—	0.29	0.35	0.22	0.059	0.035	0.954
SS3.2	374.1	0.29	0.34	0.22	0.06	0.034	0.952
	157.2	0.30	0.35	0.23	0.06	0.034	0.973
MW	—	0.29	0.35	0.23	0.06	0.034	0.962
SS4	124.8	0.30	0.35	0.22	0.0515	0.034	0.956
	124.8	0.30	0.36	0.22	0.0515	0.034	0.972
	177	0.30	0.36	0.23	0.0515	0.034	0.971
	12.9	0.31	0.37	0.31	0.0515	0.034	0.972
	129.1	0.30	0.36	0.22	0.0515	0.034	1.067
MW	—	0.30	0.36	0.24	0.0515	0.034	0.987
SS5	18.6	0.32	0.39	0.15	0.056	0.038	0.956
	18.6	0.31	0.37	0.24	0.056	0.038	1.011
	45.7	0.30	0.36	0.23	0.056	0.038	0.979
MW	—	0.31	0.37	0.20	0.056	0.038	0.982
SS6	64.2	0.30	0.36	0.22	0.112	0.030	1.022
	22.7	0.30	0.37	0.22	0.112	0.030	1.042
MW	—	0.30	0.37	0.22	0.112	0.030	1.032
SS7	64.7	0.31	0.38	0.23	0.042	0.034	0.998
	19.6	0.32	0.39	0.24	0.042	0.034	1.024
	47.9	0.32	0.37	0.23	0.042	0.034	1.000
MW	—	0.32	0.38	0.24	0.042	0.034	1.007
SS8	36.5	0.33	0.32	0.25	0.05	0.034	0.985
	36.9	0.30	0.36	0.23	0.05	0.034	0.971
	36.5	0.30	0.36	0.23	0.05	0.034	0.979
MW	—	0.31	0.35	0.24	0.05	0.034	0.978

Nachfolgend ist die Röntgenpulveraufnahme der Sodalithprobe SS8 abgebildet, die derjenigen von SS7 im Detail entspricht. Die Reflexe lassen sich analog zu SS7 und den weiteren Syntheseprodukten (vgl. Abbildung 3.6 auf Seite 58) dem reinen Carbonat-Sodalith zuordnen. Der markierte, breite Reflex (Pfeil) ließ sich keiner Phase zuordnen. Die Anhebung des Untergrundes im Bereich von 15 bis $40^\circ 2\theta$ ist durch einen amorphen Anteil bedingt.

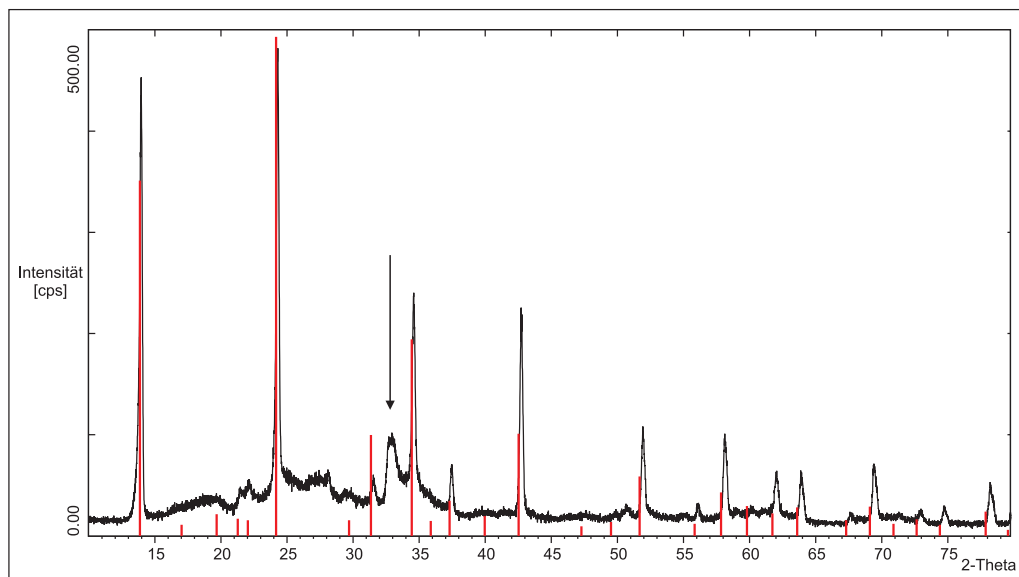


Abbildung B.1: Röntgenbeugungsaufnahme von SS8

Tabelle B.3: Gitterkonstantenverfeinerung der Syntheseprodukte SS3.1 bis SS8 (kubisch)

Bezeichnung	h k l	Int.	$2\Theta_{ber.}$	$2\Theta_{gem.}$	a_0 [Å]	V [Å ³]
SS3.1	110	s	13.95	13.94	8.968(2)	721.2(5)
	211	m	24.29	24.29		
	222	m	34.62	34.59		
	321	w	37.49	37.47		
	330	m	42.74	42.74		
	510	w	51.95	51.94		
	440	w	58.14	58.17		
	600	w	62.04	62.05		
	611	w	63.94	63.95		
622	w	69.47	69.47			
SS3.2	110	s	13.94	13.96	8.975(3)	722.9(8)
	211	m	24.27	24.30		
	222	w	34.59	34.56		
	330	w	42.71	42.72		
	440	w	58.09	58.11		
	622	w	69.40	69.36		
	721	w	78.20	78.22		
SS4	110	s	13.95	13.96	8.971(3)	722.1(6)
	211	m	24.28	24.29		
	222	w	34.61	34.57		
	330	m	42.73	42.73		
	510	w	51.93	51.93		
	440	w	58.12	58.14		
	622	w	69.43	69.43		
SS5	110	s	13.94	13.91	8.974(3)	722.8(8)
	211	s	24.27	24.27		
	222	m	34.59	34.57		
	330	m	42.71	42.72		
	510	w	51.91	51.93		
	600	w	61.99	61.99		

Tabelle B.3: Fortsetzung

Bezeichnung	h k l	Int.	$2\Theta_{ber.}$	$2\Theta_{gem.}$	a_0 [Å]	V [Å ³]
SS6	110	s	13.96	13.99	8.967(3)	721.0(6)
	211	m	24.29	24.30		
	330	w	42.75	42.74		
	440	w	58.15	58.16		
	622	w	69.47	69.46		
SS7	211	100	24.31	24.31	8.961(1)	719.4(1)
	310	5	31.55	31.54		
	222	40	34.65	34.60		
	321	10	37.53	37.52		
	330	30	42.78	42.79		
	510	20	51.99	52.01		
	442	10	62.10	62.08		
	532	10	64.00	64.02		
	710	5	74.87	74.87		
	552	10	78.35	78.35		
SS8	211	80	24.29	24.27	8.970(1)	721.7(1)
	220	100	28.11	28.11		
	222	30	34.61	34.60		
	321	10	37.48	37.49		
	330	30	42.73	42.76		
	510	10	51.94	51.95		
	440	10	58.13	58.14		
	442	10	62.03	62.01		
	532	10	63.92	63.92		
	622	10	69.45	69.43		
	710	5	74.78	74.78		
	552	5	78.25	78.27		

Anhang C

pH-stat-Titrationsen und Autoklavenversuche: Charakterisierung der Hydrolyseprodukte und thermodynamische Modellierung

Die folgende Tabelle C.1 beinhaltet die Analysendaten der Probenahmen der pH-stat-Titrationsen bei den pH-Werten 3, 4 und 5 und den Temperaturen 10, 20 und 40°C. Sie enthält die Meßwerte sowie die daraus berechneten freigesetzten Natriumstoffmengen als Funktion der Zeit. Abbildung 3.18 auf Seite 77 zeigt die graphische Darstellung. Das Ausgangsvolumen der Reaktionsmischungen beträgt 100 ml . Alle Proben werden als 1 ml-Aliquot entnommen und auf 25 ml verdünnt (Faktor 25). Die Volumenkorrektur wird gemäß dem im „Experimentellen Teil“dargestellten Verfahren durchgeführt. Bei den aufgeführten Natriumstoffmengen handelt es sich für n_{Na} um die aktuelle Stoffmenge in der Reaktionsmischung, für $\sum n_{Na}$ um die bis zum Zeitpunkt der Probenahme insgesamt freigesetzte Stoffmenge und für $\sum \frac{n_{Na}}{\nu_{Na}}$ um die auf die Stöchiometrie von SS7 normierte Summe. Die letzte Größe ist die in Abbildung 3.18 dargestellte „Stöchiometrienormierte Stoffmenge“, die als Funktion der Zeit die Auflösung des Feststoffes SS7 anzeigt – Natrium dient als Leitelement für die Auflösungsreaktion.

