

# **Charakterisierung und Wachstumsdynamik von CaCO<sub>3</sub> Präzipitaten auf Kunststoffoberflächen**

**Masterarbeit**

**von**

**Andreas Glanzer, BSc.**

Vorgelegt zur Erlangung des  
akademischen Grades eines Masters of Science  
der Studienrichtung Erdwissenschaften

Betreuer

Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Dipl.-Min. Martin Dietzel

Stefanie Eichinger BSc. MSc.

Graz, im August 2021

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtliche und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

---

Datum

---

Unterschrift

## Danksagung

Ein besonderer Dank gilt, Herrn Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Dipl.-Min. Martin Dietzel, der stets bemüht war und mich tatkräftig unterstützte.

Ein herzlicher Dank gilt meiner Betreuerin, Frau Stefanie Eichinger BSc. MSc., die stets mit sehr viel Verständnis, konstruktiver Kritik und Geduld meine Arbeit betreute.

Großer Dank gebührt meiner Freundin, Frau Sabrina Woschitz BSc. MSc., die mich während der gesamten Studienzeit moralisch unterstützte und mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Ohne sie wäre ein positiver Abschluss des Studiums nur schwer möglich gewesen.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern Sonja und Josef, meinem Bruder Markus Glanzer, sowie meiner Großmutter Adolfine Brunner bedanken, welche während der gesamten Studienzeit immer aufbauende Worte gefunden haben und stets bei jeder Prüfung mit zitterten. Sie waren eine große Stütze für mich.

## Kurzfassung

Mineralogische Ablagerungen auf Kunststoffoberflächen sind in geotechnischen Anlagen, wie etwa in Drainagesystemen, hydrothermalen Anlagen oder auch Wärmetauschern von großer Bedeutung. In Tunnel drainagen führen derartige Präzipitatbildungen zum Teil zu erheblichen Versinterungen, die mit der Zeit die Drainageöffnungen verschließen oder teilweise massiv am Rohrmaterial haften und damit sukzessive den Fließquerschnitt im Rohr verringern. Dies verursacht erhebliche und sehr kostenintensive Probleme in der Instandhaltung. Des Weiteren sind notwendige Reinigungen mit großen Problemen und derzeit nur über hohen mechanischen und/oder chemischen Aufwand möglich. Durch die mechanische Beanspruchung im Rohr, kommt es häufig zu Schäden im Drainagesystem, wie etwa Oberflächenverletzungen an den Rohrmaterialien, die zu mehr Turbulenzen führen und die Präzipitatabildung beschleunigen. Aufgrund der eben genannten Faktoren wurde das Projekt PolyDrain ins Leben gerufen. In dieser Studie werden die Eigenschaften der vier häufig verwendeten Kunststoffe Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Perfluoroalkoxy (PFA) im Laborexperiment untersucht, um die Unterschiede, Vorteile und Nachteile, sowie mögliche Einflüsse auf die Art der Versinterungen zu erforschen und zu vergleichen. Außerdem wurde während der Experimente auch die Lösungsschemie variiert, um die mögliche zeitliche und mineralogische Veränderung der Versinterungen zu untersuchen. Ziel dieser Studie ist es, Entscheidungen über die Einsatzgebiete der Kunststoffe, aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften und deren Neigung zur Präzipitatabildung an der Kunststoffoberfläche, für Drainagerohre zu treffen. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass sich die Kunststoffe PVC, gefolgt von PE am besten für Drainagerohre eignen. Am Kunststoff PP konnten in Teilabschnitten der Experimente ebenso gute Ergebnisse erzielt werden (geringe Abscheidungsmenge und poröse Präzipitate) - jedoch liegen auf diesen Kunststoffoberflächen ebenfalls zahlreiche Präzipitate vor. Am Kunststoff PFA konnten die häufigsten und mächtigsten Präzipitate nachgewiesen werden, daher ist die Verwendung für obige Fragestellung nicht zu empfehlen.

## Abstract

Mineralogical deposits on plastic surfaces are of great importance in geotechnical plants, such as drainage systems, hydrothermal plants or heat exchangers. In tunnel drainage systems, such precipitate formations may lead to scale formation, which can clog drainage openings or in some cases adheres to the pipe material massively and thus reduces the flow-through cross-section in the pipe. This causes crucial and very cost-intensive problems for maintenance, in particular if cleanings are necessary. The latter is possible only by high mechanical and/or chemical efforts. Due to the mechanical stress in the pipe, there are damages in the drainage system, such as surface damage of the pipe materials, which leads to more turbulence and accelerates the formation of precipitate. Due to the factors mentioned above, the PolyDrain project was initiated. In this study, the properties of four commonly used plastics Polyvinylchloride (PVC), Polyethylene (PE), Polypropylene (PP) and Perfluoroalkoxy (PFA) are investigated in laboratory experiments to explore and assess their differences, advantages and disadvantages, and possible influences on the kind of scale formation. In addition, the solution chemistry was examined during the experiments to investigate the potential change in precipitation and mineralogy over reaction time. The objective of this study is to make decisions on the applications of plastics, based on their different properties and their tendency to initiate precipitation at the plastic surface, for drainage pipes. Based on the experimental results, it was found that the plastics PVC followed by PE are the most suitable for drainage pipes. On the plastic PP, good results could be obtained in partial sections of the experiments (low deposition quantity and porous precipitates), but numerous precipitates are also present on these plastic surfaces. On the plastic PFA the most frequent and thickest precipitates could be detected, therefore their use for the above approach is not recommended.

## Inhalt

1. Einleitung.....	1
2. Versuchsaufbau.....	4
2.1 Überblick über die Versuche .....	9
3. Analysemethoden.....	10
3.1 pH und Leitfähigkeit.....	10
3.2 Sinterwächter .....	10
3.3 Hydrochemische Modellierung .....	10
3.4 Lösungsschemie .....	11
3.5 Feststoffchemie.....	11
4. Ergebnisse .....	13
4.1 Versuch 2 .....	13
4.1.1 REM-Ergebnisse .....	13
4.1.2 Hydrochemische Ergebnisse .....	17
4.2 Versuch 3 .....	19
4.2.1 Mikroraman Ergebnisse .....	19
4.2.2 REM-Ergebnisse .....	20
4.2.3 Hydrochemische Ergebnisse .....	26
4.3 Versuch 5 .....	30
4.3.1 Mikroskopische Aufnahmen .....	30
4.3.2 Mikroraman Ergebnisse .....	31
4.3.3 REM-Aufnahmen.....	31
4.3.4 Hydrochemische Ergebnisse .....	37
4.3.5 Fotodokumentation .....	45
4.4 Mineralogische Ergebnisse aller Versuche.....	46
4.5 Versuche 3 und 5 .....	47
4.5.1 Sinterwächter .....	47

4.5.2 Leitfähigkeit .....	48
4.5.3 pH-Wert .....	49
4.6 Hydrochemische Ergebnisse aller Versuche .....	50
4.6.1 Lösungschemie .....	50
4.6.2 Hydrochemische Modellierung.....	50
5. Diskussion.....	54
5.1 Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Hydrochemie und daraus resultierende Abscheidungsmenge .....	55
5.2 Einfluss der Lösungschemie auf die untersuchten Kunststoffe .....	67
5.3 Einfluss der unterschiedlichen Kunststoffe auf die CaCO <sub>3</sub> Präzipitate.....	75
6. Resümee .....	80
7. Abbildungsverzeichnis.....	83
8. Tabellenverzeichnis .....	88
9. Zitate .....	90

## 1. Einleitung

Das Wachstum von Kristallen auf Kunststoffoberflächen aus übersättigten Lösungen, wie dies zum Beispiel auf Kunststoffrohren in Tunnel drainagesystemen der Fall sein kann, ist ein ernstzunehmendes Problem, da das Anwachsen von Mineralen an solchen Oberflächen zu Versinterungen der Drainagen führen kann (Draschitz, 2008). Mineralogische Ablagerungen, sogenannte „Scales“ bestehen vorwiegend aus Kalziumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) und beeinträchtigen den Wassertransport in Tunnelentwässerungssystemen, weshalb Karbonatablagerungen in Drainagesystemen von Tunnelanlagenbetreibern, wie der Österreichischen Bundesbahnen (ÖBB) oder der Asfinag, großen Instandhaltungsaufwand fordern (Draschitz, 2008). Die Entfernung solcher Ablagerungen ist mit hohen finanziellen Kosten aufgrund von aufwendigen Spülvorgängen und teilweisen Tunnel sperren, sowie ständigem Monitoring der Drainagerohre verbunden (Dietzel et al., 2008; Chen et al., 2019; Eichinger et al., 2020). Untersuchungen haben gezeigt, dass rund 15-20% aller Wartungsarbeiten im Zusammenhang mit dem Entwässerungssystem bei Eisenbahntunneln stehen. Bei Straßentunneln sind ähnliche Kostenschätzungen bekannt, hier liegen die Kosten zwischen 5.000 und 10.000 € pro Kilometer Rohr und Jahr. Neben den Instandhaltungskosten der Drainagesysteme fallen noch zusätzliche Kosten aufgrund der Störung des Verkehrs, die Blockierung des Tunnels und der Wartungsarbeiten im Tunnel an. Aus diesen Gründen muss bereits vorzeitig, bei Errichtung des Tunnels darauf geachtet werden, diese Faktoren und Störungen zu minimieren (Harer, 2017). Für Rohrleitungen werden seit den 1990er Jahren ausschließlich thermoplastische Kunststoffe verwendet (Arbeiter et al., 2019). Durch gezielte Untersuchungen der Drainagerohre und mögliche Verwendung anderer Kunststoffe soll der Aufwand einer Sanierung oder der Instandhaltung des Tunnels zukünftig reduziert werden, indem die Reinigung schneller durchgeführt wird oder es zu Verlängerungen der Reinigungsintervalle kommt (Arbeiter et al., 2019). Österreich besitzt derzeit eine Gesamttunnellänge von 650 km, die sich auf das Bahn- und Straßennetz aufteilen. Die meisten dieser Tunnel besitzen eine Drainage. Alleine die ÖBB besitzt ein Drainagesystem von rund 445 km, welches es zu warten gilt (Arbeiter et al., 2019). Verschiedene Fallstudien in Tunnelsystemen haben gezeigt, dass gelöstes Karbonat entweder aus dem Bergwasser, durch die  $\text{CO}_2$  Entgasungsdynamik oder aus der Absorption von atmosphärischem  $\text{CO}_2$  bereitgestellt werden kann (Rinder et al., 2013). Das gelöste Kalzium stammt hauptsächlich durch die Auflösung von Portlandit am Spritzbeton oder aus dem umliegenden Bergwasser (Dietzel et al., 2008). Aufgrund der wechselnden Wasserchemie und der unterschiedlichen Wasserzutritte in dem Drainagesystem ist zu erwarten, dass sich die

Versinterungsproblematik auf mehrere einzelne Teilabschnitte des Entwässerungssystems beziehen kann. Die Reinigung der gesamten Drainage ist daher unerlässlich um die Funktionstätigkeit zu gewährleisten (Girmscheid, et al., 2003). Die verschiedenen Ablagerungen beeinflussen auch die Lebensdauer von Materialien (Kunststoffe) in den Drainagesystemen. Die Materialien werden durch die Mineralablagerungen am Boden oder an den Wänden der Rohre aufgrund der notwendigen mechanischen und chemischen Reinigung oft stark beansprucht. Die Zusammensetzung der Fluide, sowie Druck- und Temperaturänderungen sind für die Bildung von Präzipitaten verantwortlich (Knuth et al., 2020). Zur Steuerung der Wachstumsdynamiken der Präzipitate ist ein detailliertes Verständnis über natürliche (Fluidzusammensetzung) oder betriebsbedingte Prozesse (Materialkonsistenzen) erforderlich (Boch et al., 2017). Das Ausmaß und die Eigenschaften der Versinterungen hängen sowohl von natürlichen (geogenen) Prozessen, wie zum Beispiel von der lokalen Geologie, pH- und Temperaturveränderungen, CO<sub>2</sub> Dynamik, chemische Zusammensetzung und Fließverhalten der lokalen Grund- und Oberflächenwässer, sowie von Menschen verursachten (technisch-operativen) Umwelt- und Produktionsbedingungen ab (Kumar et al., 2018; Eichinger et al., 2020). Die Einflüsse auf die Ausfällungsraten, das Auftreten von Porenräumen und die Kalzit-Keimbildungen und Kristallformen sind auf pH- und pCO<sub>2</sub>-Variationen, sowie auf die Frischluftzufuhr in der Drainage zurückzuführen (Van der Weijden et al., 1997; Eichinger et al., 2020). Weiters spielen kritische technische Parameter, wie Strömungsgeschwindigkeit und verwendete Materialien, sowie die Auskleidung des Tunnelsystems oder die Art der Drainage eine wichtige Rolle. Als Folge der genannten Parameter variieren die Scales zeitlich und räumlich und führen bei vielen geotechnischen Anlagen, wie bei Drainagerohren im Tunnelbau zu Verringerung des Innendurchmessers, gestörten Strömungsbedingungen und Verstopfungen (Stober, 2014; Goldbrunner & Götzl, 2016; Nador et al., 2016).

In dieser Studie wurde daher der Ansatz verfolgt, solche CaCO<sub>3</sub>-Ablagerungen durch eine optimierte Oberfläche der Drainagerohre zu verhindern. Ausgehend von der Problematik aufwändiger Instandhaltungsarbeiten für die Funktionstüchtigkeit von Drainagerohren in Tunnelbauwerken wurde daher das interdisziplinäre Forschungsprojekt „PolyDrain“ initiiert. Im Zuge der Arbeit wurden die vier verschiedenen gängigen/herkömmlichen Kunststoffe Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Perfluoroalkoxy (PFA) in einem eigens dafür angefertigten Prüfstand im Labormaßstab getestet und mittels in-situ und online Monitoring, sowie zeitaufgelöste Probenahmen und Analysen untersucht. Die Kunststoffe wurden auf ihre Versinterungsneigung durch unterschiedliche

Lösungszusammensetzungen (Mg:Ca Verhältnisse, Sättigungsindices, Lösungsschemie) und Fließraten untersucht, um Auswirkungen verschiedener Abscheidungsbedingungen auf die jeweiligen Kunststoffe zu eruieren. Außerdem wurden neu gebildete Festphasen anschließend auf ihre Struktur, chemische und mineralogische Zusammensetzung untersucht und charakterisiert.

**Tabelle 1: Eigenschaften der Kunststoffe nach Norm DIN 53479, DIN 53455, ISO 1183 und ISO 527. In der Tabelle sind die verschiedenen Kunststoffe und ihren Eigenschaften ersichtlich.**

Kunststoffbezeichnung	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Zugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Bruchdehnung [%]	E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Einsatzbereich [°C]	Physikalische Eigenschaften
Polyvinylchlorid (PVC)	1,44	65	20	3300	-15 - +60	Hohe chemische Beständigkeit
Polyethylen (PE)	0,96	24	>200	1000	-75 - +80	Gute chemische Beständigkeit und geringe Dichte
Polypropylen (PP)	0,91	33	800	1400	-30 - +105	Guter Bestand gegen Säuren und Laugen, niedriges spezifisches Gewicht
Perfluoroalkoxy (PFA)	2,15	-	300	690	-200 - +280	Gut Säure und Laugenbeständigkeit, gut witterungsbeständig

## 2. Versuchsaufbau

In einem Teststand im Labormaßstab konnte die Bildung von Karbonatmineralen an der Oberfläche ausgewählter Kunststoffe aus einer wässrigen Lösung simuliert werden. Für die Prüfung der Versinterungsneigung dieser Kunststoffe wurden mehrere Versuche (V2, V3 und V5) mit unterschiedlicher Lösungszusammensetzung durchgeführt. Bei den Versuchen V3 und V5 fanden jeweils zwei Versuchsdurchführungen simultan statt, wobei diese in zwei Rinnen mit unterschiedlichen Fließraten durchgeführt wurden. Diese Experimente sollen einen Einblick über das Anwachsverhalten von Kristallen bei verschiedenen Strömungsregimen geben. Bei V2 wurde allerdings nur eine Rinne eingesetzt. Für alle Versuche wurden Rinnen aus dem Kunststoff Polyethylen (PE) verwendet, die eine Länge von 200 cm und einen Durchmesser von ~9 cm haben (Abbildung 1). Die Rinnen wurden auf eigens angefertigten Holzstützen fixiert, um das gewünschte Gefälle zu simulieren. Außerdem wurde in den Rinnen eine Barriere eingebaut, um ein laminares Fließen, ähnlich dem der Tunneldrainagen zu erhalten. Nachdem die homogenisierte Lösung die Barriere überschreitet, legt sie eine Wegstrecke von rund 190 cm bei einem vorgegebenen Gefälle von 0,4% zurück. Das Gefälle wurde ausgewählt um ein Tunneldrainagesystem möglichst exakt zu simulieren. Bei allen durchgeführten Versuchen wurden zwei unabhängig voneinander hergestellte Lösungen aus zwei getrennten Ausgangsbehältern im Verhältnis 1:1 in die jeweilige Rinne eingebracht, wobei die Lösungen über eine peristaltische Pumpe (der Fima ISMATEC) aus den beiden Behältern gefördert werden.

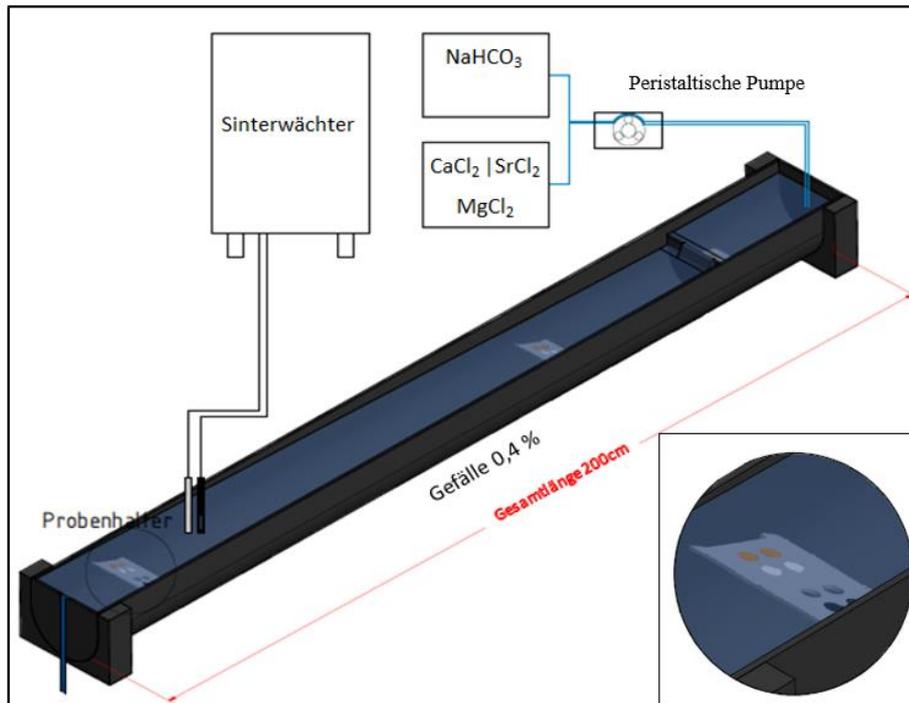


Abbildung 1: Versuchsaufbau der Teststrecke. Zu Beginn sind die Aufgabebehälter der Lösungen zu erkennen, welche über eine peristaltische Pumpe in das Becken geführt und mit einem Magnetrührer homogenisiert werden. Die Rinnenlänge beträgt etwa 200 cm.

Die Versuche V2, V3 und V5 unterscheiden sich aufgrund verschiedener Lösungszusammensetzungen und Fließraten. Bei allen durchgeführten Versuchen war in Rinne 1 die Fließrate doppelt so hoch ( $v_{R2} * 2$ ) als in Rinne 2. Der Durchfluss für Rinne 1 wurde mit 5 ml/min/Schlauch und für Rinne 2 mit 2,5 ml/min/Schlauch festgelegt. Es führten jeweils 2 Schläuche in eine Rinne, sodass der Gesamtdurchfluss in Rinne 1 10ml/min betrug und bei Rinne 2 5ml/min. Bei der Versuchsdurchführung V2 und V3 ist die Lösungszusammensetzung unterschiedlich. Bei V2 wurden 20 mmol/L (mM) und bei V3 10 mM Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) verwendet. Die übrigen Lösungsbestandteile, wie Strontiumchlorid (0,1 mM  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sowie Natriumhydrogencarbonat (10 mM  $\text{NaHCO}_3$ ) blieben gleich. Die Durchführung von V5 erfolgte unter denselben Bedingungen wie bei den Versuchen V2 und V3 zuvor, einzig die Lösungszusammensetzung wurde etwas verändert. Bei V5 wurde der bestehenden Lösung aus  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zusätzlich eine 10 mM  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Lösung zugesetzt, während die Natriumhydrogencarbonat-Lösung unverändert blieb. In V2 kam es aufgrund der hohen Übersättigung (SI: Kalzit 1,28 und Aragonit 1,13) zur spontanen Ausfällung aus der Wassersäule, was zu einer Sedimentation in der gesamten Rinne und auch auf den Probenhaltern führte. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 2 abgebildet.

Tabelle 2: In dieser Tabelle sind die Molmassen, die Hersteller sowie die Dichte der einzelnen Chemikalien zusammengefasst.

Chemikalien	Molmasse [g/mol]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Hersteller
CaCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	147,02	1,85	Roth
NaHCO <sub>3</sub>	84,01	2,22	Roth
SrCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	266,62	1,95	Merk
MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	203,30	1,57	Roth

Für die Herstellung der unterschiedlichen Lösungszusammensetzungen wurden die Chemikalien in den verschiedenen Konzentrationen eingewogen (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Einwaage der Chemikalien für die drei Versuchsdurchführungen.

Experimente	CaCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O [g]	SrCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O [g]	MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O [g]	NaHCO <sub>3</sub> [g]
V2	235,23	2,13	-	67,22
V3	117,62	2,13	-	67,22
V5	117,62	2,13	162,64	67,22

Die Stammlösung für V2 wurde aus 235,23 g CaCl<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O und 2,13 g SrCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O, sowie 67,22 g NaHCO<sub>3</sub> hergestellt. Bei V3 änderte sich die CaCl<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O Konzentration auf 117,62 g, da diese von 20 mM auf 10 mM gesenkt wurde. Die Einwaagen von NaHCO<sub>3</sub> und blieben ident. Bei V5 handelt es sich um die Stammlösung von V3; dieser wurde allerdings 162,64 g MgCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O zugefügt.

Die Lösungen wurden im Rinnenbecken (siehe Abbildung 2) zusammengeführt und anschließend mit einem Magnetrührer (rote Markierung) bei 400 rpm (rounds per minute) homogenisiert.

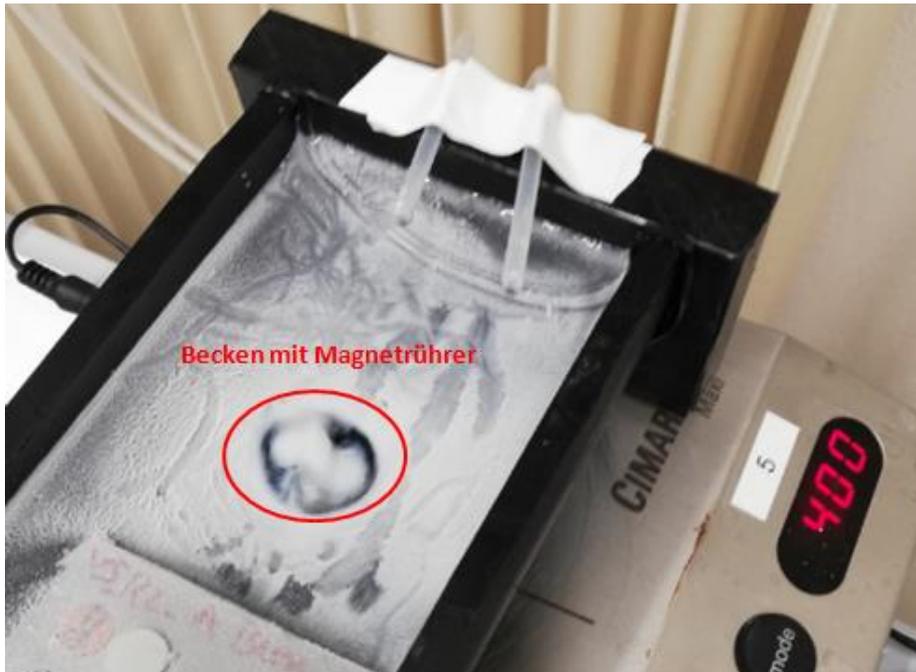


Abbildung 2: Zusammengeführte Lösung im Rinnenbecken welche mit einem Magnetrührer mit 400 rpm homogenisiert wird.

Um verschiedene praxisrelevante Bedingungen simulieren und vergleichen zu können, wurden eigens für diese Versuche angefertigte Probenträger aus Stahl an verschiedenen Bereichen der Rinne eingelagert (im Becken, am Anfang und am Ende der Rinne). Die Probenträger waren bei allen durchgeführten Versuchen (V2, V3 und V5) mit den Kunststoffen Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Perfluoroalkoxy (PFA) bestückt, um das Anwachsverhalten der einzelnen Kristalle auf den verschiedenen Kunststoffoberflächen untersuchen zu können (Abbildung 3). Bei allen Versuchen wurde hauptsächlich die Unterseite der Kunststoff-Compounds untersucht, da es sich bei den Kristallen an der Unterseite um ausschließlich auf dem Kunststoff aufgewachsene Kristalle handelt und nicht durch eventuell sedimentierte Kristalle, die aufgrund spontaner Ausfällung aus der Wassersäule durch hohe Übersättigungen entstanden sind. Die gebildeten Präzipitate wurden in weiterer Folge visuell abgeschätzt, um eine Mengenaussage zu treffen.

Um die Lösungszusammensetzung zeitaufgelöst zu untersuchen, fanden am ersten Tag drei Probennahmen, am Tag 2 zwei und in den folgenden Tagen jeweils eine Probennahme zur selben Uhrzeit statt. Außerdem wurden drei Probenahmestellen im Becken, am Rinnenanfang (RA) und am Rinnenende (RE) definiert. Es wurden 50 mL Lösung über Einwegspritzen entnommen und durch einen 0,45  $\mu\text{m}$  Cellulose-Acetat Spritzenvorsatzfilter filtriert. Zur

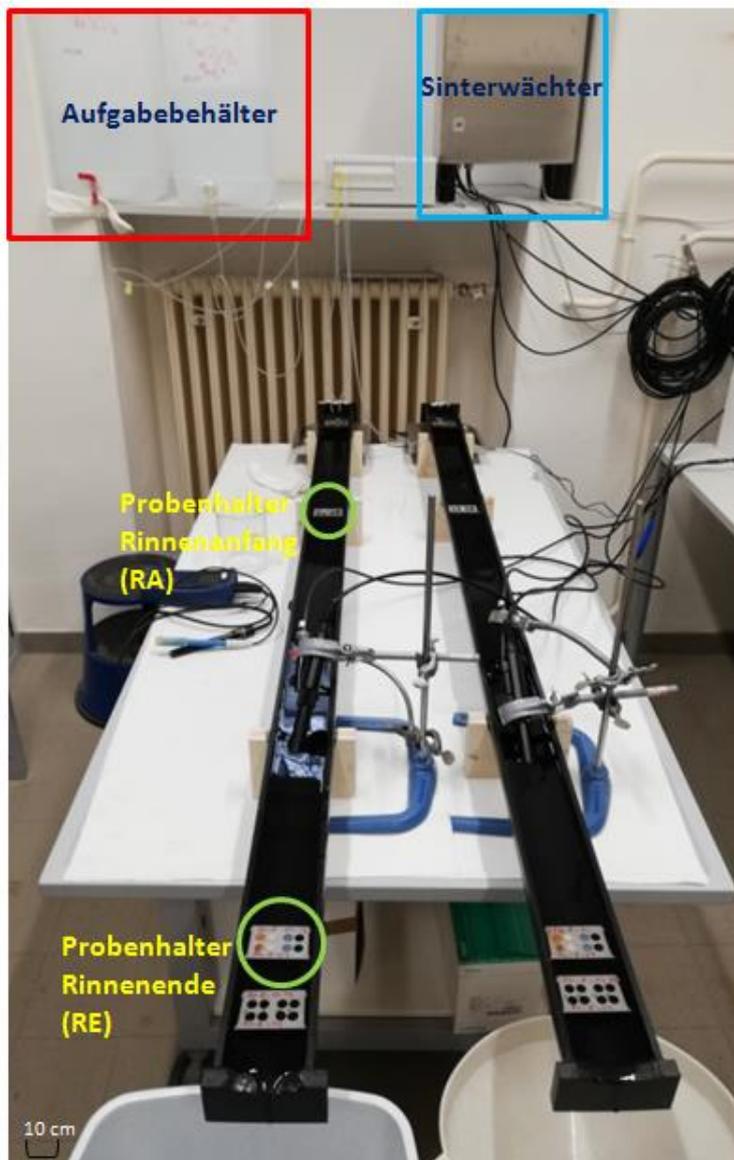


Abbildung 3: ersichtlich ist der Versuchsaufbau. Die rote Markierung zeigt die Auffangbehälter für die Stammlösungen und die grüne Markierung die Probenträger. Die blaue Markierung zeigt die stationären Sinterwächter

weiteren Aufbewahrung wurde die Lösung in Probengebinde abgefüllt. Anschließend wurden diese Proben in ihrer Haupt- und Spurenelementzusammensetzung mittels Ionenchromatographie (IC) und ICP-OES untersucht, sowie die Alkalinität gemessen. Nach jeder Versuchsdurchführung wurden die Ausfällungen in den Rinnen mit einem Gummispatel entfernt und bei 40°C in einem Ofen getrocknet. Die Rinnen wurden anschließend mit 2%iger HCl-Säure gereinigt. Für das in-situ Monitoring wurden Sinterwächter der Firma Logotronic installiert, welche die Leitfähigkeit, Temperatur und den pH-Wert während der gesamten Versuchsdauer in einem Zeitintervall von 15 Minuten aufzeichneten. Das Zeitintervall pro Versuchsdurchführung betrug 10

Tage. Da kein Lösungsaustausch stattfinden konnte, wurde zusätzlich zu den Versuchsrinnen bei den Versuchen V3 und V5 ein Laborreaktor (LAB) installiert, um das Verhalten in einer stationären Umgebung zu beobachten. Im Laborreaktor wurde ebenfalls ein Magnetrührer installiert, um eine homogene Lösung zu gewährleisten. Der Rührer wurde wie bei den Rinnen zuvor mit 400 rpm eingestellt.

In Abbildung 4 ist der gleichzeitig stattfindende stationäre Laborversuch abgebildet.

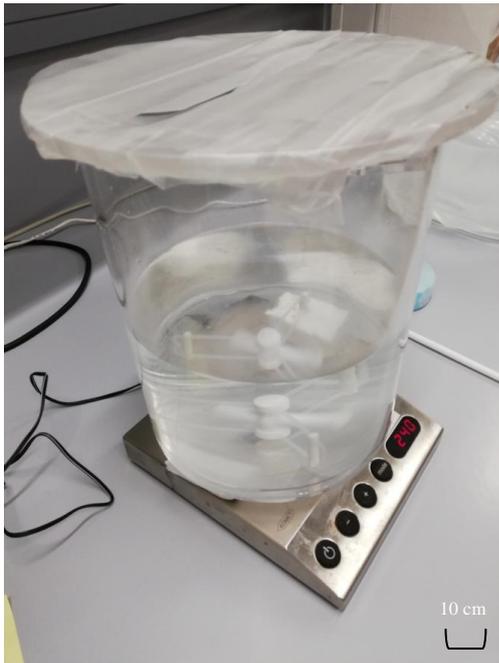


Abbildung 4: Ersichtlich ist der Laborreaktor (LAB), welcher bei V3 und V5 eingesetzt wurde. Die Umdrehung des Magnetrührers betrug 400 rpm.

Während der Experimente wurde zusätzlich eine Fotodokumentation durchgeführt. Bei jeder Probennahme wurde ein Foto vom Becken, vom Anfang und vom Ende der Rinne, sowie vom Laborreaktor aufgenommen, um mögliche Präzipitatbildungen zu visualisieren. Die Visualisierungen werden stellvertretend für alle Versuche bei V5 im Ergebnisteil dargestellt.

## 2.1 Überblick über die Versuche

In Tabelle 4 sind die Fließraten der einzelnen Versuche und Rinnen im Überblick dargestellt. Auch eine optische Schätzung der gebildeten Gesamtpräzipitattmenge (100% am meisten Präzipitate auf allen Kunststoffen) und die vorherrschende Mineralogie der einzelnen Versuche sind abgebildet.

Tabelle 4: Die Fließraten der einzelnen Rinnen in den jeweiligen Versuche sowie eine quantitative Abschätzung in Gew. % sind dargestellt.

	Equipment	Fließrate [mL/min]	Präzipitate Gew. %	Mineralogie
V2	1 Rinne	10	100	Kalzit, Aragonit
V3	2 Rinne	5	90	Kalzit
	1 Rinne	10	85	Kalzit
V5	2 Rinne	5	80	Kalzit, Aragonit
	1 Rinne	10	75	Kalzit, Aragonit

## 3. Analysemethoden

### 3.1 pH und Leitfähigkeit

Während der gesamten Versuchsdurchführungen wurde der pH-Wert und die Leitfähigkeit mit einer Sonde gemessen. Es wurde mit einem Gerät der Firma WTW Multi pH/Con 3320 gearbeitet. Bei der Leitfähigkeitssonde handelt es sich um eine TetraCon 325 und bei der pH-Sonde um eine WTWSenTix 41.

Die Temperatur wird auf 0,5°C genau angegeben [Bedienungsanleitung Zeller GmbH Stand 07/2017]. Für die Kalibration der pH-Sonde wurde eine 3 Punkt Kalibration mit den Standard-Pufferlösungen von pH 4, 7 und 10 (Merck) angewendet, die eine Unsicherheit von ±0,05 pH-Einheiten zeigen. Um bei V3 und V5 eine Vergleichsmöglichkeit zu haben, wurden mit den Handsonden und mit den installierten Sinterwächtern Messungen durchgeführt.

### 3.2 Sinterwächter

Während der Versuche V3 und V5 wurden Sinterwächter der Firma Logotronic installiert. Bei V2 waren die Sonden noch nicht in Betrieb. Sinterwächter können durch Messsonden Veränderungen in der Lösungsschemie in-situ und zeitaufgelöst und somit Versinterungen detektieren, deshalb wurde alle 15 Minuten eine automatische Messung durchgeführt. Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur werden gemessen. Für die online Messungen des laufenden Versuchsprozesses wurden, um den pH-Wert zu ermitteln, der PHEHT-Sensor von Aqualabo/Ponsel und für die elektrische Leitfähigkeit und Temperatur eine WTW TetraCon 325 Elektrode verwendet.

### 3.3 Hydrochemische Modellierung

Die hydrochemische Modellierung wurde mit der Software PHREEQC Interactive (Version 3.4.0-12927; Parkhurst & Appelo, 1999) unter Verwendung der Datenbank mintecq.V4 durchgeführt. Dabei wurden die Sättigungsindizes für Kalzit und Aragonit aus den Stammlösungen, sowie der pCO<sub>2</sub> und der Ionenbilanzfehler modelliert. Der Sättigungsindex dient zur Bestimmung, welche Mineralphasen aus der Lösung ausfallen können. Grundsätzlich werden Mineralphasen bei negativen SI gelöst und bei positiven SI ausgefällt. Berechnet wird der Sättigungsindex durch das Ionenaktivitätsprodukt (IAP) und dem Löslichkeitsprodukt (K; Wisotzky, 2011):

$$SI = \log \frac{IAP}{K} \quad (1)$$

### 3.4 Lösungswissenschaft

Die chemische Zusammensetzung der Lösungsproben wurde anhand von drei unterschiedlichen Analysemethoden untersucht. Zur Bestimmung der Haupt- und Spurenelemente in den Lösungen wurde die optische Emissions-Spektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ICP-OES (PerkinElmer Optima 8300) mit einem typischen Analysenfehler von  $\pm 5\%$  verwendet. Um diese Untersuchung durchführen zu können, wurden alle Proben mit einem Verdünnungsfaktor von 1:5 mit Ausnahme der Stammlösung aus dem Aufgäbebehälter, mit einer 2 %igen  $\text{HNO}_3$  angesäuert. Die Stammlösung wurde in einem Verhältnis von 1:10 angesäuert. Zur Bestimmung der Hauptelemente (Kationen und Anionen) wurde die Ionenchromatographie ((IC) Dionex IC S-3000) mit einem analytischen Fehler von  $\pm 3\%$  verwendet. Für diese Bestimmung wurden alle Proben mit Reinstwasser im Verhältnis 1:10 verdünnt. Die Alkalinität, der zu untersuchenden Lösungen wurde unter Verwendung eines potentiometrischen Titrator von Schott (TitroLine alpha plus) und einer 10 mM  $\text{HCl}$  Lösung analysiert. Der analytische Fehler dabei liegt bei  $\pm 2\%$ .

