

---

Ursula Calov

## Chemische Asbestentsorgung\*

Prof. Dr. Dr. h.c. Lothar Kolditz zum 70. Geburtstag gewidmet

### 1. Vom Wertstoff zum Gift

Asbest hat in den vergangenen Jahren viel Staub aufgewirbelt. Vor 20 Jahren wurde erkannt, dass eingeatmete Asbestfasern Lungenkrebs auslösen können. Nach Einschränkung der Verwendung wurde Asbest 1990 in die Gefahrenstufe I der Schadstoffverordnung eingestuft und damit die weitere Verwendung praktisch verboten. Für den Umgang mit Asbest wurden entsprechende Bestimmungen erlassen. Aus einem Wertstoff war ein Gift geworden.

### 2. Substanzcharakteristik

Der Name Asbest steht als Sammelbegriff für natürlich vorkommende faserige Silicatminerale, abgeleitet vom altgriechischen *asbestos* = unzerstörbar. Die günstigen Materialeigenschaften, wie Wärmebeständigkeit, Unbrennbarkeit, Isoliervermögen, Elastizität, Verspinnbarkeit und gute Mischbarkeit mit anorganischen und organischen Bindemitteln und chemische Beständigkeit z. B. gegenüber Alkalien, ermöglichten ein breites Anwendungsspektrum.

Hauptsächlich wurde *Chrysotil*, ein Magnesiumsilicat aus der Gruppe der Serpentine, verarbeitet zur Isolation, zum Feuerschutz, als Dichtmaterial, zur Filtration, als Katalysatorträger, als Reibungsbelag (Bremstrommeln), zur Herstellung von Asbestzement und als Füll- und Dämmmaterial.

Die Eigenschaften von Chrysotil lassen sich aus der Struktur ableiten.  $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$  besteht aus einer über die Ecken verknüpften Schicht von

---

\* Vortrag, gehalten vor der Klasse für Naturwissenschaften der Leibniz-Sozietät am 21. Oktober 1999.

$\text{SiO}_4$ -Tetraedern, die auf ihrer dreieckigen Basis liegen und mit der Spitze in eine Richtung zeigen. Die Spitzenlücken sind mit OH-Ionen aufgefüllt, darüber liegt eine Schicht von Mg-Ionen, die oktaedrisch von 6 O-Atomen umgeben sind. Die Schichten sind gerollt zu gebündelten Fibrillen, d. h. sie bilden Hohlfasern. Das liegt daran, dass die beiden Schichten der Doppelschicht aus  $\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mit ihren Atomabständen nicht genau aufeinander passen, dadurch kommt eine Spannung zustande, der sich die Doppelschicht durch Krümmung entzieht. Die Fibrillen des Chrysotils gehören zu den feinsten natürlichen Fasern, die bekannt sind. Da die Doppelschichten in sich valenzmäßig abgesättigt sind, werden nach außen nur geringe Wechselwirkungen betätigt. Die einzelne Fibrille hat nur geringen Zusammenhalt zur Nachbarin. Das führt zu leichter Zerfaserbarkeit und guter Elastizität.

Durch Verwitterung und Korrosion werden aus den verwendeten Asbestprodukten diese Fibrillen als feine Fasern freigesetzt und gelangen in die umgebende Luft. Besonders gefährlich sind die Fasern mit einer Länge um 0,005 mm und <0,003 mm Durchmesser. Es besteht nun die Aufgabe der Beseitigung der Gefahren, die von den in großen Mengen verwendeten Asbestprodukten ausgehen.

### **3. Asbestprodukte**

Die Hauptmenge (ca. 75%) von Chrysotil wurde in Asbestzement verbaut. Asbestzement enthält 12 bis 15% Chrysotil. Die Größe des Gefahrenpotenzials zeigt sich z. B. in ungefähr 300 Millionen  $\text{m}^2$  Asbestzementplatten, die allein in der alten Bundesrepublik verbaut wurden.

Der in Gebäuden eingebaute Spritzasbest enthält 60% Chrysotil.