Tabelle C.1: pH-stat-Titrations mit Probenahmen – Elementkonzentrationen und freigesetzte Natriumstoffmengen als Funktion der Zeit

				Meßwerte			Natriumstoffmengen		
	m_{SS7} [mg]	t [h]	$V_{Säure}$ [ml]	c_{Al}^* [mg/l]	c_{Si}^* [mg/l]	c_{Na}^* [mg/l]	n_{Na} [mmol]	$\sum n_{Na}$ [mmol]	$\sum \frac{n_{Na}}{\nu_{Na}}$ [mmol]
pH 3 10°C	50.8	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		0.02	4.3	0.23	0.74	0.75	0.09	0.09	0.01
		0.1	7.5	1.18	1.34	1.89	0.22	0.22	0.03
		0.3	9.5	1.91	2.18	2.64	0.31	0.31	0.04
		0.8	13.1	2.81	2.83	3.39	0.41	0.41	0.06
		1.8	14.6	2.98	3.11	3.48	0.42	0.43	0.06
		4.2	14.6	3.05	3.14	3.38	0.40	0.42	0.06
		6.4	14.6	3.02	3.33	3.48	0.41	0.43	0.06
		22.5	14.6	2.97	3.30	3.38	0.40	0.42	0.06
		31.8	14.6	3.02	3.27	3.53	0.41	0.43	0.06
		47.6	14.6	3.06	3.42	3.52	0.40	0.43	0.06
99.1	14.6	3.04	3.08	3.46	0.39	0.43	0.06		
167.5	14.7	3.03	3.07	3.51	0.40	0.43	0.06		
pH 3 20°C	54.0	0.0	0.0	0.00	0.01	0.68	0.07	0.00	0.00
		0.1	1.1	0.01	0.06	1.18	0.13	0.13	0.02
		0.4	3.4	0.66	0.61	1.08	0.12	0.12	0.02
		0.8	7.7	1.57	1.44	3.20	0.36	0.37	0.05
		1.7	14.1	2.91	2.64	3.78	—	—	—
		2.7	14.6	2.96	2.64	2.68	0.32	0.33	0.05
		5.2	14.6	2.93	2.67	5.18	—	—	—
		10.6	14.6	2.97	2.69	2.58	0.30	0.32	0.04
		24.4	14.8	3.01	2.75	2.98	0.35	0.37	0.05
		47.4	14.8	3.03	2.72	2.58	0.30	0.32	0.04
		120.6	14.8	3.20	2.75	2.68	0.31	0.33	0.05
144.2	14.8	3.03	2.70	2.68	0.30	0.33	0.05		
pH 3 40°C	57.1	0.0	0.0	0.00	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00
		0.1	2.0	0.08	0.18	0.43	0.05	0.05	0.01
		0.2	6.1	0.37	0.40	0.83	0.09	0.09	0.01
		0.6	14.7	1.10	1.22	1.90	0.22	0.22	0.03
		1.7	15.5	2.84	3.22	3.60	0.44	0.44	0.06
		4.4	15.7	3.59	3.64	4.32	0.52	0.53	0.07
		7.3	15.7	3.54	3.76	4.21	0.51	0.52	0.07
		8.9	15.7	3.48	3.56	3.91	0.47	0.48	0.07
		22.9	15.8	3.01	2.79	3.34	0.40	0.42	0.06
		51.1	15.8	3.63	3.71	4.23	0.50	0.52	0.07
		73.8	15.8	3.81	3.74	4.11	0.48	0.51	0.07
144.0	15.8	4.03	3.88	4.34	0.50	0.53	0.07		

Tabelle C.1: Fortsetzung

	m_{SS7} [mg]	t [h]	$V_{Säure}$ [ml]	c_{Al}^* [mg/l]	c_{Si}^* [mg/l]	c_{Na}^* [mg/l]	n_{Na} [mmol]	$\sum n_{Na}$ [mmol]	$\sum \frac{n_{Na}}{\nu_{Na}}$ [mmol]
pH 4 10°C	57.5	0.0	0.0	0.00	0.01	0.10	0.00	0.00	0.06
		0.1	0.2	0.02	1.08	0.26	0.03	0.03	0.06
		0.8	1.5	0.29	0.63	0.68	0.07	0.08	0.06
		2.2	5.2	1.22	1.53	1.61	0.18	0.18	0.06
		6.9	12.7	2.91	2.99	3.34	0.40	0.40	0.06
		23.0	14.5	3.39	3.38	3.67	0.44	0.45	0.06
		29.1	14.5	3.23	3.24	3.49	0.42	0.43	0.06
		47.4	14.5	3.35	3.45	3.59	0.42	0.44	0.06
		54.9	14.5	3.32	3.51	3.64	0.43	0.44	0.06
		75.3	14.6	2.88	2.83	3.27	0.38	0.40	0.06
100.4	14.7	3.37	3.29	3.53	0.41	0.43	0.06		
168.0	14.9	3.29	3.09	3.58	0.41	0.44	0.06		
pH 4 20°C	51.1	0.0	0.0	0.02	0.32	0.09	0.01	0.01	0.00
		0.1	0.0	0.03	0.32	0.11	0.01	0.01	0.00
		0.3	0.1	0.05	0.59	0.21	0.02	0.02	0.00
		0.8	0.4	0.06	0.29	0.31	0.03	0.03	0.00
		1.8	1.8	0.47	0.48	0.92	0.10	0.10	0.01
		3.4	5.9	1.46	2.06	1.93	0.21	0.21	0.03
		4.5	8.6	2.27	3.51	2.70	0.30	0.31	0.04
		26.3	12.6	3.30	3.43	3.55	0.41	0.41	0.06
		47.8	12.7	3.27	3.25	3.72	0.42	0.43	0.06
		76.4	12.7	3.20	3.11	3.28	0.37	0.39	0.05
		121.3	12.7	3.22	3.15	3.49	0.39	0.41	0.06
		143.7	12.7	3.27	3.11	3.37	0.37	0.39	0.05
162.8	12.7	3.28	3.09	3.48	0.38	0.41	0.06		
168.3	12.7	3.31	3.15	3.43	0.37	0.40	0.05		
pH 4 40°C	50.5	0.0	0.0	0.00	0.02	0.09	0.00	0.00	0.00
		0.1	0.1	0.13	1.26	0.77	0.08	0.08	0.01
		0.2	0.8	0.31	0.80	0.93	0.10	0.10	0.01
		1.0	2.1	0.56	1.19	1.61	0.18	0.18	0.02
		2.3	3.5	0.77	1.44	1.99	0.22	0.22	0.03
		6.5	5.9	1.34	2.71	2.72	0.30	0.31	0.04
		22.2	6.8	0.89	3.24	2.94	0.33	0.33	0.05
		46.3	7.2	1.02	2.56	3.98	0.44	0.45	0.06
		55.2	7.2	1.12	2.66	3.96	0.43	0.45	0.06
		71.6	7.2	1.07	2.95	3.77	0.41	0.43	0.06
		143.5	7.2	1.22	2.40	4.03	0.43	0.46	0.06
151.3	7.2	1.16	2.53	4.21	0.45	0.47	0.06		
167.5	7.2	1.15	2.42	4.05	0.42	0.46	0.06		