### 3.5 Feststoffchemie

Die entnommenen Feststoffproben aus dem Rinnenbecken (RB), Rinnenanfang (RA) und Rinnenende (RE) wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) ( $2\theta = 4^\circ - 85^\circ$ ; Scangeschwindigkeit =  $0.03^\circ \text{ s}^{-1}$ ) unter Verwendung des PANalytical X'Pert PRO Diffraktometers untersucht und mit der Software HighScore Plus (Version 3.0.4) ausgewertet und mittels Rietfeld-Verfeinerung quantifiziert. Da auf einzelnen Kunststoffoberflächen in den Probenträgern zu wenig Material für eine XRD-Analyse vorhanden war, wurden für diese weitere Analysemethoden ausgewählt.

1. Mit einem Mikroskop der Firma Leica (polarisiertes Mikroskop mit integrierter Olympus Digitalkamera) wurden erste Untersuchungen ausgewählter Proben durchgeführt.
2. Mit dem Mikroraman der Firma Horiba Jobin Yvon LabRam-HR 800 wurden die Ergebnisse aus der Erstanalyse (Mikroskop) überprüft und bestätigt. Die Messungen des Mikroraman wurden mit einem grünen Laser (532,12 nm) am NAWI Graz Geocenter, Institut für Petrologie und Geochemie durchgeführt. Der 532,12 nm Laser ist ein 50 mW Nd-YAG Laser und das Gerät selbst besitzt einen 1024x256 open electrode CCD Detektor.

Um die Größe und Menge der gebildeten Kristalle und ihren ausgebildeten Habitus zu untersuchen, sowie einen Vergleich zwischen den unterschiedlich zusammengesetzten Kunststoffoberflächen herstellen zu können, wurden ausgewählte Proben auf der Kunststoffunterseite mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Die Proben wurden mit Gold/Palladium beschichtet und anschließend mit einem Rasterelektronenmikroskop von ZEISS DSM 982 Gemini unter einer 5 kV Spannung analysiert.

## 4. Ergebnisse

Die Ergebnisse gliedern sich nach der Versuchsdurchführung, beginnend mit Versuch 2 (V2) über Versuch 3 (V3) und zum Schluss Versuch 5 (V5). Versuch 4 wurde in einer anderen Studie bearbeitet und die Ergebnisse werden hier nicht dargestellt. In Tabelle 5 ist ein Überblick der durchgeführten Feststoff-Analysemethoden aller Versuche dargestellt. Die petrographische Analyse mittels Durchlichtmikroskopie wurde ausschließlich bei Proben aus dem Versuch V5 durchgeführt, um vorab eine Auswahl an Präzipitaten zu treffen, die mittels Mikroraman analysiert wurden. Bei den dargestellten REM Ergebnissen handelt es sich immer um Abbildungen der Kristalle, die ausschließlich auf der Unterseite der Kunststoff-Compounds gewachsen sind. Die XRD Ergebnisse sind ausschließlich von den Ausfällungen aus der Versuchsrinne, da sich auf den Probenträgern viel zu wenig Präzipitat gebildet hat, um eine XRD Untersuchung durchführen zu können.

Tabelle 5: Überblick der durchgeführten Versuche und deren Analysenmethoden.

Experimente	Analysen			
	Mikroskop	Mikroraman	REM	XRD
V2			x	x
V3		x	x	x
V5	x	x	x	x

### 4.1 Versuch 2

#### 4.1.1 REM-Ergebnisse

Die REM-Aufnahmen sind in den Abbildungen 5, 6, in zwei unterschiedlichen Maßstäben (20 und 100  $\mu\text{m}$ ) dargestellt. Die Beckenproben konnten teilweise nicht analysiert werden, da es zu einem starken Anwachsen von Kristallen auf der gesamten Probe kam und dadurch die Aufnahmen nicht charakterisiert werden konnten. Dies wurde bedingt durch Sedimentation und aufgrund der spontanen Ausfällung aus der Wassersäule gekommen ist. Die Sedimentation und die spontane Ausfällung wird durch die hohe Übersättigung bedingt ( $SI > 1$ ). Bei allen repräsentativen Proben wurde die Unterseite der Kunststoffe analysiert, da es sich hierbei um das natürliche Anwachsverhalten der Präzipitate ohne Sedimentation handelt.

In Abbildung 5 sind die vier untersuchten Kunststoffe im Maßstab von 100  $\mu\text{m}$  am RA (Rinnenanfang) und RE (Rinnenende) dargestellt. Es ist ersichtlich, dass sich auf allen

Probenträgern sehr viele Kristalle gebildet haben, zudem ist auch ein Unterschied zwischen RA (Proben A1 - D1) und RE (Proben A2 - D2) erkennbar. Die Kristalle wirken unregelmäßig und nicht geordnet. Alle Kristalle weisen eine durchschnittliche Größe von  $\sim 20 \mu\text{m}$  auf. Die Unterschiede in A1 - D1 liegen in der unterschiedlichen Kunststoffzusammensetzung. Die Kristalle haben sich auf unterschiedlichen Kunststoffoberflächen ausgebildet, wobei die Kristalle von A1 auf einer PVC Oberfläche gewachsen sind, B1 auf einer PFA Oberfläche, C1 auf einer PP Oberfläche und D1 auf einer PE Oberfläche. Aufgrund der Erscheinungsform der Kristalle kann beim Maßstab von  $100 \mu\text{m}$  kein Unterschied erkannt werden.

Abbildung 6 zeigt die gebildeten Präzipitate mit einem Maßstab von  $20 \mu\text{m}$ . Anhand der Bilder A1 und A2 lässt sich erkennen, dass das PVC-Material ausnahmslos Kalzit-Kristalle (gelbe Markierung) aufweist. Die Kristalle sind rhomboedrisch gewachsen. In den übrigen Bildern sind zu den Kalzit-Kristallen auch feine Aragonitnadeln (rote Markierung) erkennbar. Auch bei PFA, PP und PE liegen die rhomboedrischen Kalzitkristalle vor. Bei allen Proben liegt die Größe der Kalzitkristalle bei  $20 \mu\text{m}$ . Die Aragonitnadeln sind mit  $\sim 20 \mu\text{m}$  bei PFA länger ausgebildet als bei PP und PE. Bei PP sind die Nadeln  $\sim 10 \mu\text{m}$  lang und bei PE nur in etwa  $5 \mu\text{m}$ .

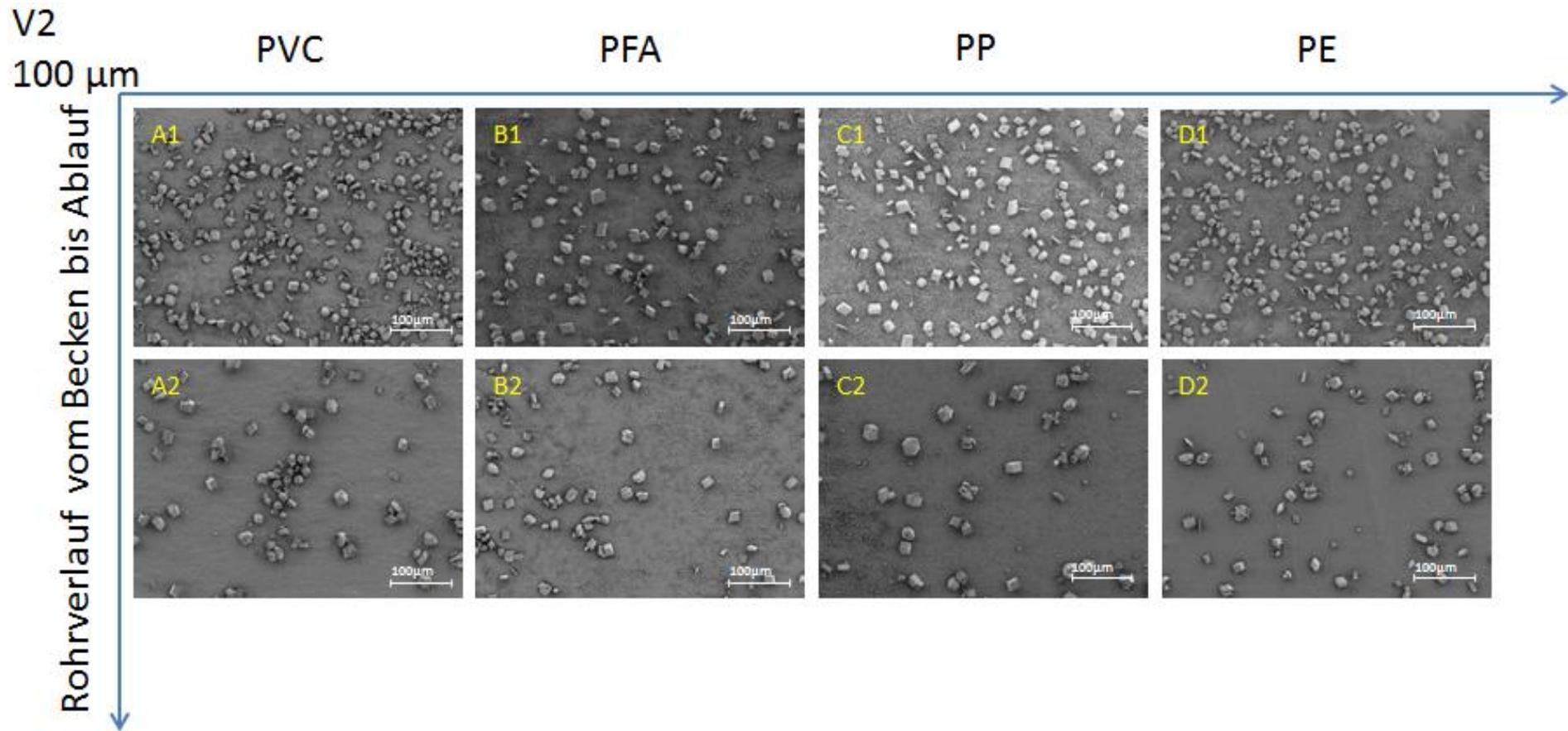


Abbildung 5: REM Bilder der vier untersuchten Kunststoffe im Maßstab 100 µm. A1 – D1 zeigen jeweils die Präzipitate vom RA und A2 - D2 vom Rohrende. Es kann ein deutlicher Mengenunterschied visuell zwischen Becken und Rohrende (Verhältnis 1:20) festgestellt werden (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE).

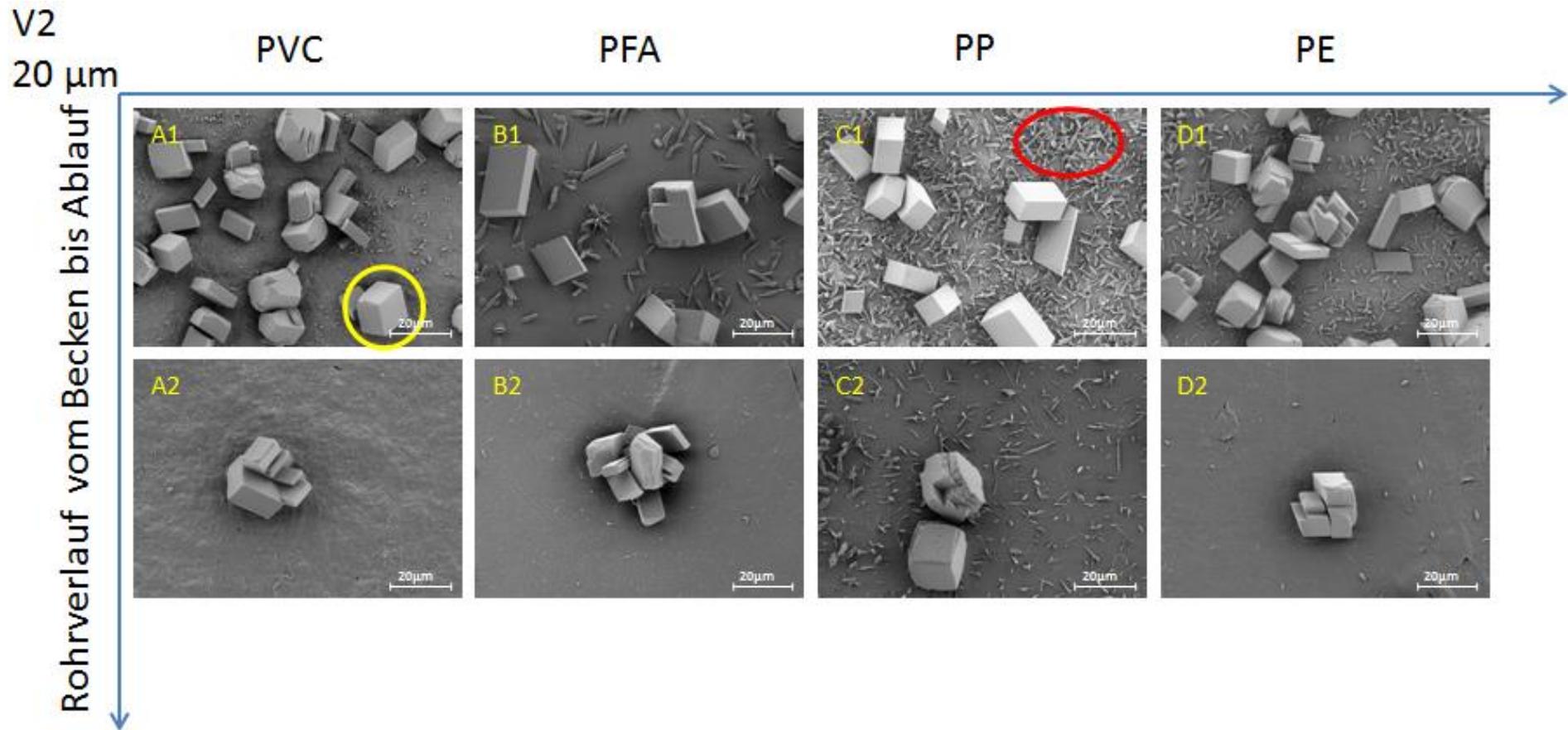


Abbildung 6: REM Bilder der vier untersuchten Kunststoffe im Maßstab 20  $\mu\text{m}$ . A1 - D1 zeigen die Präzipitate vom RA und A2 - D2 aus dem Rohrende. Die gelbe Markierung im Bild A1 zeigt einen gut ausgebildeten Kalzit-Kristall, während die rote Markierung in C1 die fein ausgebildeten Aragonitnadeln zeigt. Die Größen der Aragonitnadeln unterscheiden sich der Länge nach stark. PVC besitzt keine sichtbaren Aragonitnadeln, wohingegen PFA die längsten und am besten ausgeprägten Nadeln mit  $\sim 20 \mu\text{m}$  besitzt (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE).

## 4.1.2 Hydrochemische Ergebnisse

Aus Versuch V2 konnten einige Probenahmen aufgrund von zu geringer Probenmenge nicht dargestellt werden. Tabelle 6 zeigt die Auswertungen der ICP-OES Ergebnisse. Es konnten allerdings kaum Unterschiede zwischen RA und RE festgestellt werden.

Tabelle 6: Zusammenfassung der chemischen Daten von Versuch 2.

	Zeit [min]	Teperatur [°C]	Leitfähigkeit [mS/cm]	pH	Alkalinität [mg/L]	Ca [mg/L]	Na [mg/L]	Sr [µg/L]	Cl [mg/L]
Rinnenanfang	10	18,9	8,28	2,57	-	380	239	4330	699
Rinnenende		18,9	8,25	2,56	346	383	238	4090	696
Rinnenanfang	30	18,6	8,24	2,56	-	373	239	4308	702
Rinnenende		18,7	8,25	2,57	-	389	237	4040	702
Rinnenanfang	60	18,7	8,16	2,55	-	365	238	4405	702
Rinnenende		17,8	8,22	2,57	-	383	237	4102	705
Rinnenanfang	90	18,6	8,00	2,53	-	391	241	4359	705
Rinnenende		17,7	7,99	2,54	367	378	241	4287	705
Rinnenanfang	120	18,7	8,07	2,54	-	401	240	4411	709
Rinnenende		17,8	8,03	2,54	-	390	241	4262	710
Rinnenanfang	360	18,3	7,93	2,53	636	359	243	3846	704
Rinnenende		17,5	7,92	2,53	-	362	243	3790	707
Rinnenanfang	990	18,1	8,01	2,54	-	384	242	3982	710
Rinnenende		17,3	8,00	2,55	-	373	239	3906	715

In Abbildung 7 wird die Leitfähigkeit und in Abbildung 8 der pH-Wert während des gesamten Versuches grafisch dargestellt. Der pH-Wert steigt ebenso wie die Leitfähigkeit - jedoch bei der letzten Probenahme sprunghaft an. Die Temperatur liegt während des gesamten Versuches bei  $18 \pm 1,0^\circ\text{C}$ .

### 4.1.2.1 Leitfähigkeit

Im Leitfähigkeitsvergleich von RA zu RE kann eine Überlagerung beinahe aller Messdaten festgestellt werden. Das bedeutet, dass es kaum Unterschiede in den Leitfähigkeiten gibt. Lediglich die Messungen bei 60 und 90 Minuten unterscheiden sich um 0,01 mS/cm. Am Beginn der Messung liegt die Leitfähigkeit bei 2,57 mS/cm und am Ende bei 2,55 mS/cm. Bei Minute 90 kann die geringste Leitfähigkeit mit 2,53 mS/cm festgestellt werden. Bei Minute 120 nimmt die Leitfähigkeit um 0,01 mS/cm zu und bei Minute 360 sinkt die Leitfähigkeit erneut auf 2,53 mS/cm ab. Das bedeutet, dass die Leitfähigkeit zu Beginn abfällt und gegen Ende hin wieder leicht steigt, es kann jedoch keine größere Differenz als 0,04 mS/cm festgestellt werden (Abbildung 7).

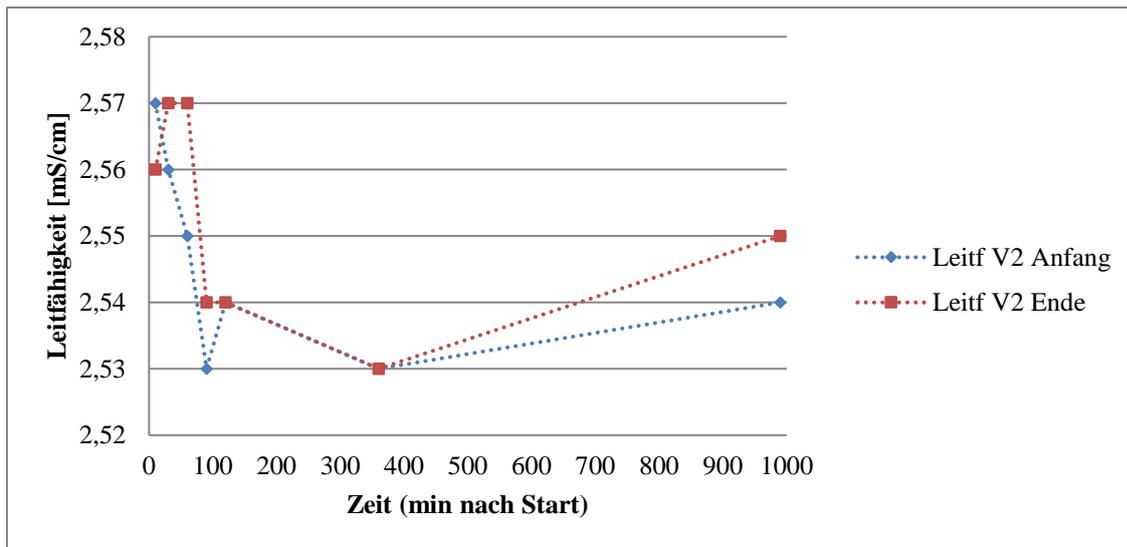


Abbildung 7: Leitfähigkeiten von V2 im Vergleich RA zu RE. Die Messdaten zeigen einen ähnlichen Trend, sodass kaum ein Unterschied zwischen Becken und Ende der Rinne feststellbar ist.

#### 4.1.2.2 pH-Wert

Der pH-Wert zeigt entlang des zeitlichen Verlaufes eine Abnahme (Abbildung 8). Der pH-Wert ist zu Beginn der Versuchstrecke um 0,28 pH-Einheiten höher im Vergleich zum Rohrende. Diesen Trend verfolgt auch die Leitfähigkeit in der Abbildung 7 zuvor. Zu Beginn liegt der Messwert bei 8,28 und am Ende bei 8,00. Wie auch bei der Leitfähigkeit kann auch bei Minute 90 eine Abnahme festgestellt werden. Im zeitlichen Verlauf steigt der pH-Wert wieder leicht an und erreicht bei Minute 360 Messung ihr Minimum mit 7,92. Im direkten Vergleich zwischen dem pH-Wert und der Leitfähigkeit (Abbildung 7) zeigen diese den gleichen Trend.

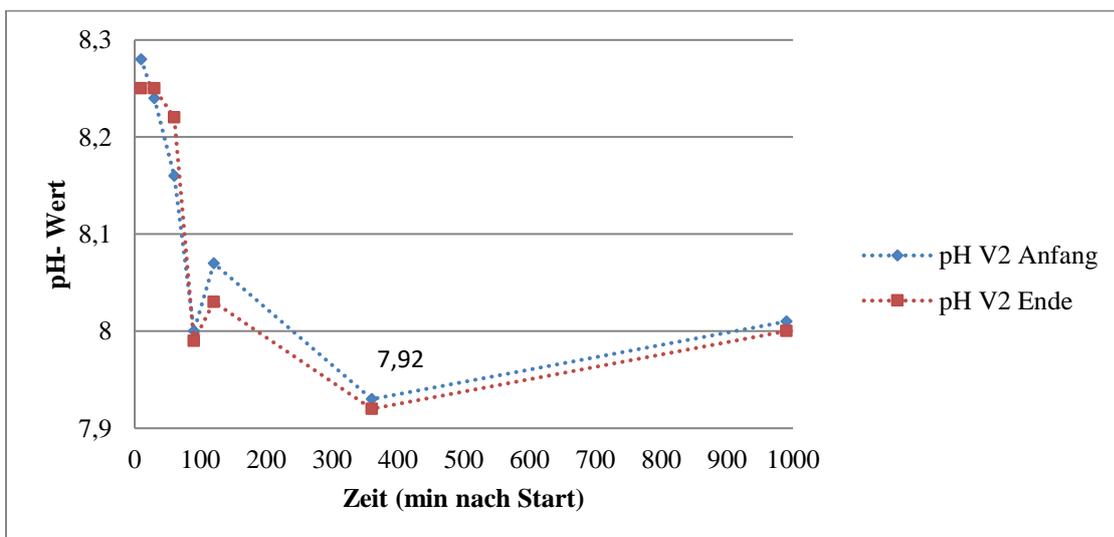


Abbildung 8: Die pH-Werte von V2 liegen konstant um den pH-Wert 8 vor, nehmen jedoch über den gesamten Zeitraum leicht ab.

## 4.2 Versuch 3

### 4.2.1 Mikroraman Ergebnisse

In Abbildung 9 sind die Ergebnisse der Mikroraman-Analyse von Rinne 1 und 2 des Kunststoffes PE dargestellt. Es wurde jeweils die Unterseite der Kunststoffe am RA und RE analysiert. Wie bei dem Kunststoff PE, konnte auch bei den anderen Materialien PFA, PP und PVC durchgängig das Kalzitspektrum identifiziert werden. Bei allen Spektren ließ sich die Untergrundschwingung des jeweiligen Werkstoffes erkennen. Aufgrund der geringen Kristallgrößen konnte es in einigen Analysen nicht vermieden werden, den Kunststoff mitzumessen. Dadurch wurden die Schwingungen des Materials aufgezeichnet, wodurch sich geringe Abweichungen von den idealen Kalzitspektren ergaben. Bei allen Messungen ließ sich jedoch eindeutig das Kalzitspektrum identifizieren. Repräsentativ für alle Proben wird in Abbildung 11 das Spektrum von Kalzit auf dem PE Compound aus Rinne 1 und 2 dargestellt. Für Kalzit sind die Spektren mit den Wellenlängen  $155\text{ cm}^{-1}$ ,  $282\text{ cm}^{-1}$ ,  $712\text{ cm}^{-1}$ ,  $1084\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch (Krishnamurti, 1957).

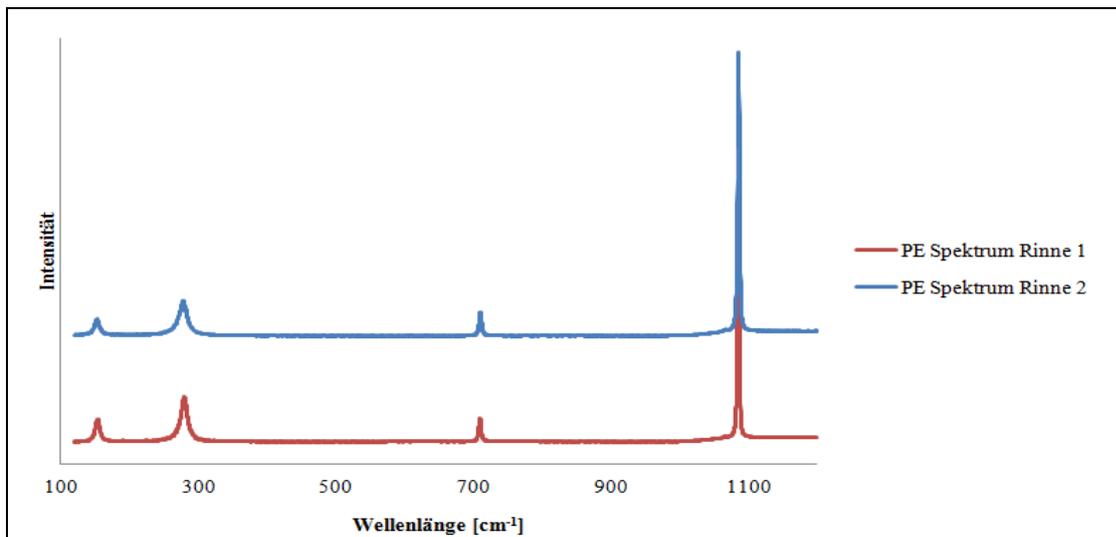


Abbildung 9: Mikroraman Ergebnisse von R1 und R2 Anfang. Es handelt sich jeweils um das Kalzitspektrum auf dem PE Kunststoffträger.

## 4.2.2 REM-Ergebnisse

### 4.2.2.1 Rinne 1

In Abbildungen 10 und 11 ist der gesamte Rinnenverlauf vom Becken bis zu RE dargestellt. Die Bilder A1 - D1 zeigen die gebildeten Präzipitate im Becken und A3 - D3 die gebildeten Präzipitate von RE. Anhand der Bilder lässt sich eine sukzessive Abnahme der Kristallbildung vom Becken hin zum RE erkennen (Abbildung 12: A/D 1 – A/D 3). Am RE liegen vereinzelt Kristalle vor (Abbildung. 12: A3 - D3). Auf dem Bild A1 ist ersichtlich, dass sich ausschließlich Kalzit am PVC Compound gebildet hat. Die Kristalle weisen eine rhomboedrische Struktur auf. Auch bei PFA, PP und PE sind Kristalle mit rhomboedrischen Wachstum zu erkennen. Die Kristalle besitzen eine Durchschnittsgröße von 20  $\mu\text{m}$ , wie in Abbildung 10 zu erkennen ist. Ein Unterschied in der Kristallbildungsrate ist, wie auf den Bildern B1 – D1 zu erkennen, nicht ersichtlich. Am Kunststoff PFA und PVC sind die Kristalle feiner ausgeprägt im Vergleich zu den anderen Kunststoffen. Auf den Kunststoffen PP und PE sind die Kristalle im Durchschnitt 35 – 45  $\mu\text{m}$  groß im Gegensatz zu PVC und PFA, hier beträgt die Größe 20 – 30  $\mu\text{m}$ . Hervorzuheben sind die gebildeten Kristalle auf dem PVC Compound. Die Kristalle sind scharfkantig, 20 – 30  $\mu\text{m}$  groß und eindeutig dem Kalzit zuordenbar. Auffällig sind auch die Kalzitkristalle am PE Compound, die Kristallflächen wirken abgerundet und die klare rhomboedrische Form ist nur bei 40 % der Kristalle erkennbar. Ein Beispiel dafür ist in Bild D2 (gelbe Markierung) ersichtlich - die Form des Kristalls erinnert an ein hexagonales Prisma. Das Kristallwachstum am Kunststoff PP zeigt im Vergleich zu D2 ein ähnliches Bild. Hervorzuheben ist in C2 (rote Markierung) die Bildung von rhomboedrischen Kristallen.

In Abbildung 11 ist ebenfalls im gesamten Verlauf von Rinne 1 ausschließlich Kalzit zu erkennen. Im direkten Vergleich zwischen Bild A1 und C1 mit B1 und D1, lässt sich erkennen, dass bei PVC und PP das Kristallwachstum von einem initialen Kristall ausgeht. In Bild A3 (PVC) lassen sich scharfkantige Kalzitkristalle erkennen. PE hat im Vergleich zu den PVC-Kristallen gerundete Kanten (D3 - gelb markiert). PP besitzt im Vergleich dazu die rhomboedrische Form (Bild C3 - rot markiert). Beim PFA ist erkennbar, dass die Kristalle gehäuft vorliegen (B3 - grün markiert).

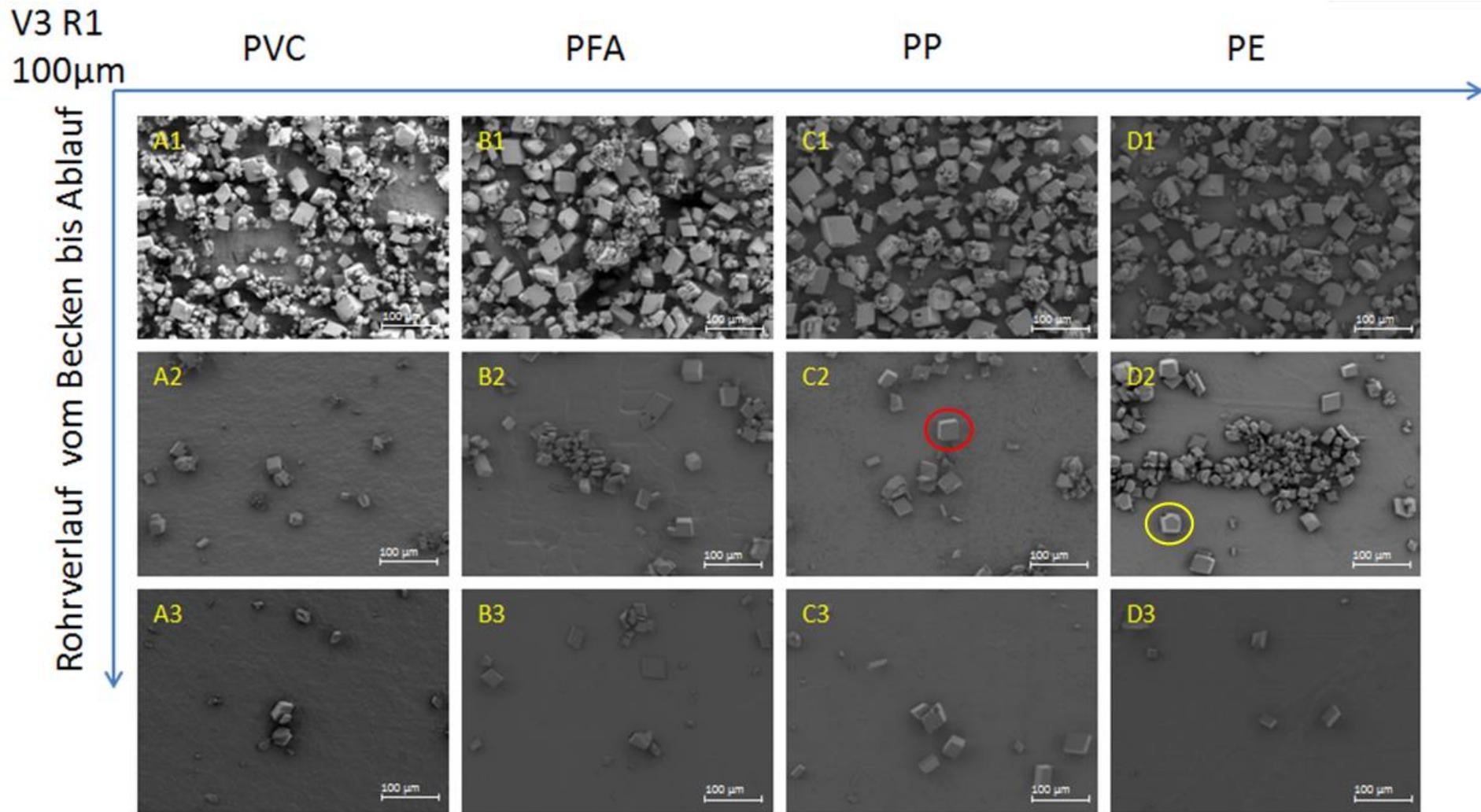


Abbildung 10: Verlauf der Kristallbildung vom Becken bis RE (A1 - D1 = Becken; A2 - D2 = RA, A3 - D3 = RE) im Maßstab 100 µm. Von links nach rechts bzw. von Becken bis RE (A1 - D1, A2 - D2 und A3 - D3) ist die deutliche Abnahme der Kristallbildungen zu erkennen (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE).

