



Müllverwertung Borsigstraße GmbH



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Hamburg University of Applied Sciences

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Fakultät Life Sciences

Thermochemische Untersuchungen an kondensierten
Quecksilberverbindungen aus der Müllverbrennung

Bachelorarbeit
im Studiengang Umwelttechnik

Vorgelegt von
Annalena Wiener

1880722

Hamburg
am 16. Oktober 2013

Gutachter: Prof. Dr. Olaf Elsholz (HAW Hamburg)

Gutachter: Dr. Werner Paulick (MVB Hamburg)

Die Abschlussarbeit wurde erstellt im Labor der Technischen Universität Hamburg-Harburg und betreut von der Müllverwertung Borsigstraße GmbH.

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Elsholz für die gute Betreuung und sein Interesse an der Arbeit.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Paulick für seine intensive Betreuung vor Ort, die vielen Gespräche und dass er immer geduldig all meine Fragen beantwortet hat.

Ich bedanke mich auch bei Herrn Söth, Herrn Seger, Frau Liebenhagen, Herrn Hänschen und Herrn Seiffert für die hilfreichen Korrekturvorschläge und ihre Unterstützung.

Ferner gilt mein Dank allen anderen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der MVB für ihre Hilfsbereitschaft.

Mein Dank gilt auch Frau Poelders und allen anderen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen an der TUHH, die mich bei der Bedienung des Gerätes unterstützt und mir viele Fragen beantwortet haben.

Meiner Familie danke ich herzlich für die emotionale und materielle Unterstützung. Außerdem ein großes Danke an meine fleißigen Korrekturleser und Leserinnen: Ute Grottker-Wiener, Jörn Tzschaschel und Karen Böhme.

Besonderer Dank gilt meinem Freund Alexis Brachet, der mir in all der Zeit ein Rückhalt war.

Zuletzt bedanke ich mich bei allen Ungenannten und Freunden, die mich unterstützt und motiviert haben und somit zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Zur Umweltbelastung durch Quecksilber	3
2.1 Quellen der Emissionen.....	3
2.2 Toxizität von Quecksilber.....	4
3. Technische Anlagenbeschreibung der Müllverwertung Borsigstraße GmbH (MVB).....	5
3.1 Rauchgasreinigung.....	6
3.2 Reststoffe.....	9
3.3 Stoffströme 2012	10
3.4 Emissionen von Quecksilber	11
3.5 Messgerät für Quecksilber.....	13
4. Quecksilberchemie in Rauchgasreinigungsanlagen	15
4.1 Quecksilberverbindungen im Abfall	15
4.2 Chemische und physikalische Eigenschaften von Quecksilber.....	17
4.3 Quecksilber und seine Verbindungen im Rauchgas.....	18
5. Versuchsbeschreibung.....	24
5.1 Thermogravimetrie.....	24
5.1.1 Thermogramme.....	27
5.1.2 Einflussgrößen der Methode	28
5.2 Probenvorbereitung und Durchführung	29
5.3 Methodenfestlegung	31
5.4 Auswertung und Diskussion der Thermogravimetrie-Ergebnisse.....	34
5.4.1 Vergleich der Reinsubstanzen	34
5.4.2 Vergleich Filteraschen mit zugegebenen Reinsubstanzen	35
5.4.3 Vergleich Filteraschen mit Hg/HgCl ₂ -Mischungen	36
5.4.4 Auswertung HgSO ₄	38
5.4.5 Einfluss von Herdofenkoks.....	39
5.4.6 Einfluss der Einwaage.....	40
5.4.7 Einfluss der Probenbehandlung	41

6. Zusammenfassung.....	42
7. Literaturverzeichnis	43
8. Anhang.....	47
Anhang 1: Tabelle Physikalische Eigenschaften von Quecksilber und ausgewählten Verbindungen	48
Anhang 2: Entwicklung der Schwermetall-Emissionen	49
Anhang 3: Hg gesamt und Hg ⁰ für Rohgas im Kessel	49
Anhang 4: MVB Versuch Nr. 3: Hg/Hg ²⁺ Gehalte nach GWF und nach HCl-Wäscher ..	50
Anhang 5: Quecksilbergehalt im Rauchgaswaschwasser in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur	51
Anhang 6: Quecksilbergehalt in Rauchgaswaschwasser in Abhängigkeit vom pH-Wert	51
Anhang 7: Verwendete Geräte.....	52
Anhang 8: Datenblatt des Hochtemperaturofens [25].....	53
Anhang 9: Methodenbeschreibung und Probenübersicht	54
Anhang 10: Thermogramme	56

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3-2: Prinzipieller Aufbau und Funktion des Gewebefilters [14].....	7
Abb. 3-3: Stoffströme der MVB [13].....	10
Abb. 3-4: Kontinuierlich gemessene Emissionen 2012 Linie 1 und 2 [13].....	11
Abb. 3-5: Diskontinuierlich gemessene Emissionen 2012 Linie 1 und 2 [13].....	12
Abb. 3-6: Rohgasmessung der Fa. OPSIS: Empfänger [15].....	13
Abb. 3-7: Messstrecke mit Licht [15].....	14
Abb. 4-1: Quecksilber im Rauchgasweg [19].....	19
Abb. 5-1: Verwendete Thermowaage von Mettler Toledo [20].....	25
Abb. 5-2: Verwendeter Tiegel im Probenhalter [26].....	25
Abb. 5-3: Verwendete Apparatur der Fa. Mettler Toledo mit Waschflaschenaufbau [26]	26
Abb. 5-4: Stufenform eines Thermogramms von HgCl_2	29
Abb. 5-5: Bedampfung im Reagenzglas [29].....	30
Abb. 5-6: Thermogramm der Probe Filterasche mit HgCl_2 :Hg 50:50 verrieben.....	37
Abb. 8-1: Entwicklung der Schwermetall-Emissionen [3].....	49
Abb. 8-2: Hg gesamt und $\text{Hg}(0)$ für Rohgas im Kessel.....	49
Abb. 8-3: MVB Versuch Nr. 3: Hg/Hg(II) Gehalte nach GWF.....	50
Abb. 8-4: MVB Versuch Nr. 3: Hg/Hg(II) Gehalte nach HCl-Wäscher.....	50
Abb. 8-5: Quecksilbergehalte im Rauchgaswaschwasser in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur [16].....	51
Abb. 8-6: Quecksilbergehalte im Rauchgaswaschwasser in Abhängigkeit vom pH-Wert [16].....	51
Abb. 8-7: Thermogramm HgCl_2	56
Abb. 8-8: Thermogramm Hg_2Cl_2 unverrieben.....	56
Abb. 8-9: Thermogramm Hg_2Cl_2 verrieben.....	57
Abb. 8-10: Thermogramm Hg_2Cl_2	57
Abb. 8-11: Thermogramm HgSO_4 große Einwaage.....	58
Abb. 8-12: Thermogramm HgSO_4 kleine Einwaage.....	58
Abb. 8-13: Thermogramm Filterasche bedampft mit Hg im Reagenzglas.....	59
Abb. 8-14: Thermogramm Filterasche mit Hg verrieben.....	59
Abb. 8-15: Thermogramm Filterasche bedampft mit HgCl_2 im Reagenzglas.....	60
Abb. 8-16: Thermogramm Filterasche bedampft mit Hg_2Cl_2 im Reagenzglas.....	60
Abb. 8-17: Thermogramm Filterasche mit Hg_2Cl_2 unverrieben.....	61
Abb. 8-18: Thermogramm Filterasche mit Hg_2Cl_2 verrieben.....	61

