



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

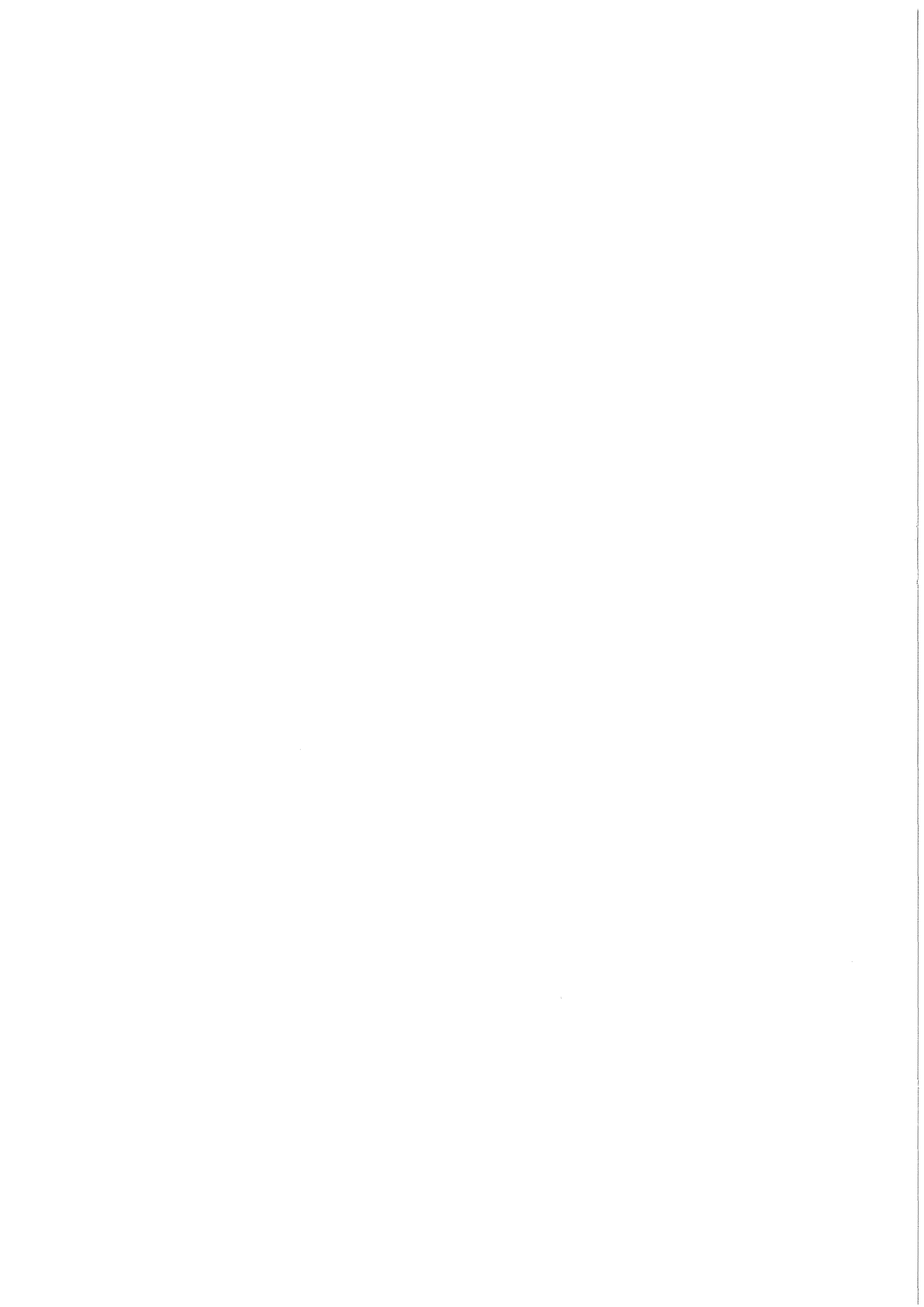
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6007

**Langzeitverhalten von
Schmelzgranulat aus dem
Siemens Schwel-Brenn-
Verfahren in aquatischen
Systemen**

I. Jovanovic

Institut für Technische Chemie

Oktober 1997



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6007

Langzeitverhalten von Schmelzgranulat
aus dem Siemens Schwel-Brenn-Verfahren
in aquatischen Systemen

Ivan Jovanovic

Institut für Technische Chemie

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1997

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Die thermische Abfallbehandlung gewinnt als Folge der TA Siedlungsabfall und deren Übergangsfristen zunehmende Bedeutung. Neben herkömmlichen Müllverbrennungsanlagen stehen gegenwärtig einige Hochtemperaturverfahren (HTMV; $T > 1200^{\circ}\text{C}$) vor ihrer Einführung. Die Inbetriebnahme der ersten Schwel-Brenn-Anlage (SB), einem HTMV der Siemens AG, mit einem geplanten Jahresdurchsatz von 300.000 Mg erfolgt gegenwärtig in Fürth/Mittelfranken. Sie wird ca. 15.000 Mg/a Granulat produzieren. Ihr mittlerer Schwermetallgehalt ist gegenüber Kulturböden hoch angereichert. Bei einer potentiellen Wiederverwertung oder Deponierung erfahren SB-Granulate in wäßrigem Milieu unter verschiedenen geochemischen Szenarien eine Korrosion. Mit der Korrosion wird fortlaufend auch toxisches Inventar freigesetzt. Darin liegt das Gefährdungspotential.

Granulate aus der Pilotanlage in Ulm-Wiblingen wurden über einen Zeitraum von 3 Jahren beprobt und mineralogisch bezüglich Phasenbestand, Gefüge und geochemischem Verhalten untersucht. Die durchgeführten Untersuchungen geben Einblick in das physikalische und chemische Verhalten von Reststoffen aus der HTMV. Es wird gezeigt, daß homogene Rückstände, wie sie nur in einem HTMV erzeugt werden können, einer quantitativen Behandlung zugänglich sind und das vom Reststoff ausgehende Gefährdungspotential über lange Standzeiten (Langzeitverhalten) quantifizierbar ist.

Das physikalische Verhalten des schmelzflüssigen Austrags aus der Schwel-Brenn-Anlage wird durch die chemische Zusammensetzung der Reststoffe und die Verweildauer in der HT-Brennkammer bestimmt. Die Ausbildung von Phasenbestand und Gefüge ist für mögliche Verwertungspfade der SB-Reststoffe von entscheidender Bedeutung. Sie beeinflussen die mechanische Stabilität und ihr Verhalten bei der Einwirkung wäßriger Lösungen. Das thermische Verhalten der weitgehend homogenen Schmelzen wurde hinsichtlich der Kinetik der Kristallisation untersucht und zeigt, in welcher Weise Temperatur, Atmosphäre über der flüssigen Phase und Verweilzeit im thermischen Prozeß den Phasenbestand und die Verteilung der toxischen Elemente reguliert.

Um Aussagen über mögliche Schadstofffreisetzung treffen zu können, wurde das stoffliche Geschehen in aquatischen Systemen weitgehend zeitabhängig quantifiziert. Dadurch ist die Grundlage zur Voraussage des Langzeitverhaltens der Granulate unter hydrolytischen Bedingungen gegeben. Aussagen zum Langzeitverhalten unter natürlichen Verwitterungsbedingungen können nicht pauschal getroffen werden, sondern erfordern Untersuchungen in unterschiedlichen Szenarien. Es wurden zwei grundlegend verschieden Szenarien gewählt: ein geschlossenes System mit statischer hydrolytischer Korrosion und ein offenes mit kontinuierlichem Stofftransport durch Wasser. Als Maß für die Wechselwirkungsvorgänge und den zeitlichen Verlauf der Korrosion unterschiedlicher SB-Granulate in wäßriger Lösung wurde die Freisetzung der Granulatbestandteile in Lösungsreaktoren gemessen. Dabei wurden die Lösungsinventare, die korrodierten Festkörper sowie die sekundären Phasenneubildungen mit Hilfe von ICP-OES, XRD, EDX, DTA und verschiedenen

mikroskopischen Methoden charakterisiert, die Korrosionsraten sowie der zeitliche Verbleib der Schadstoffe bestimmt. Im Detail wurden Auflösungskinetik und Lösungsmechanismen sowie sekundäre Mineralneubildungen und deren zeitliche Abfolge ermittelt. Das Ausmaß der Veränderung durch Korrosion und deren Folgeprodukte sind auch bei niederen Temperaturen experimentell quantifizierbar. Die Ergebnisse zeigen auch, daß bisher gesetzlich vorgeschriebene Kurzzeittests hinsichtlich der Qualität eines Reststoffs keinerlei Aussage zulassen.

Die erarbeiteten Ergebnisse sind auch auf andere Reststoffe aus der thermischen Abfallbehandlung übertragbar und bilden die Grundlage für ihre zukünftige Bewertung und deren Verwendungen.

Long-term behaviour of granules of the Siemens thermal waste treatment process in aquatic systems

Abstract

As a result of German legislation thermal waste treatment becomes more significant. In addition to conventional waste incineration plants various technologies at high temperatures (HTWI; $T > 1200^{\circ}\text{C}$) are going to be established in the near future. The first Schwel-Brenn-plant (SB), a HTWI of the Siemens AG, with a planned annual input of 300,000 Mg and expected output of 15,000 Mg granules is presently starting operation at Fürth/Bavaria. The average content of heavy metals is increased by one order of magnitude if compared with cultivated soil. During potential reuse or deposition corrosion of SB-granules containing heavy metals may occur in an aquatic environment and under various geochemical conditions. During corrosion toxic contents will be released continuously, which represents the hazardous risks.

Granules of the SB-pilot plant in Ulm-Wiblingen were sampled over a period of three years and characterised mineralogically with respect to phase compositions, textures and their geochemical behaviour. The studies performed enable a profound understanding of the physical and chemical behaviour of HTWI residues. It is shown that the potential hazards for long-term applications (long-term behaviour) can only be quantified with homogenous residues, which in turn can only be produced by means of HTWI techniques.

Chemical composition of the residues and residence time in the HTI-zone control the physical behaviour of the viscous melts in the SB-plant. The formation of phases, their composition and textures are of crucial importance for a possible reuse of the SB-residues. They influence the mechanical stability and the behaviour in aquatic solutions. The thermal behaviour of homogeneous melts was studied in order to quantify the kinetics of crystallisation, the influence of temperature and atmosphere on the liquid phase and the influence of residence time in the thermal process on phase formation and distribution of the toxic elements.

Possible mobilisation of toxic elements in aquatic systems was quantified during time dependant experiments. The examination of the physicochemical behaviour provides the basis for prediction of the long-term behaviour of the granules in aquatic

solutions. Long-term stability under natural weathering conditions cannot be investigated in general. It demands studies in varying geochemical scenarios. Two fundamentally different scenarios were applied: a closed system with static hydrolytic corrosion and an open system with mass transport by water.

The release of the constituents of the granules and its time dependence in aquatic solution was considered as a measure for the hydrolytic reactions in the dissolution vessels. Solution inventories, corroded granules as well as secondary phases were investigated by ICP-OES, XRD, EDX, DTA and various microscopic methods. Corrosion rates and the distribution of the toxic elements were determined in detail. Quantification of the extent of hydrolytic attack and formation of secondary phases even at ambient temperatures was successful. The results show, that short-time tests, which are legally afforded, give no reliable data with respect to the quality of the residues.

The obtained results can also be transferred to other waste incineration residues and provide the basis for their future evaluation and further applications.

Nomenklatur

In dieser Arbeit wurden z.T. die in der Zementchemie gebräuchlichen Abkürzungen für chemische Formeln verwendet



weitere verwendete Abkürzungen

SB-	Schmel-Brenn-
SBV	Schmel-Brenn-Verfahren
HTMV	Hochtemperaturmüllverbrennung
S/V	Verhältnis Oberfläche/Volumen
C/S-Verhältnis	Verhältnis CaO/SiO_2
Tobermorit $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_x$	$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Xonotlit $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$	$6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
C-S-H-Phase	Calciumsilikatgel
CSH-Phase	kristallines Calciumsilikathydrat
XRD	Röntgenbeugung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
POL-Mik	Polarisationsmikroskopie
DTA	Differenzthermoanalyse
TG	Thermogravimetrie
IR	Infrarot-Spektroskopie
FT-IR	Fouriertransformierte Infrarot-Spektroskopie
ICP-OES	Emissions-Spektroskopie
BET	Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller
TRFA	Transmissions-Röntgen-Fluoreszenzanalyse
EMPA	Elektronenstrahlmikrosonde

A. PROBLEMSTELLUNG UND VORGEHENSWEISE	1
1 Einleitung	1
1.1 Zielsetzung	1
1.2 Konzept	2
1.3 Ziele des Kreislaufwirtschaftsgesetzes	2
1.4 Bewertung eines Reststoffs	3
2. Siemens Schwel-Brenn-Verfahren	4
3 Untersuchungsmethoden	6
B. CHARAKTERISIERUNG VON SCHWEL-BRENN-GRANULAT (SB)	8
1 Probennahme	8
2 Korngrößenverteilung	8
3 Chemismus	9
4 Phasenbestand und Gefüge von SB-Granulat	11
4.1 Glasmatrix	12
4.2 Melilith ((Ca,Na) ₂ (Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₇)	14
4.3 Spinell	17
4.4 Korund	18
4.5 Akzessorien	19
a) Baddeleyit	19
b) Metallisches Si	19
5 Phasenbestand und Gefüge der Granulatoberfläche	20
a) Cu-Sulfid	20
b) Cu-(Cr-Fe-Ca)Phase	21
c) Cr-(Ca-Fe)Silikat	21
6 Schlußfolgerungen	22
C. THERMISCHES VERHALTEN VON SB-GRANULAT	23
1 Einleitung	23
2 Experimentelles	24
2.1 Kristallisationsverhalten	24
2.2 TTT-Analysen	24
2.3 Schadstoffverteilung	25
2.4 Viskosität	26

3. Ergebnisse	26
3.1 Viskosität	26
3.2. Kristallisationsverhalten	27
3.3 TTT-Analysen	31
3.3.1 Grundlagen	31
3.3.2 Kinetik der Kristallisation	32
3.4 $f(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Schadstoffverteilung	34
Spinell	36
13	37
Abb.39: EDX-Spektrum von Spinell in Ar-Atmosphäre.	37
Melilith	37
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Hexacelsian-Typ)	38
Pyroxen	38
Glasmatrix	39
3.5 Vergleich der Schadstoffverteilung als $f[f(\text{O}_2)]$	40
3.6 $f(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Volumenanteile einzelner Phasen	42
4 Diskussion	43
4.1 Viskosität	43
4.2 Kristallisationsverhalten	44
4.3 Kinetik der Kristallisation	44
4.4 $f(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Schadstoffverteilung	45
Spinell	45
Melilith	47
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Hexacelsian-Typ)	47
Pyroxen	48
Glasmatrix	48
5 Schlußfolgerungen	48
D. CHEMISCHES VERHALTEN IN AQUATISCHEN SYSTEMEN	50
1 Grundlagen der Glaskorrosion	50
1.1 Auslaugung und Netzwerkauflösung	50
1.2 Schichtbildung	51
2 Dynamische Korrosion von SB-Gläsern im Soxhlet-Extraktor	53
2. 1 Einleitung	53
2.2 Experimentelle Methoden	53
2. 2.1 Probenvorbereitung	53
2.2.2 Soxhlet-Extraktor	54
2.3 Ergebnisse	54
2.3.1 Chemismus der Gläser	54
2.3.2 Spezifischer Massenverlust	56
2.3.3 Oberfläche der korrodierten Probenkörper	58
2.4 Diskussion	59
2.4.1 Spezifischer Massenverlust und Korrosionsrate	59
2.4.2 Einfluß des Chemismus auf die Korrosionsrate	60
2.4.2.1 Einfluß der Netzwerkbildner	60

2.4.2.2 Einfluß der Netzwerkwandler	63
2.4.2.3 Modell	64
2.4.3 Oberfläche der korrodierten Probenkörper	65
2.5 Schlußfolgerungen	66
3 Dynamische Korrosion mit Stofftransport über thermische Gradienten	67
3.1 Einleitung	67
3.2 Experimentelle Methoden	67
3.2.1 Funktionsweise einer Mehrkammerapparatur	67
3.2.2 Abscheideverhalten bei $\Delta T=170^{\circ}\text{C}$	69
3.3 Ergebnisse	70
3.3.1 Korrosion in Autoklavenkammern A-C bei 200°C	70
Phasenneubildungen	70
Schichtbildung	71
3.3.2 Abscheidungen in Kühlkammer D bei 30°C	73
3.4 Schlußfolgerungen	76
4 Statische Korrosion bei 200°C in aquatischen Systemen	79
4.1 Einleitung	79
4.2 Experimentelle Methoden	79
4.2.1 Korrosion der SB-Granulate in H_2O	79
4.2.2 Korrosion von Glas K1 unter Variation des pH	79
4.2.3 Methodik	80
4.3 Ergebnisse	80
4.3.1 Korrosion der SB-Granulate in H_2O	80
4.3.1.1 Oberfläche der Granulate	80
4.3.1.2 pH und Lösungsinventar	80
4.3.1.3 Korrosionsprodukte nach 20 und 100 Tagen	81
Korrosion von Granulat K1	81
Tobermorit	83
Natrolith	85
Korrosion von Granulat K2 und K3	85
C-S-H-Gel	86
Tobermorit	87
Analcim	88
4.3.1.4 Schichtbildung bei der Korrosion in H_2O	89
4.3.1.5 Einfluß des S/V-Verhältnisses auf die Korrosionsschicht	95
4.3.2 Korrosion von Glas K1 unter Variation des pH	96
4.3.2.1 Korrosion in 0.1 m HCl	96
pH und Lösungsinventar	96
Korrosionsprodukte	97
Schichtbildung	98
4.3.2.2 Korrosion in H_2O und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -gesättigter Lösung	100

4.4 Diskussion	104
4.4.1 Korrosion in H ₂ O	104
4.4.1.1 Tobermorit	104
4.4.1.2 Natrolith und Analcim	105
4.4.1.3 Schichtenbildung	106
4.4.2 Korrosion von Glas K1 unter Variation des pH	107
4.4.2.1 Lösungsinventare und Korrosionsprodukte	107
4.4.2.2 Korrosionsschicht	108
4.5 Schlußfolgerungen	108
5 Statische Korrosion bei niederen Temperaturen (30°C, 50°C, 75°C)	110
5.1 Einleitung	110
5.2 Experimentelle Methoden	110
5.2.1 Lösungsreaktor	110
5.2.2 Korrosion im Lösungsreaktor	111
5.2.2.1 Vorbehandlung der Granulate	111
5.2.2.2 Einwaage, Temperatur und S/V-Verhältnis	111
5.2.2.3 Korrosionsmedien	112
5.2.2.4 Atmosphäre und Korrosionsdauer	112
5.2.2.5 Untersuchung der Lösung	112
5.2.3 Korrosion im Autoklaven bei 75°C	113
5.2.4 Schweizer Elutionstest	113
5.2.5 Geochemische Modellierung	113
5.2.6 Überblick über durchgeführte Experimente und Versuchsparameter	114
5.3 Ergebnisse	115
5.3.1 Lösungsinventare	115
5.3.1.1 Einfluß des Chemismus unterschiedlicher Granulate	115
Lösungsreaktor bei 30°C in H ₂ O	115
Autoklaven bei 75°C in H ₂ O	118
5.3.1.2 Einfluß der Temperatur am Beispiel Granulat K1	118
5.3.1.3 Einfluß der Medien am Beispiel Granulat K1	120
Korrosion in CO ₂ -gesättigter Lösung	120
Korrosion in Anwesenheit von Komplexbildnern	121
5.3.2 Untersuchung der Festphasen	121
5.3.2.1 Korrosionsprodukte in H ₂ O nach 100 Tagen bei 30°C, 50°C, 75°C	121
C-S-H-Phasen	122
Mg-Phasen	123
Al-Hydroxid	123
5.3.2.2 Korrosionsprodukte in H ₂ O nach 300 Tagen bei 75°C	124
C-S-H-Phasen	124
Mg/Al-Phasen	125
Zeolithe	126
Phase X	127
Quarz und Calcit	127
5.3.2.3 Korrosionsprodukte in CO ₂ -gesättigter Lösung am Beispiel K1	128
5.3.3 Schweizer Elutionstest	128
5.3.4 Geochemische Modellierung	129

5.4 Diskussion	130
5.4.1 Statisches Korrosionsmodell für SB-Granulat bei $T < 100^{\circ}\text{C}$	130
5.4.1.1 pH-Verlauf	131
5.4.1.2 Lösungsinventar und Phasenneubildung	131
5.4.1.3 Korrosionsrate	132
5.4.1.4 Berechnung der Aktivierungsenergie der Granulatauflösung	134
5.4.1.5 Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit der chemischen Analyse	134
5.4.2 Korrosion von K1, K2 und K3 in H_2O bei 30°C , 50°C und 75°C	135
pH-Entwicklung	135
Lösungsinventare	136
Entwicklung der Al-Konzentration in der Lösung	136
Entwicklung der Mg-Konzentration in der Lösung	138
Verlauf der Ca- und SiO_2 -Konzentration in der Lösung	139
Verlauf der Na- und K-Konzentration in der Lösung	143
Verlauf der Schwermetallkonzentration in der Lösung	145
5.4.3 Korrosionsrate	147
Aktivierungsenergie der Korrosion am Beispiel K1	150
5.4.4 Korrosion von Granulat K1 in CO_2 -gesättigter Lösung bei 30°C	151
Vergleich Korrosion in CO_2 -gesättigter Lösung - Schweizer Elutionstest	152
5.4.5 Korrosion von Granulat K1 in Anwesenheit von Komplexbildner EDTA	153
5.4.6 Vergleich Geochemische Berechnungen - Lösungsreaktor	156
5.5 Schlußfolgerungen	156
E. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION	158
1 Charakterisierung des Ist-Zustands	158
2 Physikalische Eigenschaften	159
3 Chemisches Verhalten	160
4 Ausblick	163
LITERATUR	164
F. ANHANG	173
1 Indizierung und Verfeinerung der Gitterparameter	173
2 Thermodynamische Modellierung	178
2.1 Einleitung	178
2.2 Grundlagen	178
2.2.2 Aktivität, Ionenstärke und Sättigung einer Lösung	179
2.3 Rechenmodelle	181
2.3.1 WateqX	181
2.3.2 EQ3 - EQ6	182

3 Cu-Sulfide	183
3.1 Mögliche Cu-Sulfidquelle im Schwel-Brenn-Prozeß	183
3.1.1 Indirekter Sulfidnachweis im Feinreststaub	183
3.1.2 Oberfläche der Cu-Fittingen nach der Müllverschmelzung	184
3.2 Diskussion	185

A. Problemstellung und Vorgehensweise

1 Einleitung

Thermische Abfallbehandlung spielt in Zukunft eine immer größere Rolle. Um das zukünftige Abfallaufkommen bewältigen zu können, wird nach Einschätzung des Umweltbundesamtes der Bau von 30-50 neuen Behandlungsanlagen notwendig.

Konventionelle Niedertemperaturverfahren mit Rostfeuerung verringern das Abfallvolumen, erzeugen aber inhomogene Reststoffe mit inhomogenen Eigenschaften. Neben diesen herkömmlichen Müllverbrennungsanlagen stehen einige Hochtemperaturverfahren (HTMV, $T > 1200^\circ\text{C}$) zur Diskussion. Abfallbehandlung bei hohen Temperaturen ermöglicht homogenere Reststoffe mit quantifizierbaren Eigenschaften.

Das Schwel-Brenn-Verfahren (SB) der Fa. Siemens ist ein Hochtemperaturverfahren, das seit mehreren Jahren als Pilotanlage in Ulm-Wiblingen betrieben wird. Die Inbetriebnahme der ersten großtechnischen Anlage in Fürth/Mittelfranken mit einem Jahresdurchsatz von 300.000 Mg steht unmittelbar bevor.

Diese Anlage wird ca. 15.000 Mg Granulat pro Jahr erzeugen. In der Summe enthält das Granulat ca. 105 Mg Schwermetalle (Sb, Cu, Zn, Sn, Pb, Cd, Ba, As, Cr, Hg), die bei der Wiederverwertung oder nach einer Deponierung potentiell in die Umwelt freigesetzt werden könnten.

Ob diese Schwermetalle eine mögliche Gefährdung des Grundwassers darstellen, ist in erster Linie von ihrer Fixierung bzw. Mobilisierung im Reststoff abhängig. In welchem Umfang und in welcher Form die Schadstoffe in den silikatischen Gläsern bzw. Glaskeramiken fixiert vorliegen, wird wiederum im großen Maße von der thermischen Vorgeschichte beeinflusst.

Gegenwärtig basieren Entscheidungen über Verwertung bzw. Entsorgung der glasigen Reststoffe weitgehend auf wenig aussagekräftigen Elutionstests. Mit Elutionstests kann hinsichtlich Verbleib des Schadstoffinventars und dessen Fixierung keinerlei Aussage getroffen werden.

Über das Langzeitverhalten der Reststoffe und den Austrag der Schwermetalle unter natürlichen Verwitterungsbedingungen ist bisher wenig bekannt.

1.1 Zielsetzung

Ziel der Arbeit ist es, das stoffliche Langzeitverhalten des Schmelzgranulats aus dem Schwel-Brenn-Verfahren der Siemens AG in aquatischen Systemen aufzuklären und voraussagbar zu machen. Insbesondere soll Aufschluß über die Auflösungskinetik, Lösungsmechanismen sowie sekundäre Mineralneubildungen erhalten werden.

Dabei soll der Einfluß der beiden grundlegenden Verfahrensparameter,

* dem anfallenden Chemismus

* dem durchlaufenen Temperaturfeld und

auf die Reststoffe hinsichtlich

- * Verglasung,
- * Kristallisationsverhalten,
- * Langzeitbeständigkeit im Kontakt mit Wasser,
- * Verbleib und Umfang des Schadstoffinventars und
- * Freisetzungsverhalten unter verschiedenen geochemischen Szenarien

untersucht werden. Auf diese Weise können Verwertungs- und Entsorgungspfade aufgezeigt, überprüft und bewertet werden.

1.2 Konzept

Der Ablauf der Untersuchungen in dieser Arbeit wird in Abb. 1 dargestellt.

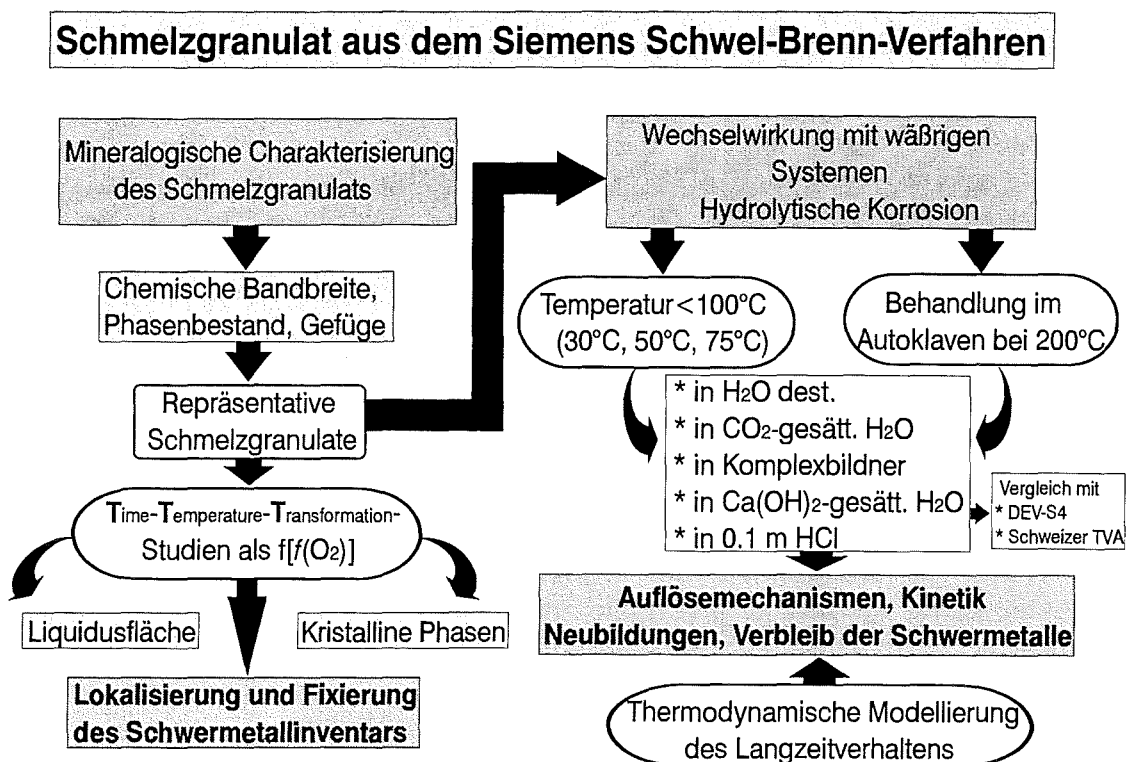


Abb.1: Konzept dieser Arbeit.

1.3 Ziele des Kreislaufwirtschaftsgesetzes

Das Kreislaufwirtschaftsgesetz definiert die Ziele in folgender Reihenfolge:

Reststoffe sind ... zu vermeiden, ... zu verwerten, ... so zu entsorgen, daß das Wohl der Allgemeinheit nicht beeinträchtigt wird.

Auf das vorliegende Beispiel einer thermischen Reststoffbehandlung übertragen, setzt das Kreislaufwirtschaftsgesetz eine Verwertung als oberstes anzustrebendes Ziel fest.

Für eine Verwertung von Reststoffen aus der HTMV können vielseitige Pfade der Einsatzmöglichkeiten in Betracht gezogen werden. Folgende Aufzählung zeigt drei hochwertige Verwertungspfade für den Einsatz von Reststoffen aus der HTMV mit fallender Rangliste auf:

- * als hydraulisch gebundener Baustoff
- * als Kiesersatz
- * im Straßen- und Dammbau

Das Erreichen der Verwertungsziele hängt, neben mechanischen Eigenschaften des Reststoffs, im wesentlichen von einer niedrigen Freisetzungsrates des toxischen Inventars ab. Kann dies nicht erreicht werden, so ist eine gefahrlose Entsorgung durch Deponierung das niederrangigste Ziel.

1.4 Bewertung eines Reststoffs

Elutionsverfahren sind zur Zeit die gesetzlich vorgeschriebene Grundlage für die Bewertung eines Reststoffs. Die Ergebnisse entscheiden über dessen weiteren Verbleib, also die Möglichkeiten einer Wiederverwertung oder Deponierung. Bislang werden aus einer Vielzahl von Elutionstests hauptsächlich zwei standardisierte Verfahren, die Bestimmung des säurelöslichen Anteils an Schwermetallen mit Königswasser (DIN 38.414.S7) und die Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (DIN 38 414-S4), anerkannt.

Erfolgt der Aufschluß im Königswasser vollständig, was nicht immer gegeben ist, so kann das maximale Potential an Schwermetallen erfaßt werden. Die Wasserextraktion hingegen zeigt gelöste Inventare, die aus einer Summe von Reaktionsabläufen resultieren. Hierbei spielt die Homogenität eine ganz besondere Rolle. Beide Verfahren stellen Grenzwerte des Verhaltens von Schwermetallen dar, das in der Natur nicht vorkommt. In Tab.1 werden die Nachteile von vier konventionellen Elutionstests gegenübergestellt.

Test	Testbeschreibung	Nachteil
DEV-S4	Dauer: 24h; Lösungsmedium: H ₂ O Reststoff/Lösungsvolumen=1:10, Schütteln über Kopf, Probe wie angefallen	realitätsfremd, Kurzzeitverhalten, konstante Lösung, Sättigungseffekte erfaßt salinare Inventare, kein einheitliches S/V-Verhältnis
Schweizer Test	wie DEV-S4, Lösungsmedium: CO ₂ gesättigtes H ₂ O mit pH 5.5	wie DEV-S4
Lysimeter	Lösung fließt durch eine Säule mit dem Reststoff	großes repräsentatives Volumen, schwieriges Einstellen der Meßparameter, lange Beobachtungszeiten
Soxhlet	Auflösung bei 100°C in H ₂ O. Bei bestimmten Füllstand Abführen der ganzen Lösung und erneutes Verdampfen der selben Lösung in den Reaktorraum	T = 100°C; kontinuierlicher Angriff durch H ₂ O dest.

Tab.1: Vergleich verschiedener Elutionstests.

Alle vier konventionellen Elutionstests besitzen sehr unterschiedliche Aussagekraft bezüglich der Korrosion von Reststoffen in verschiedenen geochemischen Szenarien. Aussagen über ein zeitliches Verhalten oder sogar ein Langzeitverhalten eines Reststoffs unter verschiedenen, denkbaren Bedingungen, ist mit Elutionstests nicht ohne weiters möglich, da aus dem (auch quantitativen) zeitabhängigen Verfolgen der Lösungsinventare nicht auf die Quellen und Senken geschlossen werden kann. Das Gesamtsystem bleibt dabei immer unterbestimmt (Anzahl der Bestimmungsgleichungen ist kleiner als Anzahl der Variablen).

Eine mineralogische Charakterisierung der Reststoffe bzgl. Phasenbestand und Gefüge ist seitens des Gesetzgebers nicht vorgesehen.

2. Siemens Schwel-Brenn-Verfahren

Das Entsorgungskonzept der Siemens AG sieht vor, daß biologische Abfälle nach der Kompostierung, Resthaus- und Restgewerbemüll, Klärschlämme und Sperrmüll nach der Vorsortierung dem Hochtemperaturprozeß zugeführt werden. Abb.2 zeigt das geplante Entsorgungskonzept.

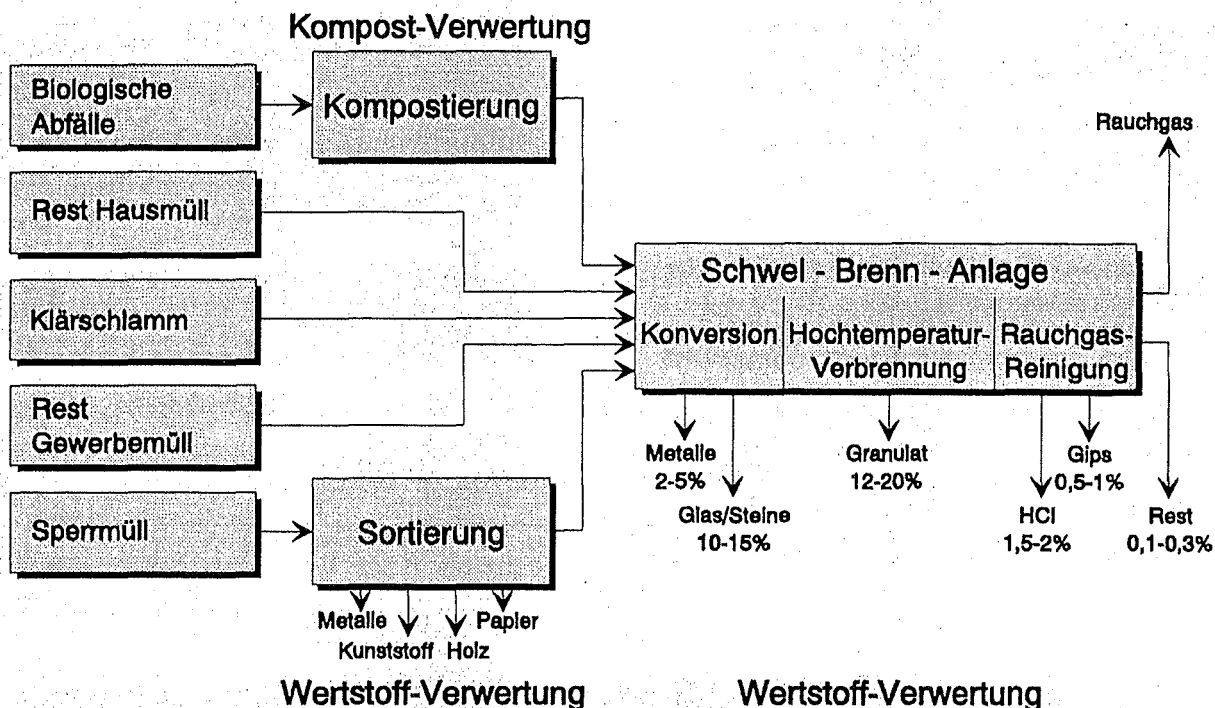


Abb.2: Entsorgungskonzept der Fa. Siemens (Schwel-Brenn-Symposium 1993).

Der Abfall gelangt nach dem Zerkleinern (Stückgröße ≤ 200 mm) über eine Transportschnecke in eine Konversionstrommel. In der Trommel wird über ein innenliegendes Heizrohrsystem der Müll bis 450°C getempert und in sauerstoffarmer Atmosphäre verschwelt. Die Neigung der Trommel von 2° und eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 3 U/min ermöglicht einen Weitertransport des Abfalls und zudem längere Verweilzeiten in der Trommel. Das Schwelgas wird direkt in die Hochtemperatur-Brennkammer geleitet, der feste Rest diskontinuierlich in zwei Fraktionen gesiebt und der Grobanteil einer stofflichen Trennung zugeführt. Durch Induktion eines Wirbelstroms im gleichpoligen Magnetfeld wird eine Trennung in

Steine/Glas, Eisen und NE-Metalle erreicht. Der verbleibende Abfall wird zusammen mit dem anfallenden Staub, der Feinfraktion aus dem Siebprozeß und dem Prozeßgas in der Hochtemperaturkammer verbrannt. Während in der Schweltrommel reduzierende Bedingungen vorherrschen, wird der Feinreststoff (Fraktion 1-3 mm) tangential in den Hochtemperaturofen eingeblasen, bei 1300°C oxidiert und der Reststoff erschmolzen. Die Zusammensetzung des Schwelgases ist bzgl. der molekularen Spezies zur Zeit nicht genau bekannt. Abb.3 zeigt den Prozeßablauf der Schwel-Brenn-Anlage.

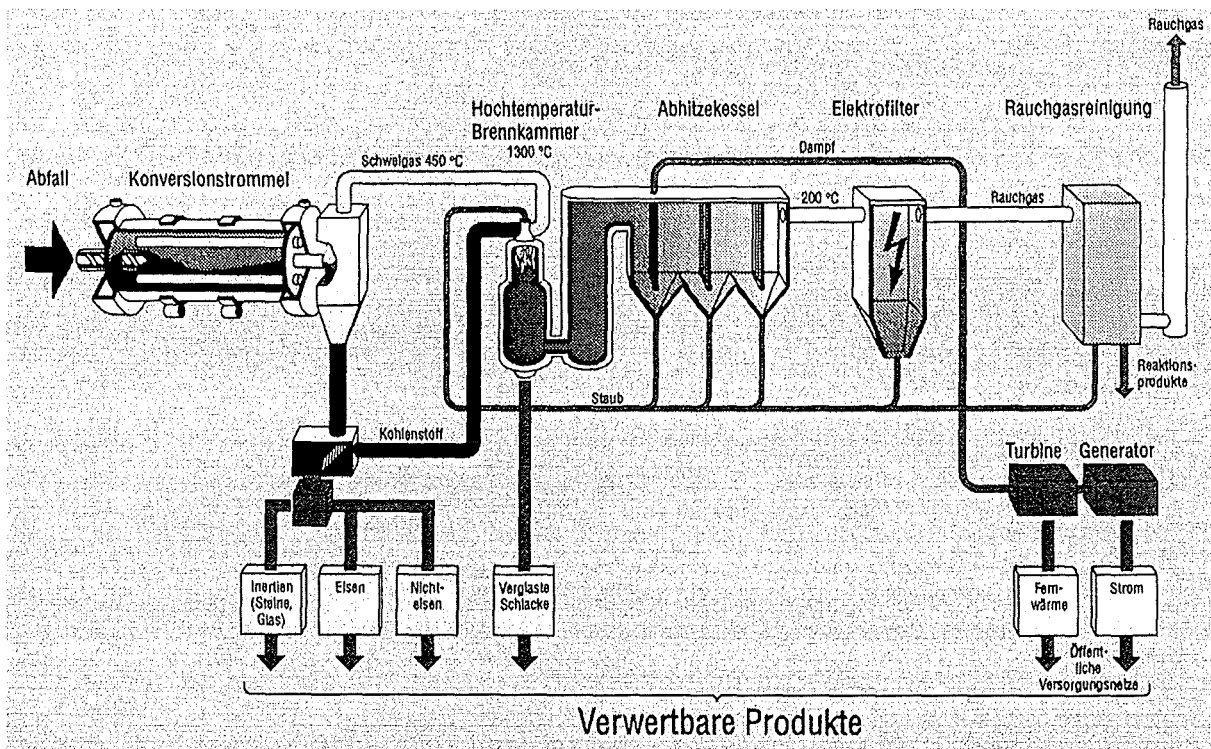


Abb.3: Prozeßablauf des Schwel-Brenn-Verfahrens. Der Kohlenstoffpfad im Prozeßschema entspricht dem Pfad der Feinreststofffraktion (Schwel-Brenn-Symposium 1993).

Zielsetzung der Abfallbehandlung in der Schwel-Brenn-Anlage liegt in der Erzeugung von verwertbaren Reststoffen. Bei einer Brennkammertemperatur von 1300°C sind homogene Produkteigenschaften durch das Erreichen einer Schmelze möglich. Die Konfiguration der Brennkammer mit räumlicher Versetzung von Abfalleintritts- und Reststoffaustrittsöffnung trägt der Anwesenheit einer schmelzflüssigen Phase Rechnung. Eine heizbare Schräge im unteren Teil des Ofenraums fördert das schmelzflüssige Produkt zum Austritt. Dabei wird die Verweildauer im schmelzflüssigen Zustand erhöht (Abb.4).

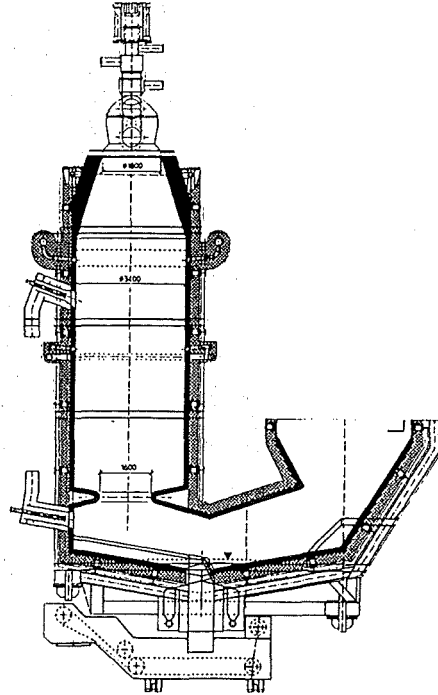


Abb.4: Brennkammer aus dem Schwel-Brenn-Prozeß (Schwel-Brenn-Symposium 1993).

Die Kesselasche des Abhitzekessels und die Elektrofilterstäube werden mit dem Feinreststoff vermischt in die Hochtemperaturkammer erneut eingetragen. Dabei liegt die Primäreinbindung bei ca. 50%, der Anteil der rückgeführten Kesselasche und des E-Filterstaubs bei je 25%. Die Stoffstrombilanzen und Schadstoffsenken werden zur Zeit an der Pilotanlage in Ulm-Wiblingen untersucht. Die austretende Schmelze wird in einem Wasserbad abgeschreckt und dadurch granuliert. Das Rauchgas wird einer konventionellen Reinigung unterzogen.

3 Untersuchungsmethoden

Röntgenographische Phasenanalyse

Zur röntgenographischen Phasenanalyse (XRD) stand ein Siemens D5000 Diffraktometer mit Szintillationsdetektor zur Verfügung. Es wurde mit $\text{Cu K}_{\alpha 1/2}$ -Strahlung ($\text{Cu K}_{\alpha 1}$ 1.54051 Å) bei Raumtemperatur (20°C) gearbeitet. Als interner Standard wurde Reinstsilicium verwendet. Bei kleinen Probenmengen und zur Verfeinerung von Gitterparametern wurde mit Hilfe einer Huber Guinier-Kamera mit Film gearbeitet.

Zur Indizierung von Beugungsmustern und Verfeinerung von Gitterparametern stand u.a. das Programm POWDMULT, Vers. 2.2 der Flinders University of Southern Australia zur Verfügung.

IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden zwischen 4000 und 250 cm^{-1} aufgenommen. Die Proben wurden nach der KBr-Technik präpariert und mit einem FT-IR Spektrometer der Fa. Brooker gemessen.

DTA/TG

Für differenzthermoanalytische Untersuchungen stand ein Gerät der Fa. Seiko Instruments (SSC/5200 SII) zur Verfügung. Alle Proben wurden bei 60°C vorgetrocknet. Die Probenmenge betrug 20-30 mg. Als Referenzmaterial wurde eine annähernd gleich große Menge an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet. Alle Untersuchungen wurden mit einer Heizrate von 10°C/min durchgeführt. Die Basislinie wurde getrennt aufgenommen und über EDV kompensiert.

Rotationsviskosimeter/Dilatometer

Die Viskosität der Schmelzen wurde mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters vom Typ Rotovisko RV30 der Fa. Haake in einem Ofen (Fa. Pyrox) an Luft gemessen. Hierzu wurden die Proben bei 1500°C geschmolzen und die Messung mit fallender Temperatur (Kühlrate 2°C/min) im Bereich zwischen 1350-1050°C durchgeführt.

Für dilatometrische Messungen an Gläsern zur Bestimmung von T_g stand ein Gerät der Fa. Netsch 402 E zur Verfügung. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 5°/min an Luft untersucht.

BET

Die Oberfläche der unterschiedlichen Kornfraktionen der Granulate wurde mit Hilfe der BET-Methode dynamisch durch Dreipunktmessungen bestimmt. Hierzu wurde ein mit Kr betriebenes Gerät der Fa. Quantasorb vom Typ Junior benutzt.

POL-Mikroskopie, Heitzschmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie

Für optische Untersuchungen wurde ein POL-Mikroskop Orthoplan von Leitz verwendet. Untersuchungen mit größerer Auflösung wurden an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) der Fa. Philips vom Typ SEM 505 durchgeführt.

TTT-Studien bis 1500°C wurden auf einem POL-Mikroskop mit einem Heitzschauaufsatz TS1500 der Fa. Linkam durchgeführt.

Chemische Analyse

Der Chemismus der Granulate wurde nach einem saurem und einem basischen Vollaufschluß mit Hilfe einer ICP-OES gemessen und durch Röntgen-Fluoreszenzanalyse bestätigt.

Die Lösungsinventare für Na, K, Ca, Mg, Al, Si, Fe, Cr, Cu und Zn der hydrolytischen Experimente wurden mit Hilfe einer ICP-OES gemessen. Die Schwermetallinventare wurden zusätzlich mit Hilfe von TRFA (Totalreflexions-Röntgen-Fluoreszenzanalyse) bestätigt.

Chemische Analysen der Phasenneubildungen wurden wahlweise wellenlängendispersiv mit der Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA) oder am REM mit einer Zusatzausrüstung für die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) der Fa. EDAX durchgeführt. Hierfür wurden kristalline und Glasstandards der Fa. Astimex verwendet.

Geochemische Modellierung

Zur Berechnung von thermodynamischen Gleichgewichten und daraus resultierenden Korrosionsprodukten in einer wäßrigen Lösung aus experimentellen oder vorgegebenen Daten wurden zwei geochemische Codes, WateqX (Vers. VAN GAANS 1987) und EQ3/6 (Vers. 7.2a, LAWRENCE LIVERMORE LABORATORY) verwendet. Die Rechenmodelle werden im Anhang erläutert.

B. Charakterisierung von Schwel-Brenn-Granulat (SB)

1 Probennahme

Die Technikumsanlage in Ulm-Wiblingen verschwelt Abfall der Stadt Ulm. Bei dem untersuchten Granulaten handelt es sich um einen Eintrag von Resthausmüll nach üblicher Vorsortierung von Glas, Papier und organischem Müll durch den Konsumenten.

Das abgeschreckte Granulat wurde der Technikumsanlage Ulm-Wiblingen in mehreren Proben zu verschiedenen Zeitpunkten entnommen.

Vom 3.11.-10.12.93 wurde der Ofenaustrag in 10 Einzelchargen beprobt und als Mischprobe von 20 kg der Probenteilung zugeführt. Vom 14.12.-17.12.93 wurden weitere 10 Einzelchargen zu je 5 kg entnommen. Alle Proben wurden zu einer Mischprobe (Granulat K1) mit Hilfe eines Probenteilers in analysierfähige und repräsentative Mengen geteilt.

Die Granulate K2 und K3 bestehen aus je 20 kg einer 24 h Mischcharge des Ofenaustrags vom 24.08.95 (K2) und vom 01.02.96 (K3).

2 Korngrößenverteilung

Abb.5 zeigt die durch Siebanalyse ermittelte Korngrößenverteilung für die Granulate K1, K2 und K3.

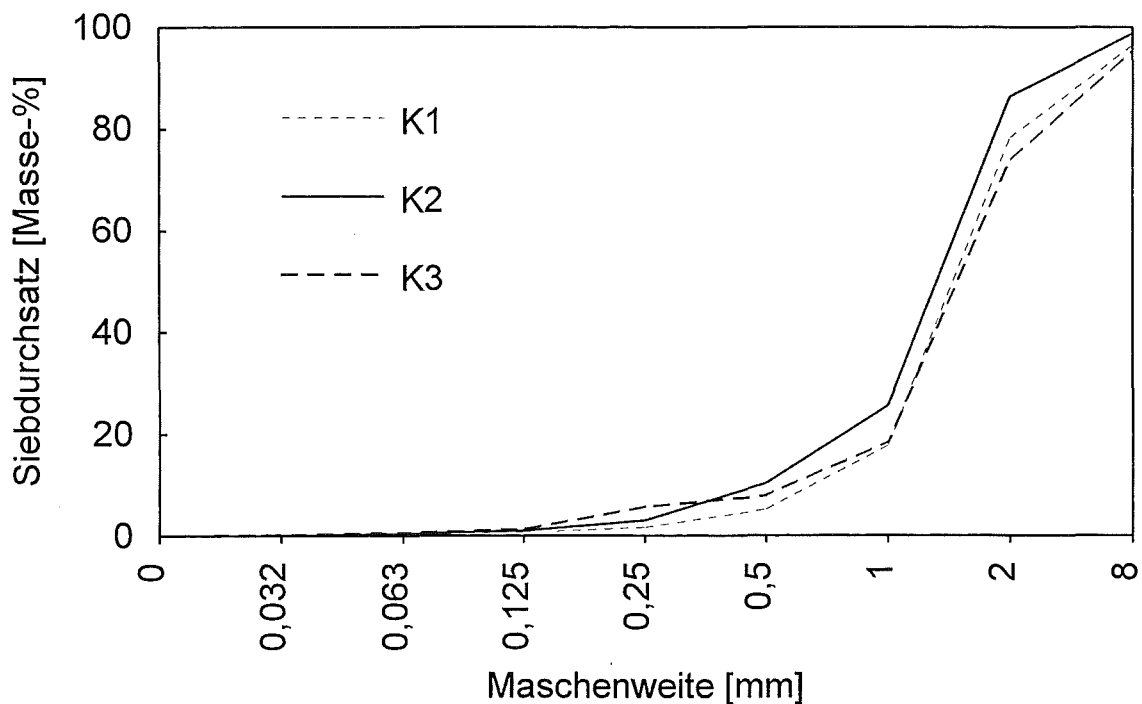


Abb.5: Korngrößenverteilung der Granulate K1, K2 und K3.

Die schwarzbraunen Granulate der Sammelproben (Abb.6) enthalten alle Körnungen (die größten Aggregate liegen bei 1-3 cm selten über 5 cm; die kleinsten bei 60 µm). Die Hauptmenge liegt bei allen zu Verfügung stehenden Granulaten bei einer Korngröße von 1-2 mm. In den Fraktionen darunter sind hauptsächlich Glasfasern und Fäden zu finden. Das Granulat wurde feucht mit einem durchschnittlichen Wassergehalt von 1.2 Gew-% angeliefert.



Abb.6: Granulat aus dem Schwel-Brenn-Prozeß.

3 Chemismus

Tab.2 vergleicht die chemische Analyse der untersuchten Granulate K1, K2 und K3 mit Literaturwerten und einem natürlichen Basalt (Teichelberg/Oberpfalz).

Oxide	Basalt *	Pieper **	HOS ***	K1	K2	K3
Na ₂ O	3.2	3.5	---	4.1	4.2	4.1
K ₂ O	1.4	2.5	---	3.1	3.5	1.9
MgO	14.1	2	9.5	4.4	2.8	4.5
CaO	9.7	15	41.0	26	19.6	29.8
Al ₂ O ₃	13.1	16	8.5	14.7	9.6	9.1
SiO ₂	49.0	55	36.0	35.4	44.5	43.3
Fe ₂ O ₃	6.6	5	0.3	5.4	6.3	4.0
TiO ₂	2.3	---	1.2	1.1	1.4	---
Cr ₂ O ₃	0.1	---	---	0.15	0.22	0.3
MnO	0.2	---	0.4	0.27	0.17	---
CuO	0.06	---	---	0.05	0.23	0.1
NiO	0.03	---	---	0.05	0.02	0.03

Fortsetzung von Tab.2 nächste Seite

Oxide	Basalt *	Pieper **	HOS ***	K1	K2	K3
ZnO	0.05	---	---	0.63	2.1	0.2
PbO	0.03	0.09	---	0.05	0.4	0.03
SO ₃	---	0.02	1.5	0.5	0.6	0.2
Cl	---	<0.08	---	0.052	---	---
P ₂ O ₅	0.45	0.7	0.1	2.5	2.5	2.4
Rest-C	---	<0.06	---	---	---	---
Σ	100.3	99.95	98.5	98.5	98.2	100.0

Tab.2: Analyse der Granulate K1, K2 und K3 im Vergleich mit Literaturwerten.
(Angaben in Gew-%),

* Basalt: Teichelberg, Oberpfalz

** PIPER, Helmut: Verglasung von Abfällen aus der Reststoffverwertung,
Nikolaus Sorg GmbH, Vortrag 26.01.1991 in Nürnberg.

*** HOS: Hochofenschlacke, Schlackenatlas (1981).

Abb.7 zeigt die tolerierbaren Gesamtgehalte von Schwermetallen in Kulturböden (nach KLOKE 1980) und das Inventar der SB-Granulate im Vergleich.

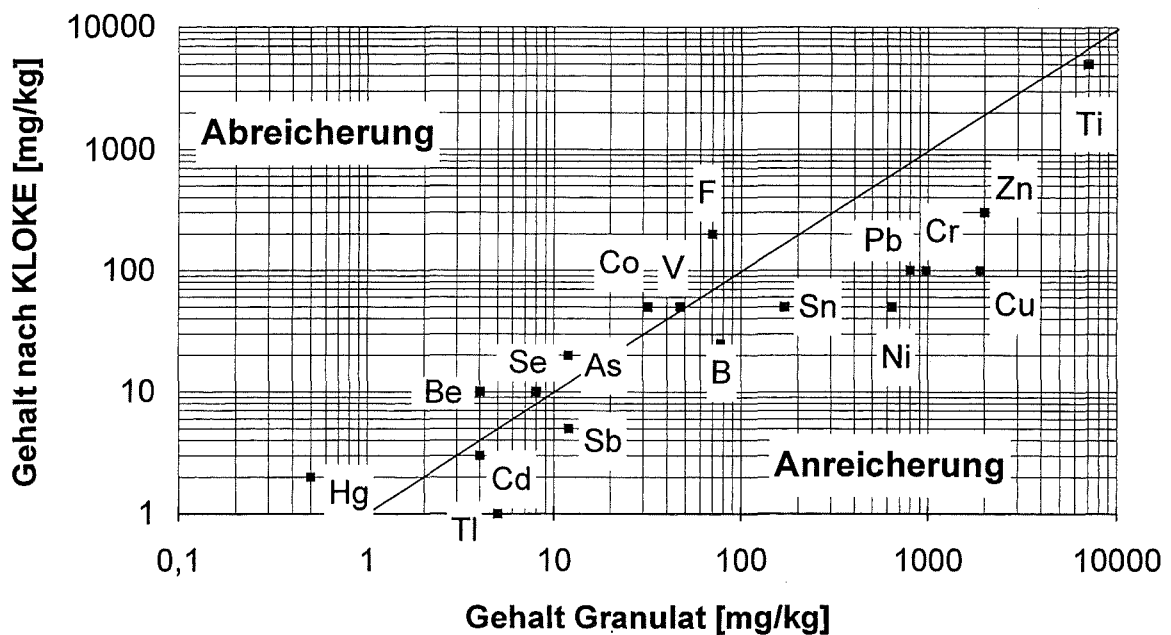


Abb.7: Tolerierte Gesamtgehalte in Kulturböden nach KLOKE (1980)
im Vergleich mit SB-Granulat (Werte nach NEUBERT, 1989).

Die durchgezogene Linie markiert den Übergang zwischen An- und Abreicherung der Schwermetalle.

4 Phasenbestand und Gefüge von SB-Granulat

Die Kristallisation der Granulate läßt sich qualitativ im quaternären Phasensystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ beschreiben, wenn der Alkaligehalt dem CaO-Gehalt zugerechnet wird. Abb.8 zeigt einen Schnitt durch das System bei Liquidustemperaturen in der 10 % $\text{MgO}(+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ -Ebene.

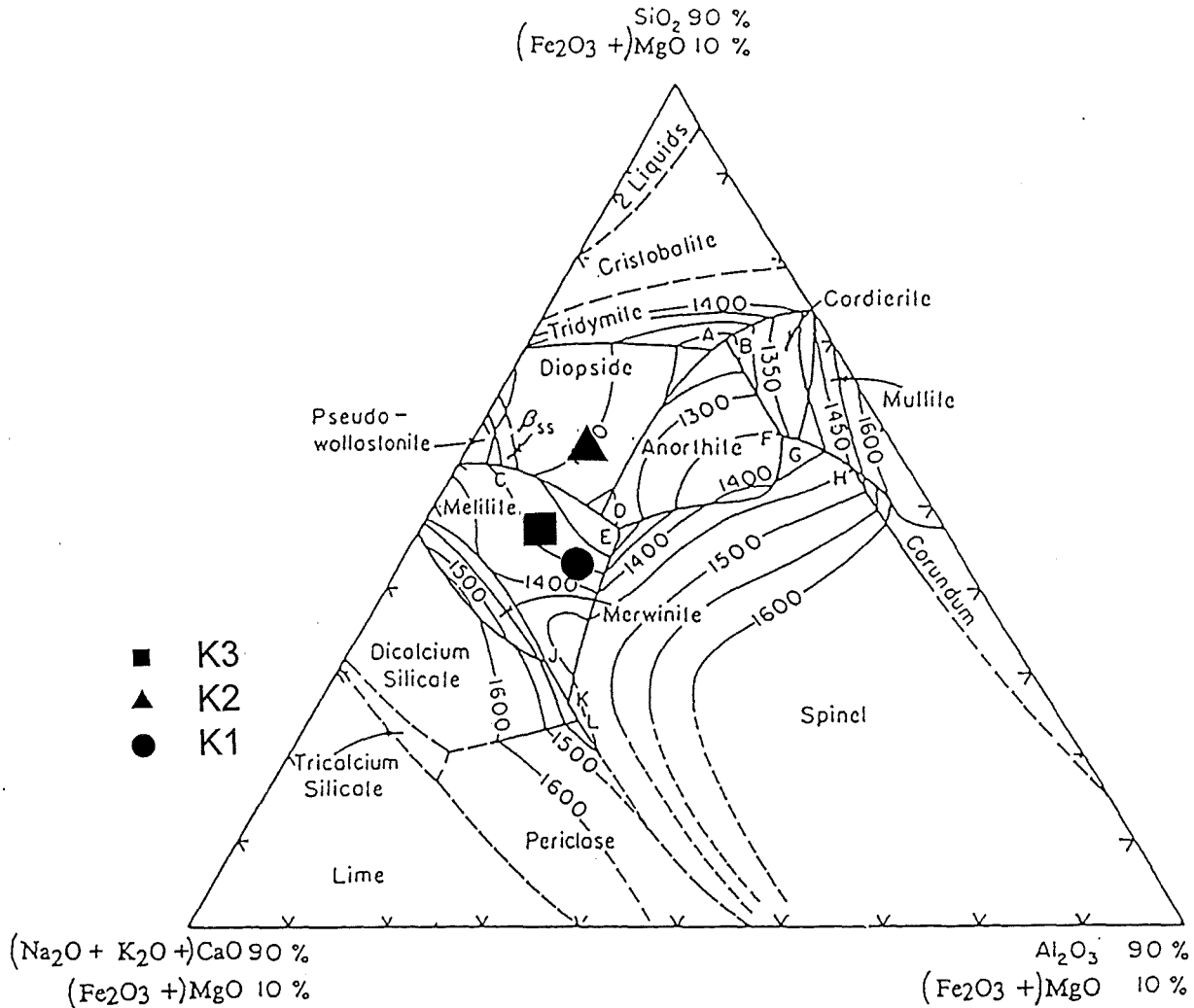


Abb.8: Phasendiagramm bei Liquidustemperaturen in der 10% $\text{MgO}(+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ -Ebene des quaternären Systems $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$.

Die eingetragenen Punkte ordnen die Granulate aus dem Siemens Schwel-Brenn-Verfahren in das System $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ein. Die im System auftretenden Kristallphasen stimmen mit den kristallinen Hauptphasen in den Granulaten weitgehend überein.

Untersuchungen mit Hilfe von POL-Mikroskop und Mikrosonde zeigen sowohl eine inhomogene Verteilung kristalliner Phasen in der Glasmatrix als auch unterschiedliche Elementverteilungsmuster innerhalb einer kristallinen Spezies. In einigen Präparaten ist in der glasigen Matrix keine Kristallisation in auflösbarer Größe zu erkennen. Der Grad der Entglasung ist mit zunehmender Größe der

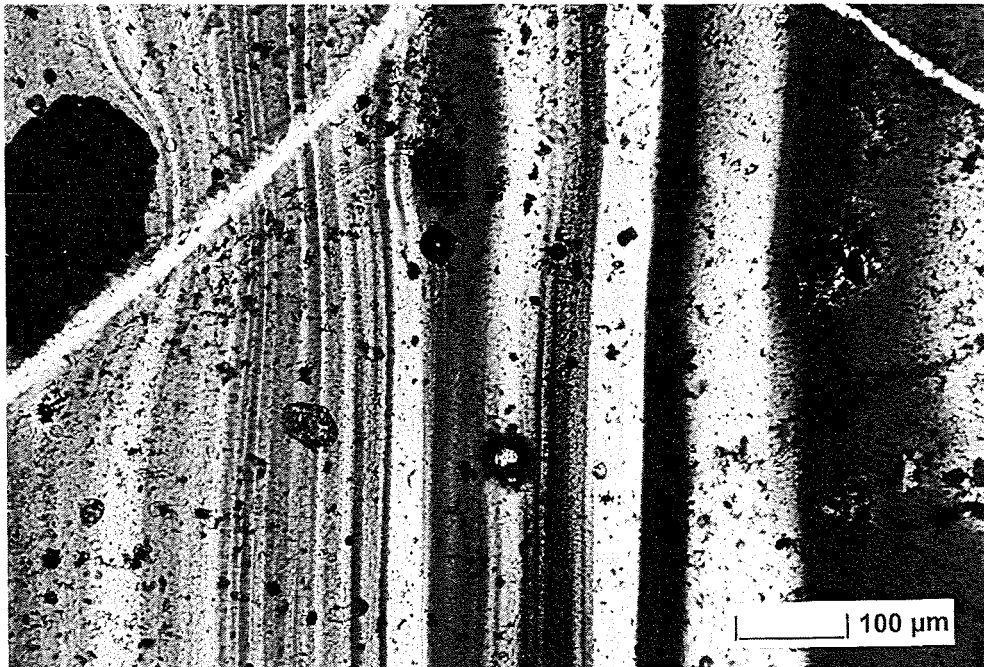
Granulatpartikel schwächer ausgeprägt. Kleinere Aggregate sind oft vollständig kristallisiert. Im Lichtmikroskop sind Einschlüsse von Gasblasen erkennbar, die im Rasterelektronenmikroskop an ihrer Oberfläche ebenfalls eine starke Anreicherung an kristallinen Phasen aufweisen.

Der durchschnittliche kristalline Anteil im Granulat liegt bei ca. 1-5 Vol-%.

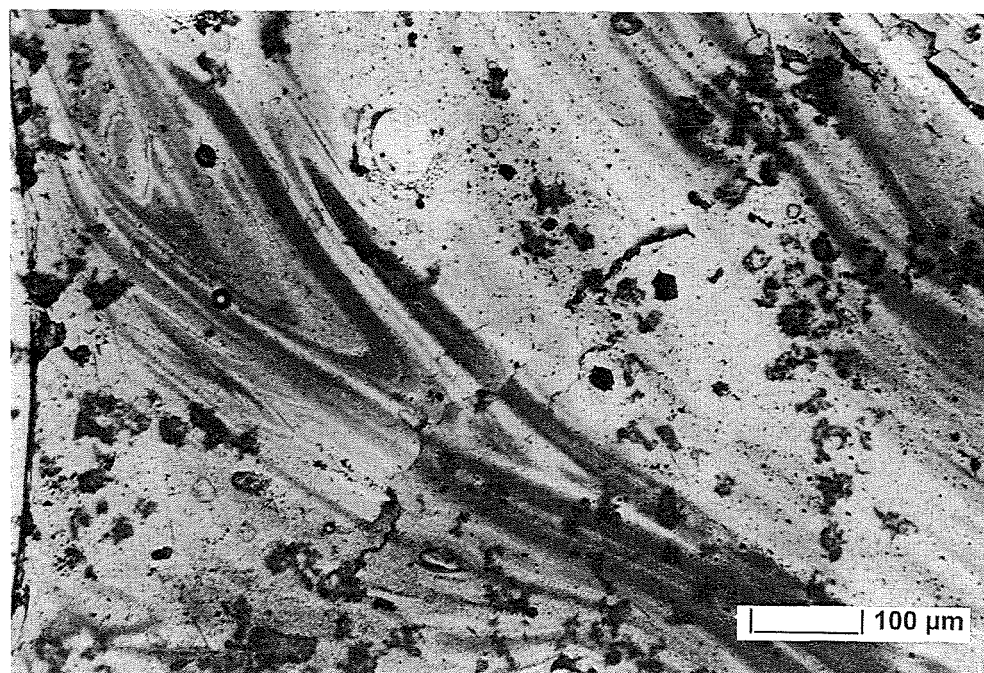
4.1 Glasmatrix

Die Glasmatrix ist sowohl in der Elementverteilung als auch im Entglasungsgrad inhomogen. Es zeigt farblich scharf voneinander getrennte Bereiche mit ausgeprägter Fließtextur, die auf die Anwesenheit von Fe in verschiedenen Oxidationsstufen schließen lassen (Abb.9a-c). Lichtmikroskopisch können farblose, gelbe, grüne und braunrote Bereiche unterschieden werden.

a.)



b.)



c.)

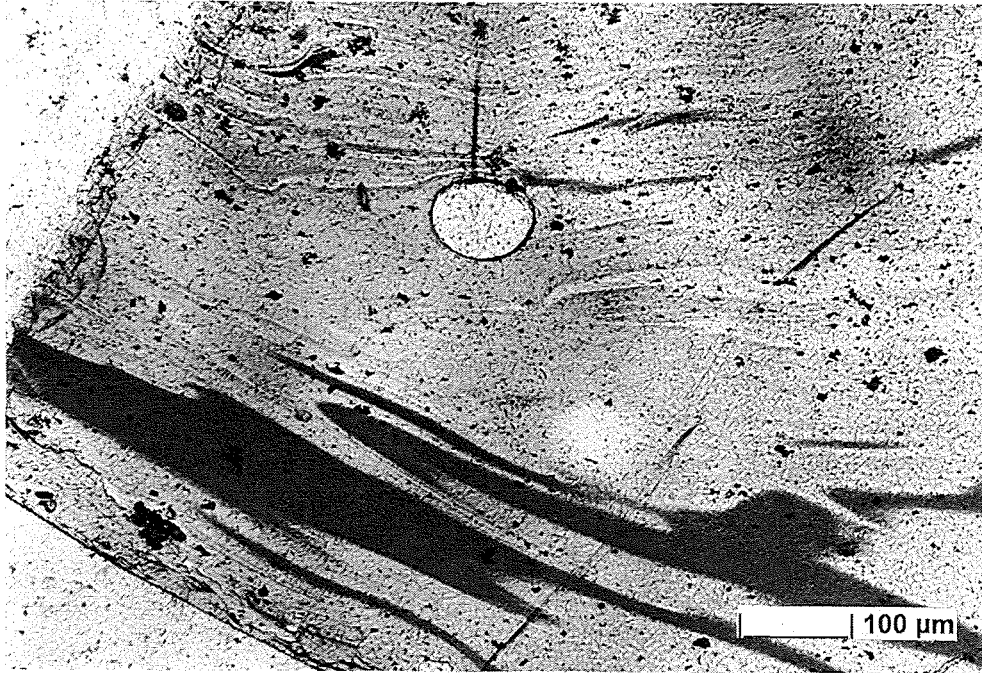


Abb.9a-c: Fließtextur und verschiedene Oxidationsstufen von Fe im Granulat im POL-Mikroskop.

Abb.10 zeigt unterschiedliche Ergebnisse der EDX- und Mikrosondenanalyse der Glasmatrix einer Charge. Fünf verschiedene Meßpunkte (Glas 1-5) zeigen die chemische Variabilität der Glasmatrix am Beispiel von Granulat K1 (in Gew-%).

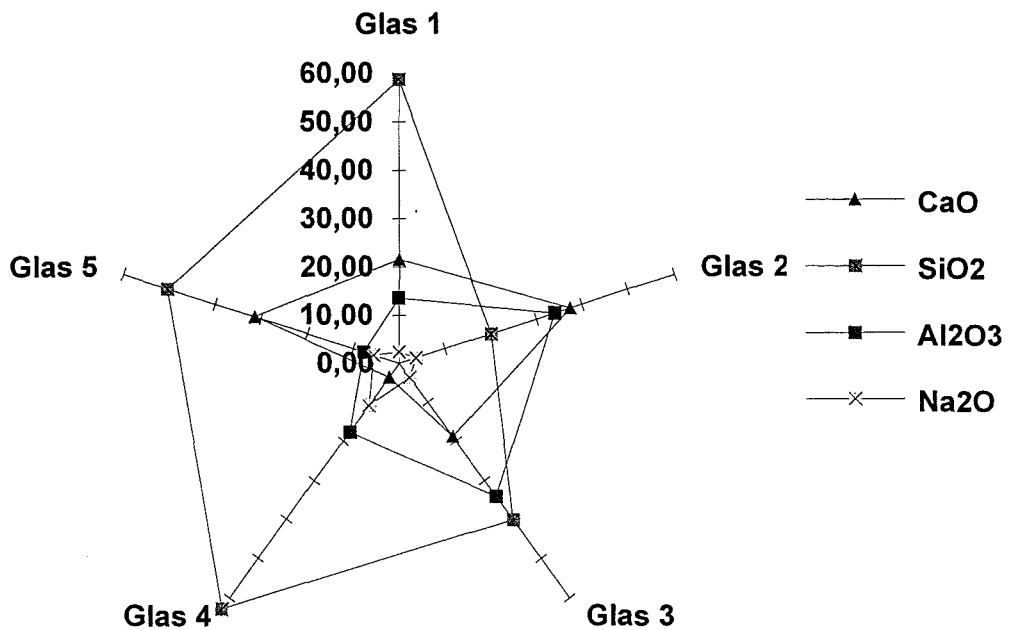


Abb. 10: Chemismus der glasigen Granulatmatrix mit Hilfe von EDX und Mikrosonde bestimmt. Angaben in Gew-%.

In der glasigen Granulatmatrix treten Bereiche auf, die einer Kalifeldspat- (Glas 3: Anorthit; Glas 4: Albit) oder Melilithzusammensetzung (Glas 2) entsprechen. Feldspäte können nicht beobachtet werden.

Abb.11 zeigt eine IR-Aufnahme des Granulats K1.

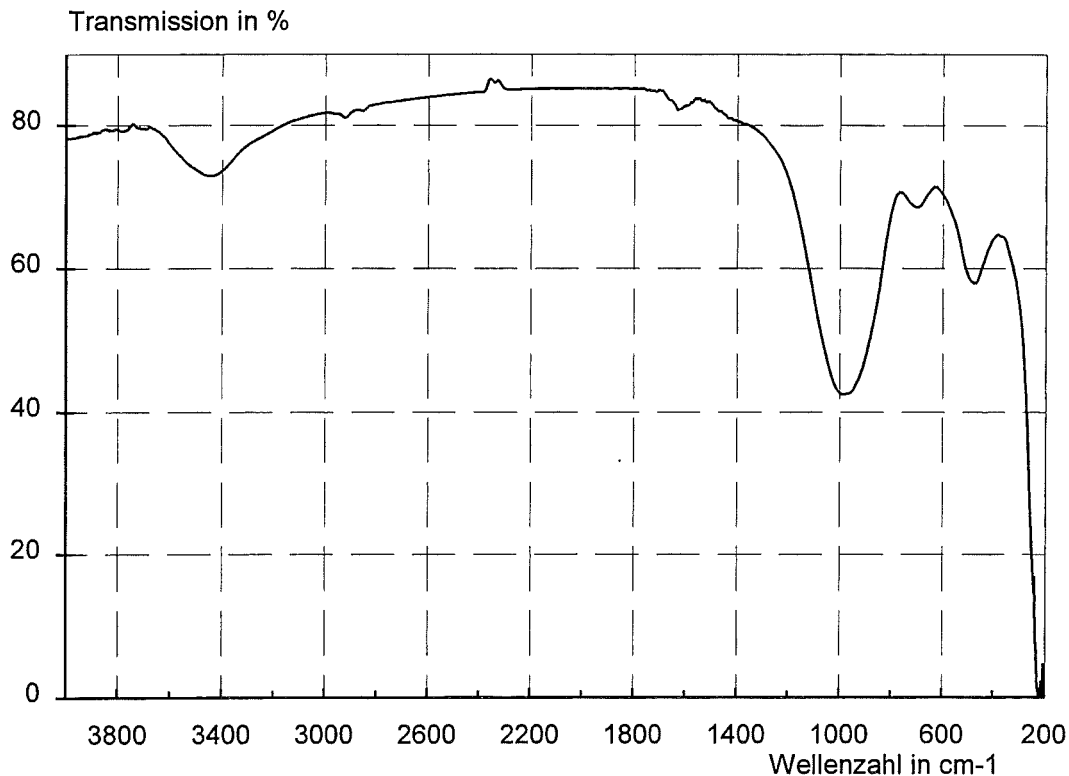


Abb.11: FT-IR-Aufnahme von Granulat K1.

Die IR-Aufnahme des Granulats K1 zeigt drei spezifische Schwingungsbanden. Die zwei stärksten Banden bei 956 cm^{-1} und 527 cm^{-1} können den Valenzschwingungen der Si-O-Baugruppen der Glasmatrix und der silikatischen Minerale zugeordnet werden. Bei 650 cm^{-1} wird eine Winkeldeformationsschwingung der Al-O-Baugruppe angenommen. Die Signale bei ca. 3400 cm^{-1} und ca. 2300 cm^{-1} sind der Raumfeuchte und dem Luft-CO₂ zuzuschreiben und wohl durch die Präparation des KBr-Presslings eingebracht. Das glasige Produkt enthält ebenfalls OH⁻-Gruppen, die bei 1600 cm^{-1} beobachtet werden. Eine detailliertere Interpretation ist nicht möglich, da es sich beim Granulat um ein inhomogenes Phasengemisch in silikatischer Glasmatrix handelt. Allerdings kann man dem Spektrum entnehmen, daß im wesentlichen ein amorpher Stoff vorliegt.

4.2 Melilith ((Ca,Na)₂(Mg,Al,Fe)Si₂O₇)

Melilith, ein Sorosilikat der Mischkristallreihe Gehlenit (Ca₂Al(AlSiO₇)) und Äkermanit (Ca₂MgSi₂O₇) ist die kristalline Hauptphase in den untersuchten Granulaten, kann aber röntgenographisch nur in K1 identifiziert werden. Die Zusammensetzung der Melilithen ist in der inhomogenen Glasmatrix variabel. EDX-Spektren liefern hinsichtlich Al-, Fe- und Mg-Einbau unterschiedliche Elementzusammensetzungen.

Eine Gitterparameterverfeinerung und lineare Interpolation zwischen den Gitterkonstanten der Endglieder Gehlenit (tetragonal: $a_0=7.6858 \text{ \AA}$; $c_0=5.0683 \text{ \AA}$; $V=299.39 \text{ \AA}^3$) und Äkermanit (tetragonal: $a_0=7.8332 \text{ \AA}$; $c_0=5.0069 \text{ \AA}$; $V=307.22 \text{ \AA}^3$) würde unter der Annahme der Gültigkeit der VEGARD'schen Regel bei Melilithen (GIBBS et al., 1971) die Zusammensetzung der Melilith ca. bei $0.67 \text{ Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + 0.33 \text{ Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ($a_0=7.797 \pm 0.004 \text{ \AA}$; $c_0=5.01 \pm 0.01 \text{ \AA}$) festlegen (Abb.12).

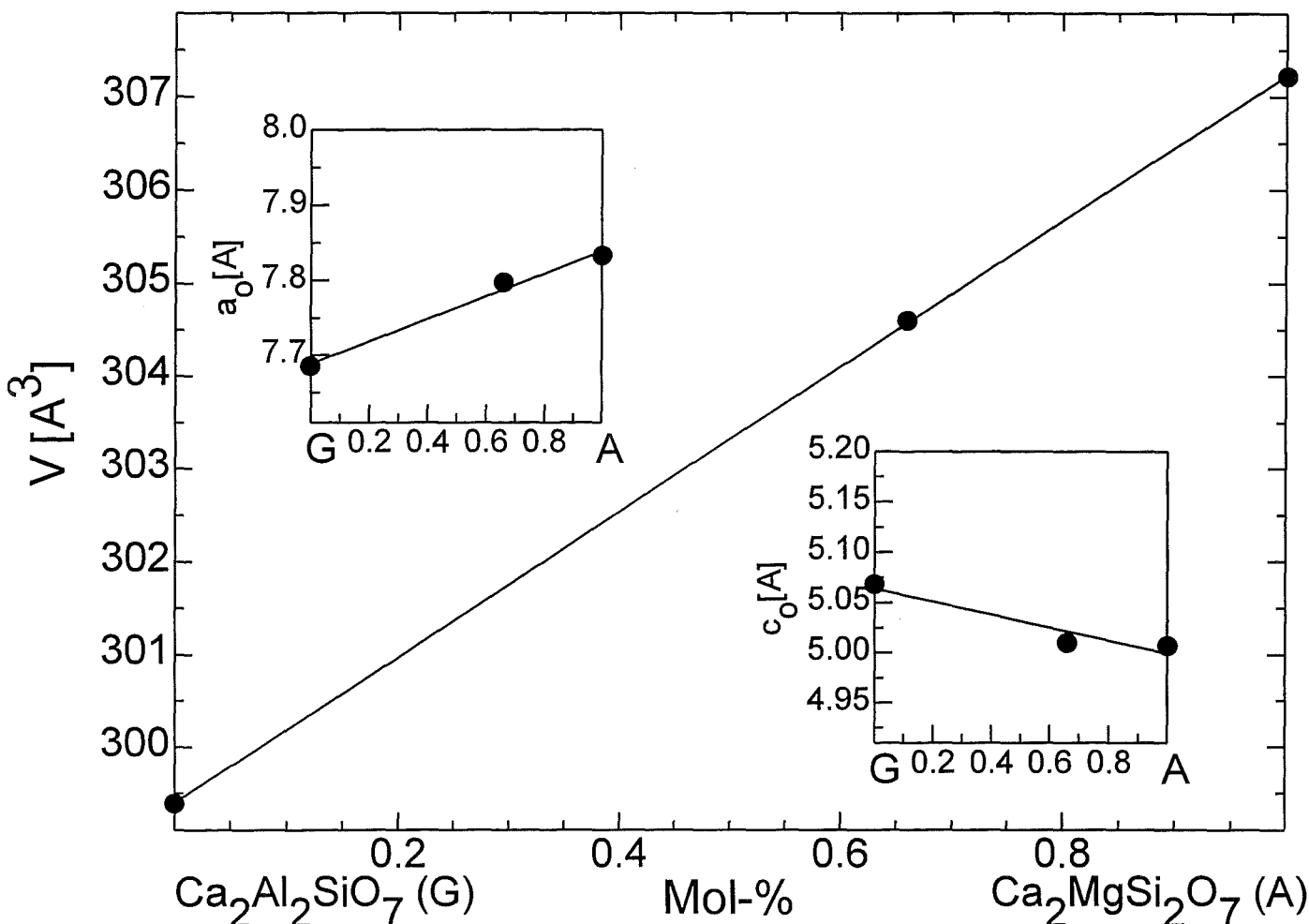


Abb.12: Gitterparameter a_0 , c_0 und Volumen V von Melilith mit den Endgliedern Gehlenit G (JCPDS 35-755) und Äkermanit A (JCPDS 35-592).

Melilith baut geringe Mengen an Phosphat sowie Fe_2O_3 (1-4 Gew-%) und TiO_2 (1-2 Gew-%) in die Struktur ein, reichert aber Schwermetalle, wie Cr, Cu und Zn nicht an, obwohl Schwermetallendglieder in der Literatur bekannt sind (GIBBS, 1971).

Weitere Pulverpräparate erlauben bei einer Systemunterbestimmung mit 2-3 Reflexen keine Verfeinerung der Gitterparameter. Die EDX-Analyse dieser Melilith läßt aufgrund erhöhter Al und Fe-Gehalte auf einen höheren Gehlenit bzw. Eisengehlenitgehalt schließen. Aufgrund der enormen Inhomogenität kann Melilith nicht in allen Präparaten beobachtet werden. Röntgenographisch äußert sich das Glas als erhöhter Untergrundberg bei $25-35^\circ 2\theta$ (Abb.13).

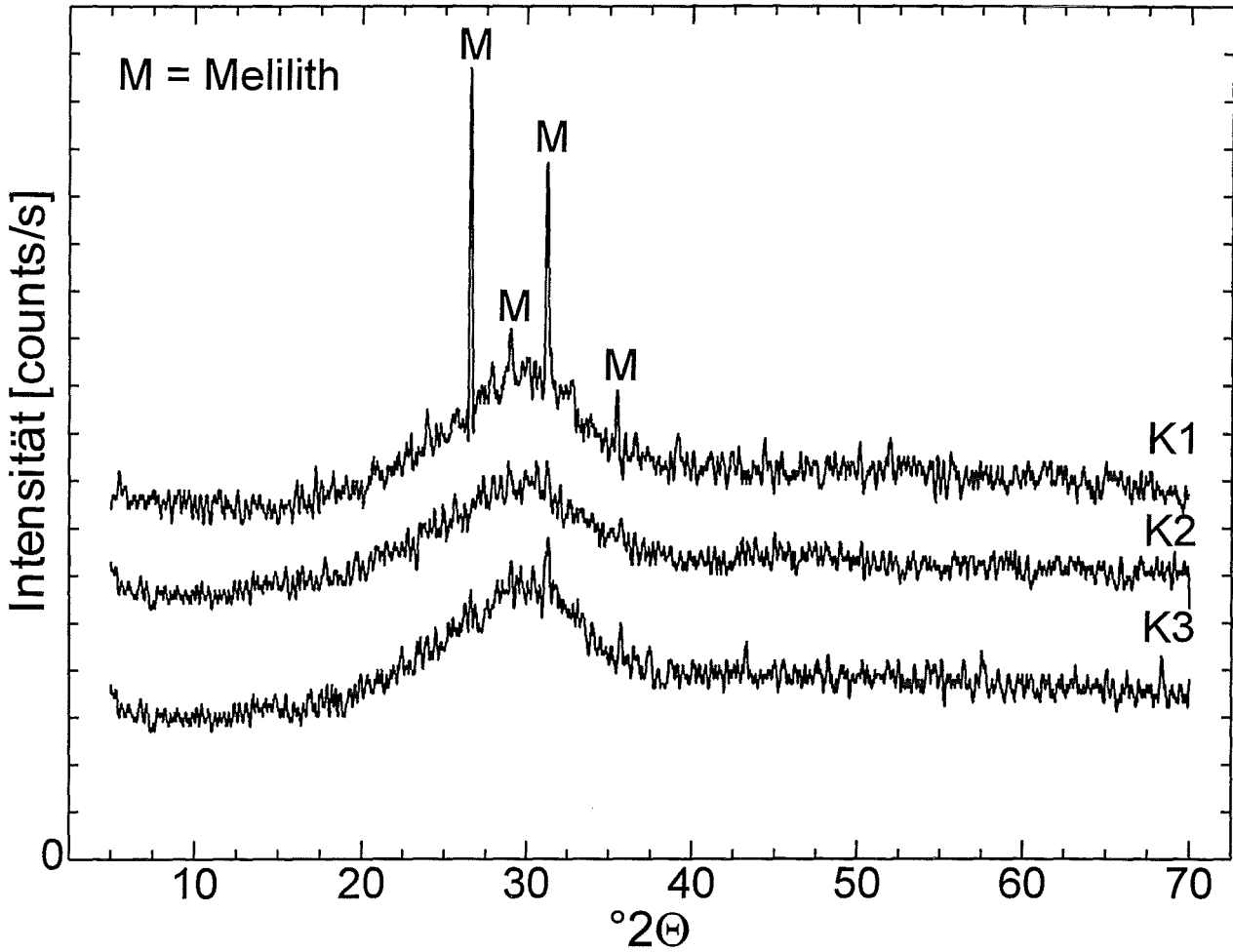


Abb.13: XRD-Aufnahmen von Granulat K1, K2 und K3.

Abb.14a zeigt langprismatische Melilithkristalle und Kopfbilder größerer Agglomerationen in Fe-reicher Matrix (b).

a.)

b.)

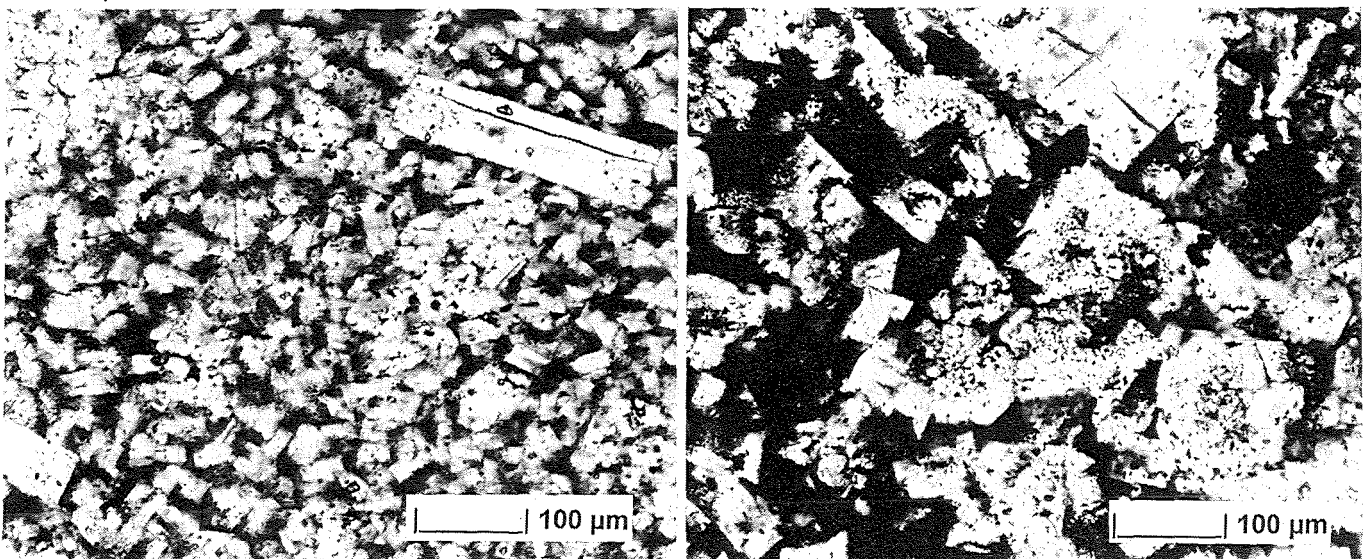


Abb.14a+b: Melilith im POL-Mikroskop (Hellfeld).

4.3 Spinell

Ein hoher Anteil der Schwermetalle wird im Spinell vom Typ AB_2O_4 fixiert. Der Spinellanteil liegt unter 1 Vol-%. Spinelle können optisch im POL-Mikroskop als isotrope Oktaeder und mit EDX nachgewiesen werden. EDX-Analysen zeigen, daß der Chemismus der Spinelle außerordentlich stark im Gehalt der einzelnen Komponenten Cr, Fe, Al und Zn variiert (Abb.16).

Am häufigsten vertreten sind Mg-Al-Spinelle (Abb.15a+b). Die im Durchlicht farblos bis gelblich, bei gekreuzten Polarisatoren isotrope Spinelle sind selten größer als $5\mu\text{m}$ und bilden den Hauptanteil der Mikrolithe (Abb.17).

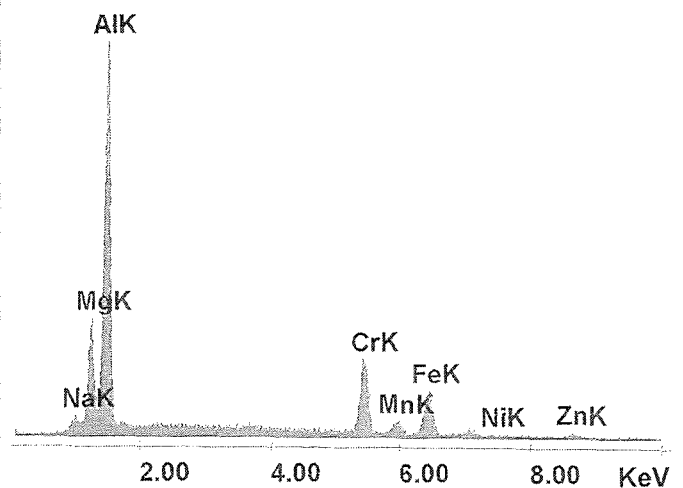
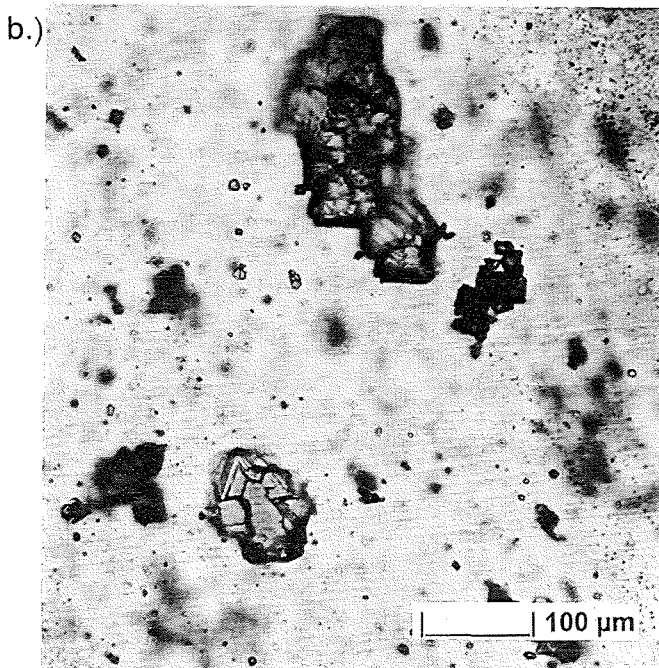
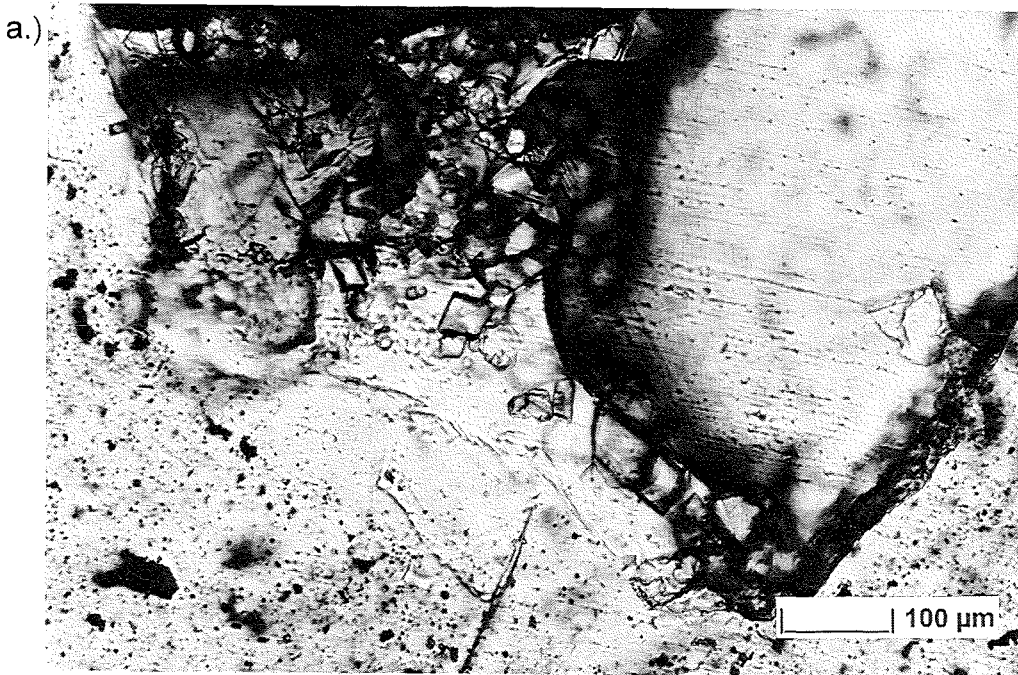


Abb. 15a+b: Unterschiedlich gefärbte Spinelle im POL-MIK (Hellfeld).

Abb. 16: EDX-Spektrum eines Spinells.

Untergeordnet treten Chromit (FeCr_2O_4) und ein Cr-Fe-Al-Spinell auf. Magnetit (FeFe_2O_4) konnte im REM mit EDX nicht nachgewiesen werden, konnte aber mit dem Magneten in sehr geringen Mengen festgestellt werden.

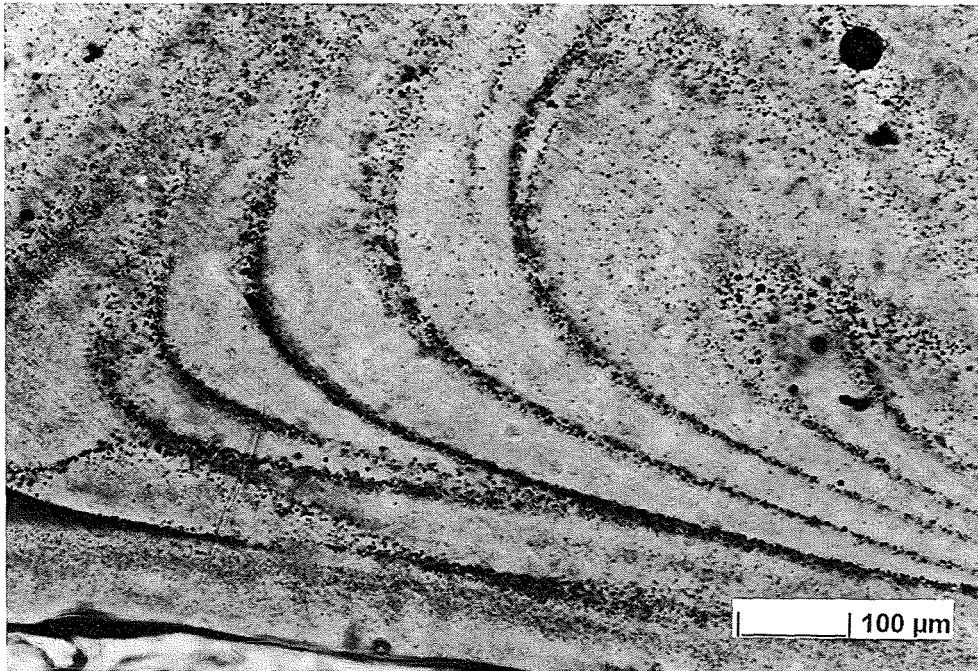


Abb. 17: Mikrolithe im Fließgefüge.

4.4 Korund

Im POL-MIK beobachtete transparente, farblose Körner relativ hoher Lichtbrechung und einer Doppelbrechung, die bis ins rot und blau der 1. Ordnung hineinreicht, erweisen sich als Korund (Al_2O_3). Die Körner erreichen eine Größe bis zu einigen mm und sind einachsig negativ oder besitzen einen durch Abschrecken der Granulate streßbedingten optischen 2V-Winkel von 1-3°. Im Dünnschliffpräparat ist Korund relativ häufig zu beobachten (Abb. 18).