V3 R1  
20µm

PVC

PFA

PP

PE

Rohrverlauf vom Becken bis Ablauf

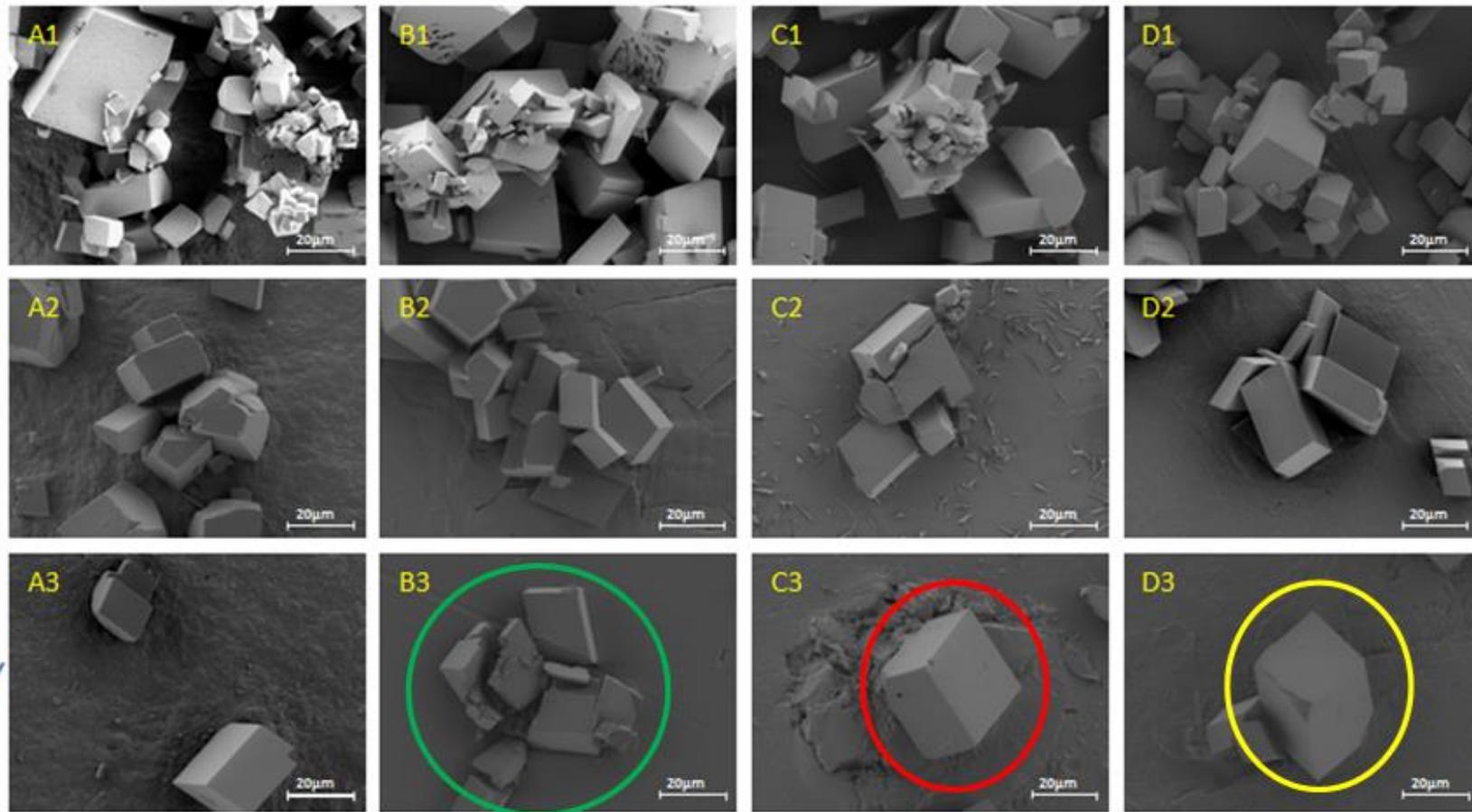


Abbildung 11: Darstellung des gesamten Rohrverlaufs vom Becken bis zu RE im Maßstab 20 µm. A1 - D1 zeigen die auf der Kunststoffunterseite aufgewachsenen Kalzitkristalle im Becken. A2 - D2 den Rohranfang und A3 - D3 das RE. In allen Aufnahmen ist nur das Mineral Kalzit zu erkennen (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE).

#### 4.2.2.2 Rinne 2

Bei diesen Aufnahmen wurden nur Rinnenbecken (RB) und Rinnenende (RE) dargestellt, da wie in Rinne 1 (Abbildung 12), die Kristallbildung von Becken bis RE kontinuierlich abnahm. Zwischen den einzelnen Kunststoffen ist im Maßstab 100  $\mu\text{m}$  kein Unterschied erkennbar. Die Kristalle haben eine typische rhomboedrische Kristallstruktur. Anhand der Bilder A2 - D2 kann man erkennen, dass sich bei PVC (A2) weniger Kristalle befinden als vergleichsweise an PE (D2). PFA (Bild B2) besitzt deutlich kleinere Kristalle.

Die Aufnahmen der einzelnen Proben in Abbildung 13 befinden sich in einem Maßstab von 20  $\mu\text{m}$ . Im Becken konnte visuell eine quantitativ größere Menge an Kristallen (95 %), im Vergleich zum RE (5 %) festgestellt werden. Im direkten Vergleich zwischen R1 und R2 hat sich in R2 eine geringere Anzahl an Kristallen gebildet. PFA und PP weisen zahlreiche kleine Kristalle ( $< 10 \mu\text{m}$ ) auf, dieser Anteil liegt bei 70 %. Es liegen nur vereinzelt größere Kristalle (über 20  $\mu\text{m}$ ) vor. Auf dem PFA-Compound (Bild B2) haben sich im Vergleich zu den anderen Kunststoffen (A2, C2, D2) mit einer Kristallgröße von 20 - 25  $\mu\text{m}$ , deutlich kleinere Kristalle ( $< 15 \mu\text{m}$ ) gebildet.

V3 R2  
100µm

PVC

PFA

PP

PE

Rohrverlauf vom Becken bis Ablauf

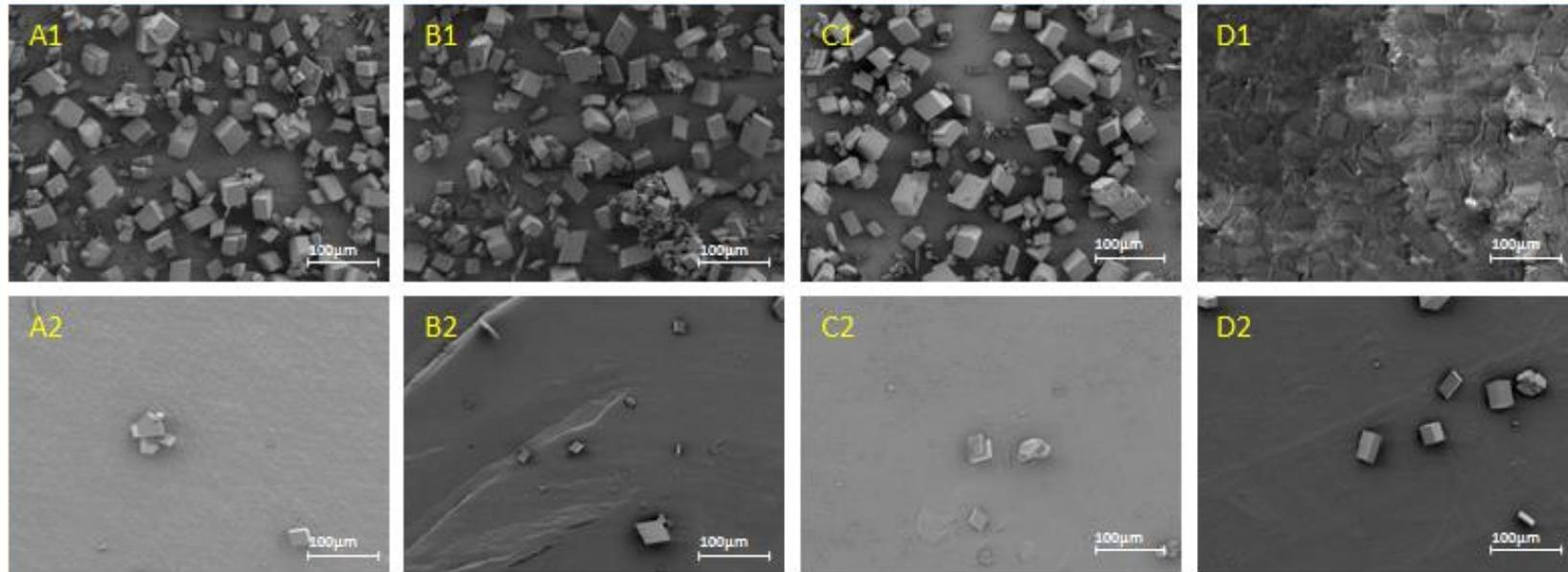


Abbildung 12: Die Bilder sind im Maßstab 100µm dargestellt. A1 - D1 zeigen die neugebildeten Präzipitate aus dem Becken und A2-D2 die Präzipitate aus dem Rohrende. Auch hier konnte ausschließlich Kalzit identifiziert werden (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE).

V3 R2  
20µm

PVC

PFA

PP

PE

Rohrverlauf vom Becken bis Ablauf

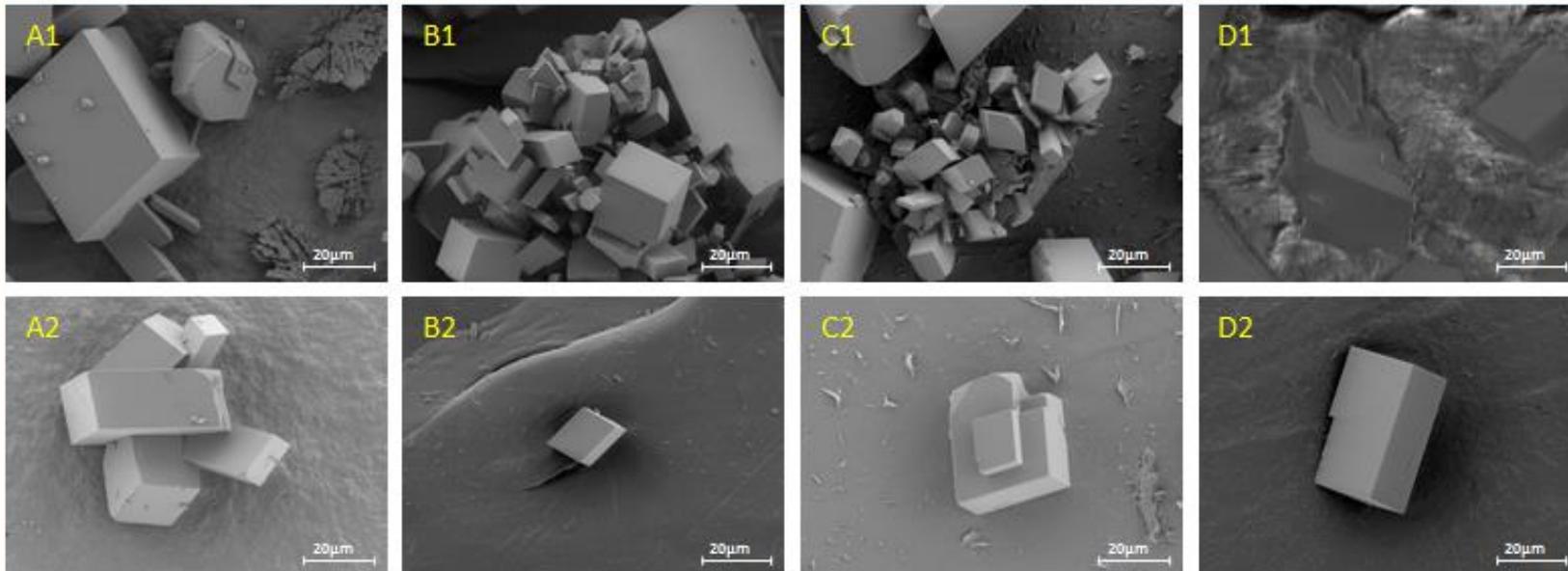


Abbildung 13: A1 - D1 zeigt das Rinnenbecken und A2 - D2 RE im Maßstab 20 µm. Bei den vorliegenden Kristallen handelt es sich um Kalzit. Die Kristalle von PFA am RE sind mit einer Größe von ~15 µm deutlich kleiner die Kristalle auf den restlichen Kunststoffen (20 - 25µm; A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE).

### 4.2.3 Hydrochemische Ergebnisse

Bei diesem Experiment fand das in situ Monitoring der Lösung ausschließlich mittels Sinterwächter statt. Der pH-Wert, sowie die Leitfähigkeit wurden bei diesem Versuch mit den Handsonden nur kontrollierend gemessen. Der Vergleich ist bereits in den Abbildungen 9 und 10 zuvor dargestellt. Die Temperatur wird nicht berücksichtigt, da sie konstant bei  $17 \pm 0,2^\circ\text{C}$  liegt.

#### 4.2.3.1 Alkalinität

Die Alkalinität ist in Tabelle 7 dargestellt. Es ist gut ersichtlich, dass die Alkalinität im Laborreaktor von 143 auf 45,6 mg/L abnimmt und sich in den beiden Rinnen ziemlich konstant zwischen 300 mg/L und 200 mg/L bewegt, aber ebenso einen abnehmenden Trend zeigt. Die Ergebnisse von Rinne 1 und 2 Anfang sind vollständig dargestellt. RE wurde sowohl bei R1 als auch bei R2 erst ab 2250 Minuten gemessen und dokumentiert. Anhand der Daten ist ersichtlich, dass sowohl in Rinne 1, als auch in Rinne 2 Anfang zu Beginn eine Abnahme der Alkalinität stattfindet. Bei Minute 1470 ist ein Minimum in Rinne 1 erreicht (rot markiert). Ab diesem Zeitpunkt beginnt die Konzentration wieder zu steigen bis sie ab Minute 3690 wieder abnimmt und ab Minute 9510 ihr zweites Minimum bei 228 mg/L erreicht. Am RA von Rinne 2 nimmt die Alkalinität von Beginn an kontinuierlich ab. Die stetige Abnahme ist ebenso beim RE sowohl bei R1 als auch bei R2 ersichtlich. Auch im Laborreaktor ist der abnehmende Trend erkennbar.

Tabelle 7: Alkalinität in mg/L von Versuch 3. Es ist von Rinne 1 und Rinne 2 sowohl Anfang als auch Ende ersichtlich. Im Laborreaktor wurden nur 2 Messungen durchgeführt und abgebildet.

Alkalinität - Versuch 3					
Zeit [min]	Anfang R1 [mg/L]	Anfang R2 [mg/L]	Ende R1 [mg/L]	Ende R2 [mg/L]	LAB [mg/L]
0	307	305	-	-	-
900	263	232	-	-	-
1470	243	225	-	-	-
2250	258	226	226	199	-
3690	255	224	224	199	-
5130	250	219	219	192	143
9510	228	201	201	178	-
10950	243	210	210	185	-
12390	242	203	203	207	45,6

#### 4.2.3.2 Calcium

Die Ca-Gehalte zeigen im Allgemeinen einen abnehmenden Trend. In Abbildung 14 ist der Konzentrationsverlauf von Ca ersichtlich. Generell kann gesagt werden, dass die Konzentrationen am RA (obere Datenreihe) im Vergleich zum RE (untere Datenreihe) höher sind und stark variieren. Im Bereich I ist ein abnehmender Trend erkennbar und im Bereich II (grüne Markierung), hat sich bereits ein stationärer Zustand eingestellt. Gegen Ende nimmt der Konzentrationsunterschied zwischen RA (Symbol: Dreieck) und RE (Symbol: Kugel) wieder zu.

Bei den ersten Probennahmen liegt die Konzentration bei 220 - 214 mg/L und fällt nach ~900 Minuten auf rund 199 - 191 mg/L ab. Im weiteren Verlauf sinkt die Konzentration weiter bis sie ihr Minimum bei ~189 - 179 mg/L erreicht. Nach dem Minimumwert bei Minute 5130 steigt die Konzentration wieder auf 194 mg/L am RA und am RE auf 180 mg/L an. In den darauffolgenden Messungen konnte lediglich eine Abnahme von rund 5 mg/L festgestellt werden. Ein stationärer Zustand lässt sich ab 5130 Minuten erkennen.

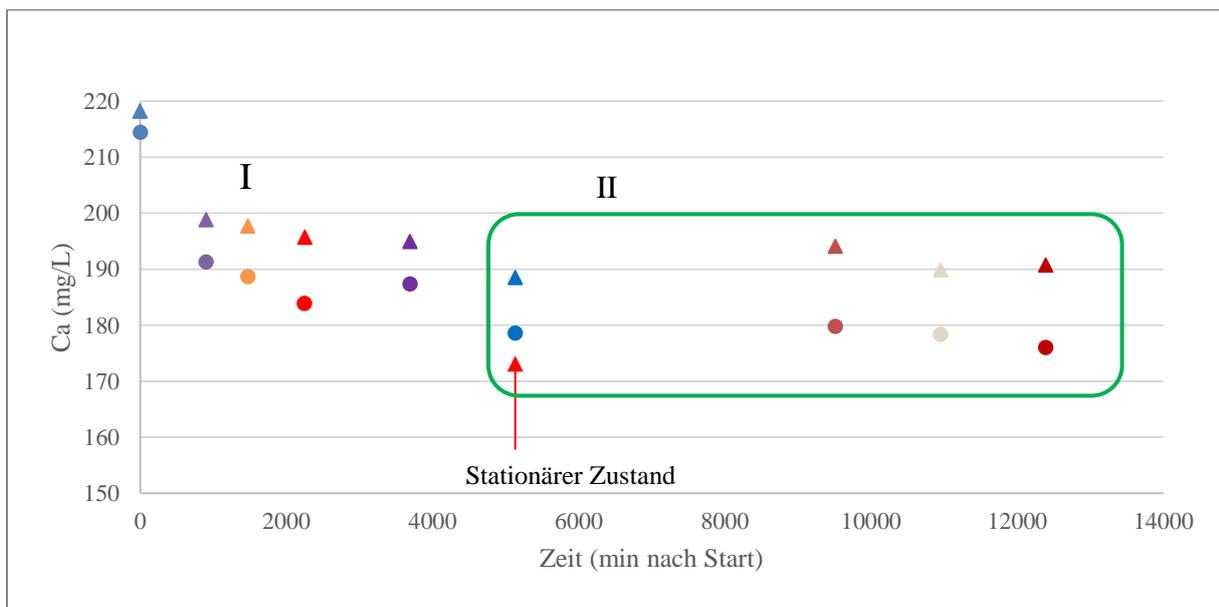


Abbildung 14: In Grün sind die Endwerte der Ca-Konzentrationen gekennzeichnet. Über den gesamten Verlauf ist eine Abnahme ersichtlich. Ein stationärer Zustand hat sich 5130 Minuten nach dem Start eingestellt. Dreiecke symbolisieren immer den RA und Kugeln das RE.

Abbildung 15 zeigt die Ca-Konzentration von R2 und R1 im Vergleich. Die Konzentration in R1 der ersten Lösungsprobe liegt hier über 210 mg/L und erreicht bei Minute 5130 ihr erstes Minimum (183 mg/L). Im zeitlichen Verlauf nimmt die Ca-Konzentration wieder auf 185 mg/L zu, bis sie gegen Ende auf 181 mg/L abnimmt (Symbol: Dreieck). In Rinne 2 (Symbol: Kugel) ist bis Minute 3690 eine Konzentrationsabnahme auf 178 mg/L erkennbar, darauf folgt eine Zunahme auf 181 mg/L. Ab Minute 9510 ist der Verlauf zu R1 identisch.

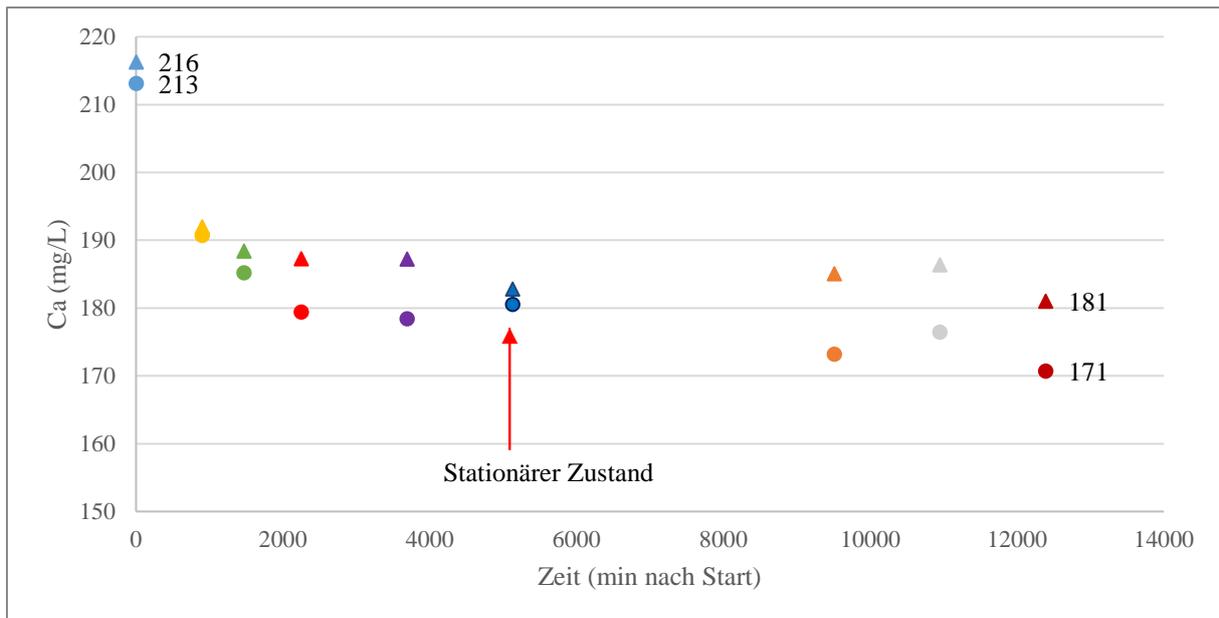


Abbildung 15: Es ist ein abnehmender Trend der Ca-Konzentration erkennbar. Zu Beginn liegen die Werte deutlich höher als am Ende des Versuches. Alle Proben von RA sind mit Dreieck wohingegen die RE Messwerte mit Kugel gekennzeichnet sind.

Auch der Laborreaktor verhält sich ähnlich den beiden Rinnen und es ist ebenso ein abnehmender Trend erkennbar. In Abbildung 16 sind die Konzentrationen ersichtlich und ebenfalls als Punktdiagramm dargestellt. Der stationäre Zustand im Laborreaktor ist bereits bei 2250 Minuten erreicht (rote Markierung). Ab diesem Zeitpunkt schwanken die Werte im Bereich von 2 mg/L und bleiben nahezu konstant.

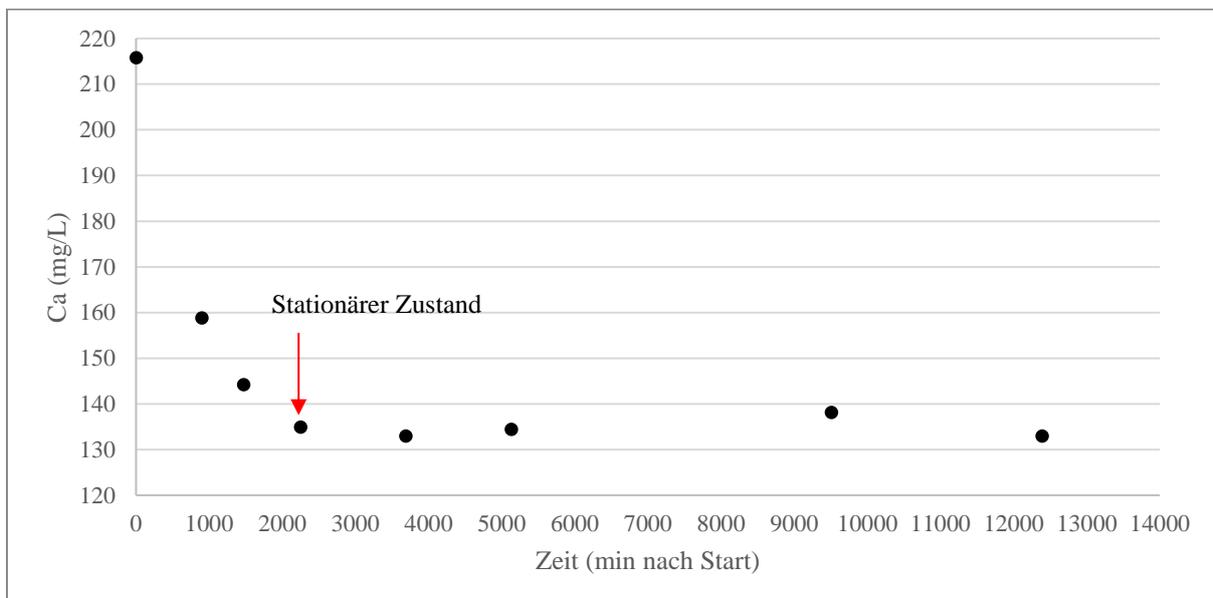


Abbildung 16: Die Ca-Konzentration im Laborreaktor von V3 sind dargestellt. Ab Minute 2250 ist der stationäre Zustand erreicht und die Messwerte schwanken im Bereich von 2 mg/L.

#### **4.2.3.3 Natrium und Chlorid**

Die Na-Konzentration von Rinne 1 und 2 werden nicht dargestellt, da diese nur im Bereich des Messfehlers (5 %) schwanken. In Rinne 1 zum Beispiel liegt die Konzentration zwischen 115 und 118 mg/L. Der Cl-Gehalt in Rinne 1 befindet sich zwischen 354 mg/L und 358 mg/L. Von Natrium und Chlorid wird im weiteren Verlauf nichts dargestellt, da diese beiden Elemente keine Bedeutung für diese Masterarbeit haben.

#### **4.2.3.4 Strontium**

Die Konzentration in Rinne 1 liegt am Anfang bei 2251  $\mu\text{g/L}$  und sinkt bis zu einem Minimum von 2180  $\mu\text{g/L}$  ab. Aufgrund der ständigen Neuzufuhr an Lösung steigt die Konzentration erneut auf ein Maximum von 2226  $\mu\text{g/L}$  an. Die Konzentration am RA nimmt generell über die Versuchsdauer von 2251  $\mu\text{g/L}$  auf 2177  $\mu\text{g/L}$  ab. Zwischen R1 und R2 ist kaum ein Unterschied im Konzentrationsverlauf zu erkennen.

Die Strontiumkonzentration in Rinne 2 nimmt zu Beginn der Versuche (2252  $\mu\text{g/L}$ ) um rund 30  $\mu\text{g/L}$  ab, steigt nach diesem Minimum wieder an und fällt nach dem Anstieg erneut auf 2229  $\mu\text{g/L}$  ab.

Bei der Konzentration von Sr im Laborreaktor ist zu Beginn (2255  $\mu\text{g/L}$ ) ein Konzentrationsabfall (2182  $\mu\text{g/L}$ ) zu erkennen. Im weiteren Verlauf steigt die Konzentration auf 2371  $\mu\text{g/L}$  an und sinkt auf ihre Endkonzentration von 2320  $\mu\text{g/L}$ .



### 4.3.2 Mikroraman Ergebnisse

Im Anschluss an die mikroskopischen Aufnahmen wurden die Mikroraman Untersuchungen durchgeführt. Durch diese Untersuchung konnten die petrographischen Untersuchungen bestätigt und die vermuteten Kristallphasen auch mittels Mikroraman als Aragonit und Kalzit identifiziert werden.

### 4.3.3 REM-Aufnahmen

#### 4.3.3.1 Rinne 1

Die Aufnahmen wurden im Maßstab von 100  $\mu\text{m}$  (Abbildung 18) aufgenommen. Es lassen sich auf allen Kunststoffen Kalzit und Aragonit charakterisieren. Bei PE bildet sich ein größerer Anteil an Aragonit (~85 %) im Vergleich zu den Kunststoffen PP und PVC (< 10%). Die unregelmäßigste Verteilung der Minerale lässt sich auf der Kunststoffoberfläche PFA feststellen. Bei diesem Kunststoff lassen sich, erkennbar auf Bild B1, sehr viele kurze Aragonitnadeln wiederfinden, die jedoch orientierungslos auf der Oberfläche liegen. Rund 90% der Oberfläche sind mit Kristallen bedeckt. Vereinzelt zwischen den Aragonitnadeln lassen sich kleine Kalzitkristalle erkennen. Das Aragonit Kalzit-Verhältnis liegt in etwa bei einem Vorkommen von 1:40. Bei diesem Kunststoff PE, welcher wie der Kunststoff PE viele Aragonitnadeln (85 %) besitzt, wirken die Kristalle aber nicht unregelmäßig, sondern strukturiert. Bei PE ist die Kunststoffoberfläche zu ~60 % mit Kristallen bedeckt. Die Aragonitkristalle sind bei PVC mit Maximalgrößen von bis zu 50  $\mu\text{m}$  im Vergleich zu PP (~30  $\mu\text{m}$ ) größer und zahlreicher (Verhältnis 1,3:1) ausgebildet. Auf dem PP-Compound hingegen sind die Kalzitkristalle zahlreicher (geschätzt 65%) ausgebildet. Im direkten Vergleich der Kunststoffe konnten auf PVC die geringsten Kristallmengen (max. 10% der Oberfläche bedeckt) nachgewiesen werden. Weiters ist wieder ein deutlicher Abfall der Präzipitationsmenge zwischen RA und RE erkennbar. Die Bilder A2 - D2 zeigen, dass deutlich weniger (~80 %) Kristalle am RE gebildet wurden.

In der Detailaufnahme in Abbildung 19 ist sehr gut ersichtlich, dass sich große Kristalle im Bereich zwischen 20 und 40  $\mu\text{m}$  gebildet haben. Es liegt sowohl Kalzit als auch Aragonit vor. Am Kunststoff PP (Bild C2) entsteht der Eindruck, als hätten sich die Aragonitkristalle aus dem Kalzitkristall herausgebildet. Die Ergebnisse aus den 100  $\mu\text{m}$  Aufnahmen können hier bestätigt werden. Bei PVC gibt es eine Veränderung im Kristallwachstum entlang des Rinneverlaufes (RA bis RE). Zu Beginn der Rinne (Bild A1) sind Aragonitkristalle zu erkennen, die allerdings am RE nicht mehr nachweisbar sind (Bild A2) - es sind ausschließlich Kalzitkristalle erkennbar.

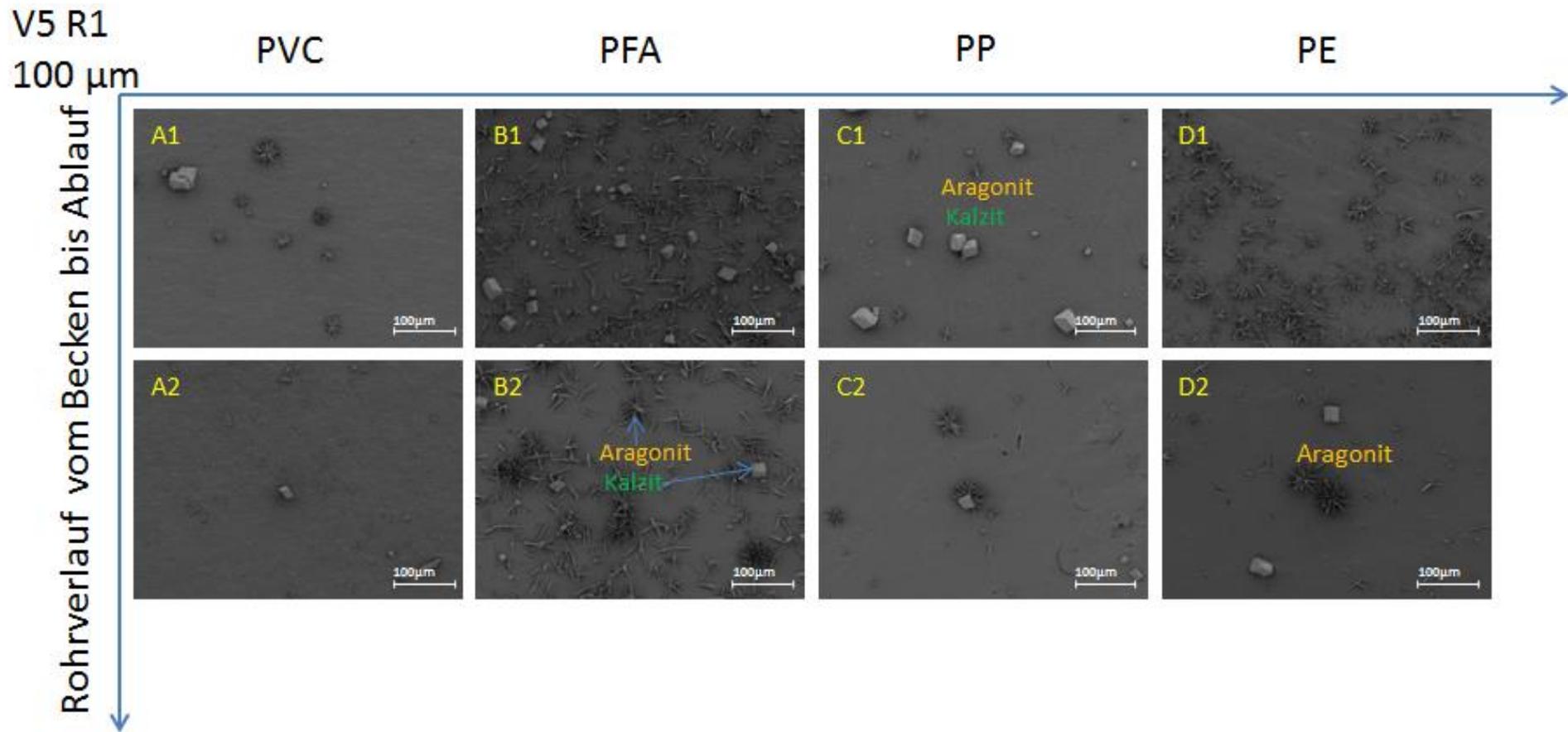


Abbildung 18: Es ist zu erkennen, dass der PFA Kunststoff sehr viel Aragonit im Vergleich zu den anderen aufweist. Bei PVC (A1 - A2) sind kaum Kristalle zu erkennen. Die Bilder A1-D1 zeigen den RA und A2- D2 das RE von V5 Rinne 1 (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE).

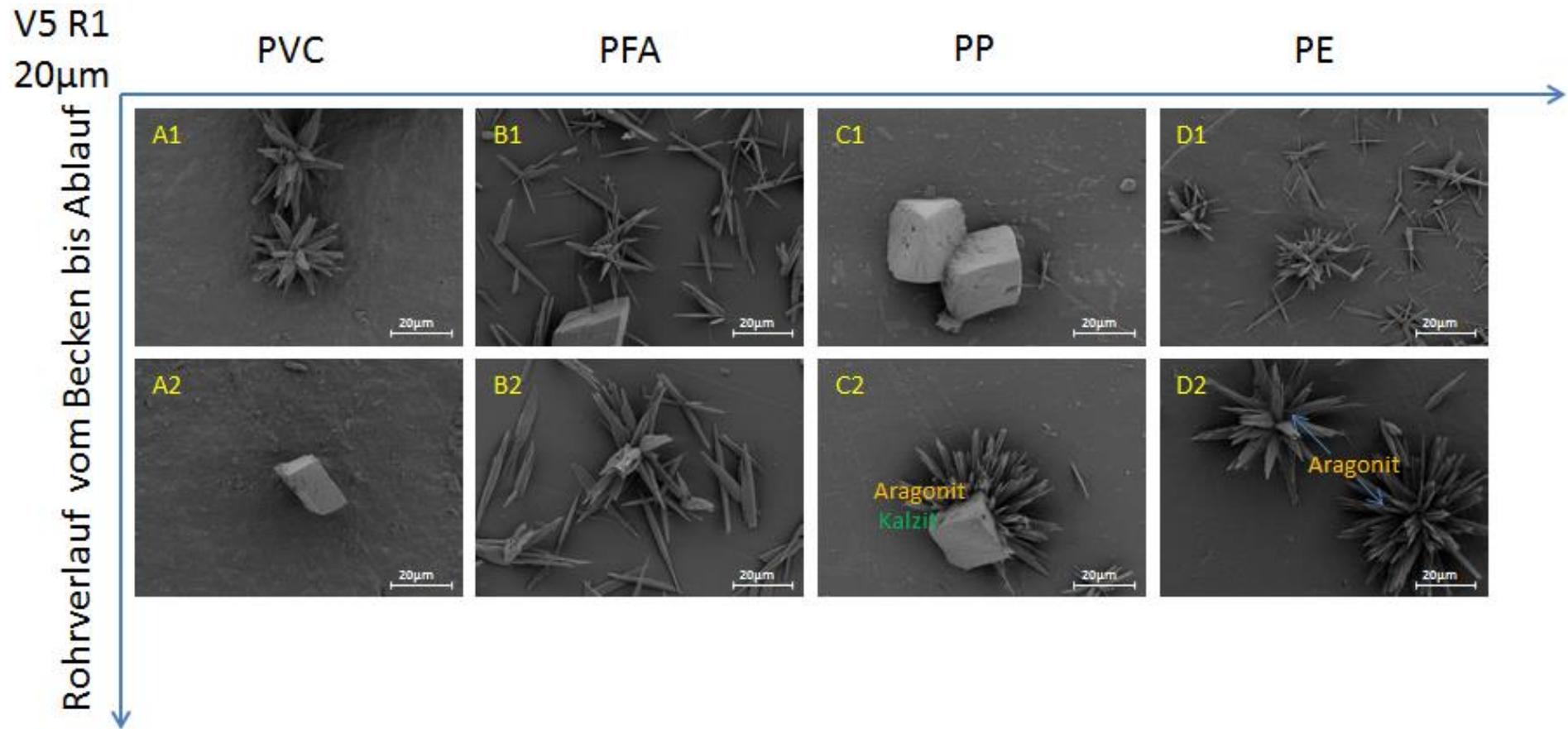


Abbildung 19: Es ist zu erkennen, dass in allen Proben (A1 - D1 und A2 - D2) Aragonit und Kalzit vorhanden sind. Hervorzuheben ist C2, hier ist zu erkennen, dass Kalzit durch Aragonit entlang der Fließstrecke ersetzt wird. Die Bilder sind im Maßstab 20 µm. Die Bilder A1 - D1 zeigen den RA und A2 - D2 das RE von V5 Rinne 1 (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE).

