UNIVERSITÄT AUGSBURG
Universitätsbibliothek

OPEN ACCESS
OPUS AUGSBURG

InnoBLA III: Auswirkungen der thermischen Bodenbehandlung auf die Mobilität von Schwermetallen und die Korrosion von Heizlanzen

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

Angaben zur Veröffentlichung / Publication details:

Vollprecht, Daniel, J. Kern, I. Berrer, J. Riedl, G. Mori, and T. Sattler. 2022. "InnoBLA III: Auswirkungen der thermischen Bodenbehandlung auf die Mobilität von Schwermetallen und die Korrosion von Heizlanzen." *Recy&DepoTech* 16 (2): 63–66.

Nutzungsbedingungen / Terms of use:

licgercopyright

Dieses Dokument wird unter folgenden Bedingungen zur Verfügung gestellt: / This document is made available under these conditions:
Deutsches Urheberrecht
Weitere Informationen finden Sie unter: / For more information see:
https://www.uni-augsburg.de/de/organisation/bibliothek/publizieren-zitieren-archivieren/publiz/

InnoBLA III: Auswirkungen der thermischen Bodenbehandlung auf die Mobilität von Schwermetallen und die Korrosion von Heizlanzen

D. Vollprecht[1,2], J. Kern[1,3], I. Berrer[1], J. Riedl[4], G. Mori[4] & T. Sattler[1]
[1)] Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Leoben, Österreich
[2)] Universität Augsburg, Lehrstuhl für Resource and Chemical Engineering, Augsburg, Deutschland
[3)] VTU Engineering GmbH, Wien, Österreich
[4)] Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, Leoben, Österreich

KURZFASSUNG: 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. 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. Diese Beobachtung ist im Einklang mit den Ergebnissen der Modellierungen, denen zufolge die Freisetzung der Schwermetalle überwiegend durch Adsorptionsprozesse kontrolliert wird. Die Korrosionsuntersuchungen zeigen, dass sich bei der Erhitzung der Proben Cr-reiche Carbide ausscheiden und es später durch den Elektrolyten zu einer interkristallinen Korrosion kommt. Die Legierungen X1NiCrMoCu31-27.4, X10CrAl25 und X18CrN28 zeigen dagegen eine Abtragsrate von <1 g/(m²a).

1 EINLEITUNG

1.1 Mobilität von Schwermetallen

Die Auswirkungen der thermisch unterstützten Bodenluftabsaugung mit festen Wärmequellen (thermal conduction heating, TCH) auf die Mobilität von Metallen sind noch wenig erforscht. Eine Forschergruppe zeigte einen Anstieg der Mobilität von Fe und Al (Roh, et al., 2000), eine andere erklärte eine erhöhte Ökotoxizität durch eine Änderung der Speziation von Schwermetallen (Bonnard, Devin, Leyval, Morel, & Vasseur, 2010), eine weitere beobachtete einerseits eine schwächere Sorption durch Zerstörung der organischen Substanz, aber auch eine Umverteilung von Fe und Zn in schwerer lösliche Fraktionen (Biache, Mansuy-Huault, Faure, Munier-Lamy, & Leyval, 2008). Die wenigen existierenden Studien zu diesem Thema basieren auf dem rein empirischen Prinzip der sequentiellen Extraktion, welche weder die realen Mechanismen, welche die Mobilität kontrollieren, berücksichtigt, noch die reale Speziation der Schwermetalle untersucht.

1.2 Korrosion von Heizlanzen

Beim Einsatz von Heizlanzen im Feld treten erfahrungsgemäß Korrosionsprozesse auf. Dezidierte 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, Folkeson, Johansson, & Svensson, 2011). Ein Korrosionsmechanismus, der unter derartigen Bedingungen auftreten kann, ist die interkristalline Korrosion infolge der Verarmung

an Chrom und der Bildung chromreicher Ausscheidungen. Diese Sensibilisierung kann durch Diffusion von Chrom aus der Kornmatrix an den Verarmungssaum der Korngrenze wieder neutralisiert werden. Die chromreichen Ausscheidungen bleiben vorhanden (Kina, Souza, Tavares, Pardal, & Souza, 2008).

2 MATERIAL UND METHODEN

2.1 Mobilität von Schwermetallen

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 (EN 14429) unterzogen. Mittels hydrogeochemischer Modellierung (LeachXS^{TM}) wurden Hypothesen aufgestellt, welche Prozesse die Mobilität der Schwermetalle kontrollieren und in welcher Speziation die Schwermetalle vor und nach der thermischen Behandlung vorliegen, und diese durch Elektronenstrahlmikrosonde experimentell getestet.

