

D. Vollprecht, T. Sattler, J. Kern, I. Berrer, J. Riedl, G. Mori

Einleitung

Die Auswirkungen der thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung mit festen Wärmequellen (thermal conduction heating, TCH) auf die Mobilität von Metallen sind noch wenig erforscht. Forschergruppen erkannten einerseits einen Anstieg der Mobilität von Fe und Al (Roh et al. 2000), andererseits zeigte sich eine erhöhte Ökotoxizität durch eine Änderung der Speziation von Schwermetallen (Bonnard et al. 2010) sowie eine schwächere Sorption durch die Zerstörung der Substanz, aber auch eine Umverteilung in schwerer lösliche Fraktionen von Fe und Zn (Biache et al. 2008). Die wenigen existierenden Studien basieren auf dem rein empirischen Prinzip der sequentiellen Extraktion und beziehen weder reale mobilitätskontrollierende Mechanismen noch die reale Speziation der Schwermetalle mit ein.

Beim Einsatz von Heizlanzen im Feld treten erfahrungsgemäß Korrosionsprozesse auf. Dezierte wissenschaftliche Untersuchungen der Korrosion durch TCH fehlen jedoch, obwohl zur Korrosion der für die Hüllrohre standardmäßig eingesetzten Legierung 304 eine umfangreiche Literatur existiert. Die Einwirkung von KCl und K_2CO_3 vor der Erhitzung in feuchter Atmosphäre (5 % O_2 , 40 % H_2O) auf 500 bis 600 °C führte zur Bildung von K_2CrO_4 und nach Lösung des darin enthaltenen Cr(VI) zur Bildung einer Doppelschicht aus Hämatit (Fe_2O_3) und Spinellphasen (Pettersson et al. 2011). Ein Korrosionsmechanismus, der unter derartigen Bedingungen auftreten kann, ist die interkristalline Korrosion infolge der Verarmung an Chrom, die jedoch durch Heilungsprozesse infolge der Diffusion von Chrom nur von kurzer Dauer ist (Kina et al. 2008).