#### 4.3.3.2 Rinne 2

Bei V5 wurde in Rinne 2, wie bereits in V3, die Lösung aus dem Aufgäbebehälter mit einer niedrigeren Fließgeschwindigkeit als in Rinne 1 eingestellt. Für die Kunststoffe PFA und PP waren bei diesem Versuch keine Kunststoffproben für den RA verfügbar. In der Abbildung 20 lässt sich erkennen, dass sich im Becken viele Kristalle bilden (komplette Oberfläche des Kunststoffes ist bedeckt, 100 % Kristalle haben sich gebildet). Bereits bei der 100 µm Aufnahme zeigt sich, dass nicht ausschließlich Kalzit vorliegt, sondern sich eine weitere kristalline Phase, Aragonit ausgebildet hat. Im Bild C3 ist erkennbar, dass am Kunststoff PP ein größerer Teil der gebildeten Kristalle dem Kalzit zuzuordnen sind, im Vergleich zum Kunststoff PFA (B3). Die geringste Anzahl an Kristallen bildete sich auf den Kunststoffen PVC und PE (A3 und D3). Quantitativ lässt sich erkennen, dass sich die Präzipitate bevorzugt auf den PFA- und PP-Compounds bilden. Im Vergleich zu den Aufnahmen vom Becken (A1 -D1) mit jenen des Rohrendes (A3 - D3) erkennt man, dass bei PVC und PE vereinzelt Kristalle am RE vorliegen und bei PFA und PP die Bildungsrate höher ist. Auch bei dieser Rinne ist ersichtlich, dass PFA viele kleine Aragonitkristalle, welche unregelmäßig vorliegen, ausgebildet hat.

In Abbildung 21 lassen sich die Ergebnisse der Mineralogie, dass es sich nicht ausschließlich um Kalzit, sondern auch um Aragonit handelt, bestätigen. Die Kristalle am Kunststoff PE wirken eher solitär vorkommend (Bild D2, rot markiert). Auf den PP-Trägern wachsen sowohl Aragonitkristalle, als auch Kalzitkristalle (Bild C3). Bei PVC bekommt man den Eindruck, dass sich alle Kristalle um einen gewissen Punkt konzentrieren und von dort ausbreiten (siehe Bild A2, rot markiert). Auf dem Kunststoff PFA entsteht der Eindruck, dass die Kristalle willkürlich vorliegen und die Aragonitnadeln abgebrochen sind, was auf eine feinere Struktur hindeutet (Bild B3). Im Becken lässt sich erkennen, dass erneut die gesamte Oberfläche mit Kristallen bewachsen ist. Weiters kann man beobachten, dass in diesem Versuch PE als am geeignetsten erscheint. Bei PE liegen im direkten Vergleich zu den anderen Kunststoffen nur vereinzelt Kristalle vor (Bild A3 - D3).

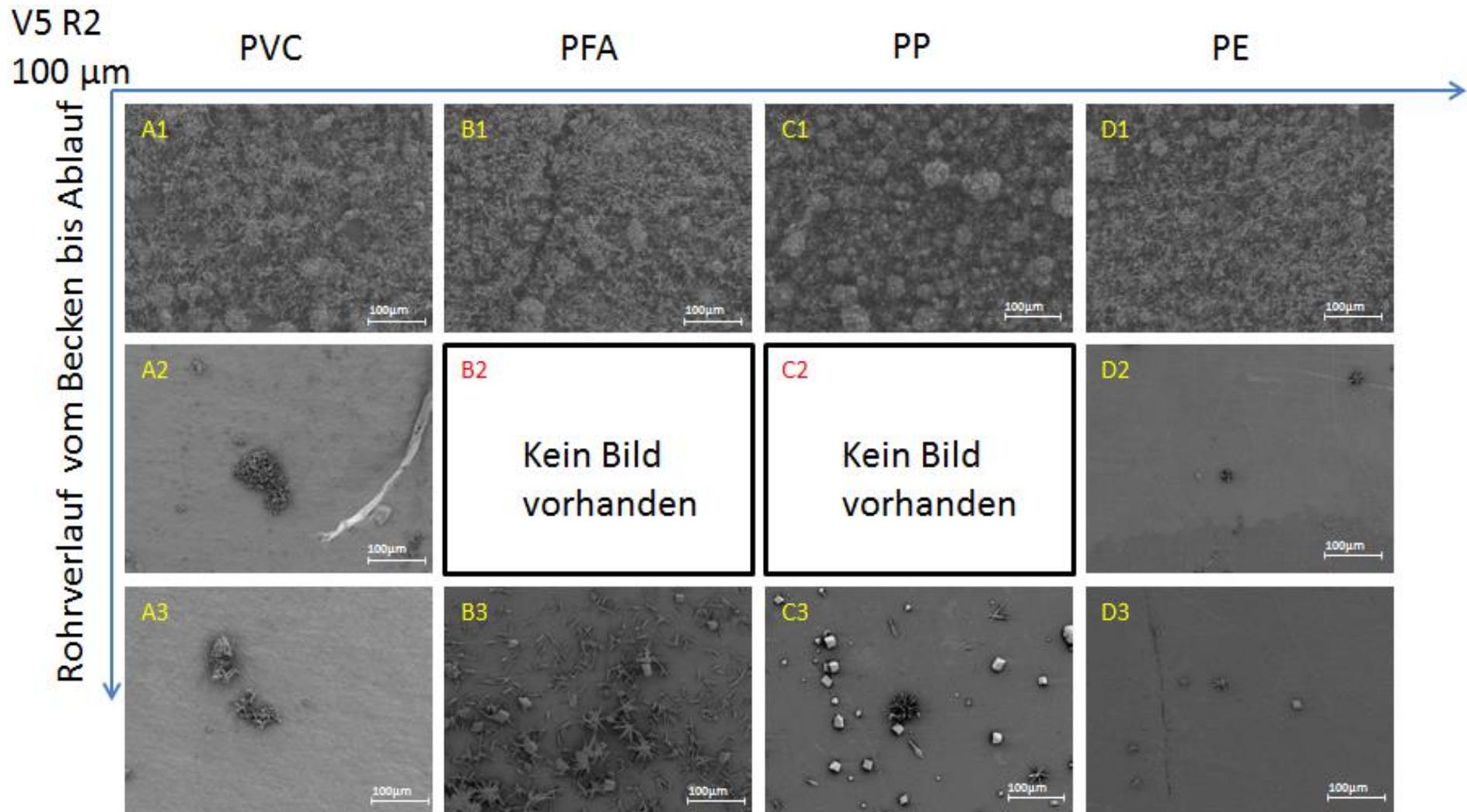


Abbildung 20: A1 - D1 weisen deutlich mehr Präzipitate als A2 - D2 und A3 - D3 auf. Anhand dieser Aufnahmen ist ersichtlich, dass entlang der Fließstrecke vom Becken zum RE die Präzipitatbildung abnimmt (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE).

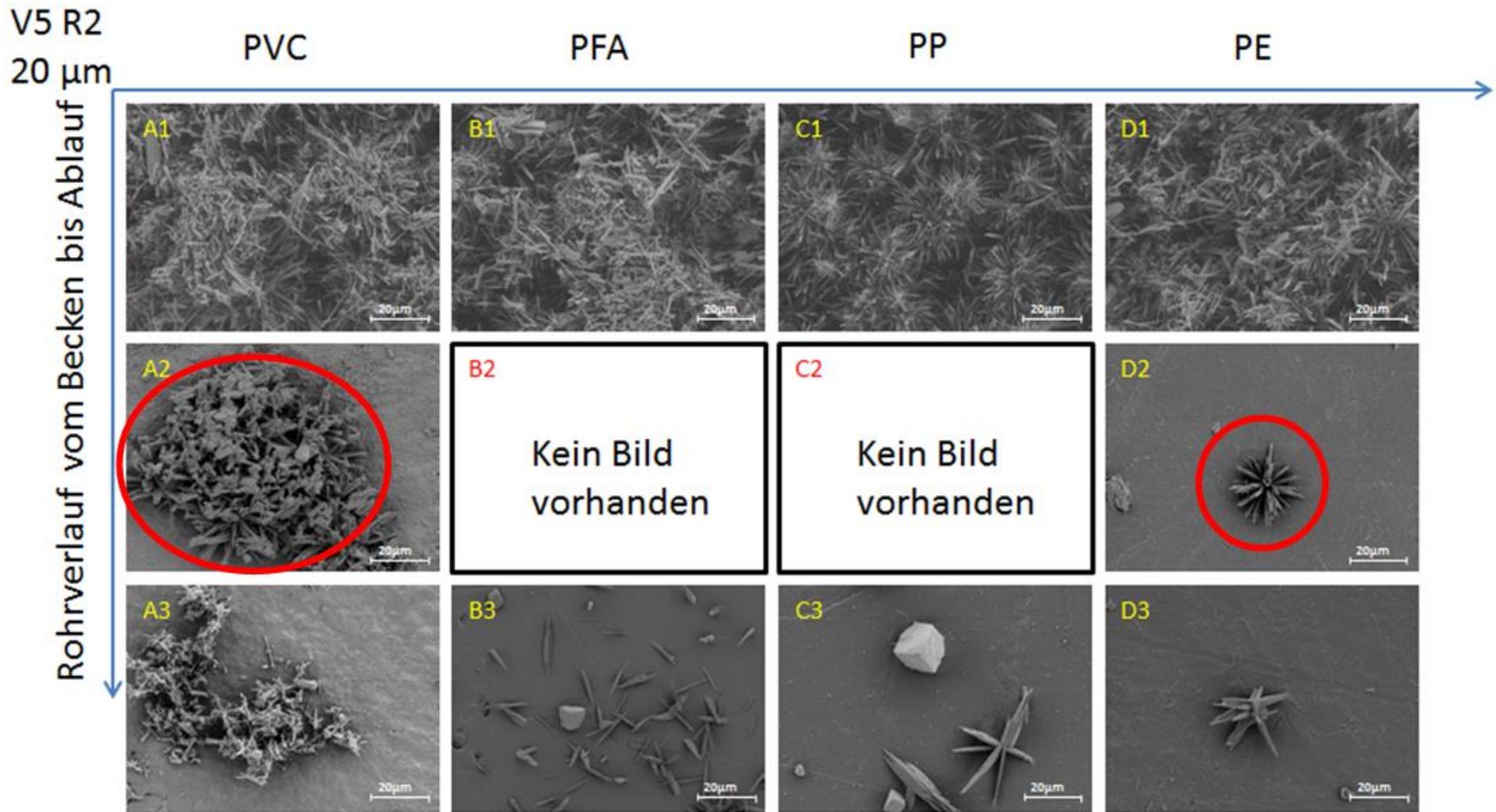


Abbildung 21: Die 20  $\mu\text{m}$  Aufnahme zeigt erneut, dass vom Becken zum RE die Menge der neugebildeten Präzipitate abnimmt. Für B2 und C2 waren keine Proben zur weiteren Untersuchung verfügbar (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE).

### 4.3.4 Hydrochemische Ergebnisse

Die Handmessungen der Leitfähigkeit und des pH-Wertes wurden bereits mit den Messungen der Sinterwächter verglichen. Diesbezüglich zeigen sich keine Unterschiede. Dies ist ebenfalls im Kapitel der Sinterwächter (ab Seite 45) beschrieben. Bei diesem Versuch spielt die Temperatur ebenfalls keine Rolle - sie befindet sich in einem Bereich um die  $17 \pm 0,2^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.4.1 Alkalinität

In Tabelle 8 ist die Alkalinität des Versuches 5 von R1 und R2, sowie vom Becken dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die Konzentration in den verschiedenen Bereichen der Rinnen unterschiedlich ist. Sie schwankt bei R1-Becken zwischen 253 - 336 mg/L und bei R2-Becken zwischen 223 - 293 mg/L. Beim stationären Laborreaktor (LAB) sinkt die Konzentration von Versuchsbeginn bis zum Ende von 289 auf 69 mg/L ab. Die Konzentrationen im LAB sinken bis zur Probennahme bei Minute 1620 kontinuierlich. Im weiteren zeitlichen Verlauf kommt es jedoch wieder zu einem abrupten Anstieg von 212 auf 254 mg/L. Nach diesem Anstieg sinkt die Konzentration stetig ab. Rinne 2 weist ebenfalls einen Abfall vom Versuchsbeginn bis zum Ende auf. Rinne 2 verhält sich jedoch ziemlich konstant. Ab Minute 2700 schwanken die Werte geringfügig und es stellt sich ein stationärer Zustand ein (rote Markierung). Bei Rinne 1 verhalten sich die Messwerte nicht konstant, im Becken schwanken sie beinahe bei jeder Messung. RA von Rinne 1 schwankt nicht so stark, zeigt aber einen „Ausreißer“ bei Minute 8460 (grüne Markierung). Vor und nach dieser Messung liegen die Werte kontinuierlich um 240 mg/L. Bei den Messwerten von Rinne 1 Ende ist ein kontinuierlicher Abfall vom Beginn bis hin zum Ende zu erkennen. Hier ist allerdings bereits ab Minute 1260 ein stationärer Zustand zu erkennen, da ab diesem Zeitpunkt die Abnahme der Konzentration bis zu Minute 12780 ~20 mg/L beträgt.

Tabelle 8: Alkalinität von V5. In Rinne 1 und Rinne 2 sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Rinne 2 lässt sowohl im Becken als auch am Anfang sowie am Ende einen stationären Zustand ab Minute 2700 vermuten. Der Laborreaktor sinkt kontinuierlich während des gesamten Versuches, mit Ausnahme eines kleinen Anstieges, ab. Die grüne Markierung bei R1 Anfang (Minute 8460) ist als Ausreiser zu bewerten. Vor und nach dieser Messung liegen die Werte konstant um 240 mg/L vor. Die rote Markierung zeigt den stationären Zustand von Rinne 2 Becken, Anfang und Ende, da der Abfall ~20 mg/L beträgt.

Alkalinität - Versuch 5							
Zeit [min]	Rinne 1			Rinne 2			Laborreaktor
	Becken [mg/L]	Anfang [mg/L]	Ende [mg/L]	Becken [mg/L]	Anfang [mg/L]	Ende [mg/L]	Lab [mg/L]
60	253	293	294	293	296	293	289
180	289	292	298	273	274	295	286
300	283	284	290	267	-	293	277
1260	276	255	248	256	240	220	255
1620	272	255	247	238	301	287	213
2700	296	250	246	247	233	210	153
4140	264	245	240	245	223	225	117
5580	337	246	233	264	233	198	98,3
8460	272	318	231	244	227	200	77,3
9900	261	243	232	246	226	197	74,2
11340	258	243	229	224	228	204	71,0
12780	258	242	229	248	225	221	69,3

#### 4.3.4.2 Calcium

Die folgenden Abbildungen 22 und 23 zeigen die Ca-Konzentrationen zeitaufgelöst von Rinne 1 und 2. Es ist gut ersichtlich, dass die Konzentrationen mit zunehmender Versuchszeit abnehmen. Die Dreiecke symbolisieren den RA und die Kugeln das RE. Am RA lässt sich in Abbildung 22 kein stationärer Zustand erkennen. Die Daten schwanken sehr, weisen jedoch ab Minute 180 (Probe 2) einen abnehmenden Trend von 198 auf 180 mg/L auf. Nach diesem Minimum steigt die Konzentration wieder auf 188 mg/L an und sinkt anschließend wieder. Am RE ist ein stationärer Zustand zu erkennen. Ab Minute 4140 schwanken die Messwerte von Ca geringfügig um  $\pm 1$  mg/L. Die Konzentration hat sich auf 180 mg/L eingestellt. Die Datenpunkte (als Dreieck dargestellt) zeigen den RA, die Datenpunkte (als Kugel gekennzeichnet) zeigen das RE.

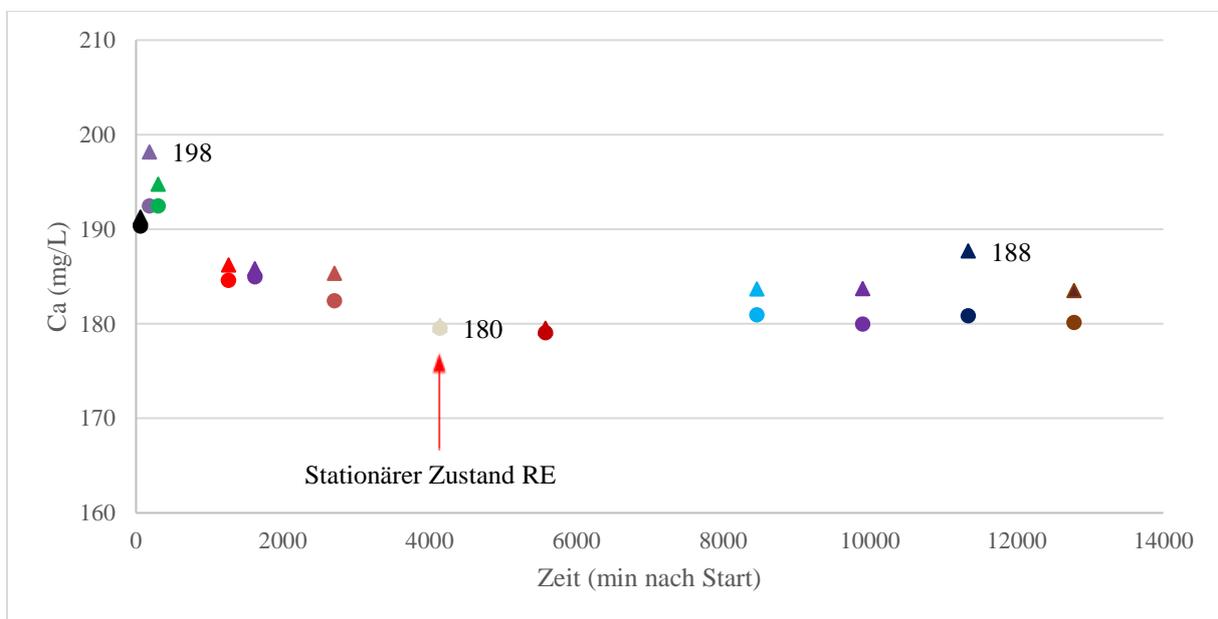


Abbildung 22: In dieser Abbildung sind die Ca Werte von V5 in Rinne 1 dargestellt. Ein stationärer Zustand lässt sich nur am RE erkennen. Ab Minute 4140 schwanken die Werte kaum noch und haben sich auf 180 mg/L eingestellt. Die Messwerte vom RA schwanken deutlich. Sie bewegen sich von einem Maximum (198 mg/L) zu Beginn, hin zu einem Minimum von 180 und steigen anschließend wieder auf ein Maximum von 188 mg/L an. Die Datenpunkte als Dreieck dargestellt zeigen den RA, die Datenpunkte als Kugel gekennzeichnet zeigen das RE.

In folgender Abbildung 23 sind die Ca-Konzentrationen von Versuch 5 in Rinne 2 dargestellt. In dieser Abbildung lässt sich ein stationärer Zustand bei beiden Rinnen erkennen. Der stationäre Zustand wird in Rinne 2 früher, bereits ab Minute 4140 erreicht. Es lässt sich über den gesamten Rinnenverlauf eine Abnahme der Konzentrationen von Rinne 1 beginnend mit 195 mg/L bis hin zur letzten Probe mit 177 mg/L erkennen. Rinne 2 weist durchwegs niedrigere Werte auf, fällt aber ebenso von 191 mg/L zu Beginn, auf 170 mg/L am Ende ab. Der Konzentrationsabfall über den zeitlichen Verlauf beträgt bei beiden Rinnen  $20 \pm 2$  mg/L.

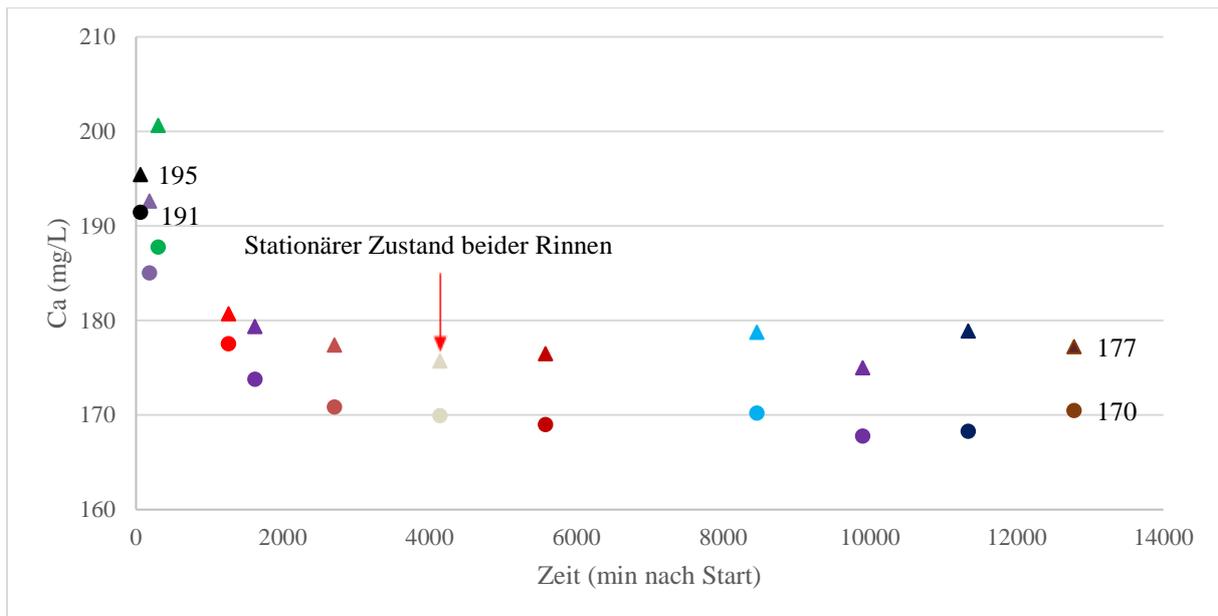


Abbildung 23: Die Ca Werte von V5 Rinne 2 sind dargestellt. Die Datenpunkte als Dreieck dargestellt zeigen den RA, die Datenpunkte als Kugel gekennzeichnet zeigen das RE. Ein stationärer Zustand lässt sich nach Minute 4140 bei beiden Rinnen erkennen.

Im Laborreaktor (Abbildung 24) nimmt die Konzentration von 196 auf 131 mg/L ab. Es lässt sich ein Gleichgewicht (stationärer Zustand) ab Minute 8460 erkennen. Ab diesem Zeitpunkt sinkt die Konzentration geringfügig und stellt sich zwischen 132 mg/L und 129 mg/L ein.

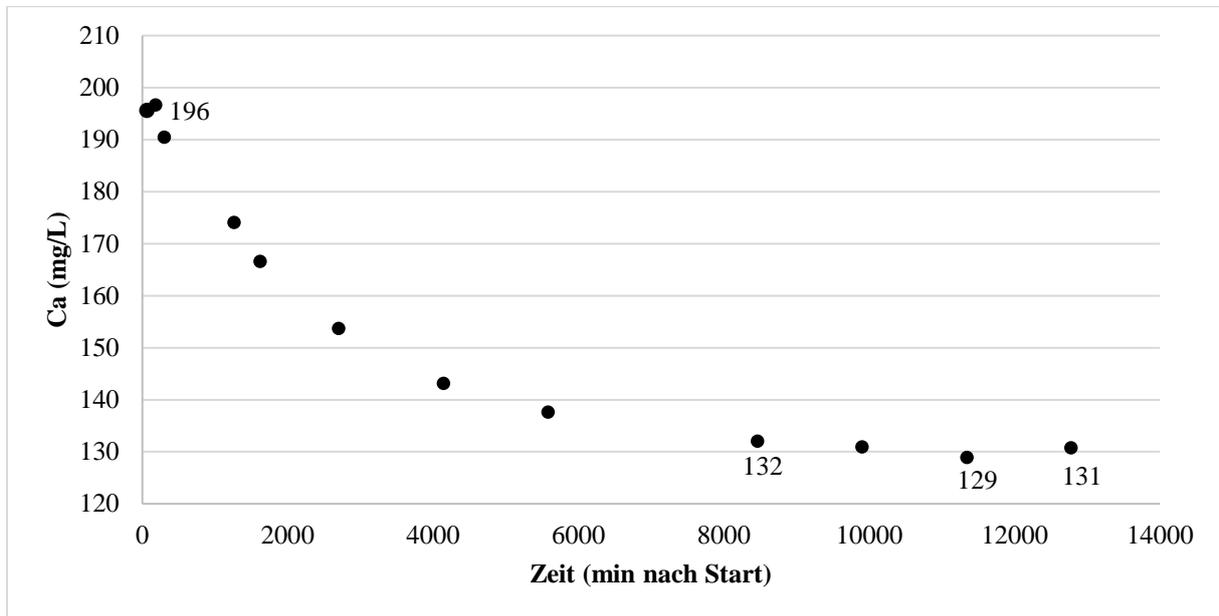


Abbildung 24: Verlauf der Ca-Konzentration des Laborreaktors aus V5. Ein stationärer Zustand stellt sich bei 8460 Minuten ein. Ab diesem Zeitpunkt schwankt die Konzentration im Bereich von 2 mg/L und liegen somit im Bereich des Messfehlers.

#### 4.3.4.3 Magnesium

Im Gegensatz zu den Ca-Werten (Abbildungen 22 und 23) steigt die Mg-Konzentration (Abbildung 25) bis zum Ende des Versuches an. Sie steigt am RE von 116 auf 122 mg/L an. Die oberen Datenpunkte sind der RA (Dreiecke) und die unteren das RE (Kugeln). RA und RE folgen dem gleichen steigenden Trend. Bei den meisten Probennahmen liegen die Konzentrationen von RA und RE sehr nahe zusammen. Sie unterscheiden sich meist kaum oder nur um 1 mg/L. Lediglich bei den Probennahmen bei Minute 1260, 8460 und 9900 (rot markiert) liegen die Probennahmen 3 mg/L auseinander.

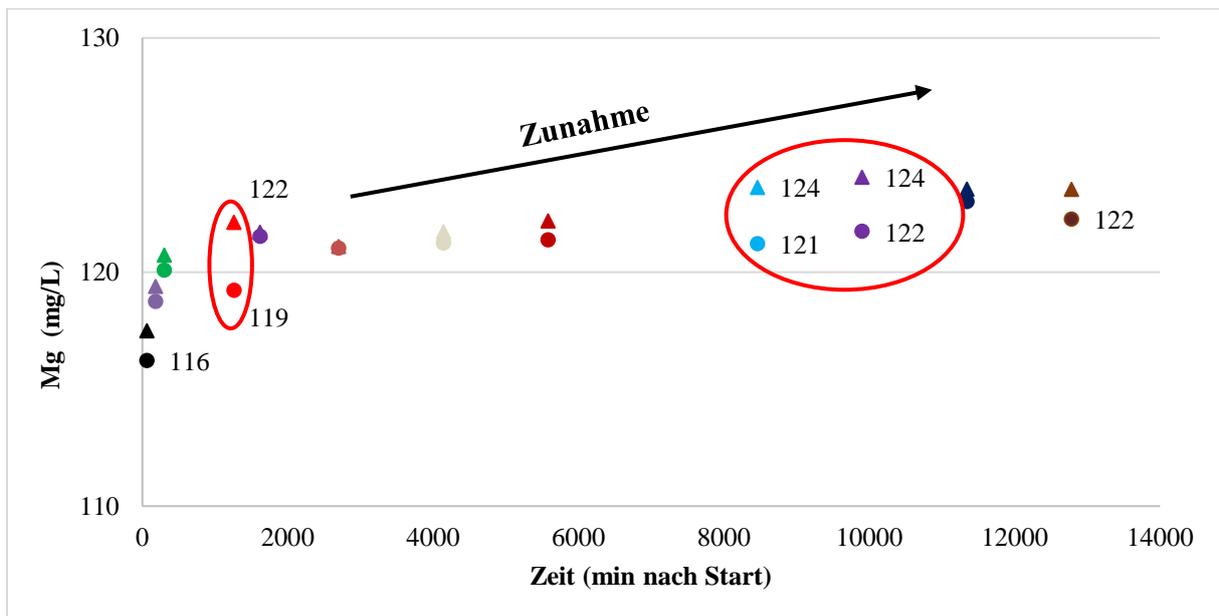


Abbildung 25: Magnesiumverlauf von V5 Rinne 1. Das Magnesium steigt von Beginn an kontinuierlich an. Es ist kein stationärer Zustand erkennbar. RA und RE liegen sehr nahe beieinander. Sie unterscheiden sich meist nur um 1 mg/L.

Auch in R2 verhält sich die Mg-Konzentration ähnlich wie in R1. Hier beträgt die Zunahme 5 mg/l vom Versuchsbeginn bis zum Versuchsende. Die Konzentration steigt von 118 mg/l auf 123 mg/l an. In folgender Abbildung 26 ist dies ersichtlich. Wie in Rinne 1 ist die obere Datenreihe (Dreiecke) RA zugehörig und die untere (Kugeln) dem RE. Diese Messwerte liegen nicht so nahe beieinander, wie es in Rinne 1 der Fall ist. Jedoch lässt sich hier ein stationärer Zustand ab Minute 8460 erahnen. Ab diesem Zeitpunkt schwanken die Messdaten um 1 mg/L.

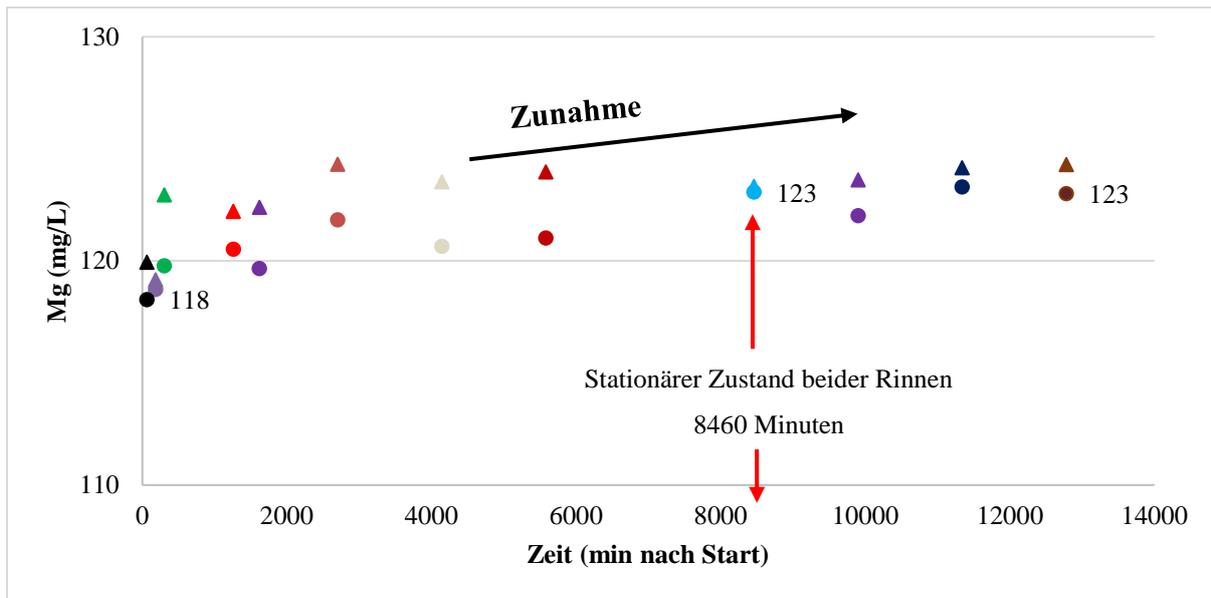


Abbildung 26: Mg-Konzentration von V5 Rinne 2. Das Magnesium steigt von Beginn an kontinuierlich an. Es lässt sich ein stationärer Zustand ab Minute 8460 erkennen. Die Werte schwanken ab diesem Zeitpunkt um 1 mg/L. Die Dreiecksymbole gehören zum RA und die Kugeln zum RE.

Auch im Laborreaktor in Abbildung 27 nimmt die Mg-Konzentration mit zunehmender Versuchsdauer zu. Bei diesem Verlauf ist ersichtlich, dass es bei Minute 9900 und bei Minute 12780 zu einer Abnahme der Konzentration kommt (grüner Pfeil).

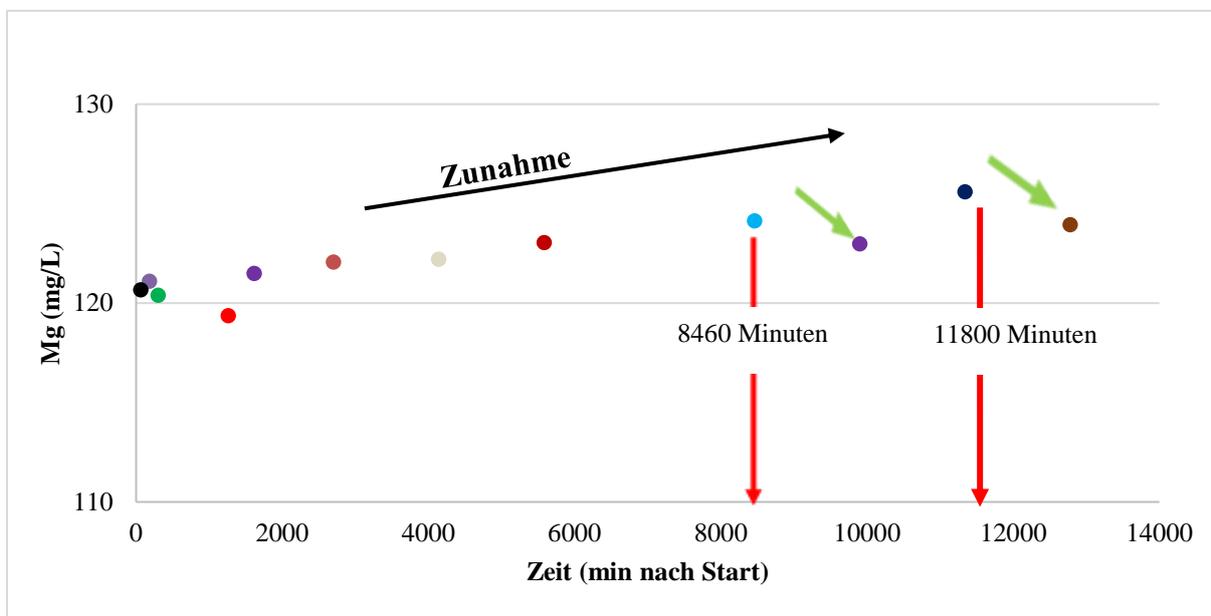


Abbildung 27: Magnesiumverlauf von V5 im Laborreaktor. Das Magnesium steigt von Beginn an kontinuierlich an. Es ist kein stationärer Zustand erkennbar und nach Minute 8460 und 11800 kommt es zu einer Konzentrationsabnahme.

#### **4.3.4.4 Strontium**

Die Sr-Konzentration sinkt wie die Ca-Konzentration kontinuierlich über den gesamten Versuchszeitraum ab. Die Konzentration in R1 sinkt entlang dem Rinnenverlauf von 2104 µg/l auf 1836 µg/l ab. In R2 ist die Abnahme der Konzentration noch deutlicher erkennbar. Hier ist eine Abnahme der Konzentration von 2093 auf 1838 µg/l am RA und von 2094 auf 1716 µg/l am RE ersichtlich. Im Laborversuch (LAB) fällt die Sr-Konzentration von 2108 auf 1257 µg/l ab.