Abb. 8-19: Thermogramm Filterasche mit HgSO_4 verrieben.....	62
Abb. 8-20: Thermogramm Filterasche bedampft mit HgCl_2 :Hg 70:30 im Reagenzglas	62
Abb. 8-21: Thermogramm Filterasche bedampft mit HgCl_2 :Hg 50:50 im Reagenzglas	63
Abb. 8-22: Thermogramm Filterasche bedampft mit HgCl_2 im Reagenzglas.....	63
Abb. 8-23: Thermogramm Filterasche bedampft mit HgCl_2	64
Abb. 8-24: Thermogramm Filterasche bedampft mit HgCl_2 im Reagenzglas, verrieben	64
Abb. 8-25: Thermogramm Filterasche bedampft mit HgCl_2 :Hg 90:10 im Reagenzglas	65
Abb. 8-26: Thermogramm Kesselstaub bedampft mit HgCl_2 :Hg 70:30 im Reagenzglas	65
Abb. 8-27: Thermogramm Kesselstaub verrieben mit HgCl_2 :Hg 70:30 im Reagenzglas	66
Abb. 8-28: Thermogramm Herdofenkoks verrieben mit Hg	66

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Vergleich der in die Atmosphäre emittierten Quecksilbermengen (weltweit für 1989, in Mg/a) [6].....	3
Tabelle 3-1: Abreinigung [14].....	8
Tabelle 3-2: Abreinigungsfolgen [14].....	8
Tabelle 4-1: Übersicht der Hg-Versuche MVB	18
Tabelle 5-1: Versuch 1 mit Wasser	31
Tabelle 5-2: Versuch 2 mit Wasser	32
Tabelle 5-3: Versuch 2 mit Wasser mit großen Massen	32
Tabelle 5-4: Versuch 2 mit Wasser mit kleinen Massen	32
Tabelle 5-5: Versuch 3 mit Wasser	33
Tabelle 5-6: Mittelwerte der Onset-Temperaturen der Reinsubstanzen	34
Tabelle 5-7: Onset-Temperaturen von HgCl_2 und Hg_2Cl_2	34
Tabelle 5-8: Filterasche mit Reinsubstanzen	35
Tabelle 5-9: Filterasche mit Hg/ HgCl_2 -Mischungen	36
Tabelle 5-10: Übersicht Mittelwerte Onset-Temperaturen	37
Tabelle 5-11: Onset-Temperaturen von HgSO_4	38
Tabelle 5-12: Hg auf Filterasche und Herdofenkoks	39
Tabelle 5-13: Vergleich Kesselstaub/Filterasche	39
Tabelle 5-14: Einfluss der Einwaage auf die Onset-Temperatur	40
Tabelle 5-15: Vergleich der Probenbehandlung bei Bedampfung	41
Tabelle 5-16: Vergleich der Probenbehandlung Filterasche mit Hg_2Cl_2	41
Tabelle 5-17: Vergleich der Probenbehandlung bei einer Reinsubstanz	41
Tabelle 8-1: Physikalische Eigenschaften von Quecksilber und ausgewählten Verbindungen	48
Tabelle 8-2: Methodenbeschreibung	54

Abkürzungsverzeichnis

DOAS	Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EMAS	Eco-Management and Audit Scheme
FA	Filterasche
GWF	Gewebefilter
HOK	Herdofenkoks
L1+2	Linie 1 und 2
L3	Linie 3
MVB	Müllverwertung Borsigstraße GmbH
PTFE	Polytetrafluorethylen
RRA	Rauchgasreinigungsanlage
RG	Reagenzglas
SNCR-Verfahren	Selective Non Catalytic Reduction
TG/TGA	Thermogravimetrie/thermogravimetrische Analyse

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Geschichtlich gesehen war in Europa Jahrtausende lang die Beseitigung des Abfalls durch Lagern auf „Müllkippen“ die meistgenutzte Entsorgungsmethode. Mit dem Beginn der Industrialisierung gab es ein steigendes Abfallaufkommen und auch höhere Schadstoffeinträge im Abfall. Um das Abfallvolumen zu verkleinern und den Müll hygienischer zu entsorgen, wurde Ende des 18. Jahrhunderts in Deutschland die erste Müllverbrennungsanlage in Betrieb genommen. Die Entwicklung ging dahin, dass aufgrund der vielen organischen und anorganischen Schadstoffe in Deutschland seit dem 1. Juni 2005 unbehandelte Restabfälle nicht mehr auf Deponien entsorgt werden dürfen. Die Verbrennung von Abfall in Kraftwerken ist heute damit ein wichtiger Verwertungsweg, der auch zur Energiegewinnung genutzt wird. Derzeit sind in Deutschland 68 Müllverbrennungsanlagen im Betrieb, die überwiegend Siedlungsabfall verbrennen [1]. In Hamburg gibt es drei solcher Anlagen.

Alle Müllverbrennungsanlagen verfügen über eine Abgasreinigung, die der 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen - 17. BImSchV) entsprechen. Für die Quecksilberemission bedeutet das einen Grenzwert von $0,03 \text{ mg/m}^3$ für den Tagesmittelwert im Abgas¹. Dieser Emissionsgrenzwert bezieht sich auf einen Bezugssauerstoffgehalt von 11% [2]. Die Emissionen von Quecksilber sind in Deutschland seit 1990 laut dem Umweltbundesamt um 67,1% auf 9,49 Mg/a in 2011 gesunken (siehe dazu Anhang 2: Entwicklung der Schwermetall-Emissionen) [3]. Das Bestreben die Quecksilberemissionen noch weiter einzudämmen, ist erkennbar: Vertreter von über 140 Staaten beschlossen Anfang 2013 eine weltweite Quecksilberkonvention zur Reduzierung der Verwendung von Quecksilber und Minderung von Emissionen. Im Oktober 2013 soll die „Minamata-Konvention“ in Japan von möglichst vielen Ländern unterzeichnet werden. Um in Kraft zu treten, muss sie von mindestens 50 Ländern unterzeichnet werden [4].