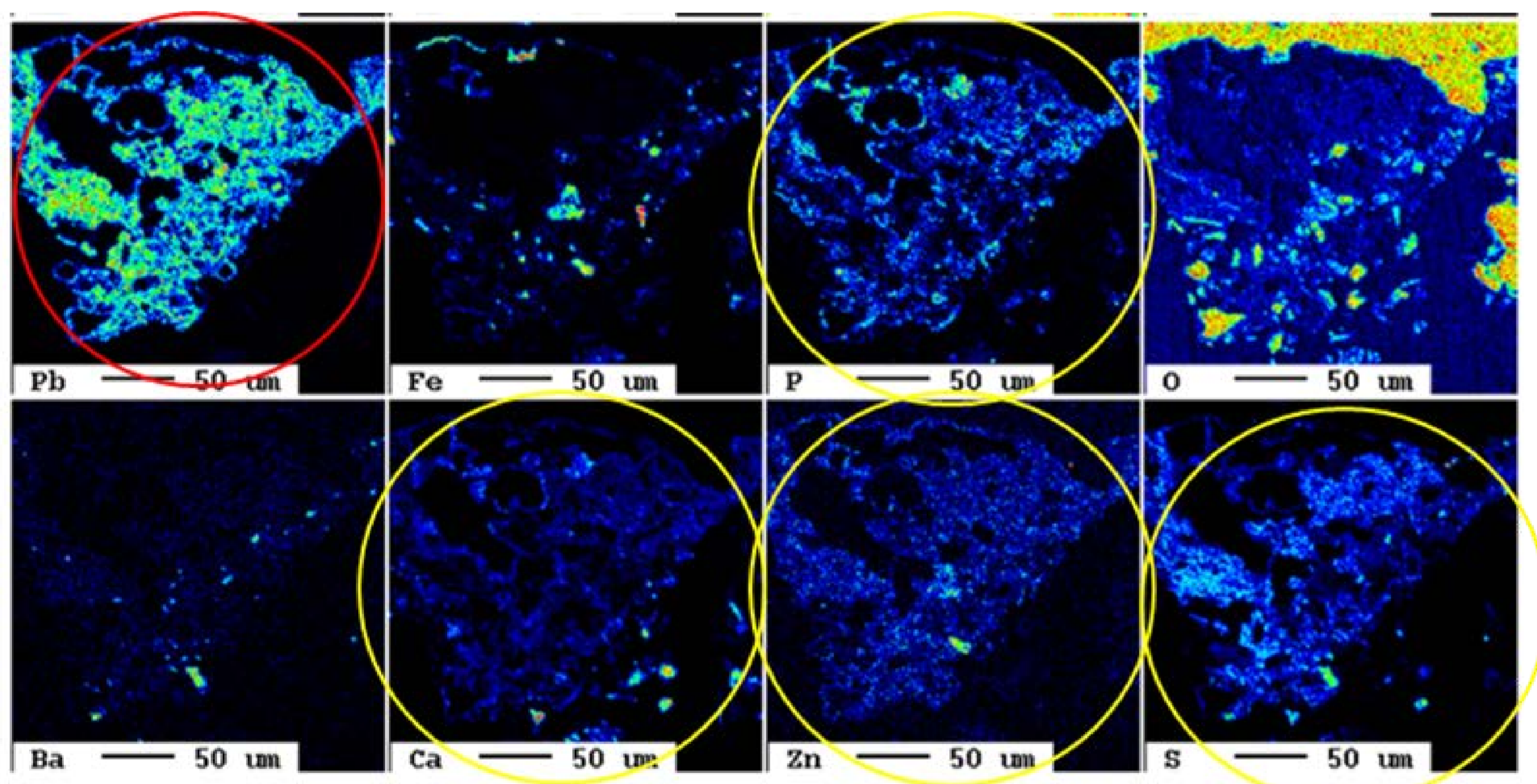


Abb. 2: Elementverteilungen der bei 500 °C thermisch behandelten Probe ST32.

Material und Methoden

Im Projekt InnoBLA wurde die Auswirkung der thermischen Behandlung von Böden auf die Mobilität von Schwermetallen und die Korrosion der Heizlanzen untersucht. Dabei wurden fünf Bodenproben thermisch behandelt ($t = 7$ d, $T = 105$ °C, 300 °C, 500 °C) und danach pH-abhängigen Elutionsversuchen unterzogen. Zum anderen wurde ein Hüllrohr (Edelstahl 304) nach dem Einsatz im Feld mittels Licht- und Elektronenmikroskopie sowie Röntgenfluoreszenzanalyse charakterisiert.

Zur Optimierung des Lanzenmaterials wurden Proben von 15 weiteren Legierungen zunächst unter Argon thermisch behandelt (24 h, 750 °C), dann in einer Elektrolytlösung ausgelagert (120 h, 236 mL H_2SO_4 , 25 g $Fe_2(SO_4)_3$, 400 mL Wasser) und die Abtragsrate lichtmikroskopisch bestimmt.