Tabelle C.1: Fortsetzung

	m_{SS7} [mg]	t [h]	$V_{Säure}$ [ml]	c_{Al}^* [mg/l]	c_{Si}^* [mg/l]	c_{Na}^* [mg/l]	n_{Na} [mmol]	$\sum n_{Na}$ [mmol]	$\sum \frac{n_{Na}}{\nu_{Na}}$ [mmol]
pH 5 10°C	58.0	0.0	0.0	0.02	0.91	0.20	0.02	0.02	0.00
		0.1	0.1	0.00	0.00	0.45	0.05	0.05	0.01
		0.2	0.1	0.07	0.70	0.49	0.05	0.05	0.01
		1.0	0.3	0.03	0.49	1.69	0.18	0.18	0.02
		2.7	0.4	0.06	0.83	0.70	0.07	0.08	0.01
		26.4	0.9	0.05	0.09	0.90	0.09	0.10	0.01
		46.7	1.2	0.02	0.42	1.16	0.12	0.13	0.02
		99.3	1.9	0.51	1.54	0.02	0.00	0.01	0.00
		118.1	2.0	0.09	0.31	1.83	0.19	0.19	0.03
		144.0	2.3	0.07	0.41	1.93	0.20	0.20	0.03
166.4	2.7	0.09	0.50	1.78	0.18	0.19	0.03		
pH 5 20°C	50.9	0.0	0.0	0.04	0.42	0.32	0.03	0.00	0.00
		0.1	0.0	0.00	0.35	0.11	0.01	0.01	0.00
		1.1	0.2	0.01	0.66	0.32	0.03	0.04	0.00
		2.4	0.3	0.01	0.31	0.56	0.06	0.06	0.01
		18.0	1.3	0.10	0.29	1.54	0.16	0.16	0.02
		51.0	2.6	0.11	0.81	2.41	0.26	0.26	0.04
		99.0	3.3	0.10	1.17	2.72	0.29	0.29	0.04
		138.7	3.9	0.06	0.73	2.95	0.31	0.32	0.04
		143.8	4.0	0.11	0.72	3.09	0.32	0.33	0.05
		160.9	4.2	0.08	0.71	3.21	0.33	0.35	0.05
167.6	4.2	0.09	0.73	3.27	0.33	0.35	0.05		
pH 5 40°C	53.9	0.0	0.0	0.07	0.10	0.00	0.00	0.01	0.00
		0.1	0.0	0.17	0.88	0.57	0.06	0.06	0.01
		0.2	0.3	0.14	0.97	0.80	0.09	0.09	0.01
		1.0	0.6	0.14	0.87	1.08	0.12	0.12	0.02
		2.0	0.8	0.02	0.09	1.92	0.20	0.21	0.03
		16.3	1.5	0.02	0.15	3.14	0.33	0.34	0.05
		26.0	1.7	0.16	0.36	2.54	0.27	0.28	0.04
		48.2	2.1	0.02	0.15	3.11	0.33	0.34	0.05
		72.1	2.4	0.02	0.19	4.98	0.52	0.53	0.07
		93.0	2.7	0.16	0.23	3.83	0.39	0.41	0.06
167.0	3.3	0.01	0.26	4.48	0.46	0.48	0.07		
168.2	3.3	0.07	0.28	4.40	0.45	0.48	0.07		

Tabelle C.2: Autoklavenversuche (Teflon; Füllungsgrad 46%): Ansätze, Temperaturen und Reaktionszeiten

Feststoff	Einwaage m [g]	Medium	T [°C]	t [d]
SS4	1.2323	bidest. Wasser	100	29
SS5	1.0600	bidest. Wasser	100	35
SS5	1.3600	bidest. Wasser	100	95
SS7	1.0146	bidest. Wasser	150	35
SS7	1.0507	bidest. Wasser	150	117
SS4	1.0388	bidest. Wasser	200	31
SS4	1.0214	bidest. Wasser	200	31
SS5	1.0026	bidest. Wasser	200	38
SS5	1.0184	bidest. Wasser	200	73
SS5	1.0053	bidest. Wasser	200	283
SS6	1.0055	bidest. Wasser	200	36
SS7	1.0016	bidest. Wasser	200	36
SS8	1.0652	bidest. Wasser	200	35
nat. Cl-Sodalith	1.1679	bidest. Wasser	200	31
nat. Cl-Sodalith	1.2363	bidest. Wasser	200	31
SS7	1.0318	0,001 M NaCl	200	35
SS7	1.0015	0,01 M NaCl	200	35
SS7	1.0127	0,1 M NaCl	200	35
SS7	1.0040	1 M NaCl	200	35
SS5	1.1900	NaCl	200	31
SS5	1.1000	Na ₂ SO ₄	200	31
SS7	1.0384	NaNO ₃	200	40
SS7	1.0021	Na ₂ CO ₃	200	40
SS7	1.0622	NaOH	200	40
SS5	1.0700	CsCl	200	31
SS5	1.0039	KCl	200	36
SS7	1.0128	RbNO ₃	200	40

Tabelle C.3: Produkte der Autoklavenversuche (SS4, SS5, SS7; Wasser; 200°C; 5 Wochen): Zuordnung der Reflexe aus Röntgenpulveraufnahmen (Versuchsdauer bzw. JCPDS-Nummer in Klammern)

SS4 (31 d) °2 Θ	SS7 (36 d) °2 Θ	SS5 (38 d) °2 Θ	SS7 (0 d) °2 Θ	Analcim (19-1180) °2 Θ	Linde B2 (38-0328) °2 Θ
12.39	12.41	12.38			12.39
13.97	13.94	13.89	13.94		
15.79	15.74	15.70		15.81	
17.55					17.58
18.24				18.28	17.69
21.60	21.56	21.60			21.61
24.30	24.29	24.23	24.31		
25.90	25.89	25.85		25.96	
26.77					26.75
27.88	27.84	28.03			27.77,27.95
28.63	28.62				28.59
30.47	30.47	30.41		30.52	
		31.78	31.54		
33.18	33.13	33.12		33.24	33.15
		33.29			33.41
34.59	34.57	34.53	34.6		
35.75		35.65		35.80	
37.47	37.47	37.43	37.52		
42.75	42.74	42.68	42.79	42.65	
47.66		47.62		47.73	
51.97	51.96	51.92	52.01		51.91
53.16		53.21		53.325	53.21
62.03	62.05		62.08		
63.98	63.94	63.89	64.02		
78.33	78.25	78.15	78.35		

Tabelle C.4: Produkte der Autoklavenversuche (SS5/SS7; Wasser; 200°C; 5, 10 und 40 Wochen): Zuordnung der Röntgenreflexe aus Röntgenpulveraufnahmen (Versuchsdauer bzw. JCPDS-Nummer in Klammern)