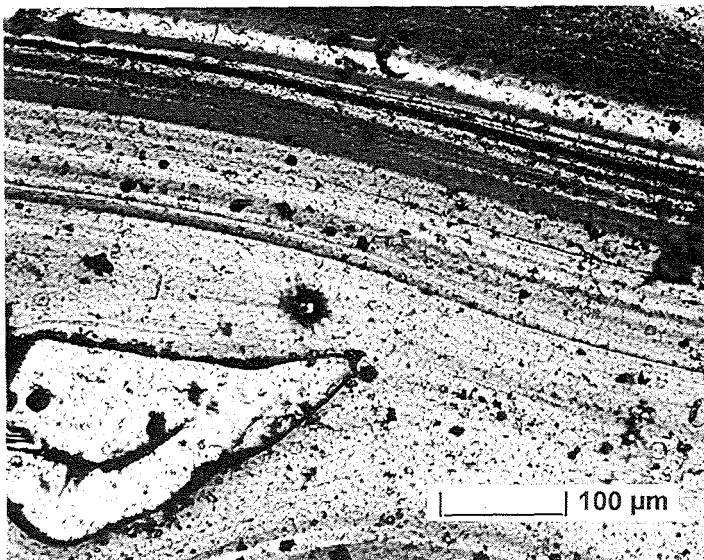


Abb. 18: Korundkorn in Glasmatrix mit Fließgefüge.

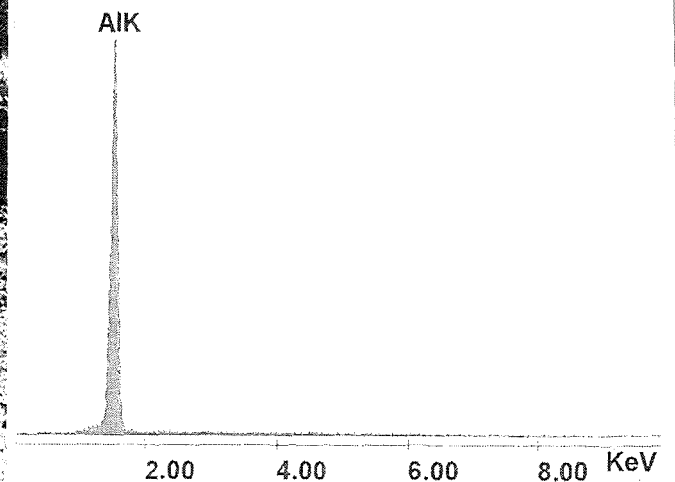


Abb. 19: EDX-Analyse des Kornes aus Abb. 18.

Bei geschlossenem Detektorfenster wird in der EDX-Analyse (Abb.19) zwar kein Sauerstoff detektiert, metallisches Al kann aber aufgrund der Transparenz und der Anisotropie der Körner im 30 µm dicken Dünnschliffpräparat ausgeschlossen werden.

4.5 Akzessorien

a) *Baddeleyit*

In wenigen Fällen konnte Baddeleyit (ZrO_2) als Zirkonträger identifiziert werden. Baddeleyit kann in dendritischen oder unregelmäßigen Aggregaten beobachtet werden (Abb.20a-c).

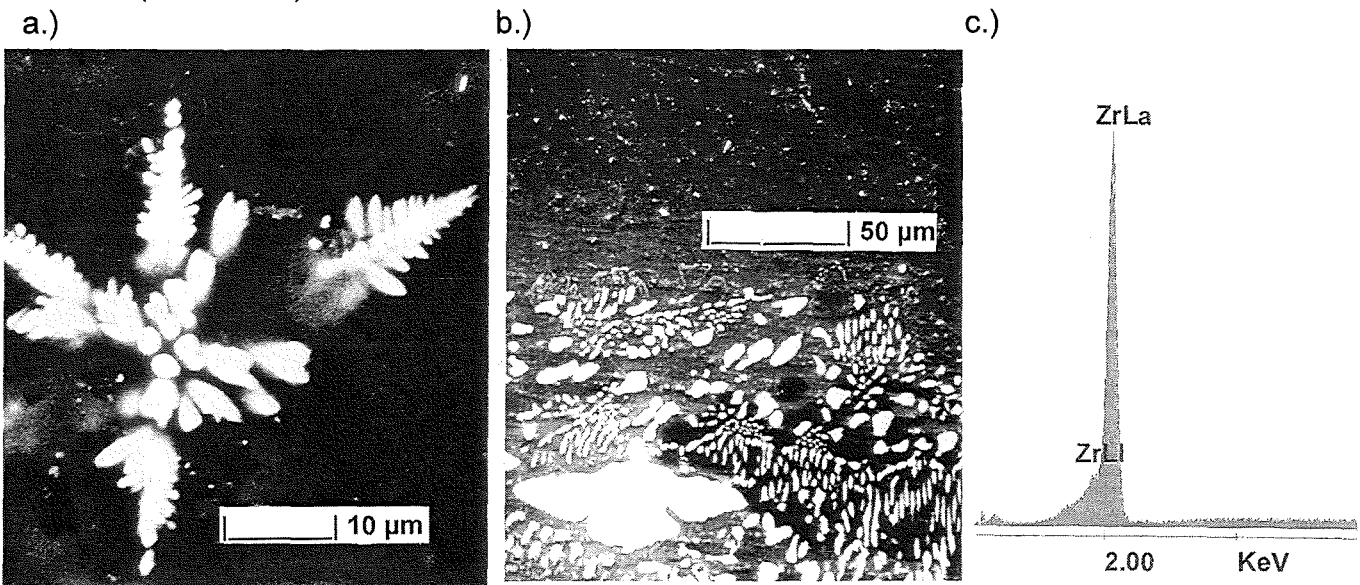


Abb.20a-c: REM-Fotos von a.) dendritisch und b.) unregelmäßig gewachsenem ZrO_2 ; c.) EDX-Analyse (bei geschlossenem EDX-Detektorfenster kann Sauerstoff nicht beobachtet werden).

b) *Metallisches Si*

Die thermische Behandlung des Abfalls bei 1300°C erfolgt unter freier Sauerstoffverfügbarkeit. Daher ist die Beobachtung von metallischem Si äußerst verblüffend. EDX-Analysen bestätigen metallisches Si und schließen den Eintrag von SiC bei der Probenpräparation durch Schleif- und Poliermittel aus. EDX-Analysen (bei offenem Detektorfenster) und die Auflichtmikroskopie (metallischer Glanz und hohes Reflexionsvermögen) bestätigen allerdings, daß metallisches Si vorliegt. Der geringe C-Gehalt (1 Gew-%) im EDX-Spektrum ist durch das Besputtern der REM-Proben bedingt. Oberhalb 900°C reagiert metallisches Si mit SiO_2 -haltigem Material unter Bildung von SiO -Gas. Im Granulat wird metallisches Si in der Regel an Wandungen von Blasen Hohlräumen beobachtet, die eine Folge der $SiO_{(g)}$ -Bildung sein können.

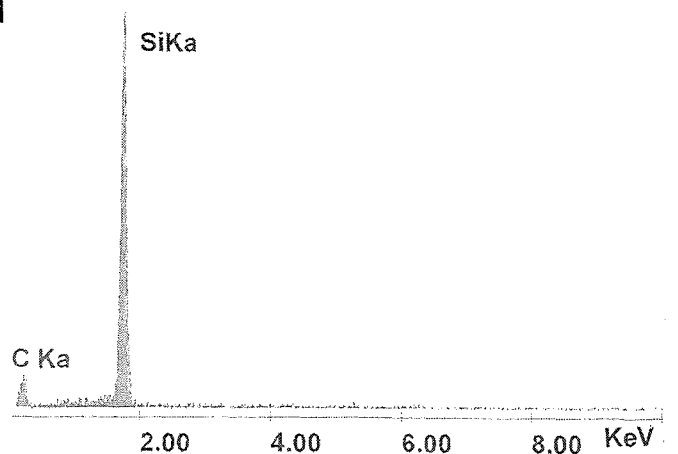


Abb.21 EDX-Spektrum von metallischem Si.

5 Phasenbestand und Gefüge der Granulatoberfläche

Die Granulatoberfläche ist unbelegt und frei von anhaftenden, leicht löslichen Alkalisalzen oder Erdalkalisulfaten, weist aber ausgeprägten muscheligen Bruch auf, der für Gläser charakteristisch ist. Häufig können Blasen Hohlräume beobachtet werden, die mehrere mineralische Phasen auf der Hohlraumoberfläche aufweisen.

a) Cu-Sulfid

Cu ist in den Hohlräumen, der im technischen Prozeß eingefrorenen Gasblasen als Sulfid in Tröpfchenform angereichert (Abb.22a-c). Die Stöchiometrie kann mit EDX nicht ermittelt werden, da die Cu-Sulfidtröpfchen in der Senke in Schattenstellung zum Detektor stehen und die Ausbeute der emittierten Quanten sehr gering ist. Das erhaltene Spektrum und die Analyse legt aber Chalkosin Cu_2S nahe. Abb.23 zeigt das EDX-Spektrum der Cu_xS_y -Phase.

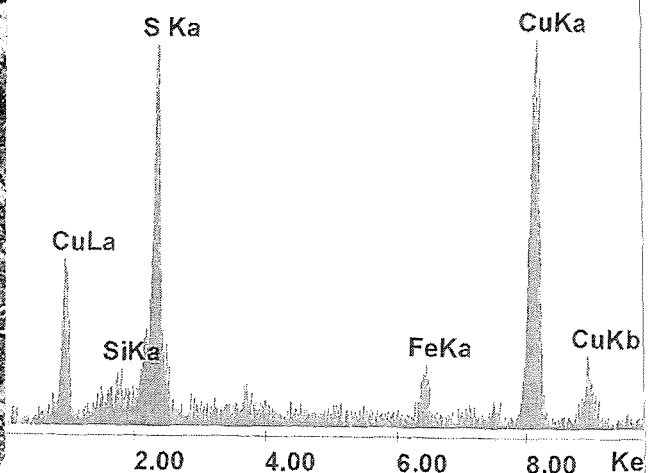
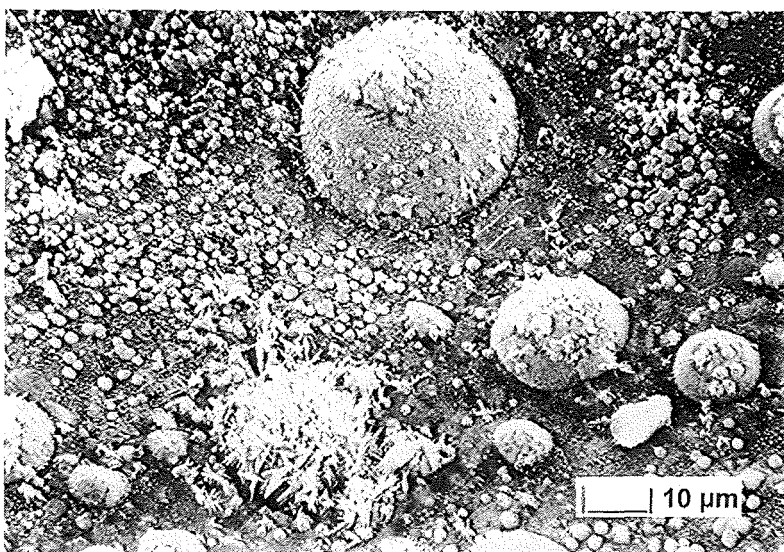
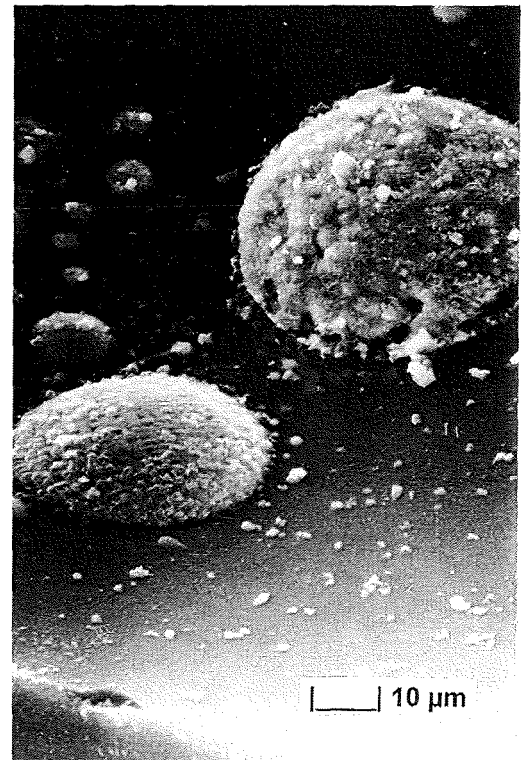
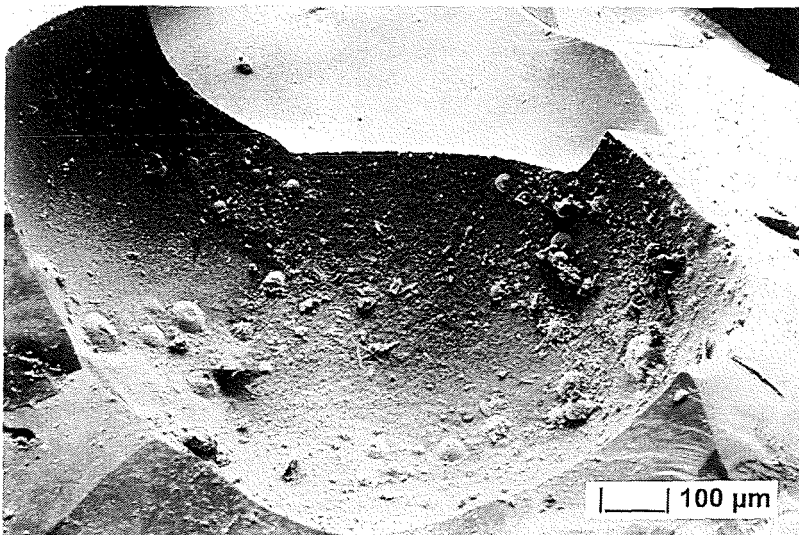


Abb.22a-c: Cu_xS_y als runde Aggregate in eingefrorenen Gasblasen aus dem technischen Prozeß.

Abb.23: EDX-Spektrum der Cu_xS_y -Tröpfchen.

b) Cu-(Cr-Fe-Ca)Phase

Die Abb.24a+b zeigen eine nicht näher identifizierte fasrige Mineralphase auf der Oberfläche der Gashohlräume, die eine Anreicherung an Cu, Cr, Fe und S ausweist. Der Si-Anteil der Verbindung ist sehr gering.

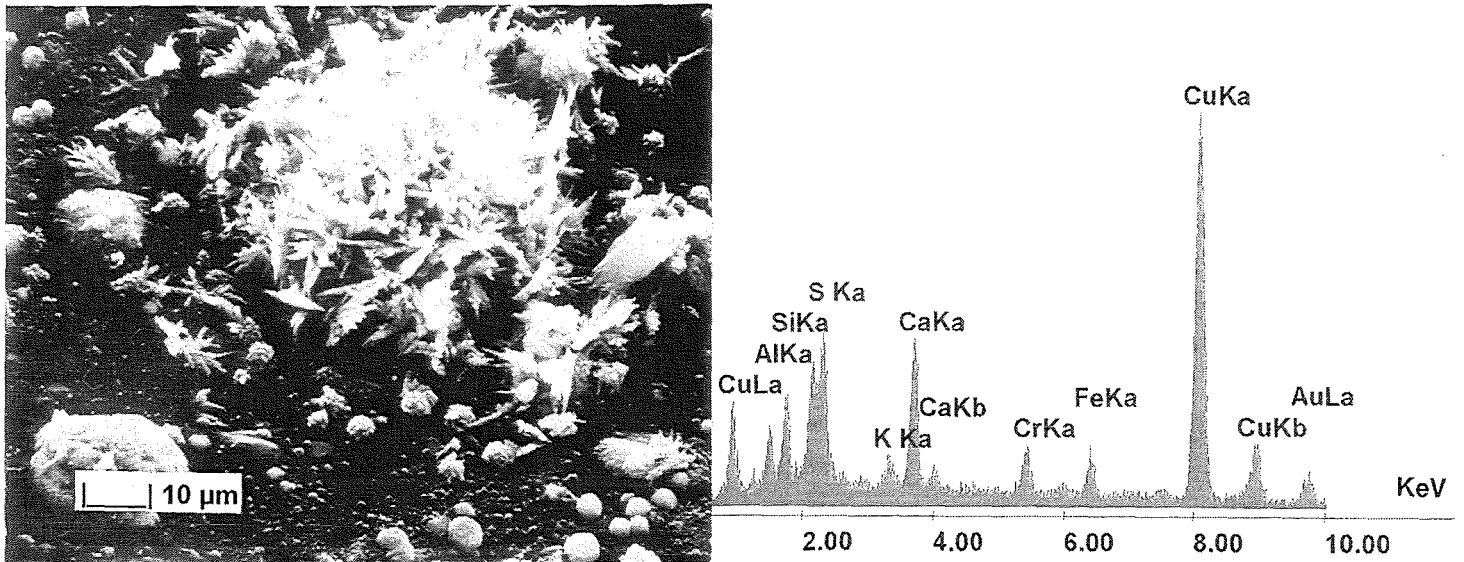


Abb.24a+b: REM-Aufnahme einer unbestimmten Cu-(Cr-Fe-Ca)-Phase und EDX-Spektrum.

c) Cr-(Ca-Fe)Silikat

Langprismatische, alkaliarme Silikate mit stark variablem Cr/Ca-Verhältnis werden bevorzugt an der Oberfläche der Granulat beobachtet (Abb.25a+b). Diese Phase bildet eine Senke für Cr. Die Häufigkeit dieser Phase ist allerdings sehr gering.

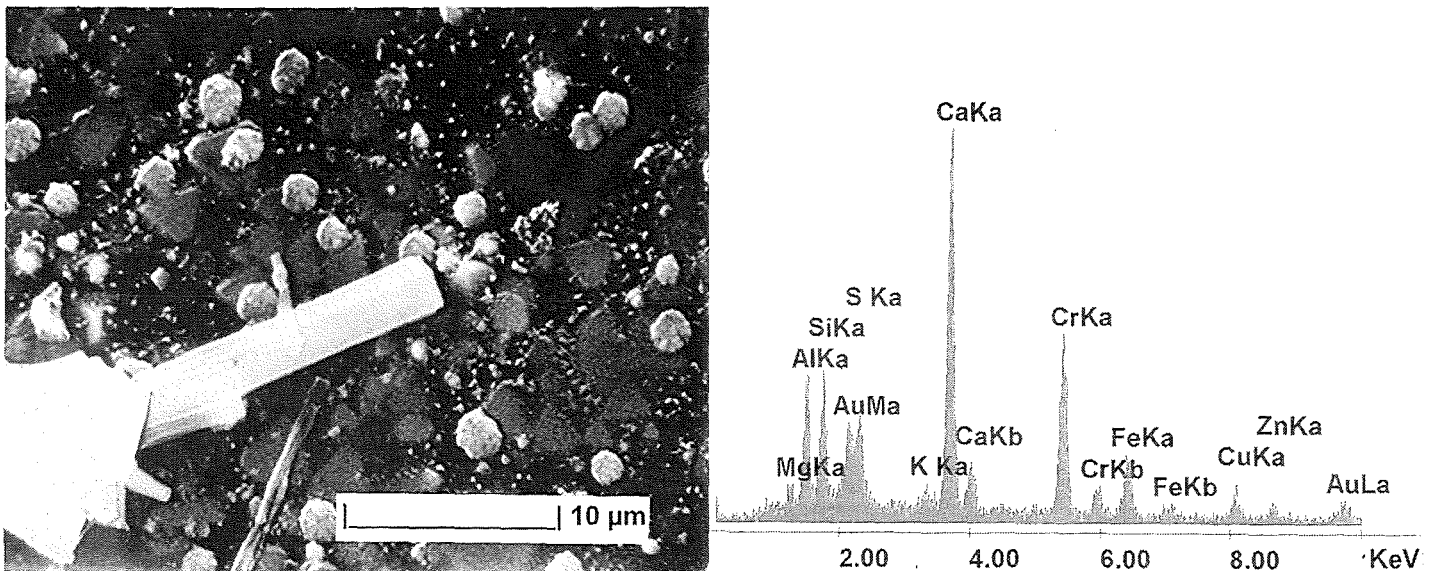


Abb.25a+b: REM-Aufnahme einer nicht näher bestimmten stengeligen, silikatischen Phase neben tröpfchenförmigem Cu_xS_y mit dazugehörigem EDX-Spektrum. Dunkle Aggregate in der Glasmatrix: Spinelle.

6 Schlußfolgerungen

Der Ofenaustrag der Pilotanlage des Schmel-Brenn-Verfahrens der Fa. Siemens in Ulm-Wiblingen wurde über drei Jahre beprobt. Drei unterschiedliche Granulatchargen K1 (Mischcharge 3.11.-17.12.93), K2 (Tagescharge 24.08.95) und K3 (Tagescharge 01.02.96) wurden einer mineralogischen Charakterisierung zugeführt.

Das SB-Verfahren erzeugt ein glasiges Granulat mit breitem Korngrößenspektrum. Das Hauptgewicht liegt bei einer Fraktion von 1-2 mm.

Der Pauschalchemismus der Granulate aus der thermischen Abfallverwertung wird in der Literatur oft mit natürlichen Gesteinen insbesondere Basalten verglichen. Für den Chemismus kann dies eingeschränkt zutreffen, nicht aber für die petrologische Grundlage, wie Phasengleichgewichte, -transformationen und Kristallisationspfade, die für das physikalisch-chemische Verhalten von entscheidender Bedeutung sind. Die Granulate sind bezüglich der SiO_2 -Gehalte ärmer, ihr CaO-Gehalt liegt aber wesentlich höher. Insbesondere unterscheiden sich ihre Mg-Gehalte. Gesteine mit derart hohen Ca-Gehalten wie sie in den Granulaten vorkommen, sind in der Natur nicht bekannt. Im Hinblick auf das toxische Inventar entsprechen sich die Gehalte von Basalt und den untersuchten Granulaten. In der Summe liegt der Schwermetallgehalt, mit einer Ausnahme im Zn-Gehalt in K3, bei ca. 1 Gew-%. Gegenüber Kulturböden sind die Gehalte an Ni, Zn, Cr und Cu dennoch um den Faktor 10 angereichert.

Trotz unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung unterscheiden sich die Granulate nicht in ihrem Phasenbestand und Gefüge. Im Makromaßstab sind die glasigen Produkte homogen, weisen allerdings im Mikrobereich starke Inhomogenitäten mit ausgeprägtem Fließgefüge und Bereichen unterschiedlicher Elementverteilung auf. Sie weisen darauf hin, daß ein Gleichgewichtszustand in der schmelzflüssigen Phase nicht erreicht wird, was auf kurze Verweilzeiten in der Hochtemperatur-Brennkammer zurückgeführt werden kann.

Die Granulate bestehen zu 95-99 Vol-% aus einer Glasmatrix (Anteil an Glasbildnern $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$: ca. 50-55 Gew-%) und enthalten ca. 1-5 Vol-% kristallines Material. Die kristallinen Hauptbestandteile sind Melilithe. Untergeordnet treten Spinelle auf. Spinelle sind der kristalline Hauptträger der Schwermetalle in den Granulaten. Unaufgeschmolzene Prozeßdurchläufer wie Korund, Baddeleyit und metallisches Si (aus Elektronikschrott) sind ein weiteres Indiz dafür, daß nur kurze Verweilzeiten im Hochtemperaturprozeß vorlagen.

Die Granulate zeigen unbelegte, glatte Oberflächen mit muscheligen Bruch und einem hohen Anteil im technischen Prozeß eingefrorener Blasen Hohlräume. Die Oberfläche der Gasblasen weist tröpfchenförmiges Cu_xS_y und akzessorisch fasrige Cu-(Cr-Fe-Ca)-Phasen sowie nadelige alkaliarme Cr- und Fe-führende Calciumsilikate.

C. Thermisches Verhalten von SB-Granulat

1 Einleitung

Ein Teilziel der Abfallbehandlung in der Siemens Schwel-Brenn-Anlage ist die Gewinnung von verwertbaren Granulaten. Für mögliche Verwertungspfade sind Phasenbestand und Gefüge der Granulate von entscheidender Bedeutung, denn sie beeinflussen sowohl das Verhalten des Reststoffs beim Angriff wäßriger Lösungen, als auch ihre mechanische Stabilität.

Verfahrensbegleitend bietet sich grundsätzlich das Herstellen von zwei unterschiedlichen Produkten, einem Glas oder einer Glaskeramik an. Eine produktorientierte Prozeßoptimierung mit gleichbleibender Qualität der Granulate setzt ein tieferes Verständnis des thermischen Verhaltens voraus.

Eine mineralogische oder stoffliche Beurteilung der Granulate ist nur durch experimentelle Aufklärung des petrologischen Hintergrunds ihrer Bildung möglich, da für chemisch komplexe Systeme die Schmelztemperatur z.Z. noch nicht hinreichend genau berechnet werden kann. Experimentell muß zunächst die Temperatur der speziellen stabilen Flüssigkeit ermittelt werden. Die systematische Analyse der Phasentransformationen der Systeme wird anschließend temperatur- und zeitabhängig durchgeführt (TTT-Analyse).

Die sich im Verlauf der Phasentransformation einstellende Verteilung der Schadstoffelemente (Cr, Cu, Zn, Fe) auf die Schmelze und Kristallarten ist eine wichtige Information, denn sie gestattet eine Bewertung, wenn die hydrolytische Beständigkeit des Glases und der Kristallarten bekannt sind.

Die Kenntnis der Viskositätsverhältnisse ist von entscheidender Bedeutung und es ist zu beachten, daß sie stark von der herrschenden Sauerstoffugazität $f(\text{O}_2)$ abhängen. Der Ist-Zustand des Granulats wird über seinen Gefüge und Phasenbestand erfaßt. Die Kristalloptik liefert auch Hinweise auf die Redoxzustände, deren Kenntnis eventuell sehr bedeutsam für die Aufklärung der Bildungsbedingungen ist.

Für die Bewertung einer weiteren Verwendung als Granulat hinaus, ist festzustellen, ob z.B. überhaupt größere Glaskörper aus der Schmelze abgießbar sind. Die Granulatbildung selbst ist an kleine Schmelzvolumina gebunden, die sich in der Regel durch rasches Abkühlen in ein Glas überführen lassen.

Die Untersuchungen der Viskosität als Funktion der Temperatur, der Kinetik des Kristallisationsverhaltens und der Schadstoffverteilung auf die auftretenden Kristallite und die Restschmelze in Abhängigkeit der O_2 -Fugazität wurden am Granulat K1 durchgeführt.

2 Experimentelles

2.1 Kristallisationsverhalten

Für die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens wurde das inhomogene technische Granulat K1 bei 1500°C für 2 h geschmolzen und auf einer Stahlplatte abgeschreckt.

Das Kristallisationsverhalten wurde an 60 mg des homogenen, pulverisierten Glases mit Hilfe der DTA bei einer Heizrate von 10°C/min im Pt-Tiegel unter N₂-Atmosphäre untersucht. Als Referenzsubstanz diente $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

Die Identifizierung des kristallinen Inventars wurde röntgenographisch, das Gefüge optisch an Dünnschliffpräparaten ausgelagerter Proben vorgenommen. Hierfür wurden 10 g Glas im Korundtiegel zeit- und temperaturabhängig (1 h, 3 h, 5 h, 24 h bei 1000°C, 1100°C, 1300°C) ausgelagert.

Bildung und Wachstum der einzelnen kristallinen Phasen kann im POL-Heiztischmikroskop an ca. 1 mm großen, transparenten Schmelztropfen in situ verfolgt werden.

2.2 TTT-Analysen

Die TTT-Untersuchungen wurden im POL-Mikroskop-Heiztischaufsatz an Luft durchgeführt. Der Heitztisch ermöglicht dabei die in situ-Untersuchung von sehr kleinen Probenkörpern (Ausgangsglassplitter <1 mm, <1 mg) bis 1500°C.

Die Untersuchungen wurden sowohl statisch, als auch dynamisch an Luft durchgeführt.

Bei einer statischen Untersuchung wird das homogene Glas bei 1500°C geschmolzen und mit maximaler Kühlrate von 99°C/min auf die Untersuchungstemperatur abgeschreckt. Ab dem Erreichen der Untersuchungstemperatur wird die Zeit bis zur Kristallisation gemessen.

Dynamische TTT-Studien erfolgten bei geringen, konstanten Kühlraten von 0.5-1°C/min, die ein Einhalten des thermodynamischen Gleichgewichts ermöglichen sollen. Diese Methode eignet sich für den schmalen Temperaturbereich kurz unterhalb dem Ostwald-Miers-Bereich, in dem die Keimbildungsrate klein, die Wachstumsgeschwindigkeit aber hinreichend groß ist.

Mit fallender Temperatur wird der Bereich maximaler Kristallisationsgeschwindigkeit KG_{\max} durchlaufen. Kühlexperimente erlauben keinen Aufschluß über das Kristallisationsverhalten im Temperaturbereich unterhalb KG_{\max} . In diesem Bereich wurden die Untersuchungen mit steigender Temperatur vorgenommen.

Die Kalibrierung der Temperaturen im Heitztisch wurde mit Hilfe von 5-Punktmessungen mit p.a. Substanzen der Fa. Merck durchgeführt (Tab.3).

	CuO	Cu	K ₂ CrO ₄	Na ₂ CO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇
Smp. [°C]	1326	1083	968	851	trikl.→monokl. 241 Smp. 398

Tab.3: Schmelzpunkte der Kalibriersubstanzen. * Smp.: Schmelzpunkt

2.3 Schadstoffverteilung

Die Experimente zur Ermittlung der An- und Abreicherung von toxischem Inventar in kristallinen Phasen und die verbleibende Glasmatrix wurden am POL-Heiztischmikroskop unter Ar(5.0)-, Luft- (synthetisch) und O₂(4.5)-Atmosphäre mit einer Gasdurchflußrate von 6-8 L/h durchgeführt.

Abb.26 zeigt das Temperaturprogramm, bei dem das isotrope Glas ausgelagert wurde. Bei 1300°C wurde die Probe 3 h getempert und anschließend für weitere 3 h bei 1000°C (Heiz- und Kühlrate 20°C/min) gehalten. Ein relativ kleiner Reaktionsraum im Heiztisch, die hohe Gasdurchflußrate und die Versuchsdauer garantiert bei kleinen Probenkörpern (<1 mm, <1 mg) das schnelle Einstellen eines Gleichgewichts der Schmelze mit der Gasatmosphäre.

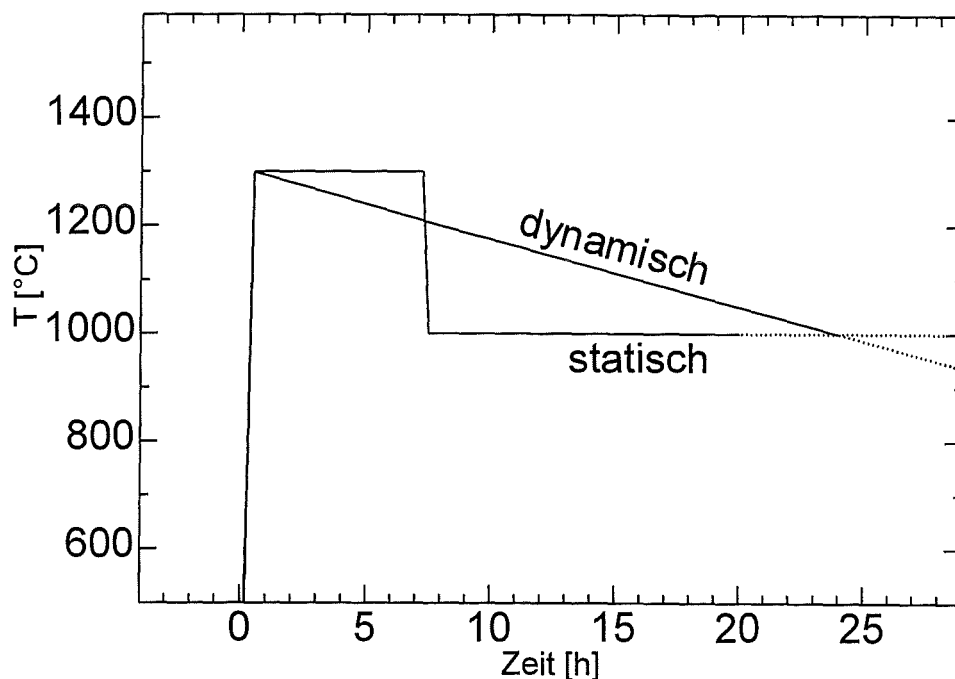


Abb.26: Temperaturprogramm für das Auslagern der Präparate im POL-Heiztischmikroskop in verschiedenen Atmosphären.

Die Präparate wurden anschließend in 40%iger HF geätzt. Der Auflösevorgang wird im Wasserbad nach 30 Sekunden abgebrochen. Diese Zeit reicht aus kristalline Bestandteile in der Glasmatrix freizulegen, ohne die Zusammensetzung der Kristalloberflächen wesentlich zu beeinflussen.

Das Lösen der Glasmatrix hinterläßt eine weißliche, gelartige Schicht an der Oberfläche des Schmelztropfens, die im Ultraschallbad abgetragen werden kann.

Die An- bzw. Abreicherung für Cr, Mn, Fe, Cu, Zn und Ti in verschiedenen Kristallphasen und Glasmatrix wurde mit Hilfe von EDX gemessen.

Das bei 1500°C geschmolzene Ausgangsglas wurde naßchemisch analysiert und diente bei EDX-Analysen als Standard. Die Kalibrierung wurde mit fünf verschiedenen Gasstandards (Obsidian) durchgeführt.

Die Bestimmung der kristallinen Volumenanteile wurde optisch am POL-Mikroskop vorgenommen. Der Volumenanteil der verbleibenden Glasmatrix wurde als Differenz zum kristallinen Anteil ermittelt.

2.4 Viskosität

Die Viskosität der Schmelze wurde mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters an Luft gemessen. Hierzu wurden 75 g der Kornfraktion 1-2 mm des Granulats K1 bei 1500°C an Luft geschmolzen. Die Messung der Viskosität wurde mit fallender Temperatur (Kühlrate 2°C/min) im Bereich von 1350-1050°C durchgeführt.

3. Ergebnisse

3.1 Viskosität

Abb.27 zeigt die Viskosität der SB-Schmelze K1 als Funktion der Temperatur.

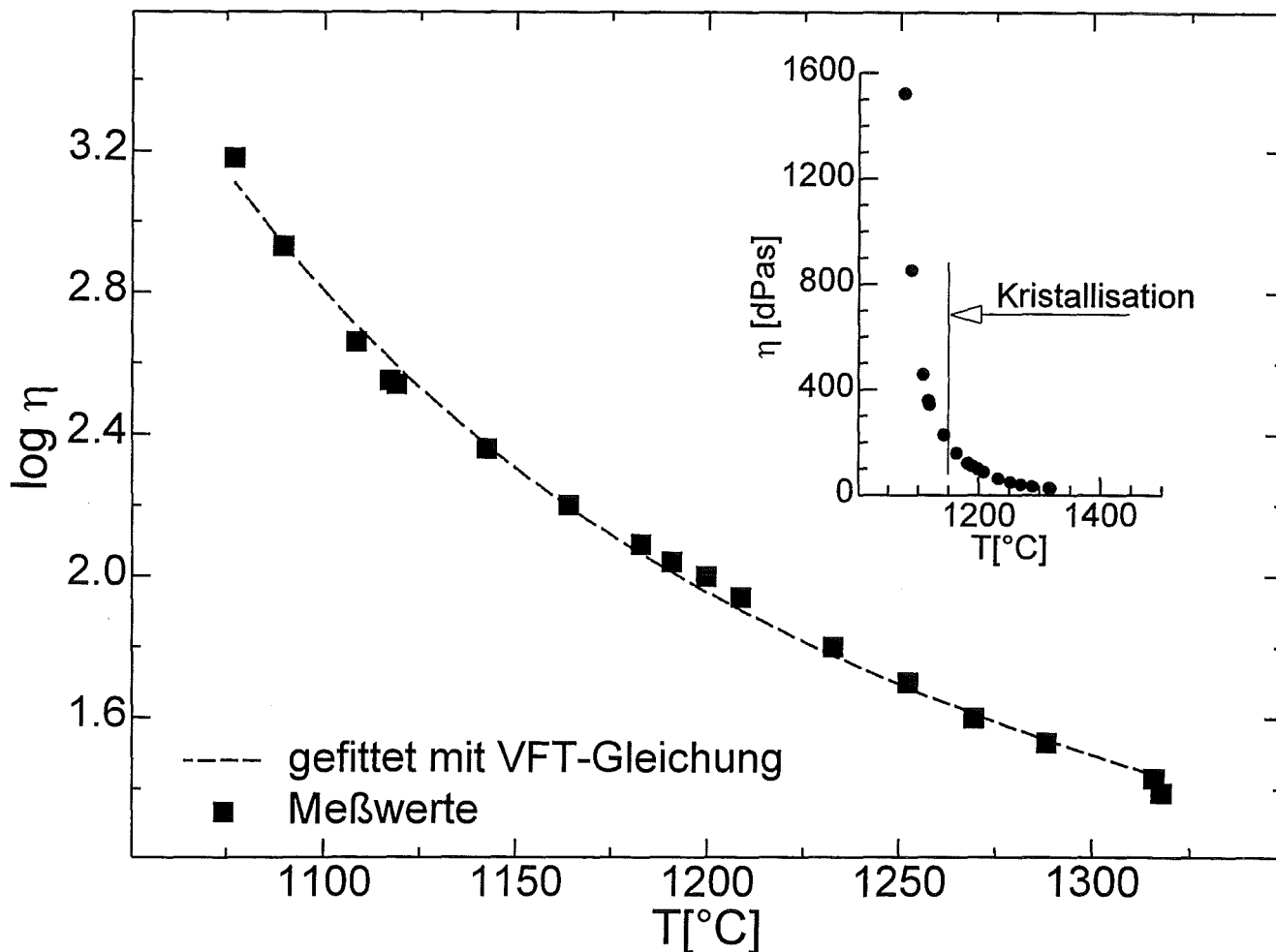


Abb.27: Viskosität der SB-Schmelze K1 als Funktion der Temperatur.

Der Verlauf der Viskosität im Temperaturbereich von 1300-1110°C ist nahezu linear. Bei $T < 1150^\circ\text{C}$ steigt durch einsetzende Kristallisation die Viskosität exponentiell an. Die entscheidende Viskositätserniedrigung findet in einem sehr geringen Temperaturintervall von 1075-1100°C statt.

Abb.28 zeigt die dilatometrische Bestimmung des Transformationspunkts T_g von Glas K1.

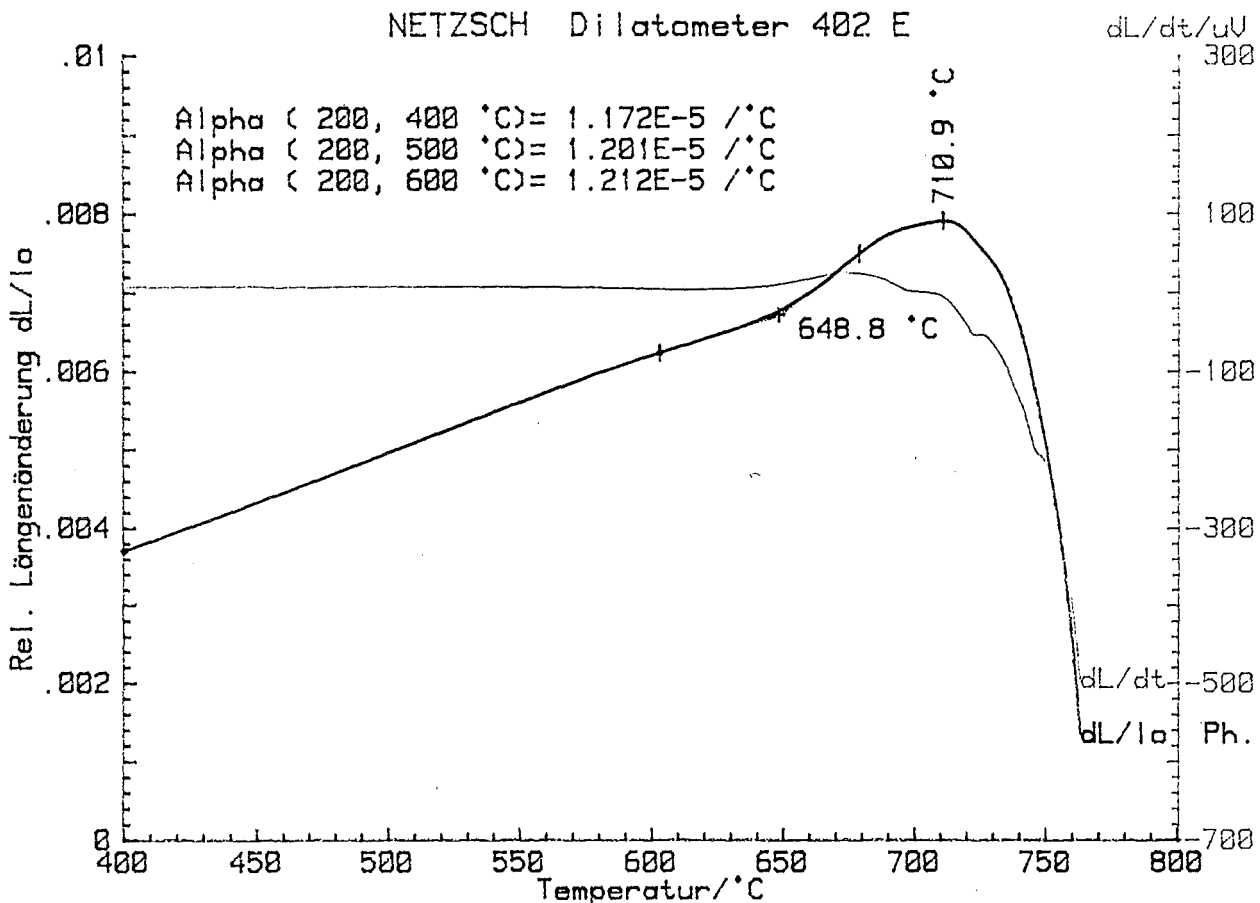


Abb.28: Dilatometerkurve von Glas K1.

T_g wird über die Längenausdehnung der Probenkörper ermittelt. Der flache Kurvenast gibt die Ausdehnung des festen Glases wieder, während der steile Ast der Kurve die Ausdehnung der Glasschmelze, also eine Gleichgewichtskurve darstellt. T_g wird aus dem Schnittpunkt der beiden Tangenten an die beiden Kurvenäste mit 648.8°C ermittelt.

3.2. Kristallisationsverhalten

Dünnschliffe der abgeschreckten Schmelze zeigen im POL-Mikroskop ein homogenes isotropes Glas, ohne kristalline Phasen und Fließgefüge.

Wird das isotrope Glas K1 oberhalb 800°C an Luft ausgelagert, bilden sich innerhalb kurzer Zeit (temperaturabhängig in Sekunden bis Minuten) idiomorphe Spinelle vom Typ AB_2O_4 (mit $\text{A}=\text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Fe}$ und $\text{B}=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$), Melilithe, Gruppensilikate der Mischkristallreihe Gehlenit-Äkermanit $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)\text{-Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ und Pyroxene, Mischkristalle der Reihe Diopsid-Augit $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Si,Al)}_2\text{O}_6$, die

röntgenographisch identifiziert werden können. Spinelle können aufgrund der geringen Menge nur polarisationsoptisch als bräunliche, isotrope Oktaeder identifiziert werden.

Alle Phasen kristallisieren im Inneren der ausgelagerten Proben. An den Grenzflächen Schmelze/Tiegelrand tritt keine heterogene Katalyse auf. Die Verteilung der kristallinen Phasen im Dünnschliff ist homogen. Abb.29a-c zeigen Spinell, Melilith und Pyroxen im REM und POL-Mikroskop.

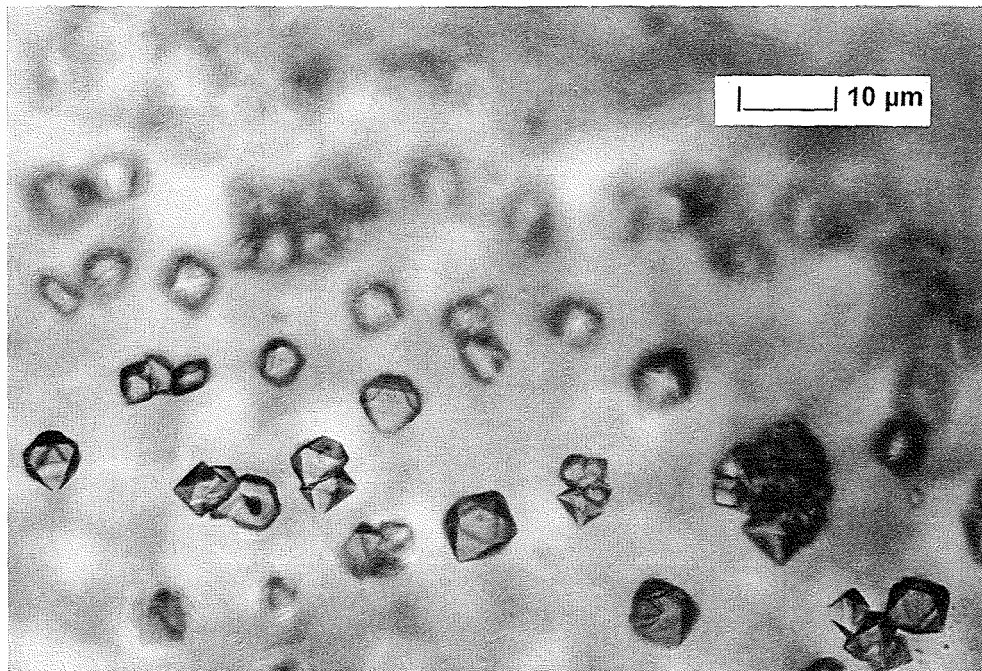


Abb.29a: In situ POL-Mikroskopaufnahmen von Spinell im Gleichgewicht mit der Schmelze nach 1h bei 1300°C.

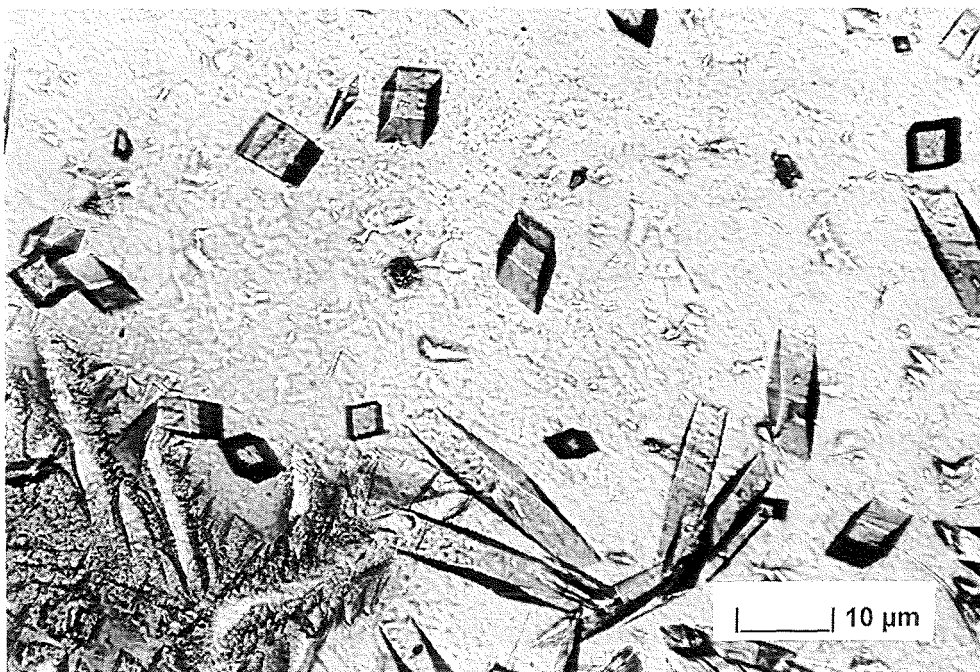


Abb.29b: Pyroxen, als parallel zum Lichtstrahl orientierte Nadeln im Dünnschliffpräparat.

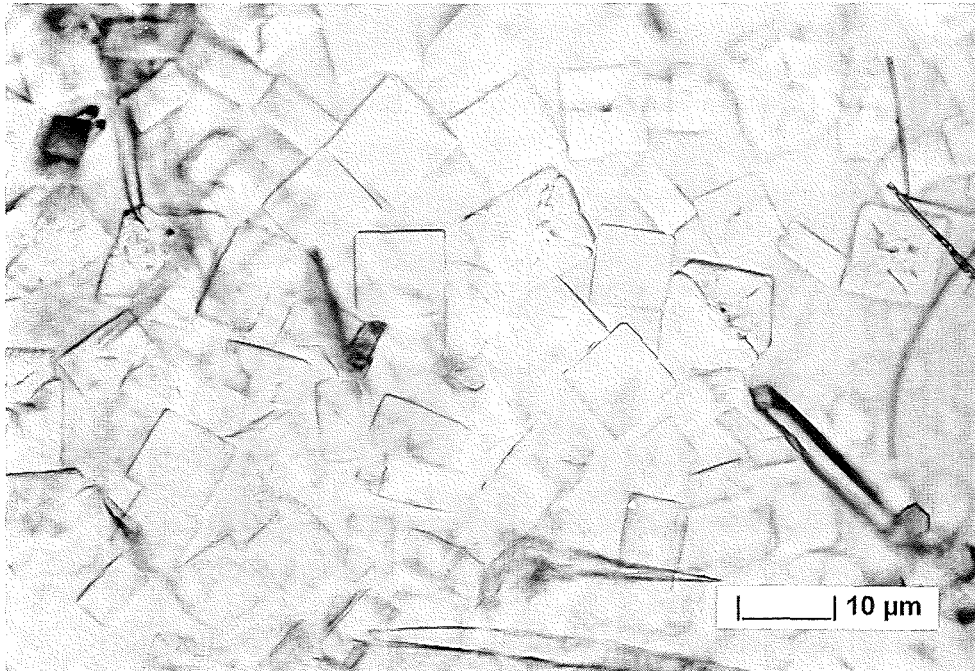


Abb.29c: In situ POL-Mikroskopaufnahme von Melilith im Gleichgewicht mit der Schmelze bei 1100°C.

Spinell kristallisiert in Oktaederform, Melilith tafelig und Pyroxen mit nadeligem Habitus. Bei starker Unterkühlung wächst Melilith dendritisch (Abb.30). Pyroxen zeigt bei schneller Kristallisation dendritisches und skelettartiges Wachstum (Abb.31).

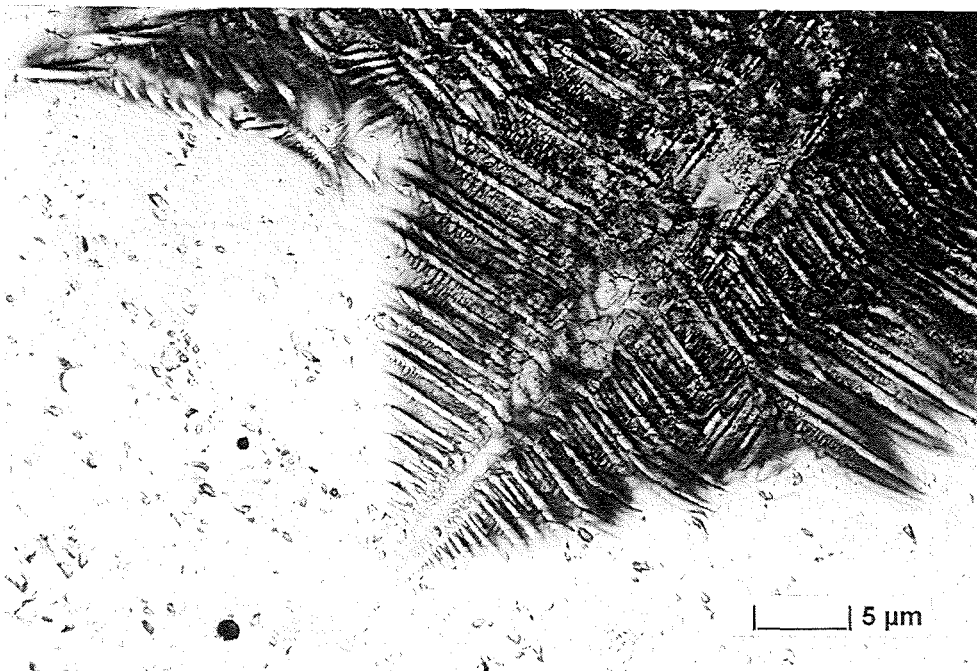


Abb.30: Dendritisches Wachstum von Melilith nach 60 s bei 950°C im Heitzschmikroskop (in situ).

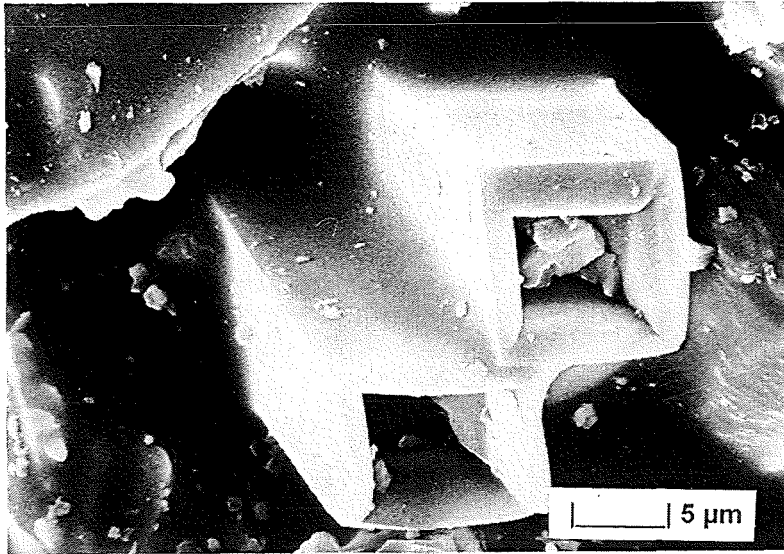


Abb.31: Skelettartigem Wachstum von Pyroxen nach 10 min bei 900°C.

Abb.32 zeigt die DTA-Heizkurve des homogen verglasten Granulats K1.

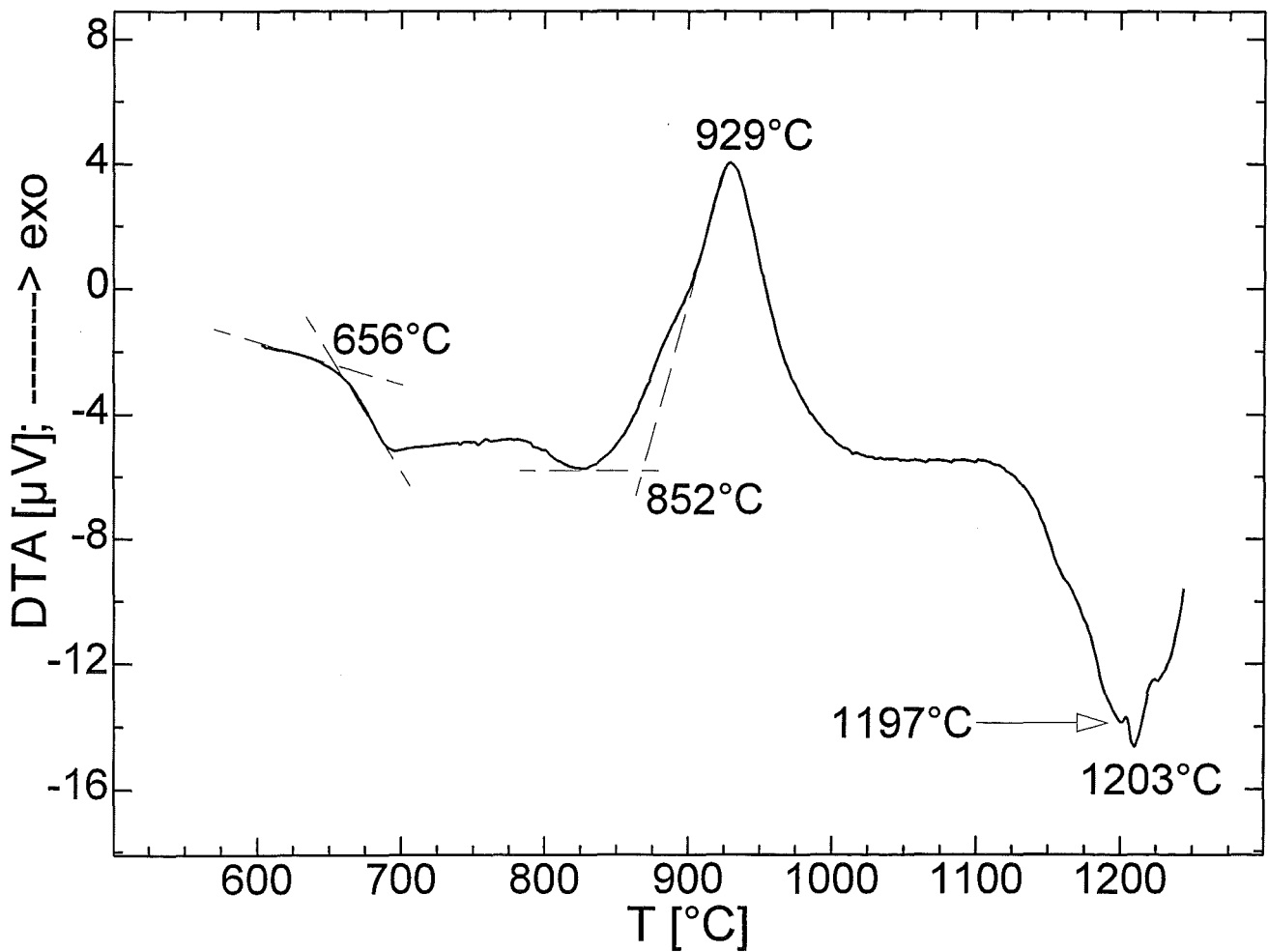


Abb.32: DTA-Heizkurve von Glas K1.

Die Transformationstemperatur des Schmelzgranulats liegt mit 656°C über dem Ergebnis der Untersuchung im Dilatometer. Das Signal im Temperaturbereich von

850-950°C zeigt schnell aufeinanderfolgende Kristallisation von Melilith und Pyroxen. Dabei wird die Kristallisation von Melilith bei niedrigeren Temperaturen von der Pyroxenkristallisation überlagert und ist nur als Peak-Schulter mit einer onset-Temperatur bei 852°C zu beobachten. Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit für Pyroxen in der DTA liegt bei 929°C.

3.3 TTT-Analysen

3.3.1 Grundlagen

Ziel der TTT-(time-temperature-transformation) Untersuchungen ist es, die Kinetik der Kristallisation in der homogenen Schmelze quantitativ zu beschreiben. Das Kristallisationsverhalten kann in einem Zeit-Temperatur-Diagramm erfaßt werden (Abb.33).

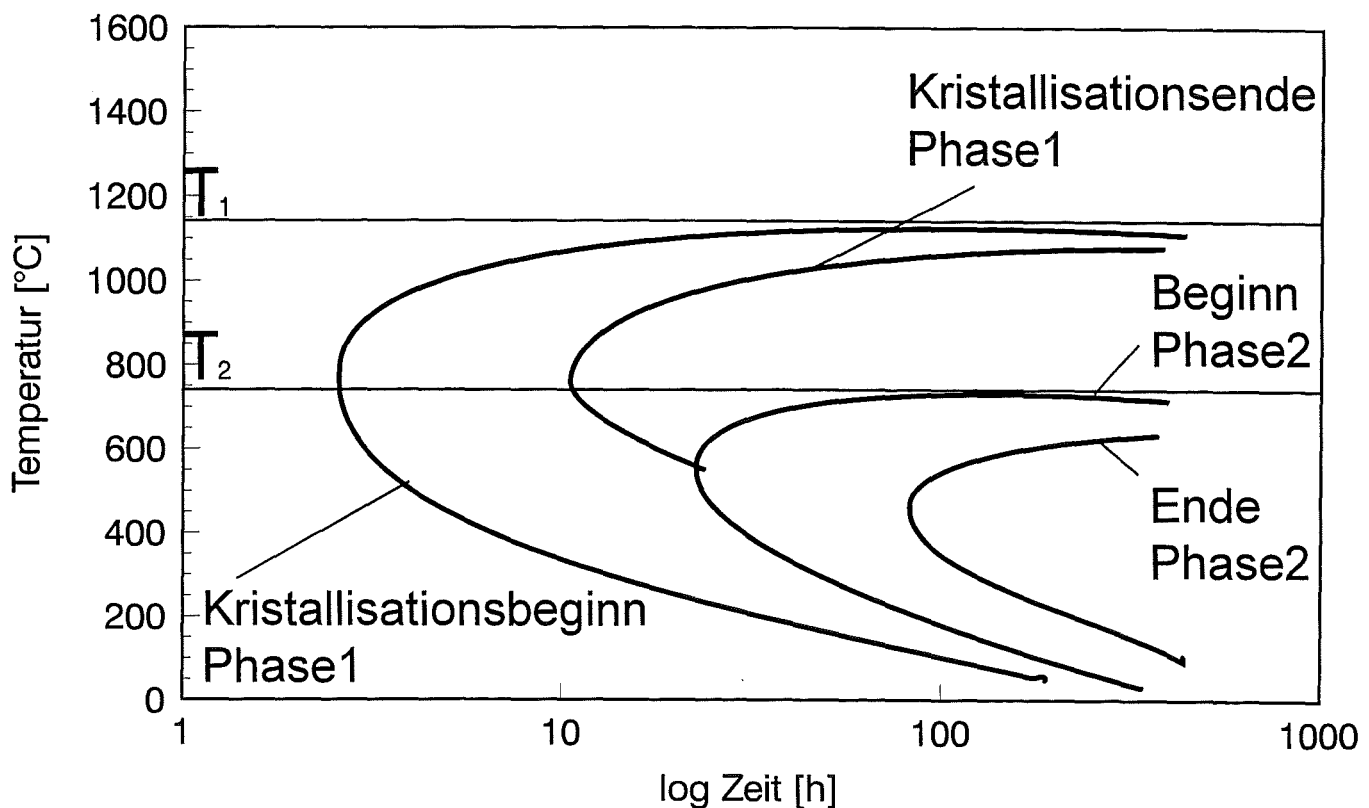


Abb.33: Idealisiertes TTT-Diagramm für die Kristallisation von zwei verschiedenen Phasen.

Die Graphen beschreiben den zeitlichen Beginn und das Ende der Kristallisation der Phase 1 und der Phase 2 aus der Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur ohne Berücksichtigung der Art der Keimbildung. Auf der konvexen Seite des Graphen liegt die homogene Schmelze vor. Bei Temperaturen nahe der Liquidustemperatur ($T \cong T_1$) ist die für die Keimbildung der Phase 1 notwendige Zeit sehr groß, da die Keimbildungsenergie gegen unendlich strebt. Bei der Schmelztemperatur steigt die notwendige Zeit asymptotisch gegen unendlich an. Bei einer Temperatur zwischen T_1 und T_2 scheiden sich nach einer gewissen Zeit die

ersten Kristalle der Phase 1 in der Schmelze ab. Bei konstanter Temperatur nimmt die Kristallisation der Schmelze bis zum Erreichen der zweiten konvexen Kurve zu, die den Endpunkt der Ausscheidung markiert. Nach längerer Reaktionsdauer liegt in der homogenen Schmelze eine konstante Mengen an kristalliner Phase vor. Die Komponenten der kristallinen Phasen sind aufgebraucht. In vielen Fällen ist das Ende der Reaktion nur mit großem Aufwand detektierbar und das Ausscheidungsfeld der Kristalle bleibt nach hinten offen. Bei tieferen Temperaturen ($T < T_2$) kann, je nach Zustandsverhalten des untersuchten Systems, neben Phase 1 eine weitere kristalline Phase 2 beobachtet werden, die erst zu einem späteren Zeitpunkt entsteht.

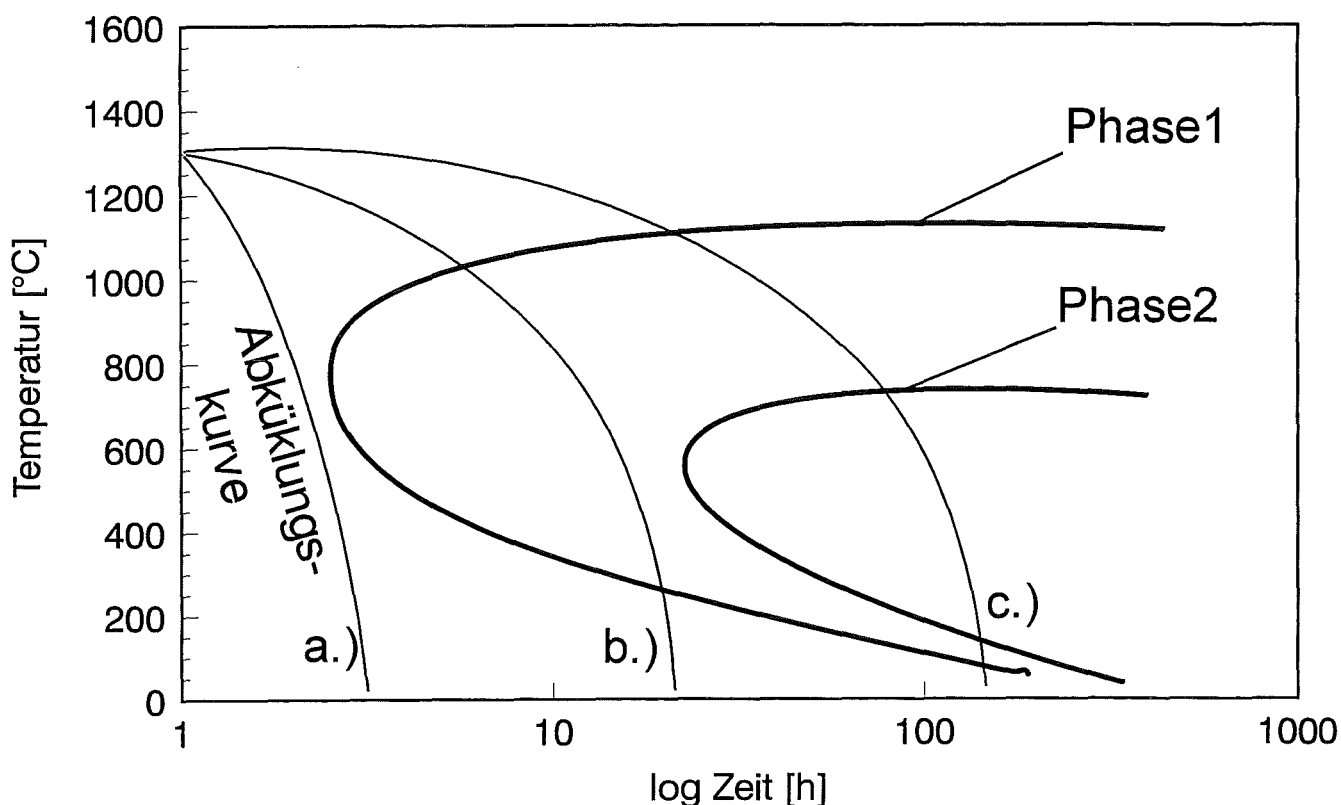


Abb.34: Beispiel von gesteuerten Abkühlungskurven a.) ohne Kristallisation, b.) Kristallisation von Phase 1 und c.) Kristallisation Phase 1 und 2.

Die Kenntnis der entstehenden Phasen ermöglicht es, Ofentemperatur, Abkühlung und Verweilzeit in der Weise zu steuern, daß gezielt gewünschte Eigenschaften in Form einer Glaskeramik eingestellt werden (Abb.34).

3.3.2 Kinetik der Kristallisation

In Vorversuchen erwiesen sich vorhandene Laboröfen wegen der Kinetik der Kristallisation und dem großen Schmelzvolumen als ungeeignet, da alle Kristallarten innerhalb weniger Sekunden bis Minuten auftreten. Aus diesem Grund wurde ein Heitzischmikroskop verwendet. Die Kalibrierung zeigte einen Fehler von $\pm 1^\circ\text{C}$.

Die Meßpunkte im TTT-Diagramm sind definiert als die erste beobachtbare Kristallisation einer bestimmten Spezies bei 500-facher Vergrößerung im POL-Heiztischmikroskop (Abb.35).

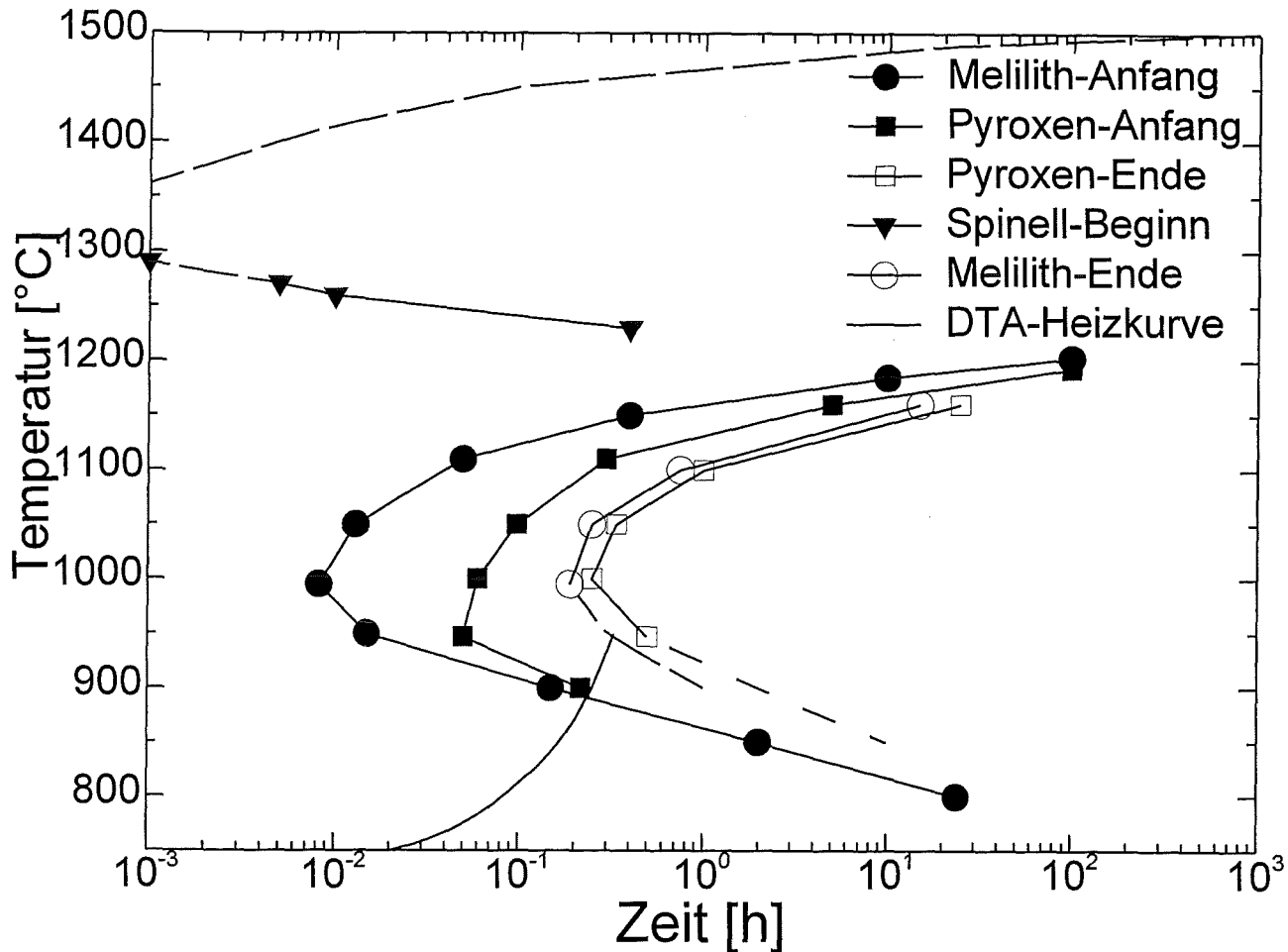


Abb.35: TTT-Diagramm von SB-Schmelze K1 an Luft.

Alle Phasen kristallisieren im Inneren des Schmelztropfens. Bevorzugte Keimbildung an der Oberfläche oder an der Berührungsfläche Schmelztropfen/Saphirscheibe, die als inerte Proben-träger im Heiztisch fungiert, kann nicht beobachtet werden.

DTA-Untersuchungen mit Heizraten von 10°C/min entsprechen einer dynamischen Messung von tieferen Temperaturen aus und geben Informationen über das Kristallisationsverhalten im unteren Ast der TTT-Studie von Melilith und Pyroxen. In Abb.35 ist die Aufheizgeschwindigkeit der DTA (10°C/min) eingezeichnet. Der Schnittpunkt mit den TTT-Kurven von Melilith und Pyroxen liegt bei 900°C. Die Kristallisationstemperatur in der DTA liegt damit etwas höher als im Heizmikroskop. Bei 900°C liegen die Kristallisationstemperaturen für Melilith und Pyroxen sehr eng beieinander und erklären die schlechte Auflösung der beiden Signale in Abb.32.

Oberhalb 1191°C benetzt der Schmelztropfen schlagartig die Saphirscheibe und die Schmelze erscheint für das menschliche Auge fließfähig ($\log \eta = 2.35$; 228 Poise).

Die Kinetik der Spinellkristallisation kann nur im unteren Ast ($T < 1271^\circ\text{C}$) studiert werden, da Spinelle auch bei maximaler Aufheizgeschwindigkeit bereits während des Aufheizvorgangs kristallisieren und bis 1500°C im POL-Heiztisch nicht schmelzen. In einigen Präparaten konnte eine onset-Temperatur der

Schmelzpunktdepression (Abrunden von Spinelloktaederecken) bei 1498°C beobachtet werden. Dies und die Tatsache, daß beim Schmelzen größerer Chargen bei 1500°C keine Spinelle beobachtet werden, legt den Schluß nahe, daß der Schmelzpunkt von Spinell in der Glasschmelze nur knapp über 1500°C liegt. Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit liegt bei 1271°C.

Spinelle bilden in der Schmelze kein durchgängiges Gefüge aus. Im flüssigen Tropfen läßt starke Konvektion die Spinelle an die Oberfläche aufschwimmen. Die Oberflächenspannung befördert die Kristalle an den Tropfenrand, wo eine Anreicherung stattfindet. Das Ermitteln des Endes der Spinellkristallisation ist daher nicht möglich. Bei der Konvektion handelt es sich nicht zwingend um Wärmekonvektion, da die Kalibrierung eine exakte Temperaturführung zeigte. Die Benetzbarkeit der Spinelle in der Schmelze könnte hierbei die entscheidende Rolle spielen.

Mit fallender Temperatur erfolgt die Kristallisation von Melilith und Pyroxen. Zwischen Spinell und Melilith liegt der Temperaturbereich ($T \approx 1200^\circ\text{C}$), in dem für längere Zeit keine kristalline Phase auftritt. Für die Bildung von Melilith ist die Temperatur zu hoch und die Keimbildung der Spinelle geht nur sehr langsam vonstatten. Melilith kristallisiert zeitlich immer vor Pyroxen und erreicht auch früher das Kristallisationsende. Die Schmelzpunkte beider Phasen in der Glasschmelze liegen nur 10°C auseinander. Melilith schmilzt bei 1203°C (Schmelzpunkt: Äkermanit 1454°C kongruent; Gehlenit 1590°C kongruent), Pyroxen bei 1193°C (Schmelzpunkt Diopsid 1391°C; Al-Augit $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ 1420°C inkongruent). Die Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit liegt für Melilith bei 995°C und für Pyroxen bei 947°C.

Tab.4 zeigt Schmelzpunkt und KG_{max} der verschiedenen auftretenden Spezies.

	KG_{max} [°C]	Schmelzpunkt in der Glasschmelze [°C]
Spinell	1271	≈1500
Melilith	995	1203
Pyroxen	947	1193

Tab.4: Vergleich der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit KG_{max} und der Schmelzpunkte von Spinell, Melilith und Pyroxen in der SB-Schmelze.

3.4 $f(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Schadstoffverteilung

In einer O_2 -Atmosphäre werden unter Gleichgewichtsbedingungen Spinell, Pyroxen und $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, ein Feldspat vom Typ Hexacelsian gebildet. Melilith tritt nicht auf.

An Luft werden wie bereits beim Untersuchen des Kristallisationsverhaltens Spinell, Melilith und Pyroxen beobachtet.

In reiner Ar-Atmosphäre tritt Pyroxen nicht auf. Es wird nur die Bildung von Spinell und Melilith nachgewiesen.

Für eine Bestimmung der Elementgehalte müssen die kristallisierten Phasen in der Glasmatrix mit HF freigelegt werden. Die Melilithoberfläche wird nur geringfügig von HF angegriffen. Dies wird durch die Quotienten Ca/Si, Al/Si und Fe/Si bei der EDX-

Untersuchung bestätigt. Kristallflächen von Pyroxen und Spinell werden durch kurzes Ätzen nicht verändert.

Die Daten für Melilith, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Hexacelsian-Typ) und die Glasmatrix wurden an ungeätzten Proben gewonnen. Dies ist möglich, da Kristalle beider Phasen auch an die Oberfläche des Schmelztropfens reichen. Dabei können Melilithe als leistenförmige Aggregate mit quadratischem und $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ mit hexagonalem Kopfbild an der Tropfenoberfläche voneinander unterschieden werden.

Abb.36a-d zeigen kristallinen Phasen nach dem Ätzen der Präparate in 40%iger HF.

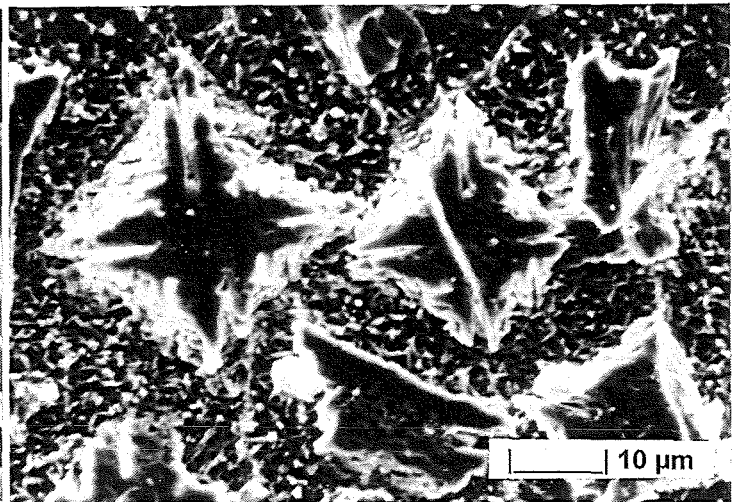
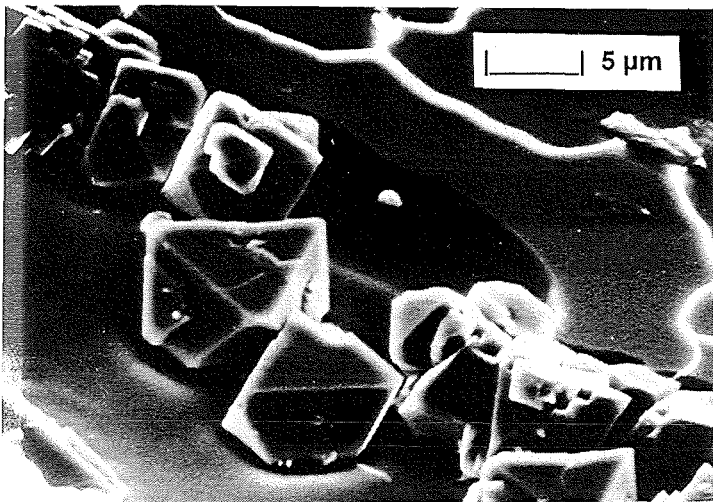


Abb.36a: Spinelle am Rand des Schmelztropfens auf einem Saphirsubstrat aus dem Heitztischexperiment nach Ätzen in 40%iger HF. Verbleibende Glasmatrix ist nahezu völlig gelöst worden.

Abb.36b: Nach dem Lösen in HF erscheinen vormals kristalline Melilithe in dendritischer Form.

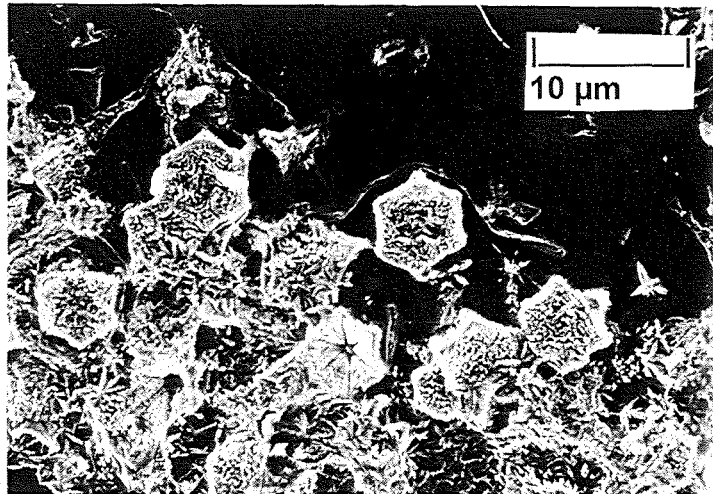
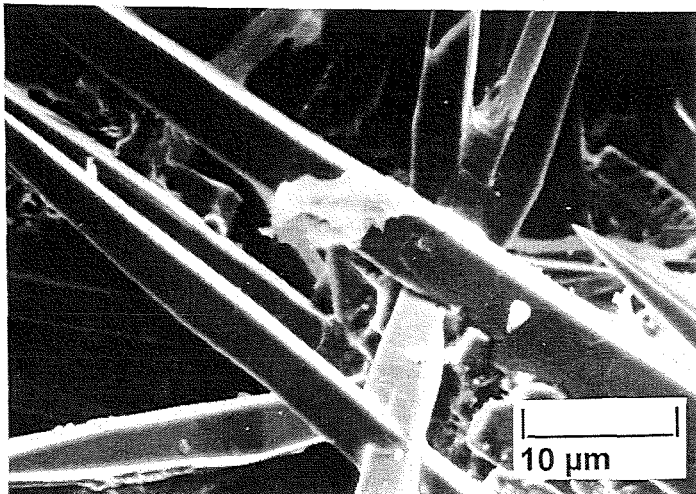


Abb.36c: Pyroxene nach Ätzen in HF.

Abb.36d: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ nach Ätzen in HF.

Nach der standardisierten Kalibrierung der EDX liegt der mittlere Fehler bei über 100 Messungen bei Na, Mg und Al bei 5%, bei Elementen mit höherer Ordnungszahl wie Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu und Zn meist unter 3%.

Die An- oder Abreicherung ist der Quotient aus der Schwermetalloxidkonzentration in kristalliner Phase oder verbleibender Glasmatrix zu dem Ausgangswert im homogen, isotropen Glas und wird als C/C_0 angegeben.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C(\text{Elementoxid, Kristall / Matrix})_{\text{ausgelagert}}}{C(\text{Elementoxid, isotropes Glas})}$$

Spinell

Die Kristallisation von Spinell wird unabhängig von der O_2 -Fugazität beobachtet. Tab.5 zeigt die oxidische Zusammensetzung des Spinells in Abhängigkeit von der Atmosphäre.

Spinell	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO
in O ₂	4.9	46.0	42.9	2.4	3.2
an Luft	4.9	44.9	44.3	2.4	2.8
in Ar	---	44.8	48.4	6.0	---

Tab.5: Zusammensetzung der Spinelle in Abhängigkeit von der Atmosphäre in Mol-%.

Abb.37 zeigt die An- bzw. Abreicherung von Cr, Mn, Fe, Cu und Zn in Spinell in Abhängigkeit vom O_2 -Partialdruck über der Schmelze. Abb.38+39. zeigen EDX-Spektren von Spinell in O_2 - und Ar-Atmosphäre.

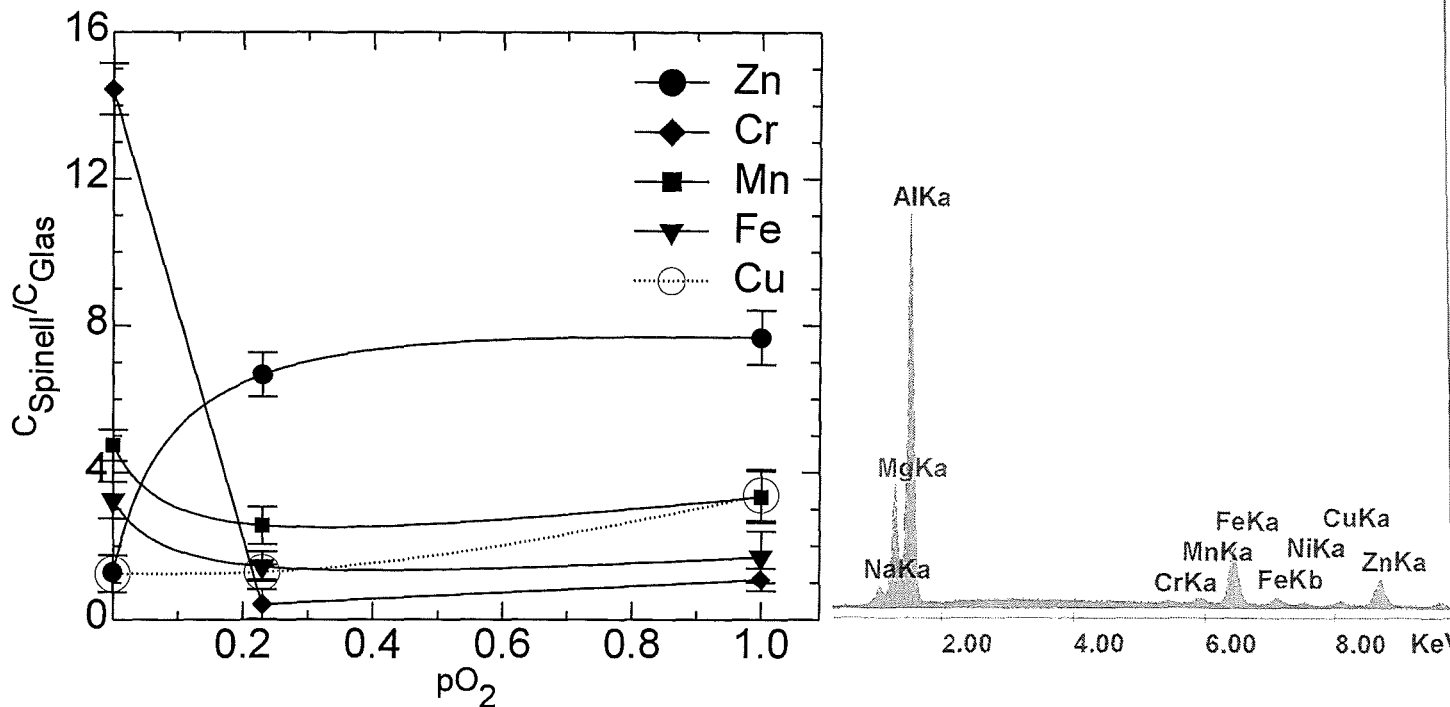


Abb.37: Vergleich der Cr, Mn, Fe, Zn und Cu An- bzw. Abreicherung in Spinell in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre.

Abb.38: EDX-Spektrum von Spinell in O₂.

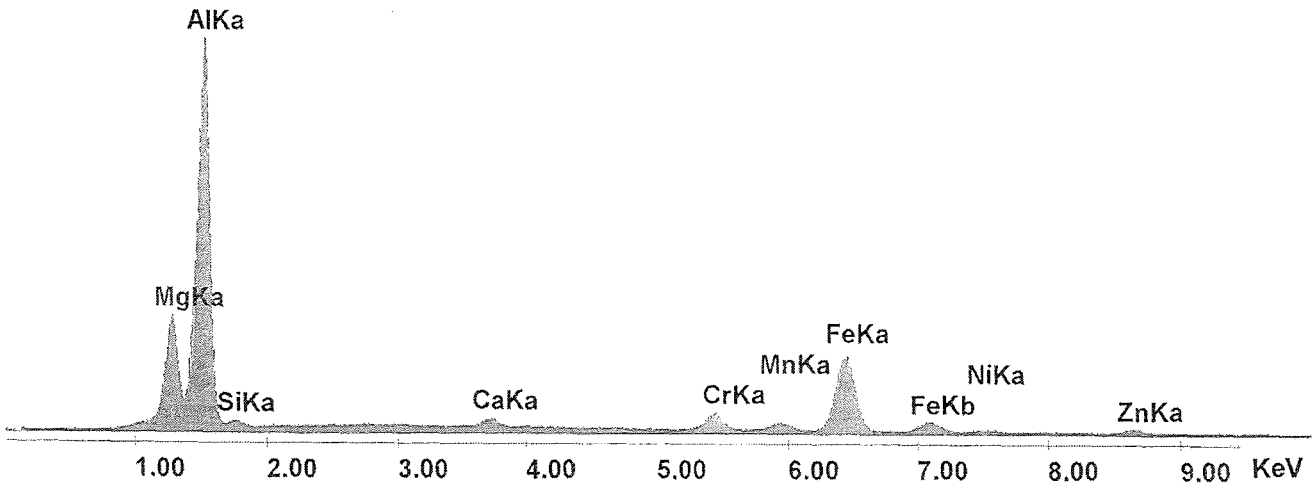


Abb.39: EDX-Spektrum von Spinell in Ar-Atmosphäre.

Melilith

In O₂-Atmosphäre wird Melilithkristallisation nicht beobachtet. Tab.6 zeigt die oxidische Zusammensetzung des Meliliths in Ar-Atmosphäre und an Luft.

Melilith	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
an Luft	1.7	1.3	23.7	24.1	1.4	44.9	0.9	1.8
in Ar	1.4	3.8	21.3	32.9	0.5	37.8	2.0	---

Tab.6: Zusammensetzung der Melilith in Abhängigkeit von der Atmosphäre in Mol-%.

Abb.40 zeigt die An- bzw. Abreicherung der Metalle in Melilith in Abhängigkeit vom

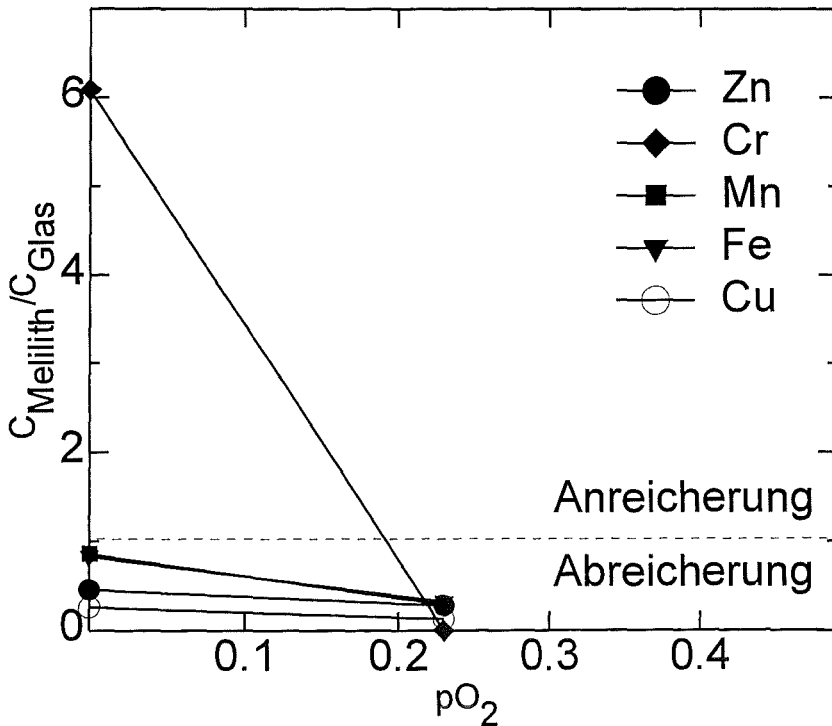


Abb.40: Vergleich der Cr, Mn, Fe, Zn und Cu An- bzw. Abreicherung in Melilith in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre.

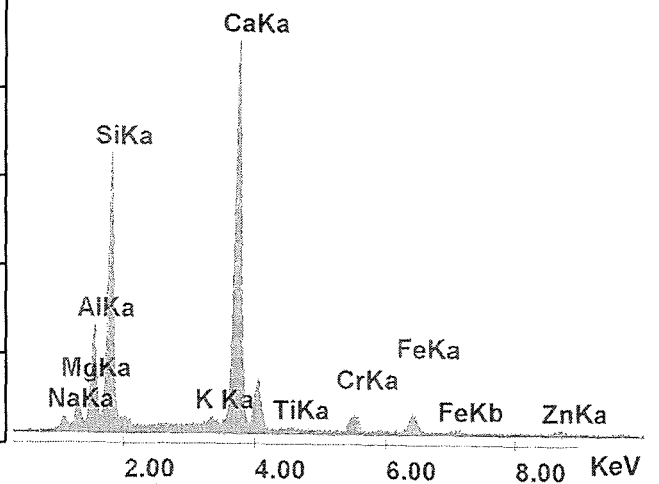


Abb.41: EDX-Spektrum von Melilith unter Ar-Atmosphäre.

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Hexacelsian-Typ)

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ kristallisiert im Experiment nur in O_2 -Atmosphäre. Die Größe der Schmelztropfen (<1 mm) und der geringe Mengenanteil lassen eine eindeutige röntgenographische Charakterisierung nicht zu. EDX-Spektren und der hexagonale Umriß lassen darauf schließen, daß es sich um eine Kristallart der idealisierten Zusammensetzung $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ vom Hexacelsian-Typ handelt. Tab.7 zeigt die oxidische Zusammensetzung von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ in O_2 -Atmosphäre.

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
in O_2	2.2	1.1	19.6	49.6	1.7	17.9	1.7	6.9

Tab.7: Zusammensetzung von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ in O_2 -Atmosphäre in Mol-%.

Abb.42 zeigt 10 μm große $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ im POL-Mikroskop. Der hohe Fe-Gehalt färbt die Verbindung dunkelbraun. Fe-haltiger Hexacelsian ist bereits von PENTINGHAUS synthetisiert worden (persönliche Mitteilung). Größere Kristallite erscheinen nahezu opak.

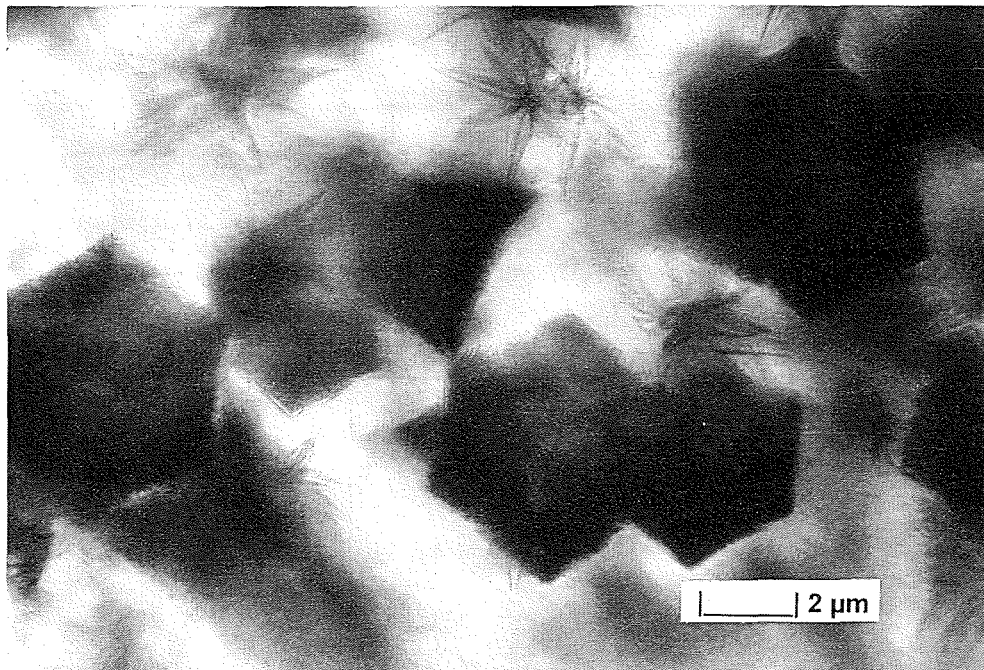


Abb. 42: $\text{Ca}(\text{Fe})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -Kristalle mit hexagonalem Kopfbild neben nadeligem Pyroxen in ausgelagerter Schmelze bei 1000°C im Gleichgewicht mit O_2 -Atmosphäre.

Der Hexacelsian reichert keine Schwermetalle an. Ein geringer Ti-Gehalt kann dagegen kristallchemisch fixiert werden. Dies wurde auch von PENTINGHAUS (1981) beobachtet.

Pyroxen

Pyroxen tritt in O_2 -Atmosphäre und an Luft auf. In Ar-Atmosphäre wird Pyroxen nicht beobachtet. Tab.8 zeigt die oxidische Zusammensetzung von Pyroxen in Abhängigkeit von der Atmosphäre.