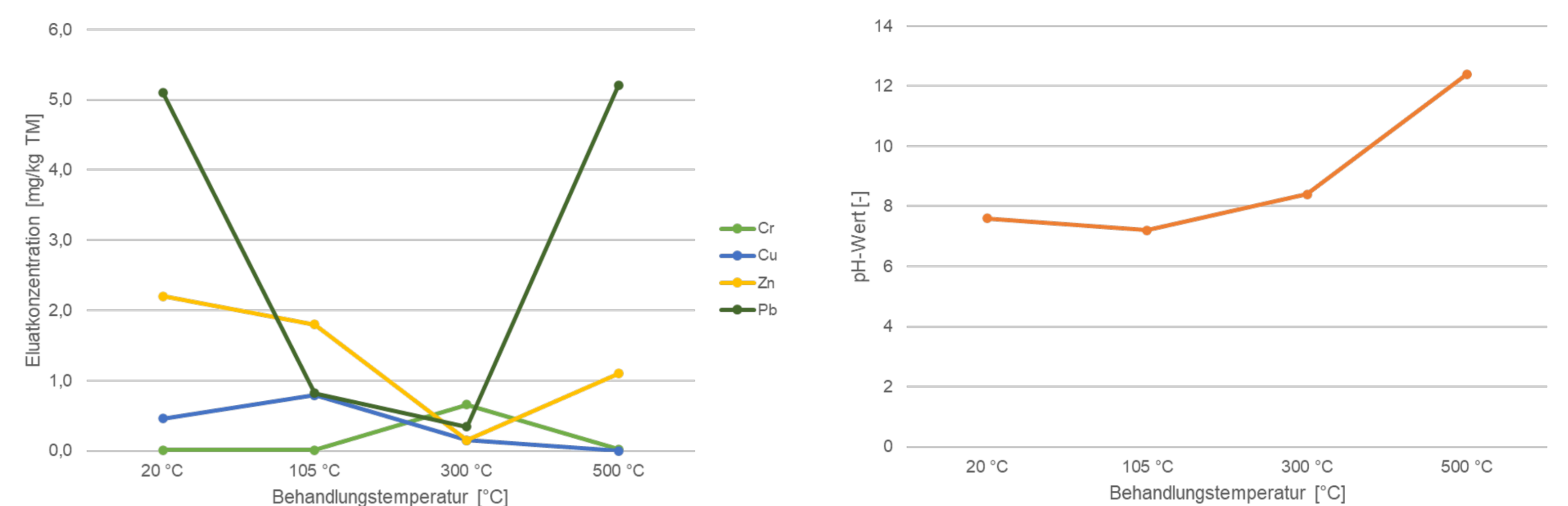


Abb. 1: Auslaugung von Cr, Cu, Zn und Pb (li.) sowie die Entwicklung des pH-Wertes (re.) als Funktion der Vorbehandlungstemperatur der Probe ST32.