### **4. Sanierungsmaßnahmen und Deponieprobleme**

Aufgabe aller Sanierungsmaßnahmen ist die Beseitigung der vom Asbest ausgehenden Gesundheitsgefährdung durch dauerhafte Vermeidung der Faserfreisetzung. Das wird durch die komplette Entfernung des Asbests oder der asbesthaltigen Materialien erreicht. Angewendet werden auch

Oberflächenfixierungen oder Einschließen von asbesthaltigen Bereichen.

Asbest ist nun auch ein erhebliches Abfallproblem, da die Asbestabfälle aus den Entsorgungsmaßnahmen auf Haus- oder Sondermülldeponien gelangen und dort ein Gefahrenpotenzial für die Zukunft sind. Zur Bindung von Asbestfasern werden säurehärtende Kunststoffdispersionen oder Zementmilch eingesetzt. Durch derartige Verkapselungen der Asbestfasern bzw. der Asbestprodukte durch das Überziehen mit Kunststofffilmen oder in hydraulisch erhärtenden Bindemitteln ist dies vom Asbestfaserstoff ausgehende Gefahrenpotenzial für die Zukunft auch nicht beseitigt.

### 5. Asbestumwandlung, Entsorgung und Deponie

Eine endgültige Entsorgung wird erst durch chemisch-morphologische Umwandlungsprozesse verwirklicht unter Zerstörung der Asbestfasern. Dazu zählen die mit Asbestmineralien durchgeführten Hochtemperaturreaktionen auf der Grundlage von Schmelz- und Sinterprozessen. Aus Chrysotil wird bei Erhitzen auf 1400 °C ein harmloses Magnesiumsilicat, nämlich Forsterit  $MgSiO_4$ . Durch Einschmelzen in Glas wird Asbest umgewandelt, die Reaktionsprodukte können Baustoffen zugeschlagen werden. Asbestabfälle reagieren bei 400 °C mit Ammoniumsulfat zu Magnesiumsulfat.

Über die Reaktion von Asbest mit Säuren gibt es Untersuchungen von Gupta und Smith 1974 [1] und Hinz 1985 [2]. Bei der Umsetzung von Asbest mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Salzsäure wird amorphe Kieselsäure gebildet. Asbest reagiert heftig mit Fluorwasserstoff unter Erwärmung, wobei Siliciumtetrafluorid, Magnesiumfluorid und Magnesiumhexafluorosilicat entstehen. Bekannt ist ein Verfahren der Kali-chemie 1990 [3] zur Zerstörung von Asbest mit Tetrafluoroborsäure und Hexafluorkieselsäure.

Bei den Säurezersetzungsverfahren werden für die Asbestreaktionsprodukte als Sondermüll deponiefähige Behältnisse wie säurefeste, verwitterungsbeständige Plastikfässer benötigt.

## 6. Asbestumwandlung und Wertstoffherzeugung

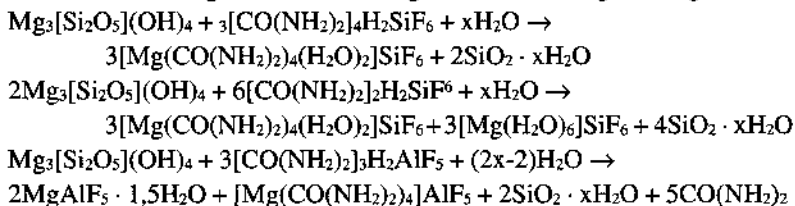
Wir wollten ein Verfahren ausarbeiten, welches Asbest in wiederverwertbare Produkte umwandelt. Bei unserem Projekt im Rahmen des Wissenschaftler-Integrationsprogramms, das nach der Auflösung der Institute der Akademie der Wissenschaften der DDR lief, untersuchten wir Fluorometallate mit Stickstoff enthaltenden Kationen. Diese Verbindungen sind durch das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Schon 1858 hat Knop eine kristalline Verbindung zwischen Harnstoff und Hexafluorokieselsäure beschrieben [4]. Die Struktur wurde 1982 von Zhang und Mitarbeitern bestimmt [5]. Mehr war von Verbindungen von Harnstoff mit Fluorometallaten nicht bekannt. Da nach der Struktur Harnstoffsalze gebildet werden, nennen wir sie Uroniumfluorometallate.