Aufgrund seiner Toxizität und Bioakkumulation spielt die Verringerung dieser Emission eine große Rolle, und gerade Kohle- und Müllverbrennung machen einen großen Teil der anthropogenen Emission von Quecksilber aus.

¹ „Abgas“ im Sinne dieser Verordnung ist das Trägergas mit den festen, flüssigen oder gasförmigen Emissionen, angegeben als Volumenstrom in der Einheit Kubikmeter je Stunde (m^3/h) und bezogen auf das Abgasvolumen im Normzustand (Temperatur 273,15 Kelvin (K), Druck 101,3 Kilopascal (kPa)) nach Abzug des Feuchtegehalts an Wasserdampf“ [2].

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit fanden in der Müllverwertung Borsigstraße GmbH (MVB) in Hamburg statt.

Die MVB will die Abscheideleistung für Quecksilber verbessern, um so beispielsweise auf eventuelle illegale Quecksilberentsorgungen über den Hausmüll noch effektiver reagieren zu können.

Dazu wurden in der MVB vier Versuche im Jahr 2012 und 2013 durchgeführt, bei denen definierte Quecksilbermengen in den Kessel aufgegeben wurden. Es wurde untersucht, in welchen Mengen und Zeiträumen Quecksilber an welcher Stelle des Rauchgasweges vorlag. In der Rauchgasreinigungsanlage (RRA) einer Müllverbrennungsanlage können in der aus Filterasche bestehende Filtrationsschicht des Gewebefilters (GWF) Quecksilberverbindungen adsorbieren und kondensieren. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Adsorptions- und Desorptionsverhalten dieser Quecksilberverbindungen auf Filterasche. Die Kenntnisse über dieses Verhalten stellen einen wichtigen Beitrag für das Verständnis der Quecksilberchemie in Verbrennungsanlagen dar und ermöglichen eine eventuelle Optimierung der Quecksilber-Abscheidung.

Als Analysemethode wurde die Thermogravimetrie gewählt. Mit der Thermogravimetrie können physikalische Vorgänge und chemische Reaktionen untersucht werden, die mit einer Masseänderung verbunden sind.

Als Probenmaterial dienten Proben der Filterasche, die während der MVB-Versuche entnommen wurden. Zusätzlich wurden Proben hergestellt, in dem Filterasche mit Quecksilberverbindungen verrieben oder bedampft wurde.

2. Zur Umweltbelastung durch Quecksilber

2.1 Quellen der Emissionen

Quecksilber gelangt auf natürliche und anthropogene Weise in die Umwelt.

Natürliche Emissionen entstehen durch Gesteinsverwitterungen, durch vulkanische Aktivitäten, durch Verdampfungen aus Erdkruste und den Ozeanen sowie durch oberflächliche Abschwemmungen. Das auf diese Weise freigesetzte Quecksilber verteilt sich zum größten Teil gleichförmig und führt nicht zu ökosystemrelevanten Konzentrationen in der Umwelt.

In der Natur kommt Quecksilber überwiegend gebunden als „Zinnober“ (HgS) vor. Eher selten findet man Quecksilber dauerhaft als Tröpfchen in Gesteinen eingeschlossen vor [5]. Die europäischen Hauptfundorte liegen in Spanien, in Slowenien in der Krain und in Italien in der Toskana. In Deutschland gibt es ein kleines Quecksilbervorkommen in der Region Rheinlandpfalz [5]. Die Schätzungen der Menge der natürlichen Quecksilberemissionen gehen weit auseinander von 2.500 Mg/a [6] (siehe auch Tabelle 2.1) bis 181.800 Mg/a im Jahr 1978 [7]. Schätzungen der weltweiten anthropogenen Quecksilberemissionen nennen Zahlen von 3.500 Mg/a (siehe auch Tabelle 2-1) bis 38.000 Mg/a [6, 7].

Dabei ist zu beachten, dass das ökologische Risiko vor allem anthropogenen Quecksilberemissionen zuzuordnen ist, weil diese zu hohen lokalen Quecksilberkonzentrationen führt [7]. Das Quecksilber liegt vor allem elementar und dampfförmig in der Atmosphäre vor. Es oxidiert langsam zu schwerflüchtigen und wasserlöslichen Substanzen und kann auf diese Weise mit dem Regen ausgewaschen werden. Daher belastet das Quecksilber z.B. den Regenwald, Seen und Ozeane und reichert sich auch in Nahrungsketten an [8].

Es wurde beobachtet, dass von Regenwaldbränden 11% der weltweiten Quecksilberemissionen stammen. Laut Franz Slemr sind die Ursache für die Quecksilberbelastung der Regenwälder die anthropogenen Quellen (Kohle- und Müllverbrennung [8].

Tabelle 2-1: Vergleich der in die Atmosphäre emittierten Quecksilbermengen (weltweit für 1989, in Mg/a) [6]

Natürliche Quellen		Anthropogene Quellen	
Windgeblasener Staub	50	Kohleverbrennung	2100
Meersalz Spray	20	Bleiverbrennung	10
Vulkane	1000	Kupfer-/Nickelverbrennung	120
Waldbrände	20	Müllverbrennung	1200
Kontinentale Partikelmaterialien	20	Holzverbrennung	180
Kontinentale flüchtige Stoffe	610	Chloralkalielektrolyse	7
Meeres-Quellen	770		
Gesamt	2500	Gesamt	3600

2.2 Toxizität von Quecksilber

Quecksilber in seinen verschiedenen physikalisch-chemischen Formen zählt für den Menschen zu den gefährlichsten Umweltgiften. Aufnahmewege für Quecksilber und seine Verbindungen sind die Haut, die Nahrung und, besonders toxisch, durch Inhalation über die Lunge (80% Aufnahme) [7]. Die organischen Quecksilberverbindungen werden mit einer deutlich höheren Toxizität eingestuft als die anorganischen.