Pyroxen	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
in O ₂	0.9	3.3	29.7	38.5	1.5	20.1	1.3	3.7
an Luft	1.6	3.6	27.5	38.5	1.1	20.7	1.4	4.8

Tab.8: Zusammensetzung der Pyroxene in Abhängigkeit von der Atmosphäre in Mol-%.

Abb.43 zeigt die Ab- bzw. Anreicherung von Cr, Mn, Fe, Cu und Zn in Pyroxen in Abhängigkeit vom O₂-Partialdruck über der Schmelze. Abb.44 zeigt das EDX-Spektrum von Pyroxen in einer O₂-Atmosphäre.

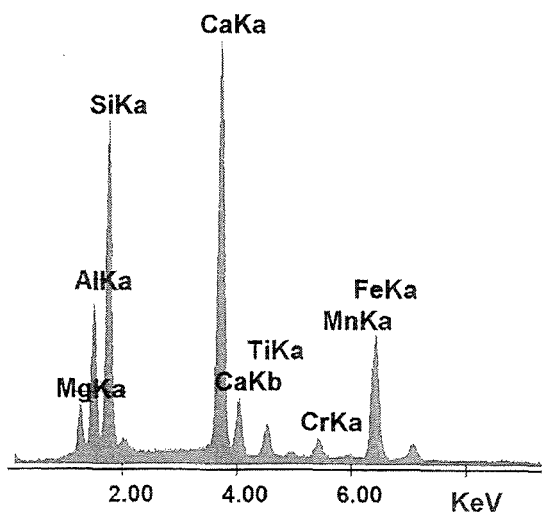
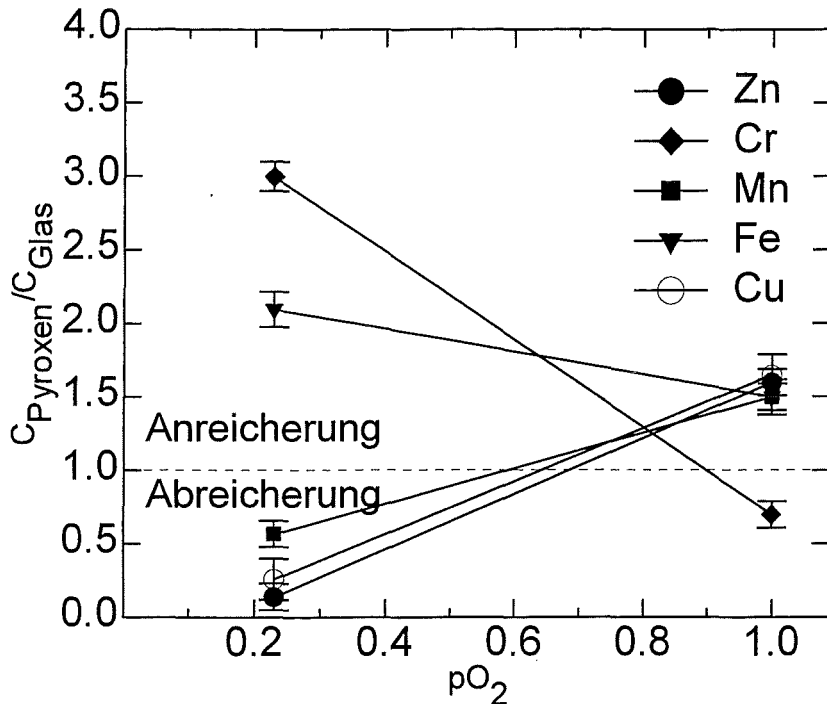


Abb.43: Vergleich der Cr, Mn, Fe, Zn und Cu An- bzw. Abreicherung in Pyroxen in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre.

Abb.44: EDX-Spektren von Pyroxen unter O₂-Atmosphäre.

Pyroxen kann wie Spinell alle betrachteten Schwermetalle einbauen. Der Elementeinbau ist allerdings atmosphärenabhängig.

Glasmatrix

In Ar-Atmosphäre werden Mn und Fe stark in der Matrix an-, Cr, Cu und Zn dagegen abgereichert. Eine steigende Sauerstoffverfügbarkeit bedingt für fast alle toxischen Inventare einen starken Rückgang in der verbleibenden Glasmatrix. Eine Ausnahme ist Cr. Mit zunehmender O₂-Fugazität steigt der Cr-Gehalt in der Matrix kontinuierlich an.

Abb.45 zeigt die An- bzw. Abreicherung von Cr, Mn, Fe, Cu und Zn in der Glasmatrix in Abhängigkeit vom O₂-Partialdruck über der Schmelze.

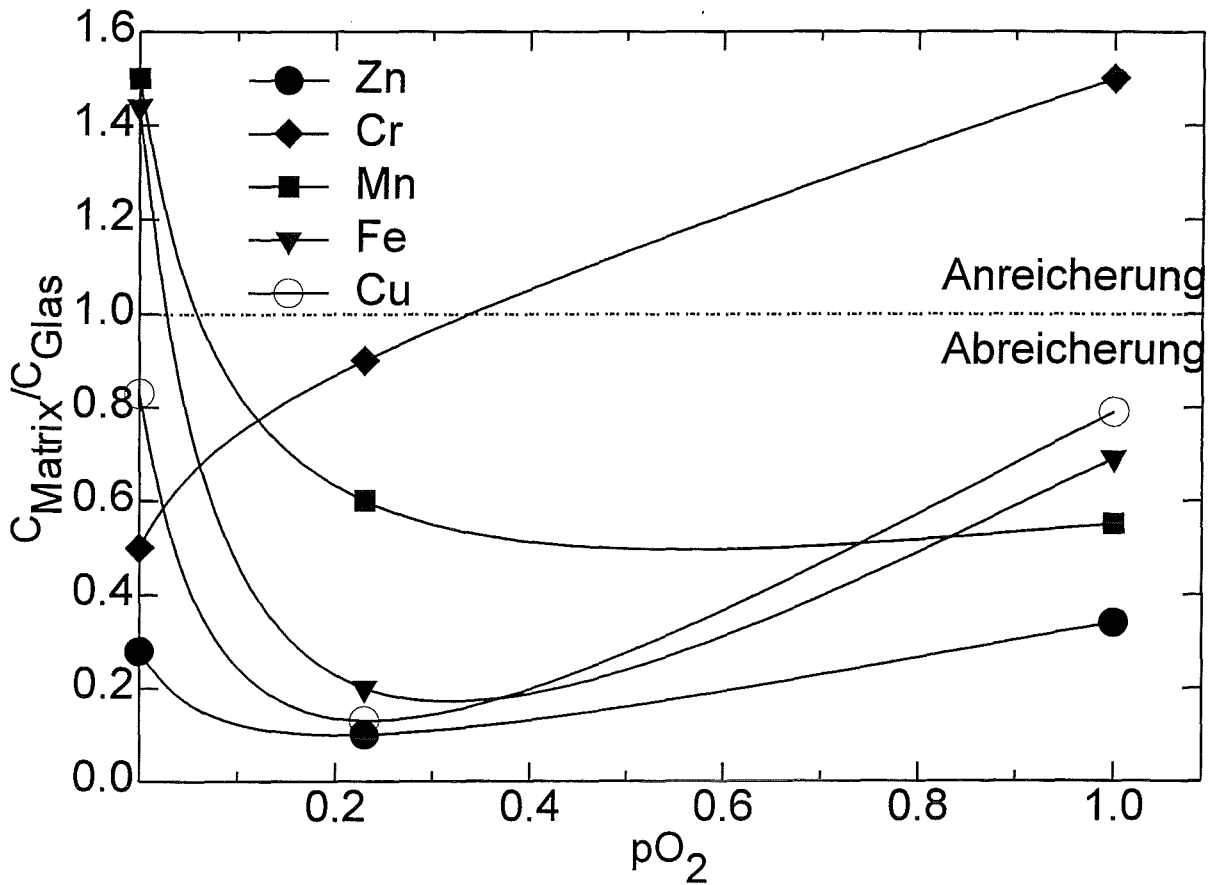


Abb.45: Vergleich der Cr, Mn, Fe, Zn und Cu Ab- bzw. Anreicherung in verbleibender Glasmatrix in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre.

3.5 Vergleich der Schadstoffverteilung als $f[f(O_2)]$

Abb.46a-c vergleichen Ab- bzw. Anreicherung von Cr, Mn, Fe, Cu, Zn und Ti in den verschiedenen kristallinen Phasen und der verbleibenden Glasmatrix nach Auslagern in Ar, an Luft und in O_2 -Atmosphäre über der Schmelze.

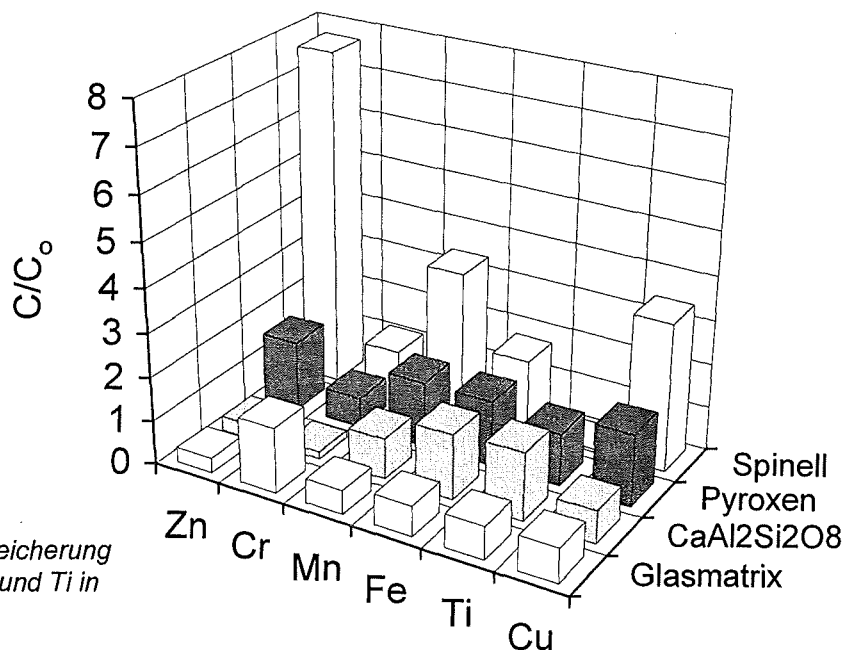


Abb.46a: An- bzw. Abreicherung einiger Schwermetalle und Ti in O_2 -Atmosphäre.

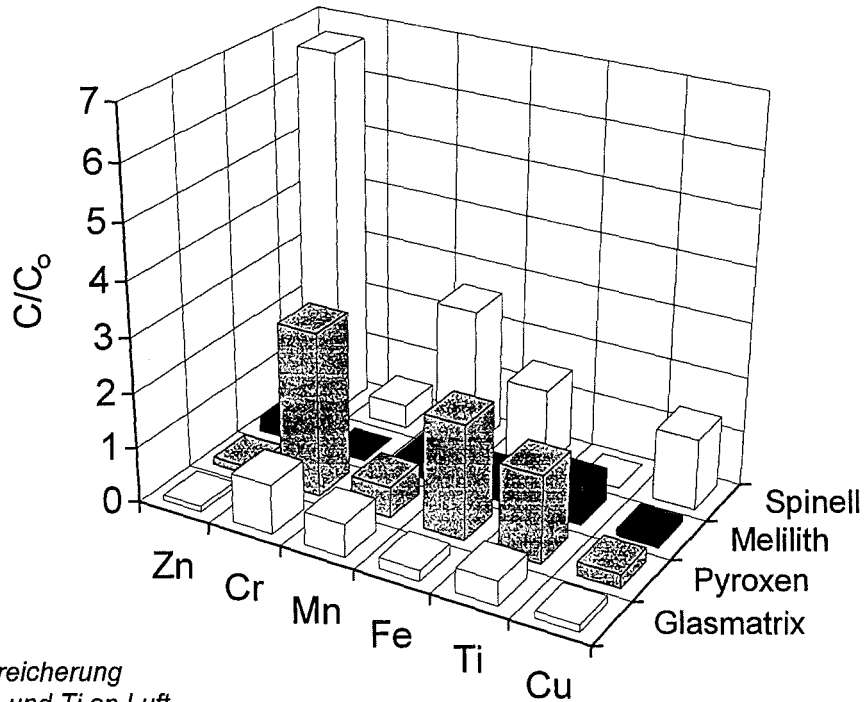


Abb.46b: An- bzw. Abreicherung einiger Schwermetalle und Ti an Luft.

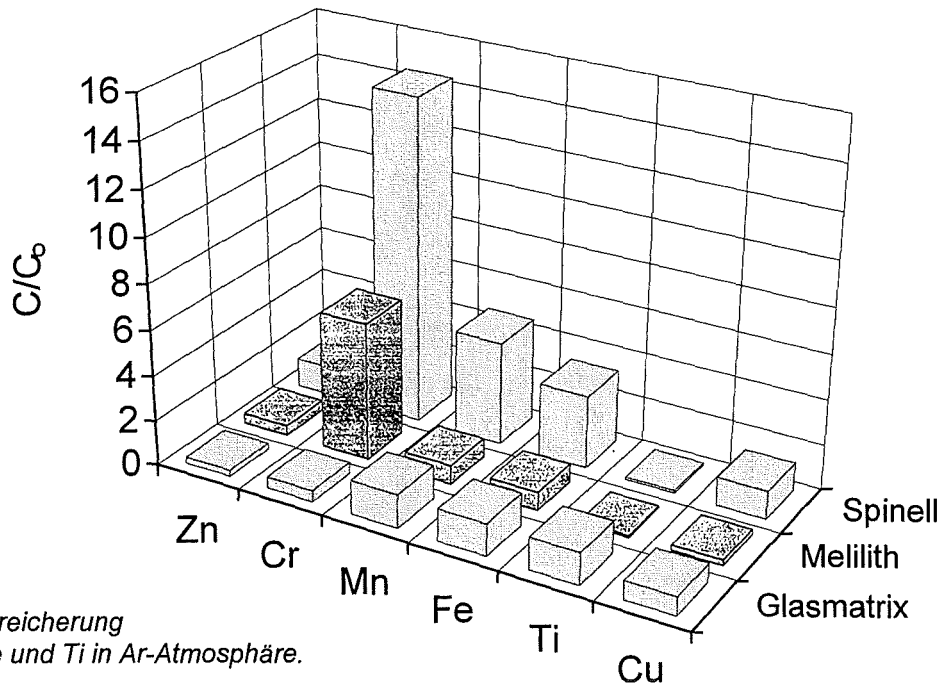


Abb.46c: An- bzw. Abreicherung einiger Schwermetalle und Ti in Ar-Atmosphäre.

Tab.9 verdeutlicht die An- bzw. Abreicherung der Schwermetalle und Ti in den verschiedenen Phasen in Abhängigkeit von der O₂-Fugazität.

Kristallart	in O ₂ -Atmosphäre			an Luft			in Ar-Atmosphäre		
	Ti	Cr	Mn	Ti	Cr	Mn	Ti	Cr	Mn
Spinell	-	o	+	-	-	+	-	+	+
Melilith	n.b.	n.b.	n.b.	-	-	-	-	+	o
Pyroxen	o	o	+	+	+	-	n.b.	n.b.	n.b.
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	+	-	o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Glasmatrix	o	+	-	-	o	-	+	-	+

Fortsetzung der Tab.9 nächste Seite

Kristallart	in O ₂ -Atmosphäre			an Luft			in Ar-Atmosphäre		
	Fe	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn
Spinell	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Melilith	n.b.	n.b.	n.b.	-	-	-	o	-	-
Pyroxen	+	+	+	+	-	-	n.b.	n.b.	n.b.
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	+	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Glasmatrix	-	o	-	-	-	-	+	o	-

Tab.9: Vergleich der Schadstoffverteilung unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen.

x Anreicherungsfaktor

+

 bzgl. isotropem Glas angereichert ($1.25 < x$)

o weder an- noch abgereichert ($0.75 < x < 1.25$)

- abgereichert ($x < 0.75$)

n.b. Phase wurde nicht beobachtet

3.6 $f(O_2)$ -Abhängigkeit der Volumenanteile einzelner Phasen

Eine optische Abschätzung der Volumina an Spinell, Melilith und Pyroxen im Gleichgewicht mit der Restschmelze kann durch dendritisches Wachstum im Ostwald-Miers-Bereich und durch Konvektion, die die Spinelle über die Oberfläche des Schmelztropfens an den Rand treibt, wo sie einen dichten Kranz um die Schmelze bilden, erschwert werden. Einige Präparate sind in weiten Bereichen scheinbar vollständig kristallisiert. Melilith bedeckt dann das gesamte Beobachtungsfeld im POL-Mikroskop (Abb.47).



Abb.47: Scheinbar mit Melilith vollständig kristallisiertes Präparat nach 1h bei 1000°C.

Tab.10 zeigt die optische Abschätzung der Volumenanteile unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen. Dabei ist zu erkennen, daß der Spinellanteil von reinem O₂ hin zur Ar-Atmosphäre fällt, der Melilithgehalt hingegen in Ar größer ist als

an Luft. Der Volumenanteil der Glasmatrix wurde als Differenz des Gesamtvolumens zu kristalliner Phase ermittelt.

in (Vol-%)	O ₂ - Atmosphäre	Luft	Ar- Atmosphäre
Spinell	5	3	1
Melilith	-	35	50
Pyroxen	10	10	-
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	20	-	-
verbleibende Glasmatrix	65	52	49

Tab.10: Mikroskopische Abschätzung der Volumenanteile einzelner Phasen in Abhängigkeit von der Atmosphäre.

Der Volumenanteil der verbleibenden Glasmatrix fällt von O₂ über Luft hin zur Ar-Atmosphäre.

4 Diskussion

Das thermische Verhalten von Granulat K1 wurde durch die Untersuchung der Viskosität als Funktion der Temperatur, der Kinetik des Kristallisationsverhaltens und der Schadstoffverteilung auf die auftretenden kristallinen Phasen und die Restschmelze in Abhängigkeit von der Atmosphäre charakterisiert.

4.1 Viskosität

Die Viskosität μ wurde im Temperaturbereich 1350-1050°C bei fallender Temperatur im Rotationsviskosimeter an Luft gemessen.

Im Temperaturbereich 1350-1110°C kann ein linearer Verlauf von $\log \mu$ postuliert werden. Unterhalb 1150°C steigt durch einsetzende Kristallisation die Viskosität exponentiell an. Die entscheidende Viskositätserniedrigung findet im Temperaturbereich zwischen 1075-1100°C statt.

Liegen niederwertige Anteile in Redoxpaaren (z.B. Fe³⁺/Fe²⁺) in der Glasschmelze vor, werden sie bei der Viskositätsuntersuchung durch Rühren an Luft aufoxidiert. Dieser Vorgang ist stark zeitabhängig. Bei einer Kühlgeschwindigkeit von 2°C/min und der Gesamtversuchsdauer von 10 h kann eine Änderung der Redoxpaarausbeute in der $\log \eta$ -Darstellung als Änderung des linearen Verlaufs vor einer Kristallisation zum Tragen kommen (siehe Abweichung von $\log \eta$ bei 1316°C in Abb.27).

Zur Charakterisierung des Schmelzverhaltens definiert die glasverarbeitende Industrie verschiedene Fixpunkte (Gießtemperatur, flowpoint, Einsink-, Littleton- und Transformationspunkt T_g). Die Gießtemperatur der Schmelze (Viskosität $\log \mu=2.0$) liegt bei 1200°C, der flowpoint ($\log \mu=2.5$) bei 1119°C. Der Einsinkpunkt ist in DIN 1149 als Sinkgeschwindigkeit eines definierten Pt-Rh-Stabs genormt ($\log \eta=4.0$). Dieser Viskositätsbereich wird durch verstärkt einsetzende Kristallisation im

Rotationsviskosimeter nicht erreicht. Der Einsinkpunkt kann mit Hilfe der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT-Gleichung: $\log \eta = -A + \{B/(T-T_0)\}$) aus dem Viskositätsverlauf in Abb.27 gewonnen und die Konstanten A, B und T_0 in einer Regressionsrechnung verfeinert werden. Damit können instrumentell schwer meßbare Viskositäten errechnet werden: Einsinkpunkt ($\log \mu=4.0$) bei 966°C und Littletonpunkt (Erweichungstemperatur: $\log \mu=7.6$) bei 733°C.

Bei der dilatometrischen T_g -Bestimmung wird der Littletonpunkt als die Temperatur bezeichnet, bei der die Ausdehnungskurve ihr Maximum erreicht. Bei den meisten technischen Kalk-Natron-Gläsern liegt dieser Wert bei $\log \eta=7.6$. Für die SB-Schmelze wird T_g bei 649°C beobachtet. In Tab.11 werden drei Fixpunkte aufgeführt.

	SiO ₂ -Schmelze	B ₂ O ₃ -Schmelze	Kalk-Natron-Schmelze	SB-Schmelze K1	Janaer Thermometerglas 16 ^{III}
Transformation	1203	254	ca. 550	656*/649**	550
Littleton	1740	362	ca. 750	711**/733***	715
Einsink	2565	537	ca. 1000	966***	1000

Tab.11: Vergleich thermischer Fixpunkte von technischen Schmelzen mit der SB-Schmelze.

* DTA-Messung, ** Dilatometer-Messung, *** errechnet nach Vogel-Fulcher-Tammann (VFT-Gleichung: $\log \eta = -A + \{B/(T-T_0)\}$), mit verfeinerten Konstanten: $A=0.0415$, $B=669.34$ und $T_0=864.63$). Alle Angaben in °C.

Littleton- und Einsinkpunkt der SB-Schmelze liegen im Temperaturbereich technischer Gläser.

4.2 Kristallisationsverhalten

Beim Auslagern der Probenkörper oberhalb 800°C können Melilith, Mischkristalle der Reihe Gehlenit-Äkermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ist in der Natur unbekannt; es werden stets Mischkristalle $(\text{Ca,Na})_2(\text{Fe,Mg,Al})\text{Si}_2\text{O}_7$ mit stark wechselnder Zusammensetzung beobachtet) und Pyroxene, Mischkristalle der Reihe Diopsid-Augit röntgenographisch nachgewiesen werden. Die Kristallisation wurde mit XRD und DTA untersucht. Spinell kann nur polarisationsoptisch nachgewiesen werden.

Bei einer Heizgeschwindigkeit von 20°C/min in der DTA kristallisiert Melilith bei 852°C. Die schnell darauffolgende Kristallisation von Pyroxen wird vom Melilith-Signal überlagert. Damit kann nur die Peaktemperatur der Pyroxen-Kristallisation bei 929°C beobachtet werden. Die Spinell-Kristallisation wird in der DTA nicht beobachtet.

Die drei beobachteten kristallinen Phasen entsprechen dem Inventar des quaternären Systems MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂.

4.3 Kinetik der Kristallisation

Die Kinetik der Kristallisation beim Auslagern oberhalb 800°C an Luft wurde auf dem POL-Heiztischmikroskop in situ bis 1500°C sowohl dynamisch als auch statisch untersucht. Dabei wurde die benötigte Zeit zur Kristallisation der einzelnen Phasen temperaturabhängig gemessen.

Unabhängig von der Temperatur erfolgt die Melilith-Kristallisation zu einem früheren Zeitpunkt als die Kristallisation von Pyroxen und ist auch früher beendet. Beide Phasen kristallisieren in kurzem zeitlichen Abstand. Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit von Pyroxen liegt bei tieferen Temperaturen (947°C) als die von Melilith (995°C). Pyroxen schmilzt bei 1193°C, Melilith bei 1203°C. Oberhalb 1250°C kann sehr schnelle Spinellbildung beobachtet werden. Der Schmelzpunkt von Spinell liegt bei ca. 1500°C. Bei 1210±10°C kann das Glas über einen längeren Zeitraum im schmelzflüssigen Zustand ohne Kristallisation gehalten werden.

4.4 $f(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Schadstoffverteilung

Ziel der Untersuchung war es, die Verteilung von Cr, Mn, Fe, Cu, Zn und auf Spinell, Melilith, Pyroxen und der, nach der Kristallisation verbleibenden Glasmatrix unter verschiedenen Atmosphären zu bestimmen.

An Luft kristallisieren Spinell, Pyroxen und Melilith. In Sauerstoffatmosphäre wird Melilith durch $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ vom Typ Hexacelsian ersetzt. $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ kann nur in O_2 -Atmosphäre beobachtet werden. In Ar-Atmosphäre wird kein Pyroxen gebildet.

Mit fallender O_2 -Fugazität sinkt der Anteil der nach der Kristallisation verbleibenden Glasmatrix und der Spinelle. Der Melilithanteil hingegen verläuft indirekt proportional zur O_2 -Fugazität.

Die Verteilung der einzelnen Schadstoffe auf die kristallinen Phasen und die verbleibende Glasmatrix wird von der O_2 -Fugazität gesteuert.

Spinell

Generell kann Spinell alle betrachteten Schadstoffe anreichern, doch ist die Art der Anreicherung fugazitätsabhängig.

Bei den beobachteten Spinellen handelt es sich ausschließlich um schwermetalldotierten Mg-Al-Spinell. Der reine MgAl_2O_4 -Spinell ist ein normaler Spinell, d.h. mit 8 Tetraeder- und 16 Oktaederplätzen pro Elementarzelle. Als zweiwertige Kationen können sich im normalen Spinell Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} oder Mn^{2+} , als dreiwertige Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} oder Cr^{3+} diadoch ersetzen. Dabei besteht eine vollständige Mischbarkeit zwischen den zweiwertigen und nur eine geringe zwischen den dreiwertigen Kationen.

Die Zusammensetzung der Spinelle, insbesondere Art und Grad der Schwermetallanreicherung werden von der Atmosphäre bestimmt. Der Grund für die unterschiedliche Anreicherung liegt in den Redoxpaaren $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ und $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. An Luft und in einer O_2 -Atmosphäre liegt Fe weitgehend in oxidierter Form vor. Unter diesen Bedingungen bildet sich ein Na-Zn-Mg-Al-Fe-Spinell. In Ar-Atmosphäre werden eine wesentlich geringere Zn-Anreicherung und ein etwas höherer Fe-Anteil im Spinell gemessen und es liegt ein Fe-Mg-Al-Spinell vor. Dies läßt den Schluß zu, daß unter Ar Zn und Fe^{2+} um den Tetraederplatz konkurrieren und Fe^{2+} bevorzugt eingebaut wird.

Cr wird nur unter Ar im Spinell angereichert. Abb.48 zeigt den Redoxpaarverlauf von $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ in Abhängigkeit von der O_2 -Fugazität in silikatischen Schmelzen.

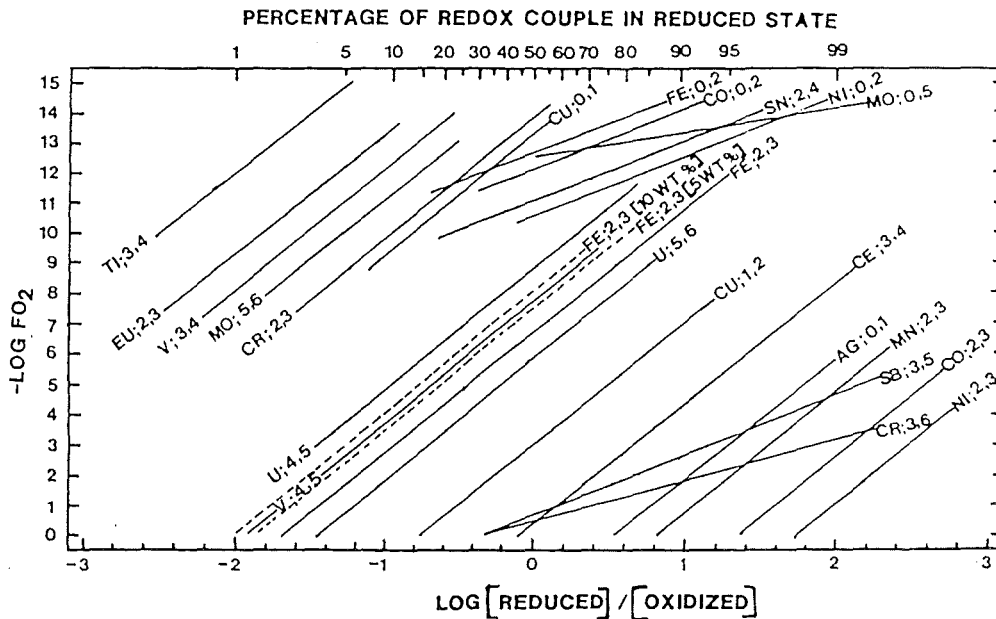


Abb.48: Cr³⁺/Cr⁶⁺-Verhältnis in silikatischen Schmelzen als Funktion der O₂-Fugazität (SCHREIBER, 1986).

In reiner Sauerstoffatmosphäre liegt in silikatischer Schmelze im Gleichgewicht das Verhältnis von Cr³⁺/Cr⁶⁺ bei ca. 0.3 und an Luft 0.6. In Ar-Atmosphäre bleibt der Anteil an Cr³⁺ hoch, der im Spinell eingebaut werden kann.

Der Mn-Einbau ist von der Atmosphäre unabhängig. Die O₂-Fugazität spielt für die Wertigkeit des Mn eine bedeutende Rolle, doch kann sowohl Mn²⁺ als auch Mn³⁺ in gleichem Maß eingebaut werden.

Die verstärkte Cu-Anreicherung in der Sauerstoffatmosphäre korreliert mit dem Cu⁺/Cu²⁺-Verhältnis bei steigender O₂-Fugazität. An Luft und in Ar-Atmosphäre liegt ein Teil des Cu als Cu⁺ vor und kann nicht diadoch auf dem Tetraederplatz ersetzt werden. Abb.49 schematisiert den Zusammenhang zwischen O₂-Fugazität und der Zusammensetzung der Spinelle im Gleichgewicht mit der Atmosphäre über der Schmelze.

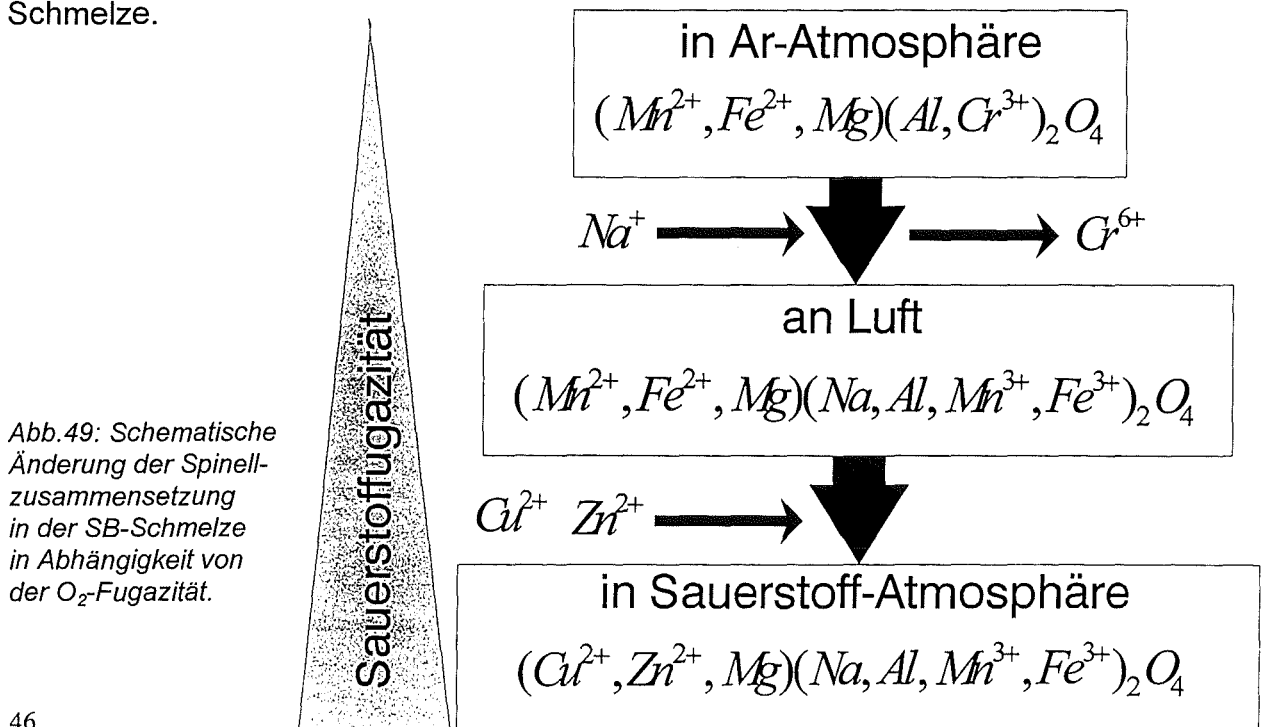


Abb.49: Schematische Änderung der Spinellzusammensetzung in der SB-Schmelze in Abhängigkeit von der O₂-Fugazität.

Melilith

Generell reichert Melilith keine Schwermetalle an. Eine Ausnahme ist die Cr-Anreicherung in Ar-Atmosphäre. Diese liegt darin begründet, daß nur ein Teil des Cr^{3+} -Gehalts in den Spinell eingebaut wird. Ein großer Teil wird unter O_2 - und Luft-Bedingungen im gleichzeitig entstehenden Pyroxen fixiert, der aber in Ar-Atmosphäre nicht beobachtet wird.

Unter O_2 -Bedingungen kann Melilith auch bei verlängertem Tempern nicht beobachtet werden. In diesem Fall wird Melilith von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ abgelöst, dessen Rückhaltevermögen für Schwermetalle dem des Meliliths entspricht.

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Hexacelsian-Typ)

Zur Bildung von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ sind mindestens 15 Gew-% Al_2O_3 in der Schmelze notwendig. Die Schmelze enthält 14,7 Gew-% Al_2O_3 . Durch die Bildung der Mg-Al-Spinelle wird dem System zusätzlich Al entzogen, so daß an Luft und unter Ar der Al-Gehalt zur $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -Bildung nicht ausreicht, in O_2 -Atmosphäre hingegen eine genügende Menge an Fe^{3+} vorliegt, die Al ersetzen kann.

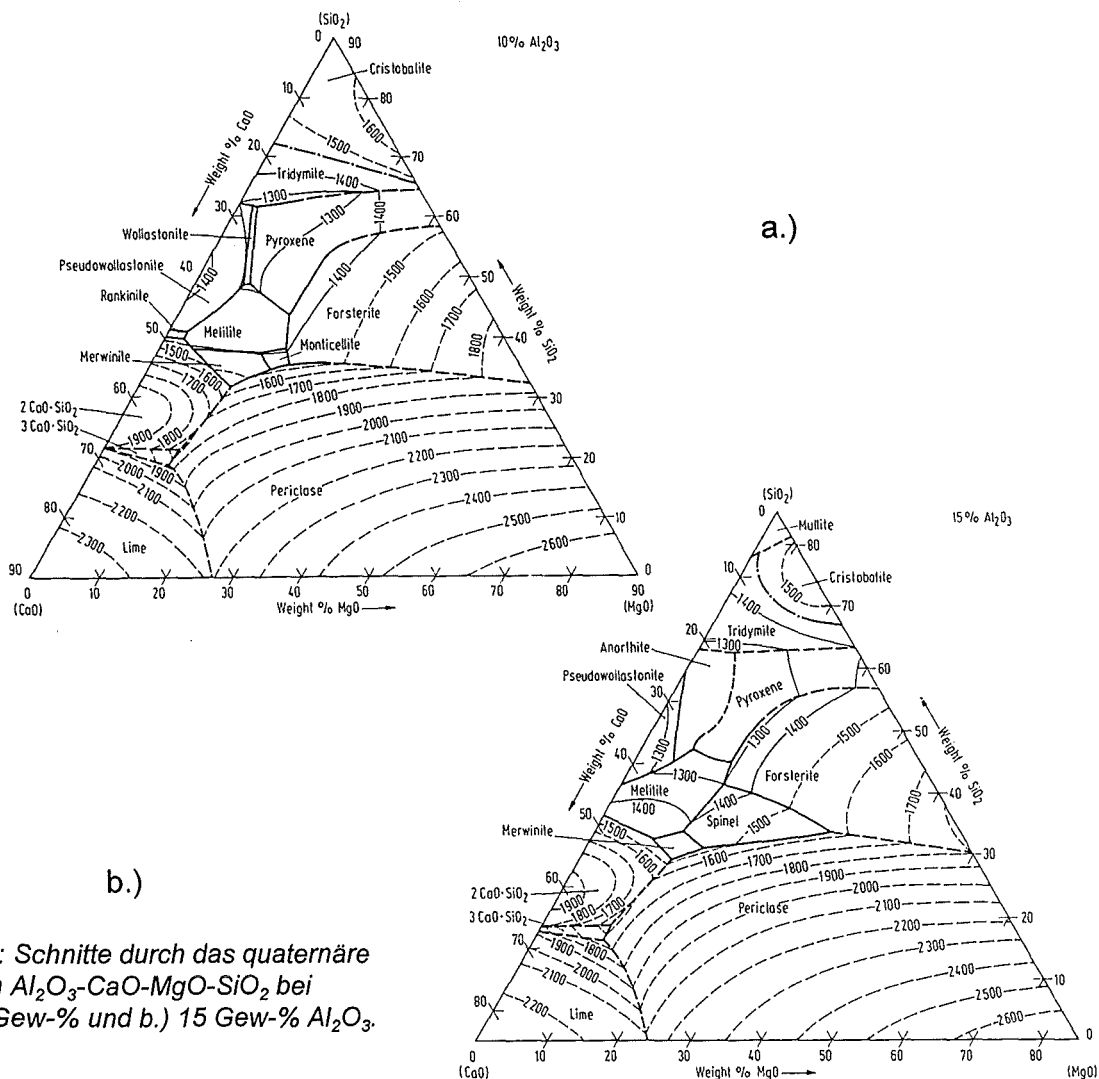


Abb.50: Schnitte durch das quaternäre System Al_2O_3 - CaO - MgO - SiO_2 bei a.) 10 Gew-% und b.) 15 Gew-% Al_2O_3 .

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ reichert keine Schwermetalle an und ist neben Pyroxen die einzige kristalline Phase, die Ti strukturell fixiert.

Pyroxen

In erster Näherung kann Pyroxen ähnlich wie Spinell alle betrachteten Schwermetalle in die Kristallstruktur einbauen. Der Einbau ist allerdings atmosphärenabhängig. Cr wird als Cr^{3+} nur an Luft, Zn, Mn und Cu nur unter O_2 in die Struktur eingebaut.

Der Gesamtgehalt der Schwermetalle im Pyroxen bleibt in O_2 und an Luft in etwa konstant, mit zunehmender Sauerstoffverfügbarkeit werden Cu und Zn bevorzugt eingebaut.

In Ar-Atmosphäre wird Pyroxen nicht beobachtet. Dieser Befund kann zur Zeit noch nicht gedeutet werden, läßt aber mögliche Rückschlüsse auf die Atmosphäre in der Brennkammer im Hochtemperaturverfahren zu. Im Granulat konnte Pyroxen ebenfalls nicht beobachtet werden, während Melilith und Spinell immer auftreten.

Glasmatrix

Im wesentlichen sind Schwermetalle in der Glasmatrix abgereichert. In Ar-Atmosphäre bilden Fe und Mn eine Ausnahme. Ihre Konzentrationen gehen aber mit steigender O_2 -Fugazität zurück.

Eine steigende Sauerstoffverfügbarkeit verschiebt das $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ -Verhältnis stark zugunsten der oxidierten Form. Als Cr^{6+} wird es weder in Spinell noch in Pyroxen strukturell fixiert und wird in der verbleibenden Glasmatrix angereichert.

5 Schlußfolgerungen

Die Temperatur von 1300°C im Schmel-Brenn-Verfahren ist hinreichend hoch, um ein vollständiges Aufschmelzen von Hausmüll zu erreichen. Bereits bei 1200°C ist die Schmelze niedrigviskos und gewährleistet einen fließfähigen Ofenausstrag. Die Schmelze weist ähnliche thermischen Eigenschaften wie technische Gläser auf.

Bei der Kristallisation der Schmelze treten nur wenige Kristallarten (Spinell, Melilith, Pyroxen) auf. Die Bildung von Spinell kann im thermischen Prozeß nicht verhindert werden. Spinell wird sehr schnell gebildet und ist bis 1500°C stabil. Die dabei auftretenden Mengen von ca. 3% beeinflussen das Fließverhalten nicht.

Die Kristallisation von Melilith und Pyroxen ist von der Temperaturverteilung und der Verweilzeit im Prozeß abhängig. Für eine Bildung von Melilith und Pyroxen müssen Ofentemperaturen unter 1200°C auftreten und eine Mindestverweildauer von einigen Minuten überschritten werden.

Eine Kristallisation der Schmelze wird in allen Atmosphären beobachtet und hat eine Abreicherung von toxischem Inventar in der verbleibenden Glasmatrix zur Folge.

Den höchsten Schwermetallanteil fixiert Spinell. Pyroxen kann ebenfalls Schwermetalle aufnehmen. In der kristallinen Hauptphase Melilith werden nur geringe Schwermetallgehalte gemessen.

In reiner O₂-Atmosphäre wird die höchste Spinellausbeute von 5% erzielt. Ein maximaler Spinellanteil im Glas ist aufgrund der größeren hydrolytischen Beständigkeit von Spinell für eine Fixierung des toxischen Inventars von Vorteil. Eine Zunahme der Sauerstoffverfügbarkeit verschiebt das Cr³⁺/Cr⁶⁺-Gleichgewicht zum toxischerem Cr⁶⁺, das von keiner kristallinen Phase fixiert wird und somit in der Glasmatrix verbleibt. Unter natürlichen Verwitterungsbedingungen kann dies zur einer erhöhten Cr-Freisetzung führen.

Alle Granulate einer Hausmüllverbrennung enthalten Cr, so daß hohe O₂-Partialdrücke im Hochtemperaturprozeß zu vermeiden sind.

In den untersuchten Granulaten wird kein Pyroxen beobachtet. Bei der Kristallisation in Ar-Atmosphäre bleibt die Bildung von Pyroxen ebenfalls aus. Dies ermöglicht Rückschlüsse auf die tatsächlichen atmosphärischen Bedingungen und zeigt, daß in der Schmelze im Hochtemperaturprozeß der Schwel-Brenn-Anlage ein geringer O₂-Partialdruck vorherrscht.

Welchen Einfluß Pyroxene und Melilith auf die hydrolytische Beständigkeit von Glaskeramiken unter natürlichen Verwitterungsbedingungen haben, müssen weitergehende Untersuchungen zeigen.

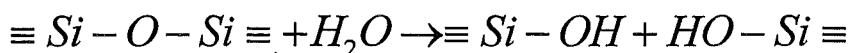
D. Chemisches Verhalten in aquatischen Systemen

1 Grundlagen der Glaskorrosion

Geht das Netzwerk eines Glases in Lösung, so werden auch alle anderen Glasbestandteile, Elemente die im Netzwerk involviert sind bzw. eigenständige Kristallarten, die von der Glasmatrix umhüllt werden, hydrolysierbar. Der Mechanismus der Glasauflösung, die Reaktionen zu Neubildungen an der Glasoberfläche und die Kinetik der Glaszersetzung sind außerordentlich komplex.

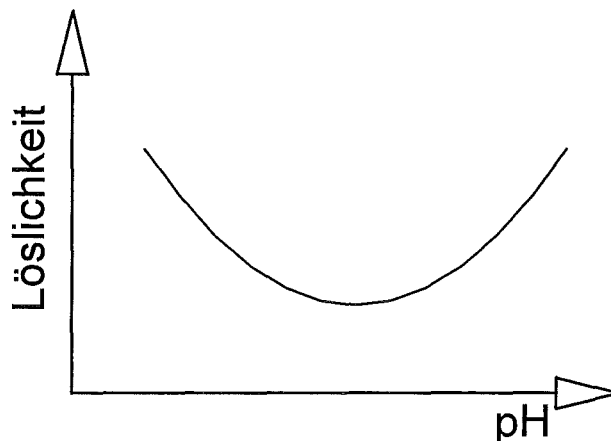
1.1 Auslaugung und Netzwerkauflösung

Glas ist gegenüber wässrigen Medien nicht stabil. Im Gleichgewicht wandelt es sich in stabile Kristallarten um. Die Reaktionsgeschwindigkeiten können hingegen sehr gering sein. Kieselglas besitzt eine erhöhte Löslichkeit in Wasser gegenüber der stabilen Kristallart Quarz. Bei dieser Reaktion erfolgt eine Aufspaltung des Si-O-Netzwerks. In erster Näherung kann die chemische Beständigkeit eines Glases auf zwei Grundreaktionen, den Austausch von H_2O bzw. H_3O^+ und die Auflösung zurückgeführt werden. Stark vereinfacht kann die Netzwerkauflösung schematisch in einer Gleichung dargestellt werden:

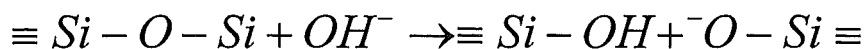


Haben alle vier Bindungen eines $[SiO_4]$ -Tetraeders reagiert, so liegt formal lösliche monomere Kieselsäure $Si(OH)_4$ vor. Die Löslichkeit ist stark pH-abhängig (Abb.51).

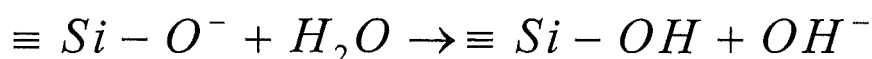
Abb.51: pH-Abhängigkeit der Auflösung von Gläsern.



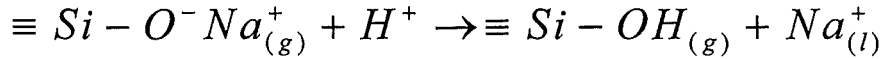
Silikatgläser lösen sich in alkalischen Lösungen nach der Gleichung:



Die O-Si-Gruppe kann weiter reagieren nach



und zeigt, daß die OH-Ionen als Katalysator wirken. Durch die Reaktionen wird das Netzwerk aufgelöst und das Glas abgetragen. In Gegensatz dazu bleibt das Netzwerk zeitlich viel länger unverändert, wenn Silikatgläser in Kontakt mit sauren Lösungen kommen:



In einem langsamen Initialprozeß wird ein Netzwerkwandlerkation Na^+ im Glas (g) gegen ein Proton aus der Lösung (l) ausgetauscht. Der Austausch führt zu einer veränderten Grundglaszusammensetzung und hoher Si-OH-Konzentration in einer schmalen Glasübergangszone. Durch Kondensation der Si-OH-Gruppen kommt es zur Ausbildung einer Gelschicht und modifizierter Glasstruktur, die molekulares Wasser involviert. In einem weiteren, schnellen Prozeß zwischen gebildeter Gelschicht und Lösung kommt es zum Austausch von Ionen, Protonen und Wassermolekülen. Die Lösung verarmt zunehmend an H^+ , der geschwindigkeitsbestimmenden Spezies, d.h. der pH-Wert steigt. In der Literatur wird dieser Prozeß als Auslaugung subsumiert.

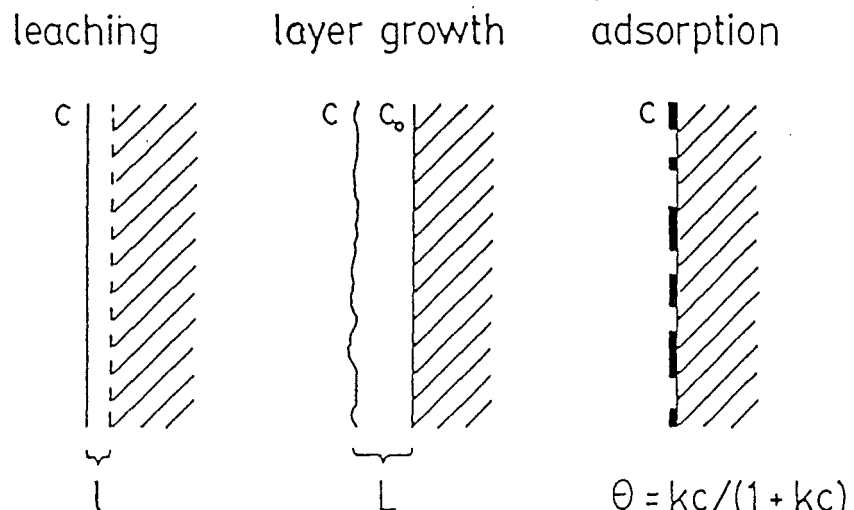
In reinem Wasser treten beide Mechanismen, der Ionenaustausch und die Netzwerkauflösung auf. Welcher Mechanismus dominiert und damit die Korrosionsgeschwindigkeit bestimmt, ist in erster Näherung vom Chemismus des Glases und der Temperatur abhängig.

Die Löslichkeit von SiO_2 -Glas in Wasser ist gering und von der Temperatur und dem pH abhängig. Wird die Korrosionslösung nicht erneuert, steigt die SiO_2 -Konzentration in der Lösung bis zum Sättigungswert an. Die Auflösung kommt nach Erreichen der Sättigungskonzentration scheinbar zum Stillstand. Je größer das Verhältnis der Glasoberfläche S zum Volumen der Korrosionslösung V ist, um so früher wird diese Sättigungskonzentration erreicht.

1.2 Schichtbildung

Bei der Korrosion von Glas wird eine ortstreue Bildung von Korrosionsschichten beobachtet. Die Schichtbildung wird in drei Typen unterteilt. Dabei handelt es sich um Schichten, die durch oben beschriebenen Ionenaustauschprozeß entstehen, um Schichten aus Phasenneubildungen und um adsorptive Bindung gelöster Stoffe. Abb.52 zeigt eine schematische Darstellung der drei verschiedenen Typen.

Abb.52: Schematische Darstellung der Bildung von Schichten, die bei der Korrosion von Glas in wäßrigen Medien auftreten können. a.) Schichtbildung durch Auslaugung; b.) Schichtbildung durch Sekundärphasenbildung; c.) Bildung von adsorptiven Schichten mit Bedeckungsgrad (c =Konzentration; k =Adsorptionskonstante)



Für den Fall gleichzeitiger Auslaugung und Netzwerkauflösung wird bei kurzen Korrosionszeiten eine \sqrt{t} -Kinetik beobachtet. Für lange Korrosionszeiten hingegen gilt ein lineares Zeitgesetz und eine stationäre Profiltiefe $l_{\infty} = D/v$ (mit l = Schichtdicke; D = empirischer Diffusionskoeffizient; v = lineare Glasauflösungsgeschwindigkeit).

Untersuchungen von CONRADT et al. (1985) zufolge, kann die Bildung von Schichten aber nicht als eine wirksame Transportbarriere für den Materieaustausch zwischen Glas und Lösung angesehen werden.

2 Dynamische Korrosion von SB-Gläsern im Soxhlet-Extraktor

2.1 Einleitung

Ziel der Soxhlet-Tests ist es, die hydrolytische Beständigkeit der Granulate aus dem Schwel-Brenn-Verfahren miteinander zu vergleichen.

Der Soxhlet-Test ist ein dynamisches Korrosionsverfahren in H_2O dest. bei $T \cong 100^\circ C$. Diese Korrosionsbedingungen sind in einem geochemischem Milieu nicht verwirklicht. Der Soxhlet-Test erlaubt einen Vergleich der hydrolytischen Stabilitäten der Granulate unter konstanten Bedingungen und ermöglicht eine Anbindung an den Chemismus. Die SB-Granulate K1, K2, K3 und K4 wurden mit anderen Produkten aus der Hochtemperaturmüllverbrennung, technischen und natürlichen Gläsern verglichen.

2.2 Experimentelle Methoden

2.2.1 Probenvorbereitung

Die Proben wurden im Ofen bei $1500^\circ C$ an Luft geschmolzen und auf einer Edelstahlplatte abgegossen, mit Ausnahme der Vergleichsproben Kieselglas, Duranglas und Obsidian. Die Gläser wurden anschließend in einem weiteren Ofen bei $700-750^\circ C$ entspannt und bis Raumtemperatur langsam abgekühlt ($\sim 1^\circ C/min$).

Durch polarisationsoptische Untersuchungen der Streupräparate konnte eine partielle Kristallisation der Schmelzen während des Abkühlungsvorgangs ausgeschlossen werden. Aus den entspannten Gläsern wurden quaderförmige Probenkörper geschnitten und deren Oberfläche poliert. Die Glasquader wurden zeitabhängig aus dem Soxhlet-Extraktor entnommen. Sie wurden im Ultraschallbad mit Aceton behandelt und nach dem Trocknen gewogen. Die Ergebnisse der Soxhlet-Tests sind Mittelwerte der Massenverluste aus zwei Parallelversuchen über 1000 h. Abb.53 zeigt die Probenpräparation und den Versuchsablauf.

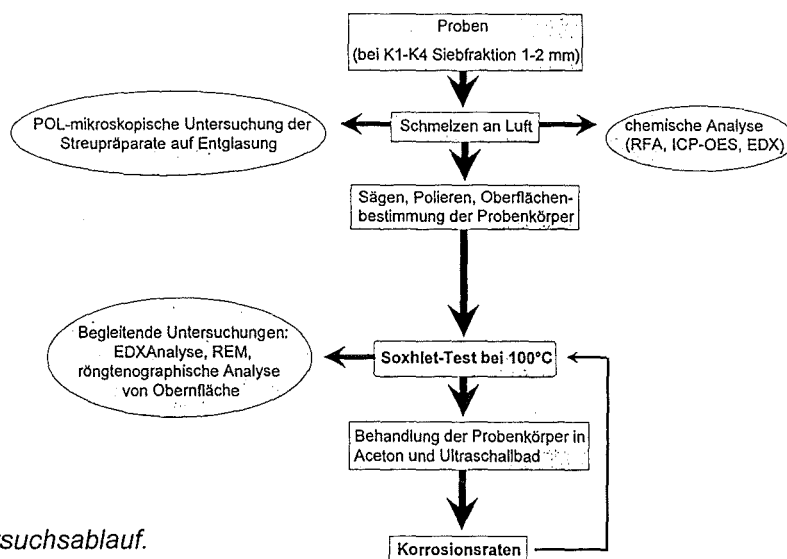


Abb.53: Versuchsablauf.

2.2.2 Soxhlet-Extraktor

In einem Rundkolben wird H_2O verdampft und dieses in einem Intensivkühler wieder kondensiert. Das kondensierte, heiße H_2O tropft über eine Nase in den Reaktionsraum mit dem Probenkörper. Beim Erreichen eines Füllstands von 100 ml wird die gesamte Lösung über ein Siphon in den Rundkolben zurückgeführt. Bei der gewählten Größe des Soxhlet-Extraktors wird ein Zyklus in 20 min durchlaufen. Das entspricht einer Kondensationsmenge von 5 ml/min. Dies gewährleistet, daß der korrodierte Körper stets mit frischem Lösungsmittel in Kontakt kommt und eine Phasenneubildung infolge Übersättigung an der Oberfläche der Proben verhindert wird. Abb.54 zeigt den Aufbau des Soxhlet-Extraktors.

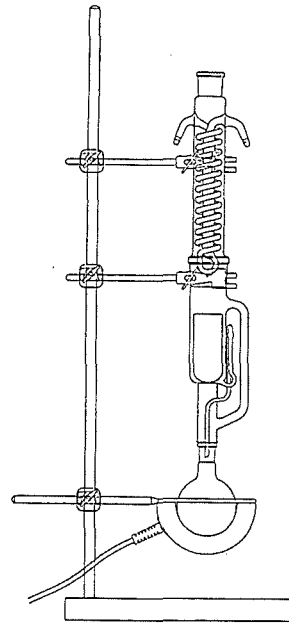


Abb.54: Aufbau des Soxhlet-Extraktors zur dynamischen Korrosionsprüfung in H_2O .

Die Temperatur der Lösung im Reaktionsraum beträgt $98\pm 1^\circ C$ über den Zyklus von 20 min und der Reaktionsgefäßtiefe 15 cm bei herrschendem Umgebungsdruck.

2.3 Ergebnisse

2.3.1 Chemismus der Gläser

Im Soxhlet-Extraktor wurden elf Gläser mit hoher Variabilität im Chemismus untersucht. Keine der Glasproben zeigte unter dem POL-Mikroskop (Vergrößerung: 500x) einen erkennbaren Anteil an kristalliner Phase.

Fünf Gläser aus der Hochtemperaturmüllverbrennung (TS; SB-Granulate: K1-K4) wurden mit drei technischen Gläsern [Abresist®, Schmelzbasalt-Auskleidung/Kalenborn (KB); Duran®/Schott (DU); Kieselglas/Schott (KG)], einem Modellglas (NP) und zwei natürlichen Proben [nachträglich verglaster Basalt vom Teichelberg/Oberpfalz (TB); Obsidian/Porto-Vecchio, Korsika (OB)] verglichen.

Tab.12+13 zeigen den Chemismus der untersuchten Gläser in Gew-% und Mol-%. Kieselglas (KG) enthält 100% SiO_2 . Die Werte für Duranglas (DU: $SiO_2=81$;

$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3=6$; $\text{B}_2\text{O}_3=13$; alle Angaben in Gew-%) sind Herstellerangaben [Schott-Glaswerke (1981): Technische Gläser].

Oxide	K1	K2	K3	K4	NP	KB	TB	OB	TS
Na_2O	4.1	4.2	4.1	1.7	10.2	2.2	3.2	0.3	6.8
MgO	4.4	2.8	4.5	2.7	----	8.2	14.1	3.2	2.3
Al_2O_3	14.7	9.6	9.1	9.4	5.9	12.6	13.1	12.6	14
SiO_2	35.4	44.5	43.3	33.7	48.2	46.5	49.0	61.1	50.6
P_2O_5	2.5	2.5	2.4	0.6	----	0.1	0.45	----	0.4
K_2O	3.1	3.5	1.9	1.0	----	2.0	1.4	2.1	1.6
CaO	26.0	19.6	29.8	19.5	----	12.0	9.7	18.1	14.0
TiO_2	1.1	1.4	----	2.0	----	3.2	2.3	0.3	0.5
Cr_2O_3	0.15	0.22	0.30	0.75	----	0.3	0.1	0.1	0.5
MnO	0.27	0.17	----	0.2	----	0.4	0.2	2.2	0.1
Fe_2O_3	5.4	6.3	4.0	19.6	34.4	12.4	6.6	0.03	8.7
CuO	0.05	0.23	0.1	0.9	1.4	0.3	0.06	0.05	0.04
ZnO	0.63	2.1	0.2	3.4	0.15	0.3	0.05	0.04	----

Tab.12: Chemismus der untersuchten Gläser in Gew-%.

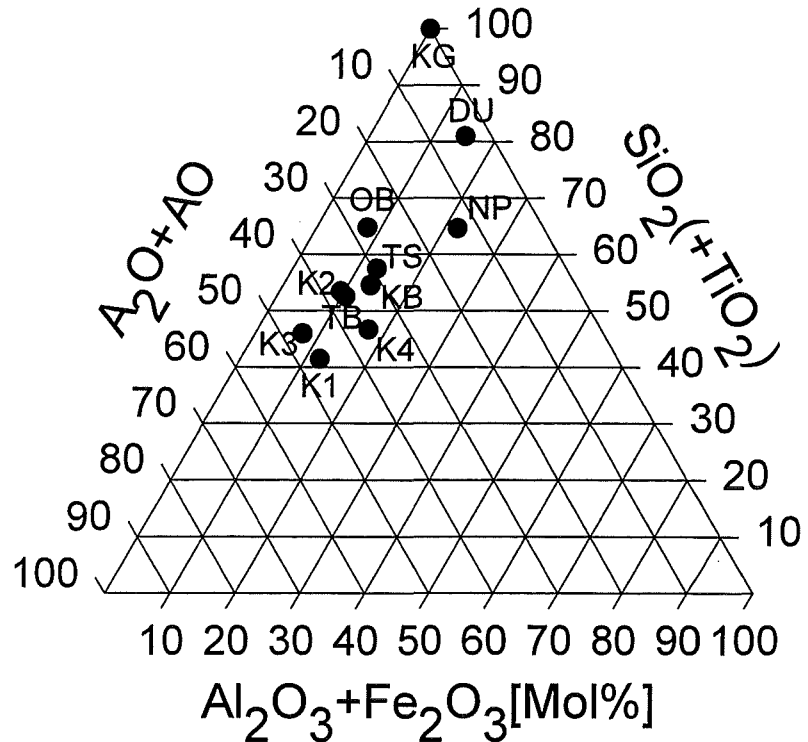
Oxide	K1	K2	K3	K4	NP	KB	TB	OB	TS
Na_2O	4.5	4.6	4.2	2.1	13.1	2.4	3.2	0.3	7.4
MgO	7.4	4.7	7.0	5.1	----	13.5	21.7	4.9	3.9
Al_2O_3	9.7	6.4	5.6	7.0	4.6	8.2	8.0	7.7	9.3
SiO_2	39.7	50.5	45.3	42.5	63.7	51.4	50.7	63.3	56.8
P_2O_5	1.2	1.2	1.1	0.32	----	0.05	0.2	----	0.19
K_2O	2.2	2.5	1.3	0.8	----	1.4	0.9	1.4	1.2
CaO	31.3	23.8	33.4	26.3	----	14.2	10.7	20.1	16.9
TiO_2	0.93	1.2	----	1.9	----	2.7	1.8	0.23	0.42
Cr_2O_3	0.07	0.10	0.12	0.37	----	0.13	0.04	0.04	0.22
MnO	0.26	0.16	----	0.21	----	0.37	0.18	1.9	0.1
Fe_2O_3	2.3	2.7	1.6	9.3	17.1	5.2	2.6	0.01	3.7
CuO	0.04	0.20	0.08	0.86	1.4	0.25	0.05	0.04	0.03
ZnO	0.52	1.8	0.15	3.2	0.15	0.24	0.04	0.03	----

Tab.13: Chemismus der untersuchten Gläser in Mol-%.

Legende: K1: SB-Granulat (Probennahme 11+12/93); K2: SB-Granulat (Probennahme 8/95); K3: SB-Granulat (Probennahme 1/96); K4: SB-Granulat (Autoschredderfraktion; Probennahme 4/96); NP: Modellglas; KB: Abresist® von Kalenborn (Basalt-Auskleidung); TB: Basalt vom Teichelberg, Oberpfalz; OB: Obsidian, Porto-Vecchio, Korsika; TS: Schlacke aus weiterem Hochtemperaturmüllverbrennungsverfahren (Besucherprobe 4/93)

Abb.55 zeigt die Zusammensetzung der Gläser im Vielkomponentensystem $(\text{A}_2\text{O}+\text{AO})-(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)-(\text{SiO}_2+\text{TiO}_2)$ mit $\text{A}_2\text{O}=\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ und $\text{AO}=\text{CaO}+\text{MgO}$. Im Duranglas wird B_2O_3 zu $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ gerechnet.

Abb.55: Zusammensetzung der Gläser im System (A_2O+AO) - $(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ - (SiO_2+TiO_2) mit $A_2O=Na_2O+K_2O$ und $AO=CaO+MgO$.



Die Gläser sind so gewählt, daß die SiO_2 - und Alkali-/Erdalkaligehalte der natürlichen, nachverglasten Probe TB und der basaltischen Auskleidung KB mit den Gehalten der Gläser aus der Hochtemperaturmüllverbrennung (TS, K1-K4) vergleichbar sind. Kiesel- und Duranglas dienen mit dem höchsten SiO_2 -Gehalt als Bezug.

Die Al-Gehalte weisen nur geringe Unterschiede auf, mit Ausnahme von Modellglas NP und der Referenzgläser DU und KG.

Der Fe_2O_3 -Gehalt in SB-Gläsern liegt bei 1-3 Mol-%. NP und K4 haben den höchsten Eisenanteil. Sie grenzen den Zusammensetzungsraum zu höheren Eisengehalten hin ab.

Der wesentliche Unterschied zwischen SB-Gläsern und den anderen Proben liegt im höheren Ca-Gehalt. Der Alkaligehalt variiert nur geringfügig.

Durch den Eintrag von Vegetabilien, Waschmitteln und Kunststoffweichmachern enthalten Gläser aus der Müllverbrennung Phosphor. Der Gehalt liegt bei ca. 1 Mol-%. Das Modellglas und die natürlichen Proben zeigen geringere P-Gehalte.

Im Schwermetallgehalt weisen die Proben keine erheblichen Unterschiede auf, mit Ausnahme von Zn in SB-Gläsern K2 und K4.

2.3.2 Spezifischer Massenverlust

Aus dem zeitabhängig, gravimetrisch bestimmten Massenverlust, normiert auf die Oberfläche der Probenkörper, kann der spezifische Massenverlust NL

$$NL = \frac{\Delta m}{S} \quad \text{mit } \Delta m = \text{Massenverlust}; S = \text{Oberfläche}$$

nach LUTZE und EWING (1988) errechnet und das Korrosionsverhalten der Gläser in einen NL-Zeit-Diagramm dargestellt werden (Abb.56a+b).

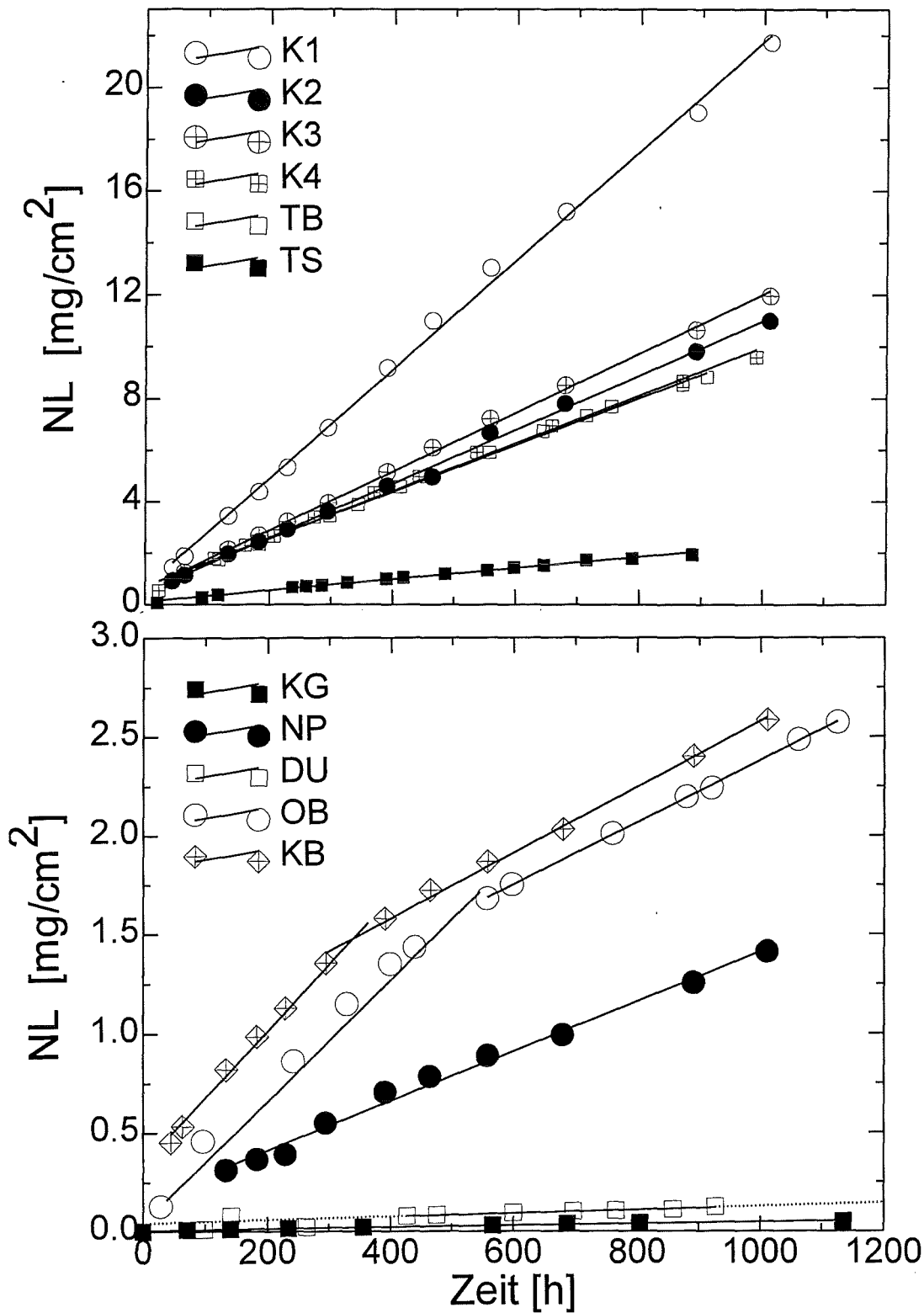


Abb.56 a.) und b.): Spezifische Massenverluste NL in Abhängigkeit von der Zeit im Soxhlet-Extraktor.

2.3.3 Oberfläche der korrodierten Probenkörper

Im Soxhlet-Test können nach 1000 h an den Gläsern K1, K2, K4 und KB dunkelbraune Ablagerungen auf der Probenoberfläche beobachtet werden. Die Ablagerungsschichten wurden mittels Ultraschallbad oder von Hand abgelöst.

Abb.57a-d zeigt REM-Aufnahmen und EDX-Spektren der abgelösten Schicht und der Phasenneubildung auf der Schichtoberfläche.

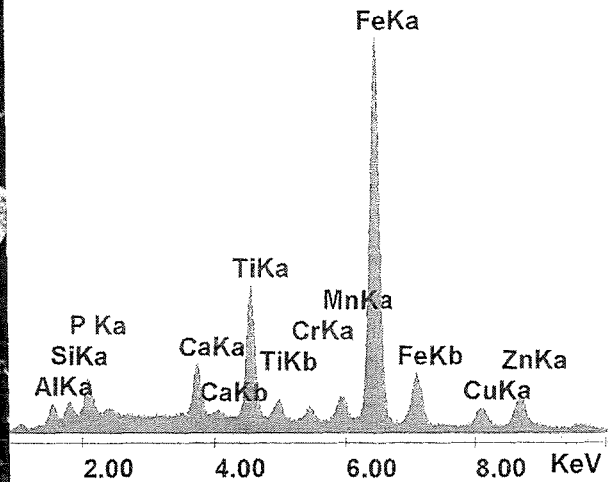
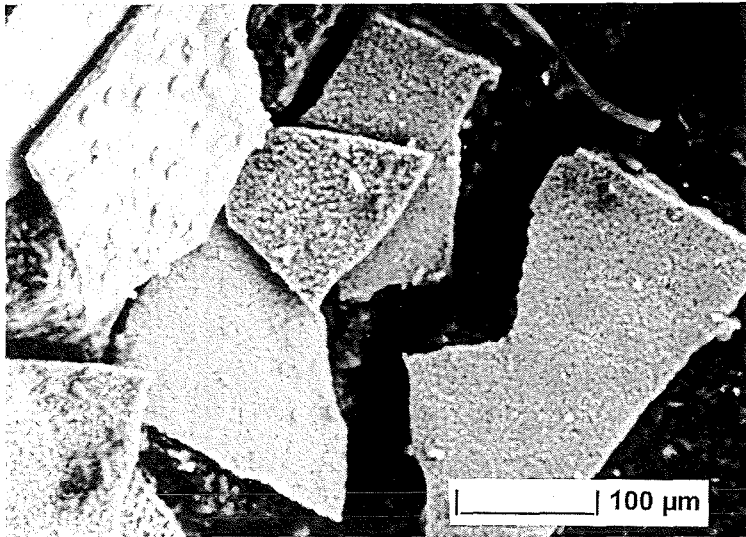


Abb.57a: Bruchstücke von abgetrennter Schicht im Soxhlet-Test nach 1000 h.

Abb.57b: EDX-Spektrum der abgelösten Schicht.

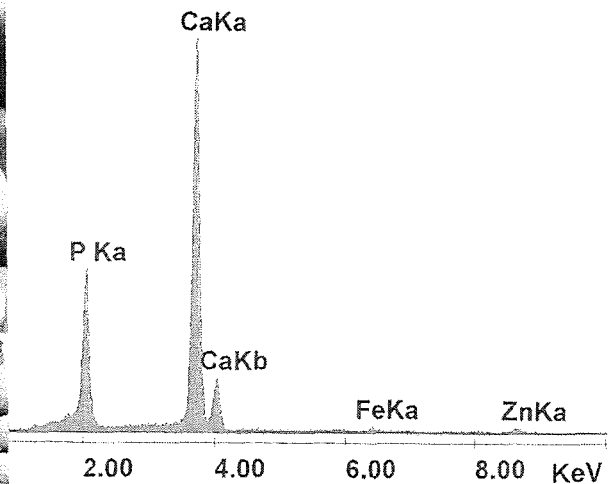
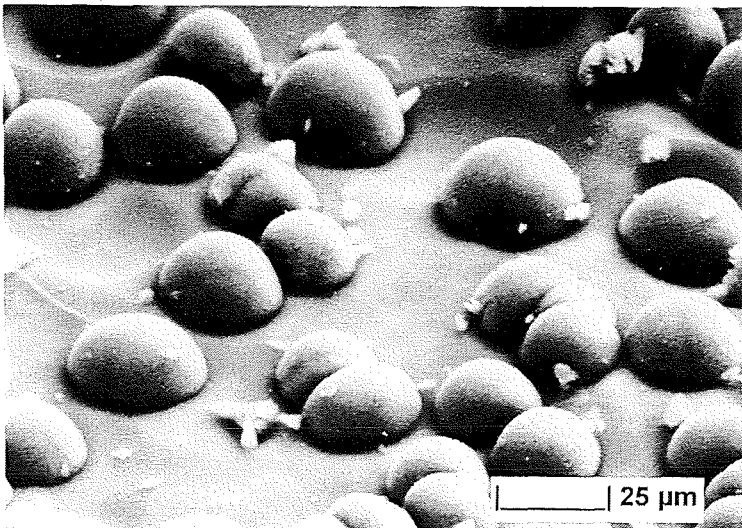


Abb.57c: Phasenneubildung auf der Schichtoberfläche im Soxhlet-Test nach 1000 h.

Abb.57d: EDX-Spektrum kugelförmiger Phasenneubildung auf der Oberfläche der abgelösten Schicht.

Das EDX-Spektrum der Schicht zeigt Schwermetallanreicherungen von Fe, Cr, Cu, Mn und Zn. Den Hauptanteil bildet Fe. In der Schicht wird Ti ebenfalls angereichert, während SiO₂ und Al fast vollständig abgereichert sind .

Abb.58 zeigt EDX-Spektren der Oberfläche des unbehandelten Glaskörpers K1 im Vergleich mit der Oberfläche unterhalb der abgelösten Schicht nach der Korrosion im Soxhlet-Extraktor über 1000 h.

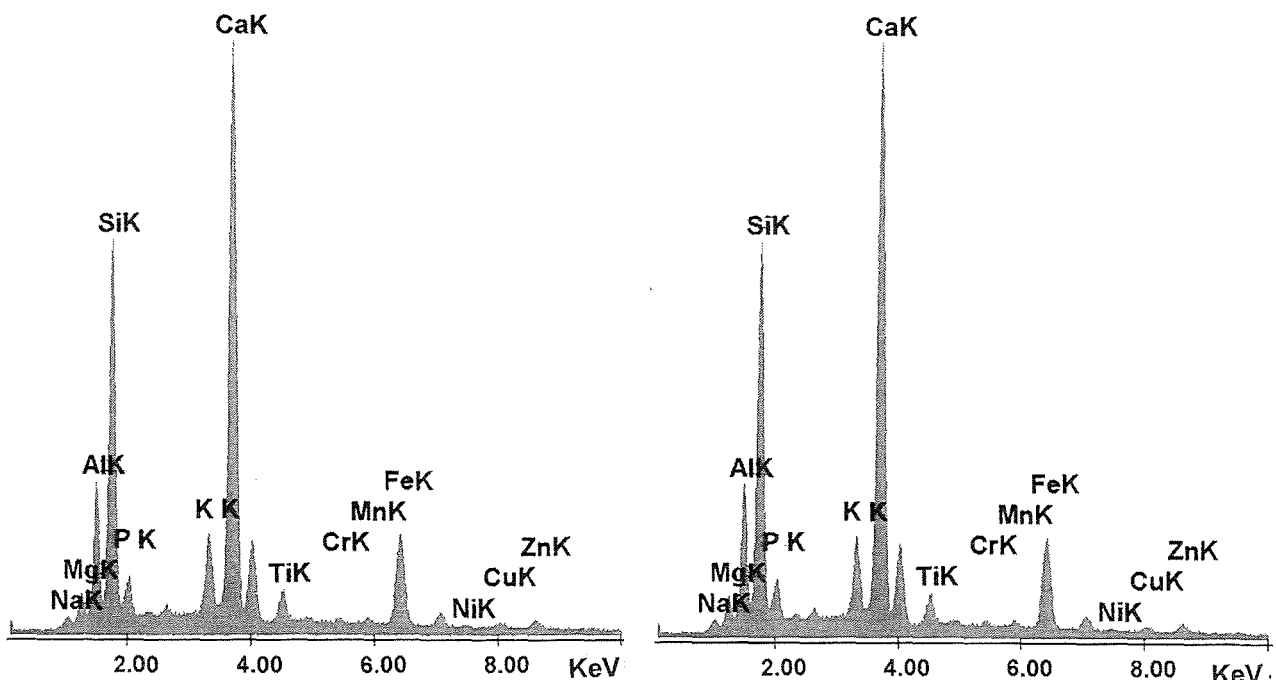


Abb.58: Unbehandelte und korrodierte Glasoberfläche am Beispiel K1.

Die freigelegte Oberfläche der Probenkörper zeigt im Vergleich zur unkorrodierten Oberfläche den selben Chemismus.

2.4 Diskussion

2.4.1 Spezifischer Massenverlust und Korrosionsrate

Der spezifische Massenverlust NL ist im Soxhlet-Test direkt proportional zur Korrosionszeit. Im Idealfall ergeben sich Geraden durch den Ursprung. Besonders im Initialbereich der Korrosion zeigt der Massenabtrag sprunghaftes Verhalten.

Abkühlungsbedingungen der Gläser beeinflussen den Abbau von thermischen Spannungen an der Glasoberfläche im wäßrigen Milieu und führen besonders für KB und OB zu erhöhtem Massenabtrag.

Aus diesem Grund wurden die Korrosionsversuche auf 1000 h verlängert und bei der Berechnung der Korrosionsrate der nichtlineare Anfangsbereich nicht berücksichtigt.

Aus der ersten Ableitung von NL nach der Zeit kann die Korrosionsrate r ermittelt werden.

$$r = \frac{dNL}{dt}$$

Die Korrosionsrate r gibt Auskunft über die hydrolytische Stabilität der Gläser, die im Soxhlet-Extraktor für alle unter gleichen, konstanten Korrosionsbedingungen ermittelt wird. Damit ist ein direkter Vergleich der hydrolytischen Stabilität möglich. Tab.14 vergleicht die Korrosionsraten r der Gläser in $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ und $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{d}$.

Gläser	r [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$]	r [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{d}$]	R^2
K1	21.1	506.4	0.998
K2	10.5	252.0	0.997
K3	11.4	273.6	0.999
K4	9.27	222.5	0.995
TS	2.13	51.12	0.992
OB	1.57	37.68	0.999
NP	1.25	30.00	0.991
TB	9.10	218.4	0.998
KB	1.67	40.08	0.996
DU	0.0873	2.100	0.984
KG	0.0435	1.044	0.972

Tab.14: Vergleich der Korrosionsraten r der untersuchten Gläser.
 R^2 gibt den mittleren Fehler an.

Die höchsten Korrosionsraten im Soxhlet-Test weisen SB-Gläser auf.

Die Korrosionsrate von K1 ist gegenüber allen weiteren Gläsern deutlich erhöht. Die Gläser K2, K3 und K4 zeigen ein vergleichbares hydrolytisches Verhalten zum nachverglasten Basalt vom Teichelberg (TB), Oberpfalz. Die Korrosionsraten von KB, TS, OB und NP liegen bei ca. 25% des Wertes der SB-Gläser. Duran und Kieselglas sind die hydrolytisch stabilsten Gläser.

2.4.2 Einfluß des Chemismus auf die Korrosionsrate

Es können deutliche Unterschiede im Korrosionsverhalten beobachtet werden, die im Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung stehen.

2.4.2.1 Einfluß der Netzwerkbildner

Ein Zusammenhang der Korrosionsrate mit dem Gehalt der netzwerk- bzw. tetraederbildenden Komponenten in den untersuchten Gläsern wird beobachtet. Die Korrosionsrate wird mit der Zunahme des SiO_2 -Gehalts und dem damit zunehmenden Vernetzungsgrad im Glas verringert. Abb.59 zeigt den hyperbolischen Verlauf der Abnahme der Korrosionsrate r mit der Zunahme des SiO_2 -Gehalts.

Das hydrolytische Verhalten der Gläser kann im Zusammensetzungsintervall zwischen 40-70 Mol-% Glasbildner ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) in erster Näherung mit Hilfe einer linearen Abhängigkeit beschrieben werden. Dabei werden die Referenzgläser Duran und Kieselglas nicht berücksichtigt. Sie haben mit über 80 Mol-% SiO_2 die geringste Korrosionsrate. Ein steigender Gehalt an netzwerkbildenden Komponenten verringert die Korrosionsrate stark.

Abb.60 zeigt die Korrosionsrate r in linearer Abhängigkeit vom SiO_2 -Gehalt (a) und der Summe mit Fe_2O_3 (b) bzw. Al_2O_3 (c). Der gesamte Fe-Gehalt wird als Fe^{3+} dargestellt. B_2O_3 in Duran wird formal dem Fe_2O_3 -Gehalt angerechnet.

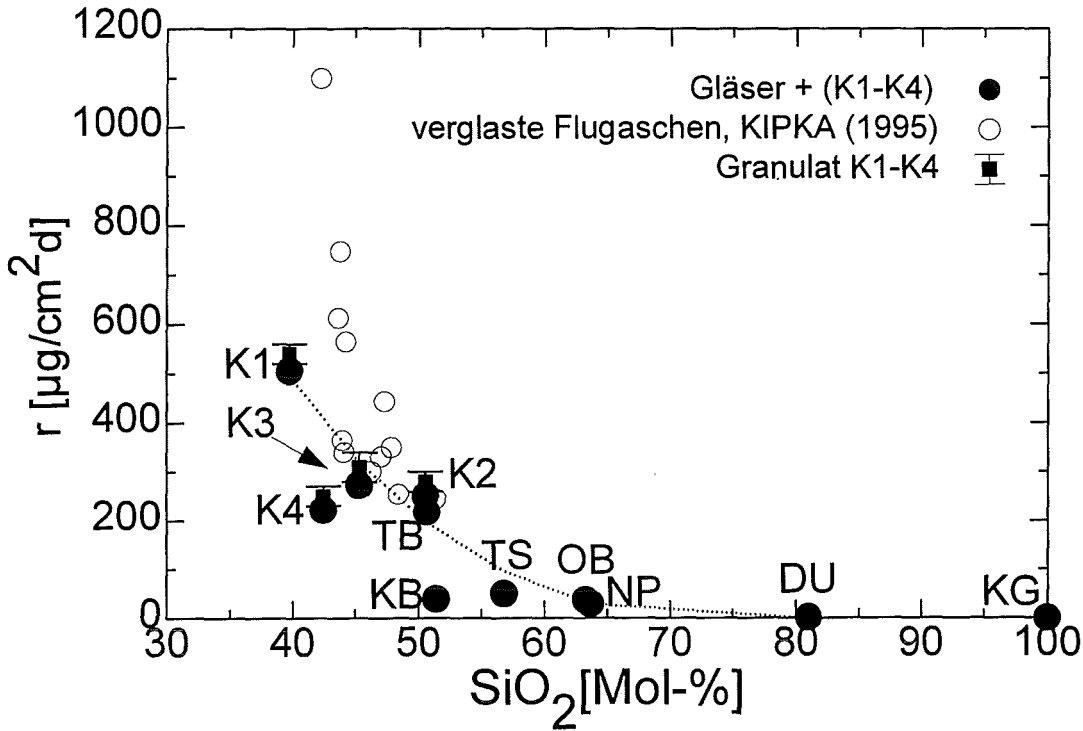


Abb.59: Korrosionsrate r in Abhängigkeit vom SiO_2 -Gehalt der Gläser.

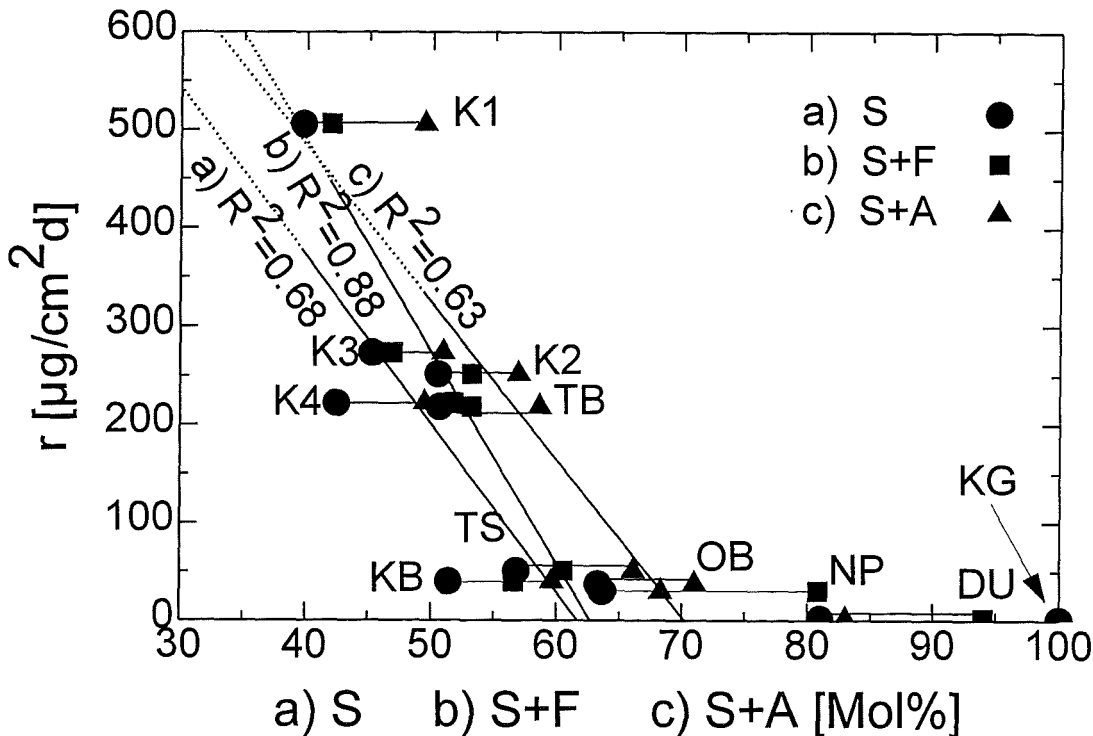


Abb.60: Korrosionsrate r in Abhängigkeit von a) SiO_2 (S); b) $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (S+F); c) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (S+A). R^2 gibt den mittleren quadratischen Fehler der linearen Korrelation an. Die horizontale Verschiebung der Punktlagen der Gläser wird zur besseren Unterscheidung durch Hilfslinien gekennzeichnet. Die darstellenden Punkte für OB fallen in (a) und (b) durch den geringen Fe_2O_3 -Gehalt in einem Punkt zusammen.

Die Korrosionsrate von Basaltglas (KB) und den SB-Gläsern K3 und K4 ist trotz geringerer SiO_2 -Konzentration gegenüber Gläsern mit vergleichbarem Gehalt (z.B. K1) deutlich reduziert. Der Grund hierfür ist ein unterschiedlicher Fe-Gehalt, der wesentlich zur Netzwerkbildung beiträgt. Der Fe-Hauptanteil liegt als Fe^{3+} vor. Wird Fe als Fe_2O_3 zum SiO_2 -Gehalt addiert, resultiert eine Erhöhung des lineare Korrelationskoeffizienten.

Analoges Verhalten kann auch für Al_2O_3 erwartet werden. Aufgrund der Wahl der Gläser mit ähnlichem Al-Gehalt und dem reduzierten Datensatz spielt er jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

Abb.61 zeigt den Zusammenhang der Si-Diadochie durch Al und/oder Fe sowie dem Alkali- und Erdalkaligehalt in Gläsern. Im Diagramm wird die idealisierte Grenze zwischen vollständiger und unvollständiger Vernetzung in der Glasstruktur als Diagonale dargestellt.

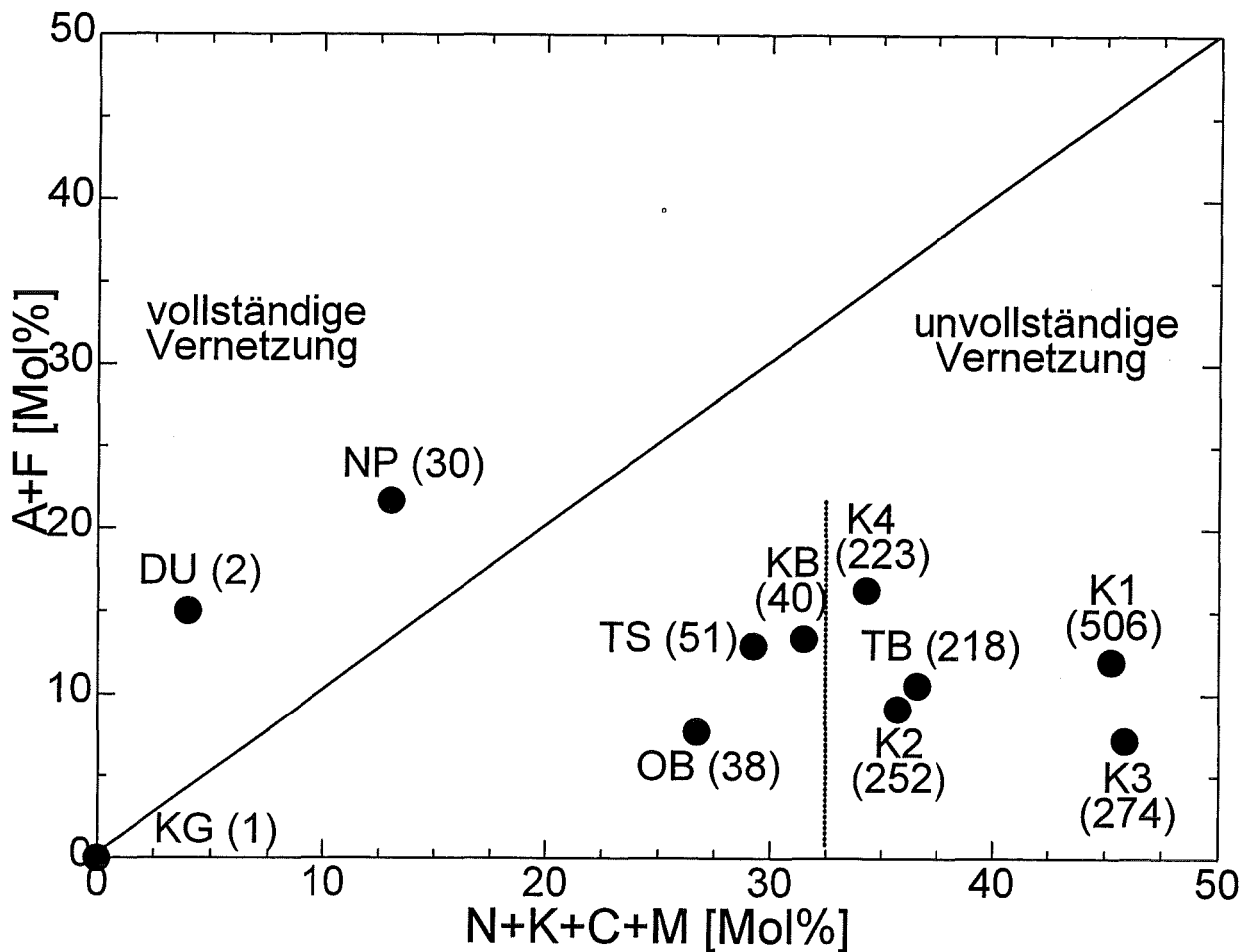


Abb.61: Zusammenhang der Si-Diadochie durch Al/Fe und dem Alkali-/Erdalkaligehalt in untersuchten Gläsern (Korrosionsrate r [$\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{d}$] in Klammern); mit $A=\text{Al}_2\text{O}_3$, $F=\text{Fe}_2\text{O}_3$, $N=\text{Na}_2\text{O}$, $K=\text{K}_2\text{O}$, $C=\text{CaO}$, $M=\text{MgO}$.

$[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder können durch $[\text{AlO}_4]$ - und/oder $[\text{FeO}_4]$ -Tetraeder teilweise ersetzt werden. Zur Erhaltung der Ladungsneutralität in der Glasstruktur steigt mit dem Ersatz von Si^{4+} durch dreiwertige Ionen auch der Alkali- und/oder Erdalkaligehalt.

Für Kieselglas und Duran kann eine vollständige Vernetzung angenommen werden. SB-Gläser und die gewählten natürlichen Proben liegen, bedingt durch einen

Überschuß an Alkali- und Erdalkalitionen, im Bereich der stark unvollständigen Vernetzung. Mit zunehmender Verschiebung zu höheren Alkali- und Erdalkaliwerten werden höhere Korrosionsraten beobachtet, die oberhalb 33 Mol-% (N+K+C+M) sprunghaft ansteigen.

Das Modellglas NP weist eine höhere Korrosionsrate auf, als für vollständig vernetzte Gläsern erwartet wird. Dies läßt darauf schließen, daß der hohe Fe-Gehalt eine vollständige Vernetzung vortäuscht und ein größerer Teil des Gesamteises als Fe^{2+} vorliegt, der nicht zur Netzwerkbildung beiträgt.

2.4.2.2 Einfluß der Netzwerk wandler

Abb.62 zeigt den Zusammenhang zwischen Korrosionsrate, der Summe netzwerkbildender $[\text{TO}_4]$ -Tetraeder als Quotient zum Gesamtgehalt Glas und dem Alkali-Erdalkaliverhältnis.

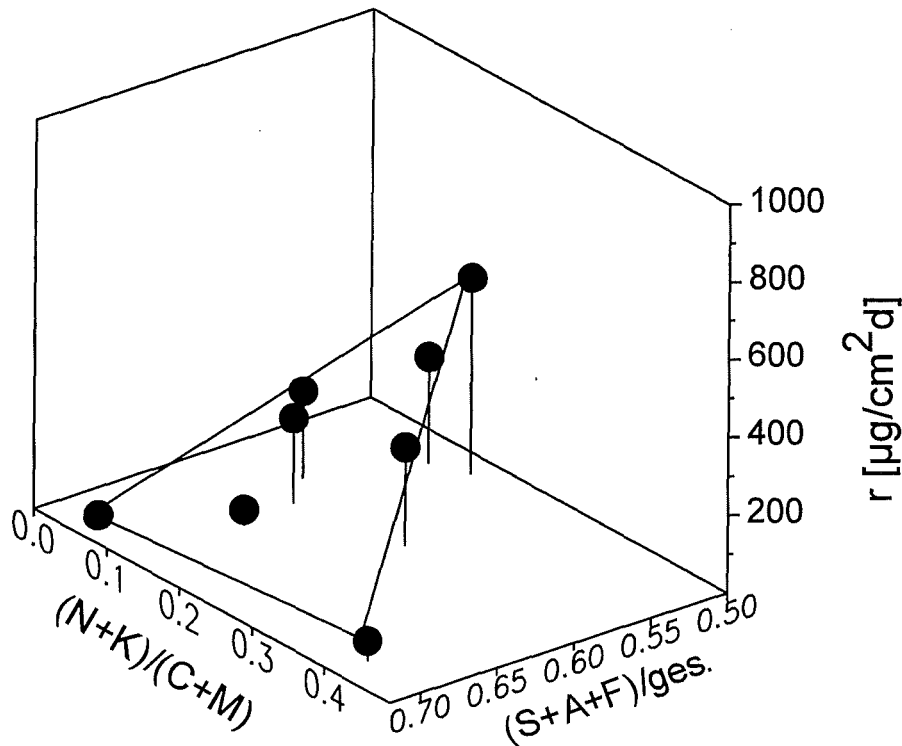


Abb.62: Korrosionsrate r in Abhängigkeit vom $[\text{TO}_4]$ -Anteil und $\text{A}_2\text{O}/\text{AO}$ -Gehalt im Glas. Kieselglas, Duran und das Modellglas NP sind aufgrund fehlender Alkali- und/oder Erdalkaligehalte in der Abb.62 nicht enthalten.

In Abhängigkeit vom Chemismus der Gläser wird eine Ebene aufgespannt. Der stabilitätserniedrigende Alkali-/Erdalkalieinfluß äußert sich nur im Gesamtgehalt, ein Individualeinfluß kann aber extrahiert werden.

2.4.2.3 Modell

Abb.63+64 zeigen die Abhängigkeit der Korrosionsrate vom Quotienten aus AO- und A₂O-Gehalten zum tetraederbildenden TO-Anteil im Glas.