2.2 Korrosion von Heizlanzen

Ein Hüllrohr (Edelstahl 304, 18 % Cr, 8 % Ni) einer Heizlanze wurde 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.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Mobilität von Schwermetallen

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. 2). Dies bedeutet, dass sich die primären Phasen, wie z.B. in einer bei 500 °C behandelten Bodenprobe der Altlast ST 32, Phosphohedyphan, $Ca_2Pb_3(PO_4)_3Cl$, oder Pyromorphit, $Pb_5[Cl|(PO_4)_3]$, (Abb. 3) zunächst partiell auflösen und das mobilisierte Pb dann z.B. an Eisenhydroxide adsorbiert wird.

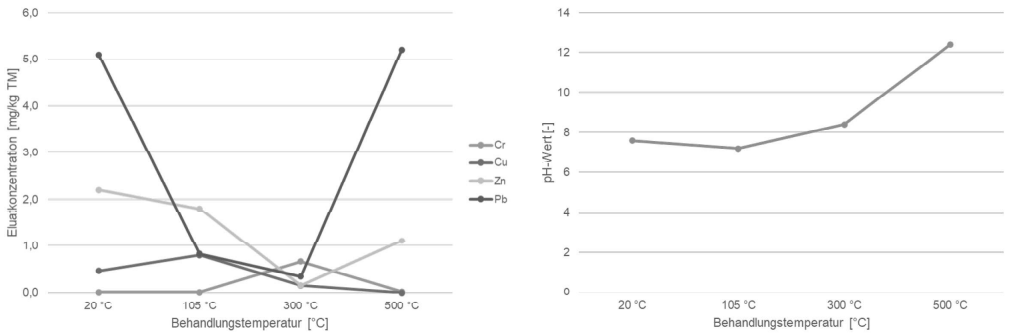

Abb. 1: Auslaugung von Cr, Cu, Zn und Pb (links) sowie die Entwicklung des pH-Wertes (rechts) als Funktion der Vorbehandlungstemperatur der Probe ST 32

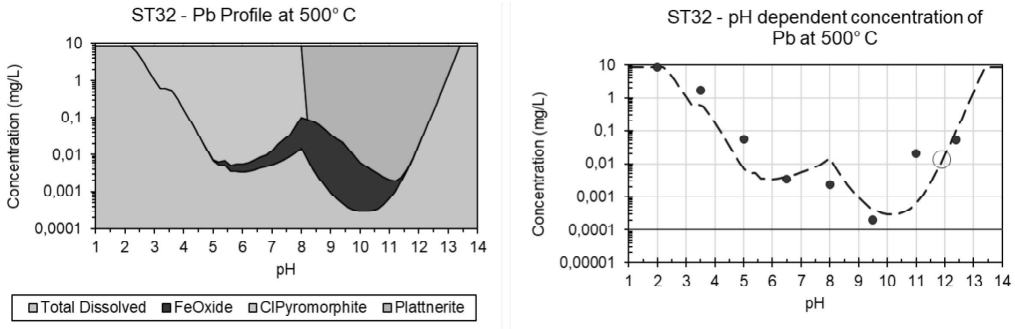

Abb. 2: Löslichkeitskontrollierende Prozesse (links); gemessene (rote Punkte) und modellierte (blaue Linie) Eluatkonzentrationen (rechts) von Pb in der bei 500 °C behandelten Probe ST 32

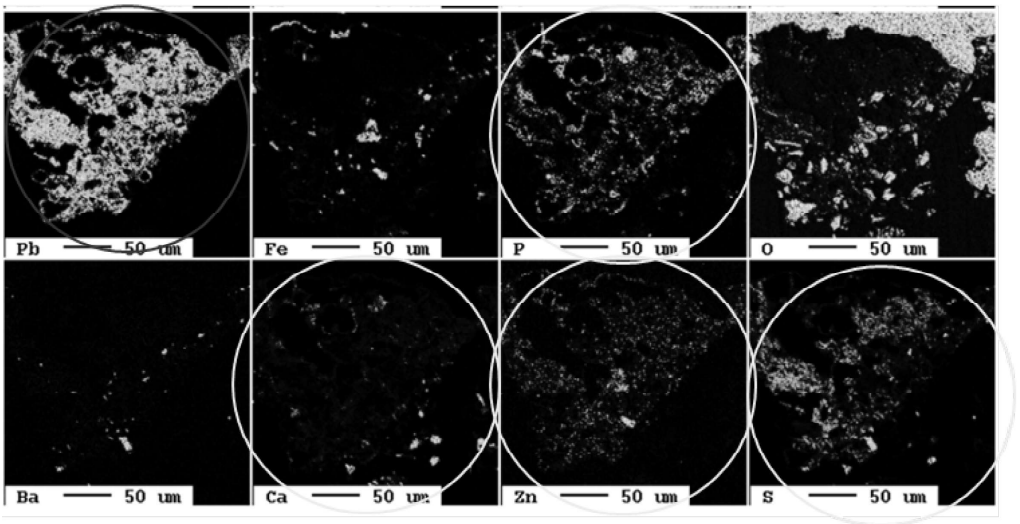

Abb. 3: Elementverteilungskarten der bei 500 °C thermisch behandelten Probe ST 32

3.2 Korrosion von Heizlanzen

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).