#### **4.3.4.5 Natrium**

Die Na-Konzentrationen bleiben über den gesamten Versuch durchwegs konstant. Sie unterliegen keinen größeren Schwankungen sowohl im direkten Vergleich der Rinnen, als auch im Vergleich zum Laborreaktor. Die Konzentration liegt in Rinne 1 geringfügig über 110 mg/L und schwankt ausschließlich im Bereich des Messfehlers (5%). Die maximale Konzentration in Rinne 1 konnte mit 115 mg/L erreicht werden. In Rinne 2 liegen die Konzentrationen ebenfalls zwischen 112 und 118 mg/L. Im Laborreaktor sind die Konzentrationen bei V5 stabiler als in V3. Sie schwanken lediglich zwischen 110 und 114 mg/L. Aufgrund der geringen Schwankungen werden keine Ergebnisse grafisch dargestellt

#### **4.3.4.6 Chlorid**

Die Cl-Konzentrationen in R1 und R2 schwanken zwischen 717 mg/L am RA und 733 mg/L am RE. Dieser leichte Anstieg kann auf die immer wieder zugeführte Stammlösung zurückzuführen sein und wird daher nicht mehr berücksichtigt.

### 4.3.5 Fotodokumentation

In Abbildung 28 wird der zeitliche Verlauf des Experimentes aufgrund der Versinterung des RE dargestellt. Es ist gut ersichtlich wie mit zunehmender Versuchsdauer auch die Präzipitate am RE zunehmen.

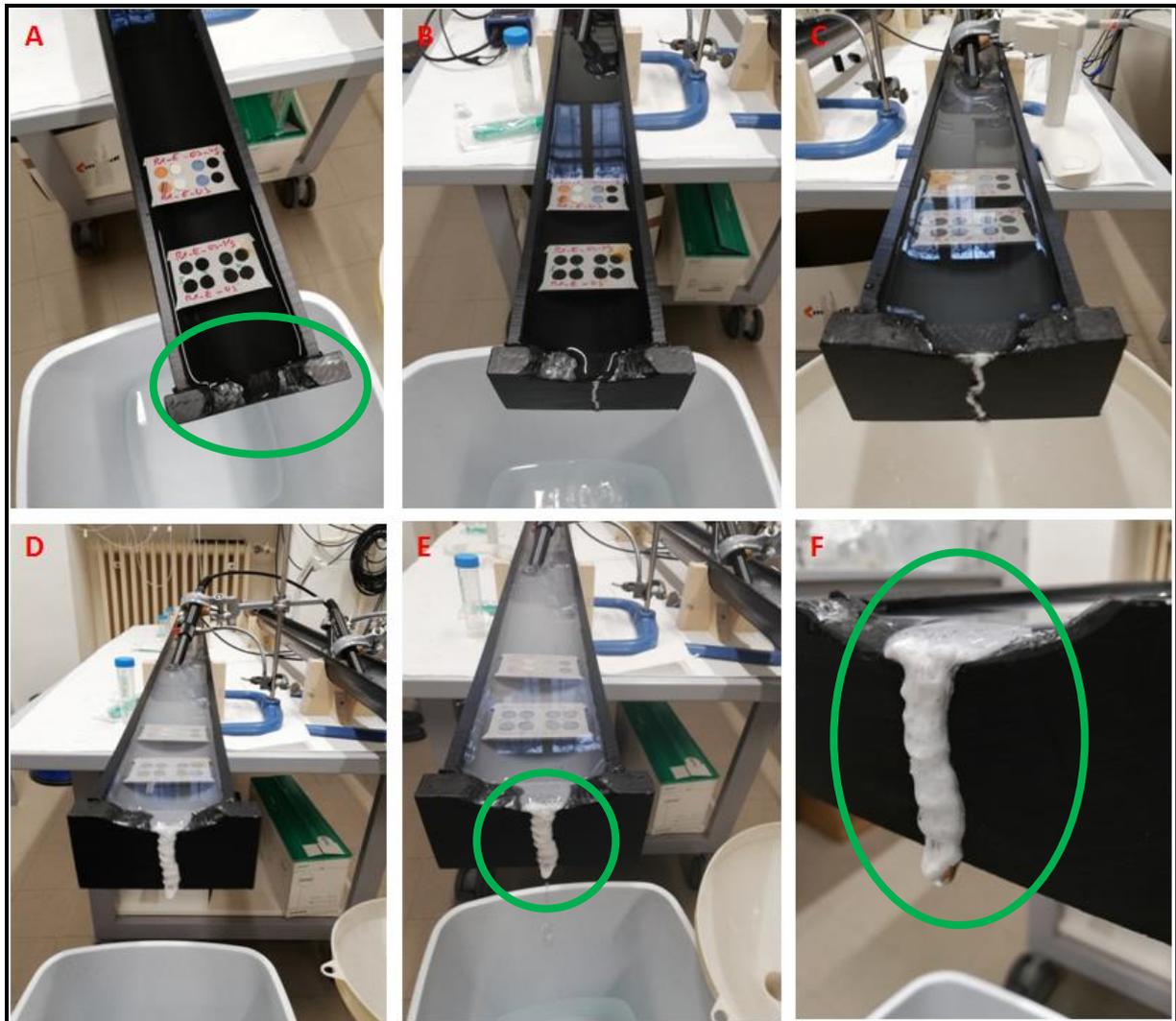


Abbildung 28: Verschiedene Zeitpunkte der Probenahmen während des gesamten Versuches 5. Es ist sehr gut ersichtlich, dass sich von A bis F eine zunehmende Sinterbildung am RE befindet (grüne Markierung). Zwischen Bild A und Bild F liegen 10 Tage.

#### 4.4 Mineralogische Ergebnisse aller Versuche

In Tabelle 9 sind die XRD Ergebnisse im prozentuellen Verhältnis der Präzipitate, die sich in V2, V3 und V5 in den Rinnen gebildet haben, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Mineralogie der ausgefallenen Präzipitate im Becken, am Anfang und Ende der Rinne ident ist. Die Mineralogie unterscheidet sich, wenn man Rinne 1 mit Rinne 2 des jeweiligen Versuches vergleicht, nicht - die Präzipitatmenge hingegen schon. Im Diffraktogramm können die Peaks anhand ihrer Positionen sowohl dem Mineral Kalzit [ $\text{CaCO}_3$ ], als auch dem Mineral Aragonit [ $\text{CaCO}_3$ ] zugeordnet werden. Bei Versuch 2 konnte Kalzit, Aragonit sowie Magnesiumkalzit festgestellt werden. Magnesiumkalzit ist jedoch ausschließlich am RE zu finden. Hervorzuheben ist, dass sich bei Versuch 2 die Konzentrationen von Kalzit und Aragonit genau konträr verhalten. Während Kalzit vom Becken zum Rinnenden abnimmt, steigt der Aragonitgehalt vom Becken Richtung RE an (grün markiert). Der Versuch V3 fand bereits mit zwei Rinnen (Rinne R1 und R2) simultan statt. Der Unterschied zwischen Rinne 1 (R1) und Rinne 2 (R2) ist die Fließgeschwindigkeit, wodurch sich quantitative Unterschiede der gebildeten Präzipitate auf den Kunststoffoberflächen erkennen lassen. In Rinne 2 lässt sich einzig Kalzit (100 %) nachweisen. Weiters lässt sich in Rinne 1 die Abnahme von Kalzit von Becken zum RE erkennen (99,5 - 99,1 %, in Tabelle rot markiert). Auch der gleichzeitig stattfindende stationäre Laborversuch im Reaktor ist dargestellt. Im Laborreaktor konnte Kalzit (98,1 %) und Magnesiumkalzit (1,9 %) charakterisiert werden. Anhand der Ergebnisse von Versuch 5 (zusätzliche Zugabe von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ist ersichtlich, dass sich hauptsächlich das Mineral Aragonit (> 98,2 %) gebildet hat. Vereinzelt können kleine Mengen an Kalzit (< 1,0 %) gefunden werden. In Rinne 1 am RE konnte noch eine kleine Menge von 1,8 % Magnesiumkalzit gefunden werden.

Tabelle 9: Mineralogische Ergebnisse der Versuche V2, V3, und V5 mittels XRD Analyse. In der Tabelle ist ersichtlich wie sich die Konzentrationen entlang des Rinnenverlaufs verändern.

			Kalzit	Aragonit	Mg-Kalzit
			Gew. %	Gew. %	Gew. %
Versuch 2	nur eine Rinne	Becken	87,4	12,6	-
		Rinnenanfang	70	30	-
		Rinnenende	2,6	95,3	2,1
Versuch 3	Rinne 1	Becken	99,5	-	0,5
		Rinnenanfang	99,3	-	0,7
		Rinnenende	99,1	-	0,9
	Rinne 2	Becken	100	-	-
		Rinnenanfang	100	-	-
		Rinnenende	100	-	-
Laborreaktor	Laborreaktor	98,1	-	1,9	
Versuch 5	Rinne 1	Becken	0,4	99,6	-
		Rinnenanfang	0,8	99,2	-
		Rinnenende	-	98,2	1,8
	Rinne 2	Becken	1	99	-
		Rinnenanfang	-	100	-
		Rinnenende	-	100	-

## 4.5 Versuche 3 und 5

### 4.5.1 Sinterwächter

Im Folgenden sind die Sinterwächterdaten für die Leitfähigkeit (Abbildung 29) und den pH-Wert (Abbildung 30) dargestellt. Die Sinterwächter haben alle 15 Minuten eine Messung (Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur) durchgeführt und online gespeichert. Da die Temperatur keinen Einfluss auf den Versuch hat, die konstant bei  $17 \pm 0,2^\circ\text{C}$  liegt, wird diese graphisch nicht dargestellt. Die Bezeichnung SW01 steht für den Sinterwächter 1 (Sonde 1) und SW02 für den Sinterwächter 2 (Sonde 2). Die Sonde 1 (SW01) wurde ausschließlich in Rinne 1 und die Sonde 2 (SW02) in Rinne 2 platziert. Die Sonden wurden ~40 cm vom RE entfernt installiert. Die Messungen mit den Handsonden wurden in den ersten fünf Tage täglich durchgeführt, anschließend ein Tag pausiert und danach erneut drei Tage gemessen.

## 4.5.2 Leitfähigkeit

In der folgenden Abbildung 29 sind die Leitfähigkeiten der Sinterwächteraufzeichnungen von V3 und V5 dargestellt. Zusätzlich wurden die Messwerte der Handsonde jeweils von Rinne 1 Anfang in Punktform im Diagramm dargestellt, um die Messwerte der Sinterwächter zu überprüfen. Die Messwerte der Handsonden stimmen mit jenen der Sinterwächter überein und es gibt keine großen Abweichungen.

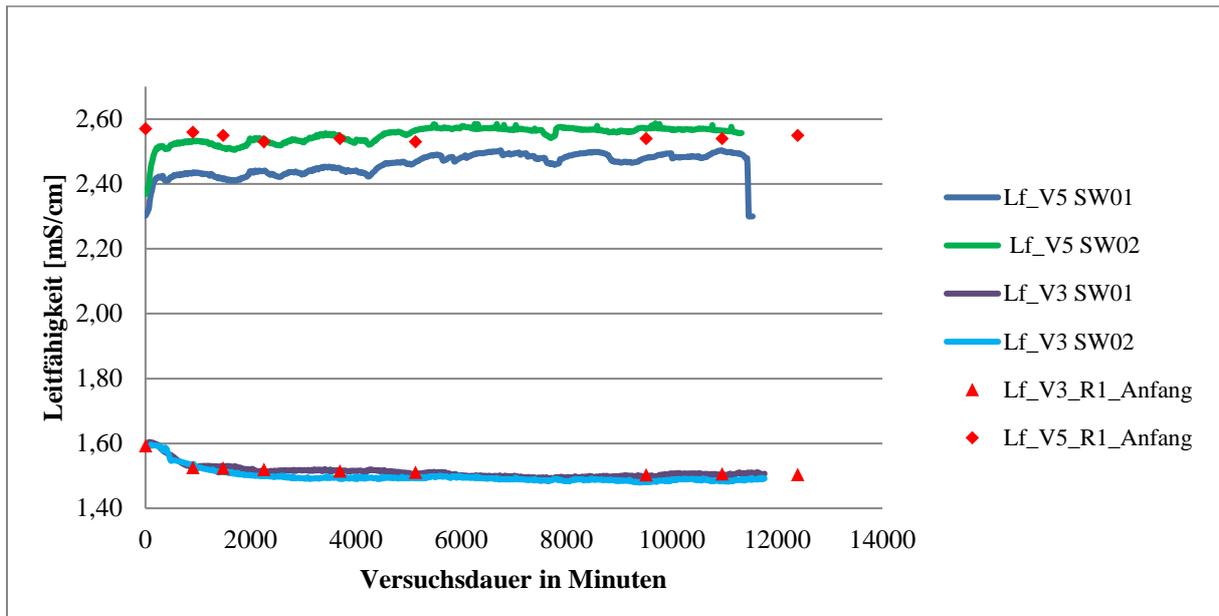


Abbildung 29: Leitfähigkeitsaufzeichnung der Sinterwächter von V5 und V3. Ein leichter Anstieg der Leitfähigkeit ist bei V5 erkennbar, in V3 hingegen sinkt sie leicht ab. Messungen der Handsonde wurden jeweils von Rinne 1 Anfang in Punktform eingezeichnet um die Messungen der Sinterwächter zu überprüfen (Lf = Leitfähigkeit; SW01= Sinterwächter 1; SW02= Sinterwächter 2).

### 4.5.3 pH-Wert

In der folgenden Abbildung 30 sind die pH-Wert Messdaten der Sinterwächter dargestellt, die das online Monitoring während der gesamten Versuchsdauer aufzeichneten. Diese schwanken zu Beginn stark, wobei sich nach etwa 1,5 Tagen ein stationärer Zustand im System einstellt. Bei den Sinterwächtern wurde alle 15 Minuten eine Messung aufgezeichnet. Zusätzlich wurden Messwerte der Handsonde von Rinne 1 RA dargestellt um auch hier die Ergebnisse der Sinterwächter zu überprüfen.

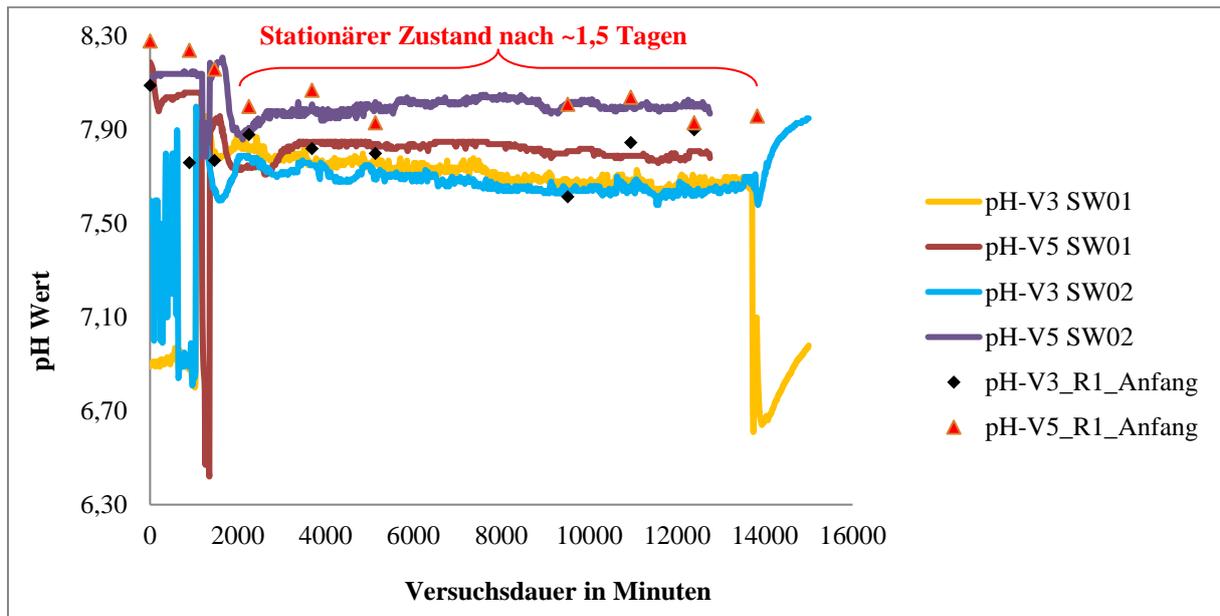


Abbildung 30: Die Sinterwächterdaten zeigen den pH-Wert. Es wurde alle 15 Minuten eine Messung aufgenommen. Zu Beginn schwanken die Werte sehr, werden aber mit zunehmender Versuchsdauer konstant und liegen bei einem pH-Wert von rund 8 (SW01= Sinterwächter 1; SW02= Sinterwächter 2).

## 4.6 Hydrochemische Ergebnisse aller Versuche

### 4.6.1 Lösungsschemie

Nachfolgend sind die chemischen Ergebnisse der Lösungsproben ersichtlich. Die Lösungsschemie verhält sich bei allen Experimenten sehr ähnlich. Es lassen sich keine großen Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchen, trotz veränderter Lösungszusammensetzung (V3 und V5) feststellen. Es wurden sowohl die Rinnen (R1 und R2), als auch der Laborreaktor (LAB) beprobt. In den folgenden Diagrammen sind Messwerte vom Rinnenanfang (RA) und Rinnenende (RE) in Form von Punktdiagrammen dargestellt. Eine Probennahme enthält zwei Datenpunkte, jeweils vom RA und RE, welche durch dieselbe Farbe gekennzeichnet sind. Die Proben aus dem RA weisen allgemein höhere Konzentrationen auf, da die Sättigung im Bereich des Beckens, in dem die beiden Lösungen das erste Mal aufeinander treffen am größten ist und über den Verlauf der Rinne (Abstand beträgt 160 cm) aufgrund von Mineralausfällungen abnimmt.

### 4.6.2 Hydrochemische Modellierung

Die Modellierung der Stammlösungen bzw. der Initiallösungen von Versuch 2, 3 und 5 sind in Tabelle 10 dargestellt. Es ist ersichtlich, welche Minerale aufgrund der Lösungsschemie bevorzugt untersättigt bzw. übersättigt vorliegen. In V2 (Aragonit  $SI = 1,13$  und Kalzit  $SI = 1,28$ ) und V3 (Aragonit  $SI = 0,99$  und Kalzit  $SI = 1,14$ ) liegen Aragonit und Kalzit (gelb markiert) übersättigt vor, dies bedeutet, dass sich aufgrund der Modellierungsergebnisse ausschließlich diese Minerale bilden. Bei V5 liegt neben Aragonit ( $SI = 2,46$ ) und Kalzit ( $SI = 2,6$ , gelb markiert) auch Dolomit mit  $SI = 5,28$  und Strontianit mit  $SI = 0,54$  (rot markiert) übersättigt vor. Ein wichtiges Kriterium für die Richtigkeit der Modellierung ist der Ionenbilanzfehler, dieser sollte 5% nicht überschreiten. In der Ergebnistabelle 9 ist ersichtlich, dass in den hydrochemischen Modellierungen der Ionenbilanzfehler 5% nicht übersteigt.

Tabelle 10: Modellierte Stammlösungen mit Hilfe von PhreeqC der Versuche 2, 4 und 5. Die Tabelle gibt an welche Minerale hinsichtlich ihrer Lösungsschemie übersättigt bzw. untersättigt vorliegen.

		Versuch 2	Versuch 3	Versuch 5
		Lösung 1: Calciumchlorid mit Strontium	Lösung 1: Calciumchlorid mit Strontium	Lösung 1: Calciumchlorid, Strontium mit Magnesiumchlorid
<b>Phase</b>	<b>Formel</b>	Lösung 2: Natriumhydrogencarbonat	Lösung 2: Natriumhydrogencarbonat	Lösung 2: Natriumhydrogencarbonat
<b>Aragonit</b>	CaCO <sub>3</sub>	1,13	0,99	2,46
<b>Kalzit</b>	CaCO <sub>3</sub>	1,28	1,14	2,60
<b>CO<sub>2</sub>(g)</b>	CO <sub>2</sub>	-2,45	-2,51	-7,83
<b>Dolomit</b>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,00	0,00	5,28
<b>Strontianit</b>	SrCO <sub>3</sub>	-1,23	-1,07	0,54
Fehler bei allen Versuchen < 0,00 %				

In Tabelle 11 sind die zeitlichen Probennahmepunkte des RA von Versuch 3 modelliert. Es ist ersichtlich, dass sowohl Aragonit als auch Kalzit übersättigt vorliegen (rot markiert). Der Fehler wird nicht weiter berücksichtigt, da er unter 5 % liegt. Weiters ist der pCO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-Partialdruck) in den Tabellen dargestellt.

Tabelle 11: Es sind alle Probennahmen im zeitlichen Verlauf von Rinne 1 am RA dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl Aragonit als auch Kalzit übersättigt vorliegen. Der Fehler liegt unter 5%.

	Zeit [min]	Aragonit SI**	Kalzit SI**	Strontianit SI**	log pCO <sub>2</sub> (g) [atm]	Fehler [%]
<b>Rinne 1 Anfang Versuch 3</b>	0	0,87	1,06	-0,45	-2,50	2,62
	900	0,64	0,83	-0,64	-2,43	2,86
	1470	0,62	0,81	-0,67	-2,47	3,78
	2250	0,75	0,94	-0,53	-2,56	2,77
	3690	0,68	0,87	-0,60	-2,50	2,34
	5130	0,64	0,83	-0,62	-2,49	1,82
	9510	0,43	0,62	-0,84	-2,34	3,80
	10950	0,68	0,87	-0,59	-2,55	1,78
	12390	0,73	0,92	-0,54	-2,60	2,18

In Tabelle 12 sind die Werte von RE modelliert, um sie mit jenen vom RA vergleichen zu können. Es ist ersichtlich, dass sowohl Aragonit, als auch Kalzit (rot markiert) übersättigt vorliegen. Die Übersättigungswerte sind geringer als jene vom RA in Tabelle 11 zuvor. Weiters liegt bei Probe 12390 Strontianit mit 0,63 (grün markiert) übersättigt vor.

Tabelle 12: Werte der Übersättigung von Versuch 3 vom RE. Die Werte sind durchschnittlich niedriger als jene vom RA.

	Zeit [min]	Aragonit SI**	Kalzit SI**	Strontianit SI**	pCO <sub>2</sub> (g) [atm]	Fehler [%]
Rinne 1 Ende Versuch 3	0	1,50	1,24	-0,26	-2,71	3,65
	900	0,59	0,78	-0,68	-2,47	2,71
	1470	0,58	0,77	-0,69	-2,49	2,56
	2250	0,60	0,79	-0,65	-2,54	2,18
	3690	0,59	0,79	-0,67	-2,53	2,88
	5130	0,56	0,75	-0,68	-2,53	1,51
	9510	0,35	0,54	-0,89	-2,39	3,28
	10950	0,59	0,78	-0,65	-2,60	1,46
	12390	1,80	1,99	0,63	-0,64	-94,37

In Tabelle 13 werden die hydrochemischen Ergebnisse von V5 (Rinne 1 Anfang) modelliert. Bei dieser Modellierung ist ersichtlich, dass Aragonit (SI ~0,80) und Kalzit (SI ~1) übersättigt vorliegen. Gleich nach dem Start (Messung „0“) fand hier keine Probennahme statt. Die erste Probennahme erfolgte erst nach 60 Minuten.

Tabelle 13: Modellierung des zeitlichen Verlaufes der Probennahmen von Versuch 5 am RA. Es ist ersichtlich, dass Aragonit und Kalzit übersättigt vorliegen.

	Zeit [min]	Aragonit SI**	Kalzit SI**	Strontianit SI**	log pCO <sub>2</sub> (g) [atm]	Fehler %
Rinne 1 Anfang Versuch 5	60	1,08	1,27	-0,22	-2,95	-0,93
	180	1,05	1,24	-0,26	-2,90	-0,63
	300	0,96	1,15	-0,35	-2,83	-0,16
	1260	0,75	0,95	-0,84	-2,71	-0,10
	1620	0,82	1,01	-0,78	-2,78	0,09
	2700	0,68	0,87	-0,92	-2,64	0,44
	4140	0,73	0,93	-0,85	-2,74	-0,45
	5580	0,76	0,96	-0,82	-2,77	-0,37
	8460	0,77	0,97	-0,82	-2,54	-2,47
	9900	0,69	0,88	-0,90	-2,69	-1,13
	11340	0,70	0,89	-0,90	-2,69	1,20
	12780	0,69	0,88	-0,91	-2,69	0,30

In Tabelle 14 sind die Werte vom RE V5 modelliert, um sie mit jenen vom RA (Tabelle 12) vergleichen zu können. Es ist ersichtlich, dass sowohl Aragonit (SI ~0,80) und Kalzit (SI ~1) übersättigt vorliegen. Die Übersättigungswerte sind im Durchschnitt geringer (z.B. Minute 1260 RA 0,75 und RE 0,73) als jene vom RA in Tabelle 10 zuvor.

**Tabelle 14: SI-Werte vom RE von V5. Die Werte sind geringfügig weniger übersättigt als jene Werte vom RA (Tabelle 12).**

	Zeit [min]	Aragonit SI**	Kalzit SI**	Strontianit SI**	log pCO <sub>2</sub> (g) [atm]	Fehler [%]
<b>Rinne 1 Ende Versuch 5</b>	60	1,06	1,25	-0,23	-2,91	-1,14
	180	1,08	1,27	-0,22	-2,91	-0,20
	300	1,03	1,22	-0,27	-2,89	0,01
	1260	0,73	0,92	-0,58	-2,71	0,78
	1620	0,77	0,96	-0,55	-2,75	0,32
	2700	0,66	0,85	-0,67	-2,64	0,13
	4140	0,71	0,91	-0,61	-2,74	-0,24
	5580	0,70	0,89	-0,61	-2,75	-0,02
	8460	0,63	0,83	-0,69	-2,68	0,07
	9900	0,65	0,85	-0,66	-2,70	0,14
	11340	0,62	0,81	-0,70	-2,67	0,47
12780	0,62	0,81	-0,70	-2,67	0,80	

## 5. Diskussion

Das Ausmaß und die Eigenschaften von  $\text{CaCO}_3$  Versinterungen hängen sowohl von natürlichen Prozessen, wie zum Beispiel von hohen gelösten Feststoffgehalten, Temperatureinflüsse (hohe oder niedrige Temperaturschwankungen), pH- und Druckbedingungen,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Ausgasungen, sowie von Menschen verursachten Umweltbedingungen ab (Kumar et al., 2018; Chen et al., 2019; Eichinger et al., 2020). Fluidströmungsgeometrien und –regime, sowie die technischen Gegebenheiten haben ebenfalls einen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht von Karbonaten (Boch et al., 2017). Neben den Strömungsregimen (turbulent oder stagnierend) gibt es noch weitere unerwünschte geogene Faktoren, die zu Präzipitatbildung führen. Zu ihnen gehören atmosphärische/klimatische Bedingungen, die lokale Geologie, die unterschiedliche Wasserzufuhr bzw. der Abfluss und die Hydrochemie vor Ort. Zu den anthropogenen Einflüssen zählen die baulichen Maßnahmen und die unterschiedlich verwendeten Materialien - z.B. Kunststoffe und Beton (Stober, 2014; Goldbrunner & Götzl, 2016; Nador et al., 2016, Boch et al., 2017).

In dieser Studie wurden die Einflussfaktoren aufgrund von unterschiedlichem Lösungsschemismus und unterschiedlicher Fließrate auf die Präzipitatbildung (Aragonit vs. Kalzit) in Verbindung mit den SI Werten zwischen den Versuchen und den Rinnen untersucht. Weiters wurden die Parameter der  $\text{pCO}_2$ -Konzentration und die gebildete Präzipitattmenge betrachtet.

## 5.1 Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Hydrochemie und daraus resultierende Abscheidungsmenge

Wasserproben werden entlang eines Strömungswegs normalerweise zur gleichen Zeit entnommen. Es wird angenommen, dass die Unterschiede in der Wasserchemie auf Reaktionen mit Mineralen und nicht auf zeitliche Schwankungen der Zusammensetzung des in das System eintretenden Wassers zurückzuführen sind.

Der Konzentrationsunterschied von V5 zu V3 liegt aufgrund der Aufgabelösungen durchschnittlich bei 10,0 mg/L, wobei V3 die höheren Konzentrationen aufweist. Die SI Werte von V3 sind sowohl in Rinne 1 und 2 bei allen Probennahmen geringer als jene von V5 (siehe Tabellen 15 und 17). Im Allgemeinen gilt, dass mit zunehmender Präzipitatbildung, die Elementkonzentration in der Lösung abnimmt (Boch et al., 2017). Legt man diese Behauptung auf diese Studie um, würde dies bedeuten, dass sich in Rinne 2 mehr Präzipitate bilden als in Rinne 1, da das Konzentrationsminimum von Ca (in mg/L) immer in Rinne 2 liegt (Abbildung 31). Der durchschnittliche Konzentrationsunterschied zwischen R1 und R2 liegt in V3 bei 4 mg/L, wohingegen jener von V5 8 mg/L beträgt (Abbildung 31).

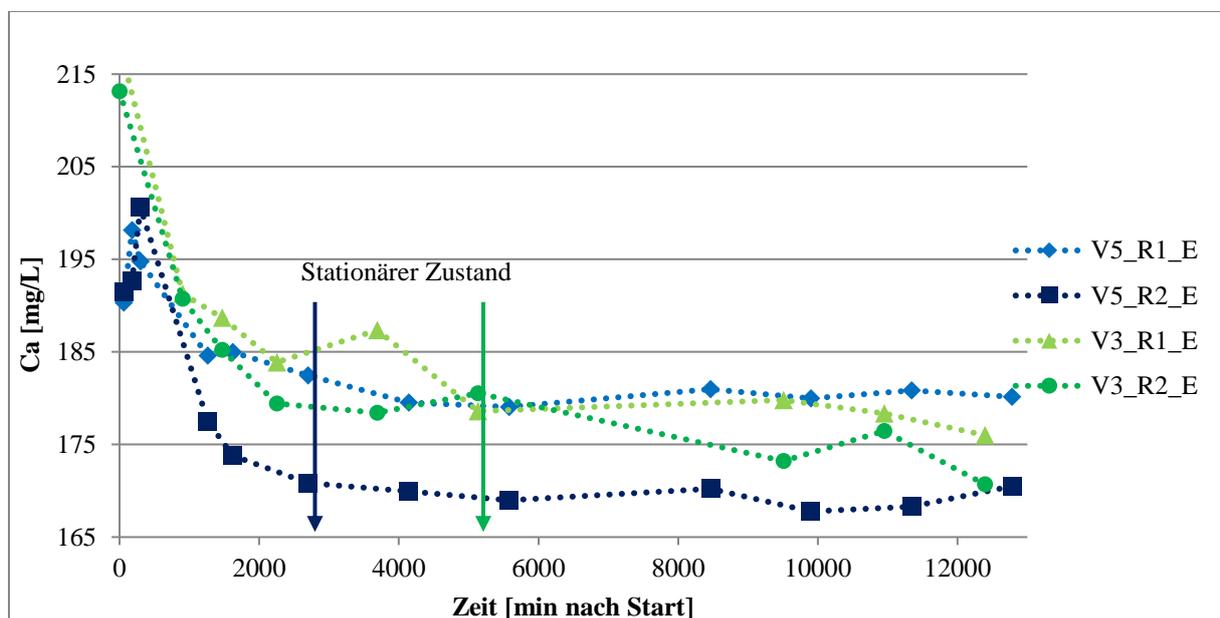


Abbildung 31: Die Ca-Konzentrationsverläufe von Rinne 1 und Rinne 2 aus den Versuchen 3 und 5 sind dargestellt. Der stationäre Zustand ist sehr gut erkennbar im Diagramm dargestellt.

Um diese Ergebnisse zu verifizieren, wurden die petrographischen Untersuchungen, sowie die hydrochemischen Modellierungen herangezogen, um Aussagen über die vermehrte Bildung von Kristallen treffen zu können. Die vorherige Beobachtung (größerer Anteil an gebildeten Präzipitaten in Rinne 2) konnte jedoch in weiterer Folge an den Kunststoffen nicht bestätigt werden (Abbildung 32). Es wurde anhand einer visuellen Schätzung festgestellt, dass sich in R1 um rund 15-20 % mehr Präzipitate auf den Kunststoffoberflächen bilden als in R2. Da die Fließrate in R1 (10 ml/min) doppelt so hoch ist, kam es zu mehr Turbulenzen und dies führte wiederum zu einer höheren Ausscheidungsrate aus der Lösung (Girmscheid et al., 2003). Der berechnete Konzentrationsunterschied ( $\Delta Ca$ ) zwischen RA und RE von V3 und V5 sind in den Tabellen 15 und 16 dargestellt. Hervorzuheben ist, dass in V3 die  $\Delta Ca$ -Werte von R1 (Fließrate 10 mL/min) grundsätzlich höher sind, als jene von R2 (Fließrate 5 mL/min).

Tabelle 15: Das berechnete Delta zwischen RA und RE von Versuch 3 ist dargestellt.

Ca	Zeit	Rinnenaufang	Rinnenende	$\Delta Ca$
V3	[min]	mg/L	mg/L	mg/L
R1	0	214	218	-3,8
R2		216	213	3,1
R1	900	199	191	7,6
R2		192	191	1,3
R1	1470	198	189	9,0
R2		188	185	3,2
R1	2250	196	184	11,8
R2		187	179	7,9
R1	3690	195	187	7,6
R2		187	178	8,8
R1	5130	189	179	9,9
R2		183	181	2,3
R1	9510	194	180	14,3
R2		185	173	11,8
R1	10950	190	178	11,5
R2		186	176	9,9
R1	12390	191	176	14,7
R2		181	171	10,3

In Tabelle 16 ist ersichtlich, dass sich die Ergebnisse der berechneten  $\Delta$  Ca-Werte von V5 deutlich zu jenen aus V3 (Tabelle 15) unterscheiden. Bei V3 kann beobachtet werden, dass mit zunehmender Versuchsdauer in R1 die höheren  $\Delta$ -Werte als in R2 nachweisbar sind. In V5 können hingegen bei zunehmender Versuchsdauer in R2 die höheren  $\Delta$ -Werte als in R1 nachgewiesen werden. Dieser Unterschied ist auf die veränderte Lösungsschemie zurückzuführen. Am RE sind die Konzentrationen von Mg höher als jene vom RA. Dies bedeutet, dass sich vermutlich am RA mehr Mg-reicher Kalzit bildet als am RE. Die höheren  $\Delta$  Ca-Werte könnten auch darauf zurückzuführen sein, dass sich in R2 zwar weniger, aber mächtigere Kristalle ausbilden.

Tabelle 16: Der berechnete Deltawert zwischen RA und RE von Versuch 5 ist dargestellt.

Ca	Zeit	Rinnenanfang	Rinnenende	$\Delta$ Ca	Mg	Rinnenanfang	Rinnenende
V5	[min]	mg/L	mg/L	mg/L	V5	mg/L	mg/L
R1	60	191	190	1,0	R1	117	116
R2		195	191	4,0	R2	120	118
R1	180	192	198	-6,0	R1	119	119
R2		185	193	-8,0	R2	119	119
R1	300	192	195	-3,0	R1	120	121
R2		188	201	-13,0	R2	120	123
R1	1260	186	185	1,0	R1	119	122
R2		181	178	3,0	R2	121	122
R1	1620	186	185	1,0	R1	122	122
R2		179	174	5,0	R2	120	122
R1	2700	185	182	3,0	R1	121	121
R2		177	171	6,0	R2	122	124
R1	4140	180	180	0,0	R1	121	122
R2		176	170	6,0	R2	121	124
R1	5580	180	179	1,0	R1	121	122
R2		176	169	7,0	R2	121	124
R1	8460	184	181	3,0	R1	121	124
R2		179	170	9,0	R2	123	123
R1	9900	184	180	4,0	R1	122	124
R2		175	168	7,0	R2	122	124
R1	11340	188	181	7,0	R1	123	124
R2		179	168	11,0	R2	123	124
R1	12780	184	180	4,0	R1	122	124
R2		177	170	7,0	R2	123	124

Die Zunahme der Wasseroberfläche zu Gas Verhältnisses bedeutet eine schnelle Kohlendioxidanreicherung. Um das Kohlenstoffgleichgewicht wieder herzustellen, dissoziiert das Hydrogenkarbonat anhand von Gleichung 1 hin zu CO<sub>2</sub>, sowie Karbonat- Ionen.