Der toxische Wirkungsmechanismus basiert vor allem darauf, dass sich das Hg-Atom sehr fest an SH-Gruppen von vielen Enzymen und Proteinen bindet. Dadurch wird deren Funktion gestört oder kommt zum Erliegen [9].

Häufige Symptome einer akuten Quecksilbervergiftung sind Übelkeit, Erbrechen, Reizungen der Augen, Haut und Atemwege sowie mögliche Schädigungen der Nieren. Die Symptome können auch zeitverzögert auftreten. Bei chronischer Vergiftung sind die Symptome in der Regel Auftreten von Gefühlsschwankungen, psychische Instabilität, Wahrnehmungsstörungen, Sprachstörungen sowie Schädigungen des Zentralnervensystems und der Nieren [9].

Besonders deutlich konnten die toxischen Auswirkungen in Japan und im Irak beobachtet werden. Dort führten anthropogene Emissionen zu schweren und z.T. tödlichen Vergiftungen vieler Menschen.

In Japan wurden 1966/67 quecksilberhaltige Industrieabfälle in das Meer geleitet. Die dort lebenden Fische dienten vielen Menschen in den Städten Minamata Bay und Niigata als Nahrungsgrundlage. Durch das mit der Nahrung aufgenommene Methylquecksilber kam es zu über 100 Todesfällen und über 1400 Erkrankungen [7]. Andere Quellen berichten von 15.000 erkrankten Menschen und über 500 Menschen, die an den Folgen der so genannten „Minamata-Krankheit“ starben [9].

Im Irak führten 1970 methylquecksilberhaltige Fungizide zu einer Massenvergiftung. Über 500 Todesfälle und 6000 Erkrankungen waren die Folge vom Verzehr des Brotes, das aus dem belasteten Weizen gebacken worden war [7].

Auch heute noch sind vor allem größere Fischarten, die am Ende der Nahrungskette sind, wie Hecht und Thunfisch, mit Methylquecksilber belastet, weshalb das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) Frauen im gebärfähigen Alter, Schwangere, Stillende und Kleinkinder auch in Deutschland keine größeren Mengen dieser Fischarten zum Verzehr empfiehlt [10].

3. Technische Anlagenbeschreibung der Müllverwertung Borsigstraße GmbH (MVB)

Seit 1994 wird zur Abfallbeseitigung die Müllverbrennungsanlage Borsigstraße in Hamburg betrieben, die die alte Anlage an gleicher Stelle ersetzt.

Durch die thermische Behandlung von Abfall werden Fernwärme und verwertbare Stoffe (vgl. Kapitel 3.2) produziert. Dabei werden neue Abfälle aus dem Prozess weitgehend vermieden.

Seit 2005 betreibt die MVB zusätzlich noch eine Verbrennungslinie für Biomasse (Linie 3) mit der Strom und Fernwärme erzeugt werden.

Die MVB ist als Entsorgungsfachbetrieb, sowie nach EMAS (Eco-Management and Audit Scheme) [11], DIN ISO 14001 und DIN ISO 18001 geprüft und zertifiziert.

Die MVB ist auf einen jährlichen Durchsatz von 320.000 Mg Siedlungsabfälle ausgelegt. Die angelieferten Siedlungsabfälle bestehen zum größten Teil aus Hausmüll, zu kleinen Teilen aus Sperrmüll und hausmüllähnlichem Gewerbeabfall: Für 2012 waren das ca. 71% Hausmüll, ca. 3% Sperrmüll und ca. 26% hausmüllähnlicher Gewerbeabfall. Die Verwertung erfolgt in zwei Verbrennungslinien mit je einer Rostfeuerung und einem Dampferzeuger mit einem stündlichen Durchsatz von je ca. 21,5 Mg Abfall [12].

Der Brennstoff-Heizwert für die Auslegung der Anlage liegt bei ca. 9,5 MJ/kg. Der Heizwert bezieht sich auf die wasserfreie Abfallmasse und hängt von der Müllzusammensetzung ab.

Die bei der Verbrennung entstehende Wärme wird genutzt, um im Dampferzeuger das vollentsalzte Wasser („Kondensat“) in Dampf umzuwandeln. Dieser wird anschließend in das Fernwärmenetz der Stadt Hamburg eingespeist.

Die Dampferzeuger erreichen einen Wirkungsgrad von etwa 87%, berechnet nach der DIN EN 12952-15:2003 [12].

Ein Teil der erzeugten Wärme wird zur Deckung des Eigenbedarfs, u.a. für den Betrieb einer HCl-Aufbereitungsanlage, verwendet.

Im Jahr 2012 betrug die Fernwärmeabgabe 715.345 MWh_{th} [13].

Seit 2010 existiert zusätzlich eine Dampfturbinenanlage mit einer elektrischen Leistung von 3 MW_{el}, die den Eigenbedarf an Elektrizität der Müllverwertungslinien 2012 zu ca. 70% abdeckten.

3.1 Rauchgasreinigung

Für jede Verbrennungslinie ist dem Kessel eine Rauchgasreinigungsanlage (RRA) nachgeschaltet.

Im Prozessschema Abb. 3-1 ist der Weg des Rauchgases durch die Anlage dargestellt, und es wird ersichtlich welche In- und Outputs an den verschiedenen Stellen vorliegen.