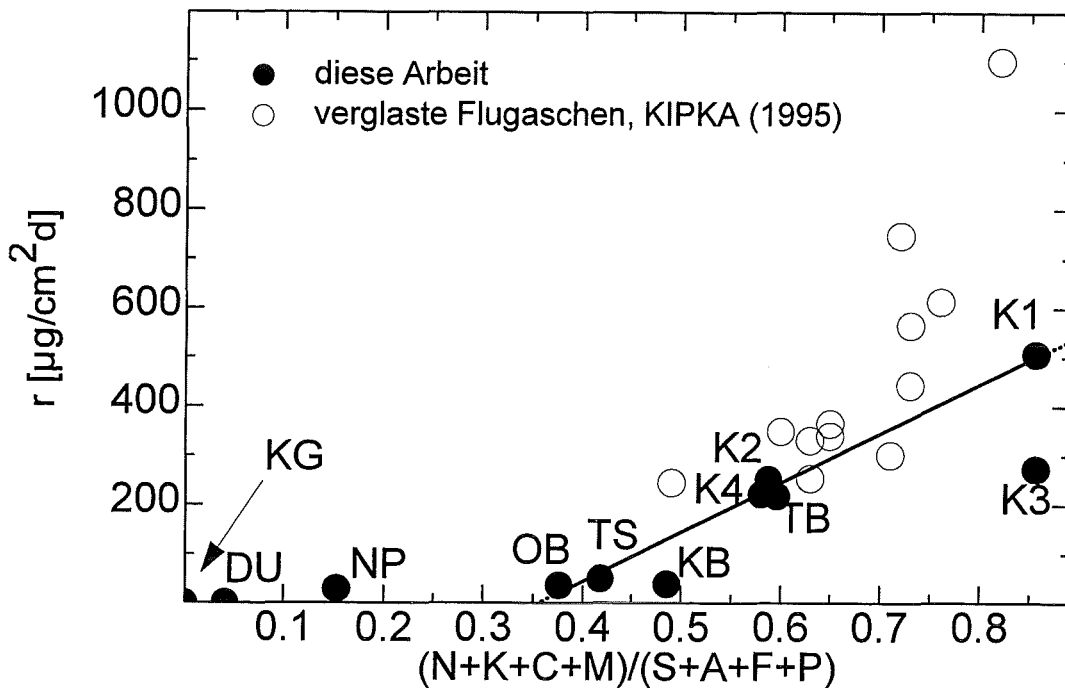


Abb.63: Korrosionsrate in Abhängigkeit vom Quotienten der Hauptelemente.
 $N=N_2O$, $K=K_2O$, $C=CaO$, $M=MgO$, $S=SiO_2$, $A=Al_2O_3$, $F=Fe_2O_3$,
 $P=P_2O_5$; B_2O_3 -Gehalt in Duran wird dem Nenner dazurechnet.
 R^2 gibt den mittleren Fehler im Quadrat an.

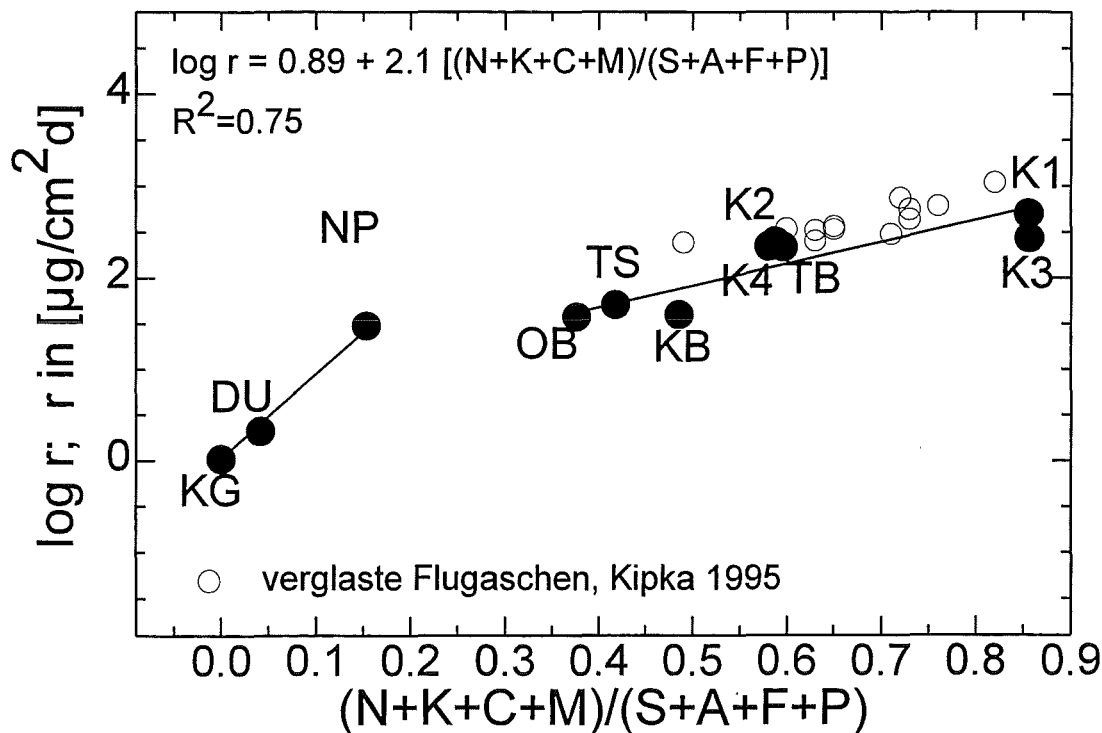


Abb.64: Logarithmus der Korrosionsrate in Abhängigkeit der Hauptelemente. $N=N_2O$, $K=K_2O$, $C=CaO$,
 $M=MgO$, $S=SiO_2$, $A=Al_2O_3$, $F=Fe_2O_3$, ; $P=P_2O_5$; B_2O_3 -Gehalt in Duran wird dem Nenner dazurechnet..

Innerhalb eines bestimmten Zusammensetzungsbereichs lassen sich Soxhlet-Korrosionsraten von Gläsern durch einen Quotienten aus Netzwerk wandler zu Netzwerk bildner beschreiben. Die Kenntnis des Chemismus der Hauptoxide (Na_2O , K_2O , CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) scheint dabei ausreichend. In erster Näherung kann für einen Quotienten oberhalb 0.3 eine hinreichend genaue Beschreibung gefunden werden. In diesem Zusammensetzungsraum kommen alle Gläser aus der Hochtemperaturmüllverbrennung zu liegen. Gläser im Quotientbereich oberhalb 0.7 weisen zunehmend abweichendes Verhalten auf. Werte nach KIPKA (1995) bestätigen das.

2.4.3 Oberfläche der korrodierten Probenkörper

Im Soxhlet-Extraktor sollen Sättigungseffekte durch zyklische Erneuerung der Lösung bei der Korrosion von Gläsern ausgeschlossen werden.

Bei der Auflösung Fe-haltiger Gläser kommt es nicht zu einer vollständigen Abführung der gelösten Bestandteile in den Rundkolben. Grund hierfür ist ein neutraler pH im Reaktionsgefäß, der innerhalb eines Zyklus konstant bleibt und zur Fällung von Schwermetallhydroxiden und zu einer Schichtbildung führt. Die Schichtdicke nimmt mit der Zeit zu, hemmt aber den Auflösungsprozeß im Soxhlet-Extraktor nicht.

Goethit $\text{FeO}(\text{OH})$ stellt die wesentliche Komponente der Hydroxidschicht dar und kann röntgenographisch nachgewiesen werden.

An der Oberfläche der Hydroxidschicht kann röntgenographisch Hydroxylapatit $[\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$, der als 5 μm große Halbkugeln fest in der Metallhydroxidschicht eingebunden vorliegt, beobachtet werden.

Berechnungen mit Hilfe des geochemischen Codes EQ3/6 zeigen, daß in Anwesenheit von Ca und Phosphat in der Lösung bei 100°C, Hydroxylapatit thermodynamisch stabil ist.

Apatite haben eine hohe chemische Variabilität und können zweiwertige Schwermetalle strukturell fixieren (Stemmermann 1992). EDX-Analysen zeigen, daß vorliegende Apatite, außer einem geringen Fe-Gehalt keine Schwermetalle aufweisen.

Vergleiche von EDX-Analysen unkorrodierter Gläser mit der korrodierten Oberfläche bzw. der Korrosionsfront unterhalb der abgelagerten Schicht zeigen keine Elementan- oder abreicherungen. Dies läßt auf ein kongruentes Auflösen der Gläser schließen.

Die Bestimmung der Korrosionsrate durch Messung des Massenverlusts setzt ein Ablösen der gebildeten Schichten von der Glasoberfläche durch Behandlung mit Aceton im Ultraschallbad voraus.

2.5 Schlußfolgerungen

Elf Gläser mit großer chemischer Variabilität, davon 5 Gläser aus der Hochtemperaturmüllverbrennung, wurden einer Soxhlet-Extraktion bei 100°C unterzogen. Die untersuchten Gläser lösen sich kongruent auf.

Im linearen Bereich von dNL/dt ergeben sich gute Korrelationen, die für Gläser aus der Hochtemperaturmüllverbrennung folgende Rangfolge der hydrolytischen Stabilität ermöglicht.

$$K1 < K3 < K2 < K4 < TS$$

Die unterschieden Korrosionsraten sind auf den Chemismus zurückzuführen.

Das hydrolytische Verhalten der Abfallgläser wird in erster Näherung vom Verhältnis der netzwerkbildenden (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) zu netzwerk wandelnden Komponenten (Alkalien und Erdalkalien) in den Gläser reguliert. Der Gesamteisen-Beitrag zur Netzbildung ist nicht quantitativ geklärt.

Mit steigender Vernetzung steigt die hydrolytische Beständigkeit. Der Vernetzung wirken Netzwerk wandler, in den Abfallgläsern sind das hauptsächlich Na_2O , K_2O , CaO und MgO entgegen. Ihr steigender Anteil wirkt stabilitätsmindernd. Dabei wirkt sich nur der Summe der Alkali- und Erdalkaliionen im Ganzen aus. Ein spezieller Einfluß der ein- oder zweiwertigen Kationen konnte nicht beobachten werden.

Für eine detailliertere Anbindung der hydrolytischen Beständigkeit auf atomarer Ebene ist die Datenbasis, trotz sehr guter Reproduzierbarkeit des spezifischen Massenverlusts noch nicht ausreichend.

3 Dynamische Korrosion mit Stofftransport über thermische Gradienten

3.1 Einleitung

Der chemische Umsatz glasiger Granulate aus der Hochtemperatur-Müllverbrennung in aquatischem Milieu erfolgt bei niederen Temperaturen ($T < 100^\circ\text{C}$) sehr langsam. Die Korrosionsgeschwindigkeit eines Glases kann durch eine Temperaturerhöhung stark angehoben werden. Die dabei entstehenden Phasenneubildungen werden als stabile Endprodukte angesehen. Sie sind unter den gegebenen Temperatur-, Druckbedingungen nicht zwangsläufig identisch mit den Korrosionsprodukten bei Umgebungstemperatur und -druck.

Um einen Einblick in das Geschehen der Phasengesellschaft bei Umgebungstemperatur gewinnen zu können und trotzdem den Vorteil einer erhöhten Korrosionskinetik bei veränderten pT-Bedingungen zu nutzen, wurden dynamische Korrosionsexperimente mit umlaufender Versuchslösung durchgeführt. Die bei höherer Temperatur an gelöster Spezies gesättigte Lösung wird durch Abkühlung in einer im Umlauf geschalteten Kühlfalle übersättigt. Die Übersättigung wächst mit steigendem thermischen Gradienten. Diese Versuche sollten als Zeitrafferexperimente für eine Korrosion bei Umgebungsbedingungen dienen, da die Phasenneubildung bei RT stattfindet. Hierfür wurde in einer geeigneten Mehrkammerapparatur für hydrolytische Wechselwirkungsexperimente ein thermischer Gradient von $\Delta T = 170^\circ\text{C}$ eingestellt.

3.2 Experimentelle Methoden

3.2.1 Funktionsweise einer Mehrkammerapparatur

Für die Untersuchung von Stofftransport und mineralischer Abscheidung über thermische Gradienten wurde von PENTINGHAUS (1990) eine Mehrkammerapparatur für hydrolytische Wechselwirkungsexperimente von nuklearen Abfallgläsern mit fließender Versuchslösung bei bis zu 200°C und 10 MPa entwickelt. In der Apparatur kann unter sehr variablen Bedingungen im geschlossenen System, isobar und isotherm Korrosion auch an Gläsern aus der thermischen Müllbehandlung studiert werden.

In einem stationären Wärmefeld bis 200°C wird mit Hilfe eines Pumpsystems die Korrosionslösung durch hintereinander geschaltete Autoklavenkammern im Kreislauf geführt. Eine der Kammern ist mit einem speziellen Kühlkörper ausgestattet. Über einen externen Kühlkreislauf ist eine Temperatureinstellung im Kühlfinger möglich. Thermoelemente erfassen die Temperatur der Lösung im und kurz hinter dem Kühlkörper. Abb.65 stellt ein Schema der Mehrkammerapparatur dar (KRONIMUS, MÜLLER, PENTINGHAUS, 1994). Im Experiment sind die zwei Autoklaven, bestehend aus je zwei Kammern, so angeordnet, daß Kühlkammer D als letzte von der Lösung passiert wird, bevor auf der Wegstrecke zurück zur Probenkammer A im stationären Wärmefeld wieder auf 200°C aufgeheizt wird. Abb.66 zeigt die Gesamtansicht der Versuchsapparatur mit Trockenschrank und Pumpsystem.

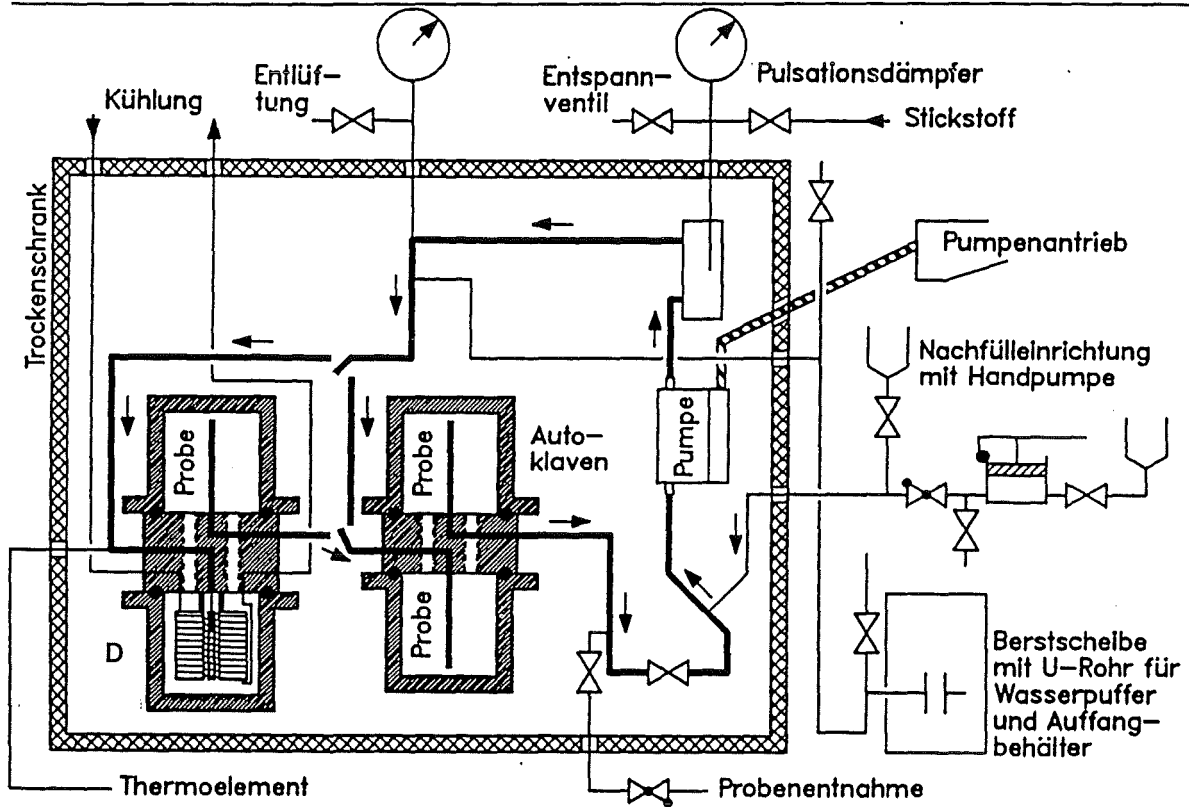


Abb.65: Schematische Darstellung einer Mehrkammerapparatur für hydrolytische Wechselwirkungsexperimente mit fließender Versuchslösung bei bis zu 200°C und 10 MPa sowie Stofftransport über thermische Gradienten. Im unteren Teil des linken Autoklaven befindet sich der Kühlkörper (D) (Kronimus, Müller, Pentinghaus: Interner Bericht 21.03.02/10A PSA, KfK 1994).

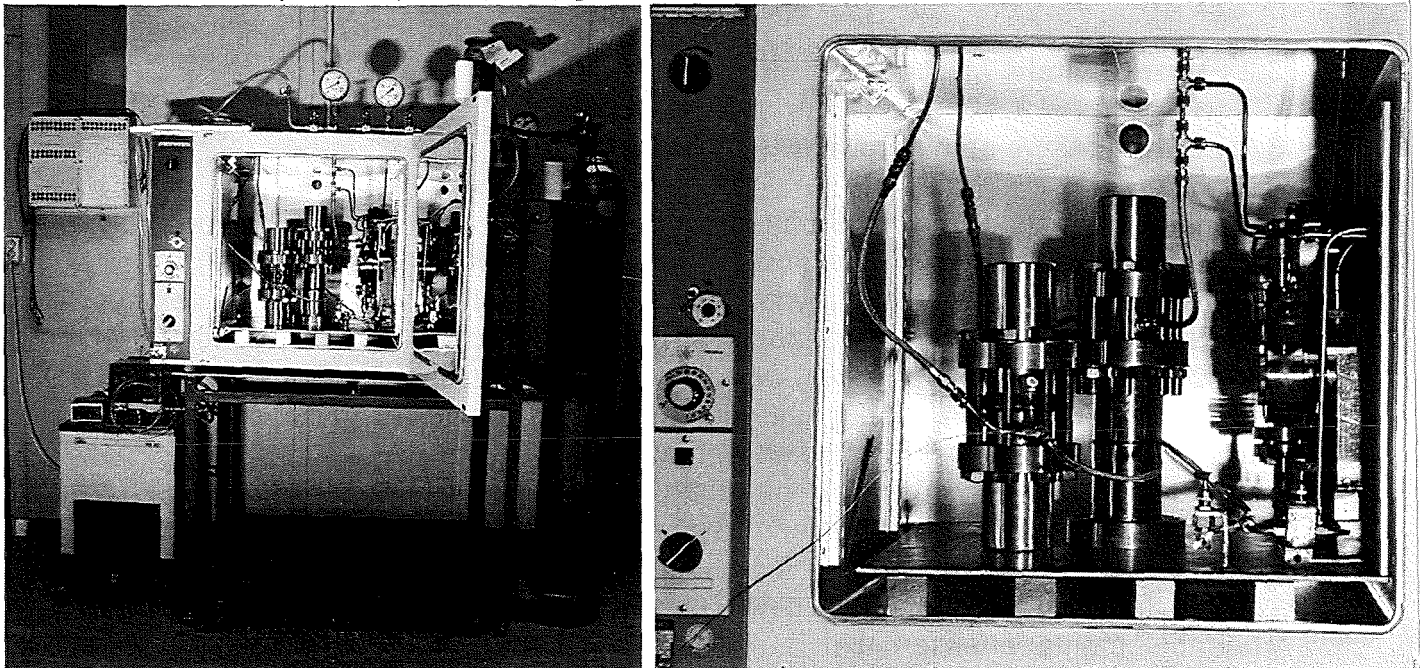


Abb.66: Gesamtansicht der Mehrkammerapparatur.

Unter erhöhten pT-Bedingungen wird die Kinetik der Korrosion stark beschleunigt. In der Korrosionslösung werden bereits nach kurzer Zeit hohe Konzentrationen an

gelöstem Material aufgebaut. Der Stofftransport erfolgt in Richtung des Kühlkörpers, wo bei niederen Temperaturen eine Übersättigung in der Korrosionslösung stattfindet und ein Abscheiden von sekundären Phasen erzwungen wird. Der kontinuierliche Transport im stationären Wärmefeld sorgt für das Heizen der Lösung. Die Lösung erreicht den Probekörper erneut, aber im untersättigten Zustand.

3.2.2 Abscheideverhalten bei $\Delta T=170^{\circ}\text{C}$

SB-Granulat K1 wurde dynamisch über eine Dauer von 100 Tagen im geschlossenen System einer Mehrkammerapparatur bei 200°C und gesättigtem H_2O -Dampfdruck in Wasser korrodiert.

Drei miteinander kommunizierende Autoklavenkammern wurden mit je 50 g des Granulats K1 (Kornfraktion 1-2 mm, $S/V=400-700\text{ m}^{-1}$) bestückt und einem stationären Wärmefeld bei 200°C ausgesetzt. Für die Untersuchung des Abscheideverhaltens aus der Reaktionslösung in einem Temperaturgefälle wurde der Kühlfinger mit Hilfe eines externen Kryostaten konstant auf 30°C gekühlt. Dieser große Temperatursprung wird durch hohe Pumpleistung des externen Kryostaten erreicht.

Die Temperatur wird kontinuierlich an verschiedenen Stellen während der gesamten Versuchsdauer aufgezeichnet. Der hinreichend langsame Transport der im Umlauf geführten Korrosionsflüssigkeit ($6\text{ l/d} \cong 8\text{ Umläufe/d}$) gewährleistet das Einstellen der Betriebstemperatur von 200°C in der Lösung noch vor dem erneuten Erreichen der Probenkammer A.

Ein vollständiger Austausch der Lösung im Kühlelement erfolgt alle 0.7 h. Tab. 15 stellt die Versuchsparameter zusammen.

Probe	
SB-Granulat K1	50.0 g (Kornfraktion 1-2 mm)
S/V-Verhältnis	$400-700\text{ m}^{-1}$
Volumen	
Autoklavenkammern A, B, C	ca. 107 cm^3
Kühlkammer D	ca. 174 cm^3
transportierte Lösung	ca. 700-750 ml
Temperatur	
Probenkammern A, B, C	200°C
Kühlkammer D	30°C
Pumpgeschwindigkeit	6 l/d (ca. 8 Umläufe/d)
Korrosionsdauer	100 d

Tab.15: Versuchsparameter

3.3 Ergebnisse

Abb.67 zeigt ein Temperaturprofil über die Transportstrecke.

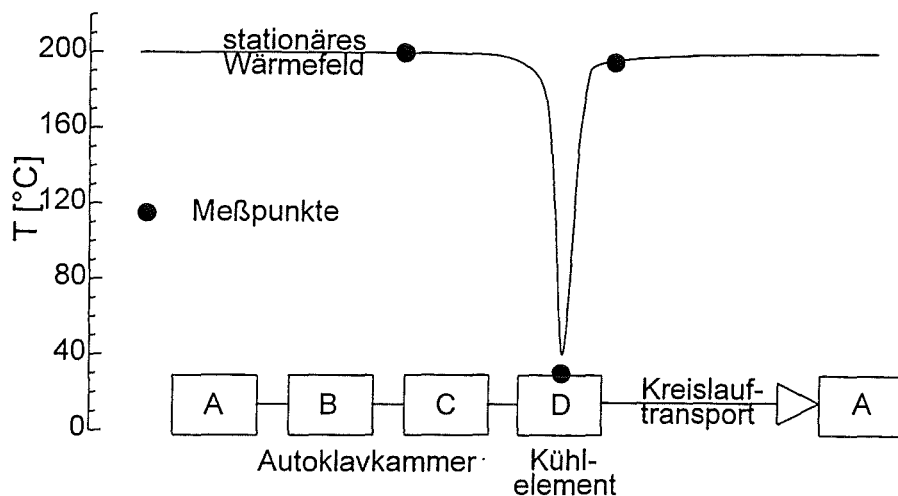


Abb.67: Temperaturverteilung über die Transportstrecke.

Der pH-Wert der Teillösungen in den einzelnen Autoklaven beträgt nach dem Experiment 12.2-12.5. In Probenkammer A ist eine Verringerung des Porenvolumens durch Zusammenbacken der Granulatkörner und Verschließen der Poren über abgeschiedene Phasenneubildungen zu beobachten. In B und C dagegen liegt das Granulat, wie nach dem Bestücken in einem lockeren Verband vor.

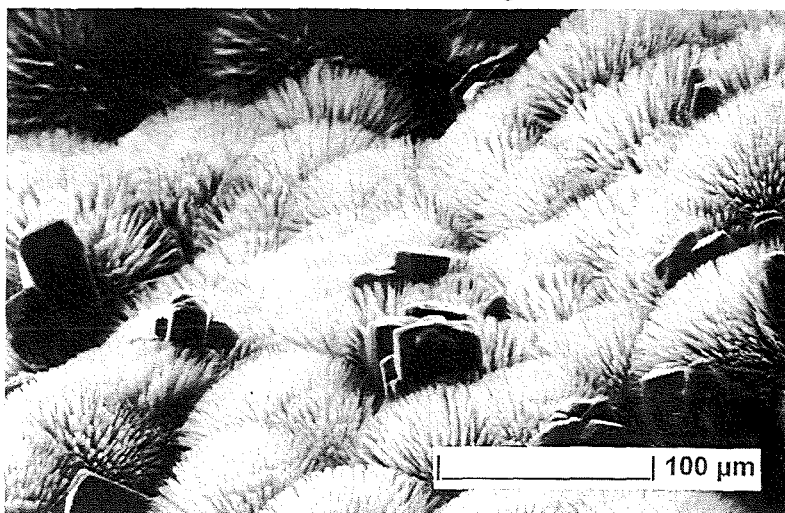
In den Autoklavenkammern A-C wurden sekundäre Phasenneubildungen an der Oberfläche der korrodierten Granulatkörner beobachtet. Im Kühlaggregat D scheiden sich bei niederen Temperaturen aus der Lösung Feststoffe ab.

3.3.1 Korrosion in Autoklavenkammern A-C bei 200°C

Phasenneubildungen

Röntgenographisch können zwei unterschiedliche sekundäre Phasenneubildungen an der korrodierten Granulatoberfläche nachgewiesen werden: 11Å-Tobermorit und Natrolith. Diese Beobachtung deckt sich mit dem Befund der statischen Korrosionsversuche in Wasser bei 200°C. Beide Minerale liegen aber in veränderter Tracht vor (Abb.68).

Abb.68: Tobermoritnadeln neben Natrolitheinkristallen.



Tobermorit wächst nadelig, zeigt aber im Gegensatz zu vorangegangenen Experimenten ein radialstrahliges Gefüge. Die Tracht des Natroliths zeigt (100)-Flächen, die bei statischer Korrosion nicht auftreten. Mit wenigen Ausnahmen erreichen die Kristallite Größen von ca. 10 µm.

In den verschiedenen Autoklavenkammern treten Tobermorit und Natrolith in unterschiedlichen Mengenverhältnissen auf.

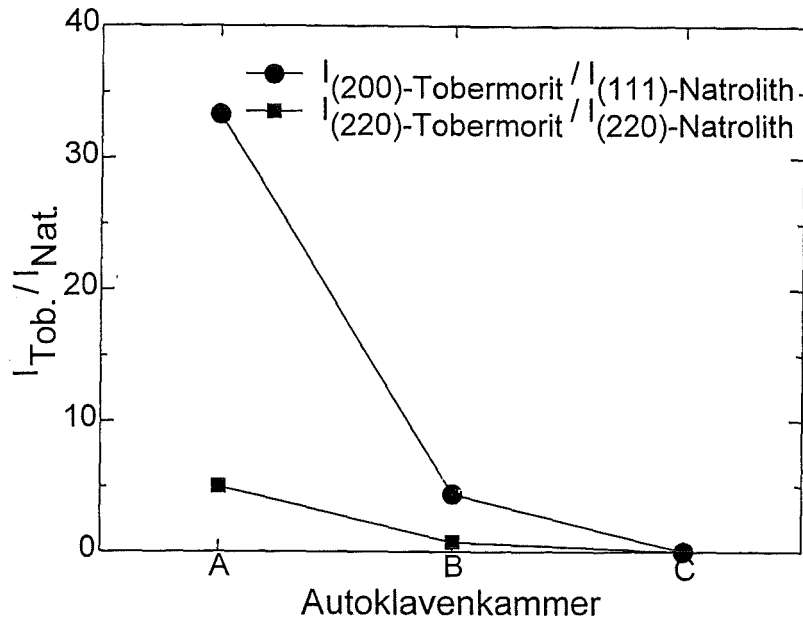


Abb. 69: Mengenverteilung von Tobermorit und Natrolith in Autoklavenkammern A-C ermittelt aus Intensitäten von Röntgenreflexen.

Während in Probenkammer A die korrodierte Granulatoberfläche fast ausschließlich von Tobermorit belegt ist, steigt in Kammer B der Natrolithanteil stark an. In Kammer C dominiert Natrolith. Tobermorit tritt in C nur untergeordnet auf und kann röntgenographisch nicht, im REM hingegen an einigen wenigen Stellen beobachtet werden. Abb. 69 zeigt die Mengenverteilung von Tobermorit und Natrolith an der Granulatoberfläche in den Autoklavenkammern A-C. Sie werden mit Hilfe der Intensitäten der Röntgenreflexe (200) und (220) von Tobermorit und (220) und (111) von Natrolith ohne Korrektur der Absorptionskoeffizienten abgeschätzt.

Schichtbildung

Unter dynamischen Bedingungen bei 200°C wird die Bildung von Korrosionsschichten beobachtet. Die Ausprägung und die Schichtdicken sind in den Probenkammern A-C unterschiedlich.

In Abb. 70 wird eine dreistufige Schichtabfolge in der Autoklavenkammer A gezeigt. Die Gesamtschichtstärke entspricht in etwa dem Befund im statischen Experiment bei 200°C und unter einem S/V-Verhältnis von 400 m⁻¹ (Kapitel D 4.3.1.4).

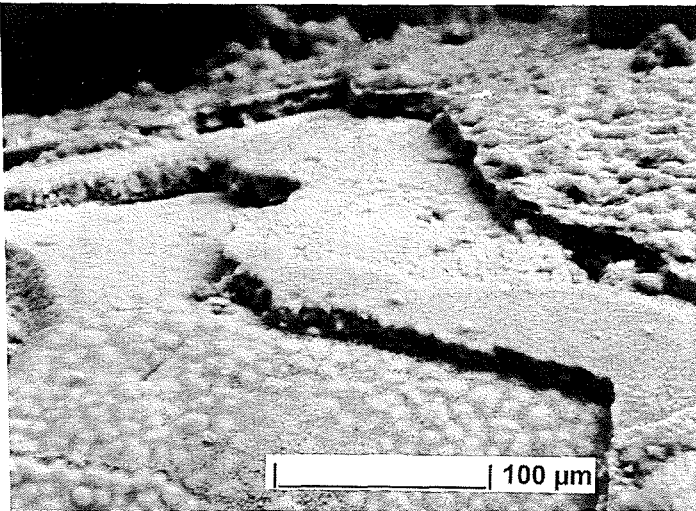


Abb.70: Schichtabfolge in Autoklavenkammer A.

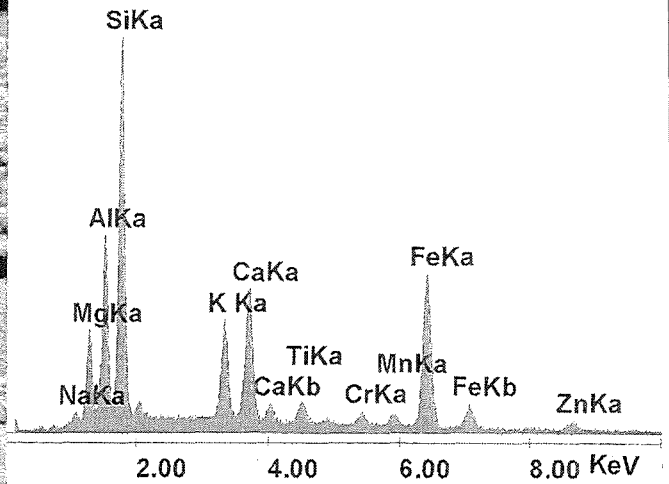


Abb.71: EDX-Analyse der tiefer liegenden Korrosionsschichten.

Wie EDX-Analysen zeigen, weisen die zwei tiefer liegenden Schichten den gleichen Chemismus auf. Stellvertretend für beide Schichten zeigt Abb.71 ein EDX-Spektrum. In diesen Schichten ist das Ca/Si-Verhältnis geringer als im unkorrodierten Material. Mg, Fe, Zn und Cr sind dagegen angereichert. Die oberste Schicht ist rein Ca-silikatischer Natur mit sehr geringen Al- und K-Gehalten. Es wird ein Ca/Si-Verhältnis von Tobermorit erreicht.

In Probenkammer B wird eine geringere Korrosionsschichtdicke beobachtet, die zu C hin weiter abfällt. In C kann nur eine sehr geringe Korrosionsschicht von 0-3 µm im Mittel beobachtet werden. In Abb.72 werden die Schichtdicken der korrodierten Oberflächen in den Probenkammern B (a) und C (b) verglichen.

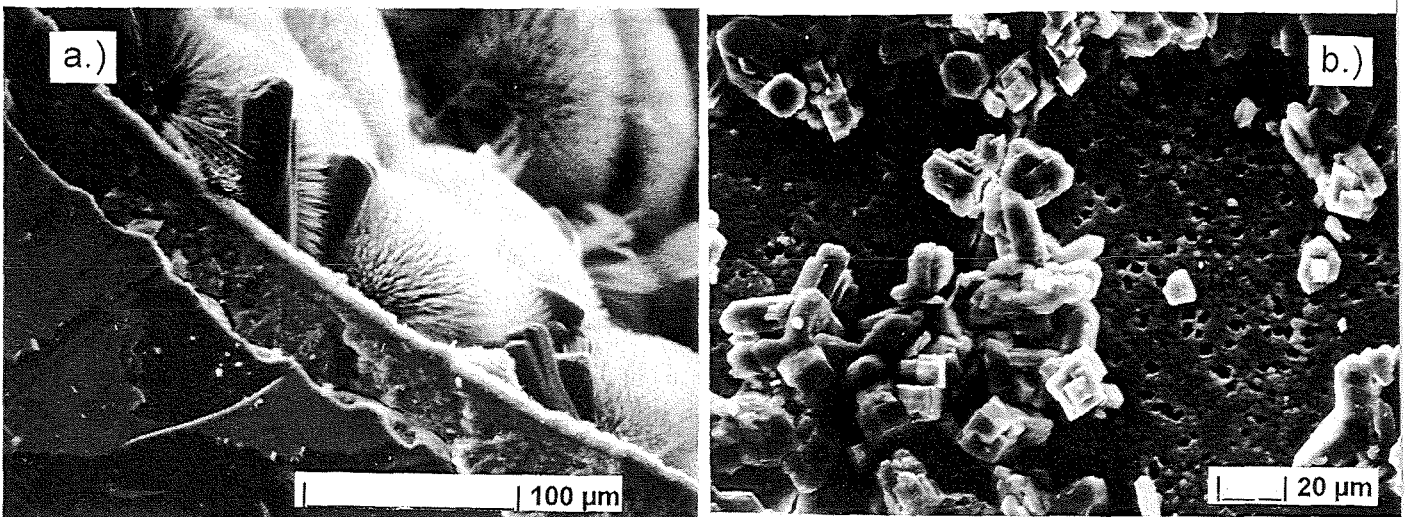


Abb.72: Schichtabfolge in a.) Autoklavenkammer B (Querschnitt zeigt Schichtdicke von ca. 40 µm) und b.) Autoklavenkammer C (Aufsicht). In Kammer C liegen die Natrolithkristalle direkt auf einer löchrigen Korrosionsfront.

Abb.73 zeigt das Abfallen der Schichtdicke der korrodierten Granulatkörner von Kammer A über B zu C.

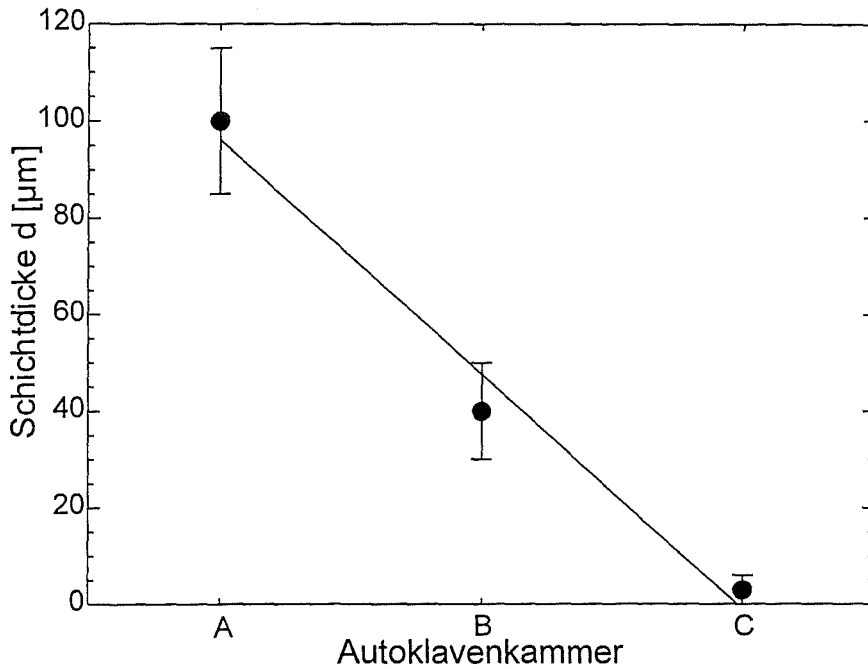


Abb.73: Korrosionsschichtdicke d in Autoklavenkammer A, B und C.

3.3.2 Abscheidungen in Kühlkammer D bei 30°C

An der Wandung der Kühlfalle D scheiden sich gelblich transparente, dünne Beläge ab. Polarisationsoptisch erweisen sie sich isotrop. Die Röntgenstreu Kurve zeigt im Bereich von $16^\circ 2\theta$ und $36^\circ 2\theta$ eine breites Maximum, das typisch für nichtkristalline Festkörper ist (Abb.74).

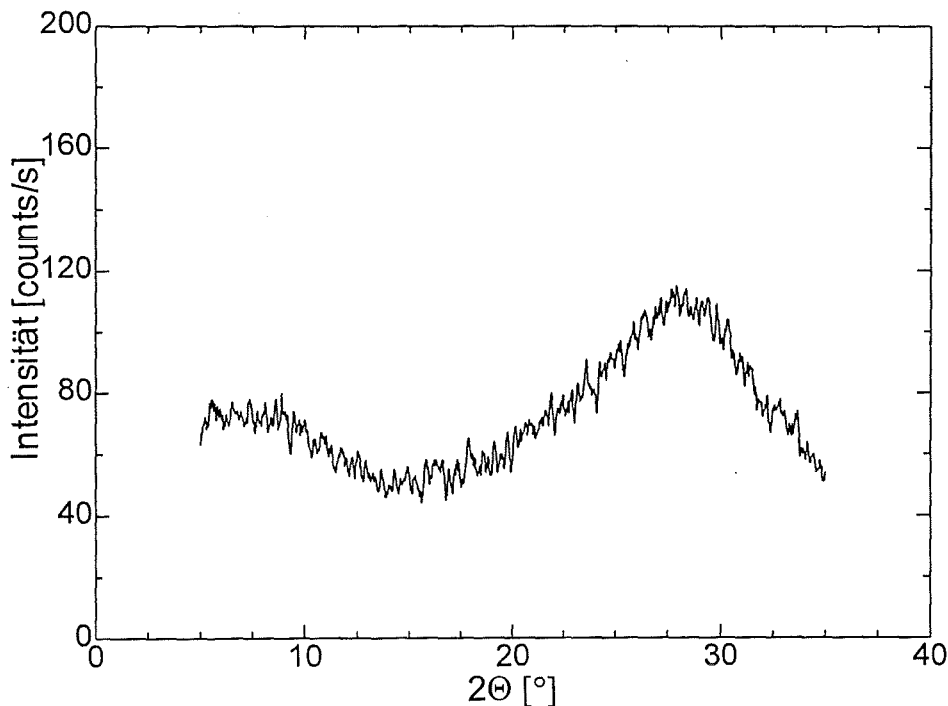


Abb.74: Röntgenstreu Kurve der Abscheidungsprodukte in der Kühlfalle.

Als kristalline Phasen können röntgenographisch ausschließlich Natrolith in sehr geringer Menge und Calcit nachgewiesen werden. Bei Natrolith handelt es sich nicht um eine am Ort gebildeten Sekundärphase, sondern um zusammen mit der Korrosionslösung aus Autoklavenkammer C verfrachtete Kristallite. Mit einer mittleren Kristallgröße von 10 μm können sie die Siebe der Probenkammer C passieren. Calcit bildet sich nach Beendigung des Experiments durch Aufnahme von Luft- CO_2 , da die alkalischen Niederschläge der offenen Atmosphäre ausgesetzt wurden.

Abb.75 und 76a+b zeigen die Fällungsprodukte im lichtmikroskopischen Bild und im REM bei höherer Vergrößerung.

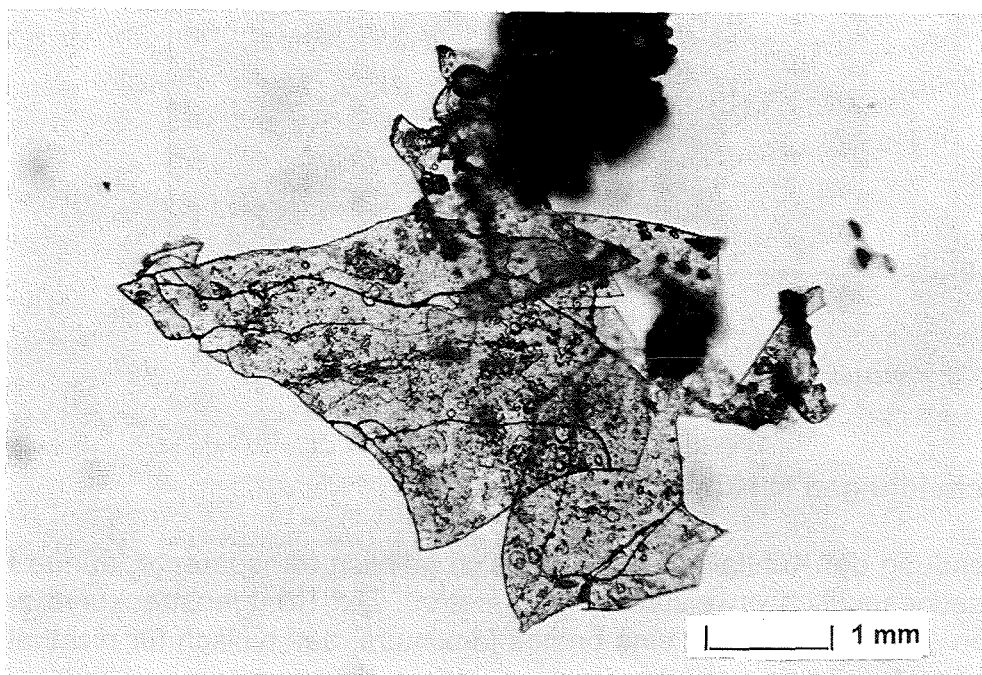


Abb.75: Polarisationsoptische Aufnahme der Abscheidungen im Hellfeld.

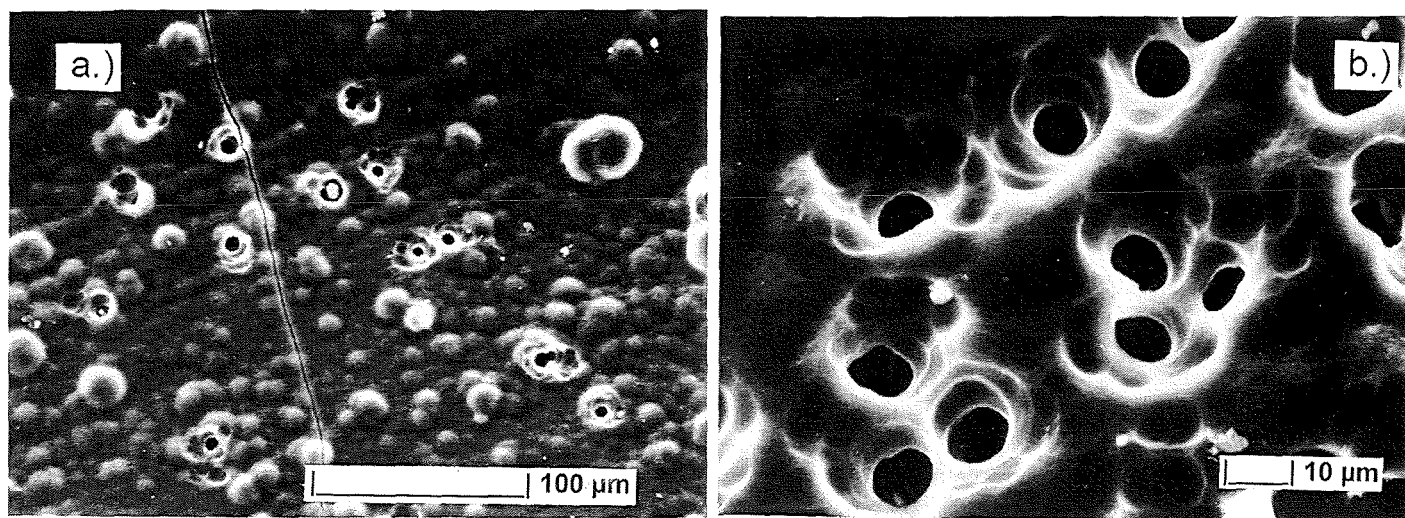


Abb.76a+b: Fällungsprodukte am Kühlfinger.

In Abb.76a+b zeigt das amorphe Produkt Gefügemerkmale, wie sie bei der Korrosion entmischter Gläser beobachtet werden. Die Bildung der amorphen Ablagerung muß

am Ort der Kühlung erfolgt sein. Die Größe der abgeschiedenen Schichten läßt keine Deutung einer Bildung außerhalb der Kühlfalle zu, da Teflonsiebe der Maschenweite 1 mm größeres Material den Abtransport aus den Probenkammern hindern. Abb.77 zeigt die EDX-Analyse der abgeschiedenen Aggregate im Vergleich mit unkorrodiertem Material.

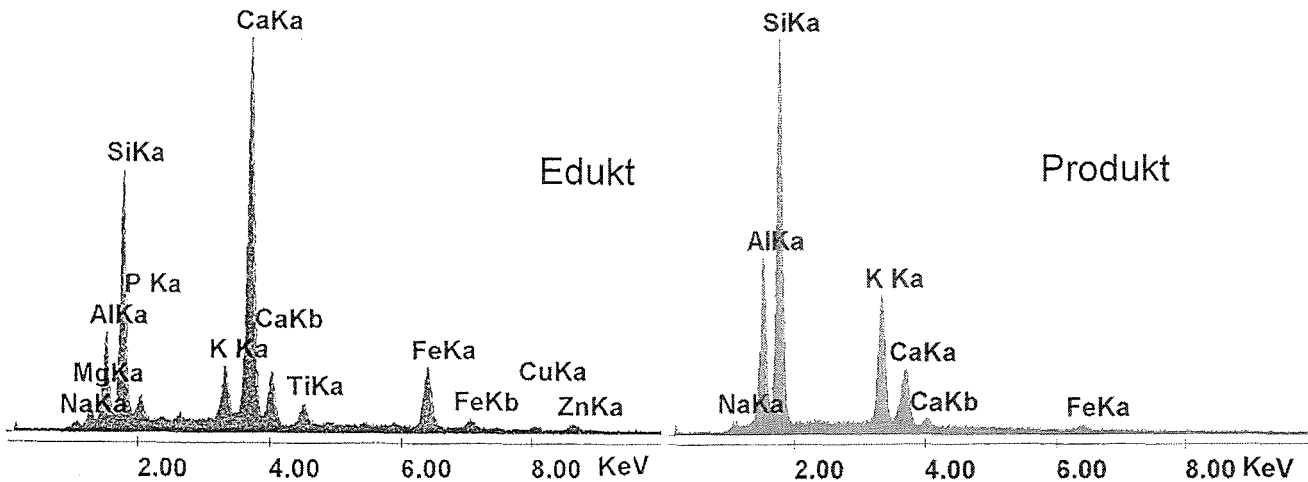


Abb.77: EDX-Analyse der abgeschiedenen plättchenförmigen Aggregate im Vergleich mit dem Edukt.

Die amorphe Abscheidung ist silikatischer Zusammensetzung mit einem Al/Si-Verhältnis von 0.4. Bei Alkali-Erdalkalitionen dominiert K. Na und Ca treten untergeordnet auf (Na/K=0.2 und Ca/K=0.4). Spuren von Fe konnten nachgewiesen werden. Cr, Cu, Ni, Zn werden nicht beobachtet. Der Gehalt an K, Na und Ca erklärt die Verschiebung des breiten Maximums zu höheren 2θ -Lagen (GÖTLICHER und PENTINGHAUS, 1996) gegenüber amorphem SiO_2 .

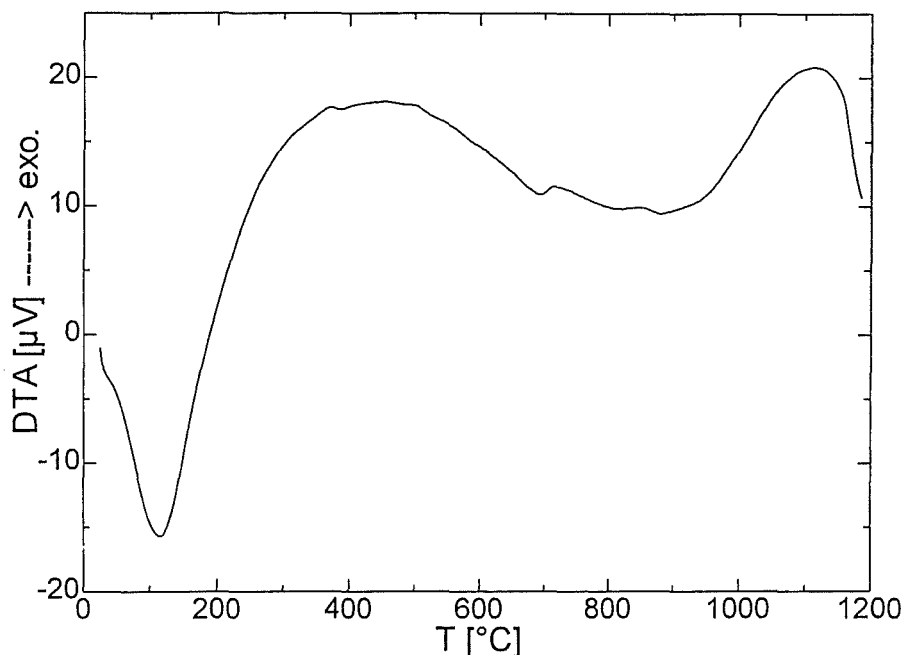


Abb:78: DTA-Untersuchung der abgeschiedenen Körper.

Wie die DTA-Analyse ausweist, beträgt der Wassergehalt 27 Gew-%. Wird die Probe in der DTA auf 1200°C (10°/min) aufgeheizt, tritt oberhalb 950°C ein sehr breites

exothermes Signal, das auf eine Sinterung und Kristallisation der Probe hindeutet (Abb.78). Röntgenographisch kann nach der DTA-Untersuchung Feldspat (Anorthit, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) neben zwei Feldspatvertretern, einem Nephelin $(\text{Na,K})_4[\text{AlSiO}_4]_4$ und Leuzit (KAlSi_2O_6) nachgewiesen werden.

3.4 Schlußfolgerungen

In einer Mehrkammerapparatur (3 Probenkammern, eine Kühlkammer) wurde SB-Granulat K1 unter einem S/V-Verhältnis von $400\text{-}700\text{ m}^{-1}$ bei 200°C in Wasser für eine Dauer von 100 Tagen korrodiert. In der umlaufenden Korrosionslösung wurde Material transportiert und in einer Kühlfalle aus der übersättigten Lösung abgeschieden. Der eingestellte thermischen Gradienten betrug $\Delta T=130^\circ\text{C}$.

Das stoffliche Geschehen muß ortsabhängig, in Autoklavenkammern A-C differenziert betrachtet werden. In Kammer A bewirken abgeschiedene Phasenneubildungen eine Verringerung des Porenvolumens durch Verengung der Poren und freien Wegsamkeiten. In den folgenden Autoklavenkammern B und C liegt das Granulat lose gepackt und an einigen Stellen miteinander schwach verbunden vor. Nach dem Experiment wird ein pH von 12.2-12.5 gemessen.

In allen drei Probenkammern werden dieselben Folgeprodukte (Tobermorit und Natrolith) beobachtet. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der statischen Experimente bei 200°C . Allerdings liegen hier Tobermorit und Natrolith in veränderter Morphologie vor. In der Autoklavenkammer A werden dieselben Verhältnisse von Tobermorit und Natrolith wie in statischen Versuchen beobachtet. Von A nach C nimmt die Tobermoritmenge ab, während die Menge an Natrolith ansteigt.

Unterschiede werden auch in der Schichtbildung beobachtet. In Autoklavenkammer A wird eine mit statischen Experimenten bei 200°C übereinstimmende Korrosionsschichtung beobachtet. Dabei wird ein Ca/Si-reiche Schicht tobermoritähnlicher Zusammensetzung und eine tieferliegende Mg-, Fe-, Zn- und Cr-angereicherte beobachtet. Die Anreicherung an Mg wirft die Möglichkeit einer Tonmineralbildung der Smectitgruppe auf, wie sie bereits mehrfach bei der Korrosion von Borosilikatgläsern beobachtet wurde (ABDELOUAS et al. 1995). Röntgenographisch konnte für eine Smectitbildung kein Beweis erbracht werden. Von Kammer A zu C wird eine deutliche Abnahme der Schichtdicke beobachtet, die in erster Näherung linear verläuft.

Die Ursache für die unterschiedliche Ausprägung der Korrosionsschichten und die Umkehrung der Mengenverhältnisse der Korrosionsprodukte Tobermorit zu Natrolith an der Granulatoberfläche muß in einem unterschiedlichen Umsatz in den Kammern A-C liegen. Hierbei spielt besonders die wirkende Kieselsäureaktivität a_{Si} die entscheidende Rolle. In Abb.79 wird ortsabhängig der aus den Schichtdicken abgeschätzte Umsatz dargestellt.

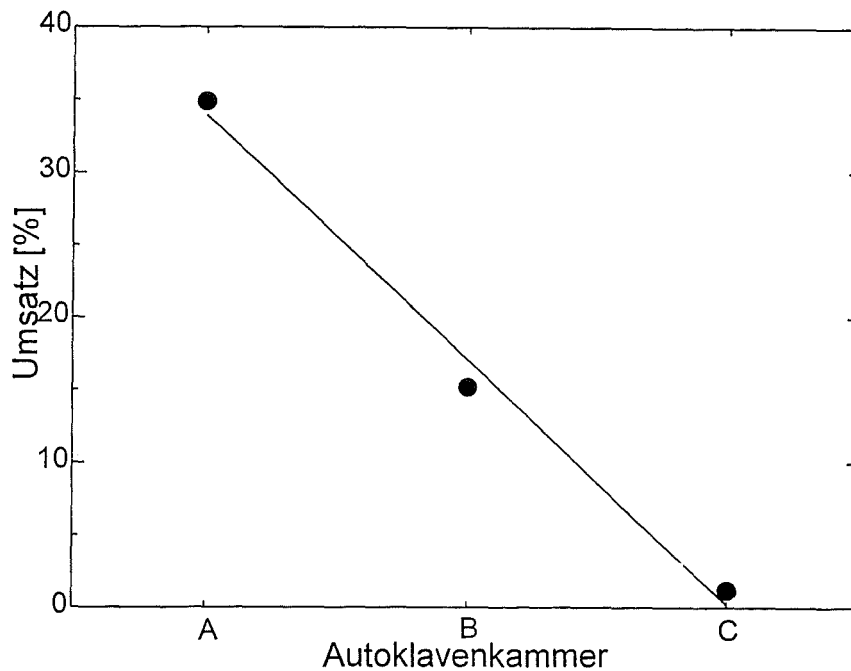


Abb.79: Abschätzung der Umsatzrate aus der Schichtdicke.

Die in Probenkammer A ankommende Lösung kann untersättigt weiter reagieren. Kammer A erweist sich als eine Ca-Senke. Nahezu sämtliches gelöste Ca wird zusammen mit dem Löwenanteil an gelöster Kieselsäure zur Fällung gebracht. Im reinen Tobermorit ($C_5S_6H_x$) herrscht ein Ca/Si-Verhältnis von 0.83, während im Granulat ein molares Verhältnis von 0.79 vorliegt. Wird von einer kongruenten Auflösung des Probenkörpers ausgegangen, so bleibt nach der Tobermoritbildung ein geringer SiO_2 -Überschuß, der mit dem Lösungsmittel transportiert werden kann (die Natrolithbildung in Kammer A ist vernachlässigbar).

Wird für die Kieselsäureaktivität in Kammer A ein Wert a_{Si} angenommen, so muß nach dem Abtransport der überschüssigen Kieselsäure in Autoklavenkammer B eine veränderte Kieselsäureaktivität a' herrschen, für die gilt $a' > a$. In Kammer C erfährt a' einen weiteren Anstieg ($a'' > a'$). Untermauert wird diese Aussage durch die Fällungsprodukte Tobermorit und Natrolith. In der Tobermoritstruktur werden 28 Mol-% in Natrolith 42 Mol-% SiO_2 fixiert. Die Abb.80 demonstriert schematisch das Geschehen bei der dynamischen Korrosion mit Abscheidung über den thermischen Gradienten.

Eine Änderung der Kieselsäureaktivität nimmt auf den Korrosionsfortschritt einen maßgeblichen Einfluß. GRAMBOW (1984) beobachtete, daß mit steigender Kieselsäureaktivität ein Abfallen der Korrosionsrate verbunden ist. Eine Bestätigung im Experiment wird durch die unterschiedlichen Schichtdicken und erbracht.

Für die Bildung von Natrolith muß eine hinreichend hohe Al-Konzentration vorhanden sein. Die Al-Konzentration baut sich erst im Laufe des Experiments auf und nimmt mit dem Durchlaufen der Autoklavenkammern von A nach C zu. Die Hauptmenge an Natrolith wird in Kammer C beobachtet.

Die Salinität, hauptsächlich durch die Na- und K-Aktivität bedingt steigt kontinuierlich. Ein Teil des Na wird mit der Bildung von Natrolith der Lösung entzogen. Die Salinität der in der Kühlfalle ankommenden Lösung muß daher durch K dominiert werden. Dies kann mit den Abscheidungsprodukten in der Kühlfalle bei 30°C belegt werden.

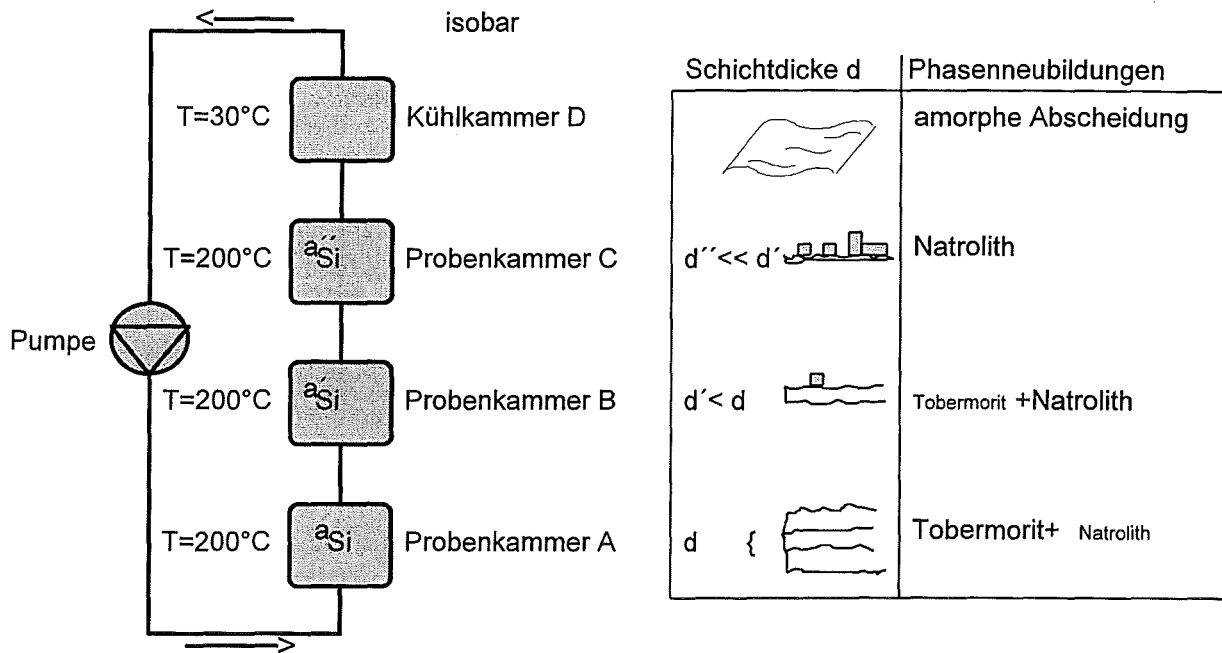


Abb.80: Schema des dynamischen Korrosionsverlaufs mit Abscheidung über thermische Gradienten.

In der Kühlfalle wird eine röntgenamorphe, stark wasserhaltige Phase mit Gefügemerkmalen amorpher Festkörper abgeschieden, deren wasserfreie Zusammensetzung in etwa dem Pauschalchemismus $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{SiO}_2$ entspricht.

4 Statische Korrosion bei 200°C in aquatischen Systemen

4.1 Einleitung

Im vorangegangenen Kapitel D.3 (Dynamische Korrosion mit Stofftransport über thermische Gradienten) wurde gezeigt, in welcher Weise die Kinetik der Korrosion in aquatischen Systemen durch Temperatur- und Druckerhöhung beeinflusst werden kann.

Ziel der statischen Korrosionsexperimente war es, den Korrosionsmechanismus zu studieren, die Bildung von Korrosionsschichten als Funktion der Zeit zu bestimmen und die Phasenneubildungen zu charakterisieren. Hierzu wurden SB-Granulate K1, K2 und K3 in Batchversuchen unter erhöhten Druck-Temperatur-Bedingungen korrodiert. Dabei wurde der pH und das Oberflächen/Volumenverhältnis (S/V) variiert.

4.2 Experimentelle Methoden

Alle Batchversuche wurden im Autoklaven bei 200°C und gesättigtem H₂O-Dampfdruck durchgeführt. Durch kontinuierliches Drehen der Autoklaven wurde ein rascher Konzentrationsausgleich zwischen Porenraum und überstehender Lösung ermöglicht sowie das Zusammenbacken der Probenkörper verhindert.

4.2.1 Korrosion der SB-Granulate in H₂O

Die Korrosion der Granulate K1, K2 und K3 wurde bei einem S/V-Verhältnis von 400 m⁻¹, 700 m⁻¹ und 30.000 m⁻¹ in H₂O bidest. durchgeführt.

Hierzu wurde die Oberfläche der Siebfractionen 1-2 mm, 0.5-1 mm und der Mahlfraction 60-32 µm der Granulate K1, K2 und K3 mit Hilfe einer BET-Messung bestimmt.

Der Oberfläche entsprechend wurden jeweils ca. 7 g der Hauptfraction 1-2 mm, der Kornfraction 0.5-1 mm und der gemahlten Fraction von 63-32 µm in 50 ml bidest. H₂O behandelt. Die Korrosionsdauer betrug 20 bzw. 100 Tage.

4.2.2 Korrosion von Glas K1 unter Variation des pH

Die Hauptfraction 1-2 mm des Granulats K1 wurde 24 h bei 1500°C geschmolzen und die Schmelze anschließend auf einer Stahlplatte abgeschreckt. Der Glaskörper wurde bei 700°C entspannt und auf Raumtemperatur abgekühlt (1°C/min). Aus dem Probenkörper wurden dünne Scheiben gesägt und die Oberfläche poliert. Polarisationsoptisch zeigt sich ein homogenes Glas, ohne sichtbare Kristallisation bei 500x-Vergrößerung.

In Tantaldrahtkörbchen, die den Zutritt der Lösung allseitig ermöglichen, wurden die Scheiben der Korrosion in 0.1 m HCl, bidest. H₂O und gesättigter Ca(OH)₂-Lösung

ausgesetzt. Dabei betrug das S/V-Verhältnis 10 m^{-1} und die Korrosionsdauer 280 h, 650 h und 1150 h.

4.2.3 Methodik

Phasenneubildungen wurden bei möglichst vollständigem Umsatz der Probekörper untersucht ($S/V=30.000 \text{ m}^{-1}$). Die Mineralneubildungen wurden röntgenographisch und mit Hilfe von DTA/TG, EDX, IR und dem Rasterelektronenmikroskop charakterisiert. Aufschluß über den Korrosionsmechanismus wurde mit Hilfe von EDX-Scans an Korn-Querschnitten senkrecht zur Lösungsfront bei Experimenten mit einem S/V von 400 m^{-1} gewonnen.

Das pH- und zeitabhängige Anwachsen der Korrosionsschichtdicke wurde am Rasterelektronenmikroskop bestimmt. Die Lösungsinventare setzen sich aus den Mittelwerten von drei Parallelversuchen zusammen und wurden mit ICP-OES gemessen.

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Korrosion der SB-Granulate in H_2O

4.3.1.1 Oberfläche der Granulate

Zum Einstellen des S/V-Verhältnisses in den Experimenten wurde die Oberfläche der Siebfraktionen 1-2 mm, 0.5-1 mm und der pulverisierten Fraktion 60-32 μm der Granulate mit Hilfe der BET bestimmt. Hierzu wurde eine Dreipunktmessung mit Kr-Belegung durchgeführt. Tab.16 zeigt die ermittelten Werte.

Granulat	Siebfraktion 1-2 mm	Siebfraktion 0.5-1 mm	pulv. Fraktion 60-32 μm
K1	28.6 ± 6	50.4 ± 8	2143 ± 16
K2	24.2 ± 4	63.2 ± 4	2454 ± 24
K3	30.7 ± 2	57.9 ± 7	2237 ± 15

Tab.16: Oberfläche der Granulate K1, K2 und K3. Alle Angaben in cm^2/g .

4.3.1.2 pH und Lösungsinventar

In allen Autoklavenversuchen bei 200°C werden vergleichbare pH-Werte von 12.5 (K1), 12.2 (K2) und 12.3 (K3) erreicht, unabhängig von der Reaktionszeit (20 oder 100 Tage), dem S/V-Verhältnis (400 m^{-1} oder 30.000 m^{-1}) und der untersuchten Granulate K1, K2 und K3

Sättigungszustände in der Lösung stellen sich im Autoklavenexperiment relativ schnell ein. Tab.17+18 zeigen die Lösungsinventare für die Granulate K1, K2 und K3 nach 20 Tagen bei vollständigem Umsatz (30.000 m^{-1}) und K1 in Abhängigkeit vom S/V-Verhältnis nach 100 Tagen.

Granulat	SiO ₂	Al ³⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺
K1	62	662	38.1	2750	1920
K2	85.6	30	61.2	2493	1132
K3	81.3	35	58.1	2484	755
	Mg ²⁺	Fe _{ges.}	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cr _{ges.}
K1	0.002	0.05	0.04	0.01	0.001
K2	0.001	0.001	0.003	0.005	0.001
K3	0.004	0.001	0.005	0.005	0.001

Tab.17: Lösungsinventare der Granulate K1, K2 und K3 nach 20 Tagen in wäßriger Lösung bei 200°C und $SN=30.000\text{ m}^{-1}$. Alle Werte in mg/L.

K1	SiO ₂	Al ³⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cr _{ges.}	Fe _{ges.}	Cu ²⁺
400 m ⁻¹	36.4	350	28.1	1955	355	0.005	0.055	0.12
700 m ⁻¹	53.4	323	34.9	1656	324	0.007	0.16	0.11
30000 m ⁻¹	64.2	620	34.1	2530	821	0.037	1.22	0.59

Tab.18: Lösungsinventare des Granulats K1 als Funktion des SN-Verhältnisses nach 100 Tagen in wäßriger Lösung bei 200°C. Alle Werte in mg/L.

Der Chemismus der Granulate wird durch CaO und SiO₂ dominiert. In der Lösung können diese Verhältnisse nicht wiedergefunden werden. In allen Lösungen stellt sich ein CaO/SiO₂-Wert um 1 ein. Die Salinität der Lösung wird hauptsächlich von Na⁺ und K⁺ kontrolliert. Die Konzentrationen von Mg und den Metallen Cr, Fe, Cu und Zn erreichen nur ppb-Bereiche.

4.3.1.3 Korrosionsprodukte nach 20 und 100 Tagen

In Versuchen kann nach einer Korrosionsdauer von 20 Tagen und einem SN-Verhältnis von 30.000 m^{-1} (Kornfraktion 63-30µm) bei allen drei Granulaten ein vollständiger Umsatz zu neuen Hydratationsprodukten beobachtet werden. Dies belegen optische Untersuchungen an Querschnitten durch korrodierte Granulat Körner mit Hilfe von REM. Im Gegensatz hierzu zeigt sich bei einem SN-Verhältnis von 400 m^{-1} nach 100 Tagen kein vollständiger Umsatz.

Es erscheint zweckmäßig die Produkte bei der Umsetzung der Granulate K1, K2 und K3 getrennt in Abhängigkeit von der Zeit zu betrachten. Hieraus können auch Hinweise auf Zwischenprodukte, die Reihenfolge der Neubildungen und ein relatives Maß für den Umsatz abgeleitet werden.

Korrosion von Granulat K1

Bei der Korrosion des Granulats K1 mit $SN=30.000\text{ m}^{-1}$ wird bereits nach 20 Tagen ein Gleichgewichtszustand erreicht. Alle Körner sind unter Mineralneubildung durchreagiert. Die Ausbildung einer Morphologie wird im REM (bei 1000x-Vergrößerung) erst nach 100 Tagen beobachtet.

Als stabile Endprodukte werden zwei verschiedene kristalline Festphasen beobachtet: ein Calciumsilikathydrat der Tobermoritgruppe mit variablem

Wassergehalt (C:S:H = 5:6:0-2 oder 5:6:5 oder 5:6:9) und Natrolith ($\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), ein Mineral der Zeolithgruppe. Beide Minerale liegen in genügender Menge vor und können röntgenographisch identifiziert werden (Abb.81).

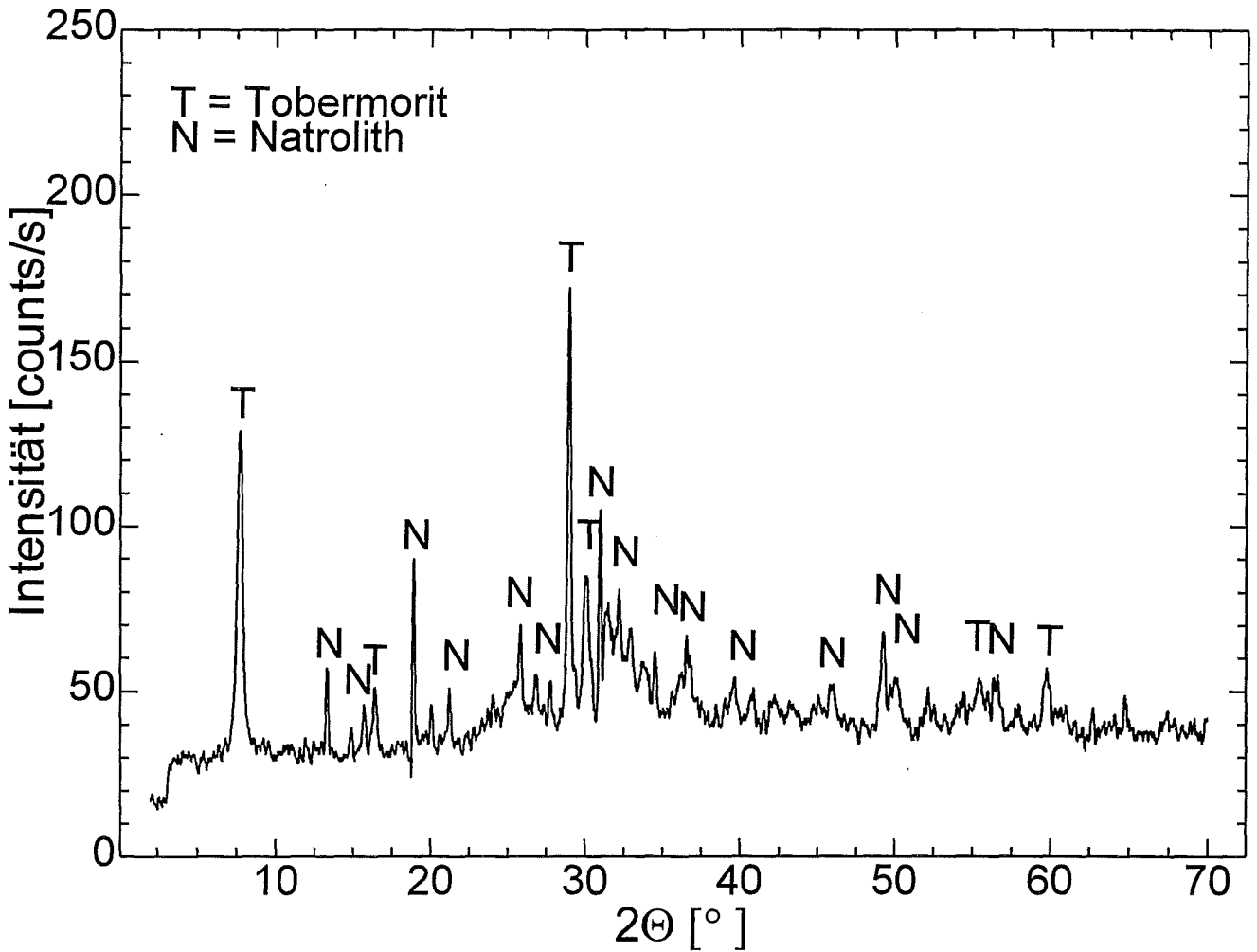


Abb.81: XRD-Aufnahme von Granulat K1 nach 20 Tagen bei 200°C in H_2O bidest..

Abb.82a-c zeigen Tobermorit als flächendeckenden, weißen Rasen und lang-prismatische Natrolitheinkristalle mit den Flächen (110) und (111) im REM und ihre EDX-Analysen.

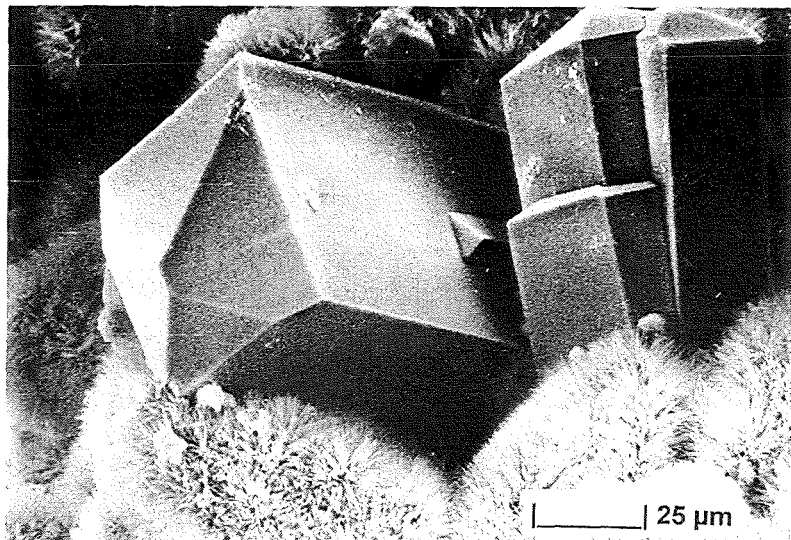


Abb.82a: Tobermoritrasen mit lang-prismatischen Natrolitheinkristallen (Dachflächen (111) und Prismenflächen (110)).

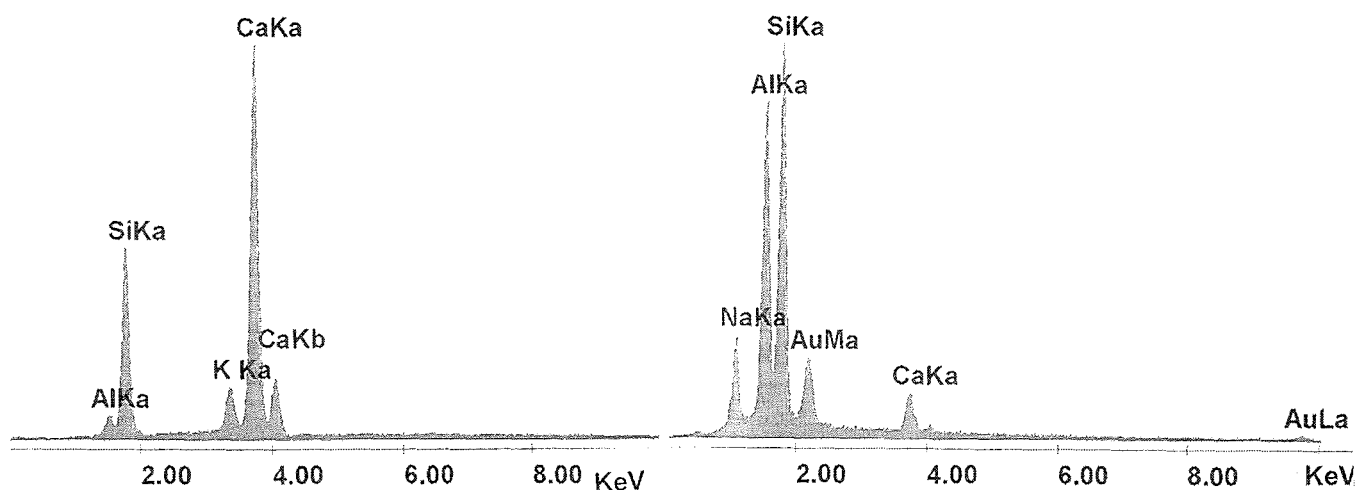


Abb. 82b: EDX-Spektrum von Tobermorit.

Abb. 82c: EDX-Spektrum der lang-prismatischen Natrolithe.

Tobermorit

Die röntgenographische Untersuchung weist auf einen H₂O-reichen 11Å-Tobermorit mit dem C:S:H-Verhältnis von 5:6:5. Tab.19 zeigt die verfeinerten Gitterparameter von Tobermorit. Die Daten wurden röntgenographisch mit Hilfe der Guinier-Technik gewonnen und daraus die Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert (vollständiger Datensatz im Anhang).

Formel	JCPDS	Kristall-system	a ₀ [Å]	b ₀ [Å]	c ₀ [Å]	Figure of merit *
Ca ₅ Si ₆ O ₁₇ ·5H ₂ O	10-0373	orthorh.	11.3	7.33	22.6	F30=1(.119,225)
Ca ₅ Si ₅ Al(OH)O ₁₇ ·5H ₂ O	19-0052	monokl.	11.25	7.34	23.5	F26=1(.041,996) γ **=91.6°
Ca ₅ (OH) ₂ Si ₆ O ₁₆ ·4H ₂ O 11Å-Tobermorite, syn	19-1364	orthorh.	11.27	7.35	22.74	F30=3(.039,226)
(Ca,K,NaH ₃ O)(Si,Al)O ₃ ·H ₂ O	20-0544	—	—	—	—	—
diese Arbeit ***		orthorh. C2221	11.245(5)	7.330(2)	22.960(7)	F30=23.7(.006,224)

Tab.19: Vergleich der verfeinerten Gitterparameter für Tobermorit mit der Literatur.

* nach SMITH und SNEYDER (1972).

** second setting; *** Vollständiger Datensatz im Anhang.

Das C/S-Verhältnis der Tobermorite entspricht nicht dem theoretischen Wert von 5:6. EDX-Analysen zeigen einen Einbau von Al von 3.1-3.3 Mol-% sowie Na und K von jeweils 2.0 Mol-%. Im Tobermorit werden ebenfalls Werte für Fe₂O₃ von 1.5 Mol-%, für CuO von 0.2 Mol-% und ZnO von 0.4 Mol-% (in einigen Fällen bis 1.0) nachgewiesen. Alle Mol-%-Angaben sind als Oxide auf wasserfreien Tobermorit bezogen. Abb.83 zeigt die thermogravimetrische Untersuchung von Tobermorit bis 1000°C.

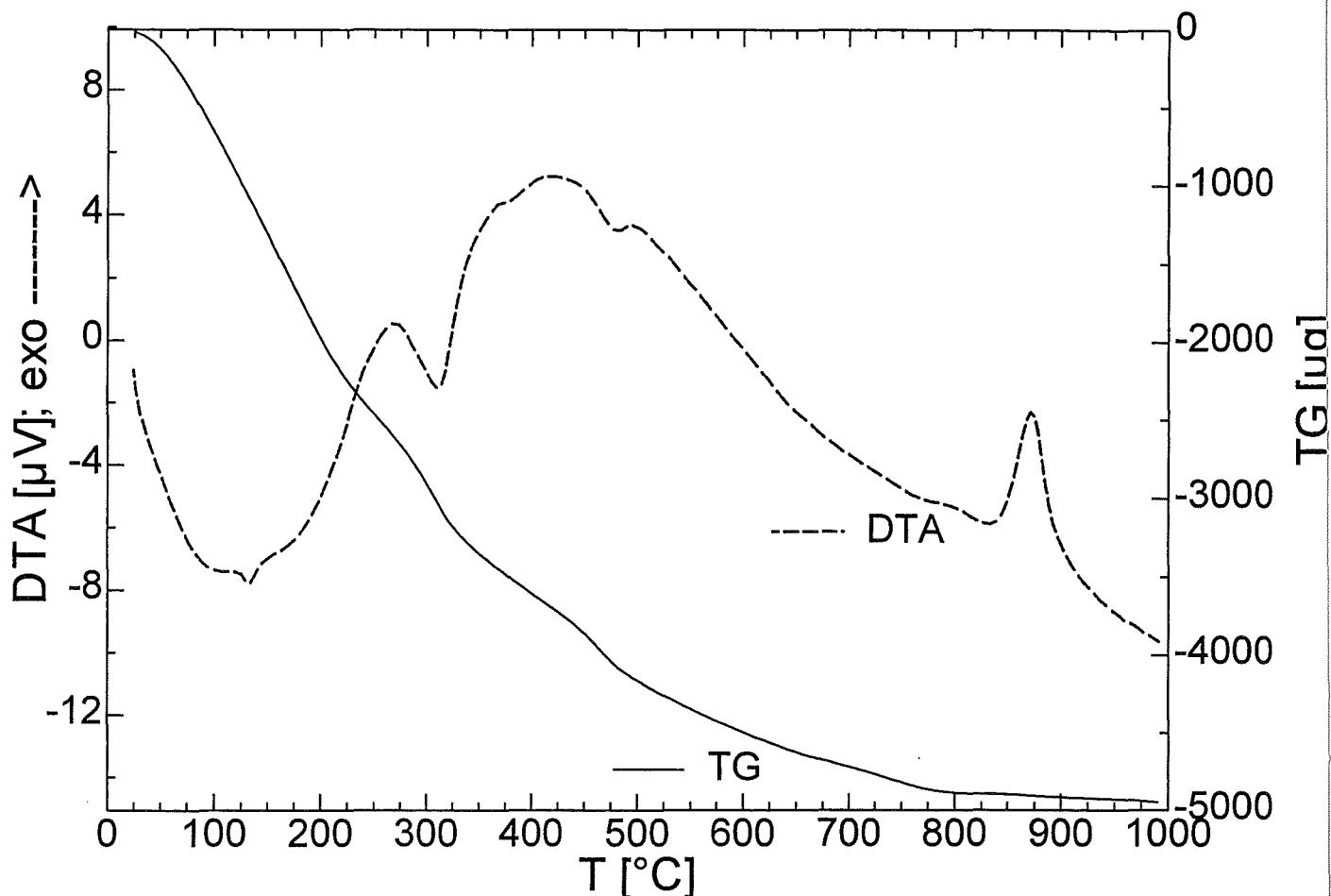


Abb.83: DTA/TG-Untersuchung von Tobermorit

Die Entwässerung von Tobermorit findet in einem dreistufigen Prozeß statt. Oberhalb 100°C wird in einem ersten Schritt anhaftendes Wasser kontinuierlich bis zu einer Temperatur von 300°C an die Atmosphäre abgegeben. Der Austritt von Zwischenschichtwasser kann in einem weiteren Entwässerungsschritt oberhalb der Schultertemperatur von 306°C (onset) beobachtet werden. Damit verbunden ist ein stark endothermes DTA-Signal (Peaktemperatur bei 311°C). Im weiteren Verlauf erfolgt die H₂O-Abgabe mit veränderter Steigung über einen Temperaturbereich von ca. 160°C. Eine Fortführung der thermische Behandlung führt ab 465°C zum Verlust von strukturegebundenem Wasser und zur vollständigen Entwässerung der Tobermoritstruktur über einen Temperaturbereich von ca. 300°C. Mit der Entwässerung ist ein schwaches endothermes DTA-Signal bei 481°C (Peaktemperatur) gekoppelt.

Es wird ein Gesamtwassergehalt von 12 Gew-% ermittelt. Das entspricht einem C:S:H von 5:6:4.4 mit angenähertem Chemismus $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Bei 875°C wird eine thermische Zerfallsreaktion von Tobermorit zu Wollastonit (CaSiO_3) beobachtet. Röntgenographisch werden neben Wollastonit auch geringe Mengen von Gehlenit nachgewiesen.

Natrolith

Natrolith mit ausgeprägter Morphologie kann nur in sehr geringen Mengen an der Oberfläche der korrodierten Proben beobachtet werden.

In Tab.20 werden die verfeinerten Gitterparameter von Natrolith mit Werten aus der Literatur verglichen.

Formel	JCPDS	Kristall-system	a _o [Å]	b _o [Å]	c _o [Å]	Figure of merit*
Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O	19-1185	orthorh.	18.284	18.620	6.592	F30=14(.041,52)
Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O	20-0759	orthorh.	18.295	18.615	6.603	F30=15(.041,50)
Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O	22-1224	tetrag.	18.619		6.619	F30=6(.024,150)
Na _{15,5} K _{0,5} Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀ ·16H ₂ O	39-0226	orthorh.	18.30	18.63	6.60	F30=321(.003,32)
(Na,Ca) ₂ (Al,Si) ₅ O ₁₀ ·2H ₂ O	42-1381	tetrag.	13.25		6.60	F26=6(.089,49)
diese Arbeit**		orthorh. Fdd2	18.468(3)	18.788(3)	6.612(5)	F30=20.5(.005,276)

Tab.20: Vergleich der verfeinerten Gitterparameter für Natrolith mit der Literatur.

* nach SMITH und SNYDER (1972).

** Vollständiger Datensatz im Anhang

Thermogravimetrische Untersuchungen lassen aufgrund des geringen Natrolithanteils eine Bestimmung des Wassergehalts nicht zu. Mit Hilfe der EDX-Analyse kann eine Na-Substitution durch Ca (Na/Ca=4.9) beobachtet werden. Ein Einbau von Cr, Mn, Fe, Cu, Ni und Zn in die Natrolithstruktur liegt nicht vor. Auf der Basis von 80 Sauerstoffen kann aus Mittelwerten über 30 standardisierte EDX-Analysen eine angenäherte Formel für Natrolith angegeben werden: Na_{14,0}Ca_{2,9}Al_{18,1}Si_{22,3}O₈₀·xH₂O.

Korrosion von Granulat K2 und K3

Granulat K2 und K3 verhalten sich bei der Korrosion gleich. Sie zeigen nach 20 Tagen an der Oberfläche die Bildung einer röntgenamorphen, gelartigen Phase. Mit fortschreitender Korrosionsdauer wandelt sich die gelartige Neubildung unter Beibehalten der unregelmäßig gewellten Form zu Tobermorit um, der als nadeliger Filz kristallisiert. Nach 100 Tagen liegen zwei stabile Korrosionsprodukte in unterschiedlicher Menge vor, 11Å-Tobermorit (~99 Vol-% im REM) und Analcim [Na(AlSi₂O₆·2H₂O)], ein Mineral der Zeolithgruppe.

C-S-H-Gel

Abb.84 zeigt die Röntgenstreu Kurve der gelartigen Korrosionsprodukte.

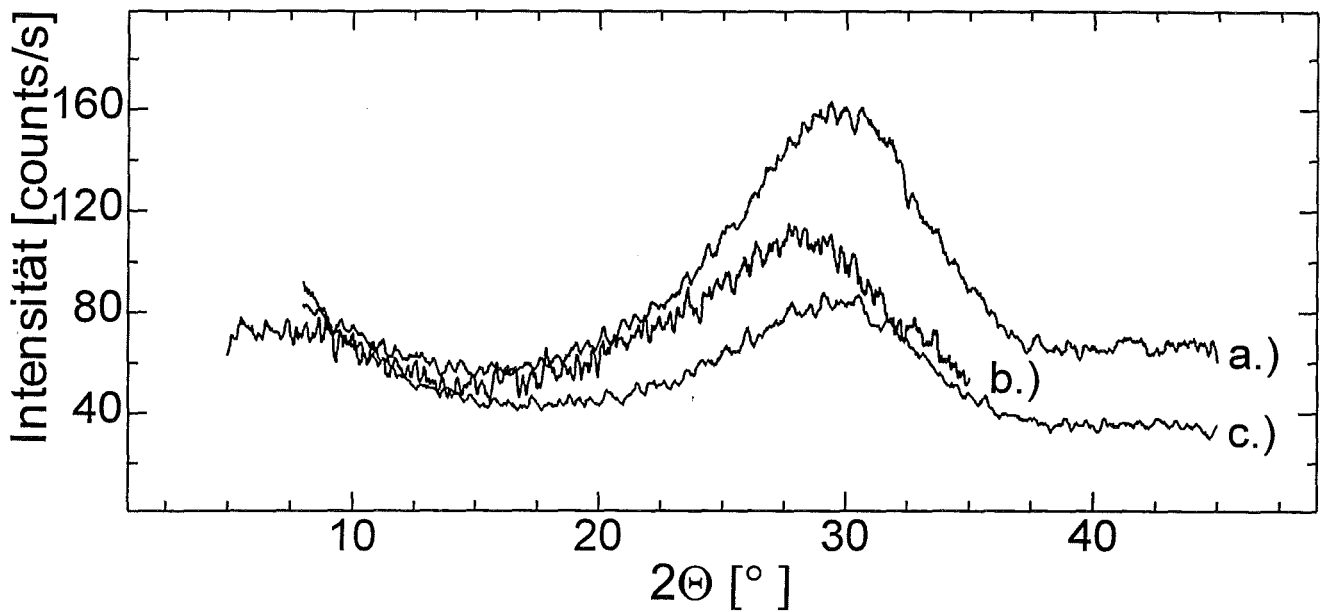


Abb.84 Röntgenstreu Kurve der gelartigen Korrosionsprodukte von a.) K2 und c.) K3 nach 20 Tagen in H₂O bei 200°C im Vergleich mit b.) amorpher Niederschlag in Autoklavenkammer D (siehe Kapitel D.3.3.2).

Abb.85 zeigt REM-Aufnahmen gelartiger Korrosionsprodukte auf K2 und K3.

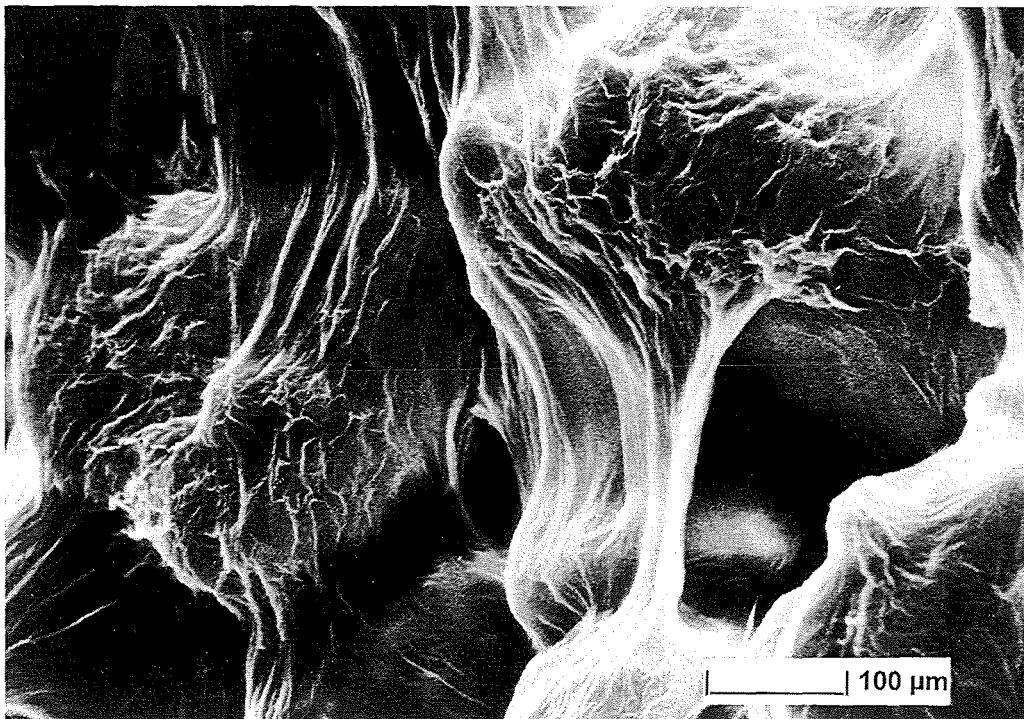
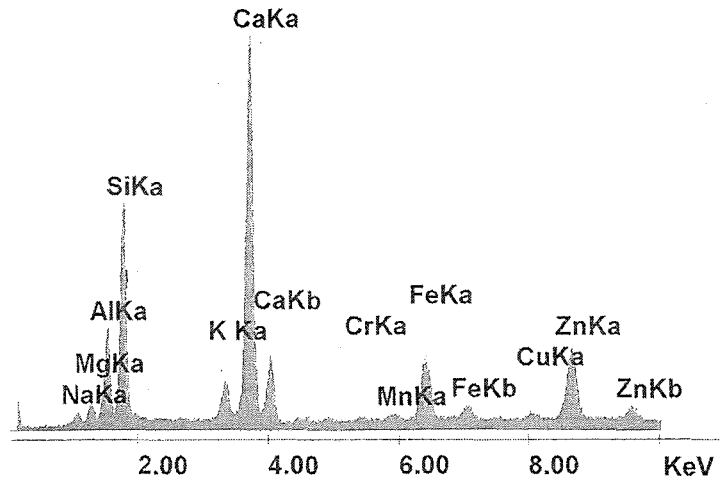


Abb.85: Gelartige Schicht der korrodierten Granulate K2 und K3 nach 20 Tagen bei 200°C in H₂O.

Die gesamte Probenoberfläche wird während der Korrosion von gelartiger Schicht umhüllt. Die chemische Zusammensetzung der Gele ist bei beiden korrodierten Granulaten identisch und wird hauptsächlich von Ca und Si bestimmt. Es handelt sich hierbei um C-S-H-Phasen mit leichter Schwankungsbreite im C/S-Verhältnis (0.7-1.0). Die Konzentrationen von Na, K und Al nehmen konstante Werte ein (4 Mol-% Na, 2 Mol-% K und 6 Mol-% Al; als Oxid bezogen auf eine wasserfreien Chemismus der C-S-H-Phase). Ihre Konzentration im Gel entspricht in erster Näherung dem Verhältnis im Granulat. Im Gel werden neben 1.5 Mol-% Fe_2O_3 auch Cr_2O_3 , CuO und ZnO ($\Sigma=1\text{Mol-\%}$ des wasserfreien Gels) gemessen (Abb.86).

Abb.86: EDX-Analyse der C-S-H Phase an der Oberfläche der korrodierten Granulate K2 und K3 bei 200°C in H_2O .



Tobermorit

Der Beginn der Umwandlung der C-S-H-Gele zu Tobermorit kann bereits nach 20 Tagen an der Oberfläche beobachtet und röntgenographisch belegt werden. REM-Bilder weisen darauf hin, daß die Umwandlung von der Korrosionsfront weg, in Richtung der Kornoberfläche verläuft. Reste einer gelartigen C-S-H-Schicht an der Oberfläche sind auch noch nach 100 Tagen im Experiment sichtbar (Abb.87+88).