Die Konzentration der Karbonat-Ionen (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) nimmt somit zu, sodass die Löslichkeit von Kalziumkarbonat überschritten wird und Kalzit ausfällt. Es stellt sich erneut ein Gleichgewichtszustand wie in Gleichung 2 ein:



In Abbildung 32 ist ersichtlich, dass sich bereits im Becken von Rinne 1 im Vergleich zu Rinne 2 eine größere Menge an Präzipitaten gebildet hat. Da es sich um einen Fließverlauf handelt, ist die Sättigung im Bereich des Beckens, in dem die beiden Lösungen zu Beginn aufeinander treffen am größten und nimmt dann über den Verlauf der Rinne ab, da Minerale ausfallen. Dies ist auch in der Gegenüberstellung der Aufnahmen (A1 – D1) vom Beckenbereich mit jenen entlang des Rohrverlaufes in Abbildung 10 ersichtlich. Die ständige Neuzufuhr an Lösung führt zu einer kontinuierlichen Übersättigung in Rinne 1. Dies führt dazu, dass aufgrund des höheren Durchflusses der Anteil an frischer Lösung höher ist als in R2 (geringere Fließgeschwindigkeit). Dies begründet die niedrigen Ca-Werte trotz geringerer Kristallbildung in R2.

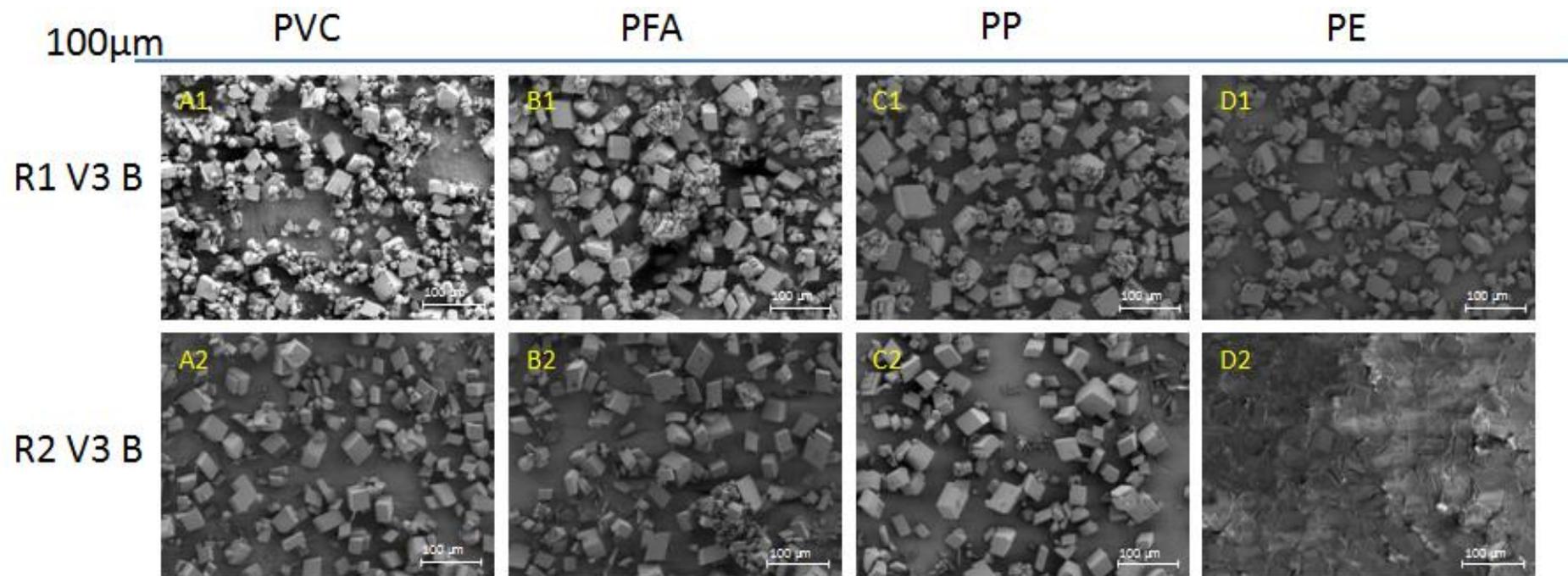


Abbildung 32: Der Mengenunterschied der Präzipitatbildung im Becken von Versuch 3 ist dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich in Rinne 1 rund 15 - 20 % mehr Präzipitate gebildet haben als in Rinne 2. In Rinne 1 und Rinne 2 bildet sich bei allen Kunststoffen ausschließlich Kalzit.

Einen weiteren Einfluss auf die Versinterungen nehmen die Grenzflächen zwischen Lösung und Atmosphäre ein. Die Oberfläche der Lösung steht in Kontakt mit der umliegenden Atmosphäre. Die Atmosphäre besitzt einen idealen CO<sub>2</sub> Partialdruck von 10<sup>-3,45</sup> atm (pCO<sub>2</sub>=10<sup>-3,45</sup> | ~400 ppm). Über die logpCO<sub>2</sub> Werte aus den hydrochemischen Ergebnissen (mit Höchstwerten bis zu 10<sup>-2,4</sup> im Bezug zur Atmosphäre (10<sup>-3,5</sup>); Tabelle 17) lässt sich bestimmen, ob es zur Absorption oder Entgasung von CO<sub>2</sub> kommt. Im konkreten Fall handelt es sich bei V3 um einen durchschnittlichen log pCO<sub>2</sub> von 10<sup>-2,62</sup> und bei V5 um 10<sup>-2,79</sup>. Der pCO<sub>2</sub> der Lösung ist höher als der pCO<sub>2</sub> der Atmosphäre, weshalb es zur Entgasung von CO<sub>2</sub> (Desorption) aus der Lösung kommt und sich dadurch Abscheidungen bilden. Absorption findet in Bereichen mit einem pH-Wert >9 statt (Dietzel et al., 2013 und Almer, 2018). Die hydrochemischen Ergebnisse zeigen klar, dass in Rinne 1 mehr Präzipitate gebildet werden. Wie in den hydrochemischen Modellierungen (Tabelle 17 – 19) ersichtlich, ist die Übersättigung in Rinne 1 (rot markiert) niedriger als in Rinne 2. Eine geringere Übersättigung bedeutet, dass sich zuvor mehr Präzipitate, aus der noch stärker übersättigten Lösung gebildet haben und dadurch die Konzentration in der Lösung abnimmt. Ein weiteres Indiz dafür liefert der log pCO<sub>2</sub> Wert, welcher in Rinne 1 sowohl in Versuch 3, als auch Versuch 5 immer geringer ist als jener von Rinne 2. Der durchschnittliche logpCO<sub>2</sub> von V3 R1 beträgt 10<sup>-2,56</sup> im Vergleich zu V3 R2 mit einem logpCO<sub>2</sub> von 10<sup>-2,68</sup>. V5 hat in R1 einen durchschnittlichen logpCO<sub>2</sub> Wert von 10<sup>-2,74</sup> und in Rinne 2 beträgt dieser 10<sup>-2,85</sup> (in Tabelle 17 grün markiert). Aufgrund der Lösungszusammensetzung bilden sich in den Experimenten ausschließlich Kalziumkarbonatkristalle.

**Tabelle 17: Die modellierten Ergebnisse von drei Messpunkten von Rinne 1 und Rinne 2 aus Versuch 3 sind abgebildet. Es ist erkennbar, dass die Übersättigung in Rinne 1 niedriger ist als in Rinne 2 (rot markiert).**

	Zeit [min]	Aragonit SI**	Kalzit SI**	Strontianit SI**	log pCO <sub>2</sub> [atm]	Fehler [%]
R1_E_V3	0	1,50	1,24	-0,26	-2,71	3,65
R2_E_V3		0,86	1,05	-0,43	-2,51	3,34
R1_E_V3	2250	0,60	0,79	-0,65	-2,54	2,18
R2_E_V3		0,61	0,81	-0,63	-2,68	2,02
R1_E_V3	5130	0,56	0,75	-0,68	-2,53	1,51
R2_E_V3		0,58	0,78	-0,64	-2,67	3,03
R1_E_V3	12390	0,56	0,75	-0,67	-2,61	1,31
R2_E_V3		0,63	0,83	-0,59	-2,68	-0,63

In Abbildung 33 ist der Unterschied der Präzipitatbildung sehr gut erkennbar. Im Becken (A1 - D1) liegen nahezu auf der gesamten Oberfläche der Kunststoff-Compounds Präzipitate vor, wohingegen am RE (A2 - D2) vereinzelt Kristalle vorliegen. Wird Abbildung 34 (R2 Becken

und RE) mit Abbildung 33 (Becken und RE von R1) verglichen, so ist erkennbar, dass sich in R2 weniger Präzipitate bilden als in R1. Auch die Abbildungen 33 und 34 bestätigen die niederen SI Werte von R1 und die damit verbundene höhere Abscheidungsmenge in dieser Rinne.

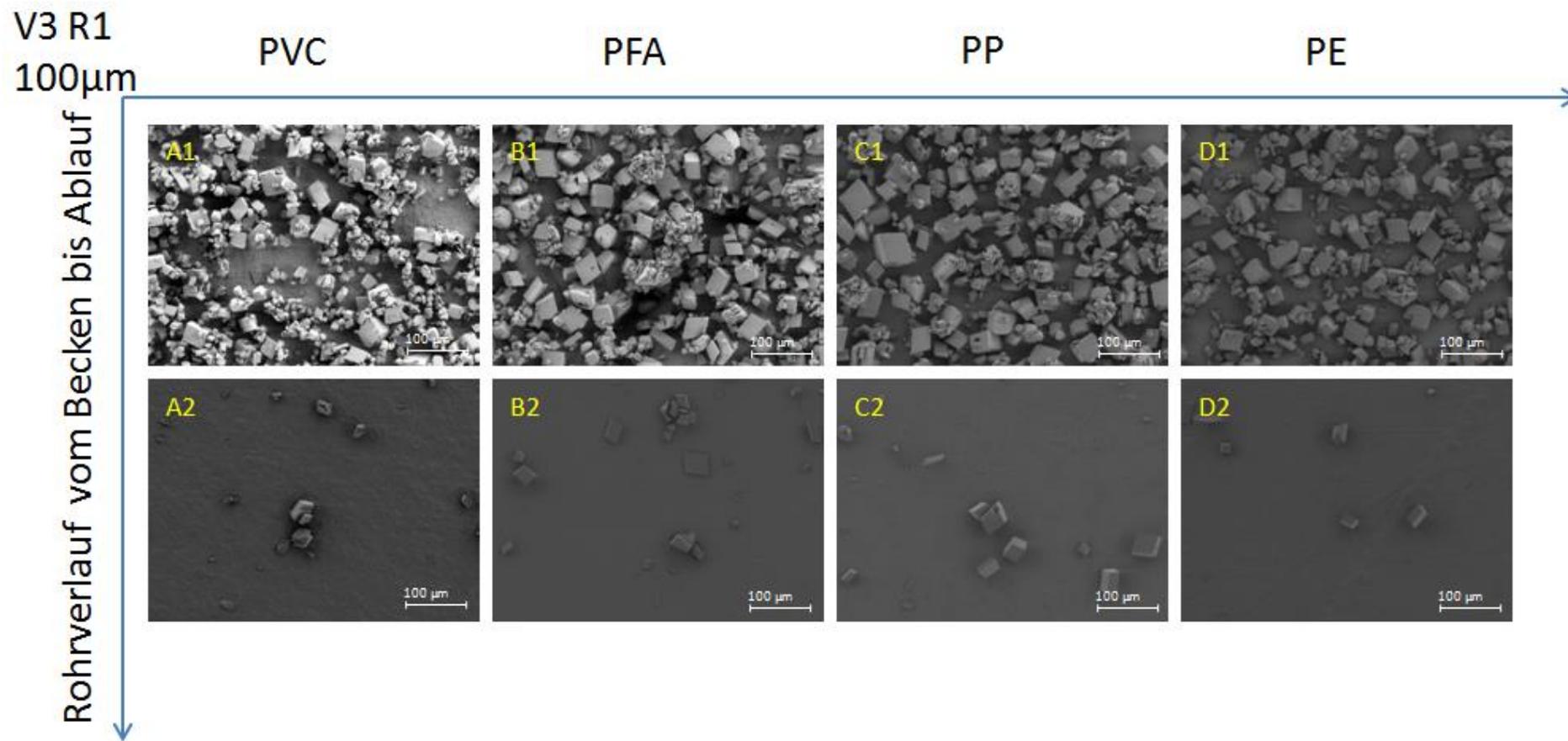


Abbildung 33: Der Unterschied zwischen Becken und RE ist sehr gut ersichtlich. Im Becken (A1 - D1) liegen flächendeckend Präzipitate vor wohingegen am RE (A2 - D2) vereinzelt Kristalle vorliegen.

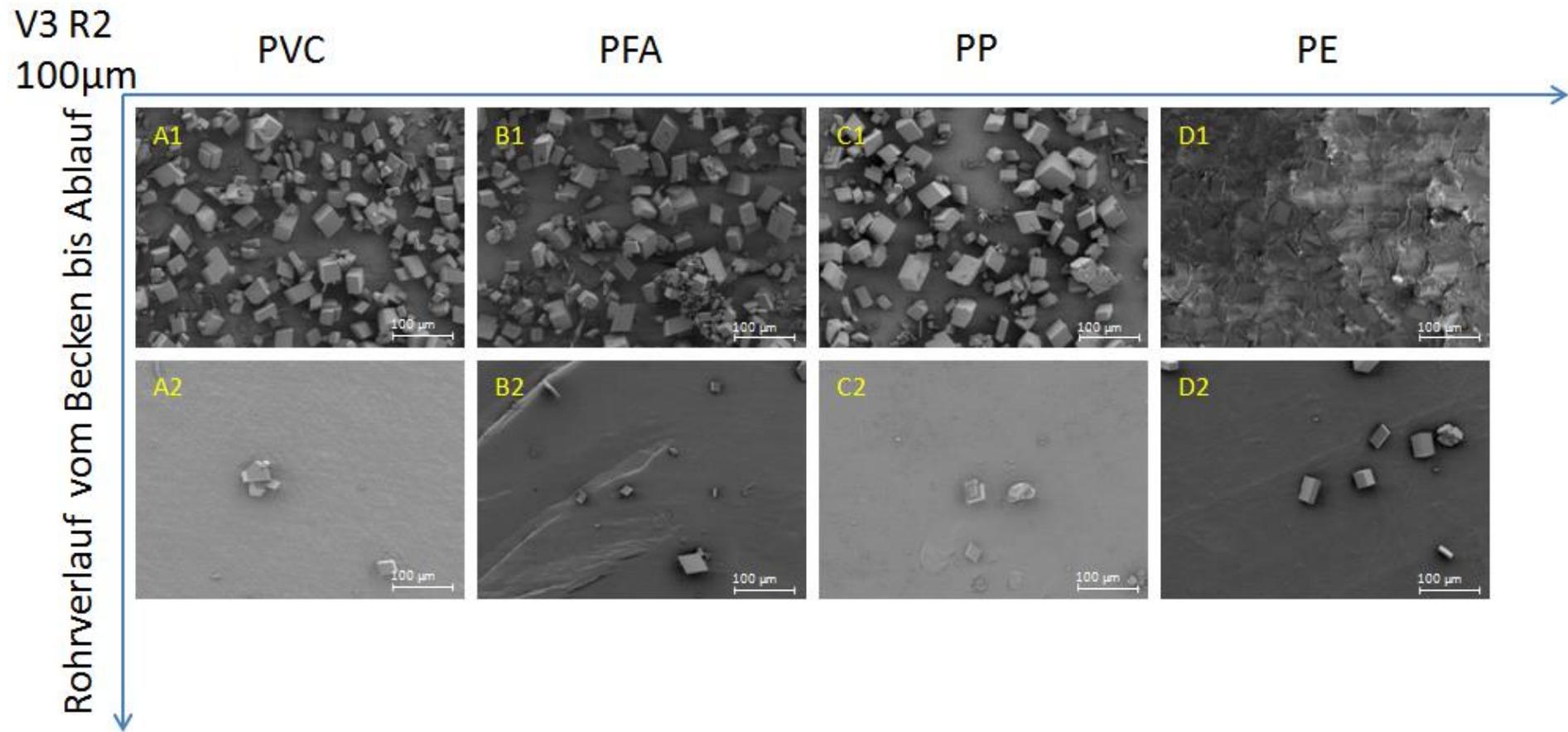


Abbildung 34: Das Becken und das RE von V3 R2 sind im Vergleich dargestellt. Auch in dieser Abbildung ist erkennbar, dass sich am RE (A2 - D2) viel weniger Präzipitate bilden als im Becken (A1 - D1)

In V3 konnte während des gesamten Experimentes in Rinne 1 und 2 ausschließlich Kalzit nachgewiesen werden. Charakteristisch für den Kunststoff PE in Rinne 1 sind die gerundeten Kanten der Präzipitate. PP weist im Gegensatz dazu klar definierte Kanten und gut ausgebildete Kristallflächen auf, trotzdem sind die Präzipitate auf PE und PP dem rhomboedrischen Kristallsystem zuzuordnen. Die Kristallgröße der Präzipitate liegt bei rund 30 µm. Am Kunststoff PFA sind die gebildeten Präzipitate 20 µm groß und besitzen eine rhomboedrische Struktur. Die Präzipitate von PVC sind ebenfalls 20 µm groß und weisen rhomboedrische Kristalle auf.

In Rinne 2 konnten auf PE gut ausgebildete rhomboedrische Kristalle nachgewiesen werden. Gerundete Kristallflächen, die dem rhomboedrischen Kristallsystem zuzuordnen sind, können auf PP festgestellt werden. Auf PFA konnten Kristalle mit rhomboedrischen Kristallsystem nachgewiesen werden. Es kann generell eine Abnahme der Kristallmengen vermerkt werden.

Diese Ergebnisse korrelieren mit den Ca-Konzentrationen von V3, die in der Tabelle 18 ersichtlich sind. In Rinne 1 (grün markiert) liegen konstant die höheren Konzentrationen als in Rinne 2 vor.

**Tabelle 18: Darstellung der Ca-Konzentration von V3. Gegenüberstellung von R1 zu R2 bei den jeweiligen Probenahmen.**

Probe	Zeit	Ca
V3	[min]	mg/L
R1_E	0	218
R2_E		213
R1_E	900	191
R2_E		191
R1_E	1470	189
R2_E		185
R1_E	2250	184
R2_E		179
R1_E	3690	187
R2_E		178
R1_E	5130	179
R2_E		181
R1_E	9510	180
R2_E		173
R1_E	10950	178
R2_E		176
R1_E	12390	176
R2_E		171

In Versuch 5 bildete sich wie in V2 neben Kalzit auch Aragonit. In Tabelle 19 ist ersichtlich, dass der Sättigungsindex von Aragonit (1,03) in Rinne 1 niedriger ist als in Rinne 2 (1,08). Die pCO<sub>2</sub> Konzentrationen, sowie die Fließgeschwindigkeit (10 mL/min) sind ebenfalls in Rinne 1 höher. Mit zunehmender Versuchsdauer nehmen die Übersättigungen sowohl in R1 von 1,03 auf 0,62 als auch in R2 von 1,08 auf 0,68 ab. In Versuch 5 liegt anhand der Modellierung auch Dolomit übersättigt vor. Eine Bildung von Dolomit unter diesen Laborbedingungen ist allerdings unwahrscheinlich. Da das Mg<sup>2+</sup> stärker hydratisiert ist als das Ca<sup>2+</sup> ist die notwendige Energie, um Mg<sup>2+</sup> zu dehydrieren höher als jene von Ca<sup>2+</sup> (Moomaw & Maguire, 2008; di Tommaso & de Leeuw, 2010).

**Tabelle 19: In Versuch 5 bildeten sich ebenfalls in Rinne 1 mehr Präzipitate als in Rinne 2. Hier bildete sich neben Kalzit auch Aragonit aus.**

	Zeit [min]	Aragonit SI**	Kalzit SI**	Dolomit (ungeordnet) SI**	Dolomit (geordnet) SI**	Magnesit SI**	Strontianit SI**	log pCO <sub>2</sub> (g) [atm]	Fehler [%]
R1_E_V5	180	1,03	1,23	1,96	2,53	0,31	-0,25	-2,88	-0,90
R2_E_V5		1,08	1,27	2,03	2,60	0,34	-0,22	-2,91	-0,20
R1_E_V5	2700	0,66	0,85	1,23	1,80	-0,04	-0,67	-2,64	0,13
R2_E_V5		0,64	0,83	1,24	1,81	-0,02	-0,68	-2,79	0,64
R1_E_V5	5580	0,70	0,89	1,33	1,90	0,01	-0,61	-2,75	-0,02
R2_E_V5		0,70	0,90	1,37	1,94	0,05	-0,61	-2,92	1,04
R1_E_V5	12780	0,62	0,81	1,17	1,74	-0,06	-0,70	-2,67	0,80
R2_E_V5		0,68	0,87	1,31	1,89	0,02	-0,65	-2,79	0,26

In V5 konnte in R1 im oberen Rinnenabschnitt am Kunststoff PVC Aragonit und am RE Kalzit nachgewiesen werden (Kristallgröße beträgt 20 µm). Am Kunststoff PE können gebündelte, fächerartige, nadelige Aragonitkristalle mit einer Größe von 30-40 µm und auf PFA nadelige ungeordnete Aragonitkristalle mit einer Größe von 20 µm identifiziert werden. Der optische Eindruck der Kalzitkristalle am Kunststoff PP lässt auf eine poröse Oberfläche schließen. Die Aragonitkristalle (20 µm) wachsen aus dem Kalzitkristall (20 µm).

In Rinne 2 können auf PE kleinere, allerdings kompakt ausgebildete Aragonitkristalle (10 µm) und auf PFA 10 µm große und lose vorliegende Aragonitnadeln gefunden werden. Am Kunststoff PP liegt Aragonit (20 µm) und Kalzit (15 µm) vor, wobei Kalzit in einer dichten Struktur vorliegt. PVC weist agglomerierte, maximal 7 µm große Aragonitnadeln auf.

Wie die hydrochemischen und petrographischen Auswertungen im Ergebnisteil zeigen, hat die unterschiedliche Fließrate zwischen R1 (10 ml/min) und R2 (5 ml/min) in den Versuchen von V3 und V5 eine Auswirkung auf die Konzentrationen sowie auf die Bildung der Kristallgrößen der Präzipitate. In den Versuchen V3 und V5 weisen in R1 und R2 jeweils am RE die Kunststoffe PFA und PP die höchste Kristalldichte auf. Anhand der Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass der Kunststoff PVC am besten für Drainagerohre geeignet ist, weiters können auch dem Kunststoff PE ebenso gute Eigenschaften nachgewiesen werden.

## 5.2 Einfluss der Lösungsschemie auf die untersuchten Kunststoffe

Eine Kristallisation ist aus thermodynamischer Sicht dann möglich, wenn die Ionenaktivität über ihr Sättigungsgleichgewicht steigt, dies bedeutet, dass die Lösung übersättigt ist (Antony et al., 2011). Die Bildung von Kristallen aus einer Lösung kann auf zwei Routen zurückgeführt werden. Dabei handelt es sich einerseits um die Oberflächenkristallisation und andererseits um die Massenkristallisation (Pervov, 1991; Lee et al., 1999). Wie die Versuchen 3 und 5 zeigen, konnte die Oberflächenkristallisation beobachtet werden. Die Präzipitate haben sich an den Kunststoffunterseiten, sowie am Messequipment und an den Rinnenwänden gebildet. In allen Versuchen kam es außerdem zur Massenkristallisation (spontane Ausfällung). Die Kristallisation findet direkt aus der Lösung statt, weshalb es zu Sedimentationsablagerungen kam. Da die Bildung von Aragonit bei dieser Ausgangslösung nicht möglich gewesen wäre, kann in V2 die Bildung von Aragonit auf die Massenkristallisation zurückgeführt werden.

Bei niedrigen Temperaturen ist Magnesium dafür bekannt die Aragonitbildung anstelle der Kalzitbildung zu fördern. Je höher die Magnesiumkonzentration ist, umso besser sollte die Aragonitbildung sein (Riechelmann et al., 2014; Rossi und Lozano, 2016; Purgstaller et al., 2017; Boch et al., 2019). Die Kalzitkeimbildung wird durch Anstieg der Mg-Konzentration in der Lösung gehemmt. Wenn das Mg:Ca Verhältnis über eine kritische Grenze ansteigt, wird die Aragonitbildung weiter bevorzugt (Rodriguez-Navarro and Benning, 2013; Casella et al., 2017; Boch et al., 2019). Laut De Choudens-Sanchez und Gonzalez (2009) ist Aragonit die einzige Mineralphase, die bei hohen Mg:Ca Verhältnissen ( $>2$ ) und niedrigen Kalzit SI-Werten ausfällt. In dieser Studie liegen Mg:Ca Verhältnisse bei  $\sim 1$  und die Kalzit SI-Werte sind durchwegs höher als jene von Aragonit. Der Grund für die Abnahme der Übersättigung (niedrige SI Werte) von Kalzit und Aragonit liegt an der vorherigen Ausfällung dieser beiden Minerale (Wassenburg et al., 2013). Der Unterschied in der Ausfällung von Aragonit im Gegensatz zu Kalzit liegt hauptsächlich am Mg:Ca Verhältnis und nicht an der tatsächlichen Menge des vorhandenen Mg in der Lösung (Lin & Singer et al., 2009). Die Wachstumsrate von Kalzit nimmt ab, wenn die Konzentration von Mg in der Stammlösung zunimmt (Reddy & Wang, 1980, Mucci & Morse; 1983; Deleuze & Brantley, 1992). Die Kinetik der Kalziumkarbonatbildung, sowie die Mechanismen, die dazu führen, wurden häufig untersucht. Es ist jedoch wenig über den Mechanismus der Kalziumkarbonatkristallbildung bzw. -abscheidung auf festen Oberflächen bekannt (Yamanaka et al., 2015). Es wird angenommen, dass die Kalziumkarbonatkeimbildung durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem hydratisierten Kalziumion gesteuert wird (Gabielli, C. et al., 1997; Neville, A. et. al., 1999; Morizot, A. et.al., 1999; Neville A. et. Al., 2000). Bisher hat das

Verhältnis zwischen dem Schüttgut (Material, welches von Transportmedium transportiert wird) und der  $\text{CaCO}_3$ -Bildung an Oberflächen wenig Beachtung gefunden. Auch die Temperatur und ihr Verhältnis zu harten Oberflächen wurde kaum berücksichtigt (Hao Wang et al., 2013). Viele Studien, die sich mit der Ausfällung von Aragonit im Bezug zu Kalzit beschäftigten, erhielten Werte zwischen 1 und 3 als molares Mg:Ca Verhältnis. Bei Umgebungstemperatur wird hier die Kalzitbildung durch die Aragonitbildung ersetzt (Frisia et al., 2002; Dietzel et al., 2004). In Versuch 3 enthielt die Lösung kein Magnesium - somit konnte sich in erster Linie kein Aragonit bilden. Dass eine Aragonitbildung jedoch auch ohne Mg möglich ist, zeigt Versuch 2 (Tabelle 20). Aufgrund der hohen Übersättigung (Massenkristallisation) bildete sich in Versuch 2, obwohl kein Magnesium zugegeben wurde, auch Aragonit aus. Tabelle 20 zeigt, dass Aragonit, Kalzit sowie Strontianit übersättigt vorliegen.

**Tabelle 20: Aragonit, Kalzit und Strontianit liegen übersättigt vor. Der  $\text{pCO}_2$  Wert ist ebenfalls sehr groß was für erhöhte Präzipitatbildung spricht.**

Versuch 2					
Zeit [min]	Aragonit SI**	Kalzit SI**	Strontianit SI**	$\log \text{pCO}_2(\text{g})$ [atm]	Fehler [%]
360	1,33	1,52	0,03	-2,25	-3,00

In Tabelle 21 sind die Konzentrationen der Lösung aus V5 dargestellt. Das Mg:Ca Verhältnis ist durchwegs > 1 (in Tabelle rot markiert), wodurch die Aragonitbildung gefördert wird.

Tabelle 21: Die berechneten Mg:Ca Verhältnisse sowie die ICP Auswertungen in mg/L sind dargestellt. Da die Mg:Ca Verhältnisse immer >1 sind, wird die Aragonitbildung bevorzugt.

Probe	Zeit	Na	Mg	Ca	Sr	Cl	Alkalinität	Mg:Ca
V5	[min]	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	Verhältnis
R1_E	60	111	116	190	0,19	696	294	1,01
R2_E		111	118	191	0,19	705	293	1,02
R1_E	180	112	119	198	0,20	702	298	0,99
R2_E		112	119	193	0,19	707	295	1,02
R1_E	300	113	121	195	0,20	705	290	1,02
R2_E		113	123	201	0,20	711	293	1,01
R1_E	1260	115	122	185	0,19	705	248	1,09
R2_E		116	122	178	0,18	704	220	1,13
R1_E	1620	113	122	185	0,19	710	247	1,09
R2_E		114	122	174	0,17	715	287	1,16
R1_E	2700	114	121	182	0,18	707	246	1,10
R2_E		116	124	171	0,17	712	210	1,20
R1_E	4140	113	122	180	0,18	715	240	1,12
R2_E		117	124	170	0,17	724	225	1,20
R1_E	5580	113	122	179	0,18	713	233	1,12
R2_E		116	124	169	0,17	709	198	1,21
R1_E	8460	113	124	181	0,18	722	231	1,13
R2_E		116	123	170	0,17	726	200	1,19
R1_E	9900	112	124	180	0,18	717	232	1,14
R2_E		116	124	168	0,17	721	197	1,22
R1_E	11340	114	124	181	0,18	718	229	1,13
R2_E		116	124	168	0,17	729	204	1,22
R1_E	12780	114	124	180	0,18	711	229	1,14
R2_E		118	124	170	0,17	713	221	1,20

Die hydrochemischen Ergebnisse sind bei allen durchgeführten Versuchen (V2, V3 und V5) sehr ähnlich. Die Sinterwächter messen bei V3 und V5 kontinuierlich nahezu denselben pH-Wert zwischen 7,71 und 8,21. Welche Rolle der pH-Wert in Bezug auf die Ausfällung von Aragonit und Kalzit hat, beruht fast ausschließlich auf experimentellen Forschungsergebnissen (Jones et al., 2017). Aufgrund der Präzipitatbildung nehmen die Ca-Konzentrationen während der Versuche ab und die pH-Werte steigen am RE an. Der Anstieg der pH Konzentration kann sowohl in V3 (am RA durchschnittlich um 0,1 niedriger), als auch in V5 (RA durchschnittlich um 0,2 niedriger) beobachtet werden (Sinterwächter Abbildungen ab Seite 45). Dieser Anstieg kann durch die Entgasung des CO<sub>2</sub> aus der Lösung begründet werden und führt zu Lösungen im alkalischen Bereich (Riechelmann et al., 2014). Neben den Rinnen gab es zusätzlich stationäre Laborversuche. Der Unterschied hierbei ist, dass die angesetzten Lösungen im Reaktor nicht, wie bei fließenden Gewässern, ausgetauscht (erneuert) werden (Arbeiter et al., 2020). Im stationären Laborversuch (LAB) wird im Gegensatz zu den Rinnen keine neue Lösung zugeführt. Es kommt zu einem sogenannten „Steady-state“ Zustand.

Die in der Tabelle dargestellten Reaktionslösungen liegen alle übersättigt vor. In Tabelle 22 ist die Abnahme der Übersättigung vom Beginn des Versuches zum Ende hin (wird mit dem roten Pfeil dargestellt) sehr gut ersichtlich. Wenn die Lösung stark untersättigt wäre, würden sich die einzelnen Präzipitate wieder aufzulösen beginnen und nach der Auflösung können wieder neue Minerale gebildet werden. Dieses Phänomen ist nur in einem geschlossenen System möglich, da dieses immer versucht das Gleichgewicht herzustellen.

**Tabelle 22: Der Verlauf vom Laborreaktor in Versuch 5 ist dargestellt. Es ist sehr gut ersichtlich, dass die Sättigungsindizes während der Versuche immer weiter abnehmen. Wenn die Lösung zu sehr untersättigt wäre, würden eine Wiederauflösung der Kristalle stattfinden.**

Versuch 5							
Zeit [min]	Aragonit SI**	Kalzit SI**	Dolomit (ungeordnet) SI**	Dolomit (geordnet) SI**	Strontianit SI**	log PCO <sub>2</sub> (g) [atm]	Fehler [%]
60	0,95	1,14	1,78	2,36	-0,35	-2,79	<0
4140	0,43	0,62	0,88	1,46	-0,89	-3,16	
12780	0,11	0,31	0,30	0,87	-1,24	-3,32	

Wird der Gesamtverlauf der Präzipitatbildung betrachtet, ist zu erkennen, dass die Ca-Konzentration aufgrund der Ausfällung von Kalzit kontinuierlich in der Lösung abnimmt (Abbildung 35). Die Konzentration steigt von anfänglich 190 auf 194 mg/L und fällt anschließend auf ihr Minimum von 180 mg/L ab.

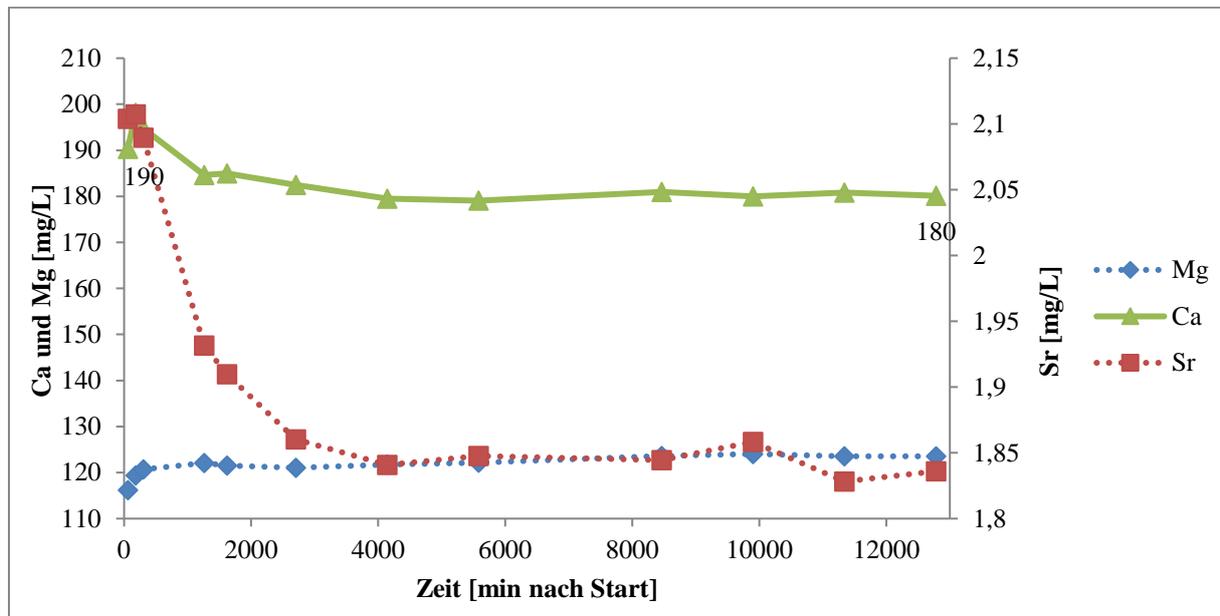


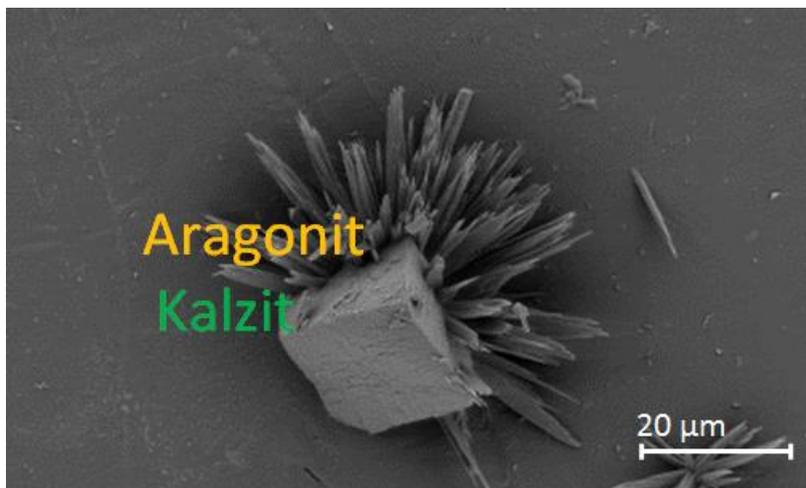
Abbildung 35: Die Konzentrationen von Ca, Mg und Sr sind abgebildet. Bei Ca kann eine leichte Abnahme von 190 auf 180 mg/L, bei Magnesium eine leichte Zunahme von 116 auf 124 mg/L festgestellt werden. Sr zeigt zu Beginn eine Konzentrationsabnahme 2,1 auf 1,8 mg/L und bleibt im weiteren Verlauf relativ konstant.