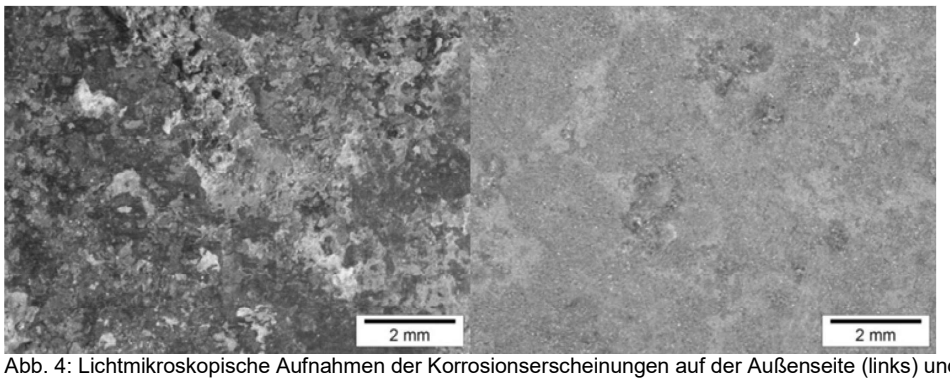

Abb. 4: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Korrosionserscheinungen auf der Außenseite (links) und Innenseite (rechts) eines Hüllrohres aus dem Einsatz im Feld

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 wässeriger 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.

4 ZUSAMMENFASSUNG

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. Diese Beobachtung ist im Einklang mit den Ergebnissen der Modellierungen, denen zufolge die Freisetzung der Schwermetalle überwiegend durch Adsorptionsprozesse kontrolliert wird. Die Korrosionsuntersuchungen zeigen, dass sich bei der Erhitzung der Proben Cr-reiche Carbide ausscheiden und es später durch den Elektrolyten zu einer interkristallinen Korrosion kommt. Die Legierungen X1NiCrMoCu31-27.4, X10CrAl25 und X18CrN28 zeigen dagegen eine Abtragsrate von <1 g/(m²a). Zusammenfassend ist daher zu empfehlen, vor einer Altlastensanierung mittels TCH

- eine Co-Kontamination, insbesondere mit kationisch vorliegenden Schwermetallen gründlich zu überwachen und
- bei der Materialauswahl der Heizlanzen korrosionsbeständige Legierungen einzusetzen.

5 DANKSAGUNG

Das Projekt „InnoBLA - Innovationen für die thermisch unterstützte Bodenluftabsaugung“ wird vom österreichischen Bundeministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie über die Kommunalkredit Public Consulting im Rahmen des Programms „Altlastenforschung“ unter der Projektnummer B920029 gefördert.

Bundesministerium
Klimaschutz, Umwelt,
Energie, Mobilität,
Innovation und Technologie

KOMMUNAL
KREDIT
PUBLIC CONSULTING

LITERATUR

Biache, C., Mansuy-Huault, L., Faure, P., Munier-Lamy, C., & Leyval, C. (2008). Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability. *Environmental Pollution, 156*, S. 671-677.

Bonnard, M., Devin, S., Leyval, C., Morel, J., & Vasseur, P. (2010). The influence of thermal desorption on genotoxicity of multipolluted soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety, 73*, S. 955-960.

Kina, A., Souza, V., Tavares, S., Pardal, J., & Souza, J. (2008). Microstructure and intergranular corrosion resistance evaluation of AISI 304 steel for high temperature service. *Materials characterization, 59*(5), S. 651-655.

Pettersson, J., Folkeson, N., Johansson, L., & Svensson, J. (2011). The Effects of KCl, K2SO4 and K2CO3 on the High Temperature Corrosion of a 304-Type Austenitic Stainless Steel. *Oxidation of Metals, 76*, S. 93–109.

Roh, Y., Edwards, N., Lee, S., Stiles, C., Armes, S., & Foss, J. (2000). Thermal treated soil for mercury removal: soil and phytotoxicity tests. *Journal of Environmental Quality, 29*, S. 415-424.