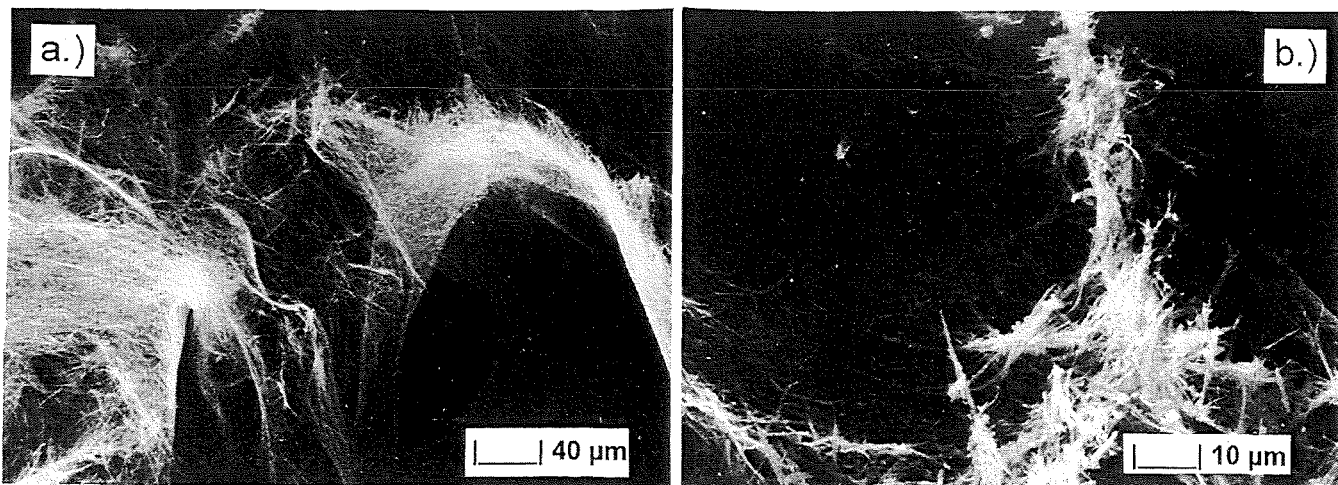


Abb.87a+b: Umwandlung der C-S-H-Gele zu 11\AA -Tobermorit unter Beibehalten der unregelmäßigen Form.

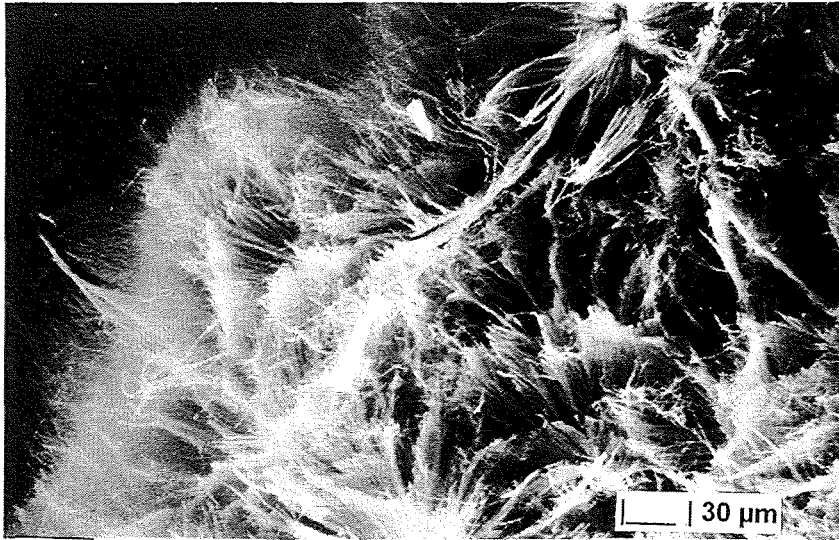


Abb.88.: Umwandlung zu 11Å-Tobermorit unterhalb der gelartigen Oberfläche (C-S-H). Tobermorit als nadeliger Filz.

Der bei der Korrosion der Granulate K2 und K3 gebildete 11Å-Tobermorit unterscheidet sich in Chemismus und Wassergehalt nicht vom Korrosionsprodukt des Granulats K1.

Analcim

Als stabiles Korrosionsprodukt wird Analcim ($\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) nach 100 Tagen in geringen Mengen auf dem Tobermoritfilz beobachtet.

Die Metrik von Analcim kann röntgenographisch (Tab.21) und der Chemismus mit Hilfe von EDX-Analysen bestimmt werden. Geringe Mengenverhältnisse lassen eine thermogravimetrische Bestimmung des Wassergehalts nicht zu.

Formel	JCPDS	Kristall-system	a_0 [Å]	b_0 [Å]	c_0 [Å]	Figure of merit *
$\text{Na}(\text{AlSi})_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	19-1180	orthorh.	13.720	13.714	13.714	F30=3(.052,218)
$\text{Na}_{10}\text{Mg}_3\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$	42-1378	kubisch	14.706			F12=1(.225,45)
$\text{Na}(\text{AlSi})_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	41-1478	kubisch	13.7067			F30=46(.015,43)
diese Arbeit **		kubisch Ia3d	13.7331(4)			F23=59.2(.007,58)

Tab.21: Vergleich der verfeinerten Gitterparameter für Analcim mit der Literatur.

* nach SMITH und SNYDER (1972).

** vollständiger Datensatz im Anhang.

Abb.89 zeigt Analcim in Würfelform auf der Kornoberfläche. Das Al/Si-Verhältnis entspricht dem theoretischen Wert von 2. EDX-Analysen (Abb.90) zeigen den Einbau von Ca und Mg von jeweils 1.5 Mol-% (bezogen auf 96 Sauerstoffe). Für Analcim läßt sich folgende angenäherte Formel angeben: $\text{Na}_{10}\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

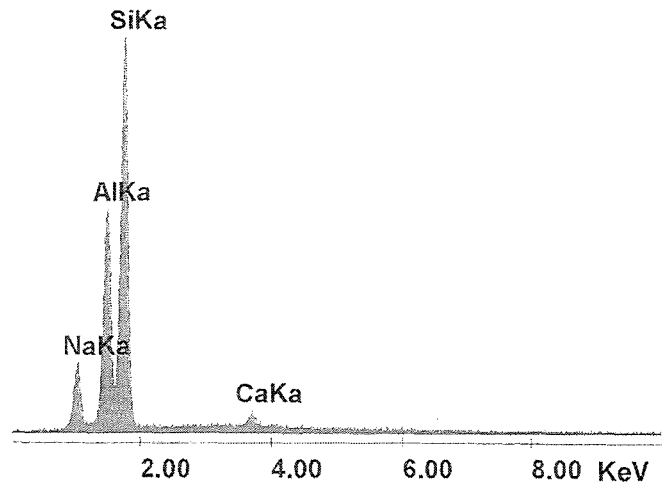
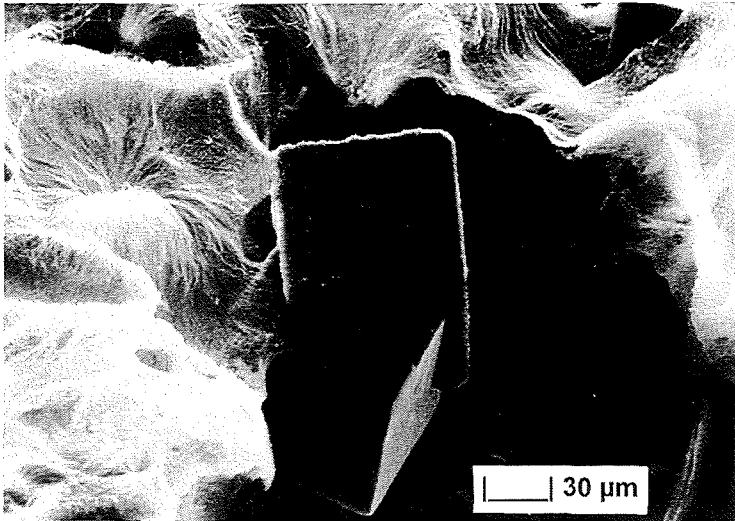


Abb.89: Würfeliger Analcim an der Oberfläche der korrodierten Granulate K2 und K3 nach 100 Tagen in H₂O.

Abb.90: EDX-Analyse von Analcim.

Ein Einbau von Cr, Fe, Cu, Ni und Zn im Analcim wird nicht beobachtet.

4.3.1.4 Schichtbildung bei der Korrosion in H₂O

Der Korrosionsumsatz ist nach 100 Tagen bei einem *SV*-Verhältnis von 400 m⁻¹ nicht vollständig. Anhand von Querschnitten durch den Probenkörper kann die Bildung von konzentrischen Schichten um eine unkorrodierte Kornmitte für alle drei Granulate beobachtet werden. Die Korrosionsschichten bilden drei scharf umgrenzte Bereiche (a-c). Am Beispiel von K1 wird der Schichtaufbau aufgezeigt:

a.) An der Oberfläche der korrodierten Körper existiert eine ca. 80-90 µm dicke Schicht, die als Phasenneubildung den Probenkörper vollständig umhüllt. Sie wächst auf der ursprünglichen Kontaktfläche Korn/Lösung auf und kristallisiert als Tobermoritrasen in die Lösung hinein.

b.) Der unter der Tobermoritschicht liegende Bereich wird durch das Auftreten von Furchen und Fingerbildung charakterisiert. Dieser Bereich ragt bis ca. 100 µm tief in das Granulat Korn hinein.

c.) Nach einem fließenden Übergang in den Bereich (c) weisen Elementscans hier eine eigenständige Korrosionsschicht von ca. 100 µm Dicke aus.

Der unkorrodierte Kornkern ist durch eine Gleichverteilung der Elemente mit dem Pauschalchemismus gekennzeichnet. Der Übergang zwischen Schicht (c) und dem unkorrodierten Kern repräsentiert die Korrosionsfront nach 100 Tagen in wässriger Lösung. Die Gesamtkorrosionstiefe beträgt ca. 250-300 µm. Abb.92 zeigt ein Schema der Korrosion von SB-Granulat in H₂O.

Abb.91 zeigt die Ausbildung charakteristischer Schichten bei der Korrosion von SB-Granulate in H₂O im Querschnitt durch den Probenkörper am Beispiel von K1.

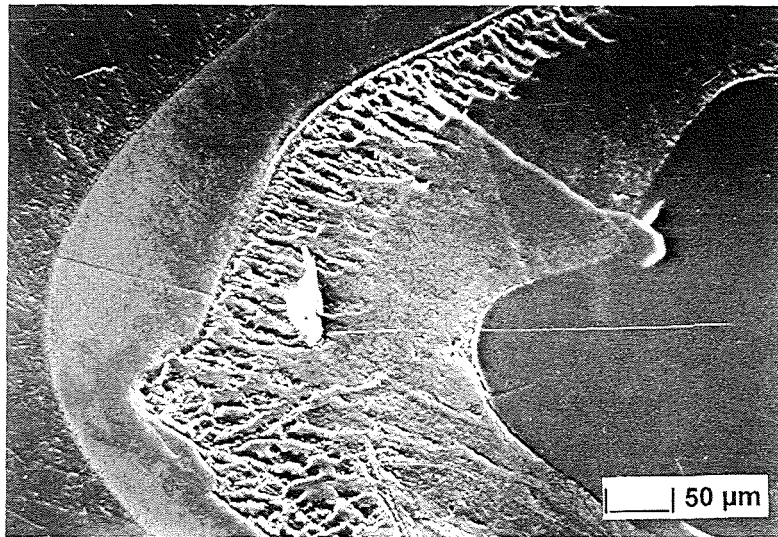


Abb.91: Querschnitt durch korrodierten Körper (Granulat K1) nach 100 Tagen bei 200°C und SV von $400m^{-1}$ (von links nach rechts: Einbettungsmittel, Phasenneubildung an der Oberfläche der korrodierten Körper, Fingerausbildung und Furchenbildung, Übergang zum unkorrodierten Glaskörper).

Folgende Abb.92-103 stellen elementspezifische Scans über den gesamten Korrosionsbereich eines Probekörpers punktuellen EDX-Analysen gegenüber. Punktuellen Analysen beruhen auf je 15-30 standardisierten EDX-Messungen pro Meßort. Die Streuung der Meßergebnisse liegt innerhalb der Symbolgröße in der Grafik.

Die elementspezifischen Flächenscans sind Ergebnisse von Langzeitanalysen (12h) mit vorgegebener Spotgröße und Schrittverweildauer. Die Elementkonzentration ist direkt proportional zur Pixelhäufigkeit. Zur Verdeutlichung der EDX-Flächenscans in Abb.93-103 wird in Abb.92 die Orientierung der Körner schematisch dargestellt.

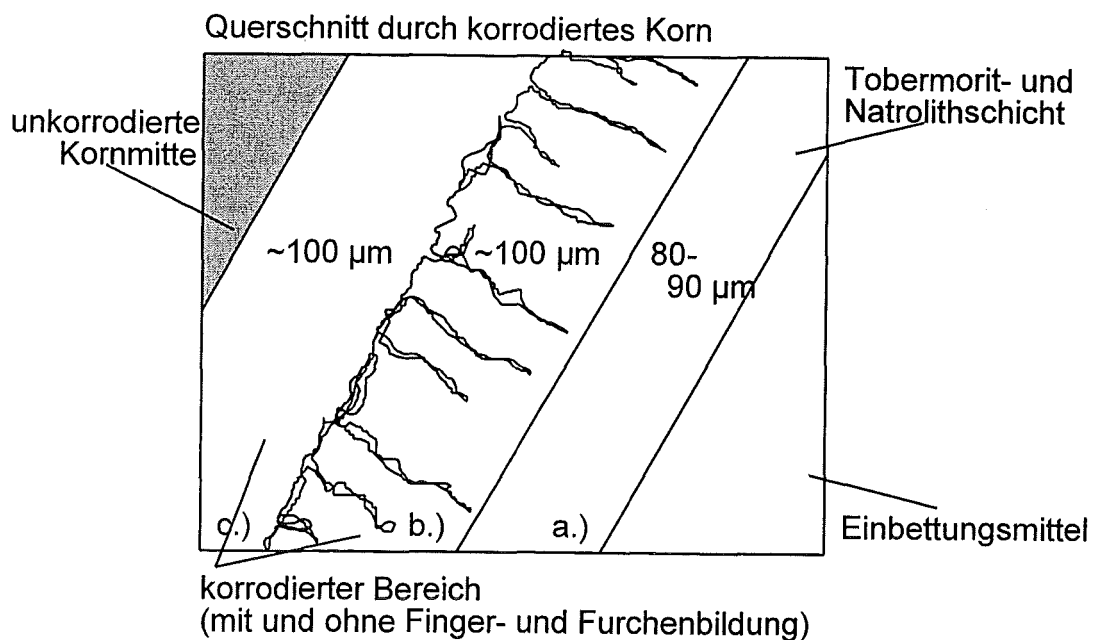


Abb.92: Schematische Darstellung eines Kornquerschnitts für EDX-Flächenscans.

Die Elementverteilungsmuster folgen der im REM beobachteten Dreiteilung der Korrosionsschichten nicht in allen Fällen. Für die Elemente Na, Mg, Ca, Si, Mn, Fe und Zn sind nur zwei, für K und P drei Korrosionsbereiche zu unterscheiden, die nicht zwangsläufig den im REM augenscheinlichen Grenzen folgen.

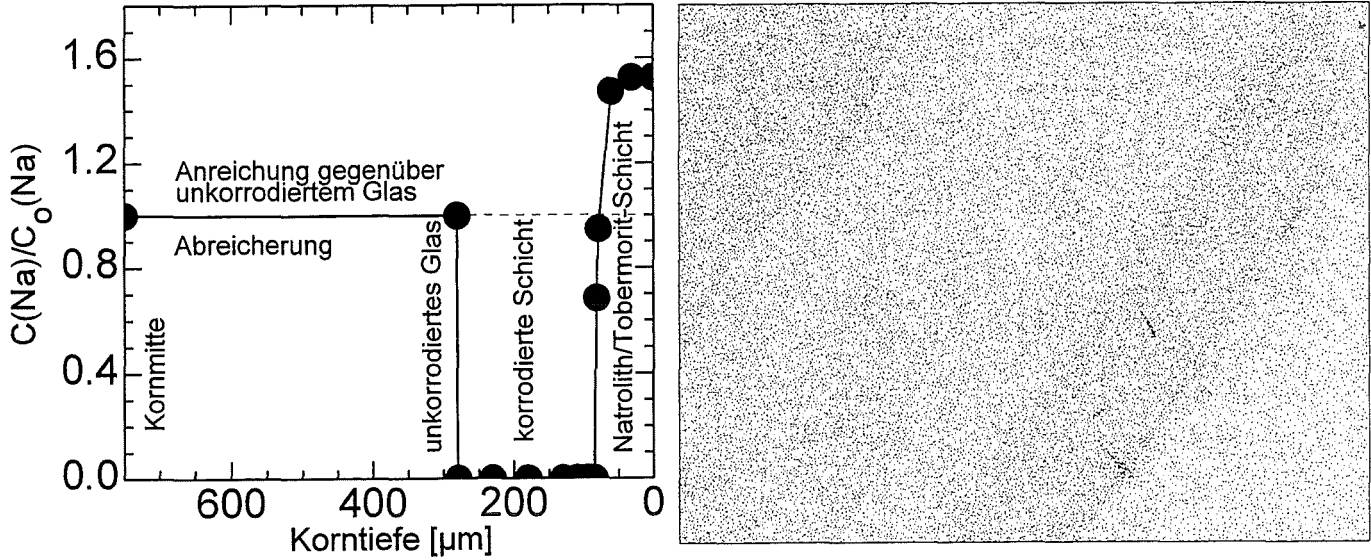


Abb.93: Na-spezifische punktuelle EDX-Analyse im Vergleich mit Na-Flächenscan (Bildbreite 400 μm).

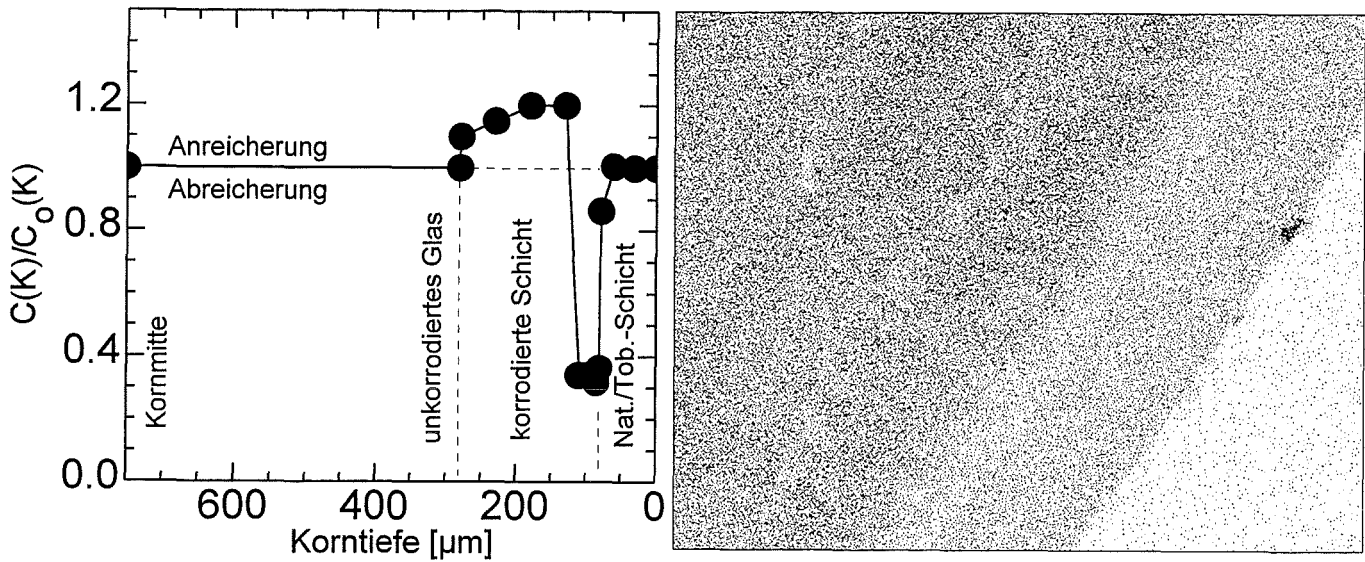


Abb.94: K-spezifische punktuelle EDX-Analyse im Vergleich mit einem K-Flächenscan (Bildbreite 400 μm).

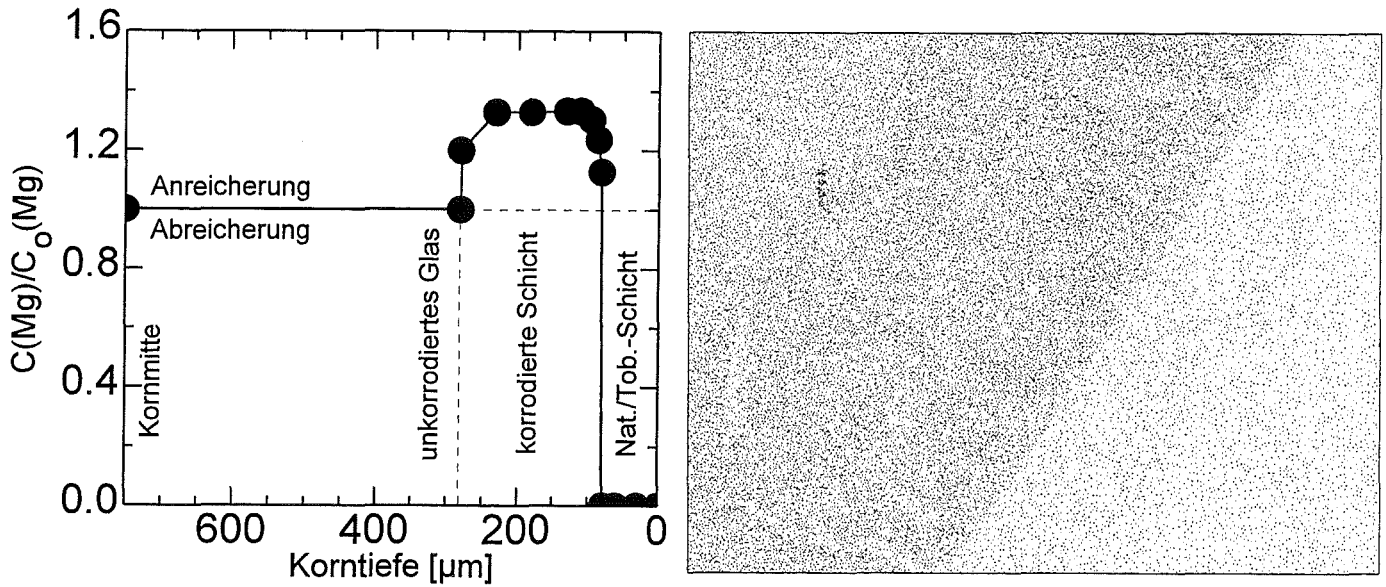


Abb.95: Mg-spezifische punktuelle EDX-Analyse im Vergleich mit Mg-Flächenscan (Bildbreite 400 μm).

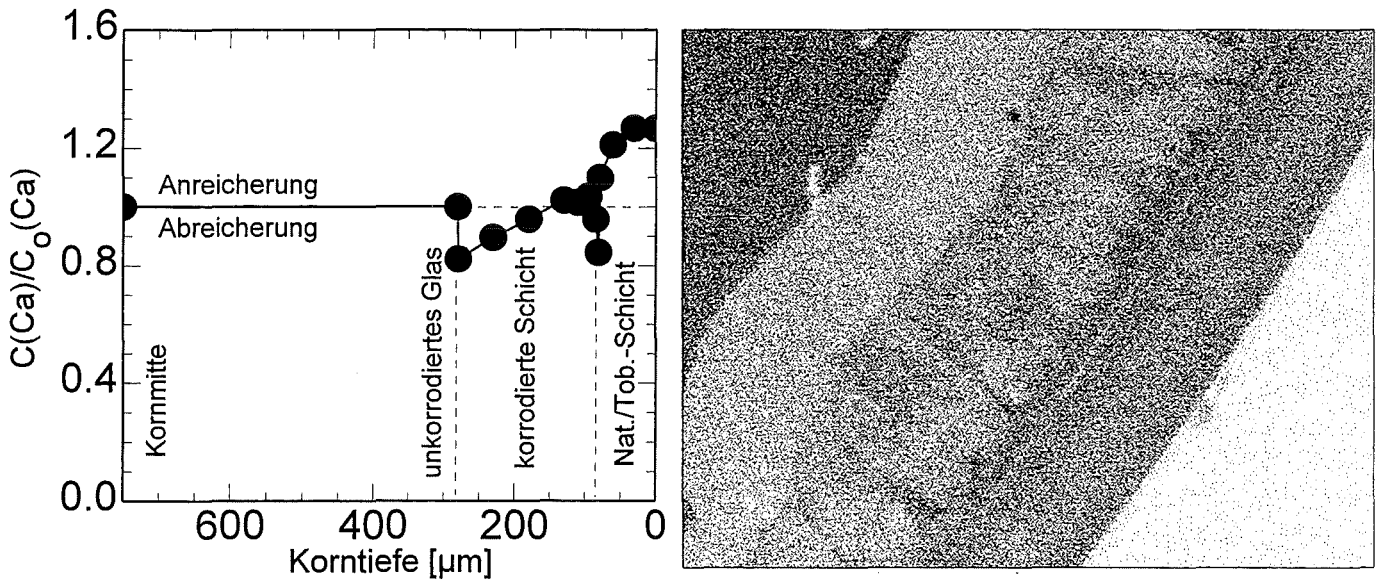


Abb.96: Ca-spezifische punktuelle EDX-Analyse im Vergleich mit Ca-Flächenscan (Bildbreite 400 μm).

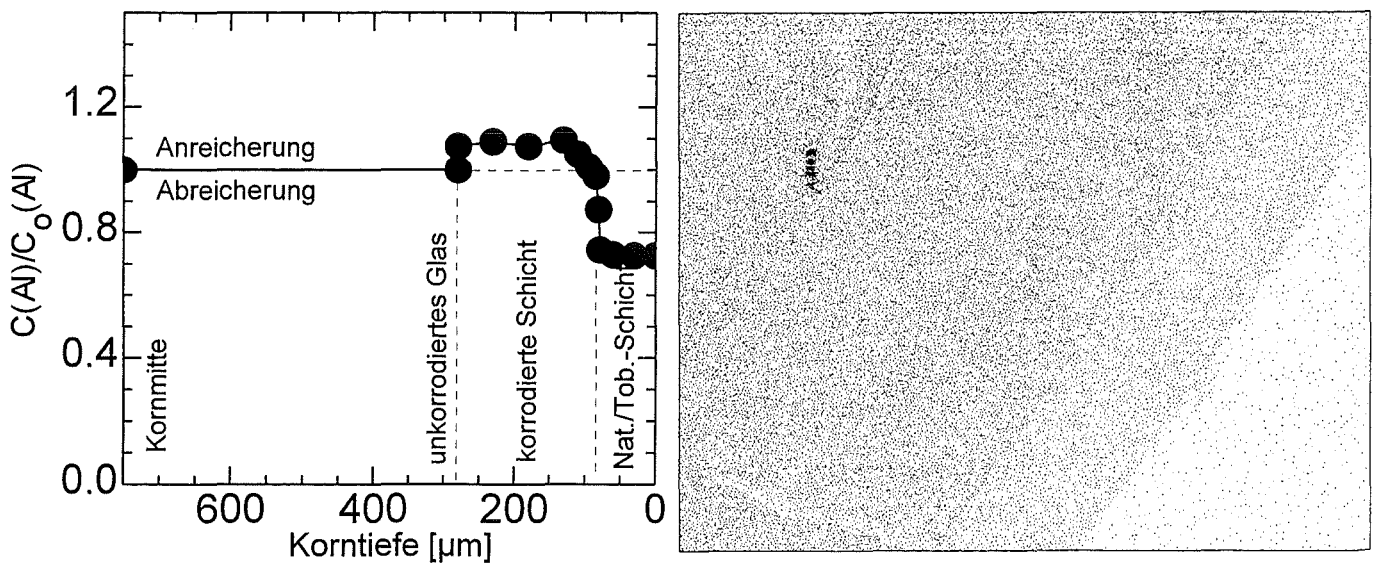


Abb.97: Al-spezifische punktuelle EDX-Analyse im Vergleich mit Al-Flächenscan (Bildbreite 400 μm).

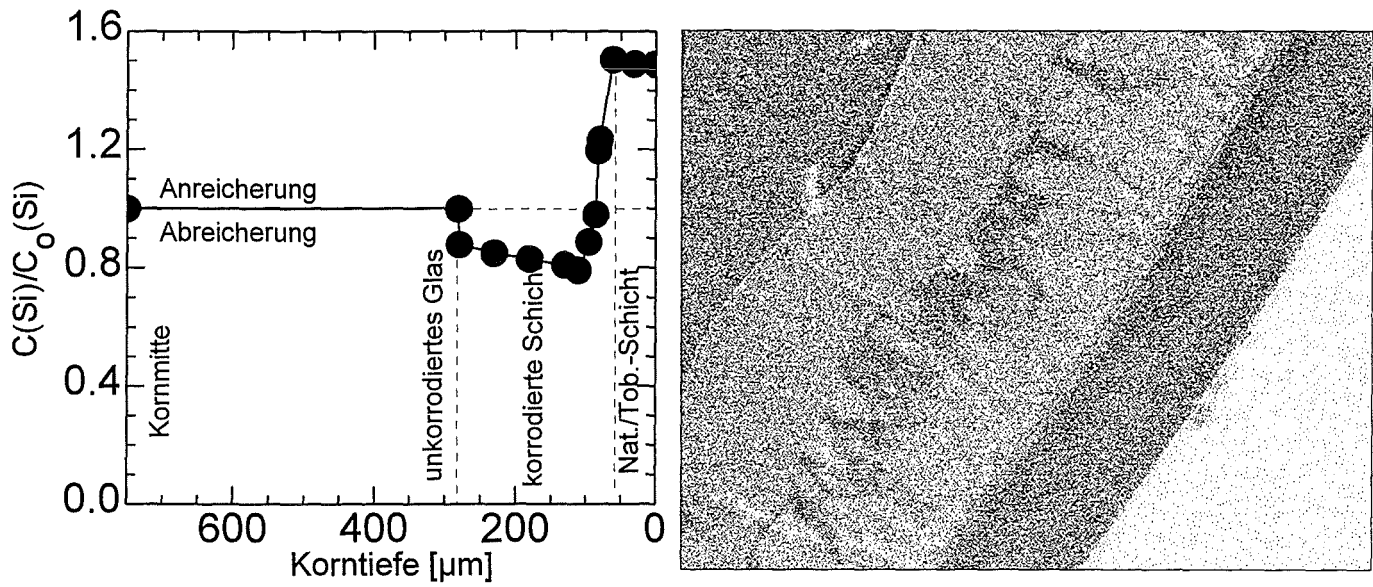


Abb.98: Si-spezifische punktuelle EDX-Analyse im Vergleich mit Si-Flächenscan (Bildbreite 400 μm).

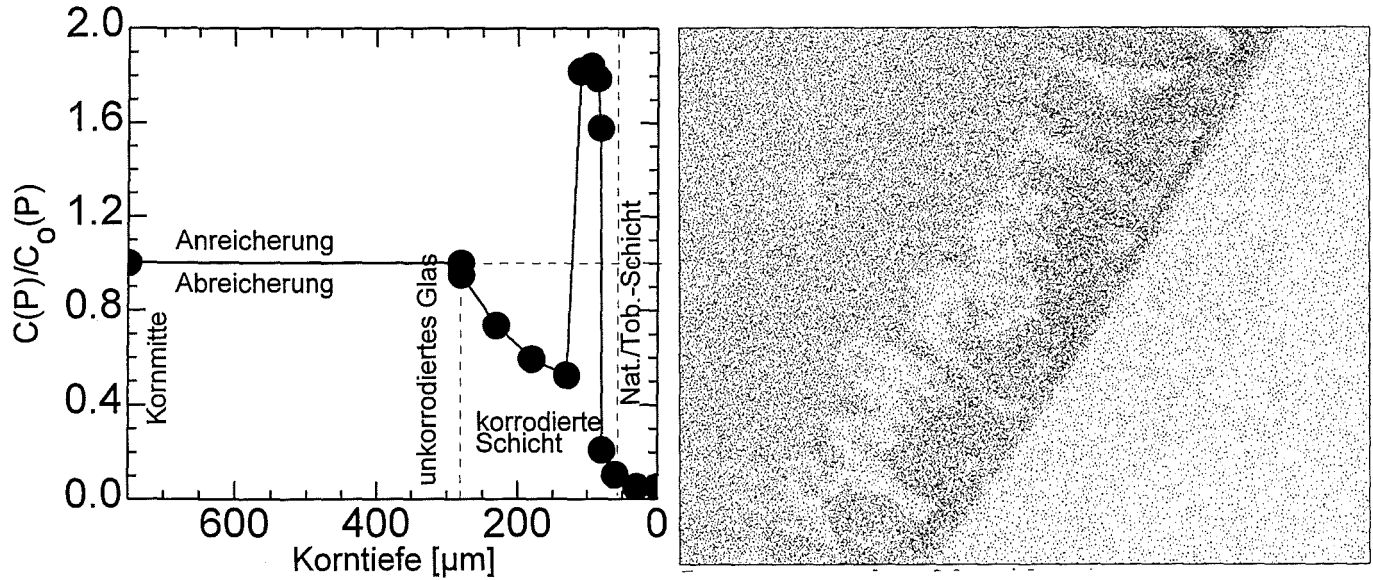


Abb.99: P-spezifische punktuelle EDX-Analyse im Vergleich mit P-Flächenscan (Bildbreite 400 μm).

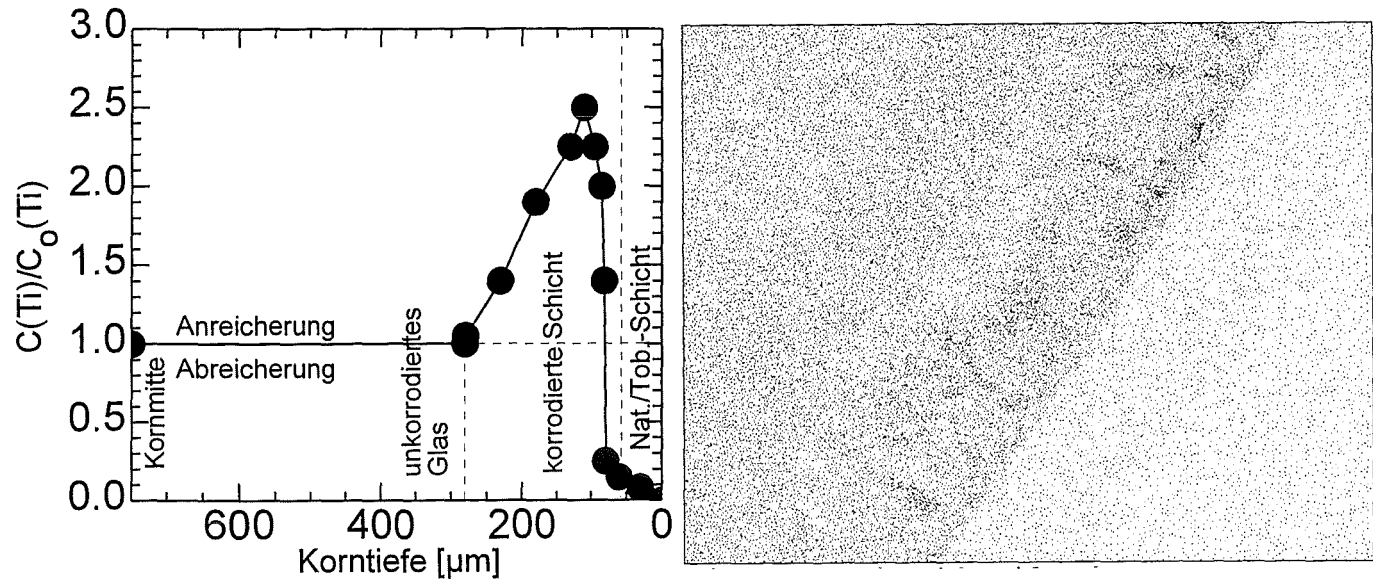


Abb.100: Ti-spezifische punktuelle EDX-Analyse im Vergleich mit Ti-Flächenscan (Bildbreite 400 μm).

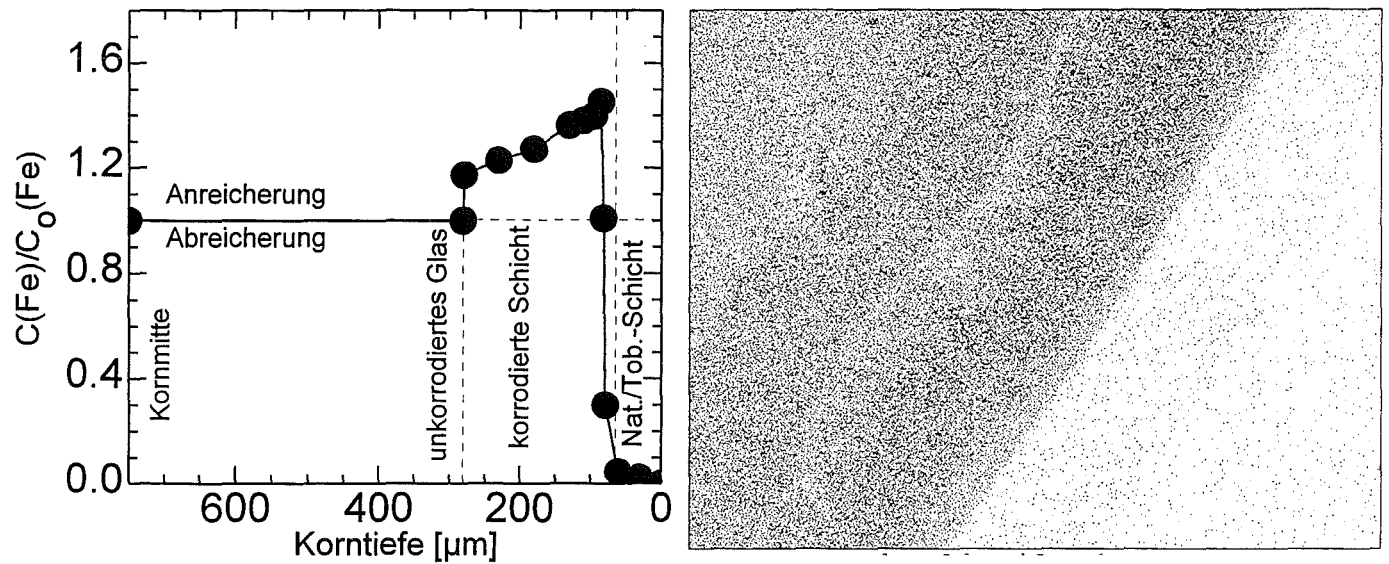


Abb. 101: Fe-spezifische punktuelle EDX-Analyse im Vergleich mit Flächenscan (Bildbreite 400 μm).

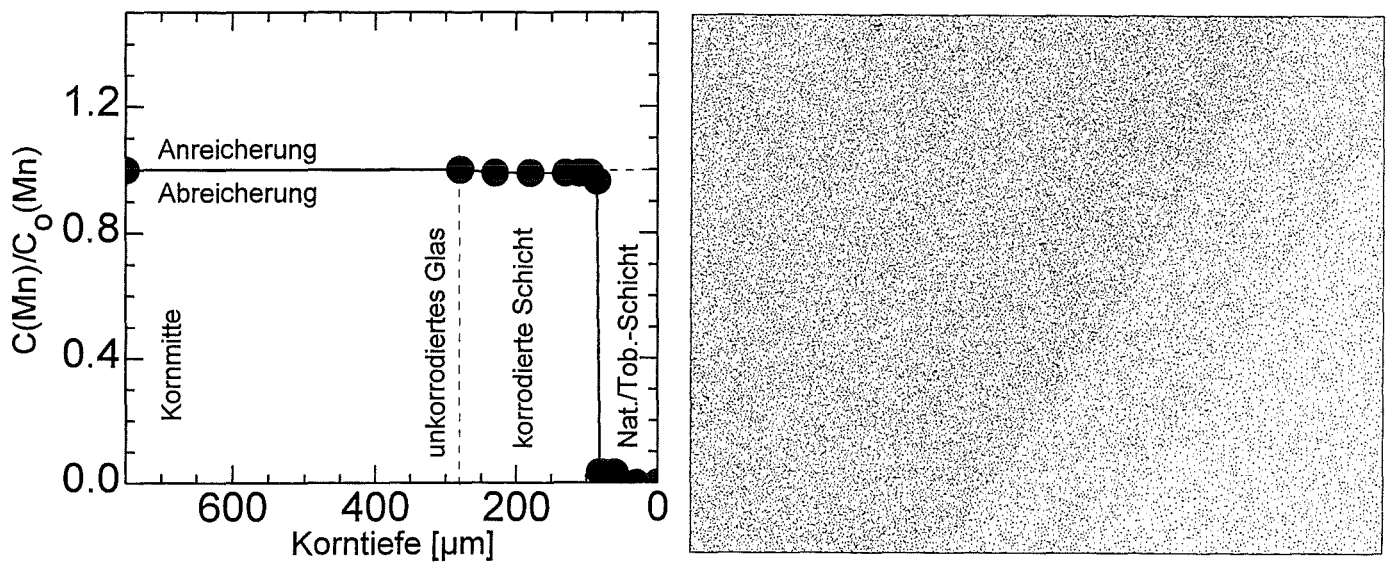


Abb. 102: Mn-spezifische punktuelle EDX-Analyse im Vergleich mit Flächenscan (Bildbreite 400 μm).

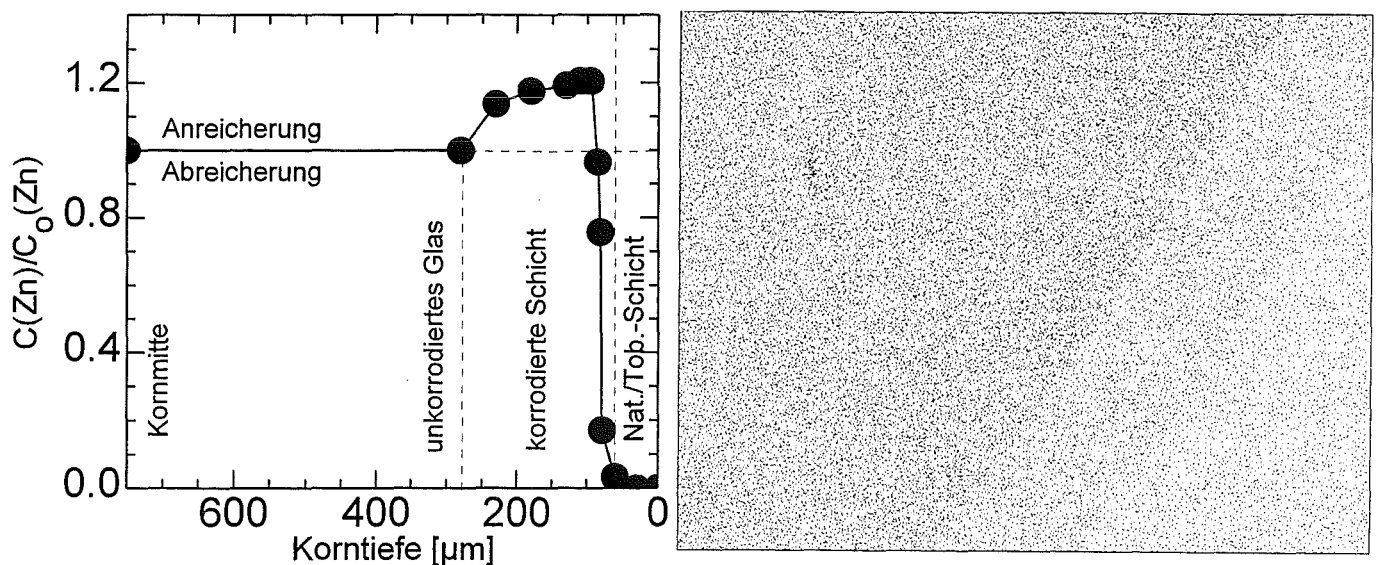


Abb. 103: Zn-spezifische punktuelle EDX-Analyse im Vergleich mit Flächenscan (Bildbreite 400 μm).

Na wird in der Tobermoritschicht angereichert und erreicht eine höhere Konzentration als im unkorrodierten Granulatkern. Dazwischen erstreckt sich ein gelaugter, abgereicherter Bereich, in dem die Na-Konzentration praktisch auf Null abfällt.

Für die Elemente K und P werden gegenläufige Effekte beobachtet. Für beide werden drei verschiedene Korrosionsbereiche unterschieden. Die Tobermoritschicht zeigt den K-Gehalt des unkorrodierten Bereichs. P ist hier abgereichert. K und P erfahren direkt unterhalb der Tobermoritschicht eine sprunghafte Konzentrationsänderung, die sich auf ein ca. 30 µm schmales Segment beschränkt. Für K fällt hier der Wert auf 40% der ursprünglichen Konzentration zurück und P nimmt den doppelten Wert an. Anschließend im nächst tieferen Bereich (unterhalb der Zone mit Furchen- und Fingerbildung) stellt sich eine erhöhte K-Konzentration ein, die langsam zur Korrosionsfront hin abfällt. Die P-Konzentration fällt in diesem Bereich ab und nimmt stetig zur Korrosionsfront hin zu.

Mg wird in der Tobermoritschicht abgereichert. In der korrodierten Schicht ist eine erhöhte Konzentration meßbar, die zur unkorrodierten Zone hin abfällt. Analoges Verhalten wird auch für die Elemente Al, Ti, Mn, Fe und Zn beobachtet.

Das Auftreten von diffusen Korrosionsmustern im Bereich der Furchen- und Fingerbildung wird durch die Ca- und Si-Verteilung charakterisiert. Sie zeigen bei höheren Konzentrationsniveaus eine ähnliche Verteilung wie Na. Die Ca-Konzentration zeigt in der korrodierten Schicht eine annähernd lineare Abnahme, die nur in einem dünnen Bereich an der Übergangszone Tobermoritschicht/korrodierte Schicht unterbrochen wird. Die Si-Konzentration fällt in der Übergangszone stark ab und steigt anschließend linear zum unkorrodierten Kern hin an.

Cr verbleibt ortstreu durch Ausfällung bei pH>10. Es wird eine Gleichverteilung über alle Schichten gemessen.

Cu zeigt, aufgrund der geringen Konzentration, erst bei Bestrahlungszeiten von mehr als 15 h am Übergang Furchen-Fingerbildung/tiefere Schichten eine dünne Zone mit geringer Anreicherung. In punktuellen EDX-Analysen können das nicht bestätigt werden.

4.3.1.5 Einfluß des S/V-Verhältnisses auf die Korrosionsschicht

Die Korrosionsrate und die damit einhergehende Ausbildung von Korrosionsschichten ist abhängig vom S/V-Verhältnis. Abb.104 zeigt die Schichtdicke d als Funktion von S/V bei der Korrosion in H₂O nach 100 Tagen am Beispiel von K1.

Für K1 ergibt sich in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit der Schichtdicke d vom S/V-Verhältnis. Für die Granulate K2 und K3 konnte bei einem S/V-Verhältnis von 400 m⁻¹ eine geringere, aber für beide eine annähernd gleich starke Schichtdicke von 100-130 µm beobachtet werden.

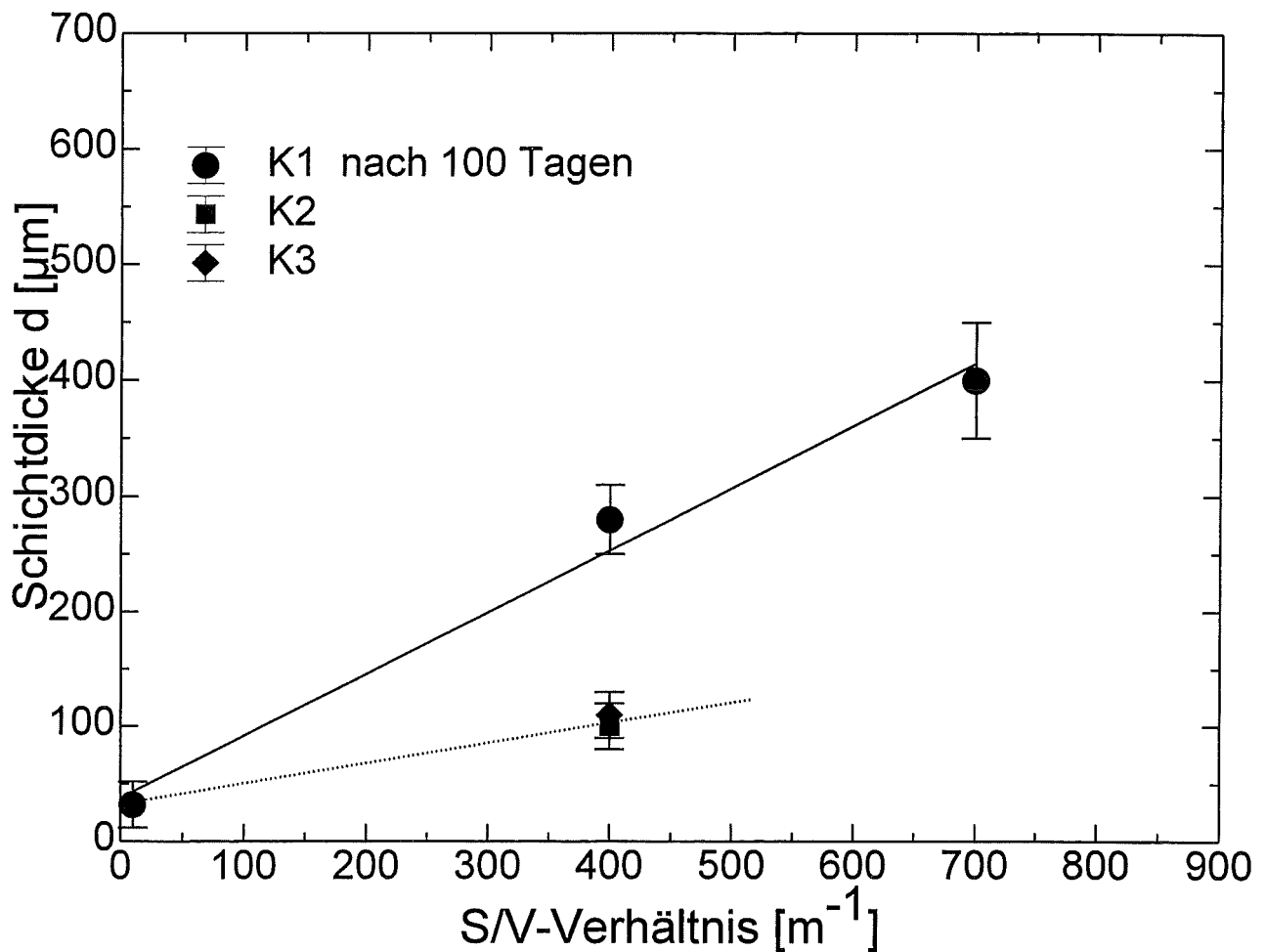


Abb. 104: Schichtdicke d des Granulats K1 als Funktion vom S/V-Verhältnis nach 100 Tagen in H_2O ($S/V=10\text{ m}^{-1}$, 400 m^{-1} und 700 m^{-1}) im Vergleich mit Granulaten K2 und K3 ($S/V=400\text{ m}^{-1}$).

4.3.2 Korrosion von Glas K1 unter Variation des pH

4.3.2.1 Korrosion in 0.1 m HCl

pH und Lösungsinventar

Bei der Korrosion von Glas K1 in 0.1 m HCl tritt bereits nach einer Behandlung von 280 h eine Stagnation in der Konzentrationsentwicklung ein, die sich bis 1150 h fortsetzt. Tab.22 zeigt die Lösungsinventare nach 1150 h.

SiO ₂	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	Cr _{ges.}	Fe _{ges.}	Cu ²⁺	Zn ²⁺
952	724	98	86	257	2	116	10	20

Tab.22: Lösungsinventare bei der Korrosion von Glas K1 in 0.1 m HCl nach 1150 h. Werte in mg/L.

Bei allen Experimenten bleibt der pH von 1 über die gesamte Korrosionsdauer konstant. Die Lösungszusammensetzung wird von Ca-Ionen und gelöster Kieselsäure dominiert. Abb.105 zeigt den Verlauf der Schwermetallkonzentrationen in saurer Lösung.

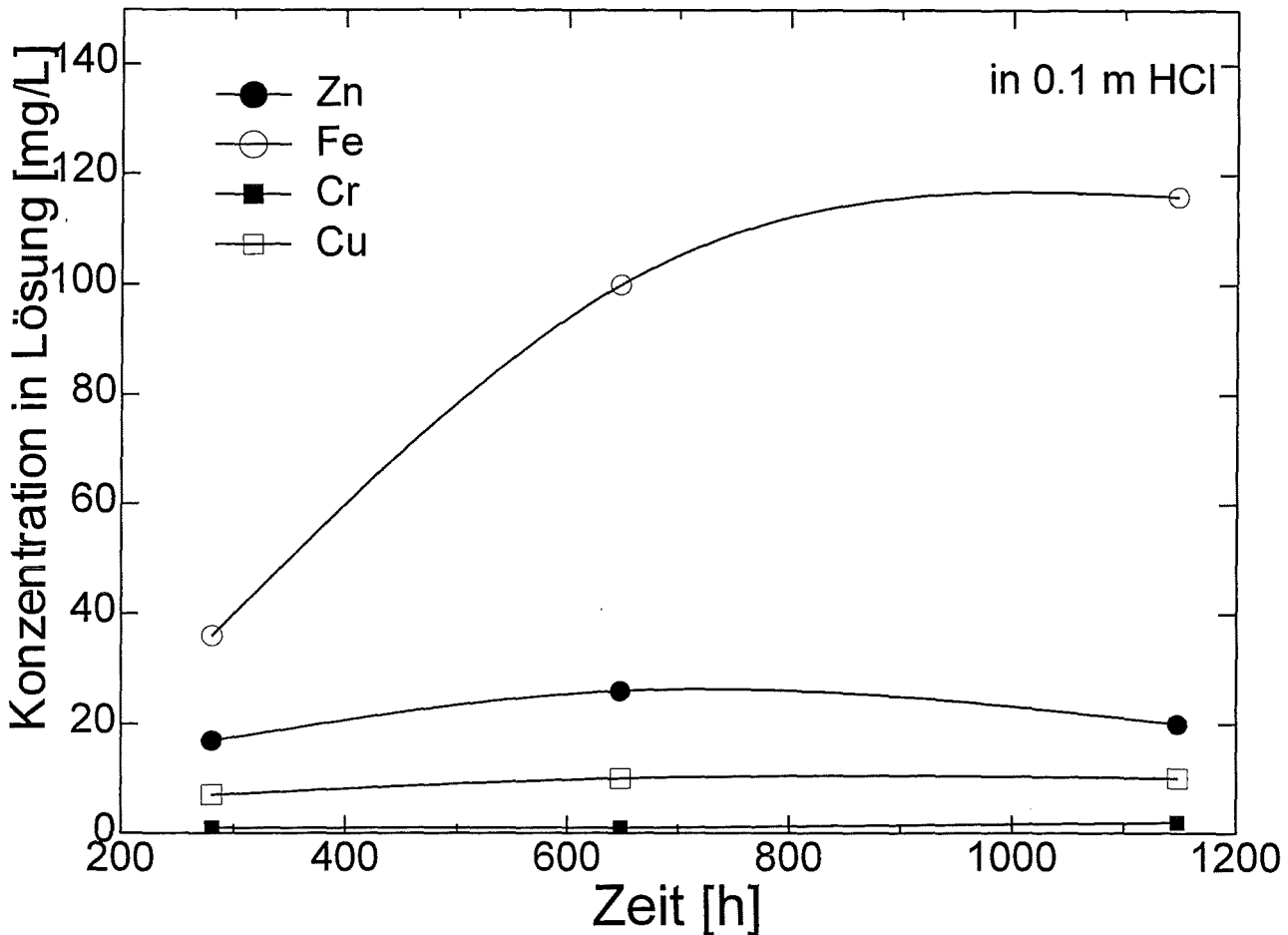


Abb.105: Konzentrationen von Fe, Cr, Zn und Cu bei der Korrosion in 0.1 m HCl als Funktion der Zeit.

In saurer Lösung werden hohe Schwermetallkonzentrationen erreicht. In erster Näherung spiegelt das Lösungsinventar die Verhältnisse im Granulat wider und ist zum Umsatz proportional.

Korrosionsprodukte

Im REM ist nur ein geringer Anteil an Phasen Neubildungen zu beobachten, obwohl in der Lösung hohe Konzentrationen vorliegen.

An der Glasoberfläche kann röntgenographisch die Bildung von Quarz und in sehr geringen Mengen einem Tonmineral der Montmorillonitgruppe ($\text{MgAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{14} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) nachgewiesen werden. EDX-Analysen zeigen das Auftreten von Ca-Silikatphosphaten (Abb.106).

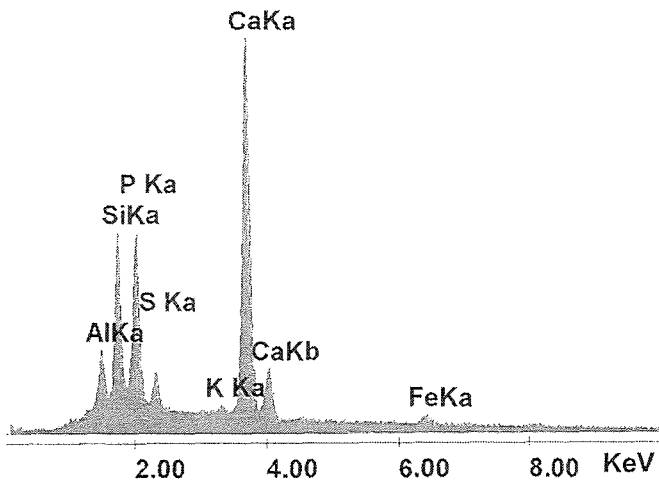


Abb. 106: EDX-Analyse von Ca-Phosphaten

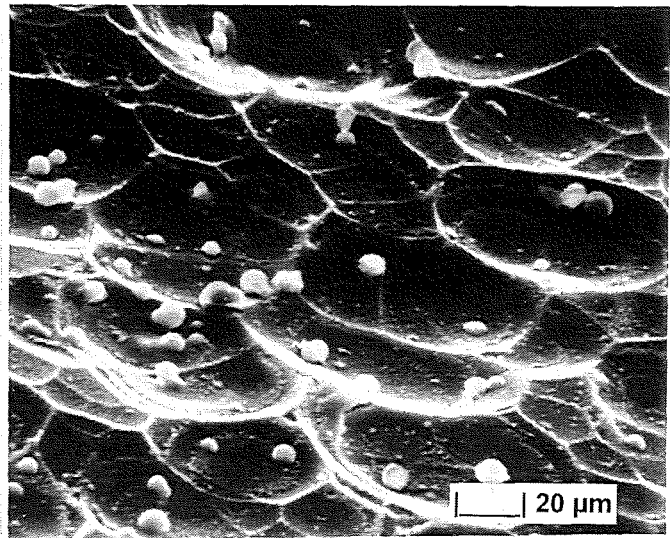


Abb. 107: Ca-Silikatphosphate als Phasen-neubildung bei der Korrosion mit 0.1 m HCl.

Hierbei kann es sich um Minerale der Silikatapatitgruppe handeln, bei denen ein Teil des Si durch P ersetzt wird. EDX-Analysen zeigen die Anwesenheit von Al und sehr geringen Mengen an K, Fe und Cu. Das Auftreten des Schwefelsignals weist auf eine dünn-schichtige Belegung der Oberfläche mit Sulfat hin. Es kann sich hierbei um Sulfatapatit handeln. In Abb. 107 werden die Ca-Silikatphosphate als ca. 5 µm große gerundete Aggregate als Phasen-neubildung an der Oberfläche der korrodierten Probe abgebildet.

Schichtbildung

Die Korrosion im sauren Milieu wird durch Ausbildung von Korrosionsbuchten gekennzeichnet (Abb. 108). Mit zunehmender Korrosionsdauer ist eine Vergrößerung dieser Buchten beobachtbar (Abb. 109).

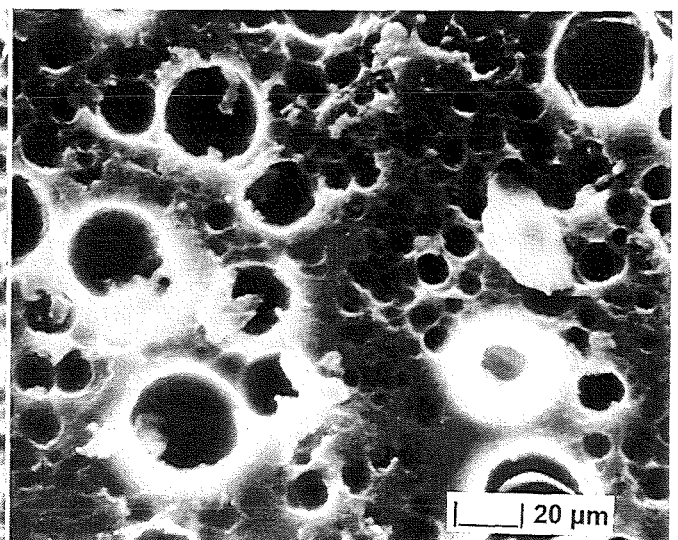
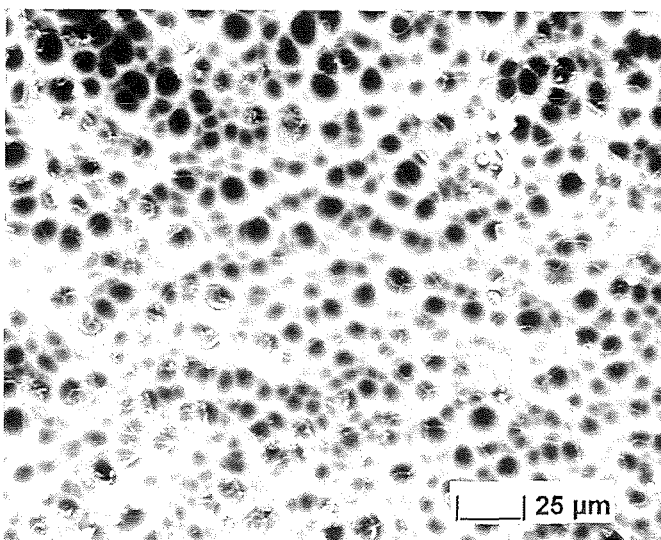


Abb. 108: Bildung von Korrosionsbuchten und Vergrößerung zu Löchern (Abb. 109) als Folge der Korrosionsdauer bei der Behandlung mit 0.1 m HCl.

Abb.110 zeigt die chemische Zusammensetzung der behandelten Oberfläche.

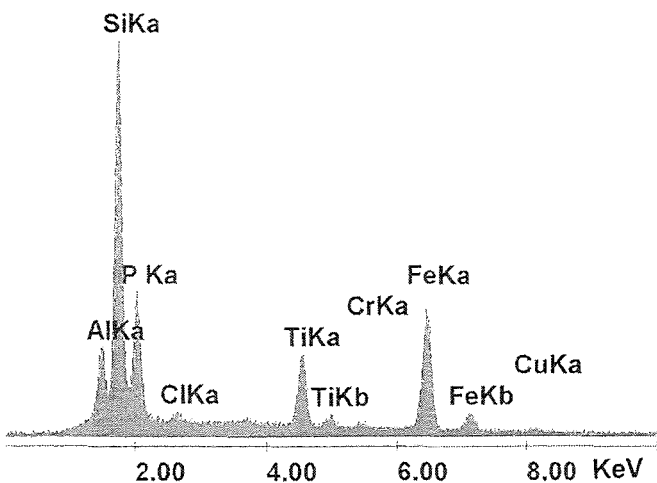


Abb.110: EDX-Analyse der Oberfläche nach der Behandlung mit 0.1 m HCl.

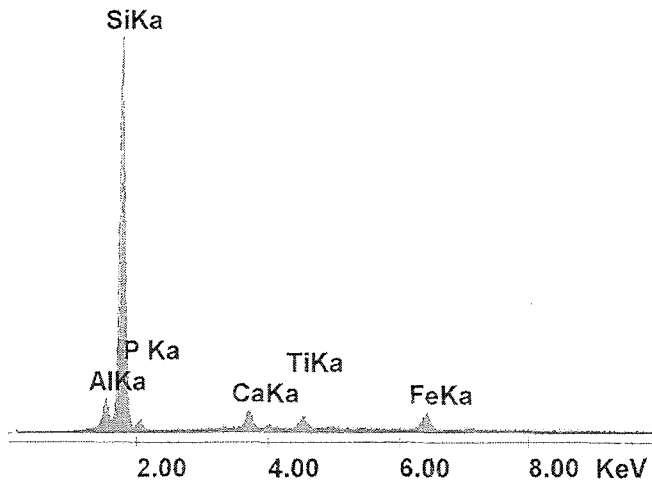


Abb.111: EDX-Analyse der bei der Korrosion entstehenden SiO_2 -Schicht.

An der Probenoberfläche kann eine weitgehende Verarmung an Alkalien und Erdalkalien festgestellt werden. In der oberflächennahen Schicht wird eine Anreicherung an SiO_2 , P, Ti und Fe beobachtet. Mit zunehmender Tiefe nimmt die Konzentration an Fe und Ti kontinuierlich ab und erreicht mitunter Nullwerte. Wie EDX-Spektren belegen, bleibt eine annähernd reine SiO_2 -Schicht zurück (Abb.111). Unterhalb der SiO_2 -Schicht kann eine Alkali-Erdalkali-Laugung und der Beginn erneuter Buchtenbildung beobachtet werden. In Abb.112 wird diese Schichtabfolge von oberster korrodierter alkali-erdalkali-verarmter Schicht (1) über die SiO_2 -Schicht (2) bis hin zu unkorrodiertem Material (3) gezeigt. Der optische Eindruck einer scharfen Grenze zwischen Schicht (1) und (2) korreliert nicht mit Elementverteilungsmustern aus den EDX-Analysen. Tatsächlich wird ein kontinuierlicher Übergang beobachtet.

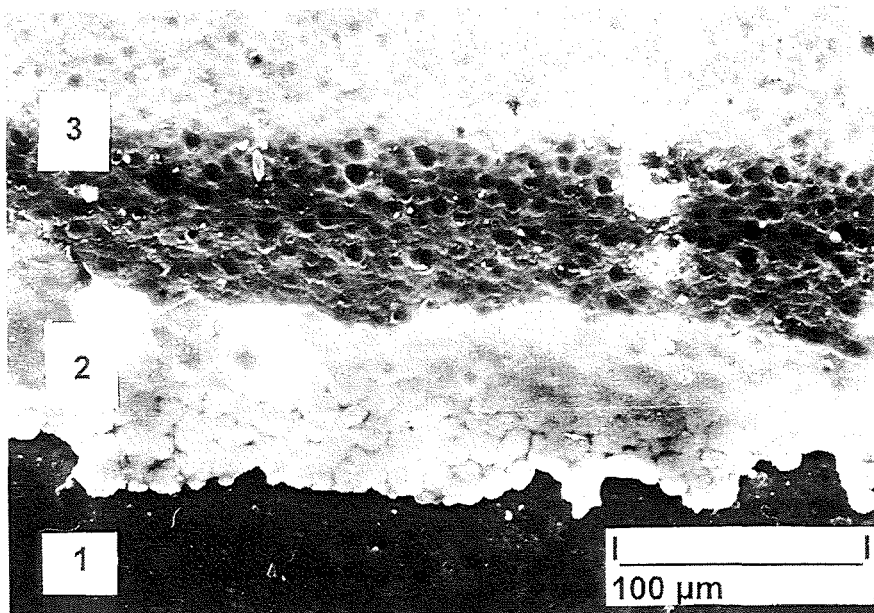


Abb.112: Schichtbildung und Abfolge bei der Korrosion im sauren Milieu.
 (1) nahezu unkorrodiertes Material im tieferen Glasbereich,
 (2) SiO_2 -Schicht, (3) Buchtenbildung im korrodierten Randbereich.

Die Korrosion von Glas K1 im sauren Milieu ist durch die Ausbildung zwiebelähnlicher Schalen charakterisiert, die mitunter abplatzen. Dabei wird die alkali-erdalkali-verarmte Schicht zusammen mit der SiO₂-Schicht vom Glaskörper abgelöst und eine „fast frische“ Probenoberfläche dem erneuten Angriff der Korrosionslösung ausgesetzt.

Abb.113 zeigt abgeplatzte, ca. 10 µm dicke Korrosionsschichten. Bei unterschiedlichen Korrosionszeiten wird generell eine konstante Schichtstärke von 10 µm und eine stationäre Profiltiefe gemessen.

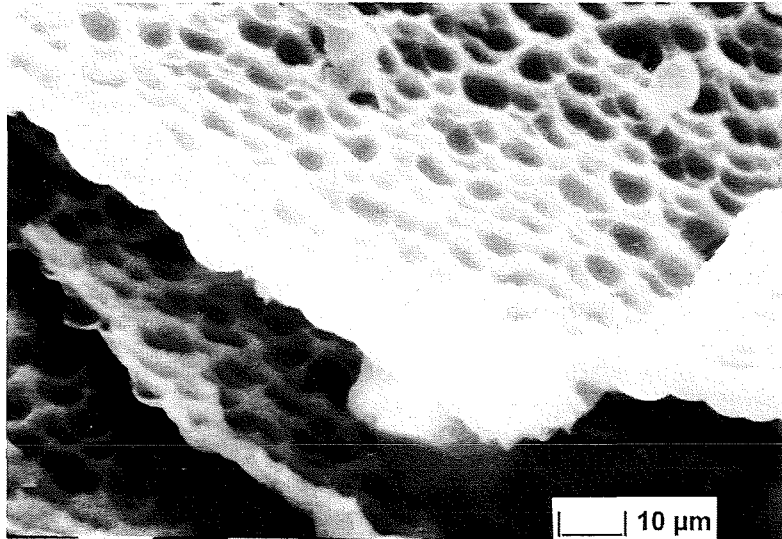


Abb.113: Ausbildung von zwiebelähnlichen Schalen auf der Probeoberfläche bei der Korrosion in 0.1 m HCl.

4.3.2.2 Korrosion in H₂O und Ca(OH)₂-gesättigter Lösung

Reaktionsweg und Korrosionsmechanismus verlaufen in H₂O und gesättigter Ca(OH)₂-Lösung ununterscheidbar. In H₂O stellt sich ein pH von 12.2 ein und in Ca(OH)₂-gesättigter Lösung bleibt der pH konstant auf 12.4. In beiden Korrosionsmedien stellen sich Sättigungskonzentrationen bereits nach 280 h ein. Mit Ausnahme von SiO₂ und einem höheren Ca-Gehalt in der Ca(OH)₂-gesättigten Lösung stellen sich vergleichbare Konzentrationen ein. Tab.23 zeigt das Lösungsinventar in H₂O und Ca(OH)₂-gesättigter Lösung nach 1150 h.

	SiO ₂	Ca	Al	Na	K	Cr	Fe	Cu	Zn
in H ₂ O	38	27	5	26	18	0.003	1.03	0.05	0.014
in Ca(OH) ₂	0.5	309	5	24	12	0.005	0.05	0.003	0.02

Tab.23: Lösungsinventare bei der Korrosion von Glas K1 in H₂O und gesättigter Ca(OH)₂-Lösung bei einem S/V=10 m⁻¹ nach 1150 h. Werte in mg/L.

Abb.114 und Abb.115 zeigen die Entwicklung der Schwermetallgehalte in der Lösung bei der Korrosion in H₂O und gesättigter Ca(OH)₂-Lösung.

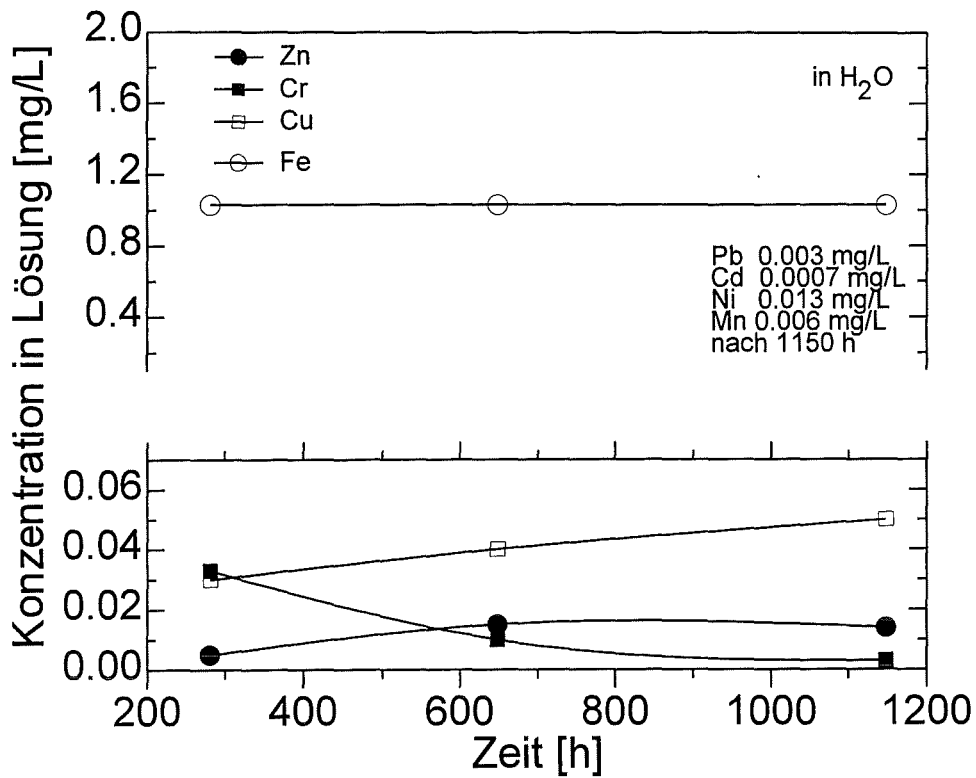


Abb.114: Entwicklung der Schwermetallinventare in H₂O bei 200°C nach 280 h, 650 h und 1150 h.

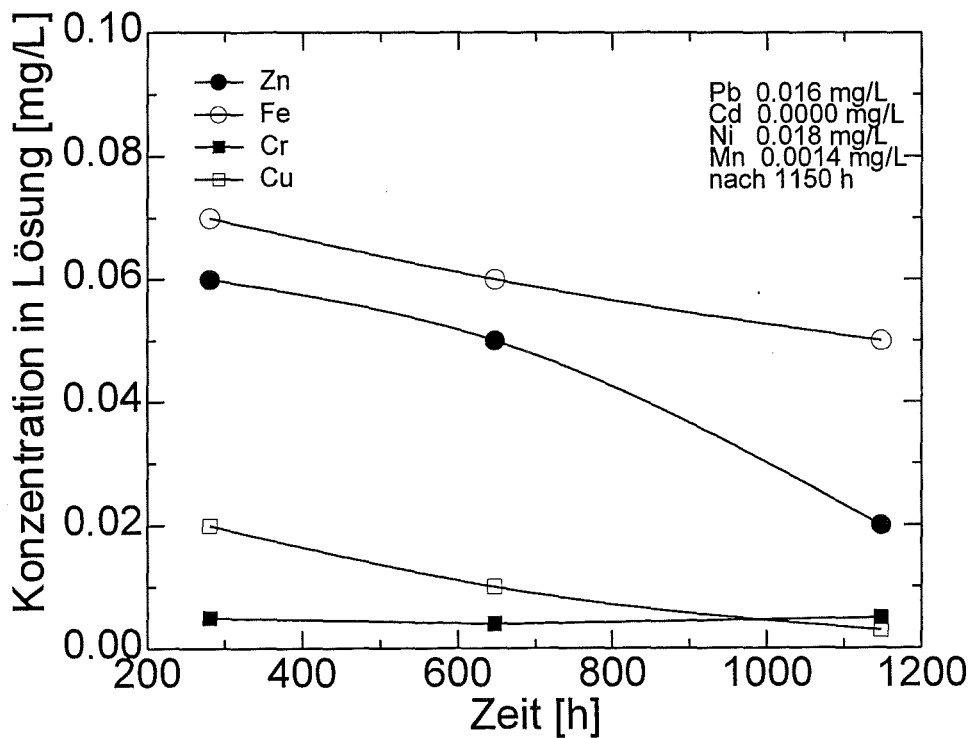


Abb.115: Entwicklung der Schwermetallinventare in gesättigter Ca(OH)₂-Lösung bei 200°C nach 280 h, 650 h und 1150 h.

Röntgenographisch kann die Bildung von Tobermorit, Natrolith und einer röntgenamorphen Korrosionsschicht in beiden Medien nachgewiesen werden. Bei der Korrosion in Ca(OH)_2 -gesättigter Lösung wird ein Teil der Ca-Ionen als Calcit (CaCO_3) an der Oberfläche gefällt, der ebenfalls röntgenographisch nachweisbar ist (Abb.116). Der CO_2 -Eintrag findet bei der Herstellung der gesättigten Ca(OH)_2 -Lösung statt.

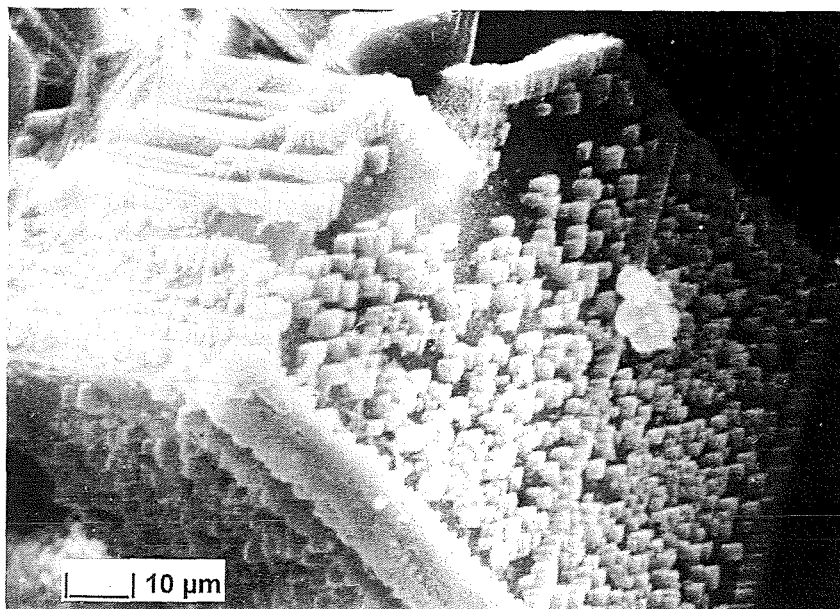


Abb.116: Calcitbildung bei der Korrosion in Ca(OH)_2 -gesättigter Lösung.
Wachstum kleinerer Calcitkristalle auf größerem Calcitrhoeder.

Der entscheidende Unterschied bei der Korrosion in den untersuchten Medien liegt in der Korrosionsrate. Während in H_2O auf der Oberfläche der korrodierten Scheibe nach 1150 h Vorläuferphasen tobermoritischer Zusammensetzung beobachtet werden, ist bei der Korrosion in gesättigter Ca(OH)_2 -Lösung die Kristallisation zu Tobermorit und Natrolith bereits vollzogen. Abb.117 zeigt bei gleicher Korrosionsdauer die Oberfläche der Probenkörper in H_2O (a und b) und gesättigter Ca(OH)_2 -Lösung (c).

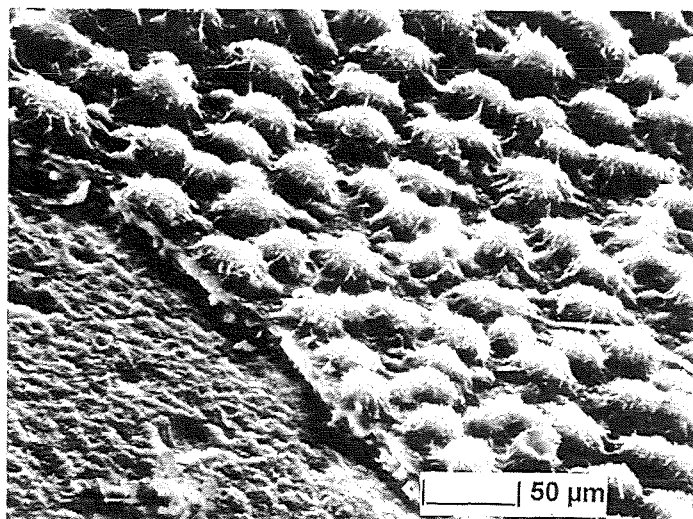


Abb.117a.)

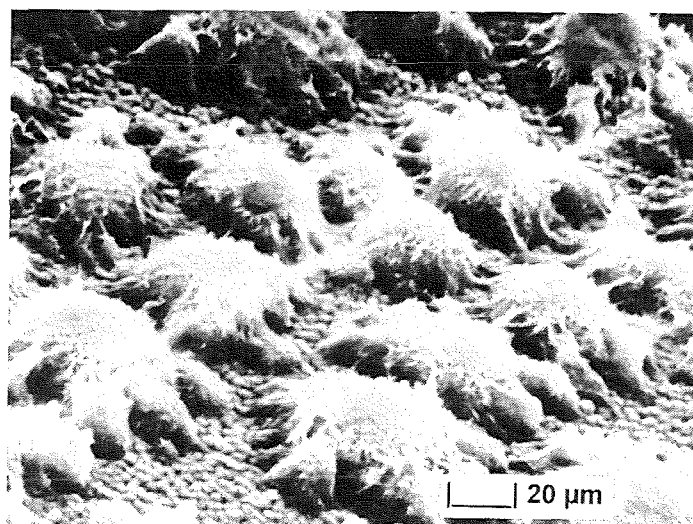


Abb.117b.)

c.)

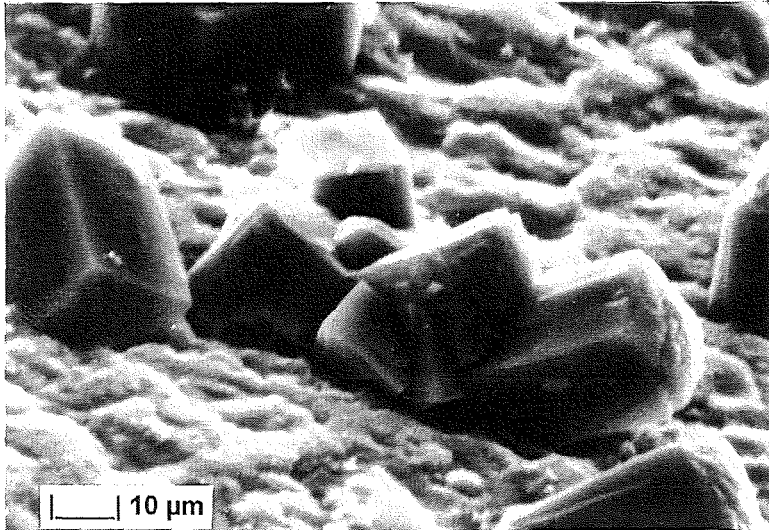


Abb.117a-c: Vergleich der Oberfläche, der in H_2O (a+b) und in gesättigter $Ca(OH)_2$ -Lösung (c) korrodierten Körper nach 1150 h. (a+b) an der Bruchstelle wird die Korrosionsfront unterhalb der aufwachsenden Schicht sichtbar. Vorläuferphasen tobermoritscher Zusammensetzung werden auf Korrosionsschicht gebildet. (c) zeigt einen Tobermoritrasen mit idiomorphen Natrolithkristallen

Abb.118 vergleicht Korrosionsschichtdicken in H_2O und gesättigter $Ca(OH)_2$ -Lösung als Funktion der Zeit mit Ergebnissen der sauren Korrosion.

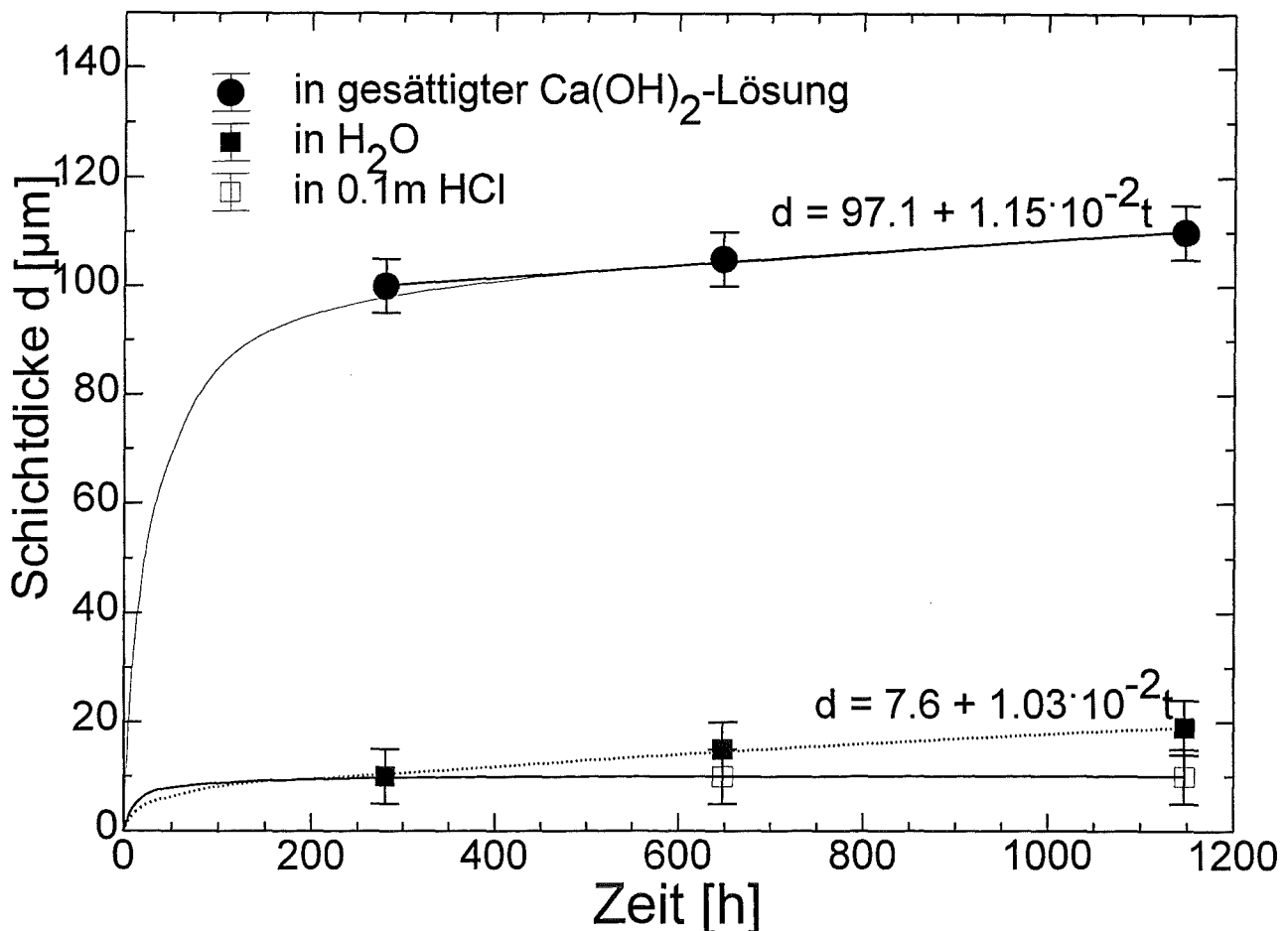


Abb.118: Wachstum der Korrosionsschicht als Funktion der Zeit für verschieden Korrosionsmedien.

Zu Beginn der Korrosion wird in allen drei Korrosionsmedien ein sprunghafter Anstieg der Schichtdicke mit unterschiedlicher Sprunghöhe verzeichnet. Mit wachsender Korrosionsdauer ändert sich die Steigung, die nach 250 h linear verläuft. Während in saurem Medium ein stationärer Zustand mit geringem Korrosionsprofil von ca. 10 µm erreicht wird, wird in H₂O und gesättigter Ca(OH)₂-Lösung ein Anwachsen der Schicht in Abhängigkeit der Zeit beobachtet.

4.4 Diskussion

Die Korrosion der chemisch unterschiedlichen Granulate K1, K2 und K3 wurde in statischen Batchversuchen bei 200°C und gesättigtem H₂O-Dampfdruck S/V-, zeit- und milieuabhängig untersucht.

4.4.1 Korrosion in H₂O

Die Korrosion bei 200°C und gesättigtem H₂O-Dampfdruck der Granulate K1, K2 und K3 zeigt, daß ihr unterschiedlicher Chemismus keinen großen Einfluß auf den sich einstellenden pH-Wert (12.2-12.5) besitzt.

Das Lösungsinventar wird von Alkalien dominiert. Sättigungszustände werden unabhängig vom S/V-Verhältnis bereits nach kurzer Behandlungszeit erreicht. Infolge der hohen pH-Werte werden Schwermetalle nur im ppb-Bereich in der Lösung gemessen.

Der unterschiedliche Pauschalchemismus der Granulate K1, K2 und K3 hat nur geringe Konsequenzen für die Bildung stabiler sekundärer Korrosionsprodukte.

Als Phasenneubildungen werden Calciumsilikathydrate (CSH-Phasen) und Zeolithe beobachtet. Das Hauptgewicht liegt mit > 95% auf Tobermorit (CSH-Phase).

Bei der Korrosion von K2 und K3 wird zeitabhängig die Bildung röntgenamorpher C-S-H-Gele tobermoritähnlicher Vorläuferphasen an der Oberfläche beobachtet, die sich in der Folgezeit ortstreu zu nadeligem Tobermorit umwandeln und als Filz die korrodierten Granulate bedecken.

Die Bildung der Zeolithe tritt zu einem späteren Zeitpunkt ein. Natrolith und Analcim treten stark untergeordnet auf (~1-3%).

4.4.1.1 Tobermorit

Die Bildung von 11Å-Tobermorit erfolgt ist allen korrodierten Granulaten. Tobermorit weist ein leicht geringeres C/S-Verhältnis gegenüber dem theoretischen Wert von 5:6 auf. Er baut geringe Mengen an Al, Na und K in die Struktur ein.

Die Abweichung des gemessenen C/S-Verhältnisses zum theoretischen Wert läßt sich kristallographisch erklären. Si kann in Tobermorit bis zu 12 Mol-% durch Al substituiert werden (TAYLOR 1990). TAYLOR findet in natürlich vorkommenden Tobermoriten immer eine Si-Substitution durch Al, die aus Gründen des Ladungsausgleichs mit diadochem Ersatz der Ca-Ionen durch Na und K auf den Oktaederplätzen in der Zwischenschicht einhergeht. Dies erklärt auch den beobachteten Einbau von Al, Na und K. Die Beschreibung der Tobermoritstruktur

nach HAMID (1981) geht von der Möglichkeit aus, daß Zwischengitterplätze unbesetzt bleiben, die erst ein C/(S+A)-Verhältnis von 0.8 ermöglichen.

Der hohe Einbau von Al zeigt sich ebenfalls in der thermogravimetrischen Analyse. Bei der thermischen Zersetzungsreaktion wird Tobermorit in Wollastonit überführt. Wollastonit kann jedoch nicht den gesamten Al-Gehalt aufnehmen. Röntgenographisch wird Gehlenit nachgewiesen, der dieses überschüssige Al aufnimmt.

Ob es sich bei den nachgewiesenen Schwermetallen (Cr, Ni, Cu, Zn) um einen Einbau in den Strukturverband von Tobermorit handelt, oder eine dünnschichtige Belegung einzelner Filznädelchen durch Hydroxide vorliegt, ist strittig.

KOMARNENI et al. (1988) können in Metallkation-Austauschexperimenten an 11Å-Tobermorit keinen eindeutigen strukturellen Einbau von Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} durch eine Austauschreaktion mit Ca^{2+} erbringen. Trotz hoher vorgegebener Lösungskonzentration (1000 mg/L) bleiben die Cu- und Zn-Konzentrationen im Tobermorit ausgesprochen niedrig. Die gemessenen Werte entsprechen nur einer oberflächennahen Substitution. Daher vermuten sie eher Präzipitationsreaktionen von Karbonaten, Hydroxycarbonaten und/oder Hydroxiden an der Kristalloberfläche und keinen echten Einbau. Für Ni^{2+} und Co^{2+} gelingt der Nachweis eines Einbaus, der mit steigender Konzentration allerdings zu einer irreversiblen Amorphisierung der Tobermoritstruktur führt.

Die Beobachtung von Tobermorit stellt eine Verbindung zu Korrosionsversuchen bei 30°C, 50°C und 75°C im Lösungsreaktor (Kapitel D.5) her.

ATKINS, GLASSER, MORINI (1991) können Tobermorit aus Calciumsilikatgelen mit einem C/S-Verhältnis von 0.9 bei 100°C synthetisieren. In den Korrosionslösungen von K1, K2 und K3 stellt sich ein C/S-Verhältnis von 0.86-1.0 ein.

Nach LEA (1970) geht der Stabilitätsbereich von 11Å-Tobermorit nur bis ca. 175°C. Oberhalb 180°C wandelt sich Tobermorit in monoklinen Xonotlit (C_6S_6H) um, der über 350°C hinaus stabil ist. Xonotlit konnte in den Korrosionsexperimenten nicht gefunden werden. Ein quantitatives Stabilitätsdiagramm steht noch aus.

4.4.1.2 Natrolith und Analcim

Natrolith wird bei der Korrosion von K1 und Analcim bei der Korrosion von K2 und K3 nachgewiesen. Beide Na-Zeolithe sind durch eine geringe Na/Ca-Diadochie in der Struktur charakterisiert.

In natürlichen Natrolithen beobachten GOTTARDI und GALLI (1985) einen Ersatz von Na durch Ca, der bei 0.5 Ca pro Elementarzelle liegt. HEY (1932) und FOSTER (1965) berichten von höheren Ca- und K-Gehalten in der Natrolithstruktur, wie sie bei der Korrosion von K1 beobachtet werden.

ALBERTI et al. (1995) beobachten in hydrothermal entstandenen Natrolithen ein relativ konstantes Al/Si-Verhältnis von ~1.5. Bei hydrothermalen Mineralen der Natrolithgruppe mit $Al/Si < 1.5$ nimmt die Al- und Si-Unordnung zu. ALBERTI et al. bezeichnen diese als "echte Gonnardite" $[(Ca,Na)_2(Si,Al)_5O_{10} \cdot 3H_2O]$; tetragonal $I\bar{4}2d$; $a_0=13.29 \text{ \AA}$, $b_0=6.59 \text{ \AA}$. Bei der Korrosion von K1 gebildete Natrolithe haben ein Al/Si-Verhältnis von ~1.2. Dies würde der Bildung von Gonnardit entsprechen.

Tatsächlich kann aber eine Verfeinerung der Gitterparameter weder auf tetragonalen noch auf einen symmetrierniedrigen, orthorhombischen Gonnardit (GOTTARDI und GALLI, 1985) durchgeführt werden (siehe Anhang).

DYER et al. (1987) beobachten im Analcim ebenfalls einen diadochen Ersatz von 20% der Na-Atome durch Mg.

Von Analcim in Würfelform wird in der Literatur selten berichtet. TEERTSTRA und CERNY (1992) weisen auf eine Abhängigkeit der Morphologie von Bildungstemperatur und pH hin. Sie geben nur eine relative pH-T-Skala an und siedeln die Bildung der würfeligen Analcimform nach {100} im niederen pH-T-Bereich an. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der Autoklaven-Experimente bei 200°C und einem pH von 12.2-12.3.

Tab.24 vergleicht die Na/Si-Verhältnisse in Granulat, Korrosionslösung und zeolithischer Phasenneubildung.

SB-Granulat	Na/Si-Verhältnis in		
	Granulat	Lösung	Produkt
K1	0.09	95	0.6 (Natrolith)
K2	0.07	63.3	0.5 (Analcim)
K3	0.07	65.4	0.5 (Analcim)

Tab.24: Vergleich der Na/Si-Verhältnisse in Granulat, Lösung und zeolithischer Neubildung.

In Tab.24 wird eine Korrelation zwischen den Na/Si-Verhältnissen sichtbar. Ein höheres Ausgangsverhältnis im Granulat führt während der Korrosion zu einer Erhöhung der Na-Konzentration in der Lösung und zu einem höheren Na/Si-Verhältnis in der sekundären Phasenneubildung.

Schwermetalle (Cr, Ni, Cu, Zn) werden in den Strukturverband nicht eingebaut. Die Ausbildung von Morphologien wird nach längerer Korrosionsdauer sichtbar.

4.4.1.3 Schichtenbildung

In H₂O ist der Korrosionsmechanismus für die Granulate K1, K2 und K3 identisch. Er wird durch eine Abfolge von Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung geprägt. Diese Beobachtungen (Schichtenbildung) decken sich mit den Befunden von KRONIMUS und PENTINGHAUS (1992), JANTZEN (1992), ZOITOS und CLARK (1992), sowie ABRAJANO et al. (1990).