SS5 (38 d) °2Θ	SS5 (73 d) °2Θ	SS5 (283 d) °2Θ	SS7 (0 d) °2Θ	Ana-O (19-1180) °2Θ	Ana-C (7-0363) °2Θ	Linde B2 (38-0328) °2Θ	Böhmit (1-1283) °2Θ
12.38						12.39	
13.89	13.95	13.93	13.91				14.39
	14.47	14.45					
15.70	15.77	15.73		15.81	15.78		
	18.25	18.19		18.28	18.28		
21.60						21.61	
24.23	24.28	24.21	24.27		24.23		
25.85	25.91	25.87		25.96	25.97	26.75	
		27.56			27.51		
28.03	28.15	28.18			28.97	28.59	28.13
30.41	30.47	30.42		30.52	30.50		
31.78	31.86	31.82		31.90	31.89		
33.12	33.20	33.15		33.24	33.20	33.15	
33.29						33.41	
34.53	34.59	34.57	34.57				
35.65	35.75	35.70		35.80	35.80		
	36.96	36.92		37.01	36.9		
37.43			37.41				
		38.30					38.27
	40.43	40.38		40.49	40.44		
42.68	42.72	42.71	42.72	42.65	42.51		45.79
	44.69	44.66					
47.62	47.68	47.62		47.73	47.68		
	48.67	48.59		48.70	48.68		48.93
	49.25	49.25					
51.92	51.98		51.93			51.91	51.60
	52.37	52.31		52.46	52.42		
53.21	53.25	53.25		53.33	53.44	53.21	
	54.17	54.10		54.22	54.16		54.94
		55.04					
	56.82	56.72		56.87	56.75		
	57.65	57.58		57.73	57.72		
58.12	58.16		58.15				
	61.95	61.80	61.99		61.80		
	62.61	62.56		62.68	62.73		
63.89		64.12			64.23		63.69
	68.90	68.87		69.08	69.06		
69.43			69.45				
		72.06			73.46		72.03
78.15	77.93	77.90	78.24		78.00		

Tabelle C.5: Produkte der Autoklavenversuche (SS7; $NaCl$ -Lösungen verschiedener Konzentration; $200^{\circ}C$; 35 d): Zuordnung der Reflexe und ihre Intensitäten aus Röntgenpulveraufnahmen (c_{NaCl} bzw. JCPDS-Nummer in Klammern)

SS7 (0 M)		SS7 (1 mM)		SS7 (0.01 M)		SS7 (0.1 M)		SS7 (1 M)		SS7	Analcim-O (19-1180)	Linde B2 (38-0328)
$^{\circ}2\Theta$	Int	$^{\circ}2\Theta$	Int	$^{\circ}2\Theta$	Int	$^{\circ}2\Theta$	Int	$^{\circ}2\Theta$	Int	$^{\circ}2\Theta$	$^{\circ}2\Theta$	$^{\circ}2\Theta$
12.41	12			12.46	8	12.43	9					12.39
13.94	99	13.96	28	14.00	63	13.96	93	13.98	94	13.94		
		14.47	10									
15.74	18	15.76	59	15.81	58	15.77	20	15.77	16		15.81	
		18.23	14	18.28	16						18.28	
19.85	23											
21.56	22			21.62	12	21.63	18					21.61
24.29	100	24.30	32	24.35	68	24.32	100	24.33	100	24.31		
25.89	35	25.90	100	25.93	100	25.90	39	25.92	32		25.96	
27.84	33	28.19	9	27.92	17							27.95
28.62	18											28.59
30.47	18	30.47	52	30.50	49	30.47	23	30.47	18		30.52	
31.53	5	31.85	11	31.88	14	31.56	13			31.54		
33.13	33	33.20	20	33.24	28	33.19	26				33.24	33.25
34.57	59	34.61	16	34.64	32	34.61	51	34.61	46	34.6		
		35.75	19	35.78	24	35.72	13				35.80	
37.47	20	37.48	6	37.53	13	37.51	17	37.50	16	37.52		
		40.42	11	40.44	13						40.49	
42.74	44	42.77	12	42.80	28	42.76	45	42.77	42	42.79	42.65	
		44.62	4	47.72	15	47.67	9				47.73	
51.96	23	52.05	8	52.02	19	52.00	24	52.00	23	52.01		51.91
		52.36	19	52.41	20						52.46	
		53.24	6	53.30	11						53.33	53.21
58.14	19	58.20	7	58.24	13	58.18	20	58.21	21	58.2		

Tabelle C.6: Hydronephelin aus Autoklavenversuch (Goldrohr; SS7 in Wasser; 300°C und 100 MPa): Gitterkonstantenverfeinerung (orthorhombisch)

Reflex	h k l	Int.	$2\Theta_{ber.}$	$2\Theta_{gem.}$	Gitterparameter	
1	2 0 0	30	10.75	10.71	a_0 [Å]	V [Å ³]
2	0 2 0	30	11.79	11.76	16.451(2)	1289.1(2)
3	2 2 0	15	15.98	15.96		
4	2 0 1	100	20.12	20.11	b_0 [Å]	
5	2 3 0	2	20.77	20.77	14.998(2)	
6	4 0 0	10	21.59	21.58		
7	4 1 0	2	22.40	22.38	c_0 [Å]	
8	2 2 1	5	23.38	23.38	5.225(5)	
9	4 2 0	2	24.67	24.65		
10	2 4 0	95	26.10	26.10		
11	4 0 1	4	27.58	27.59		
12	4 2 1	70	30.09	30.08		
13	2 4 1	16	31.29	31.29		
14	4 4 0	1	32.28	32.28		
15	6 0 0	1	32.63	32.65		
16	0 0 2	40	34.30	34.29		
17	4 4 1	25	36.68	36.68		
18	6 0 1	17	37.00	37.00		
19	6 1 1	1	37.50	37.51		
20	2 2 2	3	38.05	38.05		
21	6 2 1	7	38.96	38.96		
22	6 4 0	5	40.73	40.73		
23	2 6 1	3	41.49	41.49		
24	4 2 2	3	42.70	42.70		
25	2 4 2	2	43.60	43.60		
26	8 0 0	4	44.00	44.00		
27	4 6 1	2	45.86	45.85		
28	8 0 1	5	47.48	47.46		
29	4 4 2	2	47.81	47.81		
30	6 0 2	6	48.07	48.07		

Tabelle C.6: Fortsetzung

Reflex	h k l	Int.	$2\Theta_{ber.}$	$2\Theta_{gem.}$		
31	0 8 0	8	48.52	48.52		
32	8 2 1	4	49.10	49.09		
33	6 6 0	3	49.29	49.30		
34	0 6 2	4	50.49	50.51		
35	2 6 2	2	51.78	51.78		
36	6 6 1	5	52.50	52.50		
37	2 0 3	6	53.75	53.75		
38	4 6 2	1	55.52	55.54		
39	8 0 2	6	56.94	56.95		
40	6 7 1	3	57.30	57.31		
41	8 6 0	4	58.03	58.04		
42	8 2 2	1	58.37	58.36		
43	4 2 3	6	58.83	58.86		

Tabelle C.7: Verwitterungsprodukte von Chlorid-Sodalith: Röntgenreflexe mit JCPDS-Daten