In Versuch 2 nehmen auf allen Kunststoffen die Präzipitate vom RA zum RE hin ab. Wie am Kunststoff PVC können auch auf PFA zu Beginn der Rinne Aragonitpräzipitate identifiziert werden, wobei am Ende der Rinne ausschließlich Kalzit mit einer rhomboedrischen Kristallstruktur vorliegt. Am Kunststoff PE ist erkennbar, dass die Aragonitnadeln gegen Ende hin bereits abnehmen und rhomboedrischer Kalzit, welcher geclustert vorliegt, auftritt. Die Kalzitkristalle liegen am Kunststoff PP zu Beginn rhomboedrisch, aber kompakt ausgebildet vor, wohingegen die Kristalle am Ende der Rinne porös und ausschließlich rhomboedrisch auftreten. Weiters sind bei PP sowohl am Anfang, als auch am Ende Aragonitnadeln zu finden, wobei sich die Menge an gebildeten Präzipitaten halbiert.

In Versuch 3 erweist sich PE in Rinne 1 als bester Kunststoff. Bereits im Becken (Abbildung 10) liegen im Verhältnis zu den anderen Kunststoffen weniger Präzipitate vor. Am RE können vereinzelt Kalzitkristalle gefunden werden. Bei allen anderen Kunststoffen liegen ebenfalls ausschließlich rhomboedrische Kalzitkristalle vor. In Rinne 2 von Versuch 3 ist der Kunststoff

PVC zu bevorzugen, da auf diesem Kunststoff nur vereinzelt geclusterte Kalzitkristalle vorliegen. Die Kunststoffe PFA, PP und PE zeigen einen ähnlichen Trend, allerdings konnten hier mehrere Kristalle beobachtet werden. Aus diesem Grund kann zwischen diesen Kunststoffen kein großer Unterschied festgestellt werden.

In Versuch 5 liegen aufgrund der Lösungsschemie neben Kalzit auch Aragonitpräzipitate vor. In R1 befinden sich am Kunststoff PVC am RA Kalzitkristalle und fächerartig ausgebildeter Aragonit (Riechelmann et al., 2014). Am Ende der Rinne können vereinzelt Kalzitpräzipitate gefunden werden. Am Kunststoff PP können am Anfang sowohl Kalzit, als auch Aragonit gefunden werden. Die Kalzit- und Aragonitkristalle liegen mit einer idealen Kristallstruktur vor. Hervorzuheben ist, dass sich ausschließlich auf PP am RE fächerartig ausgebildeter Aragonit aus einem Kalzitkristall bildet. Dieses Phänomen wird als PCP (Prior Carbonate Precipitation) bezeichnet und ist eine mögliche Erklärung, weshalb der Aragonitkristall direkt aus dem Kalzitkristall wächst (Abbildung 36). Die Lösung hat das Potenzial Kalzit zu fällen. Da der Kalzit jedoch kaum Mg einbaut, erhöht sich das Mg:Ca Verhältnis in der Lösung und dadurch kommt es zur Bildung von Aragonit (Fairchild et al., 2000).  $Mg^{2+}$  ist stärker hydratisiert als  $Ca^{2+}$ , da das Ion kleiner ist und deshalb ein größeres Ionenpotenzial besitzt. Da das Magnesiumion stark hydratisiert ist, hemmt es die Bildung von Kalzit und fördert somit die Aragonitbildung (Anders et al., 2020; Politi et al., 2010; Lippmann, 2012).



**Abbildung 36: Aragonitkristall wächst aus einem Kalzitkristall heraus. Es liegt ein Keim oder eine unebene Stelle am Kunststoff vor, dass sich ein Kristall bildet.**

Die Mächtigkeit der Aragonitnadeln nehmen bei V5 in Rinne 1 am Kunststoff PP von anfänglich 10 μm auf 20 μm am Ende zu. Am Kunststoff PFA ist erkennbar, dass sich am RA rhomboedrischer Kalzit und lose kleine Aragonitnadeln befinden. Am Ende der Rinne verschwindet der Kalzit nahezu gänzlich und es bildet sich fächerartiger Aragonit aus. Die

größten Aragonitkristalle auf diesem Kunststoff liegen bei knapp 80  $\mu\text{m}$ . Am Kunststoff PE sind zu Beginn der Rinne kleine fächerartige Aragonitpräzipitate mit einer Größe von  $\sim 20 \mu\text{m}$  zu finden. Es lässt sich kein Kalzit finden. Am Ende der Rinne hingegen bildeten sich rhomboedrische Kalzitkristalle aus. Der Aragonit ist ebenfalls nahezu doppelt so groß ausgebildet und erreichen wie die Kalzitkristalle eine Größe von nahezu 40  $\mu\text{m}$ . Die SI-Werte nehmen auch hier kontinuierlich über die Versuchsdauer ab. In Rinne 2 im Versuch 5 gibt es vom RA von PFA und PP keine Aufnahmen, dadurch können diese beiden Kunststoffe nicht exakt beurteilt werden. Anhand der Beckenaufnahmen von PFA und PP ist jedoch ersichtlich, dass sich am Ende kaum mehr Präzipitate befinden als zu Beginn. Am Kunststoff PP sind im Becken keine Kalzitkristalle zu erkennen. Am RE findet man ideal ausgebildeten Kalzit und vereinzelt fächerartig ausgebildeten Aragonit mit einer Größe von  $\sim 30 - 40 \mu\text{m}$ . Am Kunststoff PFA ist ausschließlich Aragonit zu erkennen. Es wird vermutet, dass sich diese beiden Kunststoffe wie in Rinne 1 verhalten und sich die Präzipitatgröße von RA hin zum RE verdoppelt. Am Kunststoff PE lassen sich sowohl am RA, als auch am RE kaum Kristalle finden. Es liegt sowohl rhomboedrischer Kalzit, als auch fächerartig ausgebildeter Aragonit vor und sie weisen dieselbe Größe mit  $\sim 20 \mu\text{m}$  auf. Am Kunststoff PVC ( $20 \mu\text{m}$ ) werden ebenfalls von RA bis RE die Präzipitate weniger. Es liegt nur Aragonit geclustert vor. Ein abnehmender Trend der Präzipitatgröße ist ersichtlich. PVC und PE sind für diesen Anwendungsbereich aufgrund von geringerer Präzipitatbildung besser geeignet als PP und PFA. Im weiteren Kunststoffvergleich (Abbildung 37) ist erkennbar, dass sich auf PFA zahlreiche Aragonitkristalle und auf PP zahlreiche Kalzitkristalle ausbilden. In folgender Tabelle 23 ist der Vergleich von RA zu RE sowohl von V3, als auch von V5 dargestellt. Es ist gut ersichtlich, dass in V5 entlang des Rinnenverlaufes von R1 die Kristallgrößen zunehmen (rot markiert). Bei Rinne 2 kann dieser Trend nicht bestätigt werden. In R1 von V3 nehmen die Kristallgrößen entlang des Rinnenverlaufes ebenfalls zu. In R2 werden die Präzipitate wiederum kleiner.

Tabelle 23: Die Tabelle stellt den Vergleich geschätzter Präzipitatsgrößen zwischen RA und RE der Versuche V3 und V5 dar. Es ist sehr gut der Unterscheid zwischen RA und RE ersichtlich. In Rinne 1 nehmen die Präzipitatsgrößen zu wohingegen sie in R2 abnehmen.

		Vergleich Rinnenanfang und Rinnenende			
		PVC	PFA	PP	PE
		µm			
V3	R1Anfang	20-25	20	15	20
	R1 Ende	25	15	20	20
	R2Anfang	40	40	20	30-40
	R2 Ende	30	20	20	20-30
V5	R1Anfang	20	30	10	20
	R1 Ende	30	80	20	40
	R2Anfang	20	xx	xx	20
	R2 Ende	15	10	30-40	20

### 5.3 Einfluss der unterschiedlichen Kunststoffe auf die CaCO<sub>3</sub> Präzipitate

Bis 2003 wurde in Bauwerksdrainagen hauptsächlich Rohre aus dünnwandigen Hart-PVC (uPVC) verwendet, da an das Rohrmaterial keine durchgängigen Normanforderungen gestellt wurden (ÖBV, 2003). Deshalb wurde diesem Graubereich mit einer Richtlinie entgegengewirkt. Erfüllen die Materialien PP, uPVC und PE die Anforderungen und sind beständig gegen die Hochdruckreinigung, so ist der Einsatz als Drainagerohr zulässig. Aufgrund der Richtlinieneinführung sind nun Rohre vor und nach 2003 im Einsatz (ÖBV, 2010).

Die größten Unterschiede zwischen den Kunststoffen liegen im Anwachsverhalten der Präzipitate, in der Menge der gebildeten Präzipitate und der Kristallgröße. Aufgrund der vorgegebenen Lösungszusammensetzung bildete sich bei V3 ausschließlich Kalzit. Bei V2 und V5 bildete sich neben Kalzit auch Aragonit. Auf allen Kunststoffen in V3 sind die Kristalle vom Becken in Rinne 2 größer (Maximalgrößen bis zu 40 µm) als in Rinne 1 (Maximalgröße liegt bei rund 20 µm) (Abbildung 32, R1 V3 B und R2 V3 B). Diese Beobachtung stimmt gut mit der Fließgeschwindigkeit ( $R1 > R2$ ) überein, denn je höher die Reaktionszeit einer Lösung ist, umso mächtiger können sich Präzipitate ausbilden (Boch et al., 2019). Versuch 5 verhält sich hingegen unterschiedlich. Wie in Abbildung 37 erkennbar ist, sind die einzelnen Kristalle am RE von Rinne 1 deutlich größer (Maximalgrößen bis 25 µm) ausgebildet als jene von Rinne 2 (10 - 15 µm). Dieser Unterschied zwischen den beiden Versuchen kann wieder auf die unterschiedliche Lösungschemie zurückzuführen sein.

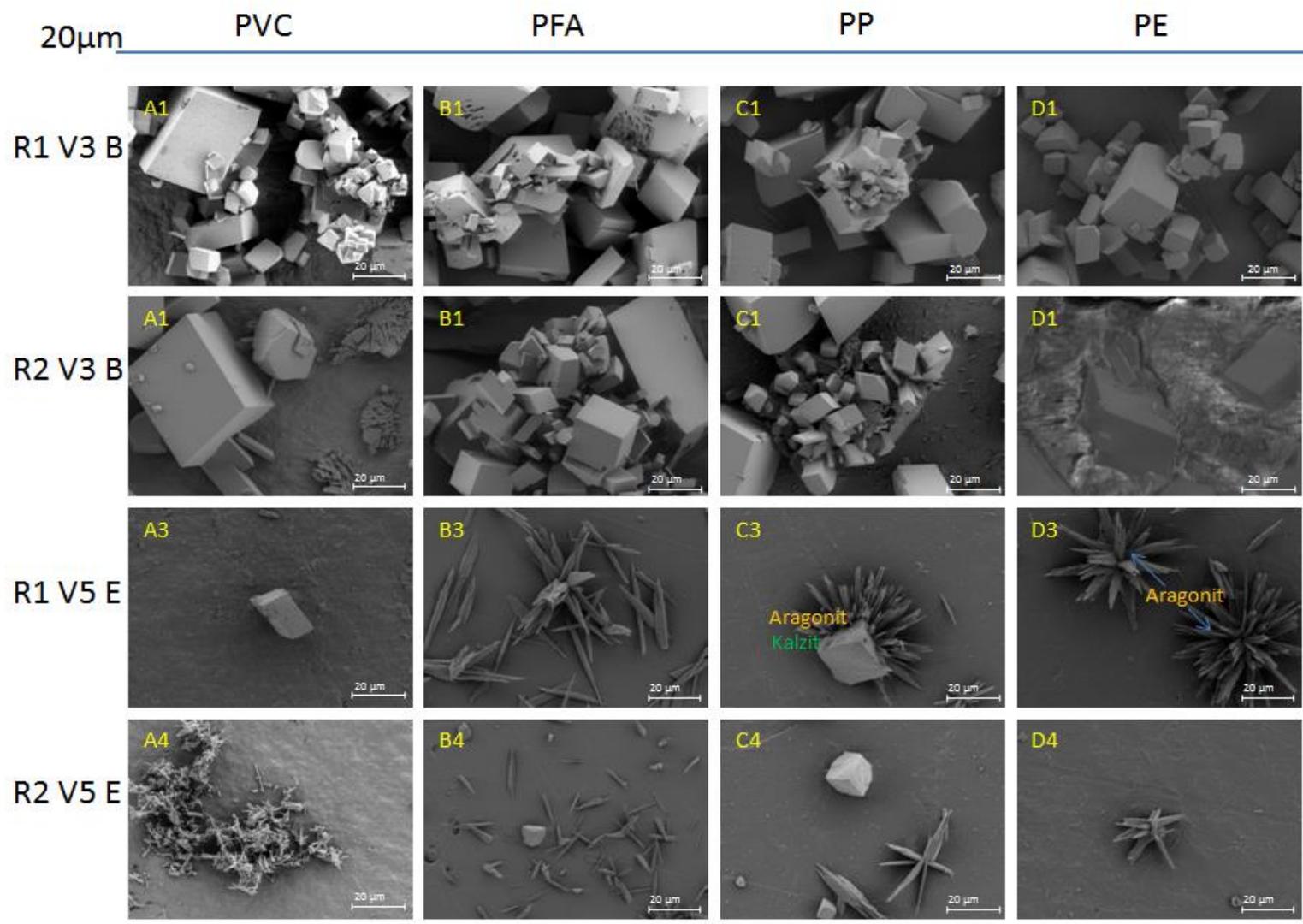


Abbildung 37: Der Kristallbildungsunterschied von R1 und R2 von Versuch 3 und 5 sind abgebildet. In Versuch 3 findet in Rinne 1m mehr Ablagerung statt als in Rinne 2. Die Kristalle wirken in Rinne 1 kleiner und somit sind jene in Rinne 2 größer ausgeprägt. V5 verhält sich konträr. Hier wirkt es so als ob die Kristalle in Rinne 1 stabiler ausgeprägt wären (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE).

Auf dem Kunststoff PVC konnten, gefolgt von PE, im Vergleich zu den anderen Proben die geringsten Mengen an Präzipitaten bei V5 festgestellt werden. Unter dem Mikroskop konnten bei PVC in V5 keine Kristalle gefunden werden. Erst bei den REM Untersuchungen konnten vereinzelt kleine Aragonit- und Kalzitkristalle ( $<10\ \mu\text{m}$ ) identifiziert werden. Die Hemmung von Mineralbildung bei erdoberflächlichen Bedingungen (niedrige Temperatur) findet durch die Anwesenheit von Mg-Ionen statt (Montes-Hernandez et al., 2014). Diese Tatsache könnte ausschlaggebend gewesen sein. Im Allgemeinen fördert jedoch Mg die Aragonitbildung (Boch et al., 2019). Ein Grund für die geringe Reaktion auf dem PVC könnte auf die Lösungszusammensetzung mit  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zurückzuführen sein.

Der Kunststoff PE hat sich hingegen bei V3 und V2 bewährt und erzielte auch bei V5 gute Ergebnisse. Auf dem Kunststoff PE bildeten sich im Vergleich zu den anderen Kunststoffen wenig und vor allem kleine Präzipitate aus ( $< 10\ \mu\text{m}$ ). Die Aragonitpräzipitate ( $5\ \mu\text{m}$  bei V2) sind deutlich kleiner als auf den anderen Kunststoffen (Abbildung 38). In V2 lassen sich auf allen Kunststoffen sowohl Kalzit (gelb), als auch Aragonit (rot) nachweisen. Dies bestätigen auch die XRD und REM Ergebnisse. Auf den REM Bildern konnte am Kunststoff PP eine unbekannte Phase (grün) gefunden werden. Hier wird vermutet, dass dies die Keimbildung zeigt. Plötzlich auftretende Feststoffe werden als Keime bezeichnet. Wenn die Keime die „kritische Keimgröße“ überschritten haben, sind sie thermodynamisch stabil und dadurch können sie wachsen (Krüger, 2001). Wenn die kritische Größe nicht überschritten wird, lösen sie sich wieder auf (Kallies, 1995; Krüger, 2001). Keimbildung kann in primäre und sekundäre Keimbildung unterteilt werden (Kallies, 1995; Hofman, 2004). Die primäre Keimbildung kann weiter in homogene und heterogene Bildung untergliedert werden (Kallies, 1995; Hofman, 2004). Bei der primären heterogenen Keimbildung lösen Fremdstoffe, wie Feststoffpartikel oder Staubpartikel die Keimbildung aus, da sich Cluster an deren Oberfläche bilden können (Köhler, 1999; Hofman, 2004). Bei der homogenen primären Keimbildung bilden sich Keime durch zufällig entstandene Cluster in der Lösung (Chow et al., 2003). Sekundäre Keimbildung findet statt, wenn bereits entstandene Kristallstrukturen gestört werden und sich an diesen Bruchflächen oder Abriebflächen neue Kristalle bilden können (Hofman, 2004; Chow et al., 2003). In dieser Studie liegt hauptsächlich die primäre Keimbildung vor. Die homogene, primäre Keimbildung liegt deutlich durch die hohe Übersättigung in V2 vor. Die Präzipitate entstehen direkt in der Wassersäule und fallen als Sedimente in der Rinne bzw. auf die Kunststoffe nieder. Weiters bilden sich Präzipitate an den Unterseiten der Kunststoffe, dies ist ausschließlich auf die primäre heterogene Keimbildung zurückzuführen. Bei V3 und V5 ist zwar die heterogene Keimbildung vorrangig, allerdings kann trotz niedrigerer Übersättigung,

im Vergleich zu V2, auch die homogene Keimbildung festgestellt werden. Entlang des Rinnenverlaufes ist eine Abnahme der Keimbildung zu erkennen. Bereits nach einigen Stunden ( $\geq 21$  h) sind Ablagerungen auf den Kunststoffen zu beobachten. Mit zunehmender Versuchsdauer werden die gesamte Rinne, sowie die Kunststoffoberseiten mit Präzipitaten bedeckt. Die Fließgeschwindigkeit hat bei diesen Beobachtungen einen erheblichen Einfluss. In R1 ist erkennbar, dass sich die Präzipitate entlang der Rinne im Vergleich zu R2 mit höherer Geschwindigkeit ablagern.

Es gibt kein Milieu, welches frei von Verunreinigungen ist und dadurch die Keimbildung ausgelöst wird. Da das System nicht gestört wird, und die Kristalle während des Versuches somit nicht zerstört werden, spielt die sekundäre Keimbildung vorerst keine Rolle.

PFA ist aufgrund der visuellen Abschätzung aller Versuche hinweg als Drainagerohr weniger geeignet als PVC, PP und PE. PFA bildet durchwegs die größten Kristalle aus. Die Aragonitnadeln sind sehr mächtig ausgeprägt im Vergleich zu PP. PP besitzt durchwegs feine kleine poröse Nadeln. Der am wenigsten geeignete Kunststoff ist PFA, dies kann auch aufgrund der  $20\ \mu\text{m}$  Aufnahme bestätigt werden, da viele  $\sim 30\ \mu\text{m}$  große abgebrochene Aragonitnadeln auf der Oberfläche erkennbar sind.

Durch die Kristallformen kann keine Aussage über das Ausfallverhalten auf den verschiedenen Kunststoffen getroffen werden, da keine wesentlichen Unterschiede in den Erscheinungsformen von Kalzit und Aragonit zu erkennen sind. Kristallines Kalziumkarbonat bildet sich unter natürlichen Bedingungen als Kalzit im rhomboedrischen und Aragonit im orthorhombischen Kristallsystem aus (Curl, 1962). Bei einigen REM Aufnahmen lässt sich erkennen, dass ein Aragonitkristall aus einem Kalzit wächst (siehe Abbildung 36). Ein Keim oder eine nicht 100% ebene Oberfläche des Kunststoffes können der Auslöser dafür sein, dass genau an dieser Stelle das Kristallwachstum stattfindet.

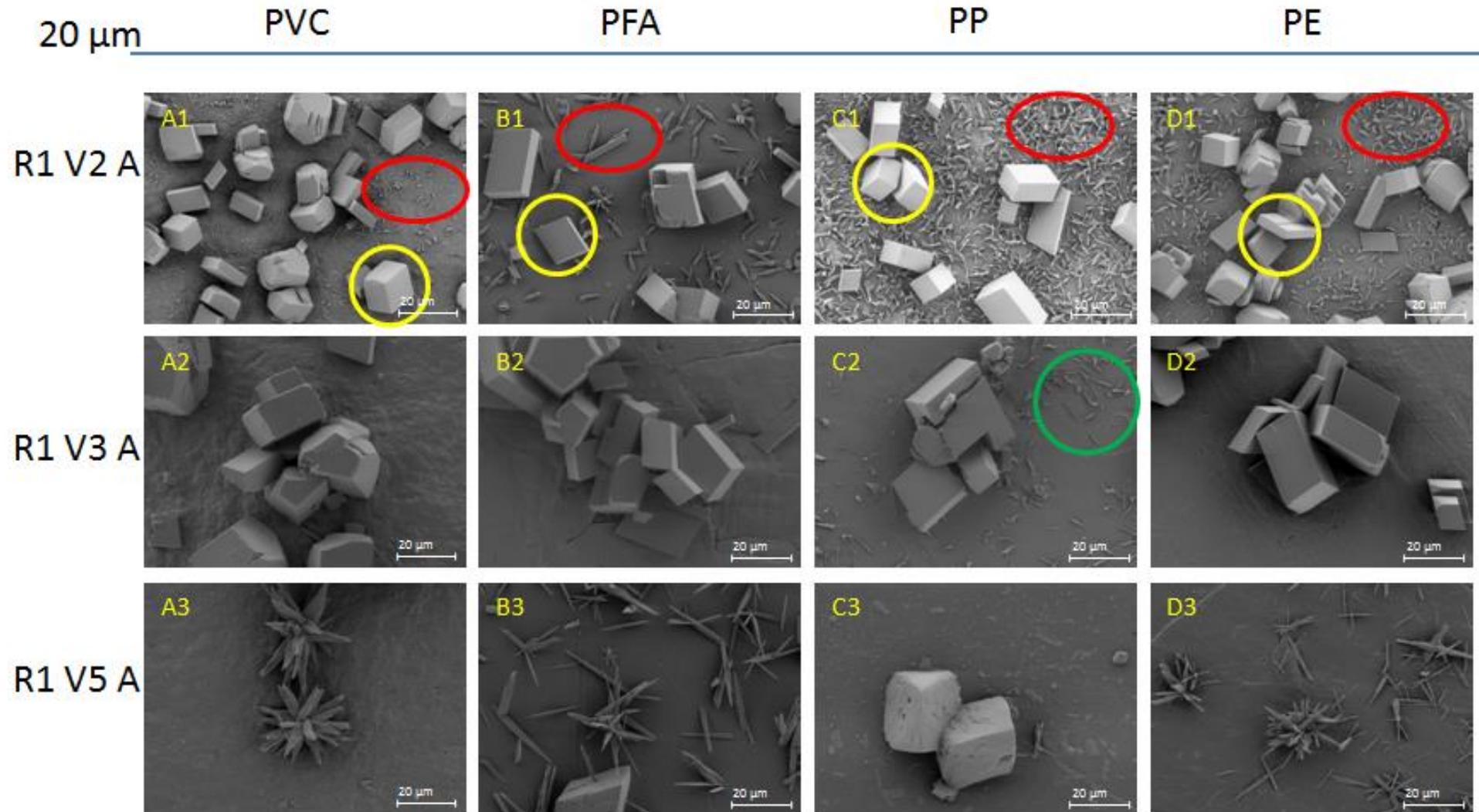


Abbildung 38: In dieser Abbildung ist jeweils der RA von Rinne 1 von allen Versuchen dargestellt. Es ist ersichtlich das sich bei V2 Kalzit als auch Aragonit bildet bei V3 nur Kalzit und bei V5 wieder Kalzit und Aragonit. In Grün ist die vermutliche Keimbildung gekennzeichnet (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE).

## 6. Resümee

Für die Experimente wurde eine eigens angefertigte Versuchsrinne verwendet, welche das Gefälle einer Tunneldrainage simulieren sollte. Die Lösungen wurden bei V2 und V3 aus  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zusammengestellt. Bei V5 wurde zusätzlich  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  verwendet. Es wurden die Fließgeschwindigkeit in Rinne 1 (10 ml/min) und Rinne 2 (5 ml/min, wobei bei V2 nur eine Rinne mit 10 ml/min im Einsatz war), die gebildeten Präzipitate und die Hydrochemie untersucht. Da in Drainagen bisher nur PVC, PE und PP zum Einsatz kamen, wurden diese Kunststoffe genauer untersucht. Zusätzlich zu den herkömmlichen Kunststoffen wurde PFA untersucht. Es galt zu klären, auf welchem Kunststoff die wenigsten Präzipitate entstehen und ob ein charakteristisches Anwachsverhalten auf ihnen stattfindet.

Im Zuge dieser Studie wurden 3 Themenschwerpunkte untersucht:

- Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Hydrochemie und daraus resultierende Abscheidungsmengen
- Einfluss der Lösungschemie auf die untersuchten Kunststoffe
- Einfluss der untersuchten Kunststoffe auf die  $\text{CaCO}_3$  Bildung

Der Einfluss der unterschiedlichen Fließgeschwindigkeit kann anhand der Ergebnisse bestätigt werden. Bei höherer Fließgeschwindigkeit ist die Menge an gebildeten Präzipitaten in R1 immer größer als in R2. Die Präzipitate werden in R1 in Versuch 3 und 5 entlang des Rinnenverlaufes größer. Die Präzipitate in Rinne 2 werden entlang des Rinnenverlaufes kleiner. Die Präzipitatsgröße in R2 ist jedoch am RE immer größer als in R1 am RE. Es stellt sich heraus, dass die Kunststoffe PFA und PP für den Einsatz als Drainagerohre unter der gegebenen Fragestellung wenig geeignet sind und PVC die besten Ergebnisse im Bezug auf die Reduzierung der Präzipitatbildung erzielen kann. Bei der Betrachtung der SI Werte ( $V2 \text{ SI}_{\text{Kalzit}} = 1,28 \text{ SI}_{\text{Aragonit}} = 1,13$ ;  $V3 \text{ SI}_{\text{Kalzit}} = 1,14$ ;  $V5 \text{ SI}_{\text{Kalzit}} = 2,60 \text{ SI}_{\text{Aragonit}} = 2,46$ ) lässt sich feststellen, dass sie bei allen Versuchen in Rinne 1 höher sind als in Rinne 2.

Der Einfluss der Lösungschemie auf die Kunststoffe kann ebenfalls nachgewiesen werden. Die Kunststoffe PVC und PE sind in allen Versuchen jene mit den geringsten Präzipitaten. Der Kunststoff PP scheint bei V3 R1 ebenfalls gut geeignet zu sein und weist optisch wenig Präzipitate auf. PP ist jedoch bei den restlichen Versuchen (V2 und V5, R1 sowie R2) eher nicht geeignet für die untersuchte Fragestellung. Auf dem Kunststoff PFA konnten bei allen

Versuchen die größte Menge an Kristallen identifiziert werden. In Tabelle 24 sind die gebildeten Kristalle der jeweiligen Versuche dargestellt. Sehr gut erkennbar ist, dass sich bei V2 am Kunststoff PVC nur Kalzit bildet, wohingegen sich bei den anderen Kunststoffen auch Aragonit ausgebildet hat. Bei V3 kann bei allen Kunststoffen nur Kalzit nachgewiesen werden. Aragonit bildete sich hier nicht aus. Bei V5 bildet sich am Kunststoff PVC nur in Rinne 1 am Anfang Aragonit und am Ende der Rinne ausschließlich Kalzit. Bei allen anderen Kunststoffen können beide Minerale (Kalzit und Aragonit) gefunden werden.

**Tabelle 24: Die gebildeten Präzipitate von V2 – V5 sind abgebildet. Gut ersichtlich ist, dass sich bei V3 nur Kalzit bildet. Bei V2 bildet sich bei PVC kein Aragonit aus bei allen anderen Kunststoffen schon.**

Kunststoff	Phase	Rinne	Versuch 2	Versuch 3		Versuch 5	
			R1	R1	R2	R1	R2
PVC	Kalzit	Anfang	x	x	x		x
		Ende	x	x	x	x	x
	Aragonit	Anfang				x	x
		Ende					x
PFA	Kalzit	Anfang	x	x	x	x	x
		Ende	x	x	x	x	x
	Aragonit	Anfang	x			x	x
		Ende	x			x	x
PP	Kalzit	Anfang	x	x	x	x	x
		Ende	x	x	x	x	x
	Aragonit	Anfang	x			x	x
		Ende	x			x	x
PE	Kalzit	Anfang	x	x	x	x	x
		Ende	x	x	x	x	x
	Aragonit	Anfang	x			x	x
		Ende	x			x	x

Der Einfluss der untersuchten Kunststoffe auf die  $\text{CaCO}_3$  Bildung kann ebenfalls verifiziert werden. Werden die unterschiedlichen Kunststoffe betrachtet, ist erkennbar, dass sich am PVC tendenziell wenige Aragonitkristalle bilden. Bei V2 ist PVC der einzige Kunststoff, bei dem sich kein Aragonit ausbildet. Auch bei V5 treten in R1 am RE keine Aragonitkristalle auf. Bei den Kunststoffen PFA und PE kann mit Ausnahme der Präzipitattmenge kein Unterschied erkannt werden. Der Kunststoff PP könnte wiederum einen Einfluss auf die Bildung von Präzipitaten haben, da dieser poröse Kalzitkristalle aufweist.

Anhand der Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass der Kunststoff PVC am besten für Drainagerohre aufgrund der nicht gewollten Präzipitattbildung geeignet ist. Aufgrund der weiteren Ergebnisse können dem Kunststoff PE ebenso gute Eigenschaften nachgewiesen

werden. Der Kunststoff PFA ist für den Anwendungsbereich von Drainagerohren für die untersuchte Fragestellung weniger geeignet, da er über alle Versuche hinweg die häufigsten und mächtigsten Präzipitate aufweist. PP zeigt bei einzelnen Teilabschnitten der Versuche durchwegs gute Ergebnisse, jedoch liegen auf diesen Kunststoffoberflächen ebenfalls viele Präzipitate vor.

In Abbildung 39 sind die gebildeten Mineralphasen der Versuche auf dem Kunststoff PVC dargestellt. In V2 bildet sich am RA Kalzit und Aragonit während sich am RE einzig Kalzit identifizieren lässt. Die Bildung von Aragonit wäre im Hinblick auf die Lösungschemie alleine nicht möglich, die Ursache dafür liegt an der hohen Übersättigung. Dies kann in V3 bestätigt werden, da es sich hier um die idente Lösungschemie, allerdings in geringerer Konzentration (ohne einer starken Übersättigung) handelt. Aus diesem Grund wurde kein Aragonit, sondern ausschließlich Kalzit gebildet. In V5 kann Aragonit und Kalzit identifiziert werden.

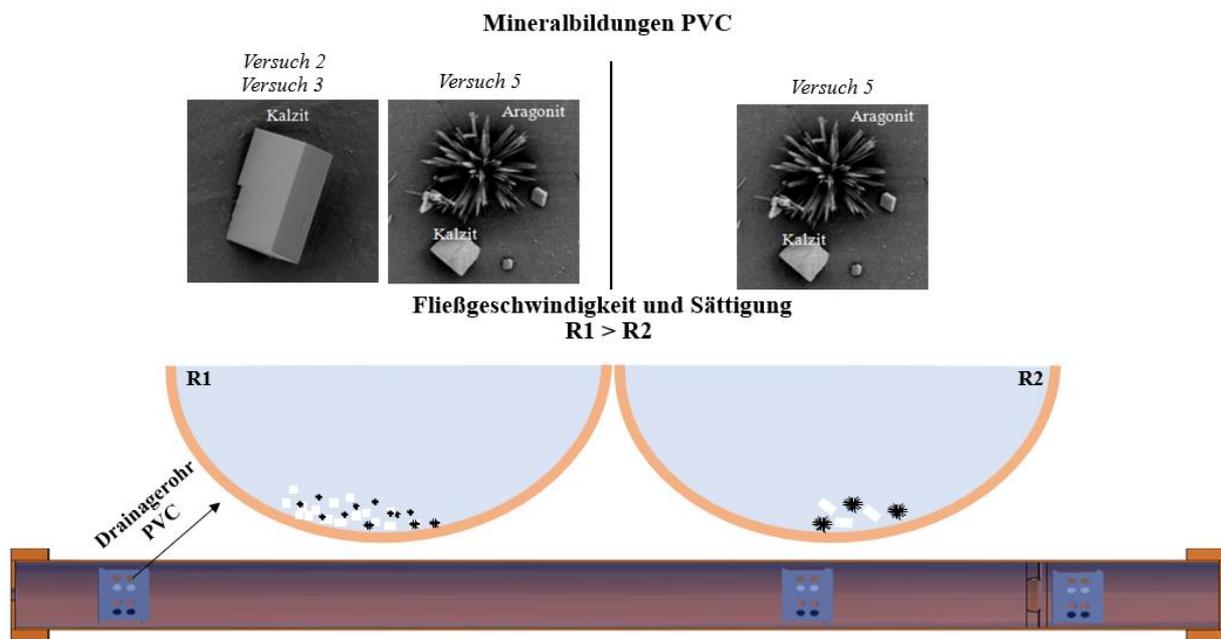


Abbildung 39: Auf dem Kunststoff PVC bildet sich in V2, aufgrund der hohen Übersättigung der Lösung, Aragonit als auch Kalzit. In V3 kann ausschließlich Kalzit und in V5 Aragonit und Kalzit charakterisiert werden.