Gegenüber dem Pauschalchemismus ist die Tobermorit-Natrolithschicht durch eine Anreicherung an Na, Ca, Si und die Abwesenheit von Mg, Fe, Mn und Zn charakterisiert. Die darunterliegenden Schichten sind durch einen veränderten Chemismus gekennzeichnet. Hier wird näherungsweise eine lineare Abnahme der Ca-Konzentration mit zunehmender Korntiefe ermittelt. Die Na-Konzentration geht gegen Null und Mg, Fe, Mn sowie Zn liegen angereichert vor. Für die Bestandteile Na, Ca und Si decken sich die Korrosionsmuster mit den Befunden der Kurzzeitkorrosion von Natron-Kalk-Gläsern (RICHTER, 1988). Cr bleibt durch Ausfällung als Hydroxid bei pH>12 ortstreu und weist eine Gleichverteilung auf. Für Mg, Zn und Mn sind die Elementverteilungsmuster deckungsgleich. Dies legt eine

Zn- und Mn-Fixierung in Tonmineralen nahe. Demgegenüber wird Fe an der ursprünglichen Kornoberfläche angereichert und nimmt zur Kornmitte hin ab. Fe liegt in dieser Schicht als amorphes Hydroxid vor. Beide Korrosionsprodukte werden innerhalb der Schicht ortstreu gebildet. Ein Austausch der Schwermetalle mit der Korrosionslösung findet nur im ppb-Bereich statt.

Im Übergangsbereich von gefurchter Zone zu tiefer liegendem Bereich ohne Finger- und Furchenbildung wird eine 0.5 µm dicke Front mit Cu-Anreicherung beobachtet. Dies kann als einsetzende Phasenneubildung in der Gelschicht gedeutet werden, wird aber durch Verteilungsmuster der anderen Elemente nicht erhärtet.

Die Bildung von Schichten ist vom S/V-Verhältnis abhängig. Für K1 wird ein linearer Anstieg der Schichtdicke mit dem S/V-Verhältnis und der Zeit ermittelt.

Die Schichtdicke kann als ein relatives Maß für den Korrosionsfortschritt der Granulate dienen. Bei gleichem S/V-Verhältnis weisen K2 und K3 geringere Schichtdicken als K1 auf. Der Korrosionsfortschritt für K2 und K3 ist annähernd gleich und wesentlich geringer als bei K1. K2 und K3 können relativ zueinander nicht differenziert werden, da sich die Schichtdicken innerhalb der Fehlerspanne nicht unterscheiden.

4.4.2 Korrosion von Glas K1 unter Variation des pH

Die Korrosion von nachverglastem Granulat K1 (Glas K1) wurde bei gleichem S/V-Verhältnis in 0.1 m HCl, H₂O und gesättigter Ca(OH)₂-Lösung durchgeführt.

4.4.2.1 Lösungsinventare und Korrosionsprodukte

Die Korrosion in gesättigter Ca(OH)₂-Lösung und H₂O führt zu annähernd gleich niedrigem Lösungsinventar. Sättigungskonzentrationen werden sehr schnell erreicht. Der hohe pH-Wert bewirkt, daß in beiden Lösungen Schwermetalle nur im ppb-Bereich auftreten. Der entscheidende Unterschied im Lösungsinventar liegt in der SiO₂- und Ca²⁺-Konzentration. Während sich in H₂O ein C/S-Verhältnis von ca. 1 einstellt, ist in Ca(OH)₂-gesättigter Lösung das SiO₂-Inventar stark vermindert. Wie GREENBERG und CHANG (1965) mitteilen, liegt die Ursache hierfür in der hohen Ca²⁺-Ausgangskonzentration. Sie beobachten einen starken Rückgang an gelöstem SiO₂ bei einer sukzessiven Erhöhung der Ca²⁺-Konzentration.

In beiden Experimenten werden Tobermorit und Natrolith als stabile Korrosionsprodukte beobachtet. Kürzere Korrosionszeiten liefern bei der Korrosion in H₂O tobermoritähnliche Vorläuferphasen.

In Ca(OH)₂-gesättigter Lösung wird zusätzlich ein Teil der Ca-Ionen durch die Bildung von Calcit der Lösung entzogen. Es liegt nahe, daß sich Luft-CO₂ bei der Herstellung der gesättigten Ca(OH)₂-Lösung im alkalischen Milieu löst und als CO₂-Quelle zur Calcitbildung dient.

Einen gänzlich anderen Korrosionsverlauf nimmt die Korrosion von Glas K1 in 0.1 m HCl. Der konstant niedrige pH von 1 sorgt für hohe Schwermetallkonzentrationen in der Lösung. Das Lösungsinventar wird von hoher Ca²⁺- und Kieselsäureaktivität bestimmt.

Neben der neugebildeten Hauptphase Quarz wird das Auftreten sehr geringer Mengen von Tonmineralen der Montmorillonitgruppe und Ca-Phosphatsilikaten beobachtet.

Geochemischen Berechnungen zufolge ist bei vorliegendem pH und Lösungsinventar, Quarz thermodynamisch stabil. Die frühzeitige Quarzbildung entzieht der Lösung Kieselsäure, die die Bildung weiterer Produkte inhibiert.

Das Auftreten der Nebenprodukte (Montmorillonite und Ca-Phosphatsilikate) bei vorherrschendem pH von 1 ist unerwartet. Sie können die Folge lokal begrenzter pH-Gradienten sein. Die gerundete Form der Ca-Phosphatsilikate spricht für eine hohe wirksame Kristallwachstumsrate.

4.4.2 Korrosionsschicht

Das Anwachsen der Korrosionsschicht kann als direktes Maß für die Verschiebungsgeschwindigkeit der Korrosionsfront verstanden werden, wofür es eine Reihe von Belegen gibt (z.B. KRONIMUS und PENTINGHAUS, 1992).

Für kurze Korrosionszeiten bis 1200 h kann in H₂O das Anwachsen der Korrosionsschichtdicke d linear durch die Gleichung $d=7.6+1.03 \cdot 10^{-2}t$ beschrieben werden. In gesättigter Ca(OH)₂-Lösung gilt für gleiche Zeiträume die Gleichung $d=97.1+1.15 \cdot 10^{-2}t$ mit annähernd gleicher Steigung wie in H₂O. Diese Werte müssen strikt mit dem S/V-Verhältnis und der Temperatur verbunden gesehen werden.

Im Initialstadium der Korrosion zeigt sich unabhängig vom Medium ein sprunghafter Anstieg der Schichtdicke. Die Sprunghöhe korreliert positiv mit steigendem pH.

In gesättigter Ca(OH)₂-Lösung wird der höchste Anstieg in der Schichtdicke beobachtet und ist eine Folge des vorgegebenen Start-pH von 12.4, während in H₂O der pH von 12.2 sich erst als Korrosionsfolge entwickelt.

In pH 1 saurer Lösung wird die Oberfläche von Korrosionsbuchten, die in der Folgezeit zu Löchern und freien Wegsamkeiten aufgeweitet werden bestimmt. Die Probenoberfläche ist durch die völlige Verarmung an Alkalien und Erdalkalien und eine Anreicherung an Si, P, Ti und Fe geprägt. Mit der Tiefe nimmt die Konzentration an P, Ti und Fe wieder ab. Zurück bleibt eine reine SiO₂-Schicht, in der es zur Bildung von Quarz kommt. Mechanischen Spannungen zwischen der SiO₂-Schicht und dem darunterliegenden Bereich können, wie in einigen Experimenten beobachtet, das Abplatzen der korrodierten Schicht zur Folge haben. An diesen Stellen kommt es zu einem Angriff der Lösung auf die frische Glasoberfläche und zum erneuten Korrosionsbeginn. Reichen die Spannungen für ein Abplatzen der Korrosionsschicht nicht aus, so kommt es zu einer Stagnation der Korrosion und zu einem konstanten Korrosionsprofil von 10 µm.

4.5 Schlußfolgerungen

Das Verhalten der Granulate K1, K2 und K3 in wäßrigen Medien wurde mit Hilfe von Autoklavenexperimenten untersucht. Durch eine Temperaturerhöhung auf 200°C unter gesättigtem H₂O-Dampfdruck konnte die Kinetik gegenüber einer Korrosion bei

Umgebungsbedingungen erheblich gesteigert und ein höherer Umsatz nachgewiesen werden.

In H₂O stellen sich im Mittel gleich hohe pH-Werte von 12.3 ein. Sie bewirken sehr geringe Schwermetallinventare in der Lösung, die auch nach längerer Korrosionsdauer keinen weiteren Anstieg erfahren. Bezüglich der Hauptkomponenten stellen sich schnell Sättigungskonzentrationen ein. Dabei dominieren Ca²⁺ und gelöstes SiO₂. In allen Experimenten stellt sich ein C/S-Verhältnis von ca. 1 ein.

Es wird die Ausbildung von zeitlich anwachsenden Korrosionsschichten beobachtet. Hier kommt es zu ortstreuer Fällung von Schwermetallhydroxiden und Tonmineralen, die ebenfalls toxisches Inventar fixieren könnten. An der Granulatoberfläche werden nur wenige sekundäre Phasenbildungen, Tobermorit und Zeolith (Natrolith und Analcim) beobachtet. Tobermorit kann in geringen Mengen Schwermetalle fixieren. Zeolithe nehmen kein toxisches Inventar auf. Der Löwenanteil ist zum Zeitpunkt ihres Auftretens bereits aus der Lösung entfernt. Eine Korrosion in gesättigter Ca(OH)₂-Lösung führt zu gleichen Ergebnissen.

Der Pauschalchemismus der Granulate spielt bezüglich der Korrosionsprodukte eine untergeordnete Rolle. Der Unterschied im Chemismus äußert sich nur in geringfügig unterschiedlichen pH-Werten und den auftretenden Zeolithen.

Für den Korrosionsumsatz ist jedoch der Chemismus der Granulate von entscheidender Bedeutung. Unter gleichen pH-Bedingungen (die sich einstellenden pH-Werte von sind in allen Lösungen annähernd gleich) sind Granulat K2 und K3 hydrolytisch wesentlich stabiler als K1 und zeigen einen geringeren Umsatz. Die Granulate K2 und K3 verhalten sich bezüglich einem hydrolytischen Angriff gleich. Die Rangfolge in der hydrolytischen Beständigkeit (K1<K3≈K2) wird bereits im Soxhlettest ermittelt.

Eine Absenkung des pH auf 1 zeigt erhöhte Konzentrationswerte in der Lösung insbesondere für Schwermetalle, doch wird durch die Ausbildung einer sehr dichten SiO₂-Schicht die Korrosionsrate derart herabgesetzt, daß es zu einer Stagnation kommt.

5 Statische Korrosion bei niederen Temperaturen (30°C , 50°C , 75°C)

5.1 Einleitung

Ziel der Experimente war es, die Kinetik der Auflösung von glasigen Reststoffen aus der Hochtemperatur-Müllverbrennung bei niederen Temperaturen zu untersuchen und das stoffliche Folgegeschehen über einen längeren Zeitraum zu verfolgen. Die Kinetik der Freisetzung und der Verbleib der Schwermetallinventare wurden dabei besonders berücksichtigt.

Die SB-Granulate K1, K2 und K3 wurden im geschlossenen System unter isothermen Bedingungen bei 30°C , 50°C und 75°C in unterschiedlichen Lösungen (bidest. H_2O , gesättigte CO_2 -Lösung, Lösung mit Komplexbildnern) statisch korrodiert. Der zeitliche Fortschritt der Korrosion wurde über die freigesetzten Ionen in der Korrosionslösung mit Hilfe einer on-line pH-Messung, sukzessiver Lösungsentnahme und nachfolgender naßchemischer Analyse verfolgt. Zusätzlich wurden Korrosionsversuche nach dem Schweizer Standardelutionsverfahren durchgeführt und mit Befunden der statischen Experimente im Lösungsreaktor verglichen.

5.2 Experimentelle Methoden

5.2.1 Lösungsreaktor

Ein doppelwandiger Lösungsreaktor aus Borosilikatglas erlaubt eine freie Einstellung aller gewünschten Lösungsparameter, wie z.B. pH und Zusammensetzung der Korrosionslösung, Atmosphäre, Temperatur sowie dem S/V-Verhältnis. Über ein Magnetkupplungssystem kann die Lösung im gasdichten oder gasgespülten Raum stehen oder gerührt werden. Der experimentelle Aufbau erlaubt im on-line Betrieb eine Erfassung der freigesetzten Ionen über ionenselektive Elektroden (z.B. Na, K, Cu, Pb). Eine Lösungsentnahme während des Experiments ist möglich. Abb.119a+b zeigen Meßstand und Aufbau eines Lösungsreaktors für on-line Betrieb.

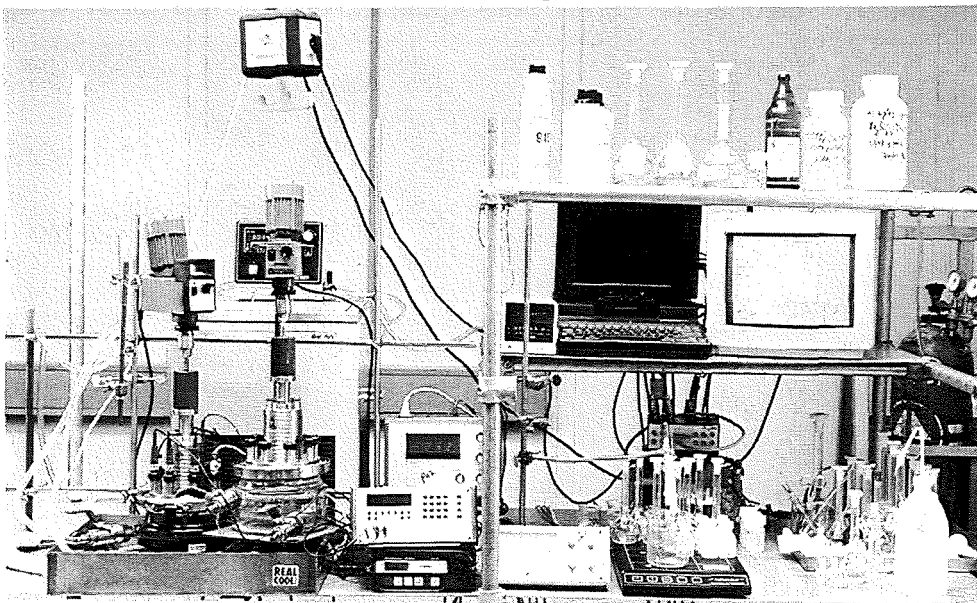


Abb.119a: Aufbau eines Lösungsreaktors.

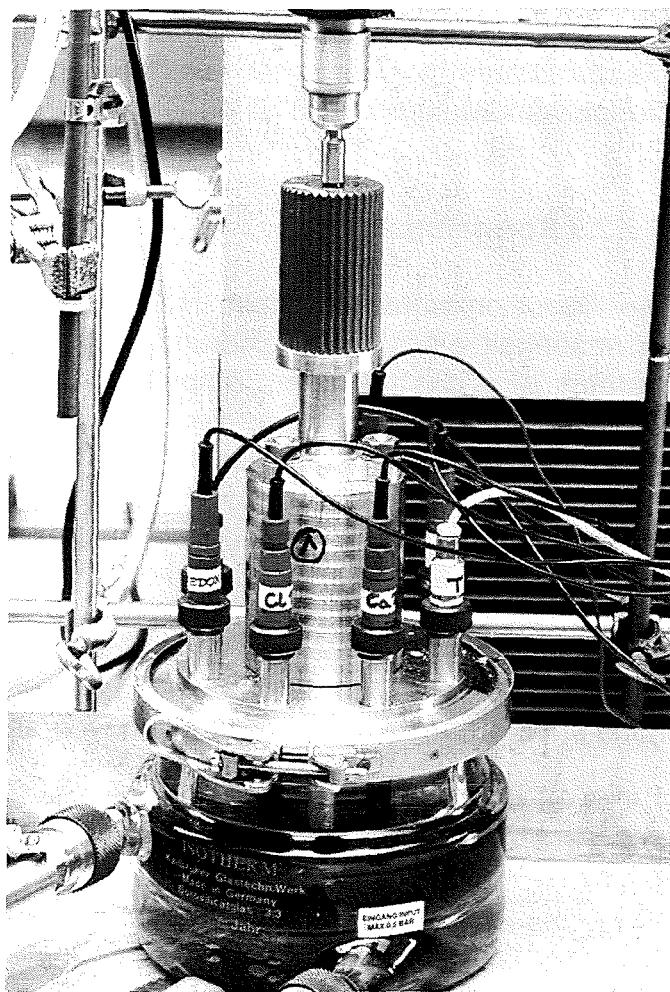


Abb.119b: Mit ionenselektiven Elektroden bestückter Lösungsreaktor für die on-line Messung der Glaskorrosion im Reaktor.

5.2.2 Korrosion im Lösungsreaktor

5.2.2.1 Vorbehandlung der Granulate

Durch eine Vorbehandlung der Granulate wird weitgehend gewährleistet, daß Experimente nicht durch Oberflächenkontamination mit anhaftendem Material und leicht löslichen Salzen beeinflusst werden. Die Proben wurden vor dem Experiment 10 Minuten lang in Aceton im Ultraschallbad behandelt. Die Lösung wurde dekantiert, das Probengut mehrfach mit dest. H_2O gespült und vor dem Einsatz im Trockenschrank bei 40°C gelagert.

5.2.2.2 Einwaage, Temperatur und S/V-Verhältnis

Für die folgenden Korrosionsversuche wurde ein S/V-Verhältnis von 400 m^{-1} eingestellt. Hierfür wurden der Oberfläche des Probenguts entsprechende Menge (200-210 g), der in allen drei Granulatchargen anfallenden Hauptfraktion der Korngröße 1-2 mm verwendet und mit 1.5 l Lösung versetzt. Dieses S/V-Verhältnis ergibt sich auch aus der Geometrie des Lösungsreaktors als Optimum für die durchgeführten Experimente. Zum einen kann so die Hauptsiebfraktion, wie sie im Granulierprozeß anfällt, unverändert verwendet werden, zum anderen wird die

Durchströmung des Porenvolumens und der Kontakt der Reaktorinstrumentierung mit der Lösung gewährleistet. Die Temperatur wurde durch Kryostaten im isolierten Doppelwandreaktor auf 30°C , 50°C und $75^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten.

5.2.2.3 Korrosionsmedien

Die Korrosion wurde in bidest. H_2O , CO_2 -gesättigtem H_2O und in einer Lösung in Anwesenheit eines Komplexmierungsmittels durchgeführt. Als Komplexmierungsmittel wurden 10 g des Na-freien Titriplex II (EDTA) verwendet und in 1.5 l H_2O gelöst. Dabei stellt sich ein leicht saurer pH-Wert von 5 ein. Durch Zudosierung von NH_3 wurde der pH bis zum gewünschten Wert angehoben. Hierfür wurde der pH, der sich bei der Korrosion von Granulat K1 in Wasser bei 75°C einstellt, ausgewählt (pH 9.8). Die Menge an EDTA wurde so gewählt, daß im beobachteten Zeitraum ca. 50 mmol an zwei- und dreiwertigen Ionen komplexiert werden können. Versuche mit EDTA wurden bei 75°C durchgeführt. Bei der Temperatur von 75°C besitzt das NH_3 -haltige System einen hohen Dampfdruck. Das Experiment wurde daher im abgeschlossenen System durchgeführt. Der pH konnte während des Experiments konstant im Bereich 9.7 - 9.9 gehalten werden.

5.2.2.4 Atmosphäre und Korrosionsdauer

Versuche in bidest. H_2O wurden unter Inertgasatmosphäre (N_2) vorgenommen. Um eine möglichst CO_2 -freie Lösung zu erhalten, wurde vor der Probenzugabe die Korrosionslösung gekocht und anschließend im Lösungsreaktor für die Dauer von 10 h mit Stickstoff gespült. Die Spülung wurde während der ganzen Experimentdauer fortgeführt.

Bei Versuchen mit CO_2 -gesättigter Lösung wurde kontinuierlich CO_2 -Gas durch die Korrosionslösung geleitet und der pH durch den Karbonatpuffer bei 5.6 konstant gehalten. Während des Experiments wurde nur die überstehende Lösung gerührt. Ein mechanischer Abrieb der Granulatkörner kann ausgeschlossen werden. Eine relativ hohe Rührgeschwindigkeit führte zu einer guten Durchmischung der Lösung. Eine geringe Schütthöhe der Probe (1-2 cm) am Reaktorboden stellte die Homogenität zwischen Porenraum und überstehender Lösung und somit die Wirksamkeit des S/V-Verhältnisses sicher. Die Korrosionsdauer betrug 2400 h. Alle Versuche wurden bei Normaldruck durchgeführt.

5.2.2.5 Untersuchung der Lösung

Die pH-Messung fand im on-line Betrieb über die gesamte Korrosionsdauer statt. Die Lösungsinventare (B, Na, K, Mg, Ca, Si, Al, Cu, Cr, Fe und Zn) wurden durch sukzessive Probenentnahme und anschließende chemische Analyse mit Hilfe der ICP-OES bestimmt. Dabei wurden jeweils zwei Proben mit je 10 ml aus dem Lösungsreaktor entnommen, filtriert (0.45 μm -Filter) und verdünnt. Eine der beiden Proben wurde mit 0.1 μl einer 65%igen HNO_3 auf pH 1 angesäuert, die andere der chemischen Analyse ohne ansäuern zugeführt. Im Reaktor wurde der Flüssigkeitspegel konstant gehalten.

5.2.3 Korrosion im Autoklaven bei 75°C

Zusätzlich wurden Korrosionsexperimente an K1, K2 und K3 bei gleichem S/V-Verhältnis (400 m^{-1}) über 300 Tage bei 75°C im Autoklaven durchgeführt. Hierbei wurden die Autoklaven mehrfach täglich über Kopf geschüttelt.

5.2.4 Schweizer Elutionstest

Die Granulate K1, K2 und K3 wurden nach einem standardisierten Schweizer Elutionsverfahren in leicht saurem Milieu korrodiert. Der Schweizer Test legt der Probenoberfläche keinerlei Beschränkungen auf und definiert nur das Wasser/Feststoff-Verhältnis mit 10:1. Hierfür wurden 15 g Granulat in 150 ml Lösung gegeben. Um eine Vergleichbarkeit zu den Reaktorversuchen zu erreichen wurde die bei allen Granulaten auftretende Hauptfraktion der Korngröße 1-2 mm gewählt. Über eine Gaszuleitung wurde CO_2 in die Lösung geleitet. Die Blasen umspülen das Probengut. In der CO_2 -gesättigten Lösung stellt sich über dem Karbonatpuffer ein konstanter pH von 5.6 bei Raumtemperatur ein. Die Korrosionsdauer beträgt 24 h. Anschließend wurde die Lösung gewechselt und die Probe weitere 24 h korrodiert. Die Werte des Tests werden als Mittelwerte der beiden 24 h Elutionen angegeben. Der Test wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

5.2.5 Geochemische Modellierung

Mit Hilfe des geochemischen Codes EQ3/6 (Version 7.2a) wurden Berechnungen zur Auflösung der Granulate K1, K2 und K3 durchgeführt. Die Modellrechnungen beruhen auf der reinen Gleichgewichtsthermodynamik. Aussagen zur Kinetik können mit den Berechnungen nicht getroffen werden.

Unter der Annahme einer kongruenten Auflösung wurde jeweils 1 g der Granulate K1, K2 und K3 mit ihrer Pauschalzusammensetzung vollständig in 1 l Wasser bei 30°C umgesetzt. Eine Vereinfachung der Modellrechnung wurde durch eine Einschränkung auf die Granulathauptbestandteile (Na, K, Ca, Mg, Al, Si) vorgenommen.

Ziel der Modellrechnungen ist es, die Auswirkung des Chemismus der Granulate auf den pH und die möglichen thermodynamisch stabilen Phasen zu ermitteln. Versuchsbegleitend zu den Auflösungsexperimenten im Lösungsreaktor wurden Modellrechnungen mit experimentell bestimmten Lösungsinventaren durchgeführt.

5.2.6 Überblick über durchgeführte Experimente und Versuchsparameter

Tab.25 zeigt die durchgeführten Experimente und die Versuchsparameter der statischen Korrosion bei niederen Temperaturen .

Lösungsreaktor	Granulat K1	Granulat K2	Granulat K3
Kornfraktion [mm]	1-2	1-2	1-2
S/V-Verhältnis [m ⁻¹]	400	400	400
Temperatur [°C]	30, 50, 75	30	30
Korrosionsmedium	H ₂ O bidest. CO ₂ -gesättigtes H ₂ O bidest. EDTA (Titrplex II)	H ₂ O bidest.	H ₂ O bidest.
Atmosphäre/ Gasspülung	N ₂ CO ₂ geschlossen (EDTA)	N ₂	N ₂
Rührer	nur Lösung	nur Lösung	nur Lösung
Korrosionsdauer [h]	2400-2500	2400	2400
Druck	Normaldruck	Normaldruck	Normaldruck

Autoklav			
Kornfraktion [mm]	1-2	1-2	1-2
S/V-Verhältnis [m ⁻¹]	400	400	400
Temperatur [°C]	75	75	75
Korrosionsmedium	H ₂ O bidest.	H ₂ O bidest.	H ₂ O bidest.
Korrosionsdauer [d]	300	300	300
Schütteln	über Kopf	über Kopf	über Kopf

Schweizer Test			
Kornfraktion [mm]	1-2	1-2	1-2
Feststoff/Flüssig- Verhältnis	1:10 (15 g Granulat, 150 ml H ₂ O)	1:10	1:10
Korrosionsmedium	H ₂ O bidest.	H ₂ O bidest.	H ₂ O bidest.
pH	5.6	5.6	5.6
Gasspülung	CO ₂	CO ₂	CO ₂
Rühren	über CO ₂ -Blasen	CO ₂ -Blasen	CO ₂ -Blasen
Temperatur [°C]	25	25	25
Korrosionsdauer [h]	2 x 24	2 x 24	2 x 24
Druck	Normaldruck	Normaldruck	Normaldruck

geochemische Modellrechnung	
Programm	EQ3/6 (Version 7.2a)
Granulat	K1, K2, K3
Chemismus	Reduktion auf Hauptbestandteile (Na, K, Ca, Mg, Al, Si)
Menge [g]	1 g
Korrosionsmedium	1l H ₂ O dest.
Auflösungsbedingung	kongruente Auflösung
Korrosionsfortschritt	vollständiger Umsatz
Atmosphäre	Luftausschluß
Temperatur [°C]	30
Druck	Normaldruck

Tab.25: Auflistung der statischen Korrosionsversuche bei niederen Temperaturen und Vergleich der Versuchsparameter.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Lösungsinventare

5.3.1.1 Einfluß des Chemismus unterschiedlicher Granulate

Lösungsreaktor bei 30°C in H_2O

Abb. 120a-o vergleicht die zeitabhängige Freisetzung der Spezies bei der Korrosion von Granulat K1, K2 und K3 bei 30°C in H_2O .

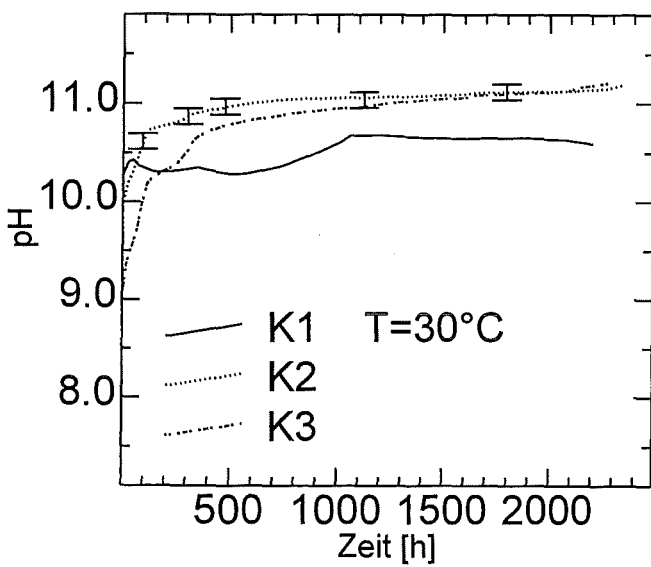


Abb. 120a: pH-Exkurs der Korrosionslösung als Funktion der Granulatzusammensetzung.

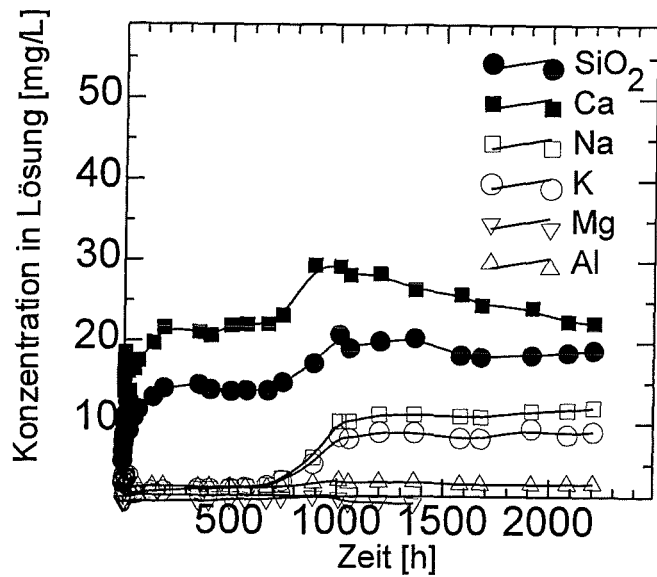


Abb. 120b: Entwicklung des Lösungsinventars bei der Korrosion von K1 in Wasser bei 30°C .

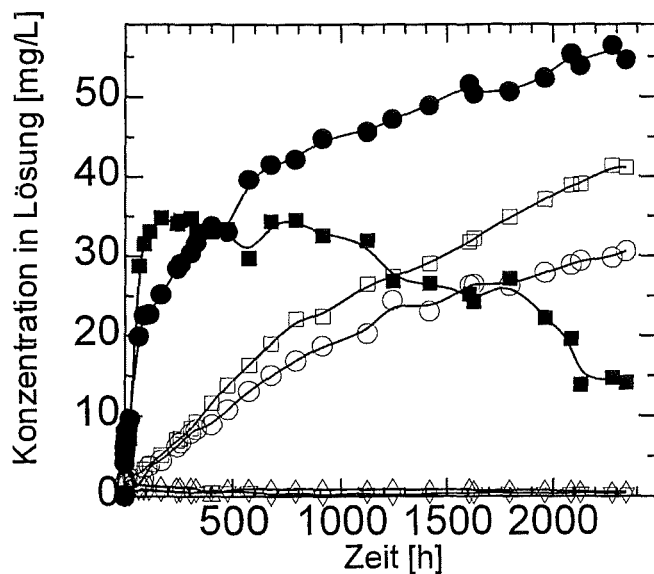


Abb. 120c: Entwicklung des Lösungsinventars bei der Korrosion von K2 in Wasser bei 30°C .

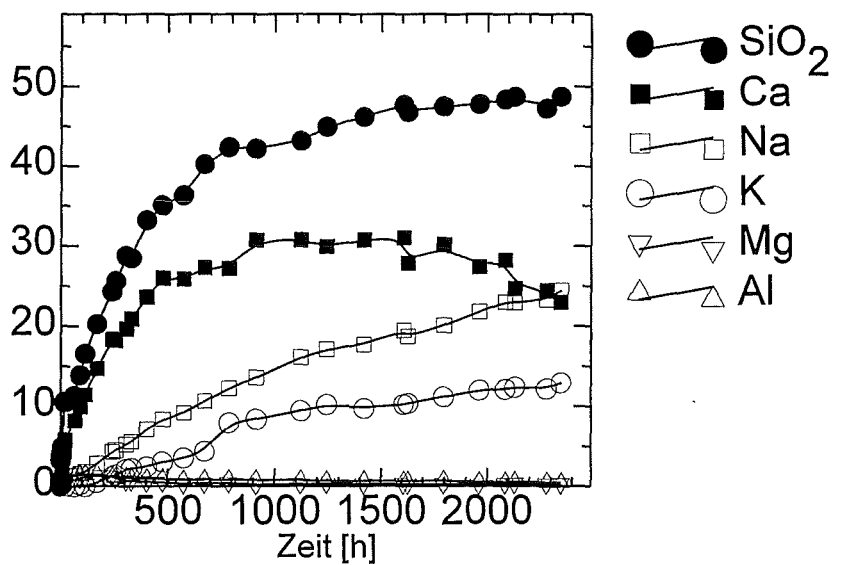


Abb. 120d: Entwicklung des Lösungsinventars bei der Korrosion von K3 in Wasser bei 30°C .

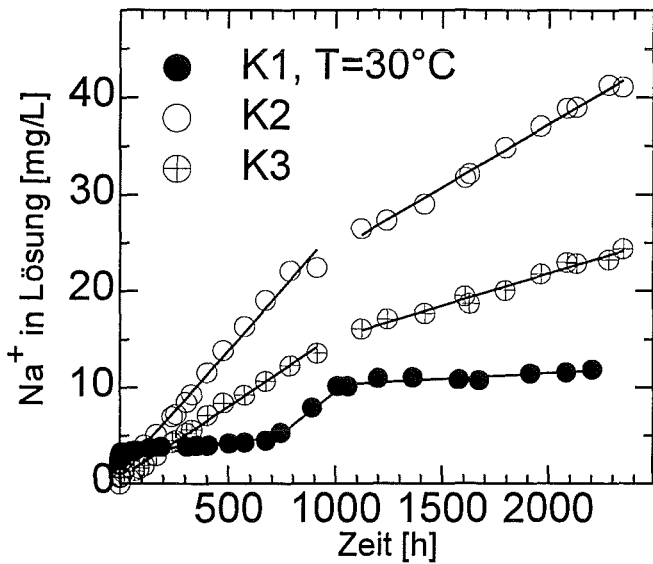


Abb. 120e: Na^+ -Konzentration in der Lösung als Funktion der Granulatzusammensetzung.

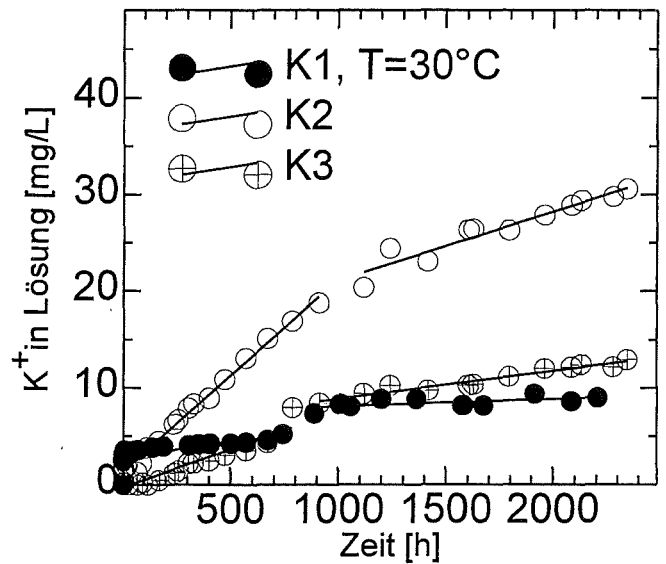


Abb. 120f: K^+ -Konzentration in der Lösung als Funktion der Granulatzusammensetzung.

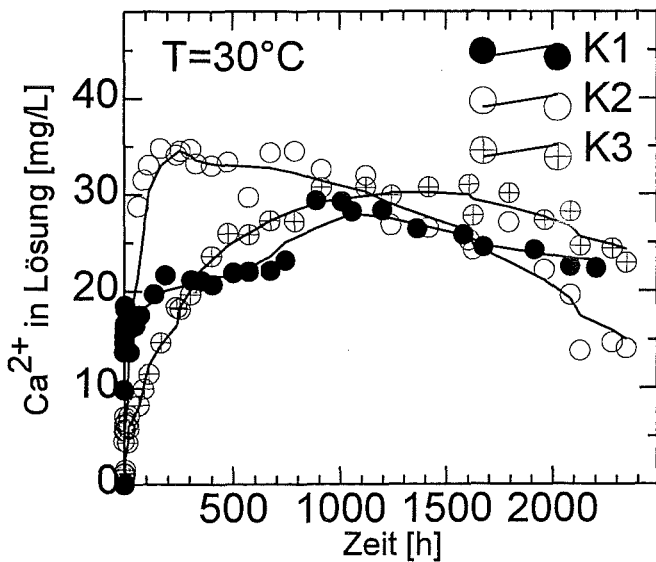


Abb. 120g: Ca^{2+} -Konzentration in der Lösung als Funktion der Granulatzusammensetzung.

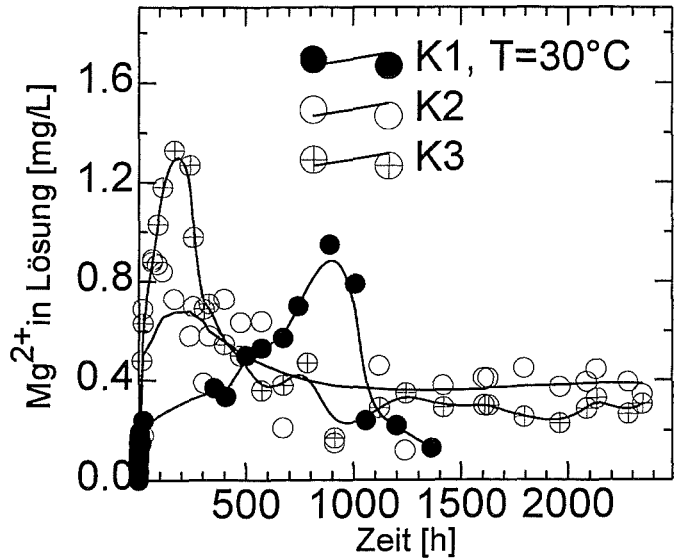


Abb. 120h: Mg^{2+} -Konzentration in der Lösung als Funktion der Granulatzusammensetzung.

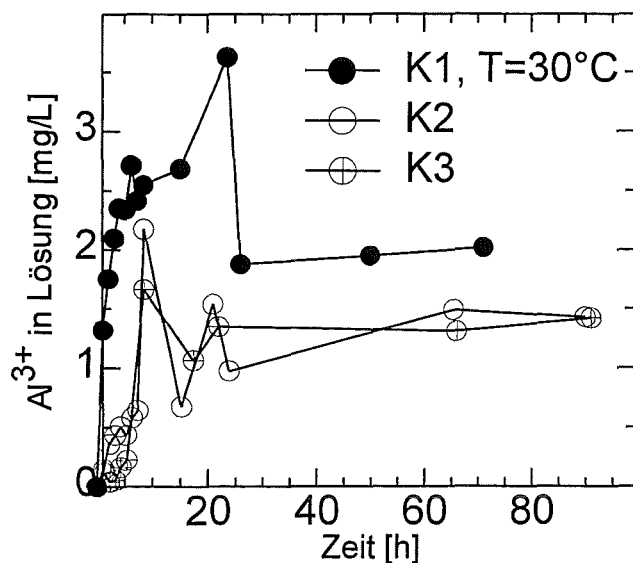
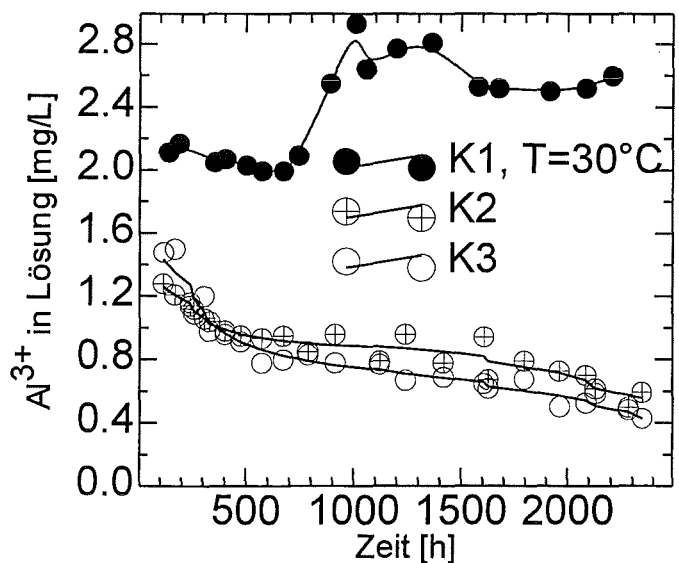


Abb. 120i+j: Al^{3+} -Konzentration in der Lösung als Funktion der Granulatzusammensetzung.



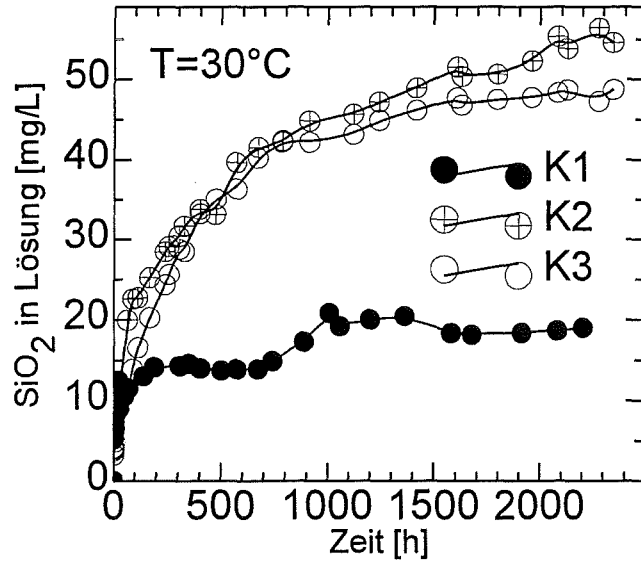


Abb. 120k: SiO_2 -Konzentration in der Lösung als Funktion der Granulatzusammensetzung.

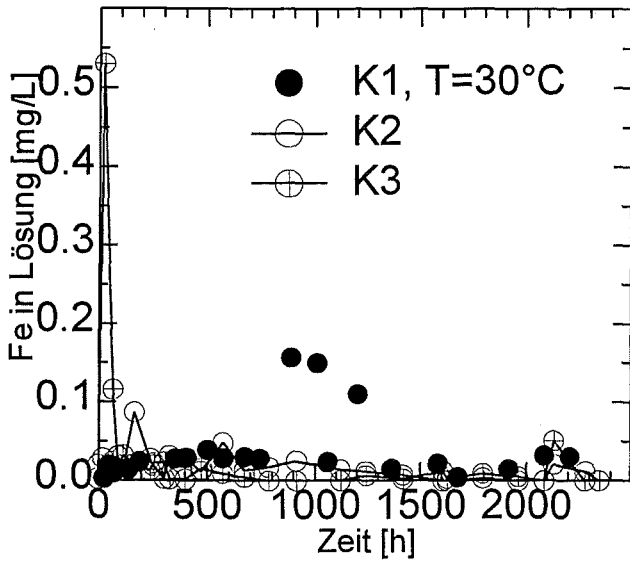


Abb. 120l: Fe-Konzentration in der Lösung als Funktion der Granulatzusammensetzung.

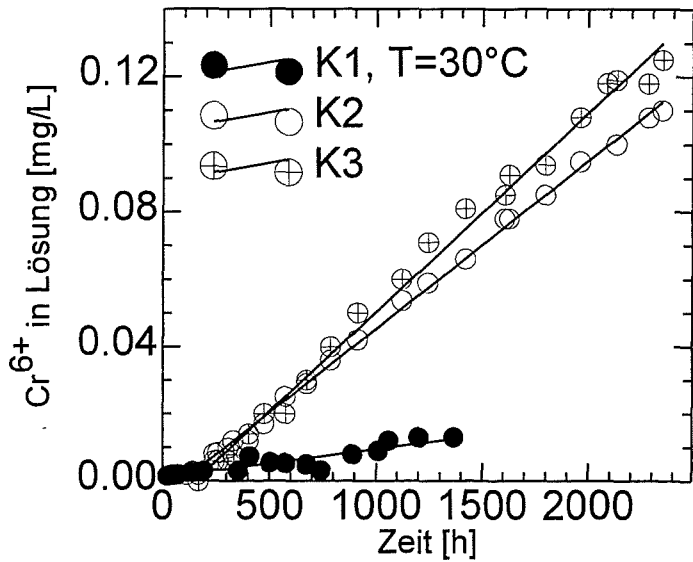


Abb. 120m: Cr^{6+} -Konzentration in der Lösung als Funktion der Granulatzusammensetzung.

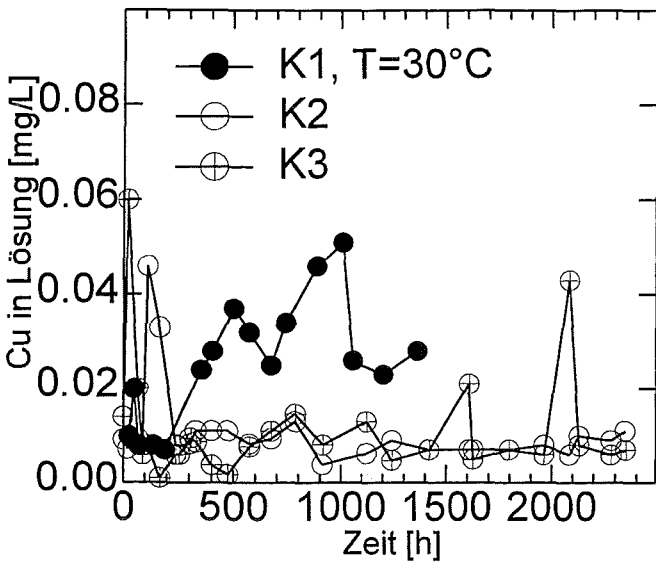


Abb. 120n: Cu-Konzentration in der Lösung als Funktion der Granulatzusammensetzung.

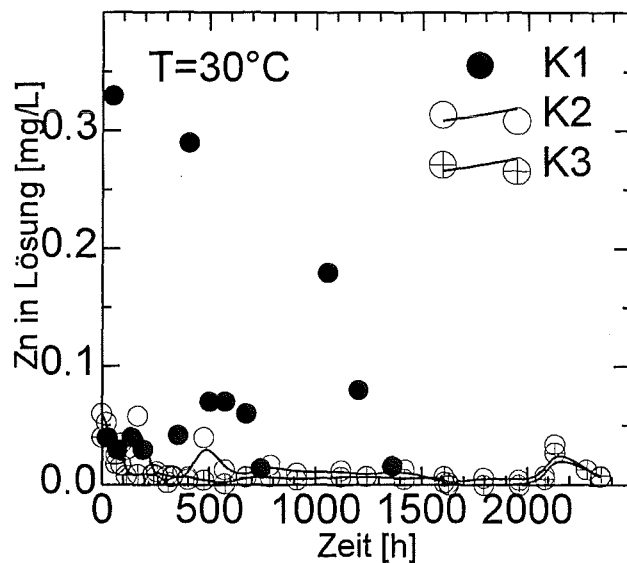


Abb. 120o: Zn-Konzentration in der Lösung als Funktion der Granulatzusammensetzung.

Autoklaven bei 75°C in H_2O

Tab.26 zeigt die Analysenwerte der Korrosion von K1, K2 und K3 bei 75°C nach 300 Tagen. Dabei stellen sich pH-Werte von 9.9 (K1), 10.0 (K2) bzw. 10.2 (K3) ein. Die pH-Werte wurden in der 75°C warmen Lösung gemessen.

Granulat	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	SiO_2	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{6+}
K1	25.2	42.6	28.3	0.015	1.1	25.2	0.028	0.015	0.01	0.05
K2	46.4	52.3	61.0	0.022	0.9	77.6	0.012	0.011	0.08	0.12
K3	34.8	20.2	59.9	0.030	0.9	83.8	0.022	0.012	0.02	0.08

Tab.26: Analysenwerte der Korrosionslösung von Granulat K1 nach 300 Tagen bei 75°C (alle Werte in mg/L).

5.3.1.2 Einfluß der Temperatur am Beispiel Granulat K1

Am Beispiel von Granulat K1 wurde der Einfluß der Temperatur auf den Auflösungsprozeß untersucht.

Abb.121 zeigt den pH-Exkurs der Korrosion von Granulat K1 in Wasser bei 30°C , 50°C und 75°C . Der pH wurde in-situ bei der jeweiligen Temperatur gemessen.

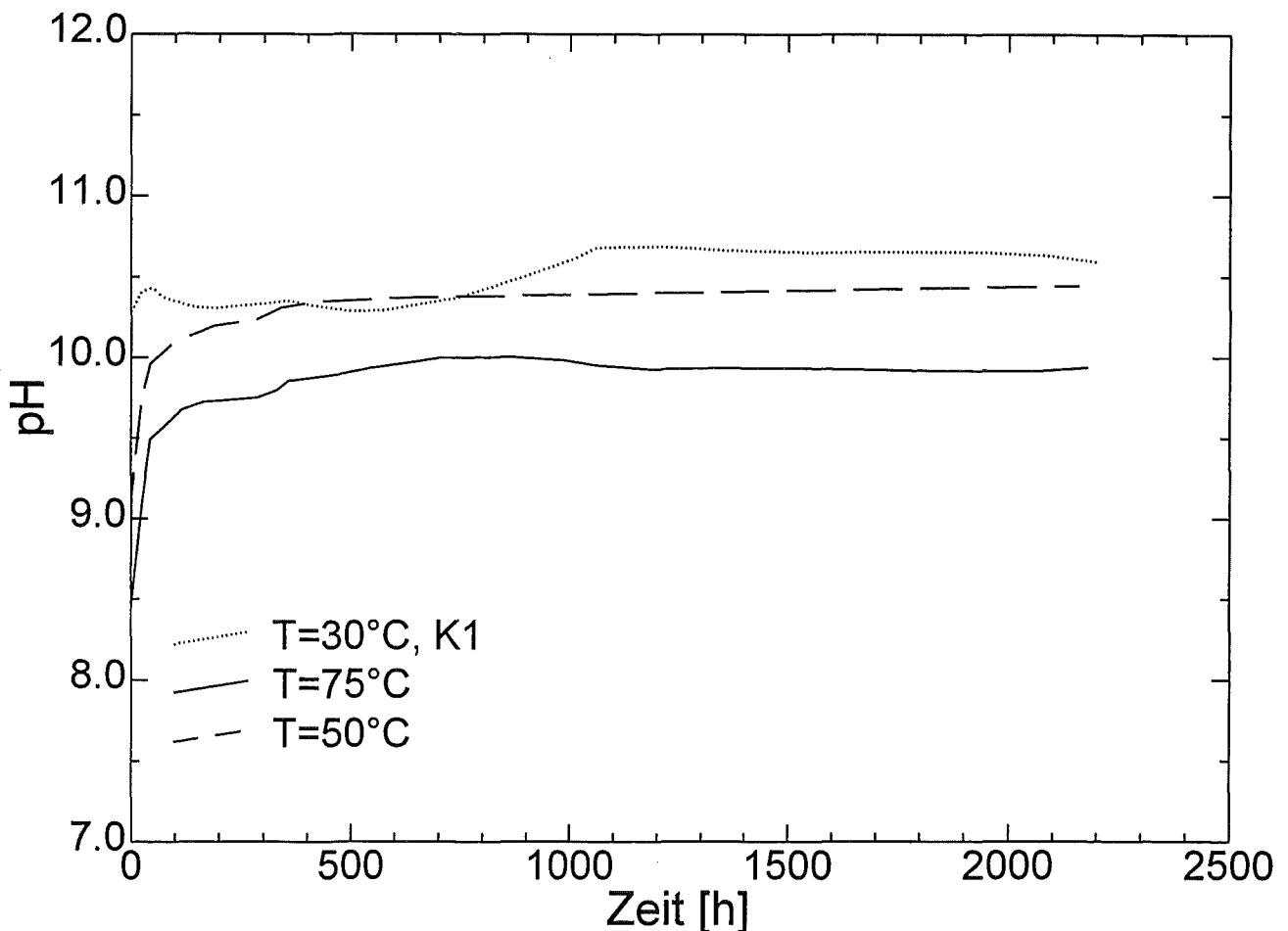


Abb.121: Korrosion von K1 in Wasser: pH-Exkurs als Funktion der Temperatur.

Abb.122a-f zeigen die zeitliche Entwicklung der Lösungsinventare bei der Korrosion von Granulat K1 bei 30°C , 50°C und 75°C in Wasser.

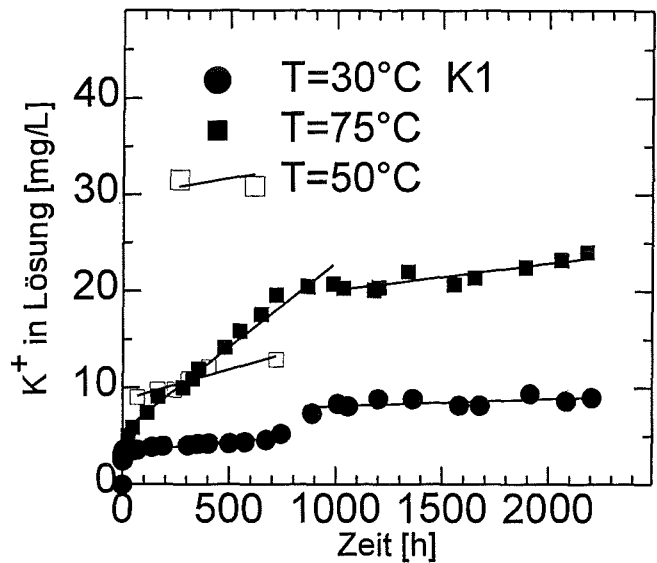
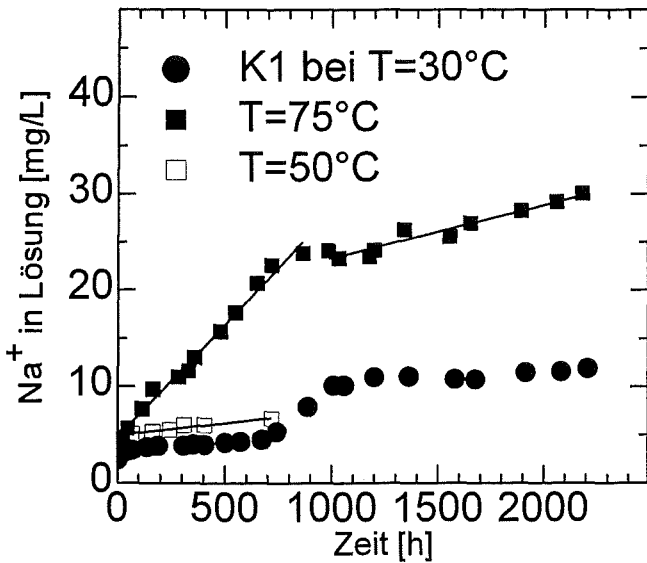


Abb.122a: Korrosion von K1 in Wasser: Na^+ -Konzentration in der Lösung als Funktion der Temperatur.

Abb.122b: Korrosion von K1 in Wasser: K^+ -Konzentration in der Lösung als Funktion der Temperatur.

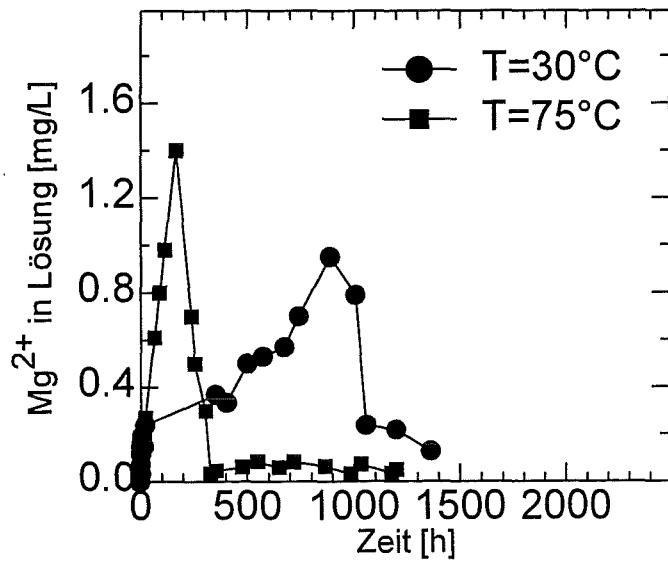
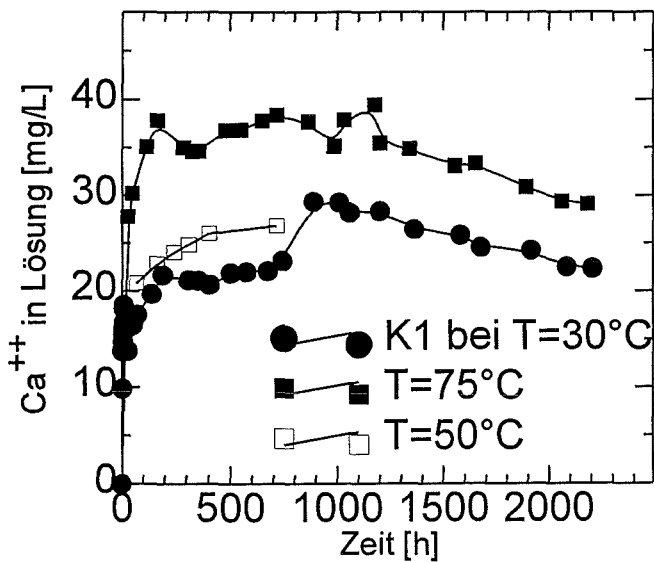


Abb.122c: Korrosion von K1 in Wasser: Ca^{2+} -Konzentration in der Lösung als Funktion der Temperatur.

Abb.122d: Korrosion von K1 in Wasser: Mg^{2+} -Konzentration in der Lösung als Funktion der Temperatur.

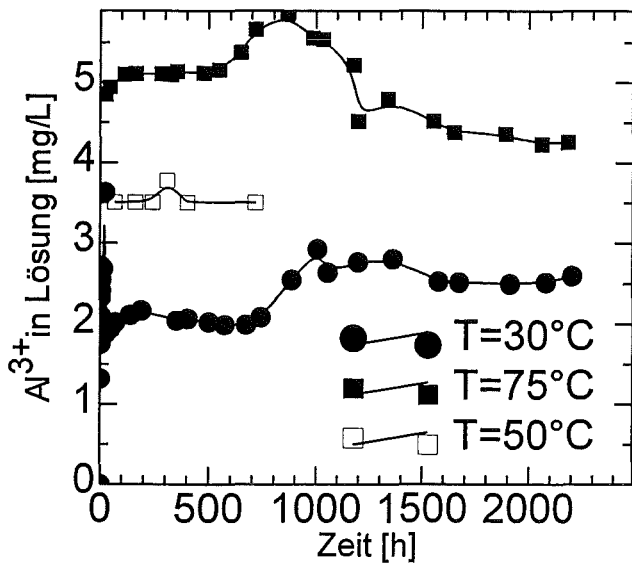


Abb.122e: Korrosion von K1 in Wasser: Al^{3+} -Konzentration in der Lösung als Funktion der Temperatur.

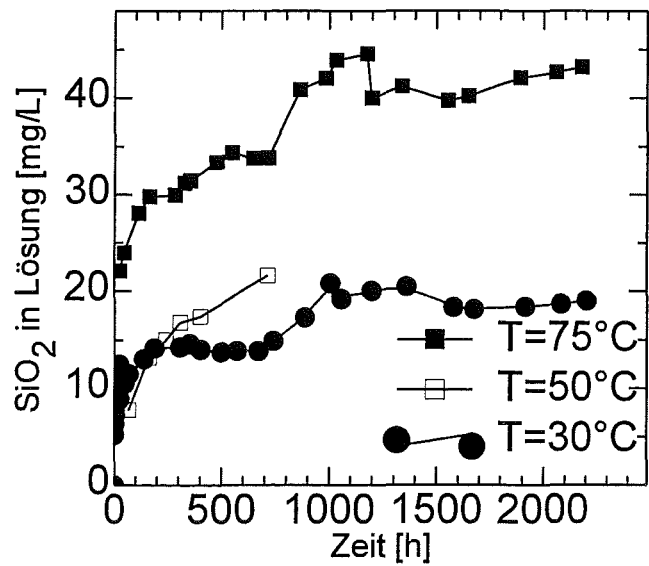


Abb.122f: Korrosion von K1 in Wasser: SiO_2 -Konzentration in der Lösung als Funktion der Temperatur.

5.3.1.3 Einfluß der Medien am Beispiel Granulat K1

Korrosion in CO_2 -gesättigter Lösung

Durch kontinuierliches Begasen der Korrosionslösung mit CO_2 stellt sich bei 30°C ein konstanter pH von 5.6 ein. Abb.123a+b zeigen die zeitliche Entwicklung der Lösungsinventare bei der Korrosion von Granulat K1 in CO_2 -gesättigtem H_2O bei 30°C .

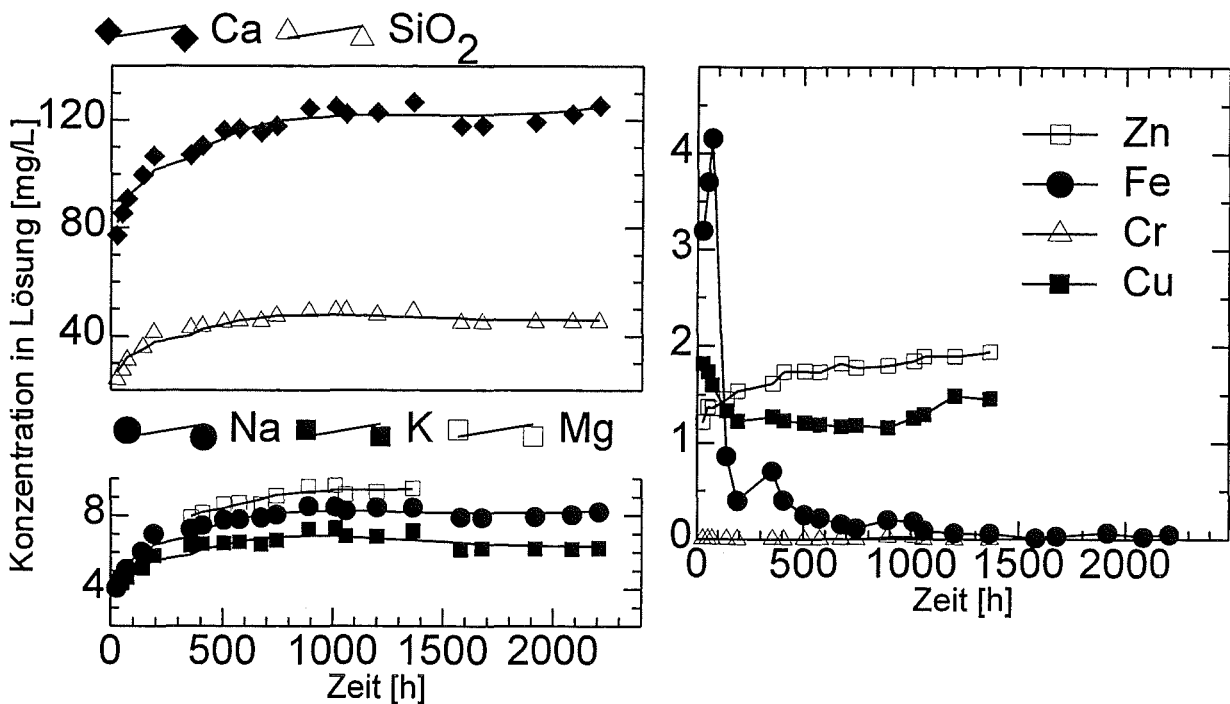


Abb123a+b: Zeitliche Entwicklung der Lösungsinventare bei der Korrosion von K1 in CO_2 -gesättigter Lösung bei pH 5.6 und 30°C .

Korrosion in Anwesenheit von Komplexbildnern

Die erste Messung des Lösungsinventars erfolgte nach 120 h. Abb.124 zeigt die Entwicklung der Lösungsinventare.

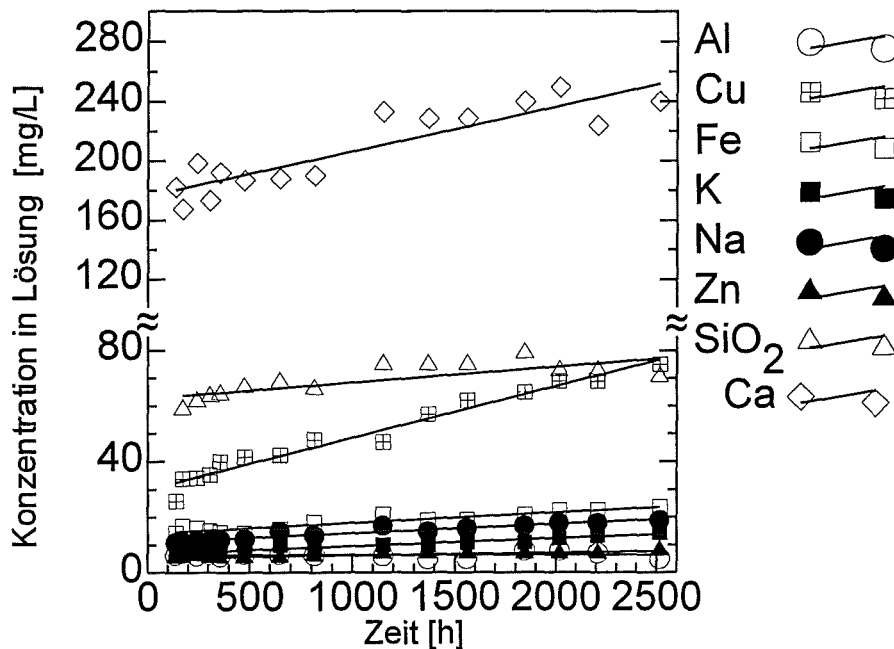


Abb.124: Lösungsinventare bei der Korrosion von K1 in EDTA-Lösung bei 75°C .

5.3.2 Untersuchung der Festphasen

5.3.2.1 Korrosionsprodukte in H_2O nach 100 Tagen bei 30°C , 50°C und 75°C

Die Reaktionsgeschwindigkeit und damit der Korrosionsfortschritt sind bei niedrigen Temperaturen (30°C , 50°C und 75°C) sehr gering. Daher ist auf der Oberfläche bei allen drei Granulaten keine hohe Belegungsdichte mit gefällten mineralischen Neubildungen zu beobachten. Grundsätzlich kann beobachtet werden, daß glatte Oberflächen oft nur sehr geringe Belegungsdichten mit Neubildungen aufweisen, während lokal begrenzte Stellen mit hohem S/V -Verhältnis als Senken für gefällte Minerale fungieren können. Solche Stellen sind offene Porositäten, Berührungspunkte von Körnern, Risse oder wie in den meisten Fällen beobachtet offenliegende, aus dem Schmelzprozeß eingefrorene Gasblasen (Abb.125a-c).

Im REM sind nach der Korrosion bis 2400 h keine Ablagerungsschichten erkennbar. Auch kann keine Auslaugungsschicht wie in Autoklavenversuchen bei 200°C in bidest. H_2O (siehe Kapitel D.4) beobachtet werden. Im beobachteten Zeitraum bis 2400 h findet die Reaktion bis zu einer Tiefe von $0.5 \mu\text{m}$ im Glasgranulat statt. Die direkte Oberfläche ist nur gering an Na und Mg verarmt, an Si und Al gegenüber den tieferen, unkorrodierten Glasgranulatschichten angereichert.

Qualitative Unterschiede in den mineralischen Neubildungen in Abhängigkeit von der Temperatur können nicht festgestellt werden.

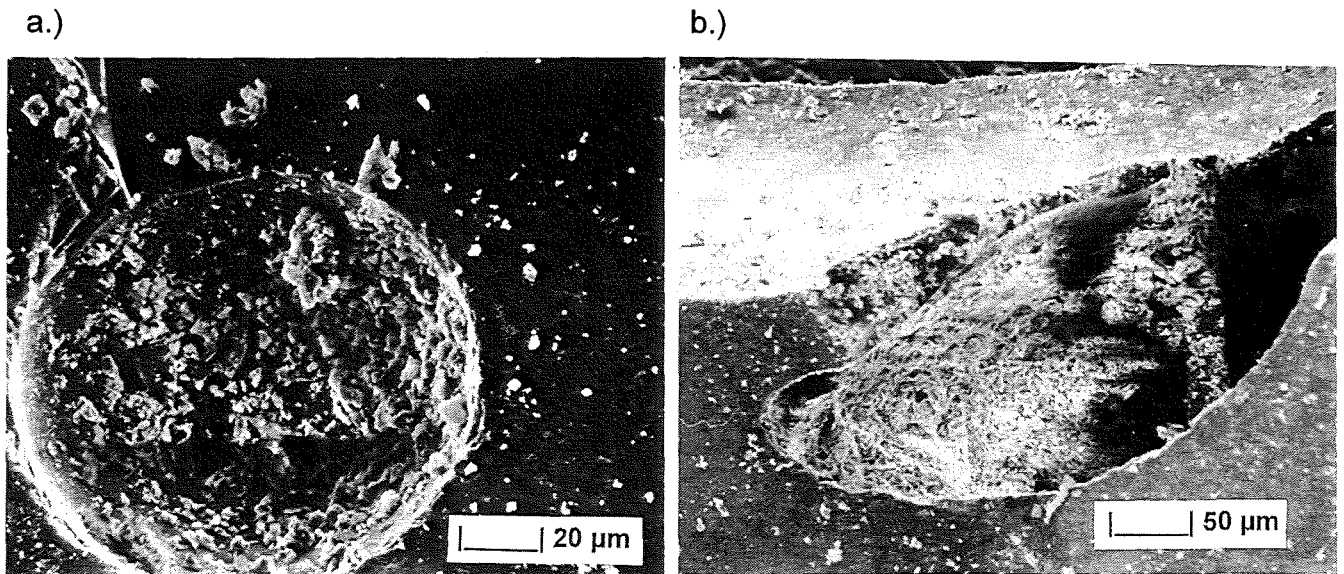


Abb.125a+b: Belegungsdichte mit Phasenneubildungen an glatter Oberfläche und offenen Gasblasen.

C-S-H-Phasen

Den Hauptanteil der Phasenneubildungen bilden bei allen drei Granulaten Calciumsilikathydrate, die sich nur in ihren C/S-Verhältnis und durch einen unterschiedlichen Einbau von Na, K, Mg und Al unterscheiden. Eine nähere Untersuchung der Neubildungen kann nur mit Hilfe der Mikrosonde oder der EDX-Analyse unternommen werden, da die geringe Menge und Größe ($< 10 \mu\text{m}$) und die Vielfalt der neugebildeten Bodenkörper eine eindeutige röntgenographische Identifizierung nicht erlauben. Bei den Bodenkörpern handelt es sich meist um gelartige, schlierige Aggregate.

Abb.126 zeigt eine REM-Aufnahme von Calciumsilikathydrat-Neubildungen, die in ihrem C/S-Verhältnis von 1.5-0.8 variieren (das häufigste auftretende C/S-Verhältnis liegt bei 0.9) und keine eindeutige Phasengrenze zu benachbarten gelartigen Körpern mit anderen C/S-Verhältnissen aufweisen. Dieser übergangslose Wechsel zu anderen Neubildungen verhindert eine eindeutige Zuordnung.

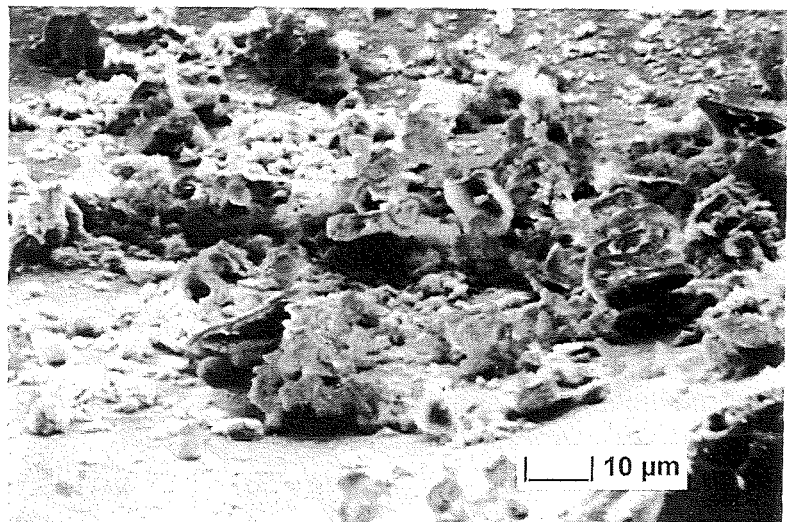


Abb.126: Gelartiger Niederschlag bei 30°C in Wasser und punktuell tobermoritischer Zusammensetzung.

Die EDX-Analysen von gebildetem Calciumsilikathydrat zeigen, bezogen auf die wasserfreie Verbindung den Einbau und/oder Sorption von Al_2O_3 (5 Gew-%), K_2O (0.7 Gew-%), Fe_2O_3 (4 Gew-%), CuO (0.7 Gew-%) und ZnO (1.4 Gew-%) im Mittel.

Mg-Phasen

Das Wachstum Mg-haltiger Phasen tritt in allen drei Fällen auf (Abb.127). Abb.128 zeigt die EDX-Analyse einer Mg-haltigen Phase am Beispiel von K2.

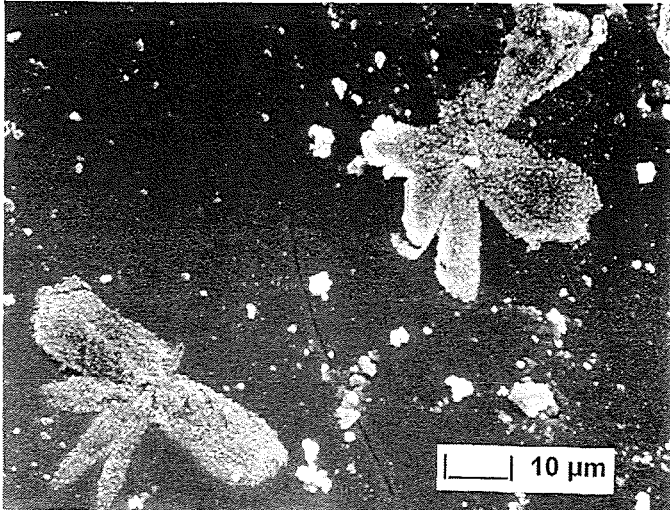


Abb.127: Mg-haltige Phasenneubildungen bei der Korrosion von Granulat K2 bei 30°C .

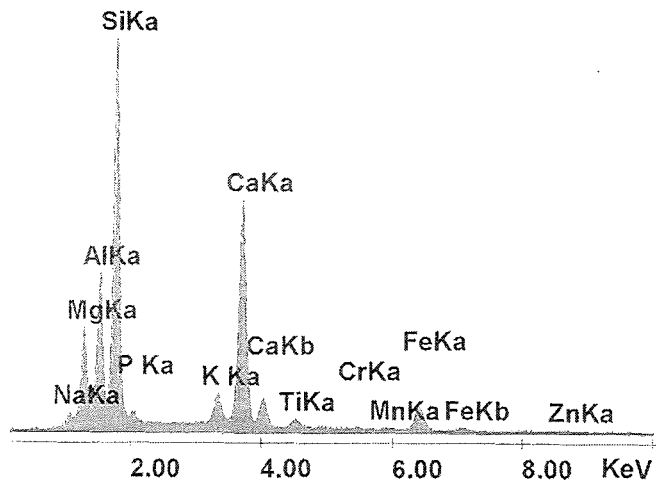


Abb.128: EDX-Analyse Mg-haltiger Phasenneubildung an der Oberfläche von K2.

Die Mg-haltigen Phasen unterscheiden sich in ihrem Chemismus. Für K1 weisen sie eine veränderte chemische Zusammensetzung auf als für K2 und K3. Die Mg-haltigen Phasen auf K2 und K3 sind in ihrem Chemismus identisch. In Tab.27 wird der Chemismus der verschiedenen Mg-Phasen auf K1, K2 und K3 verglichen.

Granulat	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2
K1	1.8	1.2	26.3	10.9	9.6	0.9	47.5
K2, K3	2.7	0.6	16.9	17.5	7.6	0.7	52.6

Tab.27: Vergleich der wasserfreien Zusammensetzung Mg-haltiger Phasen (Werte in Mol-%).

Die Mg-haltige Phase auf K1 weist erhöhte Cu-, Zn- und Cr-Konzentrationen auf (0.2 Gew-% CuO , 0.25 Gew-% Cr_2O_3 und 0.8 Gew-% ZnO). Im Fall von K2 und K3 liegen ihre Konzentrationen geringfügig niedriger.

Al-Hydroxid

Mit Hilfe von REM und EDX-Analysen können $5\ \mu\text{m}$ große, rundliche Al-Hydroxidaggregate an der Granulatoberfläche nachgewiesen werden. Abb.129 zeigt eine REM-Aufnahme und das dazugehörige EDX-Spektrum von Al-Hydroxidgel (Abb.130).

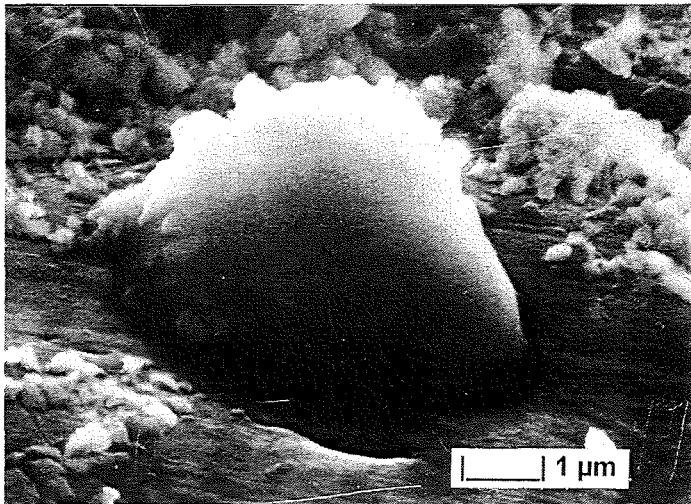


Abb.129: REM-Aufnahme von Al-Hydroxidgel

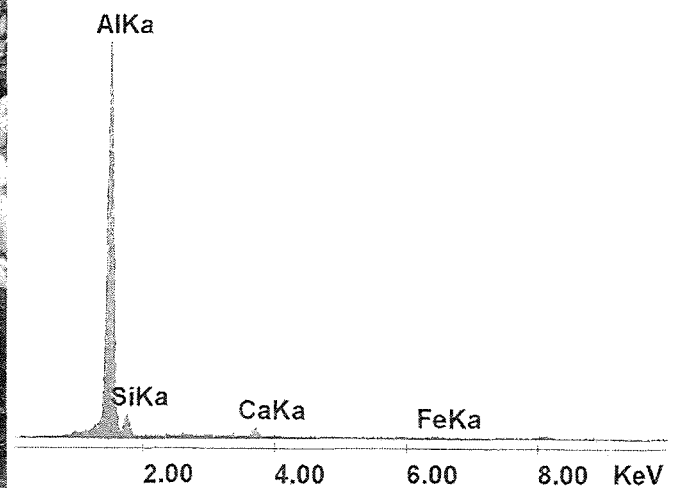


Abb.130: EDX-Spektrum von Al-Hydroxid.

5.3.2.2 Korrosionsprodukte in H_2O nach 300 Tagen bei 75°C

Nach 300 Tagen bei 75°C kann ein wesentlich größerer Umsatz des Granulats beobachtet werden. Die Granulatoberfläche ist rau und weist einen nahezu geschlossenen gelartigen ca. 3-5 μm dicken Kornüberzug auf. Die Körner sind nicht miteinander verbunden, sondern liegen in einem lockeren Verband vor.

C-S-H-Phasen

Die Granulatoberfläche wird dominiert von Calciumsilikathydraten. Sie liegen als gelartiger Überzug, ohne eindeutige Phasengrenzen zu benachbarten Körpern mit einem anderen C/S-Verhältnis vor. Abb.131a+b zeigen gelartige Niederschläge bei der Korrosion von K1, K2 und K3.

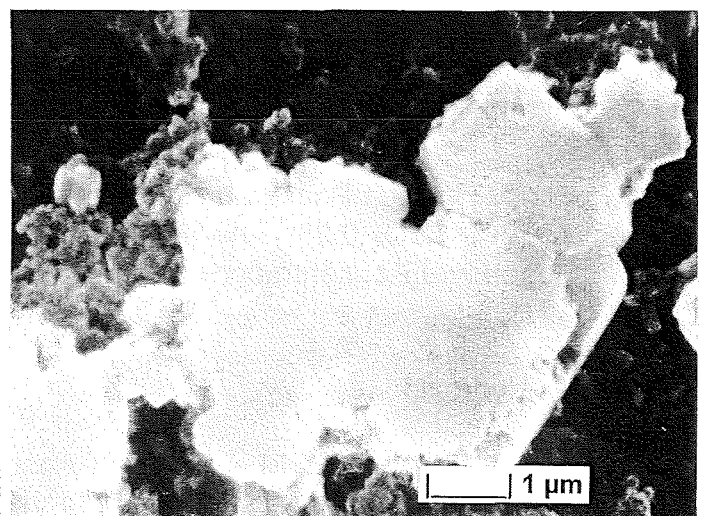
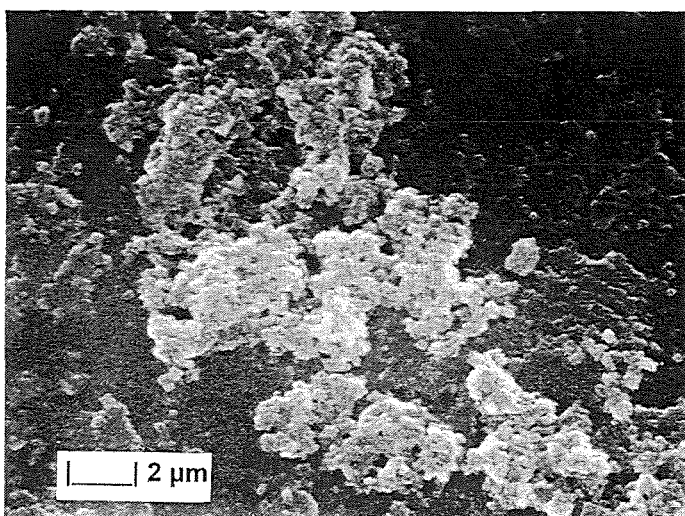


Abb.131a+b: Gelartige Niederschläge bei der Korrosion von K1, K2 und K3 nach 300 Tagen.

Die EDX-Analysen der C-S-H-Phasen auf K1, K2 und K3 unterscheiden sich nur sehr geringfügig voneinander. Die Schwankungen im Chemismus der Calciumsilikathydrate liegen hauptsächlich im C/S-Verhältnis. Dabei kann auf einem Granulat Korn die gleiche Variationsbreite im C/S-Verhältnis gemessen werden, wie im Vergleich der C-S-H-Phasen auf unterschiedlichen Granulaten. Abb.132 zeigt das EDX-Spektrum der gefällten gelartigen C-S-H-Phasen bei der Korrosion von K1.

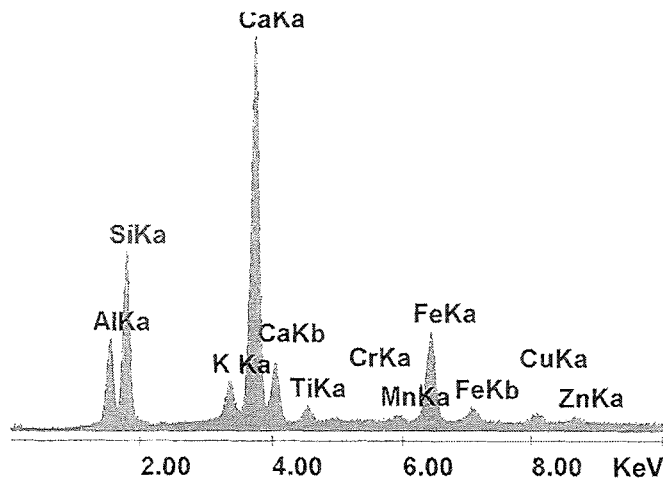


Abb.132: EDX-Spektrum der gelartigen Calciumsilikathydrate an der Kornoberfläche von K1.

In den calciumsilikatischen Neubildungen kann eine geringe Anreicherung von Mn, Cu, Zn, insbesondere aber Fe gegenüber der ursprünglichen Granulatoberfläche beobachtet werden. In Abb.132 wird ein Na- und Mg- freies Calciumsilikathydrat gezeigt. Na und Mg kann hingegen bei anderen C-S-H-Phasen derselben Granulatoberfläche beobachtet werden.

Tab.28 zeigt die C/S-Verhältnisse der gelartigen Calciumsilikathydrate auf Granulat K1, K2 und K3. Der Chemismus beruht auf den Mittelwerten aus je 30 EDX-Analysen.

Granulat	C/S-Verhältnis der C-S-H-Phasen
K1	0.9 ± 0.1
K2	1.1 ± 0.2
K3	1.1 ± 0.2

Tab.28: Vergleich der C/S-Verhältnisse der gelartigen Calciumsilikathydrate auf K1, K2 und K3 aus 30 EDX-Analysen.

Mg/Al-Phasen

Phasen, die speziell für Mg eine Senke bilden, wie sie bei der Korrosion im Lösungsreaktor beobachtet werden, können bei der Korrosion bis 300 Tage nicht nachgewiesen werden, statt dessen tritt Mg in Calciumsilikathydraten auf. Dies gilt auch für Al. In welcher chemischen Bindung Mg und Al in den Gelen vorliegen, kann nicht bestimmt werden.

Zeolithe

Neben gelartigen Calciumsilikathydraten können kristalline Phasenneubildungen beobachtet werden. Bei der Korrosion von K1 werden würfelige 5-10 µm große Kristalle beobachtet, die auf dem C-S-H-Gel wachsen (Abb.133). Hierbei handelt es sich um Chabasit $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, einem Mineral der Zeolithgruppe. Abb.134 zeigt ein EDX-Spektrum von Chabasit.

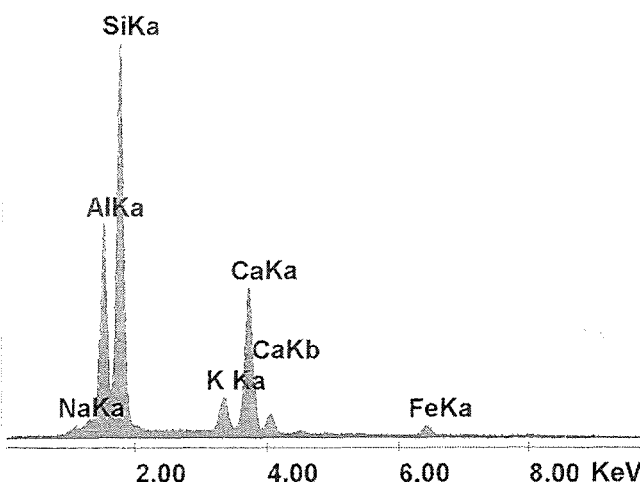
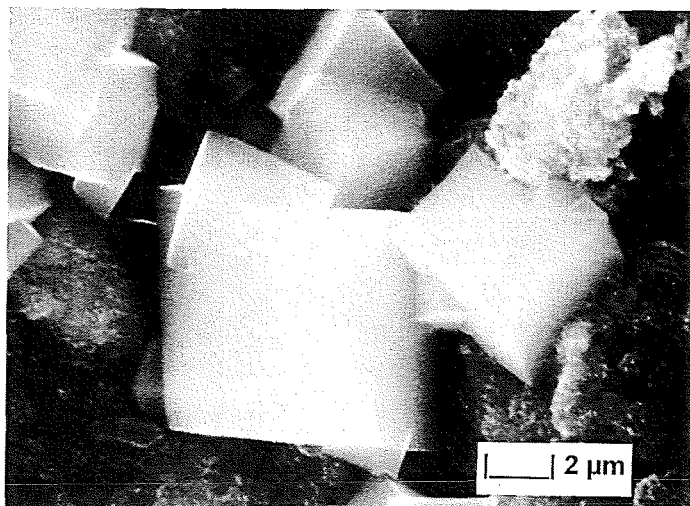


Abb.133: Chabasit auf Calciumsilikathydratgel bei der Korrosion von K1.

Abb.134: EDX-Spektrum von Chabasit.

Eine eindeutige röntgenographische Charakterisierung von Chabasit gelingt erst nach mehreren Anreicherungsschritten im Ultraschallbad. In Tab.29 werden die verfeinerten Gitterparameter mit Literaturdaten verglichen.

Formel	JCPDS	Kristall-system	a_0 [Å]	b_0 [Å]	c_0 [Å]	Figure of merit *
$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	----	trikl. P^-	9.41 $\alpha=94^\circ 11'$	9.42 $\beta=94^\circ 16'$	9.42 $\gamma=94^\circ 21'$	GOTTARDI und GALLI
$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	19-0208	rhomb.	13.786		15.065	F30=36(.020,41)
$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	34-0137	rhomb.	13.784		14.993	F30=63(.013,38)
$(\text{Ca},\text{K},\text{Sr})_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	45-1427	hex.	13.763		15.280	F30=10(.029,70)
diese Arbeit **		hex. $R\bar{3}$	13.817 $\pm .002$		14.906 $\pm .003$	F30=90.9(.003,112)

Tab.29: Vergleich der verfeinerten Gitterparameter für Chabasit mit der Literatur.

* nach SMITH und SNEYDER (1972).

** vollständiger Datensatz im Anhang.

Die Menge an Chabasit ist sehr gering. Chabasit mit ausgeprägter Morphologie wird in der Regel nur in Spalten und an Kontaktflächen zu anderen Granulatkörnern beobachtet. Auf glatten freien Oberflächen werden morphologisch schlecht ausgeprägte, kleinere Chabasitkristalle festgestellt.

EDX-Spektren zeigen, daß in der Chabasitstruktur K, Na und Fe in geringe Mengen eingebaut werden. Näherungsweise kann die Formel $(\text{Ca},\text{K})_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24})\cdot x\text{H}_2\text{O}$ angegeben werden. Die Anwesenheit von Cr, Cu und Zn wird nicht beobachtet.

Phase X

Bei der Korrosion von K2 und K3 werden ebenfalls kristalline Phasenbildungen beobachtet. Abb.135 und Abb.136 zeigen REM-Aufnahme und das dazugehörige EDX-Spektrum der kristallinen Phase. Obwohl die 1-3 μm großen Kristalle der Phase X an allen untersuchten Körnern der Granulate K2 und K3 beobachtet werden, bleibt die Menge so gering, daß eine röntgenographische Identifizierung nicht gelingt.

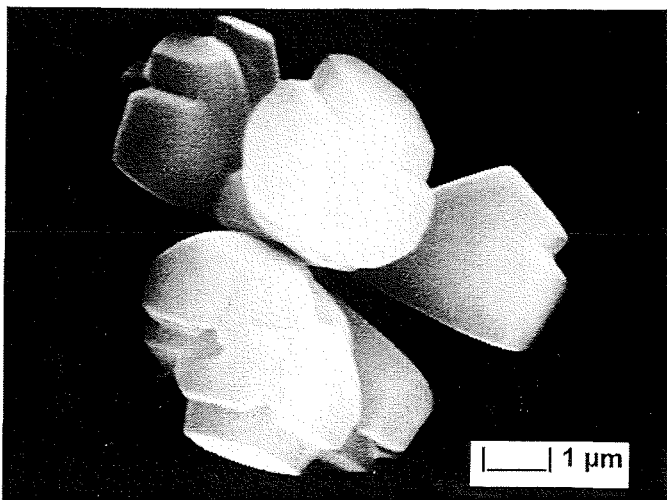


Abb.135: REM-Aufnahme der Phase X auf Granulat K2 und K3.

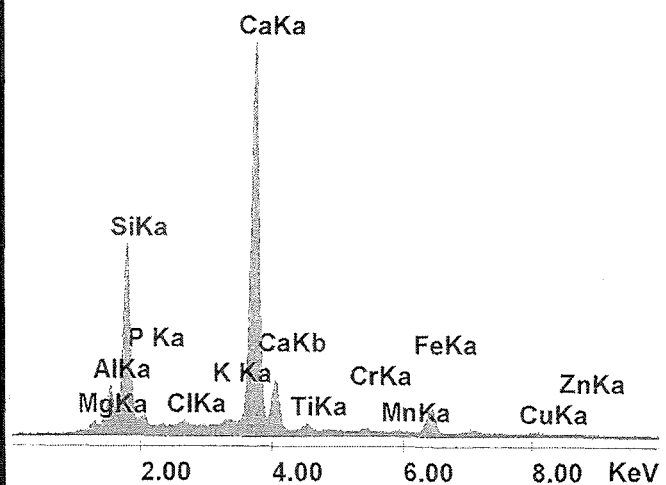


Abb.136: EDX-Spektrum der Phase X auf Granulat K2 und K3.

Das EDX-Spektrum weist starke Ähnlichkeit zu den beobachteten C-S-H-Gelen auf. Tab.30 zeigt den wasserfreien Chemismus der Phase X aus EDX-Analysewerten.

Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
4.0	1.4	3.0	42.0	41.1	4.9	1.5	0.2

Tab.30: Chemismus der Phase X. Werte in Mol-%.

Ein geringer Cr-Einbau in Phase X wird beobachtet. Sie ist Cu- und Zn-frei.

Quarz und Calcit

Nach der Korrosion kann durch Behandlung der Granulatkörner mit Aceton im Ultraschallbad eine Anreicherung der Phasenbildung erreicht werden. Die dabei entstehende mechanische Beanspruchung durch Raspeln der Körner ist sehr gering. Eine anschließende röntgenographische Untersuchung der feinpulvrigen Fraktion der verschiedenen Granulate zeigen Quarz und Calcit als kristalline Phasen.

Quarz kann als eine echte Phasenneubildung festgestellt werden und ist nicht Produkt aus dem Hochtemperaturprozeß. Demgegenüber ist Calcit nicht beim Lösungsprozeß, sondern nachträglich beim Lagern an Luft durch Karbonatisierung der C-S-H-Phasen entstanden.

5.3.2.3 Korrosionsprodukte in CO₂-gesättigter Lösung am Beispiel K1

Nach 2400 h ist die Belegungsdichte der Granulatoberfläche mit Phasenneubildungen im Experiment mit CO₂-gesättigter Lösung außerordentlich gering. Vereinzelt wird das Wachstum von Calcit beobachtet. Die Kristalle überschreiten eine Größe von 5 µm nicht. An lokal begrenzten Stellen, wie offenen Porositäten oder Kornkontakten, kann in einigen Fällen die Abscheidung kleiner rundlicher Agglomerate beobachtet werden. EDX-Analysen deuten auf eine Fällung von Al-Hydroxid (Abb.137a) hin. Die Bildung von amorpher Kieselsäure kann hier ebenfalls beobachtet werden (Abb.137b).

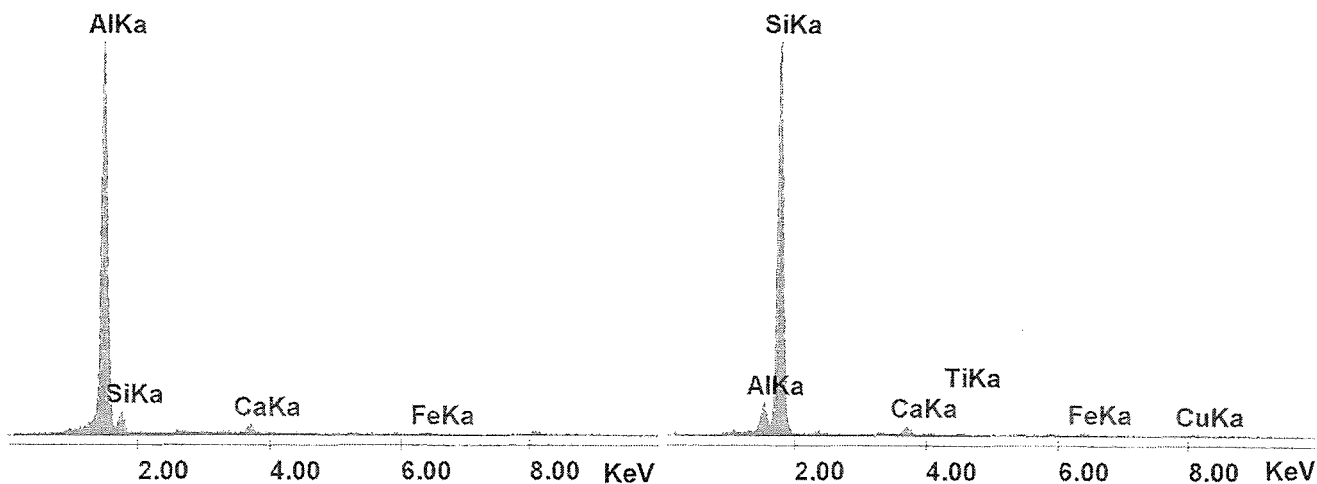


Abb. 137: EDX-Spektren von a.) Al-Hydroxidgel und b.) amorpher Kieselsäure

5.3.3 Schweizer Elutionstest

Tab.31 zeigt Ergebnisse aus dem Schweizer Elutionstest bei kontinuierlicher CO₂-Begasung der Lösung bei einem Wasser/Feststoffverhältnis von 10:1. Angegeben werden die Mittelwerte aus den Eluatanalysen nach 24 h bzw. 48 h. Die Lösung wurde nach 24 h gewechselt.