		Natrolith (45-1413)			Böhmit (21-1307)			Diaspor (5- 0355)		
$^{\circ}2\Theta$	Int.	$^{\circ}2\Theta$	Int.	h k l	$^{\circ}2\Theta$	Int.	h k l	$^{\circ}2\Theta$	Int.	h k l
13.57	100	13.518	52	2 2 0						
14.53	95				14.485	100	0 2 0			
15.04	26	15.021	100	1 1 1						
19.07	46	18.988	21	0 4 0						
19.39	17	19.36	14	4 0 0						
20.23	23	20.183	37	1 3 1						
21.41	39	21.349	24	2 4 0						
21.63	22	21.607	16	4 2 0						
22.31	3							22.263	100	1 1 0
24.54	3	24.466	2	3 3 1						
27.33	7	27.267	4	4 4 0						
27.92	25	27.86	34	1 5 1						
28.26	18	28.266	34	5 1 1	28.181	65	1 2 0			
28.75	7	28.722	25	0 2 2						
30.38	14	30.342	35	2 6 0, 2 2 2						
31.21	36	31.157	54	3 5 1						
31.41	22	31.395	47	5 3 1						
34.64	4	34.703	8	2 4 2						
34.81	5	34.876	12	4 6 0, 4 2 2				35.051	30	1 3 0
36.73	14	36.653	14	1 7 1						
37.28	7	37.268	13	7 1 1						
38.71	7	38.786	8	4 4 2	38.337	55	0 3 1	38.836	56	1 1 1
39.36	4	39.347	3	8 0 0						
39.87	5	39.816	6	7 3 1, 0 6 2						
41.11	8	41.068	11	2 6 2						
41.46	9	41.435	13	6 6 0, 6 2 2						
42.41	4							42.381	52	1 2 1
43.62	2	43.519	<1	4 8 0				43.539	49	1 4 0
44.03	4	44.044	4	8 4 0, 3 1 3						
46.22	3	46.245	3	3 3 3						

Tabelle C.7: Fortsetzung

		Natrolith			Böhmit			Diaspor		
$^{\circ}2\Theta$	Int.	$^{\circ}2\Theta$	Int.	h k l	$^{\circ}2\Theta$	Int.	h k l	$^{\circ}2\Theta$	Int.	h k l
48.93	3				48.93	30	0 5 1			
49.94	8	49.836	5	2 10 0						
50.80	5	50.591	8	5 3 3						
51.99	3	51.989	5	4 8 2						
53.04	11	52.956	7	4 10 0						
53.77	7	53.762	7	10 4 0						
56.30	6	56.304	2	8 8 0, 3 7 3				56.291	43	2 2 1
56.70	5	56.646	8	0 10 2, 7 3 3						
58.48	4	58.473	4	10 6 0, 7 9 1						
60.57	3	60.504	4	4 2 4	60.59	6	0 8 0			
63.19	4	63.103	3	4 12 0						
63.54	5	63.538	11	3 9 3, 8 8 2						
65.85	3	65.832	4	9 9 1						
67.42	3	67.461	3	4 6 4						
72.26	5	72.279	5	10 10 0, 7 9 3						
78.41	5	78.335	4	1 15 1						

Tabelle C.8: Natrolith, Hauptprodukt der Verwitterung von Sodalith: Gitterkonstantenverfeinerung (orthorhombisch)

Reflex	h k l	$2\Theta_{ber.}$	$2\Theta_{gem.}$	Gitterparameter	
1	4 4 0	27.29	27.27	a_0 [Å]	V [Å ³]
2	1 5 1	27.92	27.88	18.317(4)	2245.7(6)
3	5 1 1	28.27	28.24		
4	0 2 2	28.75	28.74	b_0 [Å]	
5	2 2 2	30.39	30.37	18.630(3)	
6	3 5 1	31.21	31.23		
7	5 3 1	31.42	31.43	c_0 [Å]	
8	4 2 2	34.9	34.89	6.581(2)	
9	1 7 1	36.72	36.74		
10	7 1 1	37.26	37.29		
11	3 7 1	39.36	39.37		
12	0 6 2	39.89	39.92		
13	2 6 2	41.13	41.1		
14	6 2 2	41.46	41.47		
15	1 3 3	44.02	44.06		
16	1 9 1	46.2	46.23		
17	2 10 0	49.91	49.9		
18	10 2 0	50.76	50.77		
19	4 10 0	53.02	53.01		
20	10 4 0	53.73	53.74		
21	7 3 3	56.68	56.68		
22	6 10 0	57.94	57.95		
23	10 6 0	58.45	58.47		
24	4 10 2	60.53	60.54		
25	4 12 0	63.19	63.2		
26	8 8 2	63.56	63.53		
27	9 3 3	64.14	64.12		
28	9 9 1	65.85	65.84		
29	10 10 0	72.28	72.26		
30	6 14 0	78.32	78.32		

Thermodynamische Modellierung der Auflösung von SS7 in Schwefelsäure – Sekundärphasenbildung, die in Abbildung 3.24 auf Seite 97 graphisch dargestellt ist. Die Produkte sind: Albit $Na[AlSi_3O_8]$, Analcim (Ana.) $Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$, Gibbsit (Gib.) $Al(OH)_3$, Kaolinit (Kao.) $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, Natrolith (Nat.) $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$, Paragonit (Para.) $NaAl_2[AlSi_3O_{10}(OH)_2]$ und Quarz SiO_2 .

Tabelle C.9: Thermodynamische Modellierung der Auflösung von SS7

$m_{gelöst}$ [g]	pH	n_{SS7} [mmol]	n_{Albit} [mmol]	$n_{Ana.}$ [mmol]	$n_{Gib.}$ [mmol]	$n_{Kao.}$ [mmol]	$n_{Nat.}$ [mmol]	$n_{Para.}$ [mmol]	n_{Quarz} [mmol]
0.0	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.9	2.2	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.9
1.2	3.2	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.0
1.8	3.3	2.0	0.0	0.0	0.0	2.7	0.0	0.0	6.5
2.8	3.4	3.0	0.0	0.0	0.0	6.9	0.0	0.0	4.1
3.7	3.5	4.0	0.0	0.0	0.0	11.0	0.0	0.0	1.9
4.6	6.1	5.0	0.0	0.0	0.0	14.8	0.0	0.0	0.2
4.9	8.8	5.4	0.0	0.0	0.0	15.9	0.0	0.0	0.1
5.5	8.8	6.0	0.0	0.0	0.0	11.6	0.0	4.1	0.2
6.4	8.8	7.0	0.0	0.0	0.0	4.9	0.0	10.6	0.2
7.1	8.8	7.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.3	0.3
7.1	8.9	7.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.3	0.2
7.1	8.9	7.8	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	15.3	0.0
7.3	9.3	7.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.6	0.0
7.3	9.3	7.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.6	0.0
7.4	9.5	8.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	15.8	0.0
7.7	10.0	8.4	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	16.6	0.0
7.8	10.0	8.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	16.5	0.0
7.9	10.1	8.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	16.7	0.0
8.3	10.1	9.0	0.0	0.0	1.8	0.0	2.2	15.7	0.0
9.2	10.1	10.0	0.0	0.0	5.9	0.0	6.4	13.6	0.0
10.0	10.1	10.9	0.0	0.0	9.4	0.0	9.9	11.7	0.0

Anhang D

Übersicht:

Kristalline Verbindungen und ihre Eigenschaften

Die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Angaben stammen aus verschiedenen Quellen: Barrer 1982, Berndt (ICSD) 1997, Beuchle 1994, Buhl 1991b, JCPDS 1996, Matthes 1996, Meier und Olson 1987, Römpp 1995, Sieger 1992.