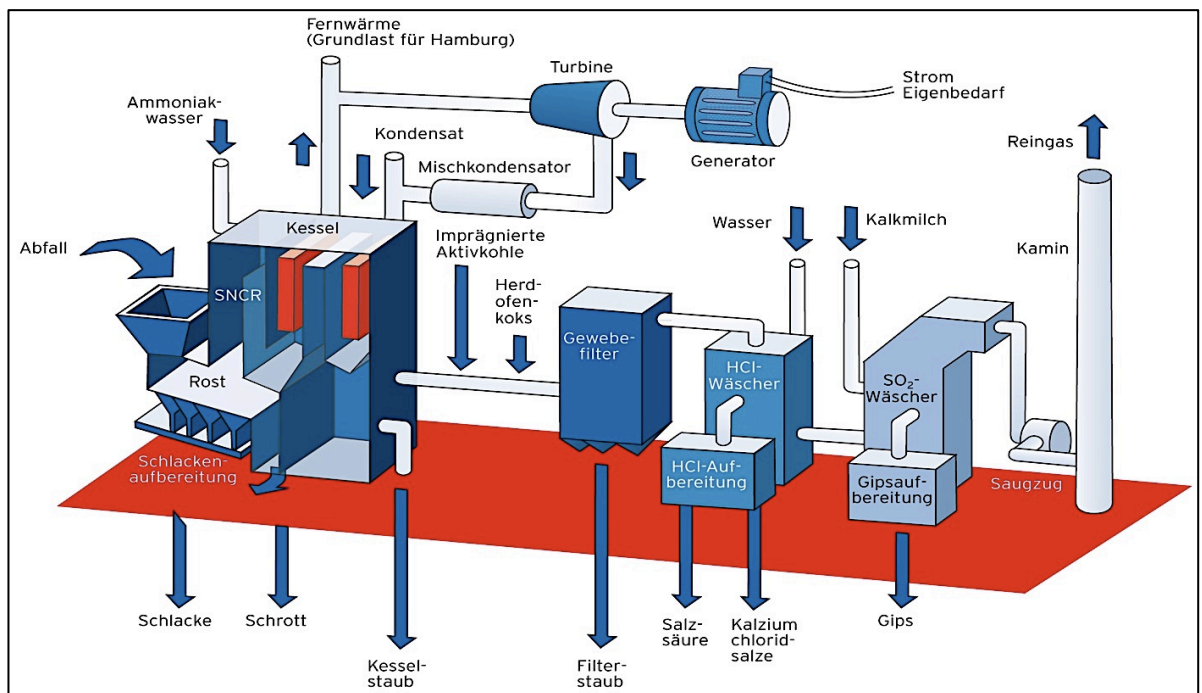


Abb. 3-1: MVB Prozessschema Linie 1 und 2 [12]

Das Rauchgas wird innerhalb der Anlage als Rohgas und nach dem Durchströmen aller Reinigungsstufen als Reingas bezeichnet.

Die RRA beginnt bereits parallel zur Verbrennung im Kessel durch die Gestaltung eines optimalen Verbrennungsablaufs (Mischen des Abfalls und angepasste Luftführung). Im SNCR-Verfahren, der Selective Non Catalytic Reduction, werden die Stickoxide NO_x durch Eindüsen von Ammoniakwasser (<25%) zu elementarem Stickstoff und Wasser reduziert (Entstickung).

Nach Kesselaustritt wird in das Rohgas Herdofenkoks (HOK) eingedüst.

Dioxine, Furane und Schwermetalle werden durch Adsorption an dem HOK weitgehend gebunden und können dadurch zusammen mit dem Staub im Gewebefilter zurückgehalten und abgeschieden werden.

Zur besseren Abscheidung von Quecksilber im Rohgas wird zusätzlich eine H₂SO₄-dotierte Aktivkohle verwendet, die seit 2012 in Abhängigkeit vom Hg-Messsignal im Rohgas (Kessel Übergang 3./4. Zug) eingesetzt wird.

Die Funktion des Gewebefilters (GWF) ist die Entstaubung der bereits entstickten und auf ca. 175°C abgekühlten Rauchgase.

Der Gewebefilter besteht je Linie aus sechs Filterkammern. Jede Kammer besitzt 14 Reihen à 16 Filterschläuchen. Die Filterschläuche sind auf Stützkörbe gespannt und 5,8 m lang. Die Gesamterfilterfläche beträgt 3.620 m² je GWF. Zur Zeit werden Filterschläuche der Firma Gutsche eingesetzt, die aus Polytetrafluorethylen (PTFE) Nadelfilz und aus einem PTFE Stützkörper bestehen (siehe Abb. 3-2).

Auf der Anströmseite der Schlauchoberfläche bleiben die Staubpartikel und der beladene Koks haften, und es baut sich ein Filterkuchen auf.

Die Abreinigung der Schläuche erfolgt durch einen Druckluftimpuls von ca. 6 bar Überdruck im Gegenstrom. Das Abreinigungssystem und die befestigten Filterschläuche sind schematisch in Abb. 3-2 dargestellt. Durch den Impuls bläht sich der Filterschlauch auf, der Filterkuchen bricht und wird abgeworfen. Der abgereinigte Staub fällt nach unten in einen Trichter und wird mit Förderluft in ein Silo befördert

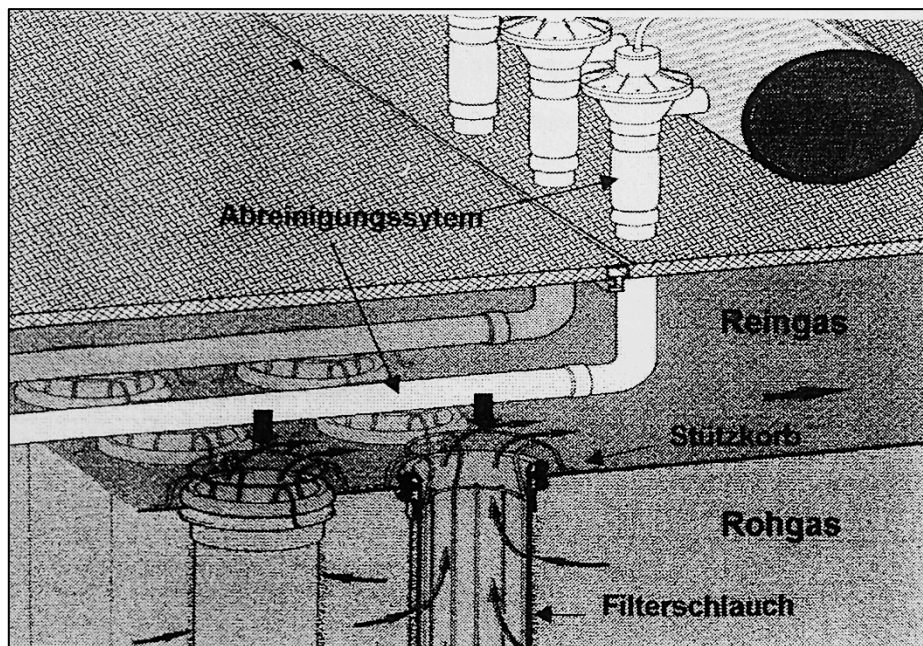


Abb. 3-2: Prinzipieller Aufbau und Funktion des Gewebefilters [14]

Zur Steuerung der Abreinigung wird ein differenzdruckgesteuertes System eingesetzt. Übersteigt der Druckverlust des Filters die festgelegten Grenzwerte 1 bzw. 2, erfolgt automatisch die reihenweise Abreinigung der betreffenden Reihe von drei der sechs Kammern, gemäß der festgelegten Abreinigungsfolge. Insgesamt gibt es 28 Abreinigungsfolgen gemäß Tabelle 3-2 [14]. Die Grenzwerte der Tabelle 3-1 gelten für den Vollast-Betrieb. Bei Teillast werden die Grenzwerte gemäß einer entsprechenden Kennlinie angepasst.