Eluat	Cr _{ges.}	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Fe _{ges.}
K1	6 (5/7)	118 (162/73)	37 (39/34)	917 (1240/594)	439 (573/304)	109 (106/111)	937 (869/1005)
K2	21 (34/8)	107 (147/67)	72 (80/63)	672 (856/488)	709 (804/614)	127 (110/144)	1454 (1040/1868)
K3	30 (15/45)	5 (5/5)	43 (79/7)	687 (879/495)	537 (615/459)	141 (136/146)	1251 (1153/1349)

Tab.31: Vergleich der Eluate für K1, K2 und K3 nach Schweizer Test. Angegeben wird der Mittelwert der Elementkonzentrationen der Extraktion nach 24 h bzw. 48 h an. (Einzelwerte in Klammern; alle Angaben in µg/L).

5.3.4 Geochemische Modellierung

Abb.138 zeigt den pH-Verlauf bei der schrittweisen Hydrolyse von K1, K2 und K3 als Funktion des Umsatzes.

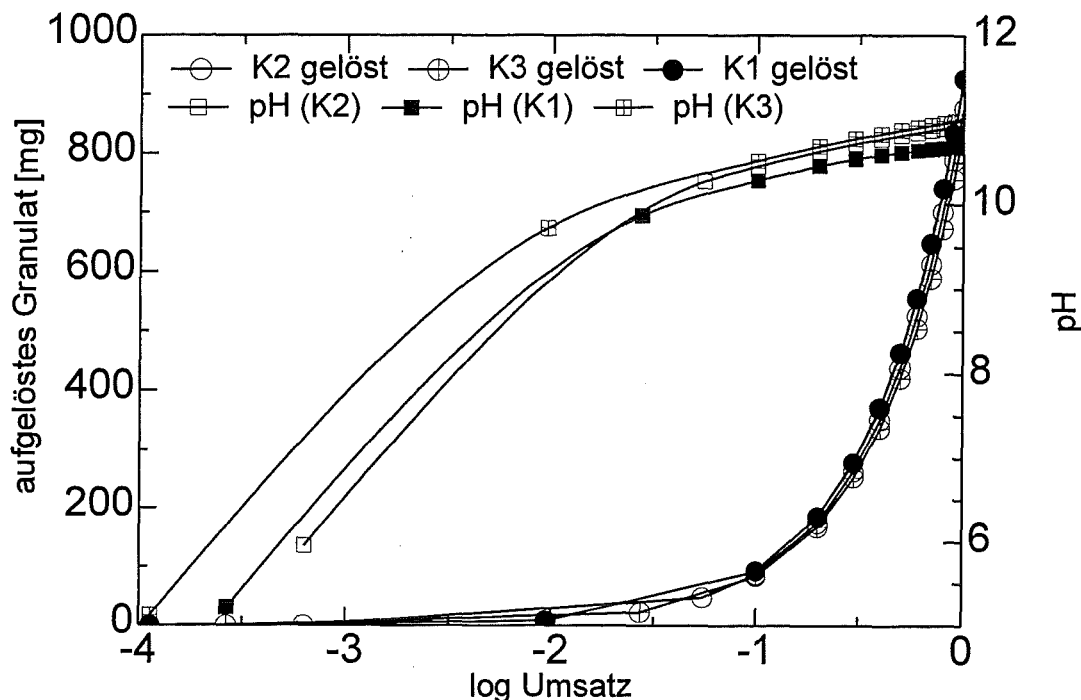


Abb.138: pH-Verlauf als Funktion des Umsatzes von 1 g Granulat in 1 l H_2O .

Wie im Rechenexperiment gezeigt werden kann, ist der pH-Verlauf vom Chemismus des jeweiligen Granulats abhängig. Rechnerisch ergibt sich für K1 ein pH von 10.7, für K2 ein pH von 10.9 und K3 ein pH von 11.0. Abb.139 zeigt die möglichen thermodynamisch stabilen Korrosionsprodukte, die sich in Abhängigkeit vom Umsatz und den daraus errechneten Sättigungskonzentrationen ergeben.

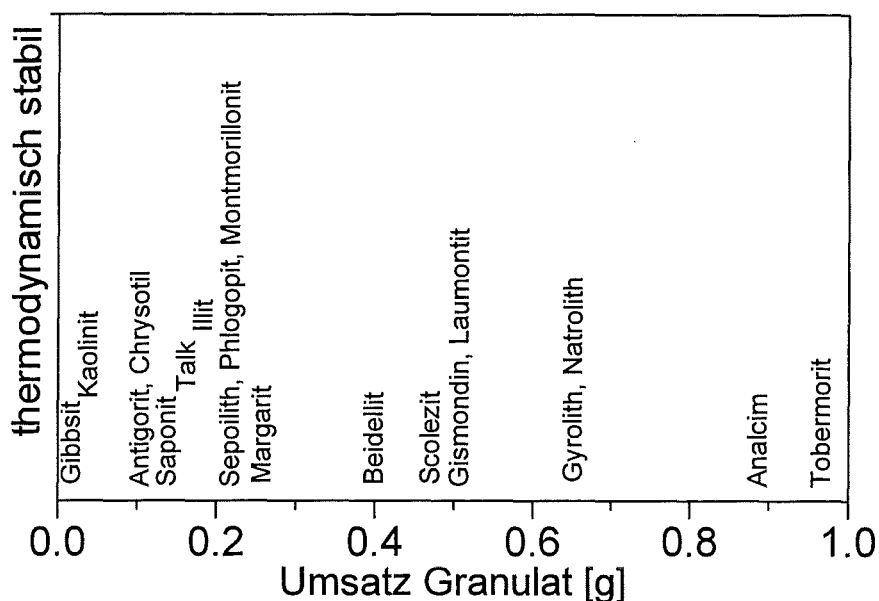


Abb.139: Rechenmodell: mögliche thermodynamisch stabile Phasenneubildungen als Funktion des Umsatzes von 1 g Granulat.

Das Modell errechnet mit steigendem Umsatz eine Abfolge von Phasenneubildungen. Dabei ergibt sich folgende Reihe:

Gibbsit → *Tonminerale (2-Schicht)* → *Tonminerale (3-Schicht)* →
→ *Ca-haltige Zeolithminerale* → *Na-haltige Zeolithminerale* →
→ *CSH-Phasen ($C/S \leq 0.6$)* → *CSH-Phasen ($C/S \geq 0.8$)*

Eine unterschiedliche Abfolge in Abhängigkeit vom Chemismus der Granulate ergibt sich im Auftreten von Gibbsit. Bei der Hydrolyse von K2 und K3 tritt Gibbsit als thermodynamisch stabile Phase erst bei höheren Reaktionsfortschritt auf.

5.4 Diskussion

Aussagen über das Langzeitverhalten eines Granulats, z.B. unter natürlichen Verwitterungsbedingungen können nicht pauschal getroffen werden, sondern erfordern Untersuchungen in unterschiedlichen geochemischen Szenarien.

Die Geschwindigkeit der Auflösung eines Reststoffs unter bestimmten Bedingungen ist ein Maß für die hydrolytische Beständigkeit. Sie bestimmt die Freisetzung der Schadstoffe. Unter Verwitterungsbedingungen ist nicht nur die Kinetik der Auflösung der Granulate zu betrachten, sondern auch die dabei entstehenden Phasenneubildungen. Sie sind für das Rückhaltevermögen von Schadstoffen von entscheidender Bedeutung. Nur beide Aspekte gemeinsam, die Kinetik der Auflösung und der Phasenneubildung können als ein Bewertungskriterium für den Wiedereinsatz von Reststoffen unter bestimmten geochemischen Bedingungen angesehen werden.

Standardisierte Elutionsverfahren bilden zur Zeit die gesetzlich vorgeschriebene Grundlage für die Bewertung eines Reststoffs und entscheiden über dessen weiteren Verbleib, also die Möglichkeiten einer Wiederverwertung oder Deponierung (siehe Kapitel A.1). Elutionstests haben allerdings nur stark eingeschränkte Aussagekraft über das Folgegeschehen, die Ausbildung einer neuen Phasengesellschaft und den Verbleib der Schadstoffe.

Für die Erfassung der Reaktionskinetik und des Langzeitverhaltens von SB-Granulaten wurde Reaktor verwendet, der die Einstellung aller Korrosionsparameter ermöglicht. Mit dem Reaktor kann eine Vielfalt von Verwitterungsszenarien, vom 'worst case'-Fall bis zu lokalen, realitätsnahen Bedingungen simuliert werden.

5.4.1 Statisches Korrosionsmodell für SB-Granulat bei $T < 100^\circ\text{C}$

Für die im Lösungsreaktor durchgeführten Experimente wurde ein Korrosionsszenario gewählt, bei dem der Reststoff bei niederen Temperaturen unter statischen Bedingungen einem aquatischen Milieu ausgesetzt wird. Dabei wurde unter Inertgas- (N_2) und CO_2 -Atmosphäre im System Granulat/Wasser korrodiert und die Auflösung des SB-Granulats und die zeitliche Abfolge der Phasenneubildungen verfolgt.

Im folgenden wird die Korrosion von Granulat bei niederen Temperaturen unter statischen Bedingungen beschrieben.

5.4.1.1 pH-Verlauf

Der pH-Verlauf der Hydrolyse eines glasigen Granulats wird durch einen schnellen Anstieg charakterisiert. Verantwortlich hierfür ist ein Kationaustauschprozeß zwischen Na^+ und H^+ . Dabei löst sich Na^+ aus dem Verband und geht in Lösung. Der Ladungsausgleich erfolgt durch Rückdiffusion von H^+ -Ionen aus der Lösung in den glasigen Körper.

Der schnellen Reaktion folgt eine pH-Entwicklung, die von der Auflösung der Granulate bestimmt ist. Der pH-Verlauf ist vom Chemismus, dem Phasenbestand und dem Gefüge des korrodierten Körpers abhängig.

Bei der in-situ Messung des pH in einer Lösung spielt die Temperatur eine wesentliche Rolle. In gleicher Lösung stellt sich ein niedrigerer pH bei einer hohen Temperatur ein, als gegenüber einer niederen Temperatur. Dies ist eine Folge der Temperaturabhängigkeit des Protolysegleichgewichts des Wassers.

Das Gleichgewicht zwischen Lösung und Atmosphäre beeinflusst den pH-Wert. Bei einer Korrosion im offenen System kann bei Zutritt von Luft- CO_2 eine Pufferung über das Gleichgewicht $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ eintreten. In einer CO_2 -gesättigten Lösung wird der pH bei 5.6 gepuffert. Zusätzlich kann die oxidierende Wirkung von Sauerstoff in der Lösung den Fortgang der Korrosion beeinflussen. Speziell bei der Anwesenheit von Sulfiden, wie sie an der Granulatoberfläche beobachtet wurden, führt dies zu einer Oxidation und Freisetzung von Schwefelsäure und zu einer lokalen pH-Erniedrigung. Tatsächlich können beim Aufösungsvorgang auch weitere Puffersysteme beteiligt sein. Beispielsweise kann selbst die bei der Auflösung der Granulate auftretende Kieselsäure als schwache Säure bei $\text{pH} \geq 9$ dissoziieren und eine Pufferung des Systems bewirken. Die erste Dissoziationsstufe wird durch folgende Gleichung beschrieben: $\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$ ($\log K = -9.93$). Höhere Dissoziationsstufen werden nur selten erreicht und sind daher von minderer Bedeutung.

Treten durch Phasenneubildungen Tonminerale auf, kann sich ihre Ionenaustauschkapazität auf die pH-Entwicklung auswirken.

Der pH steuert zu jedem Zeitpunkt der Korrosion die Speziesverteilung des gelösten Inventars.

5.4.1.2 Lösungsinventar und Phasenneubildung

Die Auflösung der Granulate und damit die Entwicklung aller Speziesaktivitäten in der Lösung wird bei niederen Temperaturen als so langsam angenommen, daß normale Experimentierzeiträume für eine Quantifizierung der Phasenneubildungen nicht ausreichen. Aus diesem Grund werden in der Literatur oft Autoklavenexperimente bei erhöhten Druck- und Temperaturbedingungen beschrieben, unter denen die Vorgänge beschleunigt ablaufen.

Eine Extrapolation der Konzentrationsentwicklung und der Phasenstabilitätsfelder aus Hochdruck-/Hochtemperaturuntersuchungen zu tieferen Temperaturen hin erweist sich als problematisch.

Die zeitliche Entwicklung der Speziesaktivitäten in Lösung wird von Granulatauflösung und Neubildung fester Phasen reguliert. Die Auflösung der Granulatmatrix bedingt einen Anstieg des Lösungsinventars. Mit zunehmender Korrosionsdauer wird der Anstieg gelöster Spezies flacher und ein Sättigungswert erreicht. Das Erreichen eines Sättigungsplateaus gibt die Gleichgewichtskonzentration einer Spezies mit einem festen Bodenkörper an.

Für die Keimbildung der Festphase ist in den meisten Fällen zunächst ein Anwachsen der Konzentration über den Sättigungsbereich hinaus notwendig. Die Spezies erscheint im Hinblick auf das Gleichgewicht mit der Phasenneubildung übersättigt. Im weiteren Verlauf wird durch eintretende Neubildung die Spezieskonzentration auf ihren Sättigungswert abgebaut.

Der Verlauf der Einzelaktivitäten kann nicht isoliert betrachtet werden, sondern hat in den meisten Fällen auf eine Reihe weiterer Spezies Konsequenzen. Aus der Korrelation der verschiedenen Konzentrationsverläufe können Hinweise auf die zeitliche Abfolge von Phasenneubildungen geschlossen werden.

Eine besondere Rolle bei der Auflösung von Granulaten spielt die SiO_2 -Konzentration der Lösung. Bei hohen pH-Werten (≥ 10) steigt die Konzentration der monomeren Kieselsäure in Lösung gegenüber amorphem SiO_2 als Bodenkörper exponentiell. Hierfür ist die Bildung der löslichen Spezies H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ (und $\text{H}_6\text{Si}_4\text{O}_7^{2-}$) verantwortlich. Andererseits stellt bei hohen pH-Werten gelöstes SiO_2 einen bevorzugten Bindungspartner insbesondere für Erdalkalitionen wie Ca und Mg dar. Eine Bildung von Erdalkalisilikathydraten ist die Folge. Mitunter führt dies bereits in einem sehr frühen Stadium der Korrosion zu Phasenneubildungen und einer Sättigung bezüglich der SiO_2 -Konzentration in der Lösung.

5.4.1.3 Korrosionsrate

Um eine Vergleichbarkeit des hydrolytischen Verhaltens von Granulaten unter vorgegebenen Korrosionsbedingungen zu schaffen, muß zunächst die Korrosionsrate ermittelt werden. Sie gibt an, in welchen Zeitigkeiten sich ein Granulat umsetzt und ist primär eine Funktion des Chemismus, der Temperatur und des pH.

Einen erheblichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Freisetzung ionischer Spezies nimmt dabei das eingestellte S/V-Verhältnis. Die zeitabhängige Freisetzung durch Auflösung ist also direkt von der verfügbaren Oberfläche und damit der mittleren Korngröße des eingesetzten Materials abhängig. Die Korrosionsrate hingegen ist bezüglich der Oberfläche bereinigt. Für die mathematische Berechnung der Korrosionsrate wird die Konzentration eines Elements auf den Elementgehalt im korrodierten Material bezogen und auf das S/V-Verhältnis normiert. Hierdurch erhält man nach LUTZE und EWING (1988) den normierten Massenverlust NL:

$$NL_i = \frac{C_i \cdot m_g}{m_i \cdot \frac{S}{V}} \quad (\text{a.})$$

mit : NL_i = Normierter Massenverlust eines Elements i
 C_i = Konzentration eines Elements i in der Lösung
 m_g = Gesamtmasse korrodiertes Granulat
 m_i = Gesamtmasse Element im korrodierten Granulat
 S = Oberfläche des korrodierten Granulats
 V = Volumen des Korrosionsmediums

Der normierte Massenverlust wird in $[\text{g}/\text{cm}^2]$ ausgedrückt.

Die Korrosionsrate r wird durch Differenzieren des normierten Massenverlusts nach der Zeit ermittelt:

$$r = \frac{dNL_i}{dt} \quad (\text{b.})$$

mit r = Korrosionsrate
 NL_i = Normierter Massenverlust bezogen auf Element oder Spezies i

Das Erreichen von Gleichgewichtszuständen in der Lösung sowie die Bildung sekundärer Phasen kann das Ermitteln einer Auflösungskinetik erheblich behindern. Wird für eine bestimmte Spezies ein Stagnieren oder ein Abbau der gemessenen Konzentrationen durch Bildung einer sekundären Phase beobachtet, so hat das nicht zwangsläufig eine Auswirkung auf die Korrosionsrate. Die Auflösung kann unter Umständen streng konservativ bis zum vollständigen chemischen Umsatz des Granulats mit gleicher Rate weiter laufen. Die Ermittlung der Korrosionsrate von Granulaten in einem statischen Experiment mit kontinuierlicher Beprobung der Lösung kann daher nur über ein Leitelement gelingen.

Für ein Leitelement gelten bestimmte Anforderungen. In erster Näherung muß das gewählte Leitelement homogener Bestandteil des Granulats sein und sich kontinuierlich über den betrachteten Korrosionszeitraum freisetzen. Im betrachteten Korrosionszeitraum darf es am Folgegeschehen in der Lösung, wie strukturelle Fixierung in Phasenneubildungen und Sorptionsvorgängen nicht teilnehmen.

Bei der Untersuchung von borosilikatischen Grundgläsern aus der nuklearen Entsorgung wurde die Konzentration von Li, Na und B herangezogen. Glasige Granulate aus der Müllverbrennung sind hingegen Bor-frei.

Als Leitelemente für die Berechnung der Korrosionsrate der Granulatmatrix eignen sich die Konzentrationen von Na^+ und K^+ .

Einen entscheidenden Einfluß auf die Korrosionsrate kann die im Laufe der Korrosion anwachsende Salinität der Lösung. Bei hohem pH können schwerlösliche Verbindungen zu einer Erniedrigung der Korrosionsrate führen. Beispielsweise findet in Gegenwart von Ca- und Be-Ionen ein verminderter Angriff auf Kieselglas statt

(OKA und TOMOZAWA, 1980). Bei der Korrosion von Borosilikatgläsern wurden durch die Erhöhung der Salinität gegenteilige Effekte beobachtet (SCHOLZE 1985). Die Salinität hat erheblichen Einfluß auf die Ausbildung kolloider Systeme, in den Kolloidentladung zur Koagulation führen kann. Zum Einfluß der Salinität auf die Korrosionsrate herrscht erheblicher Klärungsbedarf. Eine systematische Untersuchung ist nicht bekannt.

Bei der Untersuchung von Granulaten aus der Hochtemperatur-Müllverbrennung ergeben sich zusätzliche Parameter, die sich auf die Korrosionsrate auswirken können. Der schmelzflüssige SBV-Ofenaustrag wird im Naßentschlacker zu einem Granulat abgeschreckt. Die hohe Abkühlgeschwindigkeit führt zu mechanischen Spannungen an der Kornoberfläche der Granulate, die eine Erhöhung der Korrosionsrate zur Folge haben kann (Spannungskorrosion), schnell aber wieder abklingt. Das Konzentrationsniveau liegt dann jedoch höher.

5.4.1.4 Berechnung der Aktivierungsenergie der Granulatauflösung

Die Reaktionstemperatur hat einen Einfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit. Steigende Temperatur hat eine weitere Reaktionsbeschleunigung zur Folge. Für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Korrosion läßt sich eine Gleichung nach Arrhenius anwenden. Der Angriff A_w von wäßrigen Lösungen kann nach SCHOLZE (1988) als folgender Ausdruck formuliert werden:

$$\log A_w = K' - \frac{E_{Ch}}{RT} \quad (c.)$$

mit K' = Konstante
 E_{Ch} = Aktivierungsenergie
 R = Gaskonstante
 T = Temperatur

In zahlreichen Versuchen wurde Gleichung (c) bestätigt und die Aktivierungsenergie der Korrosion in wäßrigen Systemen für die meisten technischen Gläser ermittelt. Sie liegt im Bereich von 80 kJ/mol (SCHOLZE, 1988) und entspricht damit der Aktivierungsenergie der Na^+ -Diffusion. Eine Aktivierungsenergie von 80 kJ/mol bedeutet eine Verzehnfachung der Korrosionsrate bei einer Temperaturerhöhung um 20°C . Systematische Variation der Glaszusammensetzung führten zu unterschiedlichen Werten, doch sind die Unterschiede für weiter Interpretationen zu gering.

5.4.1.5 Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit der chemischen Analyse

Die chemische Analyse wurde mit Hilfe einer ICP-OES vorgenommen. Weder in den salpetersauren Proben noch in den unangesäuerten Lösungsproben konnte während der Lagerung eine Trübung durch Fällungsprodukte beobachtet werden.

Die chemische Analyse der angesäuerten und nicht angesäuerten Proben stimmen überein.

Für die Metalle Cr, Fe, Cu und Zn liegt bei angewendeter Konfiguration der ICP-OES die Nachweisgrenze bei 5 ppb. Der absolute Fehler beträgt unter 5 %. Mehrfachmessungen an der ICP-OES konnten eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse vorweisen. In keinem Fall übersteigt 3σ (dreifache Standardabweichung) die Symbolgröße im Konzentration-Zeit-Diagramm.

5.4.2 Korrosion von K1, K2 und K3 in H_2O bei 30°C , 50°C und 75°C

Auf Grundlage der Konzentrationsentwicklungen in der Lösung kann die Korrosion von Granulat K1, K2 und K3 zeitlich in drei Phasen, eine Anfangsphase, eine Korrosionsphase bis 1000 h bzw. oberhalb 1000 h aufgespalten werden.

pH-Entwicklung

Bei der Korrosion von K1, K2 und K3 bei 30°C steigt bereits in den ersten Korrosionsminuten der pH schnell an. In allen drei Fällen kann im Bereich bis ca. 100 h ein kurzzeitiges Abfallen (K1), oder ein Abflachen der Steigung (K2 und K3) des pH beobachtet werden. Im Fall von K1 entsteht sogar eine Depression im pH-Exkurs, die sich bis über 1000 h erstreckt.

Ein Gleichgewichtszustand wird erst nach 1000 h erreicht. Das erreichte pH-Niveau ist vom Chemismus des Granulats abhängig. Für K1 wird ein pH von 10.6 bei der Korrosion von K2 und K3 ein leicht höherer bei pH 11.0 erreicht.

Eine pH-Pufferung bei der Korrosion von Granulat K1 durch einen Karbonatpuffer ($\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$; mit $\log K = -10.3$), ist unter Berücksichtigung des experimentellen Aufbaus auszuschließen.

Die im Experiment erreichten Gleichgewichts-pH konnten durch Berechnungen mit dem geochemischen Codes EQ3/6 nachvollzogen werden (K1: pH=10.6; K2: pH=10.9; K3: pH=11.0). Wie Abb.138 zeigt stellen sich die pH-Werte erst bei nahezu vollständiger Hydrolyse von 1 g Granulat ein. Den Berechnungen wurde der Pauschalchemismus zugrundegelegt ohne mögliche Phasenneubildungen (rechnerisch unterdrückte Phasenneubildung).

Im realen Experiment werden diese pH-Werte oberhalb 1000 h erlangt, ohne daß ein annähernd gleich hoher Korrosionsfortschritt vorliegt. Das legt eine Phasenneubildung nahe, wie der Verlauf der Spezieskonzentrationen in der Korrosionslösung belegt.

Eine Änderung der Temperatur hat unterschiedliche pH-Gleichgewichtswerte zur Folge. Die pH-Endwerte der Korrosion von K1 entsprachen 10.6 bei 30°C , 10.3 bei 50°C und 9.8 bei 75°C . Die pH-Werte wurde bei der betreffenden Temperatur gemessen. Der Unterschied in den Werten kommt durch die Temperaturabhängigkeit des Protolysegleichgewichts von H_2O zustande.

Mit steigender Temperatur verläuft der pH-Anstieg langsamer. Dabei zeigt sich bei K1 für 50°C und 75°C im Zeitraum von 100-300 h ein kurzzeitige pH-Depression, wie bereits bei K2 und K3 beobachtet, die im Zusammenhang mit der Neubildung Mg-haltiger Phasen steht.

Lösungsinventare

Inhomogenitäten der Granulatoberfläche bewirken im Anfangsstadium der Korrosion unregelmäßige, sprunghafte Schwankungen in der Speziesfreisetzung. Dieser offset-Bereich wird einer genaueren Betrachtung nicht unterzogen. In diesem Zeitraum freigesetzte Spezieskonzentrationen werden über das ganze Experiment mitgeführt. Eine pH-Abhängigkeit der Auflösung kann trotz des sprunghaften Anstiegs und den Schwankungen der Spezieskonzentrationen im offset-Bereich beobachtet werden. Im Lösungsreaktor mit Granulat K1 wird ein schnellerer pH-Anstieg gemessen als bei K2 und K3, der erhöhte Lösungskonzentrationen aller Spezies zufolge hat.

Im weiteren Verlauf der Korrosion wird nach 100 h ein Gleichgewichtszustand (steady state) in der Freisetzung der Granulatbestandteile erreicht. Im untersuchten Korrosionszeitraum bis 2400 h wird für alle Elemente in der Lösung eine Änderung der Freisetzungsrates beobachtet. Eine Änderung in der Steigung eines betreffenden Elements gibt Hinweise auf mögliche Phasenneubildung. Hierbei ist es von Interesse die Auswirkungen einer Steigungsänderung auf andere Lösungsgenossen zu untersuchen.

Entwicklung der Al-Konzentration in der Lösung

Die zeitliche Entwicklung der Al-Konzentration in der Lösung zeigt bereits in einem sehr frühen Korrosionsstadium von K1, K2, K3 (in den ersten 24 h) das Erreichen eines Sättigungswerts. Dabei wird zuerst eine deutliche Al-Übersättigung in der Lösung erreicht, die in der Folgezeit zuerst schnell und später mit einer geringeren Kinetik über den gesamten Korrosionszeitraum abgebaut wird und einem Sättigungswert zustrebt. Bei der Korrosion von K1 stellt sich ein höherer Sättigungswert als bei K2 und K3 ein, der eine Auswirkung des zunächst noch höheren pH ist.

Der frühzeitige Al-Konzentrationsabfall in der Lösung (nach 24 h) ist nicht sichtbar mit anderen Spezies korreliert. Daher wird angenommen, daß gelöstes Al mit OH^- eine Verbindung eingeht, die eine Fällung von Al-Hydroxid zur Folge hat.

Die progressive Entwicklung der Al-Konzentration bei der Auflösung von K1 kann die beobachtete pH-Depression im Zeitraum zwischen 10-1000 h erklären. Mit 14.7 Gew-% ist K1 das Al_2O_3 -reichste Granulat. Dem stehen 9.6 Gew-% und 9.1 Gew-% in Granulat K2 und K3 gegenüber.

Bei der Korrosion von K1 werden höhere Al-Konzentrationen erreicht als bei K2 und K3. Eine Fällung von Al-Hydroxiden, beispielsweise Gibbsit nach der Reaktionsgleichung $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ übt eine puffernde Wirkung auf die pH-Entwicklung in Form einer pH-Depression aus. Diese 'Pufferkapazität' wird dann überschritten, wenn über den Auflösungsprozeß des Granulats nicht genügend Al nachgeliefert wird, um OH^- -Ionen abzufangen. Die Folge ist ein ansteigender pH mit Konsequenzen auf das gesamte betrachtete Lösungsinventar. Im Zeitraum zwischen 800-1000 h kommt es dadurch bei K1 zu einer sprunghaften Änderung aller Spezieskonzentrationen in Lösung.

Die pH-Erhöhung führt zur teilweisen Auflösung von Gibbsit $[\text{Al}(\text{OH})_3] \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$. Al geht als $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ in Lösung. Abb.140 zeigt die Speziesverteilung für Al-Hydroxokomplexe als Funktion des pH.

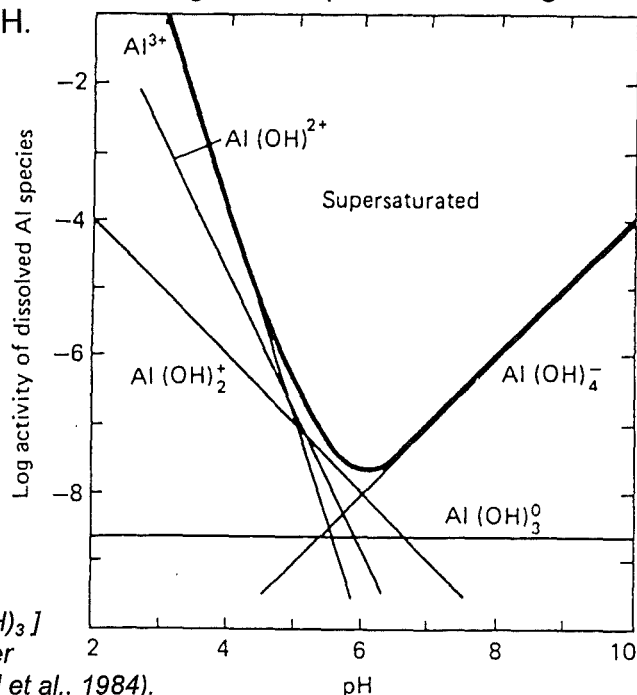


Abb.140: Speziesverteilung für Al-Hydroxokomplexe als Funktion des pH im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper Gibbsit $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ bei 25°C . Fettgedruckte Kurve ist Summe der individuellen Aktivitäten (nach NORDSTROM et al., 1984).

Die beobachtete Al-Kurve subsumiert in diesem Zeitraum die Wiederauflösung des gefällten Gibbsits und den Auflöseprozess des Granulats.

Zu einem späteren Korrosionszeitpunkt kommt es auf einem höheren Konzentrationsniveau erneut zu einer Al-Übersättigung in der Lösung und einer Abbaureaktion durch Phasenneubildung. Diesmal allerdings im Gleichgewicht mit einer anderen Festphase.

Für die Entwicklung der Al-Konzentration ist die Erhöhung der Korrosionstemperatur auf 50°C bzw. 75°C von untergeordneter Bedeutung. Der Temperatureffekt äußert sich ausschließlich in der Höhe der eingestellten Sättigungskonzentration, nicht aber im Konzentrationsverlauf. Eine sprunghafte Änderung von einem Konzentrationsplateau auf einen höheren Sättigungswert im Zeitintervall von 800-1000 h ist auch bei 75°C zu beobachten

Der beschriebene Reaktionsweg trifft für die Auflösung der Granulate K2 und K3 nicht zu. Kurz nach Korrosionsbeginn wird in einem schnellen Anstieg eine Sättigungskonzentration erreicht, die in der Folgezeit einer kontinuierlichen Al-Abbaureaktion in der Lösung unterworfen ist. Für beide Granulate schreitet der Abbau über den gesamten Korrosionszeitraum mit gleicher Geschwindigkeit voran. Wie EDX-Analysen im REM zeigen werden hier ebenfalls Al-Hydroxidgel beobachtet.

Nach der Korrosionsdauer von 2400 h wird an der Oberfläche der Granulatkörner K1, K2 und K3 im REM Al-Hydroxidgel beobachtet. Ein eindeutiger Beweis für die Fällung einer bestimmten Al-Hydroxid-Modifikation kann aufgrund geringer Mengen nicht erbracht werden.

Thermodynamische Betrachtungen mit WATEQX auf der Grundlage gemessener Lösungsinventare bei 30°C , 50°C und 75°C errechnen eine Übersättigung an

Diaspor ($\alpha\text{-AlOOH}$) in der Lösung. Alle weiteren Al-Hydroxid-Modifikationen (Gibbsit und Boehmit, Bayerit und amorphes $\text{Al}(\text{OH})_3$) liegen untersättigt vor. Rechnungen mit EQ3 erzielen für Al-Hydroxidspezies ähnliche Werte, doch erscheint hier die Lösung an Diaspor und Boehmit (die orthorhombische Modifikation $\gamma\text{-AlOOH}$) leicht untersättigt, dafür aber an Gibbsit stark übersättigt. Lokale Konzentrationsgradienten können dennoch zu einer Ausfällung der leicht untersättigt berechneten Modifikationen führen.

Mit steigendem pH im Experiment werden Gibbsit und Diaspor thermodynamisch instabil und können einem Wiederauflösungsprozeß unterliegen.

Die erreichten Al-Konzentrationen liegen bei 1-2 mg/L. In diesem Konzentrationsbereich ist eine Auswirkung auf die Entwicklung von gelöstem SiO_2 , das bei weit höheren Werten liegt, nicht zu beobachten. Das läßt die Möglichkeit einer zusätzlichen Bildung von Allophanen, amorphen H_2O -haltigen Alumosilikaten mit einem Al/Si-Verhältnis von ca. 1:1 zu, die ebenso zu einem Rückgang der Al-Konzentration in der Lösung führen kann.

Bei lang andauernder Korrosion (300 Tage) ist nach der pH-Abhängigkeit der Speziesverteilung (Abb.140) keine reine Al-Senke zu erwarten. Statt dessen liegt Al in C-S-H-Gelen dispers verteilt vor. Ob es sich um einen echten Einbau oder um eine Sorption handelt kann nicht unterschieden werden.

Ein Teil des Al ist im Chabasit eingebaut.

Entwicklung der Mg-Konzentration in der Lösung

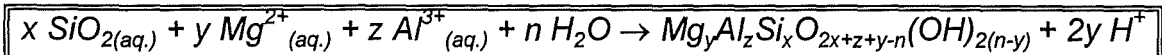
In den ersten 10 h der Korrosion bei 30°C kann für die Mg-Konzentration eine steile lineare Freisetzung mit der Zeit beobachtet werden.

Ein sehr steiler Anstieg bei K2 und K3 sorgt für eine große Übersättigung nach ca. 200 h. Darüber hinaus tritt eine schnelle Abbaureaktion der Mg-Konzentration auf. Die Abbaureaktion ist zu diesem Zeitpunkt nur mit einem Abfallen in der Al-Konzentration korreliert. Die Abbaureaktion erfolgt bei der Korrosion von Granulat K1 zu einem späteren Zeitpunkt. Nach dem schnellen Anstieg flacht die Entwicklung ab. Erst oberhalb 1000 h und mit dem Abklingen der pH-Depression ist eine Fällung festzustellen.

Bei 75°C verhält sich K1 analog zu K2 und K3. Auswirkungen auf gelöstes SiO_2 und Ca sind im Konzentrationsverlauf nicht zu erkennen. Dennoch findet, wie REM- und EDX-Untersuchungen zeigen, eine Bildung magnesiumsilikatischer Phasen statt. In allen drei Fällen können nach der Korrosion Mg-, Ca-, Al-haltige Silikate geringer Größe und unausgeprägter Morphologie als Abscheidungen an der Granulatoberfläche beobachtet werden. Röntgenographisch können keine kristallinen Phasen festgestellt werden. Hierbei handelt es sich sehr wahrscheinlich um mikrokristalline Präzipitate von Tonmineralen. Die Auswertung der EDX-Analysen legt die Bildung von Smectiten nahe.

Die Bildung von Tonmineralen ist eine protonenproduzierende Reaktion. Eine geringe pH-Absenkung im Bereich der Mg-Übersättigung (100-300 h) kann als Hinweis auf das Auftreten von Tonmineralen gewertet werden. Folgende allgemeine

Reaktionsgleichung zeigt die Freisetzung von Protonen bei der Bildung von Tonmineralen:



EQ3/6-Berechnungen unter rein thermodynamischen Gesichtspunkten bei Anwendung experimenteller Daten zeigen, daß bereits bei sehr geringem Reaktionsfortschritt (100 h) alle Mg-haltigen Tonmineralphasen (Montmorillonit, Muskovit, Phlogopit, Sepiolit, Talk etc.) in der Lösung übersättigt vorliegen. Berechnungen mit Daten zu einem sehr frühen Korrosionszeitpunkt zeigen, daß die Übersättigung von Saponit [$\text{Mg}_{3,165}\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$], einem Smectit noch vor Vertretern der Montmorillonitgruppe erreicht wird. Insbesondere Saponite der Mischkristallreihe Mg-Saponit/Ca-Saponit weisen eine starke Übersättigung im Anfangsbereich der Korrosion auf. Dieses Ergebnis deckt sich mit Beobachtungen an der Granulatoberfläche.

Nach der Korrosion von 300 Tagen können Tonmineralphasen nicht mehr beobachtet werden. EDX-Analysen zeigen Mg gleichmäßig in C-S-H-Gelen verteilt. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um mikrokristalline Mg/Ca-Mischkristalle von Tonmineralen, die an der Geloberfläche sorbiert werden. Ein Mg-Einbau in Korrosionsfolgeprodukte wie Zeolithe wird nicht beobachtet.

Verlauf der Ca- und SiO₂-Konzentration in der Lösung

Die Hauptbestandteile der Granulate sind CaO und SiO₂.

Die progressive Entwicklung der Lösungsinventare wird von Ca²⁺ und gelöstem SiO₂ dominiert und ist für den Reaktionsweg von entscheidender Bedeutung. Die Konzentrationen entwickeln sich nicht unabhängig, sondern sind eng über den Chemismus der Quelle und die Bildung sekundärer Phasen miteinander verknüpft.

Für SiO₂ von K1 stellt sich bereits in den ersten Stunden der Korrosion ein Sättigungswert ein, der nach 1000 h einen pH bedingten Anstieg erfährt.

Eine andere Entwicklung nehmen die Kurven für K2 und K3. Ein Ansteigen der Konzentration wird im gesamten Untersuchungszeitraum beobachtet. Ein Sättigungsplateau wird nicht erreicht.

Bezüglich der Ca-Entwicklung in der Lösung verhalten sich alle drei Granulate identisch. Nach dem schnellen Anstieg der Konzentration wird Ca durch Phasenneubildung in der Lösung wieder abgebaut. Zum Abscheidungsprozeß kommt es erst nach einer längeren Ruheperiode auf dem Sättigungsniveau. Für alle drei Granulate gilt annähernd der gleiche Ca-Sättigungswert. Der Beginn der Abbaureaktion ist zeitlich zueinander versetzt und wird von der SiO₂-Entwicklung beeinflusst.

Abb.141 zeigt den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen von CaO und SiO₂ als Quotient in Abhängigkeit von der Zeit.

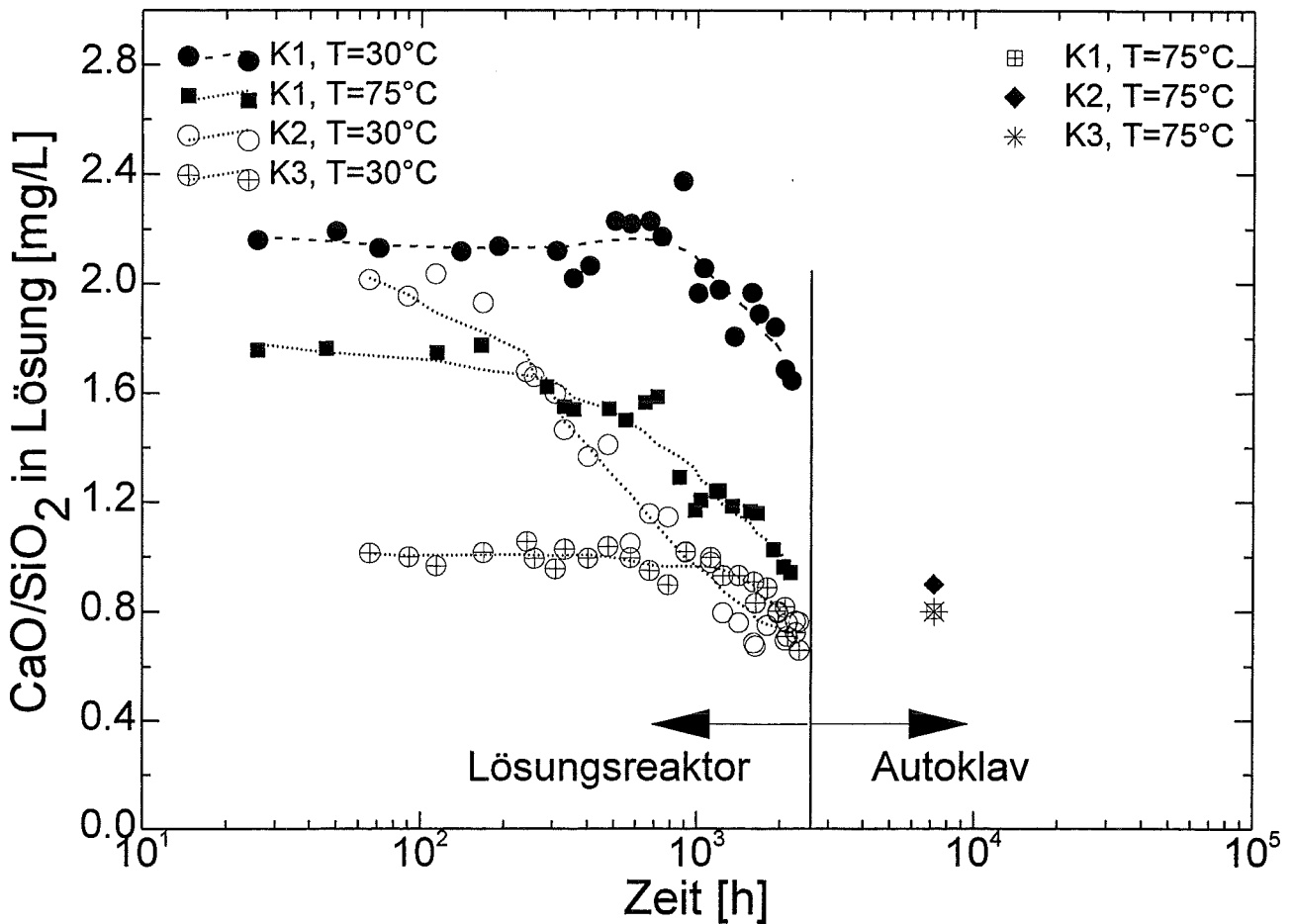


Abb.141: Zeitlicher Verlauf der CaO-, SiO₂-Konzentrationen bei K1, K2 und K3 bei unterschiedlichen Temperaturen.

In Abb.141 sind zum Vergleich die Konzentrationswerte aus Langzeitversuchen nach 300 Tagen und 75°C sowie die Ergebnisse der Autoklavenversuche bei 200°C mit unterschiedlichen S/V-Verhältnissen eingetragen. Es wird deutlich, daß unabhängig vom Chemismus der Granulate das C/S-Verhältnis in der Lösung einem Wert von ~ 0.8 zustrebt. Die Geschwindigkeit mit der der Wert angestrebt wird, ist hingegen unterschiedlich. Abb.142 zeigt Löslichkeitskurven von C-S-H-Phasen verschiedener Zusammensetzung und Literaturquellen im System CaO-SiO₂-H₂O. Werden die gemessenen Konzentrationen für CaO und SiO₂ ins Löslichkeitsdiagramm (Abb.142) übertragen, wird beobachtet, daß sich unabhängig vom Chemismus der Granulate das System Granulat/Wasser in Richtung einer C-S-H-Abscheidung mit C/S=1 (JENNINGS, 1986) zubewegt (Abb.143).

Abb. 142: Löslichkeitsdiagramm der C-S-H-Phasen im H_2O -reichen Feld des Systems $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Kurve A zeigt die Löslichkeit von CSH-Phasen für drei verschiedene C:S-Verhältnisse beim Einsatz von löslichen Salzen und durch Hydratation von Ca_3SiO_5 (C_3S) im Zement (Kurve B) oder durch Fällung aus einer $\text{Ca(OH)}_2/\text{H}_4\text{SiO}_4$ -Lösung nach verschiedenen Autoren. 1=TAYLOR (1986), 2=JENNINGS (1983), 3=JENNINGS (1986), 4=TAYLOR (1968) (aus GARTNER und JENNINGS, 1987).

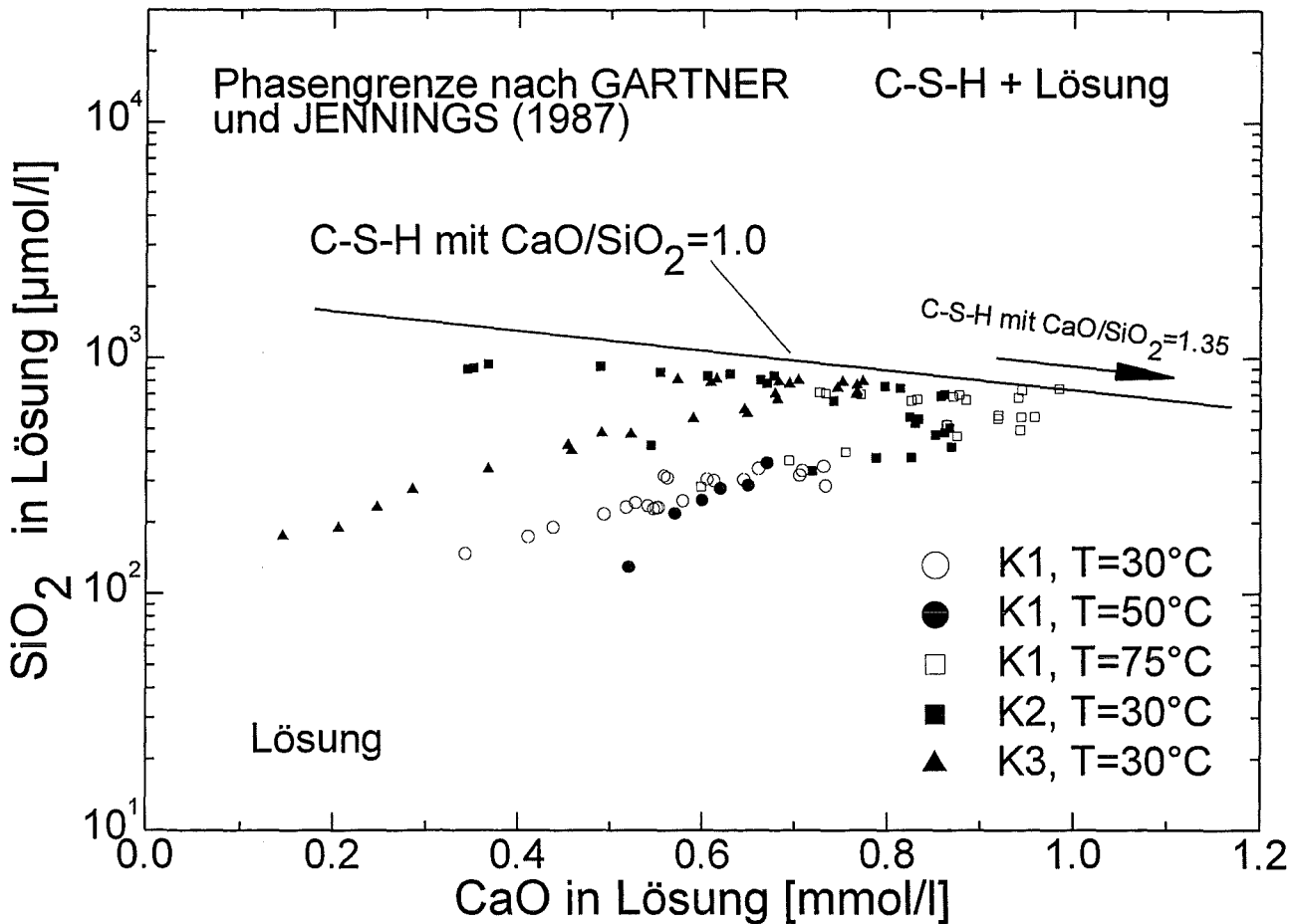
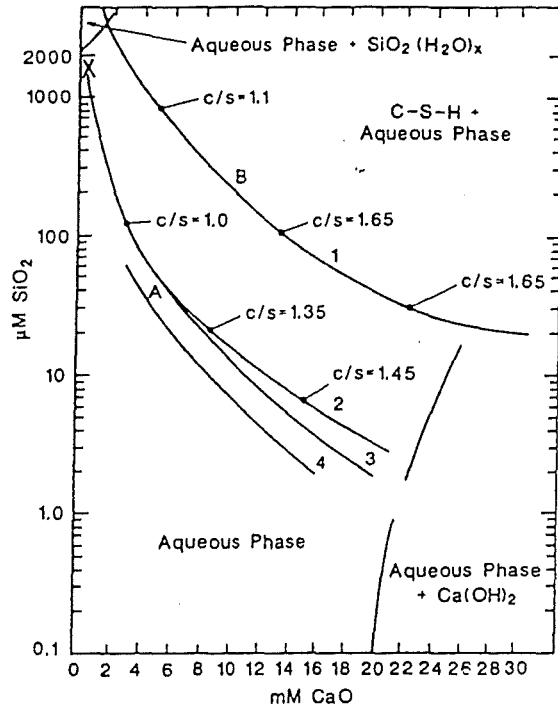


Abb. 143: CaO und SiO_2 -Konzentrationen im Verlauf der Korrosion der Granulate K1, K2, K3 und Literaturwerte nach JENNINGS (1986) für die C-S-H-Abscheidung mit $\text{C/S} = 1.0$.

Beobachtungen im REM und EDX-Analysen der Fällungsprodukte bestätigen die Bildung von C-S-H-Phasen mit einem C/S-Verhältnis von 0.9-1.1.

Dieser Befund stellt einen Zusammenhang zu Batchversuchen im Autoklaven bei 200°C in H_2O bidest. (siehe Kapitel D.4) her, in denen Tobermorit röntgenographisch identifiziert werden kann und die stabile Hauptphase bildet. Bei niederen Temperaturen handelt es sich vermutlich um CSH-Vorläuferphasen mit tobermoritischer Zusammensetzung. Sie bilden den Hauptanteil der sekundären Phasenneubildungen. ATKINS, GLASSER und MORINI (1991) können Tobermorit bereits als stabile Festphase bei 100°C beobachten. Für die Synthese gehen sie allerdings von Calciumsilikatgelen mit einem C/S-Verhältnis von 0.9 aus. Bei niederen Temperaturen ($25\text{-}50^\circ\text{C}$) können sie hingegen nur C-S-H-Phasen, die sich bei $50\text{-}80^\circ\text{C}$ in C-S-H-1 (C-S-H-Phase mit $\text{C/S} < 1.5$) umwandeln, nachweisen (Abb.144). Ein qualitatives Stabilitätsfeld steht noch aus.

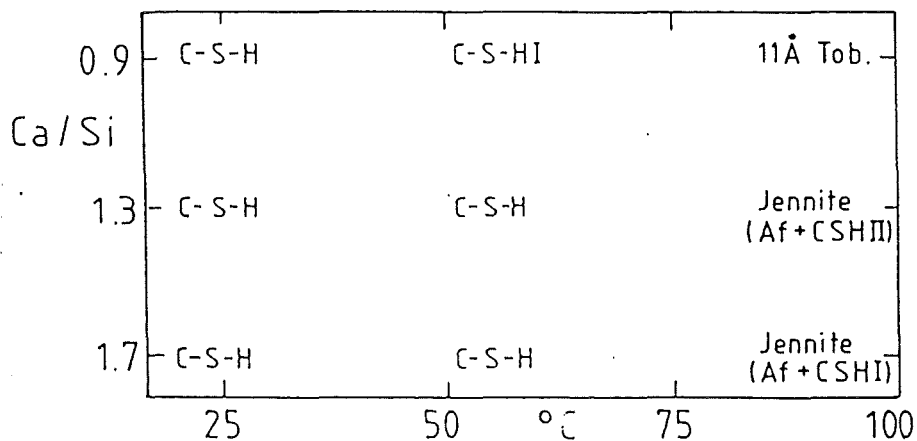


Abb.144: Schematisch dargestellte Phasenfelder in Abhängigkeit von dem C:S-Verhältnis der Lösung und der Temperatur nach ATKINS, GLASSER und MORINI (1991).

Auch nach LEA (1970) geht der Stabilitätsbereich von 11Å-Tobermorit nur bis ca. 175°C beim C/S-Ratio von 1 im Calciumsilikatgel. Bei $0\text{-}100^\circ\text{C}$ ist C-S-H-1 die stabile Vorläuferphase. Oberhalb 180°C wandelt sich Tobermorit in monoklinen Xonotlit ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$) um, der über 350°C hinaus noch stabil ist. SiO_2 kann neben CSH-1 ($0\text{-}100^\circ\text{C}$) allerdings nur beim C/S-Ratio von 2:3 und $0\text{-}100^\circ\text{C}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neben CSH-1 nur bei C/S von 3 und $0\text{-}100^\circ\text{C}$ beobachtet werden (Abb.145).

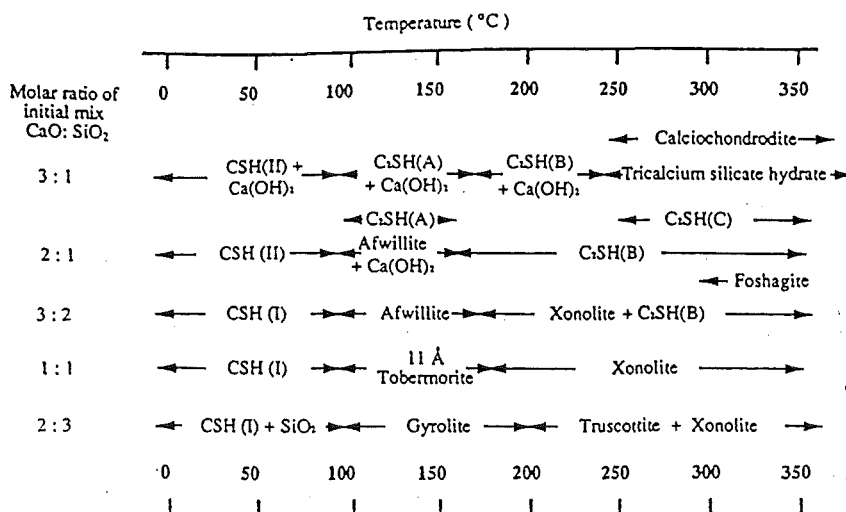


Abb.145: Stabilitätsfelder verschiedener CSH-Phasen in Abhängigkeit des C:S-Verhältnisses in Calciumsilikatgelen nach LEA (1970).

CSH-Vorläuferphasen aus Korrosionsversuchen bei 30°C , 50°C und 75°C sind Fe-reicher (bis 5 Gew-%), enthalten Ti (0.5 Gew-%) und einige Schwermetalle (Cr, Cu, Zn) im ppm-Bereich.

Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit KOMARNENI (1988). KOMARNENI zeigte, daß ein Einbau von Schwermetallen (Pb, Cd, Zn, Cu, Co und Ni) in die Tobermoritstruktur nur in geringen Mengen möglich ist und stark vom Al-Gehalt der Struktur abhängt. Bei einem Überangebot an Schwermetallen in der Lösung entsteht amorphes C-S-H-1-Gel anstelle von Tobermorit.

Ca und SiO_2 werden nicht vollständig zu C-S-H-Gelen umgesetzt. Ein geringer Teil führt zusammen mit Al zu einer Übersättigung an Calciumalumosilikaten, die als Zeolithe (hier Chabasit, $\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) kristallisieren. Damit sind C-S-H-Gele nicht das einzige Endglied der Korrosion bei niederen Temperaturen.

In Korrosionsversuchen bis 300 Tagen bei 75°C wurde die Bildung von Quarz neben C-S-H-Phasen beobachtet.

Nach ILER (1986) und thermodynamischen Berechnungen mit EQ3/6 ist jedoch Quarz bei vorherrschenden Lösungsbedingungen weit untersättigt. Die Bildung von Quarz erfordert weit höhere SiO_2 -Aktivität. Daher wird angenommen, daß entweder lokale Konzentrationsgradienten zu einer Übersättigung an SiO_2 und zur Bildung von Quarz führen, oder daß der in der Lösung gemessene pH nicht dem tatsächlich an der Granulatoberfläche einwirkenden entspricht.

Verlauf der Na- und K-Konzentration in der Lösung

Ein Gleichgewichtszustand der Na-, K-Freisetzung ist erst nach 100 h erreicht. Über eine lange Korrosionsperiode hinweg zeigen Na und K analoges, lineares Freisetzungsverhalten und erreichen absolut die höchsten Konzentrationen unter den gemessenen Elementen. Während die Konzentrationsverläufe aller Spezies durch Erreichen von Sättigungsplateaus gekennzeichnet ist, ist die Freisetzung von Na und K bis 1000 h von ablaufenden Präzipitationsreaktionen unabhängig. Dies ändert sich oberhalb 1000 h. Die Freisetzung bleibt über diese Zeit hinaus linear jedoch mit geringerer Steigung.

Im Korrosionszeitraum 100 - 1000 h kann somit Na als Leitelement und seine Freisetzung als Maß für die Korrosionsrate der unterschiedlichen Granulate herangezogen werden.

Wird die Freisetzungsrage streng konservativ bis zum vollständigen Umsatz der Granulate zu stabilen Endprodukten angenommen, so subsumiert der Fortlauf der Na-Konzentration oberhalb 1000 h die Differenz zwischen der Na-Quelle, dem Auflösen der Granulate, und einer Fällung von Folgeprodukten mit Na-Einbau bzw. Na-Sorption.

Aus der Linearität der Freisetzung, die für alle drei Granulate gilt, kann ein einheitlicher Mechanismus der Korrosion angenommen werden.

Die Änderung der Na/K-Freisetzungsrage oberhalb 1000 h ist mit dem Ca- und SiO_2 -Konzentrationsverlauf in der Lösung korreliert. Mit einsetzender Abscheidung von C-S-H-Gelen wird ein Teil des Na und K der Lösung entzogen. EDX-Analysen

zeigen trotz hinreichender Probenwäsche alkalireiche Gele. Experimente bei erhöhter Kinetik im Autoklaven zeigen, daß Na und K zu geringen Teilen in die Struktur kristalliner CSH-Phasen (Tobermorit) bei 200°C eingebaut werden können. Die Fixierung in CSH-Phasen erfolgt nur für einen Bruchteil der freigesetzten Na und K-Ionen. Bezüglich beider Elemente muß es bei fortgeführter Korrosion zu einer Sättigung in der Lösung und einer Limitierung durch ein feste Phase kommen. Diese Phasen sind Na-Zeolithe, wie Analcim und Natrolith. Im Experiment können sie aufgrund geringer Auflösungskinetik nur unter hohen Temperatur-Druck-Bedingungen beobachtet werden. Über ihre Stabilität bei niederen Temperaturen ist wenig bekannt. Abb.146 zeigt die Stabilitätsbeziehungen zwischen einigen Mineralen im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C nach DREVER (1988). DREVER nimmt an, daß bei höherer Na^+ - und Kieselsäureaktivität Zeolithe, wie Natrolith und Analcim thermodynamisch stabiler sind als der errechnete Albit, kann dies aber aufgrund unvollständiger Datenbasis nicht belegen.

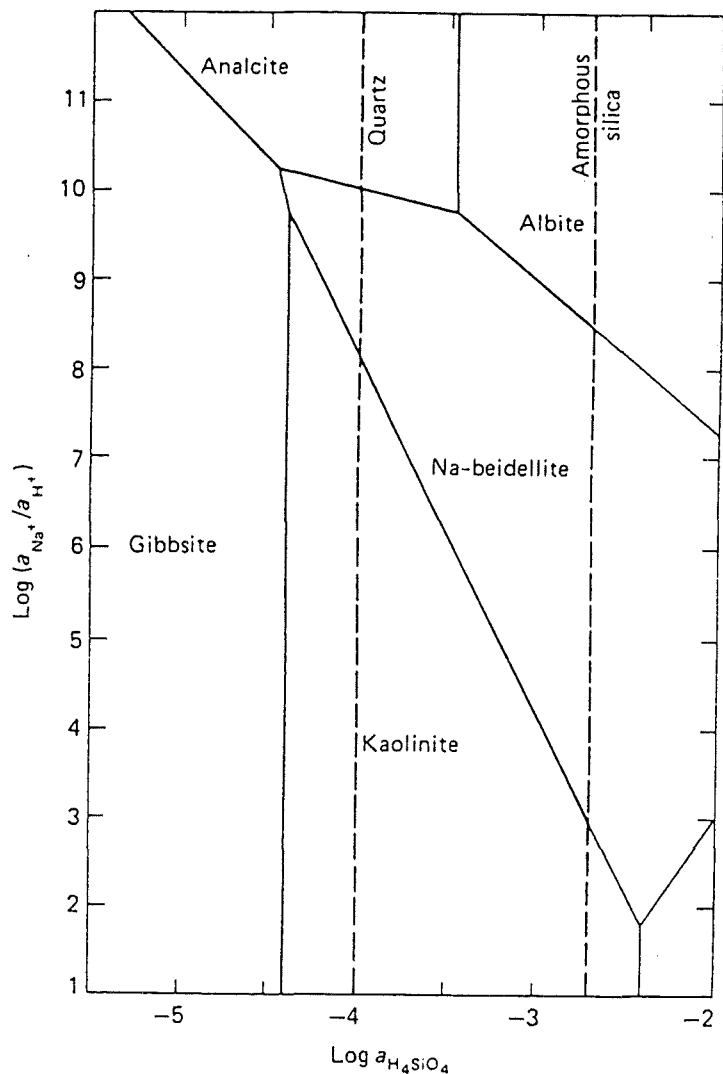


Abb.146: zeigt die Stabilitätsbeziehungen zwischen einigen Mineralen im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C (nach DREVER, 1988).

Im Lösungsreaktor werden die zur Bildung von Natrolith und Analcim erforderlichen Aktivitäten nicht erreicht.

Verlauf der Schwermetallkonzentration in der Lösung

Während der gesamten Korrosionsdauer sind die meßbaren Schwermetallgehalte für alle drei Granulate im ppb-Bereich. Zu Schwankungen mit geringen Konzentrationsanstiegen kommt es nur kurzzeitig.

Die geringen Konzentrationen lassen sich zurückführen auf den hohen pH-Wert in der Lösung. Bei dem sich eingestellten pH von 10-11 fallen Cr, Fe, Cu und Zn als Hydroxide aus. Im weiteren Verlauf der Korrosion können sie bei der Bildung von Tonmineralen strukturell fixiert, in C-S-H-Gelen eingebaut und/oder sorbiert werden.

Setzt man die ermittelten Schwermetallkonzentrationen mit Grenzwerten nach DEV-S4 für die Wiederverwertung von Reststoffen nach LAGA Z.1.1 und Z.0 in Relation, so kann eine deutliche Unterschreitung dieser in der Lösung beobachtet werden.

Tab.32 zeigt die Konzentrationen für Cr, Fe, Cu und Zn nach 24 h im Lösungsreaktor und die Grenzwerte gemäß LAGA Z.1.1 und Z.0.

	K1	K2	K3	Z.1.1	Z.0
Cr	2	2	4	30	15
Fe	3	28	530	--	--
Cu	10	9	20	50	50
Zn	40	53	40	100	100

Tab.32: Vergleich von Cr-, Fe-, Cu- und Zn-Konzentrationen nach 24 h im Lösungsreaktor mit Grenzwerten für DEV-S4 nach Z.1.1 und Z.0. Alle Werte in µg/L.

Die Korrosion im Lösungsreaktor erfolgt mit einem Wasser/Feststoff-Wert von 8:1 während nach DIN 38 414-S4 10:1 vorgegeben sind. Darüber hinaus wurde die Lösung im Reaktor gerührt, nach DIN ist ein Schütteln über Kopf erforderlich. Ein Vergleich mit dem Lösungsreaktor ist dennoch zulässig, da die gemessenen Konzentrationen weniger eine Funktion der Versuchsparameter sind, als vielmehr durch den pH der Lösung gesteuert werden.

Aussagen über eine Freisetzung von Schwermetallen und darüber hinaus die Wiederverwertbarkeit von Reststoffen können mit DEV-S4 nicht getroffen werden. Die Elutionswerte nach 24 h haben bezüglich der Mobilität von Schwermetallen aus der Granulatmatrix keine Aussagekraft, sondern geben nur Auskunft über die Wechselwirkung anhaftender Verunreinigungen oder Inhomogenitäten der Oberfläche mit dem Korrosionsmittel. Ein sich einstellender hoher pH-Wert wirkt sich günstig auf die Entfaltung niedriger Schwermetallkonzentrationen aus.

Einen Spezialfall unter den Schwermetallen stellt die Freisetzung des Cr in Lösung dar. Cr wird während der ganzen Korrosionsdauer der drei unterschiedlichen Granulate nach einem streng linearen Zeitgesetz freigesetzt. Hieraus geht hervor, daß bezüglich Cr eine homogene Gleichverteilung in der Granulatmatrix vorliegt und bestätigt, daß der Auflösungsprozeß der Granulatmatrix einem linearen Zeitgesetz unterworfen ist.

Die relative Abfolge der hydrolytischen Beständigkeit der Granulate im Lösungsreaktor (K1>K3>K2) spiegelt sich im normierten Massenverlust für Cr wider.

Cr verhält sich analog zum Leitelement Na, weist aber eine wesentlich geringere Freisetzungsrates auf. Abb.147 zeigt den normierten Massenverlust für Cr.

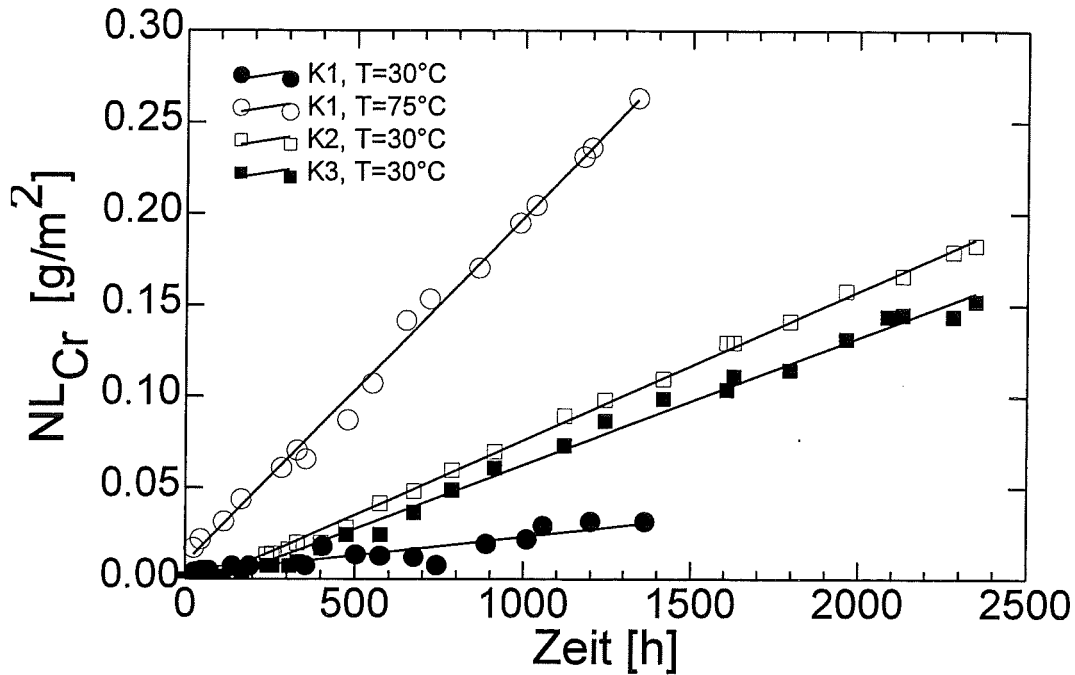


Abb. 147: Normierter Massenverlust für Cr im Lösungsreaktor für Granulat K1, K2 und K3.

Die für Cr geringeren Korrosionsraten sind auf das $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ -Verhältnis der Granulatmatrix zurückzuführen. In der Lösung wird ausschließlich der Anteil an Cr^{6+} gemessen. Cr^{3+} wird ebenfalls freigesetzt, aber als Hydroxid gefällt oder in C-S-H-Gelen sorbiert. Die Berechnung von NL_{Cr} berücksichtigt den Gesamtchromanteil und führt zu einer vermeintlich geringeren Freisetzungsrates.

Unter Vernachlässigung des spinellfixierten Cr kann über den Gesamtchromgehalt der Granulatmatrix und NL_{Na} auf das $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ -Verhältnis im Granulat zurückgerechnet werden. Das $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ -Verhältnis ist eine Funktion der Sauerstoffugazität in der schmelzflüssigen Phase im Hochtemperaturprozeß. Nach SCHREIBER (1986) geht aus dem berechneten $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ -Verhältnis eine $f(\text{O}_2)$ von ca. $10^{-1.5}$ - 10^{-2} für alle drei Granulate hervor (Abb.48, Kapitel C.).

5.4.3 Korrosionsrate

Abb.148a-e zeigen den elementbezogenen normierten Massenverlust NL_{Na} als Funktion der Zeit und für K1 auch der Temperatur.

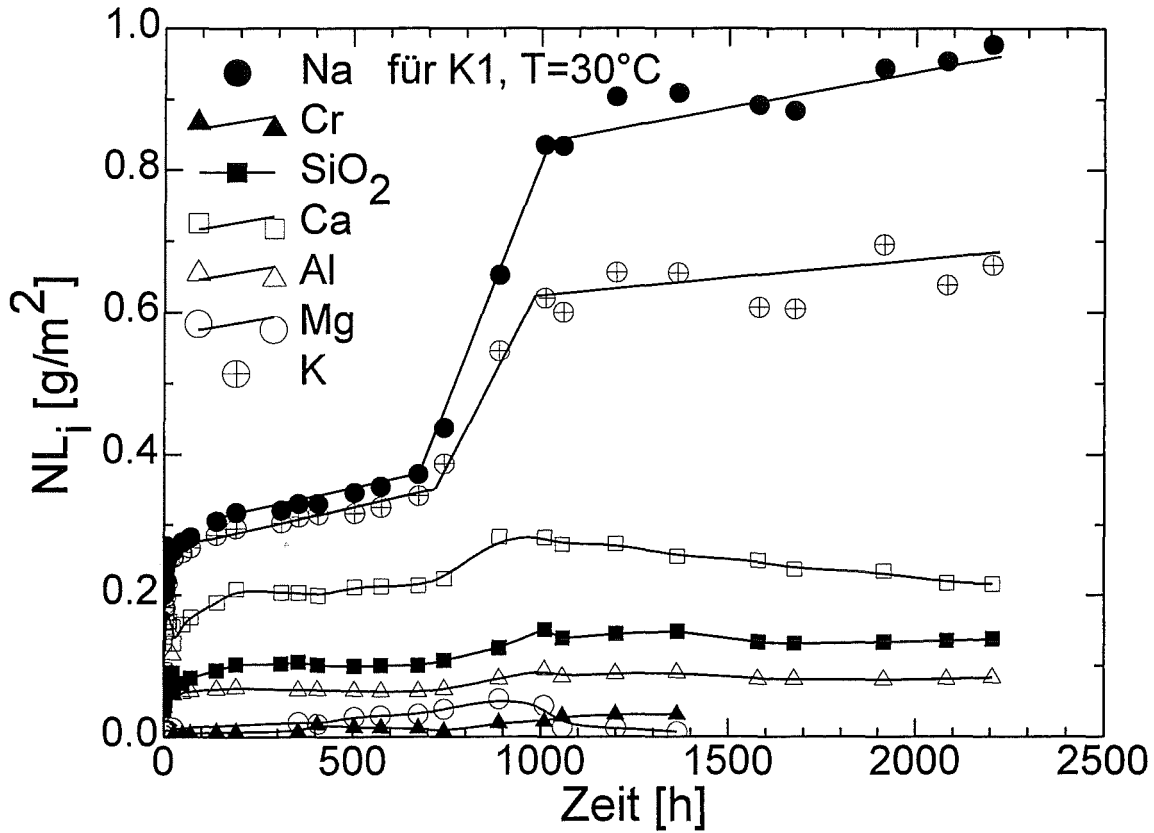


Abb. 148a: Normierter Massenverlust für K1 bei 30°C in Abhängigkeit von der Zeit.

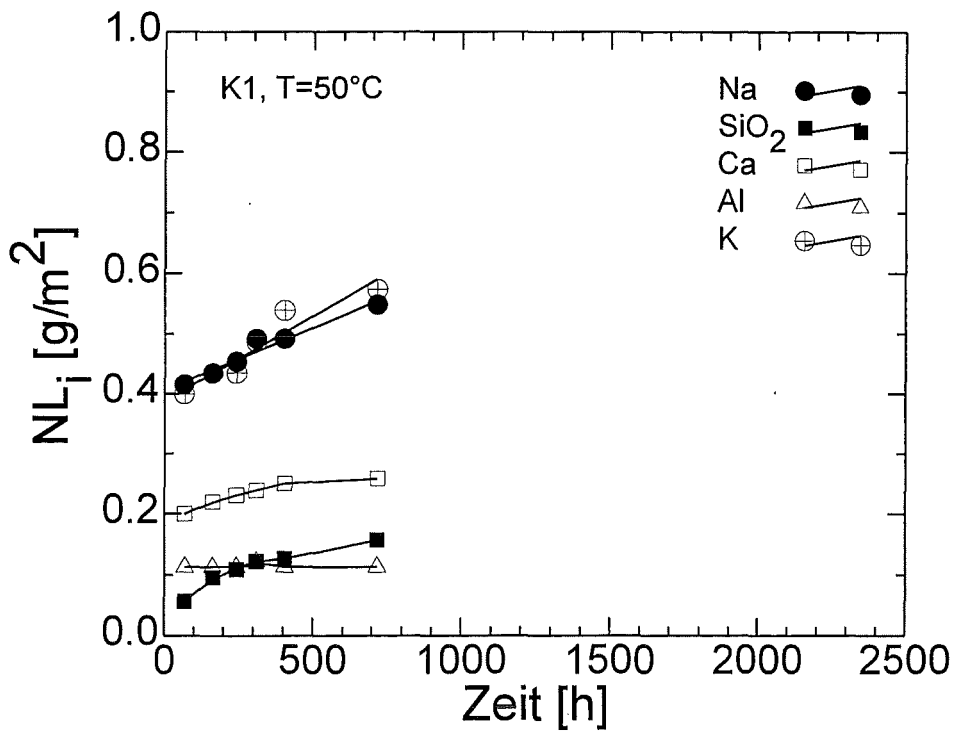


Abb. 148b: Normierter Massenverlust für K1 bei 50°C in Abhängigkeit von der Zeit.

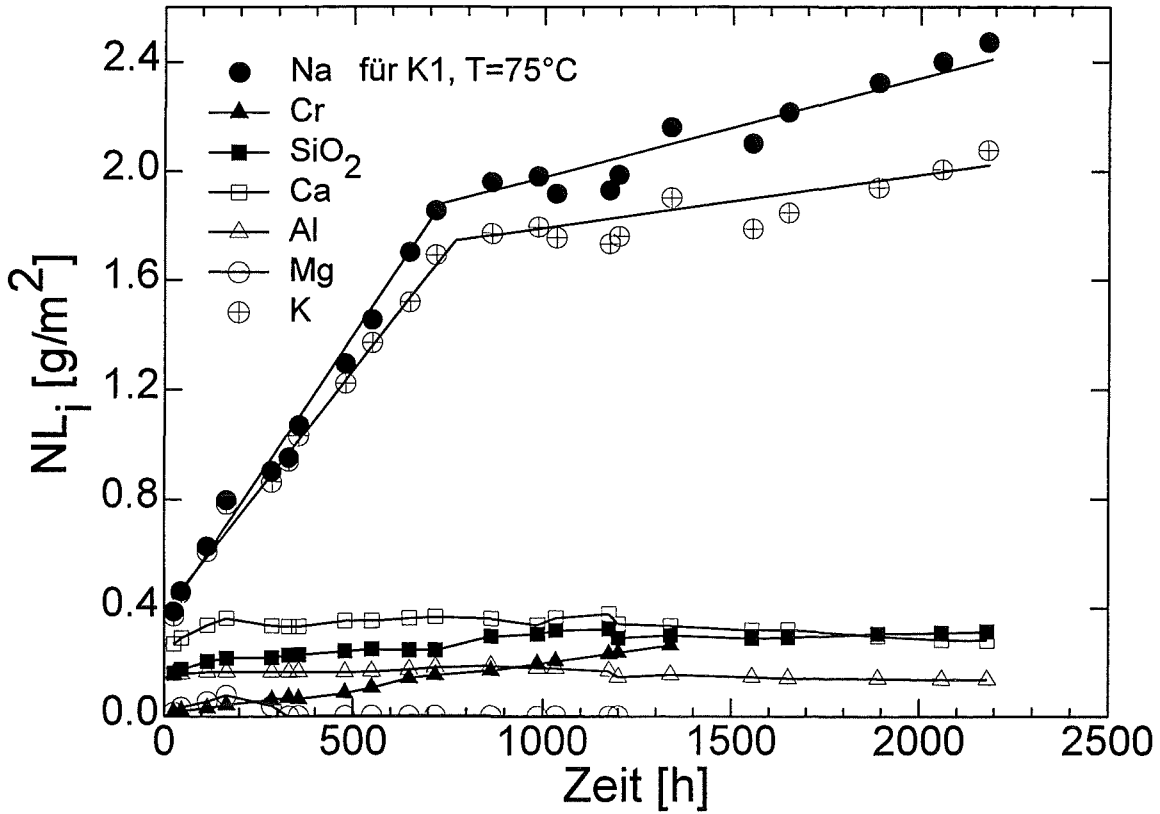


Abb. 148c: Normierter Massenverlust für K1 bei 75°C in Abhängigkeit von der Zeit.

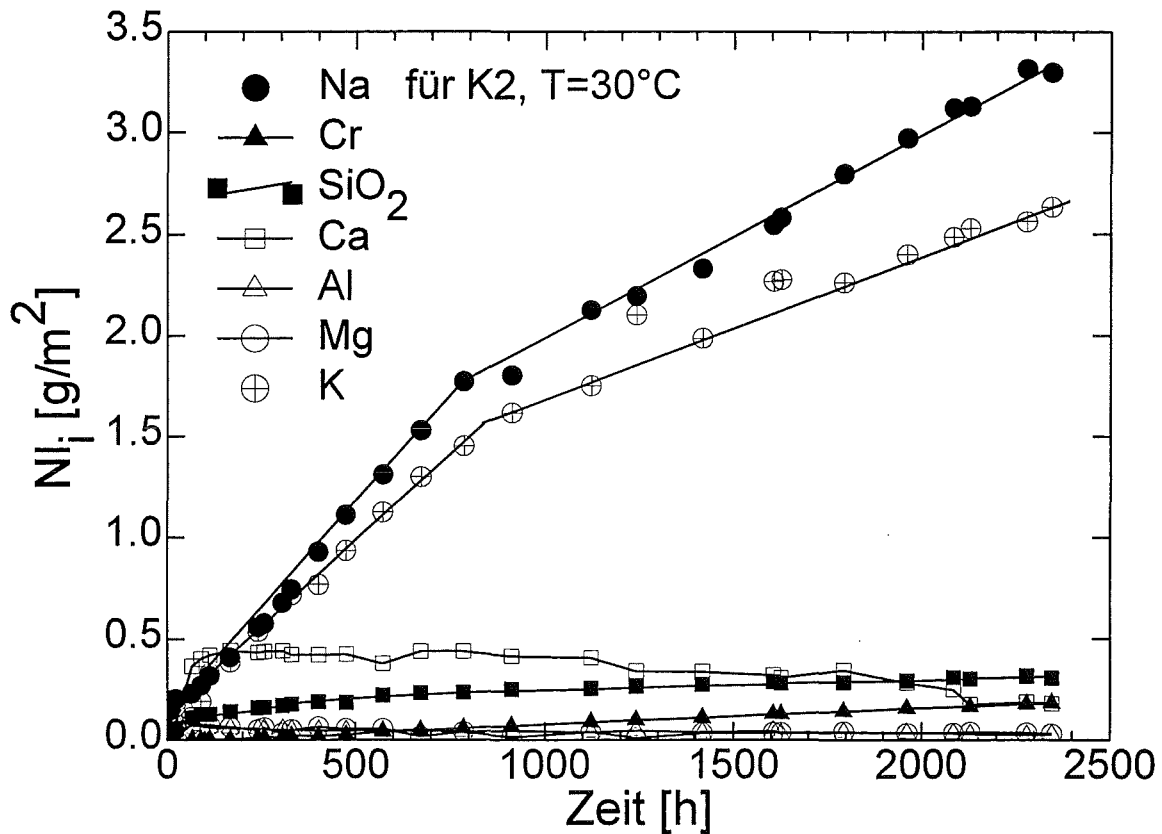


Abb. 148d: Normierter Massenverlust für K2 bei 30°C in Abhängigkeit von der Zeit.

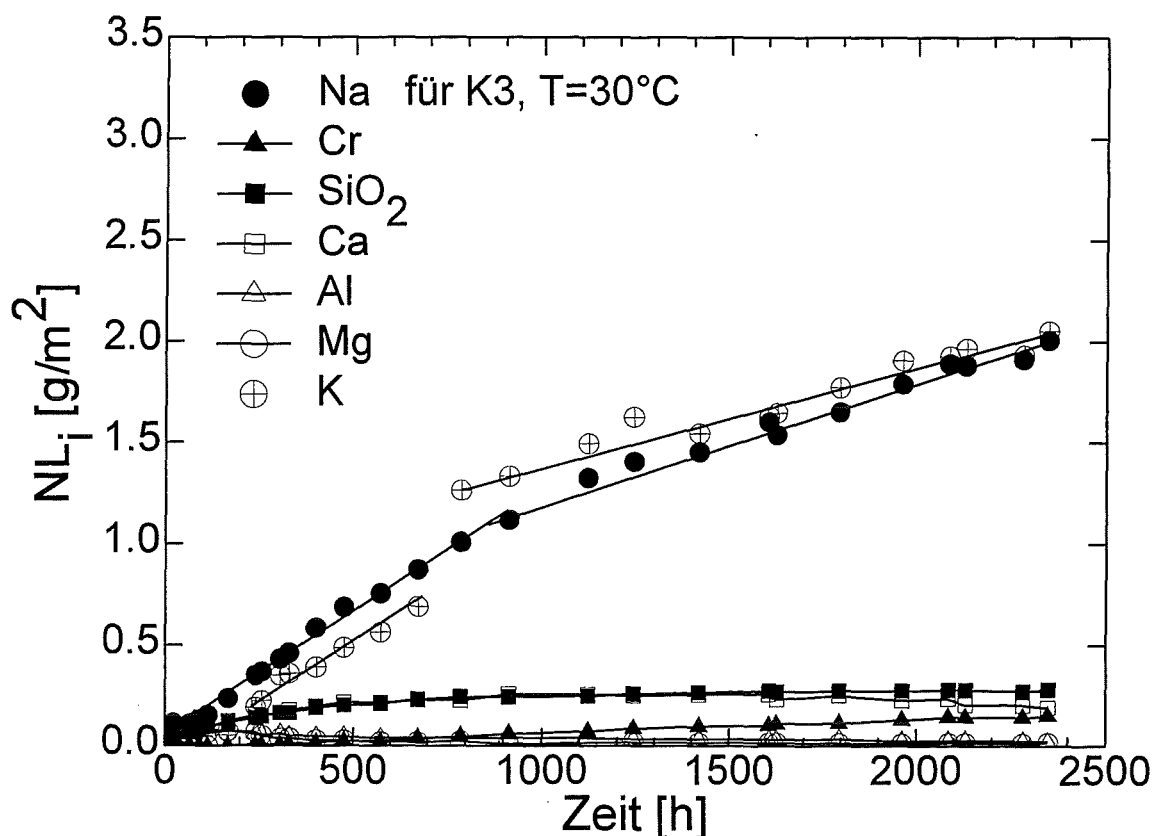


Abb.148e: Normierter Massenverlust für K3 bei 30°C in Abhängigkeit von der Zeit.

Aus der Na-Freisetzung in Abb.148a-e werden Korrosionsraten für die Auflösung der Granulatmatrix berechnet. Der Korrosionsfortschritt bis 1000 h ist mit einem linearen Zeitgesetz beschreibbar. Im linearen Bereich ergeben sich Korrelationskoeffizienten von 0.98 bzw. 0.99 für Na. Tab.33 zeigt die Korrosionsraten r der drei Granulate.

T [°C]	r_{K1} [g/m ² h]	r_{K2} [g/m ² h]	r_{K3} [g/m ² h]
30	$1.15 \cdot 10^{-4}$	$2.18 \cdot 10^{-3}$	$1.14 \cdot 10^{-3}$
50	$2.05 \cdot 10^{-4}$	---	---
75	$2.02 \cdot 10^{-3}$	---	---

Tab.33: Korrosionsraten für K1, K2 und K3.

Für K2 und K3 werden bei 30°C höhere Korrosionsraten als für K1 errechnet, d.h. die hydrolytische Beständigkeit der Granulate entspricht der Reihenfolge $K1 > K3 > K2$. Dies widerspricht den Ergebnissen der Soxhletexperimente ($K2 > K3 > K1$).

Damit zeigt sich, daß die hydrolytische Beständigkeit nicht alleine eine Funktion des Chemismus der Granulate ist, sondern immer im Zusammenhang mit dem Korrosionsszenario betrachtet werden muß. Der Vergleich von Soxhletexperimenten und Lösungsreaktor zeigt den entscheidenden Einfluß des pH auf die Korrosionsrate. Dieser wirkt sich auf die hydrolytische Beständigkeit stärker aus, als der Chemismus.

Aktivierungsenergie der Korrosion am Beispiel K1

Abb.149 zeigt in der Arrhenius-Darstellung die Korrosionsrate als Funktion der Temperatur.

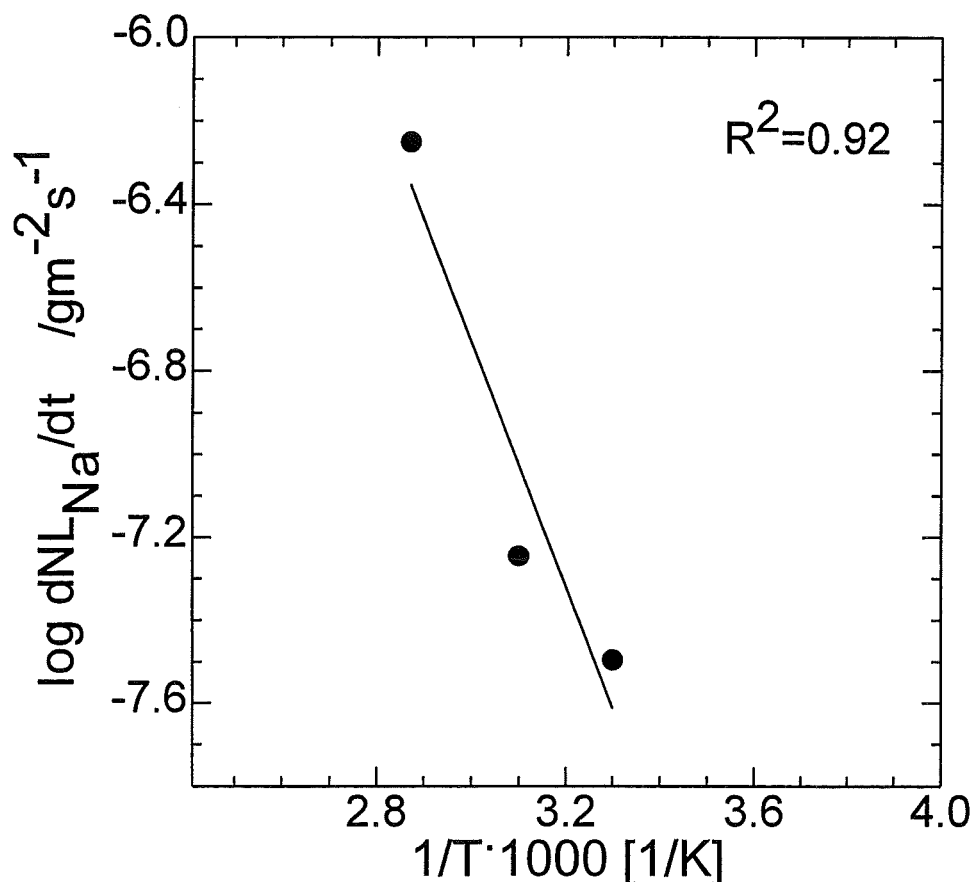


Abb.149: Temperaturabhängige Korrosionsrate für Granulat K1.

Die Korrosion des Granulats K1 ist deutlich temperaturabhängig. Die Korrosionsrate nimmt von 30°C auf 75°C um den Faktor 18 zu. Mit Hilfe der Gleichung (c.) aus Kapitel 5.4.1.4 wird aus der Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergie der Korrosion für Granulat K1 in Wasser ein Wert von ≈ 56 kJ/mol ermittelt.

Die Größe der Aktivierungsenergie ist neben der linearen Zeitabhängigkeit der Na-Freisetzung ein weiterer Hinweis dafür, daß die Korrosionsrate von der Auflösung der Granulatmatrix bestimmt wird. Nach CONRADT et al. (1985) weisen Aktivierungsenergien ≥ 65 kJ/mol (für technische Gläser mit $\text{SiO}_2 \geq 50$ Gew-%) auf die Auflösung der Glasmatrix hin. Aktivierungsenergien, die auf Ionendiffusion bei der Glaskorrosion zurückzuführen sind, liegen deutlich darunter (~ 25 kJ/mol).

Im Anfangsstadium wird die Kinetik der Auflösung zusätzlich von einer Spannungskorrosion überlagert, die nach HÄHNERT und KRUSCHKE (1982) durch Erniedrigung der Aktivierungsenergie zu erhöhten Freisetzungsraten führt.

Im Experiment ergibt sich durch die geringere Aktivierungsenergie als Folge des niedrigeren SiO_2 -Gehalts ein höherer Temperatureinfluß als bei technischen Gläsern. Zur Bestimmung der Korrosion von K1 bei niedrigeren Temperaturen z.B. 10°C kann die Rate extrapoliert werden. Hierfür errechnet sich ein Wert von $2.86 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^2\text{h}$.

5.4.4 Korrosion von Granulat K1 in CO_2 -gesättigter Lösung bei 30°C

Die Korrosion von Granulat K1 in CO_2 -gesättigter wässriger Lösung verläuft in leicht saurem Milieu. Bei 30°C stellt sich über das Karbonatgleichgewicht ein pH von 5.6 ein, der während der ganzen Korrosionsdauer konstant bleibt.

Für alle gemessenen Elemente wird eine sprunghafte Freisetzung beobachtet, die sich bis 500 h mit verminderter Kinetik fortsetzt. Ein Gleichgewichtszustand in der Freisetzung wird erst nach dieser Zeit erreicht. Im Fortlauf der Korrosion werden nur sehr geringe Änderungen in der Elementkonzentration beobachtet. Abb.150 zeigt den elementbezogenen normierten Massenverlust NL_i als Funktion der Zeit.

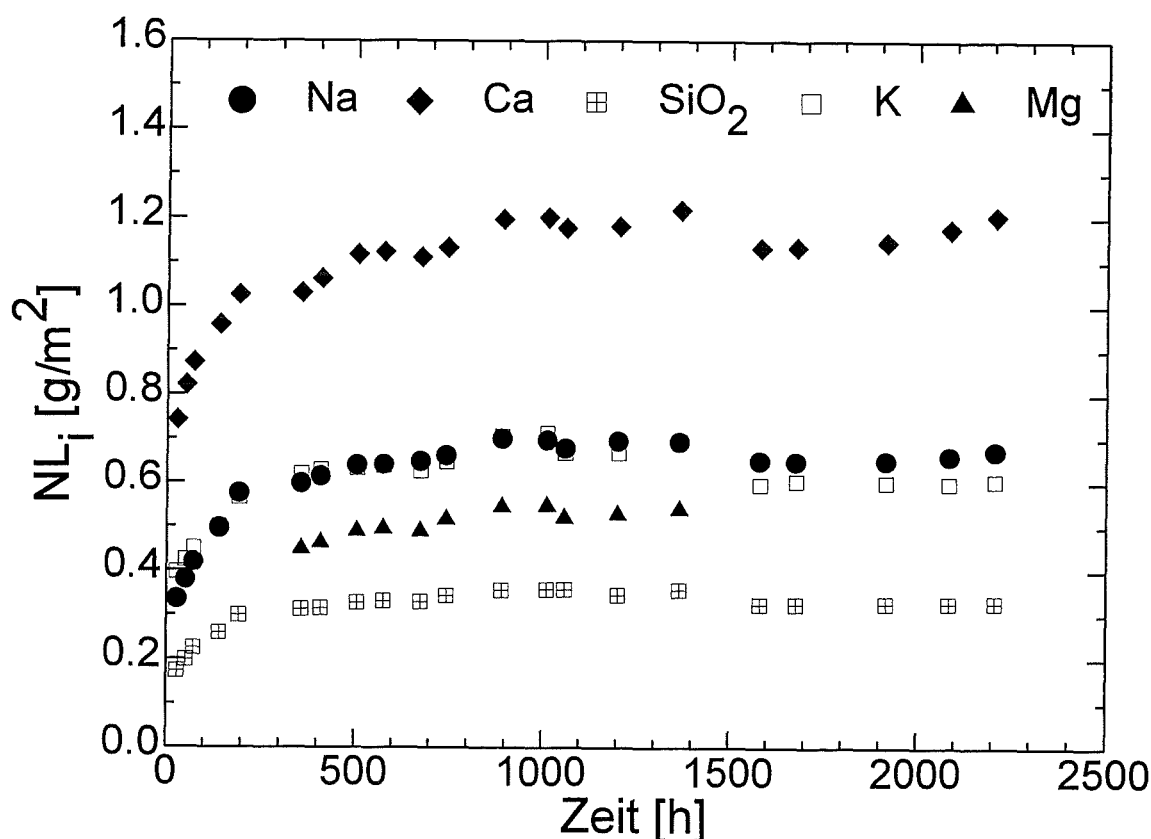


Abb. 150: Elementspezifischer normierter Massenverlust im CO_2 -Experiment bei 30°C .

Das Verhalten der Lösungsinventare impliziert ein Erreichen von Sättigungskonzentrationen für alle gemessenen Elemente. Wie REM und EDX-Untersuchungen ergeben, werden aber keine Phasenneubildungen an der Oberfläche der Granulatkörner beobachtet, die auf eine strukturelle Fixierung von Na, K und Mg in einer sekundären Phase schließen lassen. Statt dessen wird vereinzelt Calcit und in wenigen Fällen das Abscheiden amorpher Kieselsäure und Al-Hydroxidgel beobachtet. Es muß angenommen werden, daß lokale Konzentrationsgradienten zu einer Übersättigung und zur Ausfällung von Calcit, amorpher Kieselsäure und Al-Hydroxidgel in der Lösung führen.

Wie Berechnungen mit Hilfe von WateqX und EQ3/6 bestätigen, können bei vorliegenden Lösungsbedingungen keine Übersättigungen an sekundären Phasen erwartet werden. Unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen wird für

Calcit eine Sättigungskonzentration errechnet, die nur geringfügig höher ist, als die in der Lösung tatsächlich erreichte.

Diese Befunde deuten auf eine sehr geringe Auflösungsrate hin. Aus der Freisetzung von Na wird eine Rate von $2,21 \cdot 10^{-6}$ g/m²h ermittelt. Demnach handelt es sich bei dem sprunghaften Anstieg in der Korrosionsanfangsphase um Auflösung von Verunreinigungen der Granulatoberfläche, nicht aber dem Granulat selbst.

Das Korrosionsexperiment in CO₂-gesättigter Lösung zeigt, daß ein pH von 5.6 zu einer drastischen Verminderung der Auflösungskinetik gegenüber einer Korrosion bei pH 10.6 führt. Inhomogenitäten der Granulatoberfläche sorgen im Anfangsbereich für eine höhere Mobilisierung umweltrelevanter Schwermetalle. Ihre inhomogenitätsbedingte Freisetzung ist jedoch nach kurzer Zeit abgeschlossen.

Vergleich Korrosion in CO₂-gesättigter Lösung - Schweizer Elutionstest

In Tab.34 werden die Cu-, Zn-, Cr- und Fe-Konzentrationen nach 24 h und 48 h im Lösungsreaktor mit Werten im Schweizer Elutionstest für Granulat K1 verglichen. Es werden die Grenzwerte (Mittelwert: Elution nach 24 h und 48 h) für die betreffende Elemente nach der Technischen Verordnung über Abfälle (TVA Schweiz) vom 01.02.1992 in der Tabelle angegeben.

Eluat für K1 nach	Lösungsreaktor		Schweizer Elutionstest			TVA Schweiz*
	24 h	48 h	24 h	48 h	Mittelwert	
Cr	3	3	5	7	6	10
Fe	3199	3705	869	1005	937	2000
Cu	1820	1738	1240	594	917	140
Zn	1216	1336	573	304	439	530

Tab.34: Vergleich von Cu-, Zn-, Cr- und Fe-Konzentrationen nach 24 h und 48 h im Lösungsreaktor und Schweizer Elutionstest für K1.

* Technische Verordnung über Abfälle (TVA Schweiz) vom 01.02.1992; für die Bewertung nach TVA sind die Eluatmittelwerte nach 24 h und 48 h entscheidend. Alle Werte in µg/L.

Die gemessenen Cr-Werte im Lösungsreaktor und Elutionstest sind in erster Näherung gleich. Für Cu werden nach 24 h im Elutionstest 1240 µg/L gemessen mit einer zusätzlichen Freisetzung von 594 µg/L nach 48 h. In der Summe entspricht dies der gemessenen Konzentration im Lösungsreaktor, in dem die Lösung nicht ausgetauscht wurde.