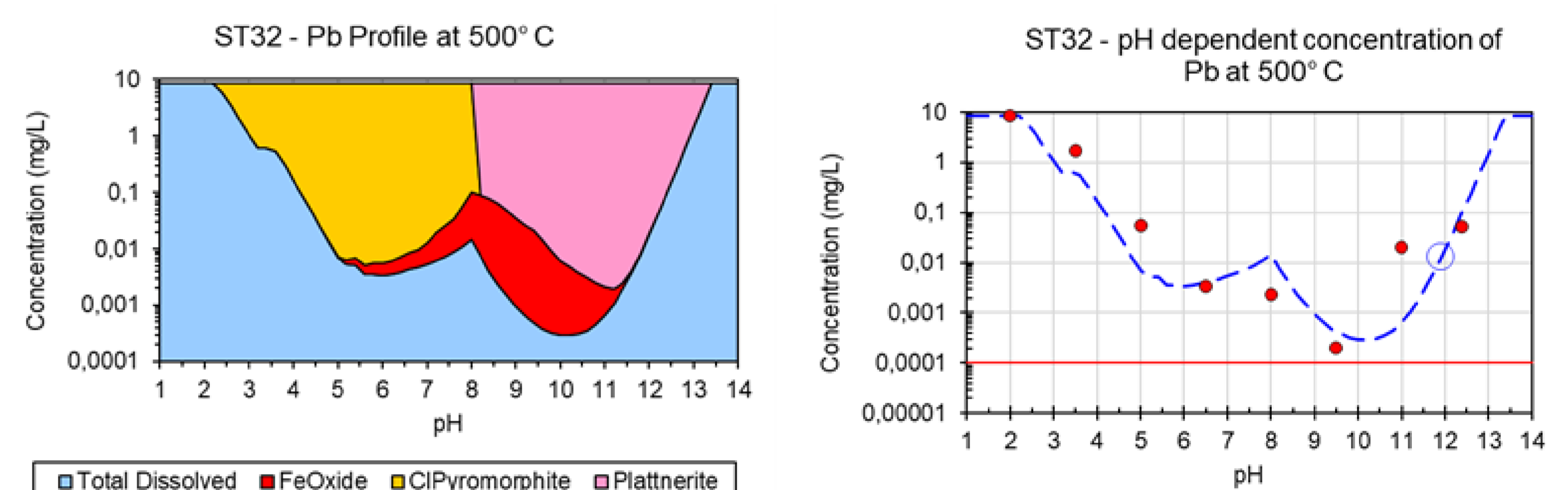


Abb. 3: Löslichkeitskontrollierende Prozesse (li.); gemessene (rote Punkte) und modellierte (blaue Linie) Eluatkonzentrationen (re.) von Pb in der bei 500 °C behandelten Probe ST32.

Ergebnisse und Diskussion

Die Elutionsversuche zeigen, dass die thermische Behandlung die Mobilität jener Schwermetalle, die Oxyanionen bilden können (z.B. Cr) tendenziell verringert, während bei kationisch auftretenden Schwermetallen (z.B. Pb und Zn) der umgekehrte Effekt eintritt, was darauf zurückgeführt werden kann, dass thermisch behandelte Böden stärker alkalisch reagieren (Abb. 1). Diese Beobachtung ist im Einklang mit den Ergebnissen der Modellierungen, denen zufolge die Freisetzung der Schwermetalle überwiegend durch Adsorptionsprozesse kontrolliert wird (Abb. 3). Dies bedeutet, dass sich die primären Phasen, wie z.B. in einer bei 500 °C behandelten Bodenprobe der Altlast ST32, Phosphohedyphan, $Ca_2Pb_3(PO_4)_3Cl$, oder Pyromorphit, $Pb_5[Cl](PO_4)_3$, (Abb. 2) zunächst partiell auflösen und das mobilisierte Pb dann z.B. an Eisenhydroxide adsorbiert wird.

Die Untersuchungen des Hüllrohres aus dem Feldbetrieb zeigen eine unregelmäßige, lokal tiefgreifende Korrosion an der Außenseite und eine gleichförmige, oberflächliche Korrosion mit Bildung von Eisenoxid bzw. Chrom-Eisen-Oxid an der Innenseite (Abb. 4). Die beobachtete Korrosion entstand, da einerseits bei 650 °C eine Ausscheidung von Korngrenzenphasen der Zusammensetzung $(Fe,Cr)_{23}C_6$ stattfand („Sensibilisierung“) und andererseits ein wässriger Elektrolyt an der Probenoberfläche in diesem Bereich vorlag, der durch Reaktion mit diesen Carbiden eine interkristalline Korrosion bis in eine Tiefe von über 500 µm bewirkte. Die Untersuchungen zur Materialauswahl zeigen, dass die Legierungen X1NiCrMoCu31-27.4, X10CrAl25 und X18CrN28 eine Abtragsrate von <1 g/(m²a) aufweisen.