Tabelle D.1: Sodalith – Daten

Verbindungs-kategorie	Feldspatvertreter
Beschreibung	Gerüstsilikat mit tetraederfremden Anionen
Formel	$Na_8[(AlSiO_4)_6Cl_2]$
JCPDS	37-0476 und 20-1070
Symmetrie/Raumgruppe	kubisch/ $P43n$
Gitterparameter	$a_0 = 8.870(2) \text{ \AA}$ $V_{EZ} = 697.86 \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
Molvolumen	$V_m = 421.40 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Molmasse	$M = 484.61 \text{ g/mol}$
sekundäre Baueinheiten	Sechser- und Viererringe aus $(Si, Al)O_4$ -Tetraedern
Tertiäre Baueinheiten	Stapelfolge der Sechsringe: ABC Kuboktaeder: Sodalith-Käfig (β -Käfig)
Vorkommen	In SiO_2 -armen magmatischen Gesteinen (Tephrite, Phonolithe, Nephelinsyenite); In Rotschlamm, Rückstand des Bauxitaufschlusses.
Isotype Verbindungen	Hauyn: $(Na, Ca)_{8-4}[(AlSiO_4)_6(SO_4)_{2-1}]$ Nosean: $Na_8[(AlSiO_4)_6SO_4]$ Lasurit (Lapislazuli): $(Na, Ca)_8[(AlSiO_4)_6(S, SO_4, Cl)]$
Varianten	nichtbasischer Hydro-Sodalith (6:0:8-Sodalith, d.h. $6 Na : 0 OH : 8 H_2O$): $Na_6[(AlSiO_4)_6] \cdot 8H_2O$; basischer Hydro-Sodalith (8:2:2-Sodalith): $Na_8[(AlSiO_4)_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$; $a_0 = 8.888(0) \text{ \AA}$ wasserfreier (basischer) Sodalith (8:2:0-Sodalith): $Na_8[(AlSiO_4)_6(OH)_2]$; $a_0 = 8.750(0) \text{ \AA}$ „leerer“ Sodalith (6:0:0-Sodalith): $Na_6[(AlSiO_4)_6]$; $a_0 = 9.100(5) \text{ \AA}$ Carbonat-Sodalith: $Na_8[(AlSiO_4)_6CO_3]$; $a_0 = 9.040(3) \text{ \AA}$
Vorkommen	Synthese in alkalischer Lösung; durch anschließendes Neutralwaschen wird Natrium teilweise und Hydroxid vollständig bis zum 6:0:8-Sodalith ausgetauscht.

Tabelle D.2: Cancrinit – Daten

Verbindungsklasse	Feldspatvertreter
Beschreibung	Gerüstsilikat mit tetraederfremden Anionen
Formel	$Na_6Ca_2[(AlSiO_4)_6(CO_3)_2] \cdot 2H_2O$
Symmetrie/Raumgruppe	hexagonal/P63
JCPDS	46-1332
Gitterparameter	$a_0 = 12.605 \text{ \AA}$; $c_0 = 5.126 \text{ \AA}$ $V_{EZ} = 705.33 \text{ \AA}^3$ $Z = 1$
Molvolumen	$V_m = 425.21 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Molmasse	$M = 1088.54 \text{ g/mol}$
sekundäre Baueinheiten	Sechsringe aus $(Si, Al)O_4$ -Tetraedern
tertiäre Baueinheiten	Stapelfolge der Sechsringe: AB ϵ -Käfige und Kanäle offenere Struktur als die von Sodalith,
Vorkommen	siehe Sodalith
Isotype Verbindung	Hydroxy-Cancrinit (46-1457) $Na_8[(AlSiO_4)_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$

Tabelle D.3: Analcim – Daten

Verbindungsklasse	Zeolith
Beschreibung	wasserhaltiges Gerüstsilikat
Formel	$Na[(AlSi_2O_6)] \cdot H_2O$
JCPDS	19-1180
Symmetrie/Raumgruppe	orthorhombisch/P212121
Gitterparameter	$a_0 = 13.727(2) \text{ \AA}$, $b_0 = 13.714(2) \text{ \AA}$, $c_0 = 13.740(2) \text{ \AA}$ $V_{EZ} = 2580.37 \text{ \AA}^3$ $Z = 16$
Molvolumen	$V_m = 96.98 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Molmasse	$M = 220.15 \text{ g/mol}$
JCPDS	7-0363
Symmetrie/Raumgruppe	kubisch/Ia3d
Gitterparameter	$a_0 = 13.7067(10) \text{ \AA}$ $V_{EZ} = 2575.13 \text{ \AA}^3$ $Z = 16$
Molvolumen	$V_m = 96.98 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Molmasse	$M = 220.15 \text{ g/mol}$
sekundäre Baueinheiten	Viererringe aus $(Si, Al)O_4$ -Tetraedern
Vorkommen	In Blasenräumen von Basalten; sedimentär und metamorph.
topologisch verwandte Verbindungen	Wairakit, Leucit, Rb-Analcim, Pollucit

Tabelle D.4: Natrolith – Daten

Verbindungsklasse	Zeolith
Beschreibung	wasserhaltiges Gerüstsilikat; faseriger Habitus
Formel	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$
JCPDS	45-1413
Symmetrie/Raumgruppe	orthorhombisch/Fdd2
Gitterparameter	$a_0 = 18.301(1) \text{ \AA}$, $b_0 = 18.659(1) \text{ \AA}$, $c_0 = 6.5885(3) \text{ \AA}$ $V_{EZ} = 2249.78 \text{ \AA}^3$ $Z = 8$
Molvolumen	$V_m = 169.74 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Molmasse	$M = 380.22 \text{ g/mol}$
sekundäre Baueinheiten	Überbrückter Viererring aus (Si, Al) O_4 -Tetraedern (Komplex 4-1)
Vorkommen	In Hohlräumen und Klüften magmatischer Gesteine, in Blasenräumen von Phonolithen; Umwandlungsprodukt der Gesteinsverwitterung.
topologisch ver- wandte Verbindungen	Scolecit, Mesolith, Thomsonit, Gonnardit

Tabelle D.5: Böhmit – Daten

Verbindungsklasse	Aluminiumoxidhydrat
Formel	$\gamma - Al(OOH)$
JCPDS	21-1307
Symmetrie/Raumgruppe	orthorhombisch/Amam
Gitterparameter	$a_0 = 3.700 \text{ \AA}$, $b_0 = 12.227 \text{ \AA}$, $c_0 = 2.8684 \text{ \AA}$ $V_{EZ} = 129.75 \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
Molvolumen	$V_m = 19.54 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Molmasse	$M = 59.99 \text{ g/mol}$
Vorkommen	Zwischenprodukt der Entwässerung von Gibbsit zu Aluminiumoxid; Ein Produkt der Silikatverwitterung in feucht- tropischen Klimazonen.

Tabelle D.6: Diaspor – Daten

Verbindungsklasse Formel	Aluminiumoxidhydrat $\alpha - Al(OOH)$
JCPDS Symmetrie/Raumgruppe Gitterparameter	5-0355 orthorhombisch/Pbnm $a_0 = 4.396 \text{ \AA}$, $b_0 = 9.426 \text{ \AA}$, $c_0 = 2.844 \text{ \AA}$ $V_{EZ} = 117.85 \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
Molvolumen Molmasse	$V_m = 17.75 \text{ cm}^3/\text{mol}$ $M = 59.99 \text{ g/mol}$
Vorkommen	Zwischenprodukt der Entwässerung von Gibbsit zu Aluminiumoxid; Ein Produkt der Silikatverwitterung in feucht-tropischen Klimazonen.