Tabelle 3-1: Abreinigung [14]

Abreinigung	Pausenzeit [s]
Grenzwert 1: 19,5 mbar	20
Grenzwert 2: 20,5 mbar	14

Tabelle 3-2: Abreinigungsfolgen [14]

Abreinigungsfolge	Kammer	Reihe
Schritt 1	1; 3; 5	1; 1; 1
Schritt 2	2; 4; 6	1; 1; 1
Schritt 3	1; 3; 5	3; 3; 3
...
Schritt 28	2; 4; 6	14; 14; 14

Auf dem weiteren Reinigungsweg durchläuft das Rohgas den 2-stufigen HCl-Wäscher im Gleichstromverfahren, in dem in der 1. Stufe Wasser und Dünnsäure eingedüst werden. So können Halogene, Halogenwasserstoffverbindungen und geringe Feinstaubanteile herausgelöst werden.

Danach folgt der 1-stufige SO₂-Wäscher im Gegenstromverfahren, in dem mit Kalkmilch die Schwefeloxide gebunden werden. Hierbei entsteht Calciumsulfat (Gips). Die etwa 10%ige Salzsäure aus dem HCl-Wäscher wird in einer separaten HCl-Aufbereitungsanlage zu einer 30%igen Produktsäure (technische Salzsäure nach DIN EN 939) aufkonzentriert.

3.2 Reststoffe

Schlacke:

Die nicht brennbaren Bestandteile des Mülls und die bei der Verbrennung entstandenen inerten Materialien werden aufbereitet: gewaschen, gebrochen, Abtrennung von Eisen und nicht eisenhaltigen Metallen und danach gesiebt [12]. Sie können nach einer gewissen Alterung durch Lagern als Baustoff für den Straßenbau in Hamburg genutzt werden. Die Regelung des Einsatzes im Straßenbau, wird in Deutschland im jeweiligen Bundesland entschieden.

Kessel-/Filterstäube:

Die anfallenden Stäube werden als Bergversatz im Bergbau verwendet [12].

Eisenschrott (FE):

Mit einem Magneten wird Schrott aus der Schlacke abgetrennt. Ein Teil wird auch abgesiebt bzw. in der Anlieferhalle vor der Verbrennung schon manuell aussortiert [12].

Nicht-Eisen-Metalle (NE):

NE-Metalle (z.B.: Aluminium, Kupfer, Messing) werden mittel eines Wirbelstromabscheider zu über 90% aus der Schlacke abgetrennt [12].

Produkt Salzsäure:

Bei der Rauchgasreinigung entsteht in der sauren Wäsche eine 10-12%ige Salzsäure (Rohsäure). Diese wird in einer Rektifikationsanlage zu 30%iger Salzsäure („Produktsäure“) aufkonzentriert und vermarktet [12].

Produkt Gips:

Aus dem SO₂-Wäscher wird eine Gipssuspension ausgeschleust und daraus Gips („REA-Gips“) abgetrennt. Dieser wird als Baustoff in Industrie verwertet (z.B. Gipskartonplatten) [12].

Kalziumchloridsalze:

In der Salzsäure-Rektifikationsanlage fallen Kalziumchloridsalze in fester Form an. Sie werden in Salzkavernen unter Tage verwertet [12].

3.3 Stoffströme 2012

In Abb. 3-3 werden die wesentlichen Stoffströme der Linien 1 und 2 dargestellt.

Das Heizöl wird für je zwei Brenner in den Kesseln verwendet, die für den Anfahr- und Stützbetrieb der Kessel notwendig sind. Der Stützbetrieb ist nur erforderlich, wenn die genehmigte Mindesttemperatur im Feuerraum unterschritten wird. Bei der MVB liegt diese bei 800°C.

Aus dem Brantkalk wird unter Zugabe von Wasser Kalkmilch hergestellt und in den SO₂-Wäscher zur Abscheidung der Schwefeloxide im Rauchgas eingedüst.

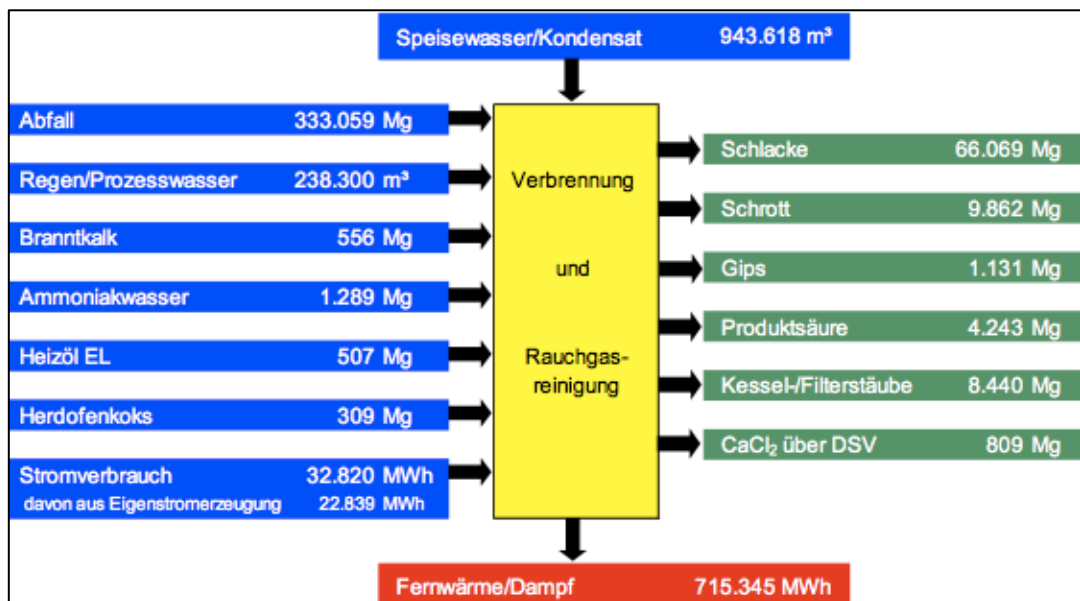


Abb. 3-3: Stoffströme der MVB [13]

3.4 Emissionen von Quecksilber

Die Betriebsgenehmigung der MVB für Quecksilberemission liegt bei $0,03 \text{ mg/m}^3$ als Tagesmittelwert, was dem Grenzwert der 17. Bundesimmissionsschutzverordnung² entspricht.