## 7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Versuchsaufbau der Teststrecke. Zu Beginn sind die Aufgabebehälter der Lösungen zu erkennen, welche über eine peristaltische Pumpe in das Becken geführt und mit einem Magnetrührer homogenisiert werden. Die Rinnenlänge beträgt etwa 200 cm. ....	5
Abbildung 2: Zusammengeführte Lösung im Rinnenbecken welche mit einem Magnetrührer mit 400 rpm homogenisiert wird. ....	7
Abbildung 3: ersichtlich ist der Versuchsaufbau. Die rote Markierung zeigt die Auffangbehälter für die Stammlösungen und die grüne Markierung die Probenräger. Die blaue Markierung zeigt die stationären Sinterwächter .....	8
Abbildung 4: Ersichtlich ist der Laborreaktor (LAB), welcher bei V3 und V5 eingesetzt wurde. Die Umdrehung des Magnetrührer betrug 400 rpm. ....	9
Abbildung 5: REM Bilder der vier untersuchten Kunststoffe im Maßstab 100 µm. A1 – D1 zeigen jeweils die Präzipitate vom RA und A2 - D2 vom Rohrende. Es kann ein deutlicher Mengenunterschied visuell zwischen Becken und Rohrende (Verhältnis 1:20) festgestellt werden (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE). ....	15
Abbildung 6: REM Bilder der vier untersuchten Kunststoffe im Maßstab 20 µm. A1 - D1 zeigen die Präzipitate vom RA und A2 - D2 aus dem Rohrende. Die gelbe Markierung im Bild A1 zeigt einen gut ausgebildeten Kalzit-Kristall, während die rote Markierung in C1 die fein ausgebildeten Aragonitnadeln zeigt. Die Größen der Aragonitnadeln unterscheiden sich der Länge nach stark. PVC besitzt keine sichtbaren Aragonitnadeln, wohingegen PFA die längsten und am besten ausgeprägten Nadeln mit ~20 µm besitzt (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE). ....	16
Abbildung 7: Leitfähigkeiten von V2 im Vergleich RA zu RE. Die Messdaten zeigen einen ähnlichen Trend, sodass kaum ein Unterschied zwischen Becken und Ende der Rinne feststellbar ist. ....	18
Abbildung 8: Die pH-Werte von V2 liegen konstant um den pH-Wert 8 vor, nehmen jedoch über den gesamten Zeitraum leicht ab. ....	18
Abbildung 9: Mikroraman Ergebnisse von R1 und R2 Anfang. Es handelt sich jeweils um das Kalzitspektrum auf dem PE Kunststoffträger. ....	19
Abbildung 10: Verlauf der Kristallbildung vom Becken bis RE (A1 - D1 = Becken; A2 – D2 = RA, A3 – D3 = RE) im Maßstab 100 µm. Von links nach rechts bzw. von Becken bis RE (A1 - D1, A2 – D2 und A3 – D3) ist die deutliche Abnahme der Kristallbildungen zu erkennen (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE). ....	21

Abbildung 11: Darstellung des gesamten Rohrverlaufs vom Becken bis zu RE im Maßstab 20  $\mu\text{m}$ . A1 - D1 zeigen die auf der Kunststoffunterseite aufgewachsenen Kalzitkristalle im Becken. A2 - D2 den Rohranfang und A3 - D3 das RE. In allen Aufnahmen ist nur das Mineral Kalzit zu erkennen (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE). ..... 22

Abbildung 12: Die Bilder sind im Maßstab 100 $\mu\text{m}$  dargestellt. A1 - D1 zeigen die neugebildeten Präzipitate aus dem Becken und A2-D2 die Präzipitate aus dem Rohrende. Auch hier konnte ausschließlich Kalzit identifiziert werden (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE). ..... 24

Abbildung 13: A1 - D1 zeigt das Rinnenbecken und A2 - D2 RE im Maßstab 20  $\mu\text{m}$ . Bei den vorliegenden Kristallen handelt es sich um Kalzit. Die Kristalle von PFA am RE sind mit einer Größe von  $\sim 15 \mu\text{m}$  deutlich kleiner die Kristalle auf den restlichen Kunststoffen (20 - 25 $\mu\text{m}$ ; A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE). ..... 25

Abbildung 14: In Grün sind die Endwerte der Ca-Konzentrationen gekennzeichnet. Über den gesamten Verlauf ist eine Abnahme ersichtlich. Ein stationärer Zustand hat sich 5130 Minuten nach dem Start eingestellt. Dreiecke symbolisieren immer den RA und Kugeln das RE. .... 27

Abbildung 15: Es ist ein abnehmender Trend der Ca-Konzentration erkennbar. Zu Beginn liegen die Werte deutlich höher als am Ende des Versuches. Alle Proben von RA sind mit Dreieck wohingegen die RE Messwerte mit Kugel gekennzeichnet sind. .... 28

Abbildung 16: Die Ca-Konzentration im Laborreaktor von V3 sind dargestellt. Ab Minute 2250 ist der stationäre Zustand erreicht und die Messwerte schwanken im Bereich von 2 mg/L. ... 28

Abbildung 17: Diese Untersuchungen zeigen ebenso wie die mineralogische Analyse mittels XRD zuvor, dass die Kalziumkarbonatminerale Aragonit (orange) und Kalzit (grün) auf den Probenträgern vorhanden sind. Weiters konnten vermutlich zwei unbekannte Phasen (rote Markierung) gefunden werden. Bei den unbekannt Phasen handelt es sich vermutlich um Schmutzpartikel, da diese in den REM Aufnahmen nicht mehr identifiziert werden können (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE, Maßstab: 50  $\mu\text{m}$ ). ..... 30

Abbildung 18: Es ist zu erkennen, dass der PFA Kunststoff sehr viel Aragonit im Vergleich zu den anderen aufweist. Bei PVC (A1 - A2) sind kaum Kristalle zu erkennen. Die Bilder A1- D1 zeigen den RA und A2- D2 das RE von V5 Rinne 1 (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE). 32

Abbildung 19: Es ist zu erkennen, dass in allen Proben (A1 - D1 und A2 - D2) Aragonit und Kalzit vorhanden sind. Hervorzuheben ist C2, hier ist zu erkennen, dass Kalzit durch Aragonit entlang der Fließstrecke ersetzt wird. Die Bilder sind im Maßstab 20  $\mu\text{m}$ . Die Bilder A1 - D1 zeigen den RA und A2 - D2 das RE von V5 Rinne 1 (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE). 33

Abbildung 20: A1 - D1 weisen deutlich mehr Präzipitate als A2 - D2 und A3 - D3 auf. Anhand dieser Aufnahmen ist ersichtlich, dass entlang der Fließstrecke vom Becken zum RE die Präzipitatbildung abnimmt (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE). .....	35
Abbildung 21: Die 20 µm Aufnahme zeigt erneut, dass vom Becken zum RE die Menge der neugebildeten Präzipitate abnimmt. Für B2 und C2 waren keine Proben zur weiteren Untersuchung verfügbar (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE). .....	36
Abbildung 22: In dieser Abbildung sind die Ca Werte von V5 in Rinne 1 dargestellt. Ein stationärer Zustand lässt sich nur am RE erkennen. Ab Minute 4140 schwanken die Werte kaum noch und haben sich auf 180 mg/L eingestellt. Die Messwerte vom RA schwanken deutlich. Sie bewegen sich von einem Maximum (198 mg/L) zu Beginn, hin zu einem Minimum von 180 und steigen anschließend wieder auf ein Maximum von 188 mg/L an. Die Datenpunkte als Dreieck dargestellt zeigen den RA, die Datenpunkte als Kugel gekennzeichnet zeigen das RE. ....	39
Abbildung 23: Die Ca Werte von V5 Rinne 2 sind dargestellt. Die Datenpunkte als Dreieck dargestellt zeigen den RA, die Datenpunkte als Kugel gekennzeichnet zeigen das RE. Ein stationärer Zustand lässt sich nach Minute 4140 bei beiden Rinnen erkennen. ....	40
Abbildung 24: Verlauf der Ca-Konzentration des Laborreaktors aus V5. Ein stationärer Zustand stellt sich bei 8460 Minuten ein. Ab diesem Zeitpunkt schwankt die Konzentration im Bereich von 2 mg/L und liegen somit im Bereich des Messfehlers. ....	41
Abbildung 25: Magnesiumverlauf von V5 Rinne 1. Das Magnesium steigt von Beginn an kontinuierlich an. Es ist kein stationärer Zustand erkennbar. RA und RE liegen sehr nahe beieinander. Sie unterscheiden sich meist nur um 1 mg/L. ....	42
Abbildung 26: Mg-Konzentration von V5 Rinne 2. Das Magnesium steigt von Beginn an kontinuierlich an. Es lässt sich ein stationärer Zustand ab Minute 8460 erkennen. Die Werte schwanken ab diesem Zeitpunkt um 1 mg/L. Die Dreiecksymbole gehören zum RA und die Kugeln zum RE. ....	43
Abbildung 27: Magnesiumverlauf von V5 im Laborreaktor. Das Magnesium steigt von Beginn an kontinuierlich an. Es ist kein stationärer Zustand erkennbar und nach Minute 8460 und 11800 kommt es zu einer Konzentrationsabnahme. ....	43
Abbildung 28: Verschiedene Zeitpunkte der Probennahmen während des gesamten Versuches 5. Es ist sehr gut ersichtlich, dass sich von A bis F eine zunehmende Sinterbildung am RE befindet (grüne Markierung). Zwischen Bild A und Bild F liegen 10 Tage. ....	45
Abbildung 29: Leitfähigkeitsaufzeichnung der Sinterwächter von V5 und V3. Ein leichter Anstieg der Leitfähigkeit ist bei V5 erkennbar, in V3 hingegen sinkt sie leicht ab. Messungen	

der Handsonde wurden jeweils von Rinne 1 Anfang in Punktform eingezeichnet um die Messungen der Sinterwächter zu überprüfen (Lf = Leitfähigkeit; SW01= Sinterwächter 1; SW02= Sinterwächter 2).	48
Abbildung 30: Die Sinterwächterdaten zeigen den pH-Wert. Es wurde alle 15 Minuten eine Messung aufgenommen. Zu Beginn schwanken die Werte sehr, werden aber mit zunehmender Versuchsdauer konstant und liegen bei einem pH-Wert von rund 8 (SW01= Sinterwächter 1; SW02= Sinterwächter 2).	49
Abbildung 31: Die Ca-Konzentrationsverläufe von Rinne 1 und Rinne 2 aus den Versuchen 3 und 5 sind dargestellt. Der stationäre Zustand ist sehr gut erkennbar im Diagramm dargestellt.	55
Abbildung 32: Der Mengenunterschied der Präzipitatbildung im Becken von Versuch 3 ist dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich in Rinne 1 rund 15 - 20 % mehr Präzipitate gebildet haben als in Rinne 2. In Rinne 1 und Rinne 2 bildet sich bei allen Kunststoffen ausschließlich Kalzit.	59
Abbildung 33: Der Unterschied zwischen Becken und RE ist sehr gut ersichtlich. Im Becken (A1 - D1) liegen flächendeckend Präzipitate vor wohingegen am RE (A2 - D2) vereinzelt Kristalle vorliegen.	62
Abbildung 34: Das Becken und das RE von V3 R2 sind im Vergleich dargestellt. Auch in dieser Abbildung ist erkennbar, dass sich am RE (A2 - D2) viel weniger Präzipitate bilden als im Becken (A1 - D1).	63
Abbildung 35: Die Konzentrationen von Ca, Mg und Sr sind abgebildet. Bei Ca kann eine leichte Abnahme von 190 auf 180 mg/L, bei Magnesium eine leichte Zunahme von 116 auf 124 mg/L festgestellt werden. Sr zeigt zu Beginn eine Konzentrationsabnahme 2,1 auf 1,8 mg/L und bleibt im weiteren Verlauf relativ konstant.	71
Abbildung 36: Aragonitkristall wächst aus einem Kalzitkristall heraus. Es liegt ein Keim oder eine unebene Stelle am Kunststoff vor, dass sich ein Kristall bildet.	72
Abbildung 37: Der Kristallbildungsunterschied von R1 und R2 von Versuch 3 und 5 sind abgebildet. In Versuch 3 findet in Rinne 1m mehr Ablagerung statt als in Rinne 2. Die Kristalle wirken in Rinne 1 kleiner und somit sind jene in Rinne 2 größer ausgeprägt. V5 verhält sich konträr. Hier wirkt es so als ob die Kristalle in Rinne 1 stabiler ausgeprägt wären (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE).	76
Abbildung 38: In dieser Abbildung ist jeweils der RA von Rinne 1 von allen Versuchen dargestellt. Es ist ersichtlich das sich bei V2 Kalzit als auch Aragonit bildet bei V3 nur Kalzit	

und bei V5 wieder Kalzit und Aragonit. In Grün ist die vermutliche Keimbildung gekennzeichnet (A = PVC, B = PFA, C = PP, D = PE). ..... 79

Abbildung 39: Auf dem Kunststoff PVC bildet sich in V2, aufgrund der hohen Übersättigung der Lösung, Aragonit als auch Kalzit. In V3 kann ausschließlich Kalzit und in V5 Aragonit und Kalzit charakterisiert werden..... 82

## 8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften der Kunststoffe nach Norm DIN 53479, DIN 53455, ISO 1183 und ISO 527. In der Tabelle sind die verschiedenen Kunststoffe und ihren Eigenschaften ersichtlich. .....	3
Tabelle 2: In dieser Tabelle sind die Molmassen, die Hersteller sowie die Dichte der einzelnen Chemikalien zusammengefasst. ....	6
Tabelle 3: Einwaage der Chemikalien für die drei Versuchsdurchführungen. ....	6
Tabelle 4: Die Fließraten der einzelnen Rinnen in den jeweiligen Versuche sowie eine quantitative Abschätzung in Gew. % sind dargestellt. ....	9
Tabelle 5: Überblick der durchgeführten Versuche und deren Analysenmethoden. ....	13
Tabelle 6: Zusammenfassung der chemischen Daten von Versuch 2. ....	17
Tabelle 7: Alkalinität in mg/L von Versuch 3. Es ist von Rinne 1 und Rinne 2 sowohl Anfang als auch Ende ersichtlich. Im Laborreaktor wurden nur 2 Messungen durchgeführt und abgebildet. ....	26
Tabelle 8: Alkalinität von V5. In Rinne 1 und Rinne 2 sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Rinne 2 lässt sowohl im Becken als auch am Anfang sowie am Ende einen stationären Zustand ab Minute 2700 vermuten. Der Laborreaktor sinkt kontinuierlich während des gesamten Versuches, mit Ausnahme eines kleinen Anstieges, ab. Die grüne Markierung bei R1 Anfang (Minute 8460) ist als Ausreiser zu bewerten. Vor und nach dieser Messung liegen die Werte konstant um 240 mg/L vor. Die rote Markierung zeigt den stationären Zustand von Rinne 2 Becken, Anfang und Ende, da der Abfall ~20 mg/L beträgt. ....	38
Tabelle 9: Mineralogische Ergebnisse der Versuche V2, V3, und V5 mittels XRD Analyse. In der Tabelle ist ersichtlich wie sich die Konzentrationen entlang des Rinnenverlaufs verändern. .....	47
Tabelle 10: Modellierete Stammlösungen mit Hilfe von PhreeqC der Versuche 2, 4 und 5. Die Tabelle gibt an welche Minerale hinsichtlich ihrer Lösungsschemie übersättigt bzw. untersättigt vorliegen. ....	51
Tabelle 11: Es sind alle Probennahmen im zeitlichen Verlauf von Rinne 1 am RA dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl Aragonit als auch Kalzit übersättigt vorliegen. Der Fehler liegt unter 5%. ....	51
Tabelle 12: Werte der Übersättigung von Versuch 3 vom RE. Die Werte sind durchschnittlich niedriger als jene vom RA. ....	52
Tabelle 13: Modellierung des zeitlichen Verlaufes der Probennahmen von Versuch 5 am RA. Es ist ersichtlich, dass Aragonit und Kalzit übersättigt vorliegen. ....	52

Tabelle 14: SI-Werte vom RE von V5. Die Werte sind geringfügig weniger übersättigt als jene Werte vom RA (Tabelle 12).....	53
Tabelle 15: Das berechnete Delta zwischen RA und RE von Versuch 3 ist dargestellt. ....	56
Tabelle 16: Der berechnete Deltawert zwischen RA und RE von Versuch 5 ist dargestellt. ..	57
Tabelle 17: Die modellierten Ergebnisse von drei Messpunkten von Rinne 1 und Rinne 2 aus Versuch 3 sind abgebildet. Es ist erkennbar, dass die Übersättigung in Rinne 1 niedriger ist als in Rinne 2 (rot markiert).....	60
Tabelle 18: Darstellung der Ca-Konzentration von V3. Gegenüberstellung von R1 zu R2 bei den jeweiligen Probennahmen. ....	64
Tabelle 19: In Versuch 5 bildeten sich ebenfalls in Rinne 1 mehr Präzipitate als in Rinne 2. Hier bildete sich neben Kalzit auch Aragonit aus. ....	65
Tabelle 20: Aragonit, Kalzit und Strontianit liegen übersättigt vor. Der pCO <sub>2</sub> Wert ist ebenfalls sehr groß was für erhöhte Präzipitatbildung spricht.....	68
Tabelle 21: Die berechneten Mg:Ca Verhältnisse sowie die ICP Auswertungen in mg/L sind dargestellt. Da die Mg:Ca Verhältnisse immer >1 sind, wird die Aragonitbildung bevorzugt. ....	69
Tabelle 22: Der Verlauf vom Laborreaktor in Versuch 5 ist dargestellt. Es ist sehr gut ersichtlich, dass die Sättigungsindizes während der Versuche immer weiter abnehmen. Wenn die Lösung zu sehr untersättigt wäre, würden eine Wiederauflösung der Kristalle stattfinden. ....	70
Tabelle 23: Die Tabelle stellt den Vergleich geschätzter Präzipitatsgrößen zwischen RA und RE der Versuche V3 und V5 dar. Es ist sehr gut der Unterscheid zwischen RA und RE ersichtlich. In Rinne 1 nehmen die Präzipitatgrößen zu wohingegen sie in R2 abnehmen. ....	74
Tabelle 24: Die gebildeten Präzipitate von V2 – V5 sind abgebildet. Gut ersichtlich ist, dass sich bei V3 nur Kalzit bildet. Bei V2 bildet sich bei PVC kein Aragonit aus bei allen anderen Kunststoffen schon. ....	81

## 9. Zitate

**Almer M., (2018):** Charakterisierung und Wachstumsdynamik von Karbonatausfällungen in Geothermie-Anlagen (Ungarn)., Seite 92.

**Anders C. S. Jensen., Silvia Imberti., Wouter J.E.M., Habraken, and Luca Bertinetti., (2020):** Small Ionic Radius Limits Magnesium Water Interaction in Amorphous Calcium/Magnesium Carbonates. *The journal of physical chemistry.* 2020, 124, 6141-6144.

**Antony A., Low J. H., Gray S., Childress A. E., Le-Clech P., Leslie G., (2011):** Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review. In: *Journal of Membrane Science* 383., 1-16.

**Appelo C.A.J. und Postman D., (2005):** *Geochemistry, Groundwater and pollution*, 2<sup>nd</sup> Edition. A.A. Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands a member of Taylor & Francis Group plc, page 394.

**Arbeiter F., Eichinger S., Rieß G., Schachinger T., Boch R, Wenighofer R., Galler R., Hausberger A., Strobl E., Stur M., Saliger F, Steiner M., Dietzel M. und Pinter G., (2019):** Optimierte Polymer-Rohrwerkstoffe für effiziente Drainagesysteme in Tunnelbauwerken – PolyDrain. In: *Berg- und Hüttenmann Monatshefte*.

**Arbeiter F., Eichinger S., Rieß G., Schachinger T., Boch R, Wenighofer R., Galler R., Hausberger A., Strobl E., Stur M., Saliger F, Steiner M., Dietzel M. und Pinter G., (2020):** Optimierte Polymer-Rohrwerkstoffe für effiziente Drainagesysteme in Tunnelbauwerken – PolyDrain Teil II. In: *Berg- und Hüttenmann Monatshefte*, Heft 12.

**Boch R., Dietzel M., Reichl P., Leis A., Baldermann A., Mittermayr F., Pölt P., (2015):** Rapid ikaite (CaCO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) crystallization in a man-made river bed: Hydrogeochemical monitoring of a rarely documented mineral formation. *Applied Geochemistry* 63, 366- 379.

**Boch R., Leis A., Mindszenty A., Goldbrunner J. E., Szanyi J., Deák J., Haslinger E, Virág M., Mittermayr F., Dietzel M., (2017):** Scaling Forensics: Evaluating geothermal production conditions from scales as chemical-sedimentary archives. Article “German Geothermal Congress GGC 2017” Munich, 12. – 14. September 2017.

**Boch R., Wang X., Kluge T., Leis A., Lin K., Pluch H., Mittermayr F., Baldermann A., Böttcher M.E., Dietzel M., (2019):** Aragonite–calcite veins of the ‘Erzberg’ iron ore deposit (Austria): environmental implications from young fractures. *Sedimentology* 66 (2), 604–635.

**Casella L.A., Griesshaber E., Yin X., Ziegler A., Mavromatis V., Müller D., Ritter A., Hippler D., Harper E., Dietzel M., Immenhauser A., Schöne B., Angiolini L., Schmahl W., (2017):** Experimental diagenesis: insights into aragonite to calcite transformation of *Arctica islandica* shells by hydrothermal treatment. *Biogeosciences* 14 (6), 1461–1492.

**Chang L.L.Y., Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., (1998):** Rock-Forming Minerals – Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates and Halides; Geological Society of London, 2nd ed., 383 pp.

**Chow R., Blindt R., Chivers R., Povey M., (2003):** The sonocrystallisation of ice in sucrose solutions: primary and secondary nucleation. Volume 41, Issue 8, November 2003, Pages 595-604.

**Curl R.L., (1962):** The aragonite-calcite problem. National Speleological Society Bulletin 24, 57–73.

**De Choudens-Sanchez V. and Gonzalez L.A., (2009):** Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: elucidating the role of CaCO<sub>3</sub> saturation state and Mg/Ca ratio on calciumcarbonate polymorphism. J. Sediment. Res. 79, 363–376.

**Dietzel M., Gussone N., Eisenhauer A., (2004):** Co-precipitation of Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> with aragonite by membrane diffusion of CO<sub>2</sub> between 10 and 50 C. Chem. Geol. 203 (1–2), 139–151.

**Dietzel M., Purgstaller B., Leis A., Reichl P., Stadler H., Niedermayr A., Rinder T., Wagner H., (2013):** Current challenges for scaling of tunnel drainage systems – Modelling approaches, monitoring tools and prevention strategies/ Aktuelle Herausforderungen bei der Versinterung von Tunneldränagen – Modellierungsansätze, Monitoringwerkzeuge und Präventionsstrategien. Geomechanik und Tunnelbau 6, iss. 6, pp 743–753.

**Dietzel M., Rinder T., Leis A., Reichl P., Sellner P., Draschitz C., Plank G., Klammer D., Schöfer H., (2008):** Koralm Tunnel as a Case Study for Sinter Formation in Drainage Systems – Precipitation Mechanisms and Retaliatory Action. Geomechanik und Tunnelbau 1, iss. 4, pp 271–278.

**Dietzel M., Rinder T., Niedermayr A., Mittermayr F., Leis A., Klammer D., Köhler S. und Reichl P., (2008):** Ursachen und Mechanismen der Versinterung von Tunneldrainagen. BHM Heft 10.

**Di Tomasso D., & De Leeuw N.H., (2010):** Structure and dynamics of the hydrated magnesium ion and of the solvated magnesium carbonates: insights from first principles simulations. Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 894-901.

**Draschitz C., (2008):** Zur Erhöhung der Gebrauchssicherheit von Eisenbahntunneln.

**Duan Z., Sun R., (2003):** An improved model calculating CO<sub>2</sub> solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar; Chemical Geology, 193, 257-271.

**Eichinger S., Arbeiter F.J., Boch R., Schachinger T., Dietzel M., (2019):** Influencing Carbonate Scaling by Tailored Drainage Materials in Tunnels an Experimental Approach. In: Austrian Mineralogical Society, editor. MinPet 2019. Graz: Verein Österreichische Mineralogische Gesellschaft, p. 34

**Eichinger S., Boch R., Leis A., Koraimann G., Grengg C., Domberger G., Nachtnebel M. Schwab Ch. Dietzel M., (2020):** Scale deposits in tunnel drain systems – A study on fabrics and formation mechanisms. In: Science of the Total Environment, 137140.

**Eichinger, S., Leis, A., Boch, R., Seywald, C., & Dietzel, M., (2020):** Assessment and formation mechanisms of scale deposits in tunnels of the ÖBB Infrastruktur AG–A subproject of the Task Force Drainage. Geomechanics and Tunnelling, 13(3), 273-285.

**Fairchild, I.J., Borsato, A., Tooth, A.F., Frisia, S., Hawkesworth, C.J., Huang, Y., McDermott, F., Spiro, B., (2000):** Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. Chem. Geol. 166, 255–269.

**Faivre M.R., (1946):** Reserche des conditions physiochimiques de précipitation des trois formes cristallines du carbonate de calcium préparé par double décomposition du chlorure de calcium et du carbonate de sodium. Comptes Rendus 222, 140–141.

**Frisia S., Borsato A., Fairchild I.J., McDermott F., Selmo E.M., (2002):** Aragonite-calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): environment, fabrics, and carbonate geochemistry. J. Sediment. Res. 72 (5), 687–699.

**Gabrielli C., Keddam M., Khalil A., Rosset R., Zidoune M., (1997):** Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy. Electrochimica Acta 42, 1207–1218.

**Gamisch, T., und Girmscheid, G., (2007):** In: Versinterungsprobleme in Bauwerksentwässerungen. 1. Auflage, Bauwerk Verlag GmbH, Berlin.

**Gamisch T., und Girmscheid G., (2007):** In: Versinterungsprobleme in Bauwerksentwässerung Ziel, Aufwand, Erfordernisse, Drainagesysteme im Tunnelbau – Design, Versinterung und Instandhaltung. Gruppe Geotechnik Graz.

**Girmscheid G., Gamisch T., Klein Th., Meinschmidt A., (2003):** Versinterung von Tunnelrainagen- Mechanismen der Versinterungsentstehung. Bauingenieur 292-300.

**Goldbrunner J. E., & Goetzl G., (2016):** Geothermal energy use, Country update for Austria. Proceedings of the European Geothermal Congress, 1-11.

**Harer G., (2017):** Measures for the reduction of sinter formations in tunnels. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 236.

**Helalizadeh A., Muller-Steinhagen H., Jamialahmadi M., (2000):** Mixed salt crystallization fouling. In: Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 39., 29-43.

**Hill C.A., Forti P., (1997):** Cave Minerals of the World. National Speleological Society Inc., Huntsville, Alabama (463 pp.).

**Hofman G., (2004):** Kristallisation in der industriellen Praxis, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH und Co, KgaA, 2004.

**Johnston J., Merwin H.E., Williamson E.D., (1916):** The several forms of calcium carbonate. American Journal of Science 41, 473–512.

**Kallies B., (1995):** Zur gezielten Suspensionserzeugung für die Konfektionierung von Schmelzen, Dissertation, Universität 1 50 Bremen.

**Knuth C., Wohnlich S., (2020):** Temperatur- und Druckabhängigkeit von Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik. Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 25, 205–213.

**Kohlschutter V., Egg C., (1925):** Über Änderung des Habitus und der Modifikation von Calciumcarbonat durch Lösungsgenossen. Helvetica Chimica Acta 8, 470–490.

**Köhler M., (1999):** Blasendynamik und Erosion bei akustischer Kavitation. Dissertation, Universität Stuttgart.

**Krishnamurti D., (1957):** The raman spectrum of calcite and its interpretation. Proc. Indian Acad. Sci. 46, 183–202.

**Krüger J., (2001):** Untersuchungen zum Einfluss von Leistungultraschall auf Mischungsvorgänge und Fällungsreaktionen, Dissertation, Technische Universität Clausthal.

**Kumar S., Naiya T. K., Kumar T., (2018):** Developments in oilfield scale handling towards green technology-A review. Journal of Petroleum Science and Engineering 169, 428–444

**Latscha H., Klein H. & Mutz M., (2011):** Allgemeine Chemie: Chemie-Basiswissen I. 10., vollst. überarb. Auflage., S 282., Berlin, Heidelberg (Springer-Verlag).

**Lee S., Kim J., Lee C.-H., (1999):** Analysis of CaSO<sub>4</sub> scale formation mechanism in various nanofiltrationmodules. In: Journal of Membrane Science 163., 63-74.

**Lin, Y., und Singer C. P., (2009):** Effect of Mg<sup>2+</sup> on the kinetics of calcite crystal growth. Journal of Crystal Growth 312, 136-140.

**Linck G., (1903):** Die Bildung der Oolithe und Rogensteine. Nues Jahrbuch Beil 16,495–513.

**Lippmann F., (2012):** Sedimentary Carbonate Minerals. Springer Science & Business Media. 2012, Vol. 6.

**Meigen W., (1901):** Eine einfache Reaktion zur Unterscheidung von Aragonit und Kalkspath. Zentralblatt für Mineralogie, Geologie, und Paläontologie 1901, 577–578.

**Millero F.J., Graham T.B., Huang F., Bustos-Serrano H., Pierrot D., (2006):** Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature; Marine Chemistry, 100, 80-94.

**Moghadas J., Muller-Steinhagen H., Jamialahmadi M., Sharif A., (2004):** Model study on kinetics of oil field formation damage due to salt precipitation from injection. In: Journal of Petroleum Science and Engineering 44., 201-217.

**Montes- Hernandez G., Findling N., Renard F., Auzende A. -L., (2014):** Precipitation of ordered Dolomite via Simultaneous Dissolution of Calcite and Magnesite: New Experimental Insights into an Old Precipitation Enigma. Crystal Growth Des., 14, 671-677.

**Montes- Hernandez G., Findling N., Renard F., (2016):** Dissolution- precipitation reactions controlling fast formation of dolomite under hydrothermal conditions. Applied Geochemistry 73, 169-177.

**Moomaw A.S., & Maguire M.E., (2008):** The unique nature of  $Mg^{2+}$  channels. Physiology (Bethesda) 23, 275-285.

**Morizot A., Neville A., Hodgkiess T. J., (1999):** Studies of the deposition of  $CaCO_3$  on a stainless steel surface by a novel electrochemical technique. Crystal Growth 198, 738–743.

**Morse J.W., Mackenzie F. T., (1990):** Geochemistry of Sedimentary Carbonates; In: Developments in Sedimentology, 48, Elsevier Science, Amsterdam, 707 pp.

**Mucci A., und Morse W. J., (1983):** The solubility of calcite in seawater solutions of various magnesium concentration,  $Z_i = 0.697$  m at  $25^\circ C$  and one atmosphere total pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta Vol. 48, pp. 815-822.

**Mundhenk N., Huttenloch P., Sanjuan B., Kohl T., Steger H. & Zorn R., (2013):** Corrosion and scaling as interrelated phenomena in an operating geothermal power plant. Corrosion Science, 70, 17-28.

**Nador A., Kujbus A., & Toth A., (2016):** Geothermal energy use, Country update for Hungary. Proceedings of the European Geothermal Congress, 1-10.

**Neville A., Hodgkiess T., Morizot A. P. J., (1999):** Electrochemical assessment of calcium carbonate deposition using a rotating disc electrode Appl. Electrochemistry. 29, 455– 462.

**Neville A., Morizot A., (2000):** A combined bulk chemistry/electrochemical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of CaCO<sub>3</sub> Chemical Engineering Science. 55, 4737–4743.

**Pervov A. G., (1991):** Scale formation prognosis and cleaning procedure schedules in reverse osmosis systems operation. In: Desalination 83, 77-118.

**Purgstaller B., Dietzel M., Baldermann A., Mavromatis V., (2017):** Control of temperature and aqueous Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> ratio on the (trans-) formation of ikaite. Geochim. Cosmochim. Acta 217, 128–143.

**Purgstaller B., Goetschl K.E., Mavromatis V. and Dietzel M., (2019):** Solubility investigations in the amorphous calcium magnesium carbonate system. CrystEngComm, 21, 155-164.

**Purgstaller B., Mavromatis V., Immenhauser A. and Dietzel M., (2016):** Transformation of Mg-bearing amorphous calcium carbonate to Mg-calcite – In situ monitoring. Geochimica et Cosmochimica Acta 174, 180–195.

**Pohl B., (2012):** Charakterisierung der Mischung und Fällung bei kontinuierlichen sonochemischen Reaktoren unter besonderer Berücksichtigung der Reaktorform. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg.

**Politi Y., Batchelor D. R., Zaslansky P., Chmelka B. F., Weaver J. C., Sagi I., Weiner S., Addadi L., (2010):** Role of Magnesium Ion in the Stabilization of Biogenic Amorphous Calcium Carbonate: A Structure–Function Investigation. Chemistry of materials. 2010, 22, 161–166.

**ÖBV., (2003):** Richtlinie Ausbildung von Tunnelentwässerung. Österreichische Vereinigung für Beton- und Bautechnik, Wien.

**ÖBV., (2010):** Richtlinie Tunnelentwässerung. Österreichische Vereinigung für Beton- und Bautechnik, Wien.

**Reddy M. M und Wang K. Karin., (1980):** Crystallization of calcium carbonate in the presence of metal ions. Journal of Crystal Growth 50, 470- 480.

**Regenspurg S., Feldbusch E., Byrne J., Deon F., Driba D. L., Hennings J., Kappler A., Naumann R., Reinsch Th., & Schubert Ch., (2015):** Mineral precipitation during production of geothermal fluid from a Permian Rotliegend reservoir. Geothermics, 54, 122-135.

**Riechelmann S., Schröder-Ritzrau A., Wassenburg J.A., Schreuer J., Richter D.K., Riechelmann D.F.C., Terente M., Constantin S., Mangini A., Immenhauser A., (2014):**

Physicochemical characteristics of drip waters: influence on mineralogy and crystal morphology of recent cave carbonate precipitates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 145, 13–29.

**Rinder T., Dietzel M., Leis A., (2013):** Calcium carbonate scaling under alkaline conditions—Case studies and hydrochemical modelling. *Applied Geochemistry* 35, pp132–41.

**Rodriguez-Navarro C., Benning L.G., (2013):** Control of crystal nucleation and growth by additives. *Elements* 9 (3), 203–209.

**Rossi C., Lozano R.P., (2016):** Hydrochemical controls on aragonite versus calcite precipitation in cave dripwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 192, 70–96.

**Rowling J., (2004):** Studies on aragonite and its occurrence in caves, including New South Wales caves. *Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales* 137, 123–149.

**Saylor C.H., (1927):** Calcite and aragonite. *Journal of Physical Chemistry* 32, 1441–1460.

**Schachinger T., Arbeiter F., Eichinger S., Salinger F., (2019):** Research on pipe materials for tunnel drainage by the ÖBB Task Force Drainage - Forschung der ÖBB-Task Force Drainage zu Rohrmaterialien der Tunnelentwässerung.

**Siegel F.R., Reams M.W., (1966):** Temperature effect on precipitation of calcium carbonate from calcium bicarbonate solutions. *Sedimentology* 7, 241–248.

**Stober I., (2014):** Hydrochemical properties of deep carbonate aquifers in the SW German Molasse basin. *Geothermal Energy*, 2:1, 1-13.

**Stoll H. M. and Schrag D. P., (2000):** Coccolith Sr/Ca as a new indicator of coccolithophorid calcification and growth rate. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. Volume 1, 1–24.

**Tang J., Köhler S. J. & Dietzel M., (2008):** Sr<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> and <sup>44</sup>Ca/<sup>40</sup>Ca fractionation during inorganic calcite formation: I. Sr incorporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, (2008), 3718-3732.

**Togari K., Togari S., (1955):** Conditions controlling the crystal form of calcium carbonate minerals (I) (on influence of the temperature and the presence of magnesium ion). *Journal of the Faculty of Science, Hokkaido University*. Series 4. Geology and Mineralogy

**Tomic Z., Makreski P. and Gajic B., (2010):** Identification and spectra–structure determination of soilminerals: Raman study supported by IR spectroscopy and X-ray powder diffraction. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010, 41, 582–586.

**Van Der Weijden R. D., Van der Heijden A. E., Witkamp G. J. & Van Rosmalen G. M., (1997):** The influence of total calcium and total carbonate on the growth rate of calcite, *Journal of Crystal Growth*, 171, 190-196.

**Wang H., Alfredsson V., Tropsch J., Ettl R., Nylander T., (2013):** Formation of CaCO<sub>3</sub> Deposits on Hard Surfaces - Effect of Bulk Solution Conditions and Surface Properties. ACS Applied Materials Interfaces, 5, 4035–4045.

**Warren J.K., (2000):** Dolomite: occurrence evolution and economically important associations. Earth-Science Reviews 52,1-81.

**Wassenburg J.A., Immenhauser A., Richter D.K., Niedermayr A., Riechelmann S., Fietzke J., Scholz D., Jochum K. P., Fohlmeister J., Schröder- Ritzrau A., Sabaoui A., Riechelmann D.F.C., Schneider L. and Esper J., (2013):** Moroccan speleothem and tree ring records suggest a variable positive state of the North Atlantic Oscillation during the Medieval Warm Period. Earth Planet. Sci. Lett. 375, 291–302.

**Wisotzky F., (2011):** Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung. Springer Verlag Berlin Heidelberg, Kapitel 6, 14-15.

**Zeller E., Wray J., (1956):** Factors influencing precipitation of calciumcarbonate. Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists 40, 140–152. 9, 55–65.