Tabelle D.7: Linde B2 – Daten

Verbindungsklasse Beschreibung	Zeolith wasserhaltiges Gerüstsilikat
Formel JCPDS	$0.99 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4.07 SiO_2 \cdot 5.7 H_2O$ 38-0328
Symmetrie/Raumgruppe	tetragonal/-
topologisch verwandte Verbindungen	Na-P2, Linde B7, Na-P7, Phillipsit, Harmoton, Gismondin

Tabelle D.8: Hydronephelin – Daten

Verbindungsklasse Beschreibung	Feldspatvertreter wasserhaltiges Gerüstsilikat
Formel JCPDS	$Na_3Al_3Si_3O_{12} \cdot 2H_2O$ 44-0050
Symmetrie/Raumgruppe Gitterparameter	orthorhombisch/Pna21 $a_0 = 16.464(3) \text{ \AA}$, $b_0 = 15.004(3) \text{ \AA}$, $c_0 = 5.231(2) \text{ \AA}$ $V_{EZ} = 1292.19 \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
Molvolumen Molmasse	$V_m = 194.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ $M = 462.19 \text{ g/mol}$
Vorkommen	synthetisch

Literaturverzeichnis

- [1] Barrer, R.M. 1982: Hydrothermal chemistry of zeolites. Academic Press, London.
- [2] Beuchle, G. 1994: Modellexperimente zur Neutralisation von Grubensäure des Bergwerkes Königstein mit Rotschlamm. Diplomarbeit, TH Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe.
- [3] Berndt, M. 1997: ICSD (International Crystal Structure Data)/Retrieve. CD-ROM Version 2.01 Release 98/1. FIZ Karlsruhe.
- [4] Biehler, D. 1995: Zur geochemischen Entwicklung von Grubenwässern im ehemaligen Uranbergwerk Königstein, Sachsen, Deutschland. Teil 1: Problemstellung und Datengrundlage. In: Merkel, B.; Hurst, S.; Löhnert, E.P.; Struckmeier, W.(Hrsg.), Uranium Mining and Hydrogeology - Proceedings of the International Conference and Workshop, Freiberg, Germany, October 1995. Verlag Sven von Loga, Köln:35.
- [5] Blowes, D.W.; Ptacek, C.J.; Jambor, J.L. 1994: Remediation and prevention of low-quality drainage from tailings impoundments. In: Blowes, D.W.; Jambor, J.L.(Hrsg.), Environmental geochemistry of sulfide mine wastes, Kap.13. Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook, 23:365.
- [6] Blum, A. 1994: Feldspars in weathering. In: Parsons, I.(Hrsg.), Feldspars and their reactions - NATO Advanced Study workshop. Kluwer, Amsterdam.
- [7] Brady, P.V.; House, W.A. 1996: Surface-controlled dissolution and growth of minerals. In: Brady, P.V. (Hrsg.), Physics and chemistry of mineral surfaces, CRC Press, Boca Raton: 226-307.
- [8] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.J. 1934. J. Am. Chem. Soc., 60:309.

- [9] Buhl, J.-C. 1991: Synthesis and characterization of the basic and non-basic members of the cancrinite-natrodavvyne familie. *Thermochimica Acta* 178:19-31.
- [10] Buhl, J.-C. 1991b: Sodalithe und Cancrinite mit $NaB(OH)_4$, NaN_2O_2 , NaN_3O_3 und Na_2CO_3 . Hydrothermalsynthese, thermisches und chemisches Reaktionsverhalten und strukturelle Charakterisierung. Habilitationsschrift, Universität Münster.
- [11] Buhl, J.-C. 1993: The properties of salt-filled sodalites. Part 3. Synthesis and thermal behaviour of basic and non-basic carbonate enclathrated sodalites. *Thermochimica Acta* 219:205.
- [12] Burnham, C.W.; Holloway, J.R.; Nicholas, F.D. 1969: Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10 000 bars. *Geol. Soc. of America*:19f.
- [13] Cesnovar, R.; Pentinghaus, H.J. 1997: persönliche Mitteilung.
- [14] Dixon, J.B. 1997: Roles of clay and oxide minerals in soils. In: Parker, A.; Rae, J.E.(Hrsg.), *Environmental interactions of clays*. Springer Verlag, Berlin:45.
- [15] Deissmann, G.; Pläger, W.L.; Kisting, S. 1995: Effects of redox- and pH-changes on contaminants in acid mine waters from the Ronneburg mine (Thuringia, Germany): A comparative laboratory study. In: Merkel, B.; Hurst, S.; Löhnert, E.P.; Struckmeier, W.(Hrsg.), *Uranium Mining and Hydrogeology - Proceedings of the International Conference and Workshop, Freiberg, Germany, October 1995*. Verlag Sven von Loga, Köln:111.
- [16] Dietzel, M. 1998: Gelöste polymere und monomere Kieselsäuren und die Wechselwirkung mit Gibbsite und Fe-O-OH-Festphasen. Habilitationsschrift, Universität Göttingen.
- [17] Drever, J.I. 1988: *The geochemistry of natural waters*. Prentice Hall, New Jersey.
- [18] Emiraliev, A.; Yamzin, I.I. 1982: *Sov. Phys. Crystallogr.* 27:27.

- [19] Falck, E.; Luo, J. 1994: Modellierung der geochemischen Entwicklung von Hohlraumwässern im Bereich magaziniertes Blöcke des Uranbergwerkes Königstein. WS Atkins International, Berlin.
- [20] Fitzer, E.; Fritz, W.; Emig, G. 1995: Nicht-katalysierte heterogene Reaktionen zwischen fluiden Stoffen und Feststoffen. In: Technische Chemie - Einführung in die Chemische Reaktionstechnik, Kapitel 14. 4.Auflage, Springer, Berlin:402-418.
- [21] Garvey, R. 1988: Least square unit cell refinement with indexing — Unitcell: A personal computer program for finding lattice parameters from powder data. North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA.
- [22] Glenister, D.J.; Thornber, M.R.1985: Alkalinity of red mud and its application for the management of acid wastes. In: Chemeca 85, Proc. Innovation in the process and resource industry. St. Leonhards, N.S.W., Australia:109-113.
- [23] Göttlicher, J.; Pentinghaus, H.J. 1996: Compositional influence on shape and position of the first sharp diffraction peak (FSDP) in silicate and germanate glasses. Ber. Buns. Phys. Chem. 100:1563-1568.
- [24] Güven, N. 1988: Smectites. In: Bailey, S.W., Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas). Mineralogical Society of America, Washington D.C.: 497.
- [25] Hard, B. C.; Friedrich, S.; Babel, W. 1995: Decontamination of acid uranium mine drainage from Ronneburg/Thüringen which is high in sulfates and metals using sulfate reducing bacteria. In: Merkel, B.; Hurst, S.; Löhnert, E.P.; Struckmeier, W.(Hrsg.), Uranium Mining and Hydrogeology - Proceedings of the International Conference and Workshop, Freiberg, Germany, October 1995. Verlag Sven von Loga, Köln:195.
- [26] Hassan, I.; Grundy, H.D. 1983: Structure of basic sodalite, $Na_8Al_6Si_6O_{24}(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Acta Cryst. C39:3.
- [27] Heil, A. 1991: Technisch-mineralogische Untersuchung an Rotschlämmen. Dissertation, TH Karlsruhe.
- [28] Hendrikson, L.; Brodin, Y.W.(Hrsg.) 1995: Liming of acidified surface waters – A Swedish synthesis. 1.Aufl. Springer Verlag, Berlin.

- [29] Hermeler, G.; Buhl, J.-C.; Hoffmann, W. 1991: The influence of carbonate on the synthesis of an intermediate phase between sodalite and cancrinite. *Catal. Today* 8:41.
- [30] Ho, G.E.; Newman, P.W.G.; Mathew, K.; Potter, H. de 1985: Neutralisation of bauxite processing residue with copperas. In: *Chemeca 85, Proc. Innovation in the process and resource industry*. St. Leonhards, N.S.W.; Australia:103-108.
- [31] Hochtief Umwelt AG 1996: Immobilisierung durch Verfestigung eines Zink-Säure-Schadens. Unternehmensinformationen Altlastensanierung, Essen.
- [32] Rieck, H.-P. 1993. Alltägliches mit High-Tech-Dimension. *Hoechst High-Chem Magazin* 14:33.
- [33] Hund, F. 1984: Nitrit-, Cyanid- und Rhodanid-Sodalith. *Z. anorg. allg. Chem.* 511:225-230.
- [34] Iler, R.K. 1979: The occurrence, dissolution, and deposition of silica. Solubility of amorphous silica. In: *The chemistry of silica*. John Wiley and Sons Publications, New York:40-57.
- [35] Jambor, J.L. 1994: Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: Blowes, D.W.; Jambor, J.L. (Hrsg.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes*, Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook 23:59.
- [36] Jarchow, O. 1962: *Fortschr. Min.* 40:55.
- [37] JCPDS (Joined Committee on Powder Diffraction Standards) 1987-1996: PC-PDF-2 Database, Sets 1-46, Version 2.13. ICDD (International Centre for Diffraction Data), Swarthmore, PA 19081, USA.
- [38] Kallay, N.; Tomasic, V.; Zalac, S.; Brecevic, L. 1997: Calorimetric investigations of kinetics of solid phase dissolution: calcium carbonate dissolution in aqueous EDTA solution. *J. Colloid Interface Sci* 188:68-74.
- [39] Matthes, S. 1996: *Mineralogie*. Springer Verlag, Berlin:298-301.