Die kontinuierlich gemessenen Werte werden im Rauchgasweg zum Schornstein mit Hilfe von fest installierten und zugelassenen Messinstrumenten aufgenommen.

2012 lag der Mittelwert der Linie 1 und 2 für elementares Quecksilber bei $0,005 \text{ mg/m}^3$.

Es gab neun Halbstundenmittelwert Überschreitungen, aber keine Tagesmittelwert Überschreitungen. Zwischen 2009 und 2011 kam es auch zu Tagesmittelwert Überschreitungen, die aber im Jahresmittelwert nicht über $0,03 \text{ mg/m}^3$ lagen.

Im Jahr 2012 und in den Vorjahren lagen auch die anderen Mittelwerte deutlich unter den genehmigten Werten und damit auch deutlich unter den gesetzlichen Vorgaben (siehe Abb. 3-4 und Abb. 3-5).

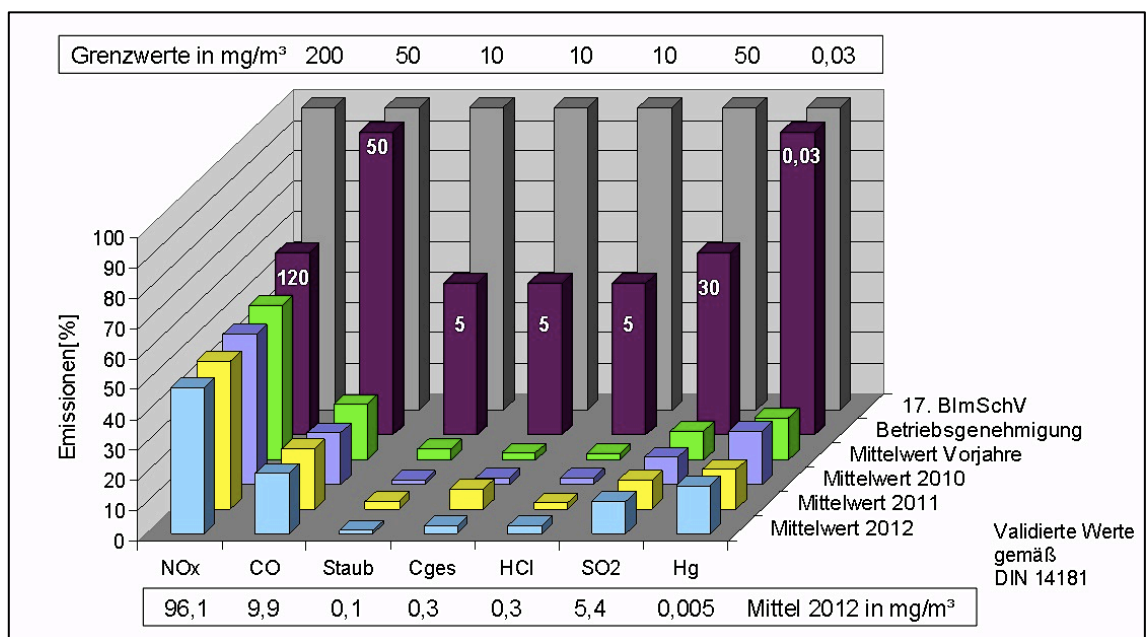


Abb. 3-4: Kontinuierlich gemessene Emissionen 2012 Linie 1 und 2 [13]

² Umsetzung EU-Richtlinie 2000/76/EG: Festlegung von Grenzwerten für Müllverbrennungsanlagen (Tagesmittelwert: $0,03 \text{ mg/m}^3$ Hg; Halbstundenwert: $0,05 \text{ mg/m}^3$)

Die diskontinuierlich gemessenen Werte werden durch ein externes Messinstitut drei- bis viermal im Jahr aufgenommen, weil es für die in der Abb. 3-5 aufgeführten Parameter keine zugelassenen kontinuierlich messenden Geräte gibt.

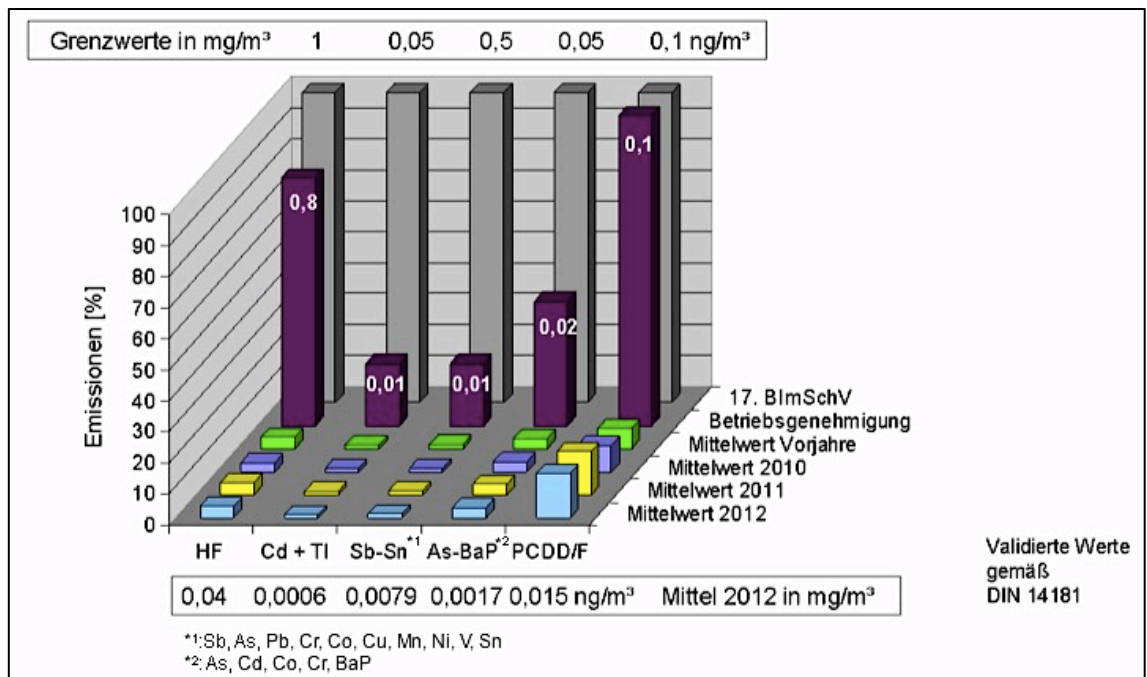


Abb. 3-5: Diskontinuierlich gemessene Emissionen 2012 Linie 1 und 2 [13]

3.5 Messgerät für Quecksilber

Quecksilber wird im Rohgas im Übergang 3./4. Zug gemessen und im Reingas nach der letzten Reinigungsstufe vor Kamin.