Die Freisetzung von Zn und Fe ist im Lösungsreaktor höher als beim Schweizer Elutionstest. Die Unterschiede hierfür sind hauptsächlich temperaturbedingt.

Für Cu wird der Grenzwert deutlich überschritten. Cr, Fe und Zn liegen im Schweizer Elutionstest darunter.

Im Schweizer Elutionstest können keine Aussagen über den zeitlichen Fortschritt der Korrosion über 48 h getroffen werden. Im Lösungsreaktor hingegen wird die Freisetzung der Spezies über einen längeren Zeitraum verfolgt.

Mit höherem Korrosionsfortschritt zeigt sich für Fe ein kurzzeitiger Anstieg über $4000 \mu\text{g/L}$ mit einer nachfolgend schnellen Abbaureaktion durch Fällung von Fe-Hydroxid.

Die Fällung der Fe-Hydroxide hat Konsequenzen auf den Verlauf der Cu-Konzentration. Ein Teil des gelösten Cu wird bei der Fällung der Fe-Hydroxide kopräzipitiert. Der in Lösung verbleibende Cu-Anteil nimmt einen nahezu konstanten Wert ein, ohne daß eine Sättigung für Cu-Hydroxid bei pH 5.6 erreicht wird. Eine weitere Freisetzung an Cu ist an die Auflösung der Granulatmatrix gebunden.

Im Vergleich zum Langzeitexperiment im Reaktor zeigt sich eine stark eingeschränkte Aussagekraft des Schweizer Elutionstests. Wie das sprunghafte Ansteigen des Lösungsinventars im für den Elutionstest entscheidenden Untersuchungszeitraum bis 48 h zeigt, spielt die Beschaffenheit der Granulatoberfläche die entscheidende Rolle, nicht aber die Auflösung der Granulat Körner. Tatsächlich findet bei pH 5.6, wie die Freisetzung von Na, K, Ca und SiO_2 im CO_2 -Experiment zeigt, im Zeitraum bis 2400 h nur einen sehr geringfügiger Umsatz statt. Der auf Cu bezogene Granulatumsatz würde bei Annahme einer homogenen Cu-Verteilung um Dimensionen höher liegen.

5.4.5 Korrosion von Granulat K1 in Anwesenheit von Komplexbildner EDTA

Die Fähigkeit kationischer Schwermetalle mit anionischen Komponenten der Korrosionslösung Komplexe auszubilden ist eine Funktion des pH und der Gesamtaktivität der beteiligten Spezies. Die Stabilität der Komplexe nimmt einen entscheidenden Einfluß auf die Mobilität von Schwermetallen. Bei organischen Komplexbildnern ist durch die Molekülstruktur die Bildung von hochstabilen Chelatkomplexen möglich.

Die Cu-, Zn-, Fe-, Cr-Konzentrationen im Experiment mit H_2O als Korrosionsmittel bewegen sich im ppb-Bereich. Die geringen Metallinventare in der Lösung sind nicht die Folge einer geringen Auflösungskinetik, sondern des hohen pH-Werts, der sich beim Korrosionsexperiment einstellt. Die Lösungsinventare werden von Gleichgewichtsreaktionen mit einer Festphase kontrolliert.

Der Einsatz von Komplexbildnern in der Korrosionslösung bedeutet beispielsweise für Fe^{3+} , das sich mit dem Bodenkörper $\text{Fe}(\text{OH})_3$ im Gleichgewicht befindet, eine Aktivitätsverminderung in der Lösung. Das Lösungsgleichgewicht muß sich daher immer neu einstellen. Die analytisch bestimmbare Konzentration von $\text{Fe}_{\text{gesamt}}$ wird somit erhöht. Die Aktivität der freien Fe^{3+} -Ionen bleibt unter Vernachlässigung von Ionenstärke-Effekten aber konstant.

Die Korrosion in Anwesenheit von Komplexbildnern hat für das System Granulat-Lösung ein ständig neues Einstellen des Lösungsgleichgewichts zur Folge. Durch Verminderung der Aktivitäten der ionaren Spezies wächst der Konzentrationsgradient zwischen Fest- und Flüssigphase stetig an. Ein zunehmender Gradient kann auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Lösungsprozesses einen starken Einfluß ausüben (BERNER, HOLDREN 1979). Dabei kann eine Komplexbildungsreaktion zwischen Kation und Ligand direkt an der Oberfläche der korrodierenden Phase ablaufen (HERING, FURRER 1988).

Der Einsatz von Komplexbildnern bei der Korrosion kann daher sowohl in die Lösungsgleichgewichte eingreifen, als auch die Kationen direkt aus dem Granulat

mobilisieren (STUMM et al. 1985). Eine höhere Auflösungskinetik als unter gleichen Bedingungen in H_2O kann die Folge sein.

Wird eine Gleichverteilung und Homogenität aller Elemente im Granulat vorausgesetzt, so muß die Auflösungskinetik der Glasmatrix in H_2O der Freisetzungsrates der Schadstoffe entsprechen. Dies wurde in einem Experiment mit Komplexbildner EDTA (Na-freies Titriplex II) überprüft. Trotz einer beschleunigten Lösungsreaktion des Granulats sollte gelten, daß alle komplexierten ionischen Spezies mit gleicher Kinetik in Lösung gehen. Die analytisch nachweisbaren Spezieskonzentrationen in Lösung sind eine Funktion der Stabilität des Komplexes und letztendlich von der Komplexbildungskonstanten abhängig. Tab.35 vergleicht Komplexbildungskonstanten einiger EDTA-Komplexe.

Kation	log K	Kation	log K
Fe^{3+}	25.1	Al^{3+}	16.1
Cu^{2+}	18.8	Ca^{2+}	10.7
Zn^{2+}	16.5	Mg^{2+}	8.7

Tab.35: Bildungskonstanten einiger EDTA-Komplexe.

Die Menge an EDTA in der Korrosionslösung liegt im Überschuß vor und würde für die Komplexbildung von ca. 30 mmol an zwei- und dreiwertigen Ionen ausreichen. Die tatsächlich gemessenen Konzentrationen liegen weit darunter (ca. 10 mmol). Da keine Konkurrenzreaktionen auftreten, spielen die Komplexbildungskonstanten nur eine untergeordnete Rolle. Na^+ , K^+ und SiO_2 bilden mit EDTA keine Chelatkomplexe.

Die erwartete Erhöhung der Korrosionskinetik in Anwesenheit von Komplexbildnern trifft nur für den Initialbereich der Granulatkorrosion zu. In den ersten Korrosionsstunden führt die Wechselwirkung der EDTA-Anionen mit der Granulatoberfläche zu einer Erhöhung der Korrosionsrate. Nach 120 h (erster Meßpunkt) werden für alle Spezies in Lösung höhere Konzentrationen gemessen, als bei der Korrosion in Wasser. Dabei beträgt der Faktor ~ 2 .

Der Verlauf der Konzentration erfolgt mit verminderter Steigung und gehorcht einem einfachen linearen Zeitgesetz. Mit einem linearen Fit über den gesamten Korrosionszeitraum werden Korrelationskoeffizienten von 0.98 erlangt.

In Abb.151 wird der elementbezogene normierte Massenverlust NL_i gegenüber der Zeit dargestellt.

Im gesamten Beobachtungszeitraum verläuft der Konzentrationsanstieg für Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Fe_{ges} mit gleicher Steigung, obwohl Na^+ und K^+ nicht an einer Komplexbildung beteiligt sind, Ca und Fe hingegen sehr stabile Chelatkomplexe bilden. Unter Vernachlässigung des sprunghaften Anstiegs im Initialbereich der Korrosion kann aus der Steigung von Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Fe_{ges} (in diesem Fall können sie als Leitelemente angesehen werden) die gleiche Korrosionsrate für die Auflösung des glasigen Granulats im wäßrigen Medium bei Anwesenheit von EDTA errechnet werden ($r = 2.74 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2\text{h}$). Die Korrosion mit EDTA demonstriert die kongruente Auflösung des glasigen Granulats.

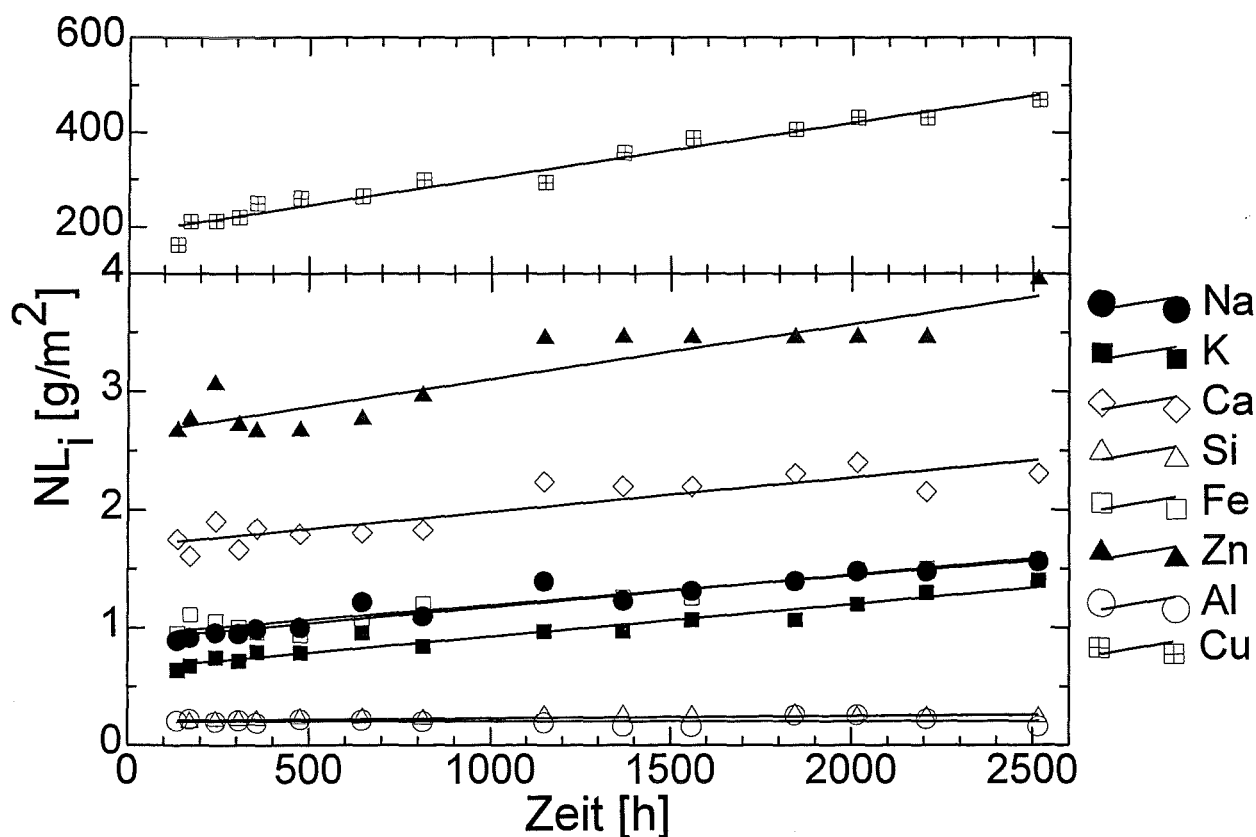


Abb.151: Normierter Massenverlust NL_i als Funktion der Korrosionsdauer.

Für den gesamten Zeitraum der Korrosion wird eine geringere Rate als unter vergleichbaren Bedingungen in H_2O errechnet. Der kinetikhemmende Einfluß von EDTA kann als Folge der erhöhten Salinität der Lösung zum Zeitpunkt Null der Korrosion gedeutet werden.

Eine lineare Freisetzungsrates wird ebenfalls für Cu und Zn beobachtet. Die tatsächlich gemessenen Konzentrationen sind wesentlich höher als die, die sich aus der Korrosionsrate für die Granulatmatrix ergeben. Tab.36 vergleicht auf der Grundlage einer homogenen Elementverteilung den elementbezogenen Umsatz für Granulat K1.

Na	K	Ca	Fe	Zn	Cu
0.31	0.29	0.30	0.31	3	35

Tab.36: Elementbezogener Umsatz des Granulats bei der Korrosion von K1 in EDTA bei 75°C nach 2500 h. Angaben in %.

Bezüglich Na, K, Ca und Fe kann der gleiche Umsatz festgestellt werden. Nach 2500 h haben sich 0.3 Gew-% des eingesetzten Granulats umgesetzt. Tab.36 läßt den Schluß zu, das für Cu und Zn keine homogene Gleichverteilung vorliegt, sondern eine Anreicherung an der Oberfläche. In den gemessenen Cu- und Zn-Konzentrationsverläufen wird daher nicht die Auflösung des Granulats beobachtet, sondern die Auflösung Cu- und Zn-haltiger Verbindungen an der Granulatoberfläche. Hier liegt der Schluß nahe, daß es sich um Sulfide (z.B.: Cu_xS_y) handelt, wie sie bereits bei der Untersuchung der Granulatoberfläche in Blasen Hohlräumen beobachtet wurden.

5.4.6 Vergleich Geochemische Berechnungen - Lösungsreaktor

Mit Hilfe des geochemischen Codes EQ3/6 wurden umsatzabhängig thermodynamisch stabile Korrosionsprodukte bei der Auflösung der Granulate berechnet. In erster Näherung bestätigen die Rechenergebnisse die Beobachtungen im Experiment.

Der Einfluß des Chemismus auf den sich bei der Korrosion einstellenden pH äußert sich auch in der Rechnung. Die errechneten pH-Werte für die Auflösung von K1, K2 und K3 stimmen mit den experimentell im Lösungsreaktor bestimmten überein.

Die errechnete Abfolge der Korrosionsprodukte kann experimentell bestätigt werden. Im Anfangsbereich der Korrosion ergibt die Rechnung Übersättigungen für Gibbsit und nachfolgend für Tonmineralphasen. Beide Rechenergebnisse lassen sich im Lösungsreaktor nachvollziehen.

Das Auftreten der Zeolithen, Natrolith und Analcim hingegen wird experimentell nur bei kinetikbeschleunigten Hochtemperatur-Hochdruck-Versuchen beobachtet. Ihre Bildung konnte bei niederen Temperatur-Druck-Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Beide Zeolithe sind laut EQ3/6 bei 30°C thermodynamisch stabil. Im Experiment bei niederen Temperaturen tritt Chabasit auf, ein Zeolith, für den im geochemischen Code keine thermodynamischen Daten existieren.

Bei höherem Korrosionsfortschritt sind kristalline CSH-Phasen (Gyrolith und Tobermorit) stabil (EQ3/6). Im Experiment wird Tobermorit bei 200°C beobachtet. Experimente bei niederen Temperaturen bis 300 Tage zeigen C-S-H-Gele mit tobermoritähnlicher chemischer Zusammensetzung. Der Umsatz reicht nicht aus, um die notwendige Alkalinität in der Lösung zu erreichen und die Bildung von Tobermorit zu ermöglichen.

5.5 Schlußfolgerungen

Die Korrosion der Granulate K1, K2 und K3 bei niederen Temperaturen in H_2O verläuft mit hinreichend hoher Kinetik, so daß eine Auflösung über die Inventarzunahme in der Lösung beobachtet werden kann.

Die Granulate reagieren in H_2O stark alkalisch. Im isothermen, geschlossenen System Granulat/Wasser stellen sich hohe pH-Werte rasch ein. Der stabile pH-Endwert ist von der Granulatzusammensetzung abhängig.

Der Chemismus aller drei Granulate wird von CaO und SiO_2 dominiert. Daher wird bis zum Eintritt der Sättigung von Calciumsilikathydraten die Lösung im wesentlichen von Ca^{2+} - und SiO_2 -Aktivitäten bestimmt. Als Folgeprodukte der Korrosion wird die Bildung von C-S-H-Gelen bis 75°C beobachtet.

Unabhängig vom CaO/SiO_2 -Verhältnis der Granulate wird in der Lösung ein CaO/SiO_2 -Verhältnis von ~ 0.8 angestrebt. Die gebildeten C-S-H-Gele weisen ein leicht variierendes CaO/SiO_2 -Verhältnis zwischen 0.9-1.1 auf.

Bei fortlaufender Korrosion kann nicht sämtliches Ca^{2+} und SiO_2 durch die Bildung von C-S-H-Gelen fixiert werden, sondern führen zu einem Wachstum von Ca-reichen Zeolithen, wie Chabasit.

Unabhängig von dieser Entwicklung werden bereits in der Initiationsphase der Korrosion Sättigungsaktivitäten für Al^{3+} und Mg^{2+} beobachtet. Dabei wird die Al^{3+} -Aktivität von Al-Hydroxid und die Mg^{2+} -Aktivität durch Mischkristalle der Tonmineralgruppe als Bodenkörper kontrolliert. Weder Al-Hydroxid noch Tonmineralvertreter können bei fortlaufender Korrosionsdauer beobachtet werden.

Na und K werden nach einem linearen Zeitgesetz freigesetzt. Im Bereich bis 1000 h kann Na als Leitelement für die Berechnung der Korrosionsrate herangezogen werden. Die Aktivitäten von Na und K werden oberhalb 1000 h von der C-S-H-Phasenneubildung beeinflusst. Eine Na- und K-Sorption an C-S-H-Gele mindert die Freisetzungsrates, die jedoch weiterhin linear verläuft.

Eine Sättigung von Na und K wird im Niedertemperatur-Experiment nicht erreicht.

Die Aktivität von Schwermetallen in Lösung ist durch den hohen pH stark eingeschränkt. Sättigungskonzentrationen für Zn-, Cu- und Fe-Hydroxid sind sehr schnell erreicht. Ein Einbau in C-S-H-Gele oder die Sorption der Schwermetalle an der Geloberfläche kann nicht differenziert werden. Kristalline Folgeprodukte, wie Zeolithe sind mit Ausnahme von Fe-Einbau schwermetallfrei.

Eine Ausnahme bei der Freisetzung von Schwermetallen bildet Cr^{6+} , daß über den gesamten Korrosionszeitraum linear mit der Zeit freigesetzt wird.

Die Korrosion in Anwesenheit von Komplexbildner EDTA zeigt eine inhomogenen Verteilung von Schwermetallen. Ein hoher Anteil liegt nicht in der Granulatmatrix gebunden vor, sondern wird statt dessen an der Oberfläche der Granulatkörner der Hydrolyse ausgesetzt. EDTA setzt bei gleichem pH die Korrosionsrate herab.

Die Korrosionsrate ist abhängig vom pH, der sich als Folge der Granulatzusammensetzung einstellt und über die Na-Freisetzung ermittelt wurde. Die lineare Freisetzung von Na über einen Korrosionszeitraum von 1000 h kann als Maß für die Hydrolyse der Granulatmatrix angenommen werden.

Für Granulat K1 wird eine starke Temperaturabhängigkeit der Korrosionsrate ermittelt.

Eine pH-Erniedrigung, beispielsweise durch Zufuhr von CO_2 im offenen System, führt zu einer Erniedrigung der Korrosionsrate um Faktor 100.

In thermodynamischen Modellrechnungen mit dem geochemischen Code EQ3/6 kann der Einfluß der Granulatzusammensetzung auf den pH nachvollzogen werden. Die errechneten pH-Werte werden im Lösungsreaktor erreicht.

Eine Übersättigung von Gibbsit und allen Mg-haltigen Phasen bereits im Initiationsbereich der Korrosion widerspricht nicht der experimentellen Beobachtung. Darüber hinaus werden für höheren Umsatz bei langer Korrosionsdauer und 30°C Ca-Zeolithe und nachfolgend Na-Zeolithe als thermodynamisch stabil errechnet. Im Rechenexperiment wird die Na-Aktivität der Lösung durch das Erreichen einer Sättigung für Na-Zeolithe, wie Natrolith und Analcim kontrolliert. Im Niedertemperatur-Experiment wird weder der Umsatz noch eine Sättigung von Na^+ erreicht, beide Zeolithe bilden sich aber bei erhöhtem Umsatz bei $T > 75^\circ\text{C}$.

Für höheren Granulatumsatz werden im Modell Tobermorit und Gyrolith thermodynamisch stabil. Im Experiment werden nur C-S-H-Gele beobachtet. Die Bildung von Tobermorit wird in der Literatur bei Temperaturen unter 80°C nicht beschrieben.

E. Zusammenfassende Diskussion

Granulate aus der Pilotanlage des Schwel-Brenn-Verfahrens (SB) der Siemens AG in Ulm-Wiblingen wurden über einen Zeitraum von 3 Jahren beprobt und mineralogisch bezüglich Phasenbestand, Gefüge und geochemischem Verhalten untersucht.

Die chemische Zusammensetzung der Reststoffe und die Verweildauer in der Hochtemperatur-Brennkammer bestimmen das physikalische Verhalten des schmelzflüssigen Austrags aus der Schwel-Brenn-Anlage. Das thermische Verhalten der weitgehend homogenen Schmelzen wurde hinsichtlich der Kinetik der Kristallisation mikroskopisch in situ untersucht. Die rheologischen Eigenschaften wurden an Luft bestimmt. Der Verbleib der Schadstoffe und ihre Verteilung auf Schmelze und die verschiedenen Kristallarten wurde in Abhängigkeit von der Sauerstoffverfügbarkeit quantifiziert.

Bei einer potentiellen Wiederverwertung oder einer Deponierung erleiden schwermetallhaltige SB-Granulate in wäßrigem Milieu unter verschiedenen geochemischen Bedingungen eine Korrosion. Um Aussagen über die begleitende Schadstofffreisetzung treffen zu können, wurde das stoffliche Geschehen in aquatischen Systemen weitgehend quantifiziert. Dadurch ist die Grundlage zur Voraussage der Veränderung der Granulate über lange Standzeiten unter hydrolytischen Bedingungen (Langzeitverhalten) gegeben. Insbesondere können Auflösungskinetik und Lösungsmechanismen sowie sekundäre Mineralneubildungen und deren zeitliche Abfolge bestimmt werden.

Als Maß für die Wechselwirkungsvorgänge und den zeitlichen Verlauf der Korrosion unterschiedlicher SB-Granulate in wäßriger Lösung wurde die Freisetzung der Granulatbestandteile in Lösungsreaktoren gemessen. Dabei wurden die Lösungsinventare, die korrodierten Festkörper sowie die sekundären Phasenneubildungen mit Hilfe von ICP-OES, XRD, EDX, DTA und verschiedenen mikroskopischen Methoden charakterisiert, die Korrosionsraten sowie der zeitliche Verbleib der Schadstoffe bestimmt.

Die erarbeiteten Ergebnisse bilden insgesamt die Grundlage für eine zukünftige Bewertung der Reststoffe aus der thermischen Abfallbehandlung und deren Verwendungen.

1 Charakterisierung des Ist-Zustands

SB-Granulate weisen ein breites Korngrößenspektrum auf, deren Hauptgewicht bei der Fraktion von 1-2 mm liegt. Die Variation der chemischen Zusammensetzung beruht hauptsächlich in unterschiedlichen CaO- (20-30 Gew-%), Al₂O₃- (10-15 Gew-%) und SiO₂-Gehalten (35-45 Gew-%). Der mittlere Schwermetallgehalt, im wesentlichen repräsentiert durch Cr, Cu, Ni und Zn, liegt bei ~1 Gew-% und ist gegenüber Kulturböden um den Faktor 10 angereichert. Darin liegt das Gefährdungspotential.

Trotz variablem Chemismus differieren die SB-Granulate in Gefüge und im Phasenbestand nur geringfügig. Makroskopisch sind sie homogen, weisen mikroskopisch aber Inhomogenitäten mit ausgeprägtem Fließgefüge und Bereichen unterschiedlicher Elementverteilung auf, die durch unterschiedliche Redoxpaarausbeuten und Mikrolithe abgebildet wird. Dies ist ein Hinweis darauf, daß derzeitige Verweilzeiten in der Hochtemperaturkammer nicht ausreichen, um im Verfahren einen Gleichgewichtszustand der Schmelze zu erreichen.

SB-Granulate bestehen zu 95-98 % aus Glas und enthalten nur wenige Kristallarten. Die mineralogische Phasengesellschaft der SB-Granulate kann aus einem höherdimensionalen Zusammensetzungsraum auf das ternäre System CaO-Al₂O₃-SiO₂ projiziert und hinreichend genau beschrieben werden. Die kristallinen Hauptbestandteile sind Melilithe, Gruppensilikate der Mischkristallreihe Gehlenit-Äkermanit (Ca₂Al₂SiO₇-Ca₂MgSi₂O₇) und Spinelle, Oxide vom Typ AB₂O₄ (mit A=Mg,Zn,Mn,Fe²⁺ und B=Al,Fe³⁺,Cr³⁺,Mn). Einen geringen kristallinen Anteil stellen unaufgeschmolzene Prozeßdurchläufer, wie Korund (Al₂O₃) und Baddeleyit (ZrO₂) dar.

Die Granulatoberfläche ist feuerpoliert, weist aber neben dem für Glas typischen muschligen Bruch auch einen hohen Anteil im technischen Prozeß eingefrorener Blasen Hohlräume auf, in denen schwermetallhaltige Silikatphasen anhaften und kupfersulfidische Kristallarten (Cu_xS_y) offensichtlich aus der Schmelze kristallisiert sind. Das ist im Sinne einer zukünftigen Qualitätsnorm (PENTINGHAUS, 1996) als Kontamination einzuordnen, die jedoch nur aus der freigelegten Oberfläche wirksam wird.

2 Physikalische Eigenschaften

Die Ausbildung von Phasenbestand und Gefüge ist für mögliche Verwertungspfade der SB-Reststoffe von entscheidender Bedeutung. Sie beeinflussen die mechanische Stabilität und ihr Verhalten bei der Einwirkung wäßriger Lösungen. Im wirksamen Zustandsraum nehmen die Lage der stabilen Liquidusfläche, die auftretenden Phasentransformationen über Verweilzeiten in schmelzflüssiger Phase und die Höhe der Temperatur den bestimmenden Einfluß auf Phasenbestand und Gefügeparameter.

Die Kinetik des Entglasungsverhaltens wurde in situ auf einem Heiztisch mikroskopisch bis 1500°C untersucht. Die Ergebnisse sind auf makroskopische Systeme übertragbar. Eine vorangegangene Homogenisierung größerer Schmelzvolumina gewährleistete die Reduzierung des repräsentativen Volumens auf mikroskopische Probenmengen.

Bei den hohen Temperaturen kann sich die Zusammensetzung der Schmelze im offenen System an der Grenzfläche Schmelze/Atmosphäre durch inkongruente Verdampfung verändern und zur heterogenen Keimbildung führen, doch tritt in den beobachteten Fällen Kristallisation nur im Schmelzinneren auf.

Die Temperatur von 1300°C im Schwel-Brenn-Verfahren ist hinreichend hoch, um ein vollständiges Aufschmelzen der Abfallrückstände zu erreichen. Bei der Kristallisation der Schmelze treten nur wenige Kristallarten auf, die durch das Phasensystem CaO-MgO-Al₂O₂-Fe₂O₃-SiO₂ vollständig beschreibbar sind:

* Spinell
* Melilith
* Pyroxen

Spinellbildung tritt im thermischen Prozeß immer auf. Er wird sehr schnell gebildet und ist bis 1500°C stabil. Die dabei auftretenden Mengen von ca. 3% beeinflussen das Fließverhalten geringfügig. Der Einfluß ist nach EINSTEIN (1911) berechenbar.

Die Kristallisation von Melilith und Pyroxen der Mischkristallreihe Diopsid-Augit $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Al,Si})_2\text{O}_6]$ ist von der Temperaturverteilung und der Verweilzeit im Prozeß abhängig. Für eine Bildung von Melilith und Pyroxen müssen Prozeßtemperaturen unter 1200°C auftreten und eine Mindestverweildauer von einigen Minuten überschritten werden. Bei der freien Abkühlung der stabilen Schmelze an Luft treten nur Spinelle und Melilith in dendritischer Form auf. Pyroxenbildung kann hierbei nicht beobachtet werden.

Die Verteilung der Schadstoffe auf die Schmelze und die verschiedenen Kristallarten wurde in Abhängigkeit von der Sauerstoffverfügbarkeit experimentell quantifiziert. Eine Kristallisation der Schmelze tritt unabhängig von der Sauerstoffverfügbarkeit auf. Der Phasenbestand und dessen Schadstoffinventar wird hingegen durch die wirksame O_2 -Fugazität reguliert. Die Kristallisation hat eine Abreicherung von toxischem Inventar in der verbleibenden Glasmatrix zur Folge. Den höchsten Schwermetallanteil fixiert Spinell. Ein möglichst hoher Spinellanteil wäre aufgrund seiner hohen hydrolytischen Stabilität von Vorteil. Pyroxen kann ebenfalls Schwermetalle aufnehmen. In der kristallinen Hauptphase Melilith werden nur geringe Schwermetallgehalte gemessen. Die beobachtete Verteilung der Schwermetalle wird von der Kinetik des Wachstums reguliert und entspricht in der Regel nicht dem Gleichgewicht.

Die Ergebnisse zeigen, in welcher Weise Temperatur, Atmosphäre über der flüssigen Phase und Verweilzeit im thermischen Prozeß den Phasenbestand und Elementhaushalt regulieren. Welchen Einfluß Pyroxene und Melilith auf die hydrolytische Beständigkeit von Glaskeramiken unter natürlichen Verwitterungsbedingungen im einzelnen haben, müssen weitergehende Untersuchungen erst erbringen. Beispielsweise zeigen Untersuchungen an Mansfelder Schlackensteinen, daß sich bei saurer Behandlung Pyroxene hydrolytisch resistenter als das Glas verhalten. Der glasige Anteil ist nahezu vollständig hydrolysiert (PENTINGHAUS et al., 1996). Es kann daher unter Umständen der Qualität der SB-Granulate dienlich sein, den Glasbereich zu verlassen und gezielt Glaskeramiken zu erzeugen. Wie Experimente zur freien Abkühlung von bereits wenigen ml Schmelze zeigen, ist das Erzeugen größerer Glasvolumina für die anfallenden Zusammensetzungen nicht möglich.

3 Chemisches Verhalten

Aussagen über das Langzeitverhalten unter natürlichen Verwitterungsbedingungen können nicht pauschal getroffen werden, sondern erfordern Untersuchungen in unterschiedlichen Szenarien.

Unter wasserfreien geochemischen Bedingungen, wie beispielsweise in aridem Klima oder in einem dichten Deponiegebäude unterliegen SB-Granulate zeitlich keiner stofflichen Veränderung. Unveränderte, ca. 300 Mio. Jahre alte vulkanische Gläser aus dem Perm belegen dies (PENTINGHAUS, 1997; persönliche Mitteilung). In Anwesenheit von Wasser müssen zwei unterschiedliche Szenarien, ein offenes und ein geschlossenes System differenziert werden. Unter statischen Bedingungen im geschlossenen System, wie sie in einer wassergesättigten Zone ohne Stofftransport herrschen, wird das SB-Granulat eine Korrosion erfahren, bei der das Stoffinventar in diesem Kleinkompartiment ortstreu bleibt. Die Ergebnisse zeigen, daß das Ausmaß der Veränderung durch Korrosion und deren Folgeprodukte auch bei niederen Temperaturen experimentell quantifizierbar ist.

Die Entwicklung der Lösungsinventare bei statischer Korrosion bei niedriger Temperatur (30-75°C, Inertgasatmosphäre N_2 0.1 MPa) wird von der Auflösungskinetik, der Sekundärphasenbildung und deren Wiederauflösung reguliert. Im geschlossenen System liefert das hydrolysierende SB-Granulat über lange Zeit Alkalinität und puffert dadurch das System. Im Experiment zeichnet sich der pH-Exkurs durch einen sehr schnellen Anstieg aus. Ein Gleichgewichtszustand stellt sich erst nach längerer Korrosionsdauer (ca. 1000 h) ein. Der bei der Korrosion unterschiedlicher SB-Granulate resultierende unterschiedlich hohe pH-Wert (10-11) in den Lösungen ist eine Folge von Ausgangschemismus und Sekundärphasenbildung. Das makroskopische Gefüge der Granulate zeigt hierauf praktisch keinen Einfluß.

Die Entwicklung der Lösungsinventare wird durch den schnellen Anstieg gelöster Spezies und zeitlich differierendem Erreichen von Sättigungszuständen für verschiedene feste Bodenkörper charakterisiert. Die Zusammensetzung der Lösung wird von Ca^{2+} und gelöstem SiO_2 dominiert. Die Na^+ - und K^+ -Aktivitäten steigen über den gesamten Untersuchungszeitraum praktisch linear an und können dadurch als ein Maß für den Umsatz der Granulate dienen.

Mit der Korrosion wird fortlaufend auch toxisches Inventar freigesetzt. Tatsächlich liegt davon aber nur ein Bruchteil des umgesetzten Schwermetallgehalts bioverfügbar in der Lösung vor. Der Hauptanteil von ca. 96-99 % wird im geschlossenen System in Sekundärmineralen gebunden.

Das Erreichen von Sättigungskonzentrationen führt zu einer Reihe von Phasenneubildungen. Die stabile Phasengesellschaft wird im Verlauf der statischen Korrosion von SB-Granulaten bei niedriger Temperatur durch folgende sekundäre Neubildungen bestimmt:

- * Tonminerale
- * Al-Hydroxid-Gel
- * Calciumsilikathydrat-Gele (C-S-H)
- * Zeolithe
- * Quarz

Sich steil entwickelnde Konzentrationsgradienten führen in diesem System zur Bildung von röntgenamorphen C-S-H-Gelen mit einem CaO/SiO_2 -Verhältnis von ~ 1.0 , die den Hauptanteil in der paragenetischen Sequenz bilden. Bei den Tonmineralen handelt es sich um Smectitvertreter mit einer Zusammensetzung nahe dem Saponit [$M^+Mg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$]. Tonminerale treten bereits zu einem sehr frühen

Zeitpunkt auf. C-S-H-Gele und Tonminerale vermögen gelöste Schwermetallen zu fixieren.

Die Bildung von Chabasit, einem Ca-Zeolith ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt. Chabasit kann nur wenige Schwermetalle kristallchemisch immobilisieren, weist hier aber kein toxisches Inventar auf. Al-Hydroxide treten zeitlich früh auf, Quarz nur bei hinreichend hoher SiO_2 -Aktivität als letztes Glied in der Sequenz. Unabhängig vom Chemismus der SB-Granulate bilden sich die gleichen sekundären Phasen aus. Ihr Auftreten erfolgt aber mit unterschiedlichen Zeitigkeiten.

Wird die Kinetik durch Temperaturerhöhung (200°C) stark beschleunigt, führt ein erhöhter Umsatz zur Bildung einer kristallinen CSH-Phase, Tobermorit ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und Na-Zeolithen, Natrolith ($\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Analcim ($\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$). Der Großteil des umgesetzten Schwermetallinventars wird im Tobermorit fixiert (max. 1 Mol-% der wasserfreien Verbindung). Zeolithe sind schwermetallfrei. In der Lösung werden Schwermetalle nur im unteren ppb-Bereich gemessen. Auch bei längerer Korrosionsdauer wird im System keine Überschreitung von Grenzwerten für LAGA Z.1.1 und Z.O hinsichtlich gelöster Schwermetallspezies beobachtet. Das SiO_2 -ärmste SB-Granulat erweist sich stabiler als SiO_2 -reichere. Grund hierfür ist die pH-Abhängigkeit der Korrosionsrate.

Die Temperaturabhängigkeit der Korrosion zeigt, daß eine Erniedrigung um 10°C die Korrosion um den Faktor 18 verlangsamt. Demnach würde eine Verwitterung der Granulate unter natürlichen Temperaturbedingungen um den Faktor 40 langsamer verlaufen.

Unter leicht sauren wäßrigen Bedingungen und in Anwesenheit von Komplexbildnern ist der Umsatz verringert und SB-Granulate lösen sich mit niedrigerer Rate. Ergebnisse in Anwesenheit von Komplexbildnern weisen darauf hin, daß ein Teil des Schwermetallinventars, insbesondere Cu, an der Oberfläche der Granulate angereichert vorliegt und dadurch höhere Konzentrationen liefert, als aus der Auflösung der Glasmatrix möglich wäre.

Im Soxhletverfahren, einem offenen System mit kontinuierlichem Stofftransport durch Wasser ist das Ausmaß der Korrosion höher als im geschlossenen System. Das Verfahren wurde als Test für die Auslaugbeständigkeit unter konstanten Bedingungen gewählt. Dabei befördert die erhöhte Temperatur ($T \leq 100^\circ\text{C}$) den Umsatz, der Lösungsmechanismus bleibt hingegen auch bei Raumtemperatur derselbe. Die Ergebnisse wurden mit denen von natürlichen Basalt- und technischen Gläsern verglichen.

Im offenen System werden nicht alle freigesetzten Elemente im Stoffstrom transportiert. Phosphatanionen z.B. werden im Apatit, Eisen in Hydroxiden (Goethit) ortstreu fixiert. Für SB-Granulate wird eine kongruente Auflösung beobachtet. In Abhängigkeit vom SiO_2 -Gehalt ergibt sich eine eindeutige Ratenabfolge, die eine Umkehr der Ergebnisse der statischen Korrosion darstellt. Bei einem hydrolytischen Angriff im Soxhletverfahren erweisen sich SiO_2 -reiche Granulate als resistenter. Der Einfluß des Gesamteisens ist nicht quantitativ geklärt, doch zeigt sich, daß Granulate mit SiO_2 -Unterschuß durch höheren Fe-Gehalt eine Stabilitätserhöhung erfahren. Der Alkali-Erdalkaligehalt wirkt sich in der Summe stabilitätserniedrigend aus. Ein individueller Einfluß ein- oder zweiwertiger Ionen wird nicht festgestellt.

Die Ergebnisse zeigen, daß eine konventionelle Bewertung hinsichtlich der Qualität der SB-Granulate nach gesetzlich vorgeschriebenen Richtlinien mit Hilfe von Kurzzeittests, wie DEV-S4 oder dem empfohlenen Schweizer Elutionsverfahren hinsichtlich des Langzeitverhaltens keinerlei Aussage zuläßt. Nach 24 h können nur bedingt Aussagen über oberflächlich anhaftendes Material getroffen werden, das tatsächlich ablaufende Reaktionsgeschehen wird hingegen nicht erfaßt.

4 Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen geben Einblick in das physikalische und chemische Verhalten von Reststoffen eines bestimmten Hochtemperaturverfahrens zur Behandlung von Abfall. Die Zusammensetzung der Reststoffe ist daher auf ein begrenztes Feld reduziert und kann in Zukunft in größeren Spannbreiten variieren. Die kritische Bewertung aller Untersuchungsergebnisse zeigt, daß alle homogenen Rückstände, wie sie nur in einem Hochtemperaturverfahren erzeugt werden können, einer quantitativen Behandlung zugänglich sind. Mit abnehmender Homogenität wächst der Untersuchungsaufwand. Für heterogene Rückstände ist eine Quantifizierung nicht möglich. In der Arbeit wird aufgezeigt, wie das vom Reststoff, über lange Standzeiten, ausgehende Gefährdungspotential quantifizierbar ist. Die Ergebnisse sind auf andere Reststoffe aus der thermischen Abfallbehandlung übertragbar und bilden die Grundlage für ihre zukünftige Bewertung.

Das primäre Ziel, SB-Granulate einer möglichst hochrangigen Verwertung, z.B. als Additive in hydraulischen Baustoffen oder als Glasformkörper zukommen zu lassen, kann erreicht werden. Eine Granulierung wird aber immer die Verwendung stark einschränken. Das Abgießen von Formkörpern hingegen kann vielseitige Verwendungsmöglichkeiten neu erschließen. Hier herrscht noch weiterer Entwicklungsbedarf.

Literatur

Abdelouas, A.; Crovisier, J.-L.; Lutze, W.; Müller, R. und Bernotat, W. (1995): Structure and chemical properties of surface layers developed on R7T7 simulated nuclear waste glass altered in brine at 190°C; *Eur. J. Mineral.*, Vol. 7, pp. 1101-13

Abrajanao, T.A. et al. (1990): Secondary phase formation during nuclear waste-glass dissolution, *Clay and Clay Minerals*, Vol. 38, No. 5, pp. 537-48

Advocat, T.; Crovisier, J.L.; Vernaz, E.; Ehret, G. and Charpentier, H. (1991): Hydrolysis of R7T7 nuclear waste glass in dilute media: mechanism and rate as a function of pH; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 221, Materials Research Society, pp. 57-64

Alberti, A. et al (1995): Order-disorder in natrolite-group minerals, *Eur. J. Mineral.* Vol. 7; pp. 501-8

Altenhein, F.K.; Lutze, W.; Malow, G. (1981): The mechanisms for hydrothermal leaching of glass and glass-ceramic nuclear waste forms; *Proceedings of the Third International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Boston, Massachusetts 1980, Plenum Press, New York, pp. 363-70

Atkins, M.; Glasser, F.P. and Kindness, A. (1991): Phase relations and solubility modelling in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-SO₃-H₂O system: for application to blended cements, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; Vol. 212, Material Research Society, pp. 387-94

Atkins, M.; Glasser, F.P. and Moroni, L.P. (1991): The long-term properties of cement and concretes; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol 212, pp.373-86

Atkins, P.W. (1990): *Physikalische Chemie*, Weinheim, 2. Auflage

Atkinson, A.; Hearne, J.A. and Knights, C.F. (1989): Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels, *J. Chem. Dalton Trans.*, pp. 2371-78

Atkinson, A.; Hearne, J.A. and Knights, C.F. (1991): Thermodynamic modelling and aqueous chemistry in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; Vol. 221, Materials Research Society, pp. 395-402

Bates, J.K.; Ebert, W.L.; Mazer, J.J.; Bradley, J.P. and Bradley, C.R. (1991): The role of surface layers in glass leaching performance; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; Vol. 221, Materials Research Society, pp. 77-86

Berman, R.G. (1988): Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system sodium oxide - potassium oxide - calcium oxide - magnesium oxide - iron

oxide (FeO) - iron oxide (Fe₂O₃)- alumina - silica - titania - water - carbon dioxide; J. Petrol., 29(2), 445-522

Berman, R.G.; Engi, M.; Greenwood, H.J.; Brown, T.H. (1986): Derivation of internally-consistent thermodynamic data by the technique of mathematical programming: A review with application to the system magnesium oxide-silica-water; J. Petrol., 27(6), 1331-64

Berner, U.R. (1988): Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals; Radiochemica Acta 44/45, pp. 387-93

Bethke, C.M. (1992): The question of uniqueness in geochemical modeling, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 56, S. 4315-20

Bourcier, W.L. (1991): Overview of chemical modeling of nuclear waste glass dissolution, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.; Vol. 221, Materials Research Society, pp. 2-18

Brady, P.V.; Walther, J.V. (1989): Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C; Geochimica et Cosmochimica Acta, 53(11), 2823-30

Budnikov, P.P.; Ved, E.I.; Bludov, B.F. (1967): Thermodynamic analysis of the decomposition reactions of some magnesium hydrated silicates; Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk, No. 5 3-7

Cammann, K. et. al. (1991): Chemo- und Biosensoren - Grundlagen und Anwendungen, Angew. Chem. 103, pp. 519-41

Casey, W.H. and Bunker, B. (1990): Leaching of mineral and glass surfaces during dissolution, Reviews in Mineralogy, Vol. 23, pp. 397-426

Chermak, J.A.; Rimstidt, J.D. (1989): Estimating the thermodynamic properties (ΔG_f^0 and ΔH_f^0) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions; Am. Mineral., 74(9-10), 1023-31

Cioffi, R.; Pernice, P.; Aronne, A. and Marotta, A. (1993): Nucleation and crystal growth in a fly ash derived glass; J. Mat. Sci., 28, pp. 6591-94

Conradt, R.; Roggendorf, H. und Scholze, H. (1985): A contribution to the modelling of the corrosion mechanism of HLW glasses; in Scientific Basis for Nuclear Management VIII.; Jantzen, C.M. (Hrsg); Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 44, Materials Research Society; Pittsburgh PA, pp. 155-62

Criscenti, L.J. and Serne, J. (1991): Thermodynamic modelling of cement/groundwater interaction as a tool for long-term assessment; Mat. Res. Soc. Symp. Proc.; Vol. 221, Materials Research Society, pp. 81-89

Daveler, S. and Bourcier, B. (1989): EQ3NR; Lawrence Livermore National Laboratory, California

Daveler, S. and Wolery, Th. (1989): EQ6 - a computer program for reaction path modelling of aqueous geochemical systems; Lawrence Livermore National Laboratory, California

Day, H.W.; Chernosky, J.V.; Kumin, H.J. (1985): Equilibria in the system magnesium oxide - silicon dioxide - water: a thermodynamic analysis; *Am. Mineral.*, 70(3-4), 237-48

Drever, J. (1988): *The chemistry of natural waters*; Englewood Cliffs, New Jersey

Duerden, S.L.; Majumdar, A.J. and Walton, P.L. (1990): Durability of blended cements in contact with sulfate-bearing ground water; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; Vol. 176, Materials Research Society, pp. 157-164

Ebert, W.L. and Bates, J.K. (1991): The importance of secondary phases in glass corrosion, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* Vol. 221, Materials Research Society, pp. 89-97

Ebert, W.L.; Bates, J.K. and Bourcier, W.L. (1991): The hydration of borosilicate waste glass in liquid water and steam at 200°C, *Waste Management*, Vol. 11, pp. 205-21

Einstein, A. (1906): Eine neue Bestimmung der Moleküldimension; *Ann. Physik*; Vol. 14, pp. 289-306

Einstein, A. (1911): Berichtigung zu meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimension; *Ann. Physik*, Vol. 34, pp. 591-92

Foster, M.D. (1965): Studies on zeolites: composition of zeolites of the natrolite group and compositional relations among thomsonites, gonnardites and natrolites; *US Geol. Surv. Prof. Pap.* 504-D, E:D1-E10

Galster, H. (1990): *pH-Messung - Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Geräte*; VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim

Gardiner, M.A.; Hinkebein, T.E. and Myers, J. (1991): Modelling geochemical stability of cement formulations for use as shaft liner and sealing components at Yucca Mountain; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; Vol. 221, Materials Research Society, pp. 411-16

Gartner, E.M. und Jennings, H.M. (1987): Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions; *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(10), pp. 743-49.

Gibbs, G.V.; Louisnathan, S.J.; Lager, G.A. und Speer, J.A. (1971): Powder diffractometry in geology; *Short Course Lecture Notes*; Virginia Polytechnic Institute and State University

Gottardi, G. und Galli, E (1985): *Natural zeolites*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg

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. Bunsenges. Phys. Chem.* 100, No. 9; pp. 1563-8

Grambow, B. (1984): Ein physikalisch-chemisches Modell für den Mechanismus der Glaskorrosion - unter besonderer Berücksichtigung simulierter radioaktiver Abfallgläser; Inaugural-Dissertation des Fachbereichs Chemie der Freien Universität Berlin

Greenberg, S.A. und Chang, T.N. (1965): Solubility relationships in the calcium oxide - silica - water system at 25°C; J. Phy. Chem., 69, pp. 182-8

Hähring, M. und Kruschke, D. (1982): Die chemische Beständigkeit verfestigter Gläser; Silikattechnik 33, pp. 233-6

Hall, A.R.; Hough, A. and Marples, J.A.C. (1982): Leaching of vitrified high-level radioactive waste; Scientific basis for radioactive waste management; Lutze, W. (editor), Elsevier Science Publishing, pp.83-92

Hamid, S.A. (1981): Zeit. Krist. 154, 189

Haworth, A.; Sharland, S.M. and Tweed, C.J. (1991): Modelling of the degradation of cement in a nuclear waste repository; Mat. Res. Soc. Symp. Proc.; Vol. 221, Materials Research Society, pp. 447-54

Hering, J.G. und Morel, F.M.M. (1988): Humic acid complexation of calcium and copper; Environ. Sci. Technol., 22, pp. 1234-7

Hey, M.H. (1932): Studies on the zeolites. Part III. Natrolite and metanatrolite. Miner. Mag. 23; pp 243-9

Holland-Werte (1992): Entsorgung '92; Taschenbuch der Entsorgungswirtschaft; Bundesverband der deutschen Entsorgungswirtschaft e.V.; VPS-Fach und Arbeitgeberverband

Iler, R.K. (1986): The chemistry of silica; solubility, polymerisation, colloid and surface properties, and biochemistry; John Wiley and Sons Publications, New York

Jantzen, C.M. (1992): Thermodynamic approach to glass corrosion; in: Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors; Clark, D.E.; Zaitos, B.K. (eds); Noyes Publications, New Jersey, pp. 153-217

Jercinovic, M.J und Ewing, C. (1992): Corrosion of geological and archaeological glasses; in: Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors; Clark, D.E.; Zaitos, B.K. (eds); Noyes Publications, New Jersey, pp. 330-71

Kahlert, H.E.R.K. (1989): Vergleichende Studie von Computermodellen anhand von Wasseranalysen der Literatur und Entwicklung eines Programms (BrinEQ), das thermodynamische Eigenschaften von Lösungen berechnet; Diplomarbeit, Göttingen

Kloke-Werte (1992): Entsorgung '92; Taschenbuch der Entsorgungswirtschaft; Bundesverband der deutschen Entsorgungswirtschaft e.V.; VPS-Fach und Arbeitgeberverband

Knauss, K.G. et al. (1990): Dissolution kinetics of a simple analogue nuclear waste glass as a function of pH, time and temperature; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; Vol. 176, Materials Research Society, pp. 371-81

Komarneni, S.; Breval, E.; Roy, D.M. and Roy R. (1988): Reaktionen of some calcium silicates with metal cations; *Cement and Concrete Research*, Vol. 18, pp. 204-20

LAGA (1994): Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen, Technische Regeln - LAGA-Mitteilungen Nr.20/1, (Entwurfsänderung Sept. 95)

Larsen, G.; Plum, K.-H. and Förster, H. (1991): Zeolithes and other hydrothermal alteration products of synthetic glasses, *Eur. J. Mineral.*, Vol. 3, pp. 933-41

Lea, F.M. (1970): *The chemistry of cements and concrete*, London

Lermann, A. (1990): Transport and kinetics in surficial processes; *Aquatic chemistry and kinetics*, Stumm, W. (editor), Zürich, pp. 505-35

Lutze, W.; Ewing, R.C. (1988): *Radioactive waste forms for the future*; Amsterdam:North-Holland

Malow, G.; Lutze, W. und Ewing, R.C. (1984): Alteration effects and leach rates of basaltic glasses. Implications for the long-term stability of nuclear waste from borosilicate glasses; *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 67, pp. 305-21

Matthes, S. (1983): *Mineralogie, Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Michaux, L.; Mouche, J. and Petit, J.-C. (1992): Geochemical modelling of the long-term dissolution behaviour of the French nuclear glass R7T7, *Applied Geochemistry*, Suppl. Issue No.1, pp. 41-54

Neubert, W. (1989): Verwertung der beim Schwelbrennverfahren anfallenden Reststoffe; *Müll und Abfall*, 21; pp. 644-50

Nogy, L.K.; Blum, A.E. and Lasaga, A.G. (1991): Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80°C and pH 3: the dependence on solution saturation state, *Am. J. Sci.*, Vol. 291, pp. 649-86

Nordstrom, D.R.; Valentine, S.D.; Ball, J.W.; Plummer, L.N. und Jones, B.F. (1984): Partial complication and revision of basic data in the WATEQ programs; *U.S. Geol. Survey Water-Resource Investigations* 84-4186, pp. 40

Nordstrom, D.R. und Munoz J. L. (1985): *Geochemical thermodynamics*; Benjamin/Cummings Publishing Co., Menlo Park, California

Obermann, P. und Cremer, S. (1992): Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens; *Landesamt für Wasser und Abfall NRW*

- Oka, Y.; Tomozawa, M. (1980): Effect of alkaline earth ions as an inhibition to alkaline attack on silica glass, *J. Non-Cryst. Solids* 42, pp. 535-44
- Pashchenko, A.A.; Borsuk, P.S.; Demyanenko, V.A.; Sviderskii, V.A. (1984): Thermodynamic analysis of transformations in composite systems; *Khim. Tekhnol. (Kiev)*, (6), 30-2
- Pentinghaus, H. (1990): Transport von SiO_2 über thermische Gradienten in unterkritischen wäßrigen Lösungen; Ergebnisbericht über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4833
- Pentinghaus, H. und Kronimus, B. (1991): Werkstoffkundliche Untersuchungen an Abfallgebinden; Ergebnisbericht über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten 1991, KfK-Bericht 5033, Kernforschungszentrum Karlsruhe, pp. 10-3
- Pentinghaus, H.; Istrate, G. und Schreck, P. (1996): Mansfelder Kupferschlackenpflaster: Phasenbestand, Gefüge und Verwitterung; Workshop: Reststoffe der Kupferschieferverschüttung, 4.-5. Dezember; UFZ, Bad Lauchstädt
- Pentinghaus, H. (1997): persönliche Mitteilung; laufende Strukturuntersuchungen an Vitrophyren der Bozener Platte
- Perkins, D.; Westrum Jr., E.F. and Essene, E.J. (1980): The thermodynamic properties and phase relations of some minerals in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 44., pp.61-84
- Petit, J.-C. et al. (1989): Mechanism of heavy element retention in hydrated layers formed on leached silicate glasses, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; Vol. 127, Materials Research Society, pp. 33-40
- Putnis, A. and McConnell, J.D.C. (1980): Principles of mineral behaviour; Blackwell Scientific Publications, geoscience texts, Vol. 1
- Read, D.; Broyd, T.W. and Atkins, W.S. (1988): Verification and validation of predictive computer programs describing the near and far-field chemistry of radioactive waste disposal systems, *Radiochimica Acta* 44/45, pp. 407-15
- Richter, T. (1988): Anfangsstadien der Glaskorrosion in Wasser; Dissertation an der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen der Technischen Universität Clausthal
- Saidl, J.; Kahl L. (1981): Die Aufnahmefähigkeit des Borosilikatglases VG 98/12 für Bestandteile des hochradioaktiven Abfalls; Proceedings of the international seminar on chemistry and process engineering for high-level liquid waste solidification; Odoj, R. und Merz, E. (editors), Nuclear research establishment, Jülich, pp. 621-42
- Schlackenatlas (1981), Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.), Verlag Steineisen m.b.H., Düsseldorf

Schnoor, J.L. (1990): Kinetics of chemical weathering: a comparison of laboratory and field weathering rates; Aquatic chemistry and kinetics, Stumm, W. (editor), Zürich, pp. 475-503

Scholze, H (1985): Bedeutung der ausgelaugten Schicht für die chemische Beständigkeit: Untersuchungen an einem Kalk-Natronsilikatglas; Glastechn. Ber. 58, p. 116-24

Schott, J. and Petit, J.-C. (1990): New evidence for the mechanisms of dissolution of silicate minerals; Aquatic chemistry and kinetics, Stumm, W. (editor), Zürich, pp. 293-315

Schott-Glaswerke (1981): Technische Gläser

Schreiber, H.D. (1986): Redox processes in glass-forming melts, J. Non-Cryst. Sol. 84, pp. 129-41

Shannon, R.D.; Prewitt, C.T. (1969): Effective ionic radii in oxides and fluorides; Acta Cryst. B25; pp. 925-46

Shannon, R.D.; Prewitt, C.T. (1970): Revised values of effective ionic radii; Acta Cryst. B26; pp. 1046-48

Siemens Schwel-Brenn-Symposium (1993): Werte erhalten - Schadstoffe vernichten; Vortragsband

Siemens Standpunkt (1994): Energie und Umweltfragen, 1/94

Siemens Standpunkt (1995): Energie und Umweltfragen, 1/95

Simmons, J.H.; Uhlmann, D.R. and Beall, G.H. editors (1982): Nucleation and crystallisation in glasses; Advances in ceamics; Vol. 4.

Smith, G.S.; Snyder, R.L. (1979): F_N : a criterion for treating powder diffraction pattern and evaluating the reliability of powder-pattern indexing; J. Appl. Cryst., 12, pp. 60-5

Stemmermann, P. (1992): Silikatapatite - Struktur, Chemismus und Anwendung als Speichermineral zur Konditionierung von Rauchgasrückständen; Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Strachan, D.M. (1982): Results from a one-year leach test: long-term use of MCC-1, Scientific basis for radioactive waste management; Lutze, W. (editor), Elsevier Science Publishing, pp. 180-91

Stuckenschmidt, E.; Fuess, H. and Pechar, F. (1988): Infrared absorption and reflection spectroscopy on the natural zeolite harmotome, Phys. Chem. Mineral. 15, pp. 461-4

Stumm, W. and Wieland, E. (1990): Dissolution of oxide and silicate minerals: rates depend on surface specification; Aquatic chemistry and kinetics, Stumm, W. (editor), Zürich, pp. 367-99

Stumm, W.; Sigg, L. (1991): *Aquatische Chemie*; Teubner Verlag, Stuttgart, 2. Auflage

Stumm, W.; Furrer, G., Wieland, E. und Zinder, B. (1985). The effects of complex-forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosilicates. - In: *The chemistry of weathering*; Drever, J.I. (editor), Dordrecht, Reidel, pp. 55-74

Taylor, H.F.W. (1990): *Cement chemistry*; Academic Press Limited, London

Teertstra, D.K.; Cerny, P. (1992): Controls on morphology of analcime-pollucite in natural minerals, synthetic phases, and nuclear waste products; *Cryst. Res. Technol.*, Vol. 27, 7, pp.931-39

Thomassin, J.H. and Rassineux, F. (1992): Ancient analogues of cement-based materials: stability of calcium silicate hydrates; *Applied geochemistry*, Suppl. Issue No.1, pp. 137-42

Thomassin, J.H.; Boutonnat, F.; Touray, J.-C. and Baillif, P. (1989): Geochemical role of the water/rock during the experimental alteration of a synthetic basaltic glass at 50°C. An XPS and STEM investigation; *Eur. J. Mineral.*, Vol. 1, pp. 261-74

Tovena, I et al. (1995): Determining the effects of nuclear glass components on glass dissolution: a statistical approach; *Proceedings of XVII international congress on glass*, Vol. 5, Chinese Ceramic Society, Beijing, pp. 49-54

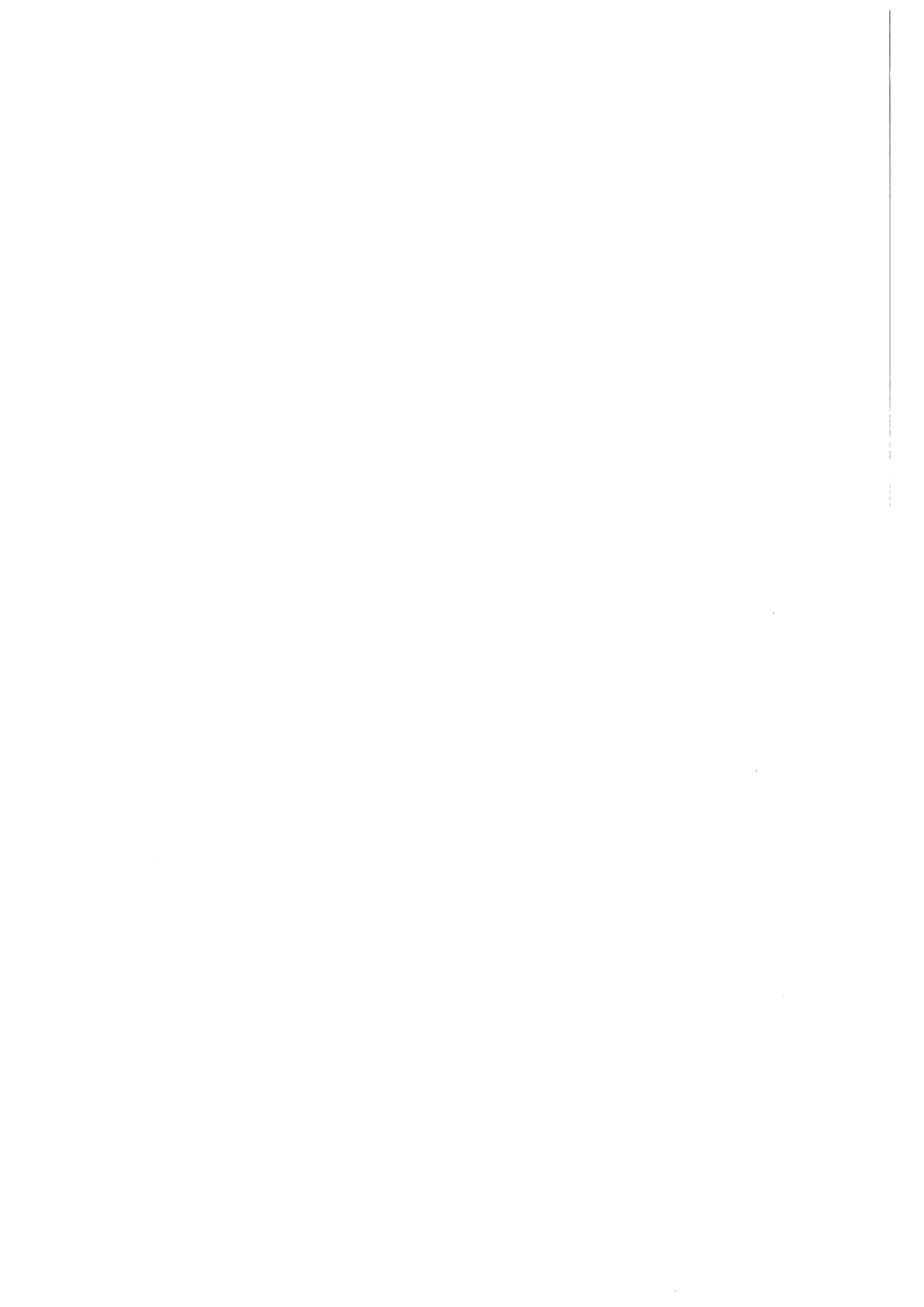
Werme, L. et al. (1990): Chemical corrosion of highly radioactive borosilicate nuclear waste glass under simulated repository conditions; *J. Mater. Res.*, 5; pp.1130-46

White, W.B. (1992): Theory of corrosion of glass and ceramics; in: *Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors*; Clark, D.E.; Zaitos, B.K. (eds); Noyes Publications, New Jersey, pp. 2-28

Wiggering, H.; Neumann-Mahlkau, P. and Selbach, H.-J. (1992): Experimental procedures to simulate weathering under atmospheres which may have characterized the early archean; *Early organic evolution: Implications for mineral and energy resources*; Schidlowski, M. et. al. (eds.), Springer-Verlag Berlin, pp. 31-40

Wood, B.J.; Holloway, J.R. (1984): A thermodynamic model for subsolidus equilibria in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 48, pp.159-76

Zaitos, B.K. und Clark, D.E. (1992): Corrosion testing and characterization; In: *Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors*; Clark, D.E.; Zaitos, B.K. (eds); Noyes Publications, New Jersey, pp. 51-102



F. Anhang

1 Indizierung und Verfeinerung der Gitterparameter

2 Thermodynamische Modellierung

3 Cu-Sulfide

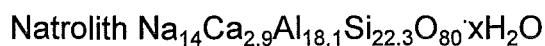


$$a_0 = 13.7331 \pm 0.0004 \text{ \AA}$$

RG: kubisch; Ia3d

$$F23 = 59.2(.007, 58)$$

2Θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	h k l	$\Delta 2\Theta$
15.78	5.609	60	2 1 1	-.008
24.22	3.671	12	3 2 1	-.007
25.94	3.432	100	4 0 0	.014
30.51	2.927	75	3 3 2	.009
31.89	2.804	6	4 2 2	-.009
33.25	2.692	5	4 3 1	.015
35.78	2.507	12	5 2 1	.003
37.01	2.426	2	4 4 0	.012
40.46	2.227	2	6 1 1	.007
44.72	2.025	3	6 3 1	.003
47.71	1.905	11	6 4 0	-.005
48.68	1.868	2	7 2 1	.001
52.42	1.744	25	6 5 1	.004
53.32	1.716	17	8 0 0	-.003
54.22	1.690	6	7 4 1	.004
56.84	1.618	10	6 6 0	-.001
62.68	1.481	3	9 2 1	-.006
65.88	1.416	3	9 3 2	-.005
69.00	1.359	3	7 7 2	-.003
69.79	1.346	2	10 2 0	.008
72.05	1.310	2	10 3 1	-.017
74.33	1.275	3	8 6 4	.007
78.04	1.223	4	10 5 1	.003



$$a_0 = 18.468 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 18.788 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 6.618 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

RG: orthorhombisch; Fdd2

$$F30 = 20.5(.005,276)$$

2Θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	h k l	$\Delta 2\Theta$
13.44	5.581	50	2 2 0	.008
14.98	5.909	27	1 1 1	.009
19.01	4.665	80	2 2 1	.011
20.10	4.414	5	1 3 1	.009
21.44	4.141	10	4 2 0	.010
23.96	3.711	50	4 1 1	.003
25.90	3.437	15	5 2 0	.003
27.80	3.206	15	3 5 0	.004
28.58	3.121	2	0 2 2	-.003
28.97	3.079	3	2 5 1	.005
29.02	3.074	2	2 1 2	-.015
30.12	2.964	2	2 6 0	.006
30.93	2.888	100	1 3 2	.009
33.07	2.706	2	2 6 1	-.002
34.52	2.595	10	2 4 2	.000
36.42	2.464	2	5 0 2	.000
36.69	2.447	15	5 5 1	.003
38.56	2.333	8	4 4 2	.014
39.45	2.282	5	7 3 1	.003
39.91	2.257	3	1 6 2	.002
40.22	2.240	5	6 5 1	.005
40.87	2.206	7	0 0 3	-.005
42.55	2.123	2	8 2 1	.006
43.64	2.072	3	8 4 0	-.013
45.67	1.985	6	1 4 3	.002
45.86	1.977	11	3 9 0	.000
49.30	1.846	15	10 0 0	-.002
49.81	1.829	6	6 6 2	.004
49.84	1.828	4	4 9 1	-.002
50.22	1.815	12	5 7 2	.002
52.68	1.736	3	9 1 2	.009
55.93	1.642	6	3 7 3	-.009
56.13	1.637	4	7 9 0	-.009
56.27	1.633	2	7 3 3	.005
56.39	1.630	5	9 7 0	-.006
56.76	1.620	2	5 6 3	.001
60.83	1.521	3	10 7 0	-.001
67.68	1.383	1	10 9 0	.004

Chabasit $(\text{Ca,K})_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24})\cdot x\text{H}_2\text{O}$

$$a_0 = 13.817 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 14.906 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

RG: hexagonal; $R\bar{3}m$

F30= 90.9(.003,112)

2Θ	d (Å)	I/I_0	h k l	$\Delta 2\Theta$
9.47	9.329	100	1 0 1	.002
12.80	6.908	12	1 1 0	.000
15.95	5.550	15	2 0 1	.006
17.84	4.967	25	0 0 3	.005
19.00	4.666	10	2 0 2	-.002
20.50	4.328	60	2 1 1	-.003
22.98	3.867	25	2 1 2	.000
25.77	3.454	5	2 2 0	.000
27.51	3.239	5	3 1 1	-.001
28.19	3.162	5	2 0 4	.004
30.45	2.932	80	4 0 1	.005
30.89	2.892	50	1 0 5	.006
32.21	2.776	3	4 0 2	-.003
33.15	2.699	5	3 2 1	-.001
33.56	2.668	5	2 0 5	.003
34.32	2.610	10	4 1 0	.004
36.05	2.489	15	2 1 5	-.001
39.51	2.278	10	5 0 2	-.004
40.64	2.218	1	3 1 5	-.004
43.11	2.096	5	1 0 7	.002
47.14	1.926	6	2 1 7	.004
47.41	1.916	8	5 2 0	.003
50.67	1.799	2	4 1 6	-.002
51.31	1.779	2	2 0 8	-.001
52.72	1.734	1	4 0 7	.002
56.78	1.620	1	6 2 2	-.010
60.71	1.524	3	5 4 1	-.003
62.10	1.493	2	2 2 9	.006
64.78	1.438	1	4 2 8	-.001
65.80	1.418	2	4 4 6	-.002
69.41	1.352	2	4 3 8	-.003

Tobermorit ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2$) $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$$a_0 = 11.245 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 7.330 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 22.960 \pm 0.007 \text{ \AA}$$

RG: orthorhombisch; C2221

$$F30 = 23.7(.006,224)$$

2Θ	d (Å)	I/I ₀	h k l	$\Delta 2\Theta$
7.69	1.492	85	0 0 2	-.008
15.74	5.623	11	2 0 0	-.003
16.37	5.409	3	1 1 2	-.015
20.87	4.252	2	1 0 5	-.008
21.17	4.192	4	1 1 4	.004
23.07	3.851	7	2 1 3	.014
24.04	3.698	3	3 0 1	.009
24.27	3.664	5	0 2 0	.007
25.49	3.491	2	0 2 2	-.001
27.80	3.206	5	3 1 2	-.018
27.86	3.199	5	2 1 5	.000
29.04	3.072	100	2 2 0	-.017
30.10	2.966	40	2 2 2	-.001
30.97	2.884	4	3 1 4	.003
31.14	2.869	20	0 0 8	.001
31.81	2.811	25	4 0 0	.003
33.06	2.707	3	2 2 4	.000
34.46	2.600	4	1 1 8	-.002
36.20	2.479	10	3 2 3	-.003
36.96	2.430	12	0 3 1	-.010
38.64	2.328	2	0 3 3	-.006
39.49	2.279	1	1 3 3	-.007
39.76	2.265	3	4 0 6	.004
39.86	2.259	5	0 2 8	-.003
42.64	2.118	2	1 3 5	-.003
44.40	2.038	4	3 3 1	.007
45.89	1.975	1	1 1 11	.008
49.36	1.844	25	4 2 7	-.004
49.53	1.838	30	2 2 10	.000
49.84	1.828	2	3 2 9	.001
50.20	1.815	4	6 1 0	-.002
50.26	1.813	3	0 2 11	.005
52.72	1.734	2	6 0 5	.012
54.47	1.683	2	1 4 5	-.005
55.29	1.660	5	3 1 12	-.008
55.56	1.652	5	0 4 6	.002
59.73	1.546	8	7 0 4	.011
64.00	1.453	2	1 5 0	.011

2 Thermodynamische Modellierung

2.1 Einleitung

In vorangegangenen Kapiteln wurde auf Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung hingewiesen. Das folgende Kapitel beschreibt die Grundlagen dieses Werkzeugs. Die Modellrechnungen gehen nicht vom Anspruch aus, in allen zu beschreibenden Fällen die Realität widerzuspiegeln, sollen aber dennoch auf der Grundlage ermittelter thermodynamischer Daten eine Deutungshilfe für den Verlauf der Korrosion des SB-Granulats und die Beschreibung und Identifizierung von Phasenneubildungen unter unterschiedlichen Bedingungen in wäßrigen Lösungen darstellen.

2.2 Grundlagen

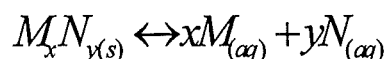
Der Chemismus einer Lösung ergibt sich aus der Wechselwirkung der Glasoberfläche oder einer festen Mineralphase mit dem Lösungsmittel in Abhängigkeit von pH, Druck und Temperatur. Die Löslichkeit eines entsprechenden Minerals bestimmt die Konzentration der Konstituenten in der Lösung. In diesem Zusammenhang stellen sich folgende Fragen:

*** Unter welchen pH-, Temperatur- und Konzentrationsbedingungen wird die Löslichkeit einer festen Phase überschritten, so daß sie als Neubildung an der Granulatoberfläche entsteht?**

*** Welche festen Phasen limitieren die Konzentration eines Elements in der Lösung? Oder umgekehrt gefragt: kann eine Mineralneubildung das Schwermetallinventar der Lösung entziehen und dauerhaft unter gegebenen Konditionen in der Kristallstruktur fixieren?**

2.2.1 Löslichkeit einer festen Mineralphase

Das Löslichkeitsgleichgewicht einer festen Phase (M_xN_y) kann allgemein durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Im idealen Fall wird sich beim Lösungsvorgang immer ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen, das durch eine Gleichgewichtskonstante K beschrieben werden kann. Für diese gilt:

$$K = \frac{\{M_{(aq)}\}^x \cdot \{N_{(aq)}\}^y}{\{M_xN_{y(s)}\}}$$

Handelt es sich um eine reine feste Phase, so kann die Aktivität, also die tatsächlich wirksame Konzentration der festen Phase $\{M_xN_y(s)\}$ gleich 1 gesetzt werden. Damit reduziert sich der Ausdruck für K. Der abgekürzte Term bezeichnet das Löslichkeitsprodukt:

$$K = \{M_{(aq)}\}^x \cdot \{N_{(aq)}\}^y$$

Prinzipiell wird im Gleichgewicht die thermodynamisch stabilste Phase gebildet. Für gegebene Bedingungen fällt die Phase mit der geringsten Löslichkeit (= stabilste Phase) aus und kontrolliert damit die gelösten Konzentrationen. Auflösung und Ausfällung einer festen Phase sind unter natürlichen Bedingungen in der Regel langsame Prozesse. Der Gleichgewichtszustand unter gewählten oder natürlichen Bedingungen ist oft nicht erreicht, insbesondere dann, wenn mehrere feste Phasen, z.B. amorphe und kristalline Phasen gleicher Zusammensetzung, möglich sind. Das passiert regelmäßig, wenn sich die chemischen Gradienten zu schnell entwickeln und zur Übersättigung führen, bevor Keimbildung erfolgen kann. In solchen Fällen wird aus kinetischen Gründen meist eine amorphe feste Phase zuerst gebildet, die später in die stabilere kristalline Phase übergeht. Ein Beispiel hierfür ist die Fällung von Eisenhydroxiden, bei der sich in den meisten Fällen zuerst amorphes, thermodynamisch instabileres Eisenhydroxid bildet, das später in den stabilen, kristallinen Goethit (α -FeOOH) übergeht.

2.2.2 Aktivität, Ionenstärke und Sättigung einer Lösung

In idealen (unendlich verdünnten) Lösungen treten zwischen den einzelnen Spezies keine Wechselwirkungen auf. Anders in realen Lösungen (Elektrolytlösungen), bei denen zwischen den Spezies Beeinflussungen durch elektrostatische Kräfte, kovalente Bindungen oder London-Van-der-Waals Wechselwirkungen etc. eine Rolle spielen können. Die effektiv an einer Reaktion beteiligte Konzentration einer Spezies wird als Aktivität bezeichnet. Der Aktivitätskoeffizient Γ drückt die Abweichung des realen Verhaltens der Lösung vom Verhalten einer idealen Lösung aus. Γ ist von der Temperatur und den Komponenten abhängig und kann nur näherungsweise mit Hilfe der DEBYE-HÜCKEL- oder der DAVIES-Gleichung bestimmt werden (Stumm; 1991):

Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten Γ nach DEBYE und HÜCKEL ("erweiterte DEBYE-HÜCKEL"-Gleichung):

$$\log \Gamma_i = -A \cdot Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) + \beta_i + I$$

Gleichung nach DAVIES:

$$\log \Gamma_i = -A \cdot Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$$

mit Γ_i = Aktivitätskoeffizient des Ions bzw. Spezies
 A, B = von Temperatur und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels
 abhängige Koeffizienten
 Z_i = Ladungszahl eines Ions oder Spezies i
 I = Ionenstärke
 β_i = Korrekturfaktor des Ions bzw. Spezies i nach HÜCKEL

Die Ionenstärke I ist ein von LEWIS und RANDELL eingeführtes Maß für Konzentrationen in Elektrolytlösungen. Sie errechnet sich nach der Gleichung:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \cdot Z_i^2$$

wobei m_i = Molalität des Ions bzw. der Spezies i
 Z_i = Ladungszahl des Ions bzw. der Spezies i

Der Sättigungsindex kann als Maß für das Erreichen der thermodynamischen Stabilität des Bodenkörpers aufgefaßt werden. Er berechnet sich nach der Formel:

$$SI = \log \frac{a_{M(aq)}^x \cdot a_{N(aq)}^y}{K_{M_x N_y}}$$

mit SI = Sättigungsindex
 a = Aktivität des Ions bzw. Spezies i
 K = temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante für unendliche Verdünnung

Lösungsschemisch bedeutet ein positiver Sättigungsindex (SI), daß eine bestimmte Mineralphase in der Lösung übersättigt vorliegt und damit ausfällt. Die Mineralphase geht bei negativem SI in Lösung, da eine Untersättigung vorliegt.

Reale Lösungen zeigen, daß die Keimbildung der meisten Mineralphasen kinetisch gehemmt ist; beispielsweise fällt Eisenhydroxid nicht bei einem Sättigungsindex von Null oder knapp darüber aus, sondern Kristallite sind erst bei $SI \cong 1$ experimentell nachzuweisen. Die metastabile Übersättigung an Mineralphasen in einer Lösung ist für jede Mineralphase unterschiedlich und ist darüber hinaus eine Funktion aller Variablen. Beim Modellieren bestehen daher grundsätzlich zwei verschiedene Wege: a.) real gemessene Konzentrationen in der Lösung unter gegebenen Bedingungen werden zur Berechnung der Phasenneubildungen eingesetzt oder b.) die Konzentration eines Ions oder einer Spezies wird iterativ solange verändert bis eine Mineralphase in Abhängigkeit der festgelegten Parameter ihre Löslichkeitsprodukt erreicht. Kann der Punkt a.) mit der Beobachtung im Experiment bestätigt werden, so kann mit b.) ein Szenario entwickelt werden, daß dem Langzeitverhalten des Glasgranulats entspricht.

2.3 Rechenmodelle

2.3.1 WateqX

Zur Berechnung thermodynamischer Daten wurde WateqX verwendet. WateqX (VAN GAANS 1988) ist ein in FORTRAN 77, in Anlehnung an WateqF (PLUMMER/TRUESDELL/JONES 1984), geschriebenes Modellierungsprogramm. WateqX errechnet bei gegebener Vollanalyse, gegebenem pH und bekannter Temperatur einer wäßrigen Lösung Aktivitätskoeffizienten, Ionenstärke und Speziesverteilungen in der Lösung sowie Sättigungsindizes einzelner Mineralphasen.

Zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten stehen dem Programm optional die DEBYE-HÜCKEL- sowie die DAVIES-Methode zur Verfügung.

Das Programm umfaßt 134 feste Phasen und 8 Gasphasen. Als Eingabeparameter stehen 33 Komponenten zur Verfügung (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Ce^{3+} , U^{4+} , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , H_4SiO_4 , HCO_3^- , H_2S , $H_2S_{(Gas)}$, $O_{2(Gas)}$, $CO_{2(Gas)}$, $N_{2(Gas)}$, $NH_{3(Gas)}$, $CH_{4(Gas)}$, e^-). Daraus ergeben sich 249 Spezies (Komponenten mit eingeschlossen), die nach dem chemischen Modell auftreten können (Komplexe und Ionenpaare). Neben den reinen Säure/Base-Gleichgewichten können auch Redoxpotentiale errechnet werden. Ein Vorteil des Programms besteht in der Möglichkeit der Erweiterung oder Aktualisierung thermodynamischer Daten.

WateqX rechnet bei einem konstanten Atmosphärendruck von 1013 mbar.

Die maximale Temperatur ist durch das zugrundegelegte Rechenmodell auf 100°C beschränkt. Wenn in einigen Fällen doch für höhere Temperaturen gerechnet wurde, muß davon ausgegangen werden, daß die "internal consistents" mit großen Fehlern behaftet sind.

Die Ionenstärke ist auf einen Maximalwert von 1 beschränkt.

Zusammenhänge können eindeutig abgeleitet werden, wenn beim Modellieren der Lösungen jeweils nur eine Variable verändert wird. Durch Veränderung der OH^- -Konzentration bei pH-Erhöhung oder Erniedrigung und die dadurch veränderte Speziesverteilung wird aber die Ladungsneutralität der Lösung beeinflusst. Um die elektrische Neutralität der Lösung zu wahren, wurde der Ladungsausgleich durch zusätzlich eingebrachte Ionen (einer Ionenart) vorgenommen. Damit wird aber die Eindeutigkeit der Aussage beeinträchtigt.

WateqX errechnet aus vorgegebenen homogenen und heterogenen (flüssig-flüssig bzw. flüssig-fest) Reaktionen thermodynamische Gleichgewichte. Dem Programm liegt ein rein statisches Modell zugrunde, d.h. daß über die Kinetik oder den Reaktionsfortschritt mit diesen Berechnungen keine Aussage getroffen werden kann. Die Kinetik der Bildung oder Auflösung fester Phasen kann sehr langsam verlaufen, so daß die Bedingungen zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes nicht immer erfüllt sind. Dies impliziert auch, daß eine Bildung von Mineralphasen auftreten kann, die im Widerspruch zur Gleichgewichtsthermodynamik steht.

2.3.2 EQ3 - EQ6

EQ3/6, ein FORTRAN-Programm vom LAWRENCE LIVERMORE NATIONAL LABORATORY der Universität von Kalifornien, ist derzeit weltweit das verbreitetste Modellierungsprogramm mit dem umfangreichsten thermodynamischen Datensatz. Das Programm ist in seinen Anwendungsmöglichkeiten außerordentlich umfangreich. Hier werden kurz nur die verwendeten Optionen beschrieben.

EQ3/6 besteht aus zwei Teilen. EQ3 ist das, für eine EQ6-Berechnung nötige Vorlaufprogramm. Die Leistung von EQ3 entspricht in wesentlichen Zügen WateqX mit einem wesentlich umfangreicheren Datensatz. EQ3 errechnet die Speziesverteilung und die Sättigungsindizes unter gegebenen Druck und Temperaturbedingungen. EQ6 kann mit Hilfe der EQ3-Vorlaufrechnung die dynamischen Veränderungen in Lösung (pH, E_h , Lösungsinventar) und Feststoff (Elementeinbau, Mischkristalle) ausgehend von eingestellten Startbedingungen errechnen. Das Programm erlaubt sowohl Evaporationsberechnungen, Titrationsen als auch die Auflösung von Mineralen oder sog. 'special reactants' (z.B. Glas).

Die Aktivitätskoeffizienten können optional mit Hilfe der einfachen oder der erweiterten DEBYE-HÜCKEL-Gleichung errechnet werden. Diese Algorithmen versagen allerdings bei hohen Ionenstärken in der Lösung, wie sie in der Natur in vielen aquatischen Systemen vorkommen. EQ6 errechnet den Aktivitätskoeffizienten in solchen Fällen mit dem PITZER-Algorithmus.

Bei einer Glasauflösung in bidest. H_2O wird von einem Modell ausgegangen, bei dem eine infinitesimale Menge an Glas mit einer gegebenen chemischen Pauschalzusammensetzung in 1l H_2O aufgelöst wird. Dadurch ändern sich pH, E_h und die Zusammensetzung der Lösung. Im nächsten infinitesimalen Schritt der Auflösung des 'special reactants' wird die neue Situation in der Lösung berücksichtigt. Die Rechnung läuft solange die anfangs eingegebene Gesamtmenge an Glas nicht vollständig aufgebraucht ist oder keine Änderung der Zusammensetzung der Lösung oder den Festkörpern in einer bestimmten Anzahl an Iterationen mehr festzustellen ist. Da diese Berechnungen ebenfalls auf der Thermodynamik beruhen und eine Auflösungskinetik nur pauschal als linear oder logarithmisch angenommen werden kann, weicht auch dieses Programm in einigen Fällen vom Experiment ab. Zusätzliche Optionen im Programm erlauben aber eine Einflußnahme auf den Reaktionsweg. Errechnete Festkörper, die thermodynamisch stabil, kinetisch aber inhibiert sind, können aus der weiteren Rechnung ausgeschlossen bzw. beobachtete Phasen neu mit einbezogen werden. Auf diese Weise läßt sich der Reaktionsweg an das Experiment iterativ anpassen und mit dieser Optimierung das Phasengeschehen und die auftretenden Gleichgewichte auf lange Sicht hin simulieren.

3 Cu-Sulfide

3.1 Mögliche Cu-Sulfidquelle im Schwel-Brenn-Prozeß

Eluattests der Granulate K1, K2 und K3 nach dem Schweizer Elutionsverfahren zeigen für Cu eine Überschreitung der zulässigen Grenzwerte nach der TVA Schweiz.

Aus Korrosionsuntersuchungen in Anwesenheit von Komplexbildner EDTA geht hervor, daß die Freisetzung von Cu nicht mit der Auflösung der Granulatmatrix korreliert. Die Cu-Quelle liegt vielmehr an der Oberfläche der Granulate.

Untersuchungen der Granulatoberfläche haben ergeben, daß im technischen Prozeß eingefroren Blasen Hohlräume eine Anreicherung von Cu-Sulfidphasen aufweisen.

Cu-Sulfide sind im Hochtemperaturprozeß kristallisiert, dort aber nicht primär entstanden. Cu-Sulfide sind Prozeßdurchläufer. Ziel der in den beiden folgenden Kapiteln beschriebenen Versuche war es, die Herkunft der Cu-Sulfide einzugrenzen um Hinweise auf die Quelle zu erhalten.

3.1.1 Indirekter Sulfidnachweis im Feinreststaub

Ein stofflicher Zutritt zur Hochtemperatur-Brennkammer ist nur über den Prozeßgaspfad oder über die Feinststoffraktion möglich. Eine Feinreststaubcharge wurde vor der Hochtemperaturverbrennung am 23.08.95 ausgeschleust.

In einem geschlossenen Tiegel wurden Temperversuche bei 1250-1300°C mit Feinreststaub durchgeführt. Beim Öffnen des Tiegels entweicht heller Rauch. Nach dem Erkalten wird oberhalb des Sinterkuchens ein gelber Saum mit nadeligen Kriställchen beobachtet, der sich röntgenographisch als ZnO-Rasen erweist. Abb.152 zeigt ZnO-Whisker und (Zn,Sn)O-Mischkristalle im REM.

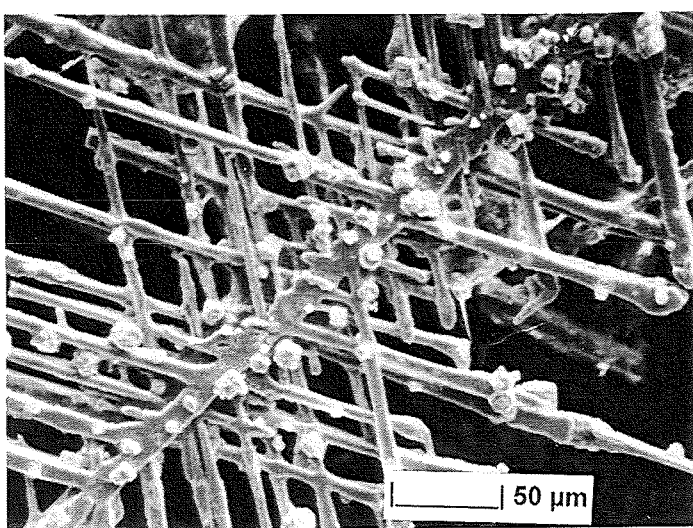


Abb.152: ZnO-Whisker mit würfeligen. (Zn,Sn)O-Mischkristallen

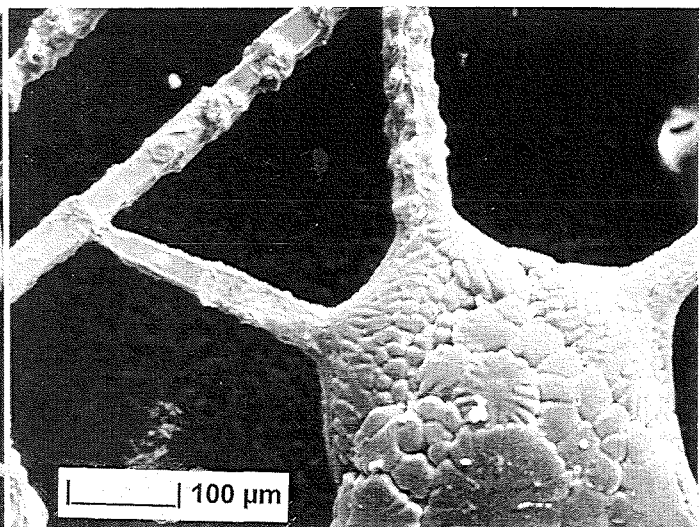


Abb.153: Mit aufgeschmolzenem Alkali- und Erdalkalisulfaten und Chloriden überzogene ZnO-Whisker.

Ein Großteil der untersuchten Whisker ist mit aufgeschmolzenem Alkali- und Erdalkalisulfaten und -chloriden überzogen (Abb.153). Abb.154 zeigt die EDX-Spektren der (Zn,Sn)O-Mischkristalle und den sulfatischen Überzug.

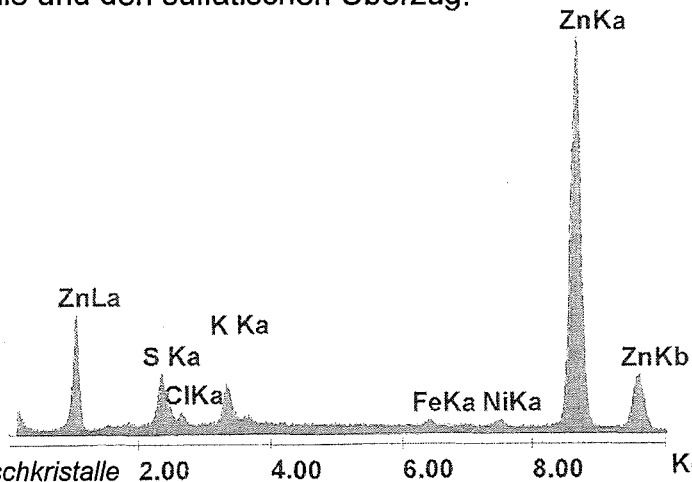


Abb.154: EDX-Spektrum der (Zn,Sn)O-Mischkristalle und dem sulfatischen Überzug.

3.1.2 Oberfläche der Cu-Fittingen nach der Müllverschmelzung

Ziel des folgenden Versuchs war es die Schweltrommel als Entstehungsort der Sulfide einzugrenzen. 20 winkelförmige Cu-Fittinge (Durchmesser 1.5 cm; Länge 4 cm) wurden dem Hausmüll zugegeben und der technische Prozeß bis zur stofflichen Trennung von Fe -Metallen durchlaufen.

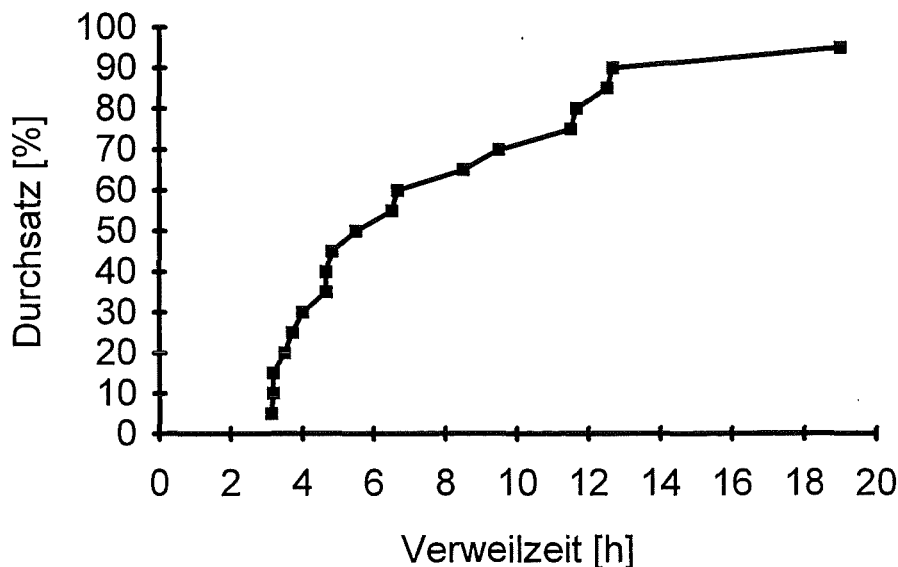


Abb.155: Verweildauer von 19 Cu-Fittingen vom Schweltrommeleinlaß bis zur stofflichen Trennung.

19 der oben eingesetzten Cu-Fittinge konnten nach 20 h im Auffangbehälter wiedergefunden werden. Abb.155 zeigt die Verweilzeit der Cu-Fittinge in der Schweltrommel und auf dem Weg zur stofflichen Trennung.

Die mechanisch unbeanspruchte Innenseite der Cu-Fittinge wurde mit REM und EDX untersucht. Abb.156 zeigt 0.5 mm große Cu-Sulfid-Kristalle an der Innenseite der Fittinge, Abb.157 das dazugehörige EDX-Spektrum.

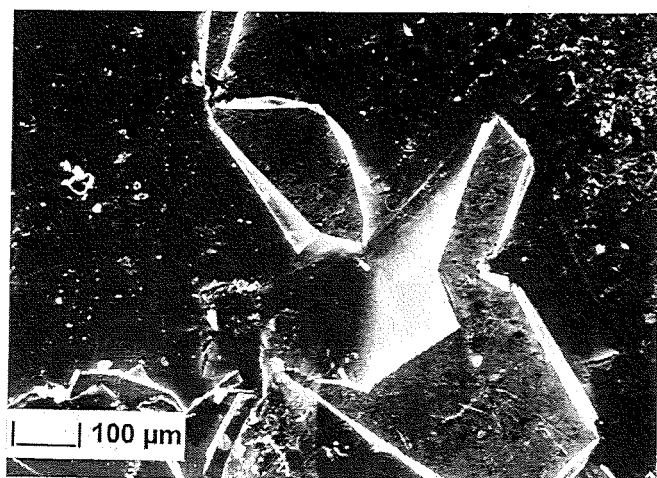


Abb.156: Cu-Sulfid-Kristalle auf mechanisch unbeanspruchter Innenseite der Fittinge nach Durchlaufen der Schweltrommel

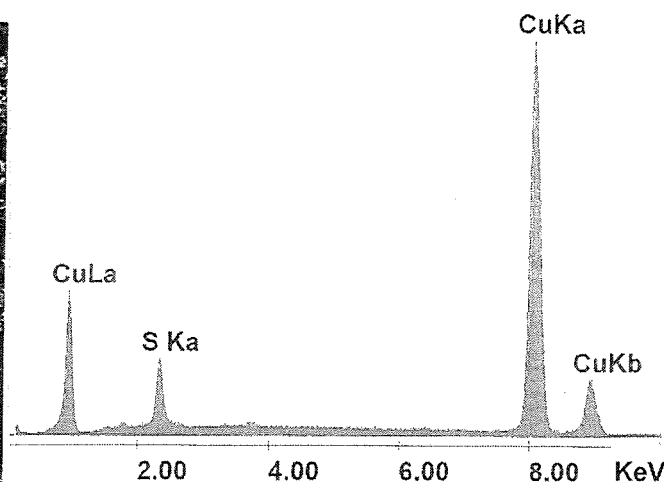


Abb.157: EDX-Spektrum der Cu-Sulfidkristalle.

3.2 Diskussion

Das Granulat zeigt unbelegte, glatte Oberflächen mit muscheligem Bruch und einem hohen Anteil im technischen Prozeß eingefrorener Blasen Hohlräume. Die Oberfläche der Gasblasen weist tröpfchenförmiges Cu_xS_y auf.

Cu_xS_y kann nicht in der Hochtemperaturkammer gebildet werden. Die Sulfidquelle wird daher vor der Brennkammer vermutet.

Im Schwel-Brenn-Prozeß ergeben sich zwei Möglichkeiten eines Sulfideintrags: über den Schwelgaspfad aus der Schweltrommel oder den Feinreststaub.

Im Feinreststaub kann Cu_xS_y nicht beobachtet werden. Dafür kann aber ZnS indirekt als ZnO nachgewiesen werden. Bei einem C-Gehalt im Feinreststaub von ~10 Gew-% stellt sich eine reduzierende Zone im unteren Bereich des Tiegels, bei Luftzutritt eine oxidierende im oberen ein. Das flüchtige ZnS (Siedepunkt der ZnS-Varietät Wurtzit liegt bei 1185°C) kann im reduzierenden Milieu verdampfen und schlägt sich bei Kontakt mit Luft oberhalb des Sinterkuchens aus Feinreststaub als ZnO-Whisker nieder.

Cu-Fittinge, die die Schweltrommel durchlaufen und vor der Verbrennung bei 1300°C durch die stoffliche Trennung dem Prozeß entzogen werden, weisen auf mechanisch unbeanspruchten Oberflächen 500 µm große z.T. idiomorphe Cu-Sulfidkristalle auf. Damit kann die Schweltrommel als Ort der Sulfidbildung angesehen werden.

Der tröpfchenförmige Niederschlag der Cu-Sulfidphasen in den Blasen Hohlräumen deutet darauf hin, daß der Siedepunkt der Verbindung im Prozeß erreicht wurde. Bei einer Temperaturerniedrigung im Verfahren oder in anschließenden Granulierprozeß im Naßentschlacker kondensiert die Cu-Phase wieder. Der entstandene Blasen Hohlräume wird im Granulat 'eingefroren', an dessen Grenzen die Granulate bei mechanischer Beanspruchung oder durch thermisch eingebrachte Spannungen

bevorzugt spalten. Offen liegende Blasen Hohlräume mit Cu-sulfidischem Material können dann einem hydrolytischen Angriff ausgesetzt werden.