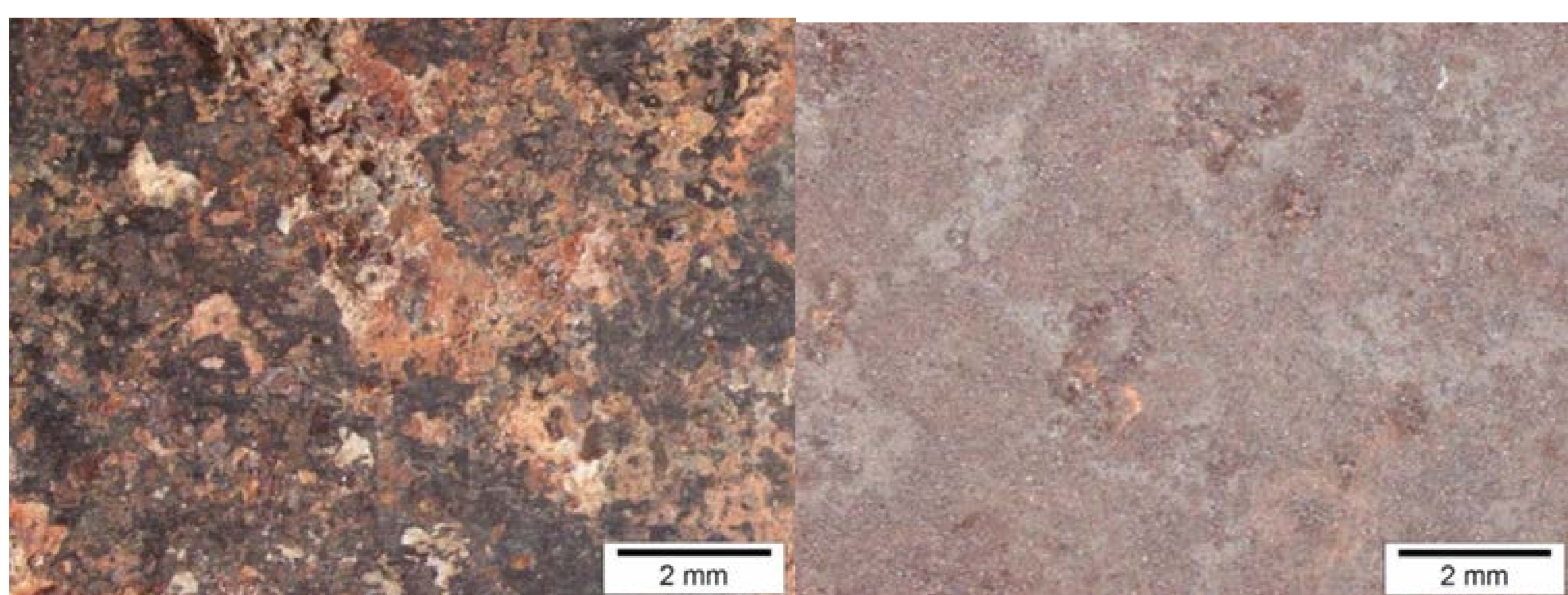


Abb. 4: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Korrosionserscheinungen auf der Außenseite (li.) und Innenseite (re.) eines Hüllrohres aus dem Einsatz im Feld.

Literatur

- Y. Roh, N.T. Edwards, S. Y. Lee, C.A. Stiles, S. Armes und J. E. Foss (2010): Thermal-Treated Soil for Mercury Removal: Soil and Phytotoxicity Tests, 415-424
- M. Bonnard, S. Devin, C. Leyval, J. Morel und P. Vasseur (2010): The Influence of thermal desorption on genotoxicity of multipolluted soil
- C. Biache, L. Mansuy-Huault, P. Faure, C. Munier-Lamy und C. Leyval (2008): Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability
- J. Pettersson, N. Folkesson, L. Johansson und J. Svensson (2011): The Effects of KCl, K_2SO_4 and K_2CO_3 on the High Temperature Corrosion of a 304-Taype Austenitic Stainless Steel
- A. Y. Kina, V. M. Souza, S. S. M. Tavares, J. M. Pardal und J. A. Souza (2008): Microstructure and intergranular corrosion resistance evaluation of AISI 304 steel for high temperature service, 651-655

Kontaktperson zum Poster:

Theresa Sattler, MSc

Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl AVAW

Franz-Josef-Straße 18, 8700 Leoben, Austria

Telefonnummer: +43 3842 402-5138

E-Mail: theresa.sattler@unileoben.ac.at

Webseite: www.avaw-unileoben.at