- [40] Meier, W. M.; Olson, D. H. 1987: Atlas of Zeolite structure types. Structure Commission of the International Zeolite Association(Hrsg.) 2.Auflage, Butterworths, London.
- [41] Merlino, S. 1984: Feldspathoids: Their average and real structure. In: Brown, W.L. (Hrsg.) Feldspars und Feldspathoids - Structures, Properties and Occurrences. NATO ASI Series C 137, D. Reidel Publishing, Dordrecht:435-470.
- [42] Nabbe, M.-M.; Pentinghaus, H.; Bambauer, H. U. 1984: On leucites $A^+[T^{3+}T_2^{4+}O_6]$. Bulletin de Mineralogie 107:495-497.
- [43] Nagy, K.L.; Lasaga, A.C. 1990: The effect of deviation from equilibrium on the kinetics of dissolution and precipitation of kaolinite and gibbsite. Proceedings 2nd Intern. Symposium: Geochemistry of the earth's surface and of mineral formation, July, 2-8, Aix en Provence, France:283.
- [44] Nagy, K.L.; Lasaga, A.C. 1992. Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3: the dependence on solution saturation state. Geochimica et Cosmochimica Acta 56:3093-3111.
- [45] Nhan, C.T.; Graydon, J.W.; Kirk, D.W. 1996: Utilizing coal fly ash as a landfill barrier material. Waste Management 16:587-595.
- [46] Norton, P.J. 1995: Mine closure and its effect on groundwater and the environment related to uranium mining. In: Merkel, B.; Hurst, S.; Löhnert, E.P.; Struckmeier, W.(Hrsg.), Uranium Mining and Hydrogeology - Proceedings of the International Conference and Workshop, Freiberg, Germany, October 1995. Verlag Sven von Loga, Köln:415.
- [47] Pearson, F.H.; McDonnell A.J. 1975: Limestone barriers to neutralize acidic streams. Journal of the environmental engineering division, American Society of civil engineers 101:425-440.
- [48] Pflug, U.; Roewer, G.; Wilsnack, T.; Häfner, F. 1995: Immobilisierung von Schwermetallen in Böden - Verfahrensentwicklung, Langzeitsicherung und Möglichkeiten zur in situ Anwendung. In: Merkel, B.; Hurst, S.; Löhnert,

- E.P.; Struckmeier, W.(Hrsg.), Uranium Mining and Hydrogeology - Proceedings of the International Conference and Workshop, Freiberg, Germany, October 1995. Verlag Sven von Loga, Köln:441.
- [49] Pickering, W.F. 1989: The competing roles of dissolution, sorption, and complex formation in element mobilisation. In: Pickering, W.F.(Hrsg.), Weathering: Its products and deposits, Band I: Processes. Theophrastus Publications S.A, Athen:259-305.
- [50] Powell, R.M.; Puls, R.W. 1997: Proton generation by dissolution of intrinsic or augmented aluminosilicate minerals for in situ contaminant remediation by zero-valence-state iron. Environ. Sci. Technol. 31:2244.
- [51] Ragimov, K.G.; Chiragov, M.I.; Mustafaev, N.M.; Mamedov, K.S. 1978: Crystal structure of synthetic sodium-alumosilicate $Na_3Al_3Si_3O_{12}(H_2O)$. Dokl. Akad. Nauk SSSR 242:839-841.
- [52] Read, D.; Falck, W.E. 1995: Long-term uranium migration behaviour - an overview of the natural analogue studies carried out in the British isles. In: Merkel, B.; Hurst, S.; Löhnert, E.P.; Struckmeier, W.(Hrsg.), Uranium Mining and Hydrogeology - Proceedings of the International Conference and Workshop, Freiberg, Germany, October 1995. Verlag Sven von Loga, Köln:473.
- [53] Römpf 1995: Chemie Lexikon. CD-Version 1.0. Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York.
- [54] Sieger, P. 1992: 1:1-Alumosilikat- und Alumogermanat-Sodalithverbindungen $[A_aX_xM_m]_2[Al_2(Si, Ge)_3O_{12}]_2$ mit salzartigen Gastkomplexen $A_aX_xM_m$. Dissertation, Universität Konstanz.
- [55] Dr. Schmassmann AG, Geologisches Institut 1994: Hydrochemische Untersuchungen im Sanierungsbetrieb Königstein der Wismut GmbH - Probenahme und erste Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die geplante Sanierungsauflösung magaziniertes Blöcke. Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landesentwicklung, Dresden.

- [56] Schuiling, R.D.; Herk, J.v.; Pietersen, H.S. 1986: A potential process for the neutralization of industrial waste acids by reaction with olivine. *Geologie en Mijnbouw* 65:243-246.
- [57] Schuiling, R.D.; Gaans, P.F.M. van 1997: The waste sulfuric acid lake of the TiO_2 -plant at Armyansk, Crimea, Ukraine. Part I: Self-sealing as an environmental protection mechanism. *Applied Geochemistry* 12:181-186.
- [58] Solymár, K.; Sajó, I.; Steiner, J.; Zöldi, J. 1992: Characteristics and separability of red mud. *Light Metals* 89:209-223.
- [59] Wismut GmbH 1992: Sanierungskonzept - Sanierungsbetrieb Königstein - Standort Königstein. Chemnitz.
- [60] Techow, B.O. 1979: Red mud disposal by TANDD process. *Light Met.* 49:121-127.
- [61] Thugutt, S.J. 1894: Zur Chemie einiger Aluminosilikate. In: Bauer, M.; Dames, W.; Liebisch, T.(Hrsg.), *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie 1894-1895*. E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart:554-623.
- [62] Wolery, T.J. 1992: EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: theoretical manual, user's guide, and related documentation, Version 7.2A. Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-MA-110662 PT III, Livermore.
- [63] Wolery, T.J.; Daveler, S.A. 1992: EQ6, a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: theoretical manual, user's guide, and related documentation, Version 7.2A. Lawrence Livermore National Laboratory Report. Livermore.
- [64] Wong, J.W.C.; Ho, G. 1988: Neutralization and cation dissolution characteristics of bauxite refining residue. In: *Hazardous and industrial wastes, Proc. of the Mid Atlantic industrial waste conference*. Washington DC, 1988:247-264.
- [65] Zimmermann, U.; Schreyer, J. 1995: Erstellung experimenteller Daten mittels eines Flutungsexperiments zur Vorbereitung der Flutung der Lagerstätte

Königstein. In: Merkel, B.; Hurst, S.; Löhnert, E.P.; Struckmeier, W.(Hrsg.), Uranium Mining and Hydrogeology - Proceedings of the International Conference and Workshop, Freiberg, Germany, October 1995. Verlag Sven von Loga, Köln:575.

- [66] Zirkwitz, H.-W. 1992: Fällungs- und Sorptionsverhalten von Metallen aus chlorid- und sulfathaltigen sauren Mehrkomponentensystemen. Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen, Heidelberg.