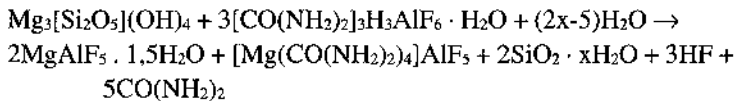
Wir stellten Uroniumfluorometallate von Germanium, Zinn, Titan, Zirkon, Niob, Tantal, Wolfram, Aluminium, Gallium, Chrom und Vanadium her. Die Uroniumfluorometallate sind an Luft beständige, kristalline Verbindungen, die sich sehr gut in Wasser lösen. Es lassen sich bis über 50%ige Lösungen erhalten. Diese Lösungen reagieren stark sauer. Bis 160 °C sind die Verbindungen thermisch stabil und zersetzen sich bei weiterem Erwärmen in die Ammoniumsalze und Cyanursäure.

Aus wirtschaftlichen Gründen kommen für die Umsetzung mit Asbest die folgenden Verbindungen in Frage:

|  |   |
|--|---|
| Tetra-uroniumhexafluorosilicat           | $\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\}_4\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,                        |
| Di-uroniumhexafluorosilicat              | $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_2\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,                          |
| Tri-uroniumpentafluoroaluminat           | $\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\}_3\text{H}_2\text{AlF}_5$ ,                        |
| Tri-uroniumhexafluoroaluminat-monohydrat | $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_3\text{H}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . |

Mit den wässrigen Lösungen dieser Verbindungen tritt bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden vollständige Umsetzung des Chrysotils ein. Die Umsetzungen laufen nach folgenden Reaktionsgleichungen ab:





Es entsteht das entsprechende Magnesiumfluorometallat, zum Teil mit Harnstoff als Liganden und amorphe Kieselsäure. Die vollständige Zersetzung des Chrysotils ist daran zu erkennen, dass dessen Reflexe in den Guinier-Aufnahmen der Umsetzungsprodukte verschwunden sind.

Die Gegenwart von Harnstoff aus den Uroniumfluorometallaten in der Lösung verhindert die Bildung von schwer löslichem Magnesiumfluorid auf der Faseroberfläche, deshalb laufen die Reaktionen vollständig bei Raumtemperatur ab.

Zur Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde die Elektronenstrahl-Mikrosonde eingesetzt. Die Abbildungen der Reaktionsprodukte lassen deutliche Veränderungen in Durchmesser und Morphologie erkennen. Der mittels EDX erfassbare Anteil ihrer Zusammensetzung entspricht den prognostizierten Reaktionsabläufen und beweist den vollständigen Abbau des Asbests [6]. Das bei der Umsetzung von Chrysotil gebildete Magnesiumhexafluorosilicat ist ein handelsübliches Bautenschutzmittel (Fluate) [7]. Die entstandene amorphe Kieselsäure ist als Füllstoff, Filtermaterial oder als Katalysatorträger einsetzbar, z. B. dort, wo früher Asbest verwendet wurde.

Vorteilhaft für die Sanierung von Spritzasbest ist diese Asbestzersetzung dadurch, dass die in Wasser sehr gut löslichen Magnesiumsalze nach der Stoffwandlung durch Wasserbehandlung von den unlöslichen Zementmaterialien problemlos abgetrennt werden können. Für Faserzementzeugnisse an oder in Bauwerken liegt der Vorteil darin, dass eine Stoffwandlung der Asbestfasern zu Bautenschutzmitteln eintritt. Entsprechend der bekannten Verfahren der Fluatierung erfolgt Reaktion mit den Zementasbestmaterialien zu in Wasser schwer löslichem Calciumfluorid und Kieselsäure, wodurch die Zementporen verstopft und somit versiegelt werden.

Bei der Behandlung von asbestbelasteten Oberflächen mit wässrigen Lösungen der Uroniumfluorometallate werden nicht nur die Asbestfasern zersetzt, sondern ausserdem die behandelte Oberfläche vor Verwitterung geschützt und damit auch die Freisetzung von noch im Baustoff vorliegenden Asbestfasern verhindert [8], [9], [10].