Im Rohgas wird die Gaskonzentration von elementarem Hg mit einem OPSIS Analysator der Baureihe AR600 der Firma OPSIS AB gemessen (siehe Abb. 3-6). CO, SO₂, NO und O₂ werden zusätzlich mit Messgeräten anderer Fabrikate bestimmt.

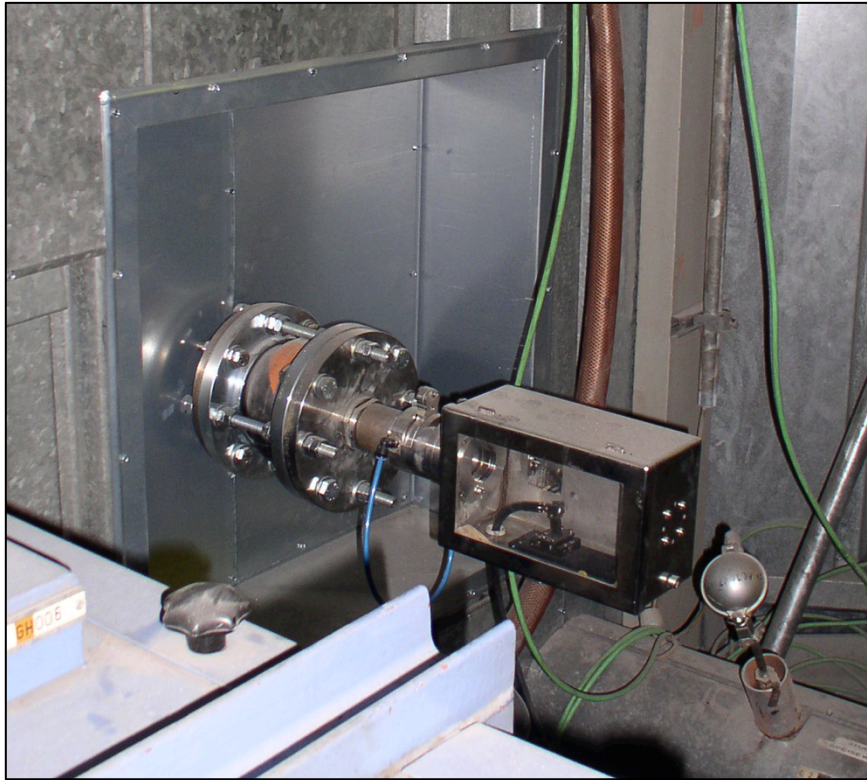


Abb. 3-6: Rohgasmessung der Fa. OPSIS: Empfänger [15]

Das OPSIS AR600-System ist ein optisches in-Situ-Messverfahren, das die Gaskonzentration mit Hilfe der DOAS-Technik (Differenzielle Optische Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie) misst. Es besteht aus einer Lichtquelle, einem Empfänger, einem Glasfaserkabel und einem Analysator. Dabei besteht die Messstrecke aus dem Lichtweg zwischen Lichtsender und Lichtempfänger. Die Messstrecke entspricht in diesem Fall dem Abstand der gegenüberliegenden eingezogenen Rohre im 3./4. Zug (siehe Abb. 3-7).

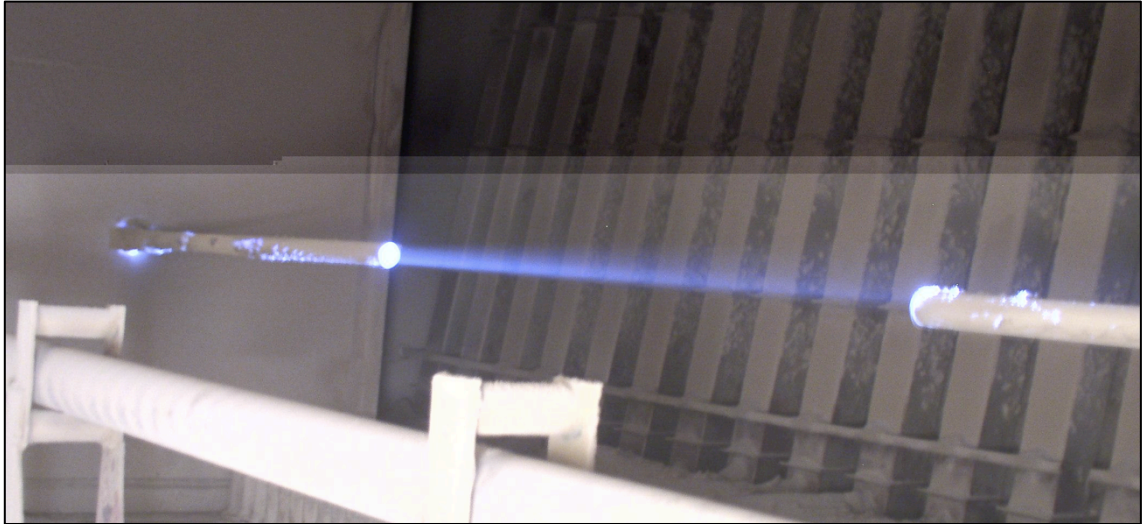


Abb. 3-7: Messstrecke mit Licht [15]

Der von einer Xenon-Hochdrucklampe erzeugte Lichtstrahl wird auf den Empfänger gerichtet: Auf seinem Weg durch das Rauchgas wird die Intensität des Lichtstrahls durch Streuung und Absorption in Molekülen und Partikeln geschwächt. Dabei absorbieren alle Gase das Licht auf eine charakteristische Weise in bekannten Spektralbereichen des Gesamtlichtspektrums.

Die Auswertung erfolgt nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz. [16]

Im Reingas wird elementares Quecksilber auch kontinuierlich mit einem baugleichen Gerät wie im Rohgas gemessen.

4. Quecksilberchemie in Rauchgasreinigungsanlagen

4.1 Quecksilberverbindungen im Abfall

Wie in der Einleitung schon beschrieben, ist das Quecksilberaufkommen in Deutschland zurückgegangen. Quecksilberverbindungen werden z.B. als Farbstoffe und Schädlingsbekämpfungsmittel aufgrund der Giftigkeit deutlich weniger verwendet [5]. Es ist eine rückläufige Tendenz bei Verbrauch und Produktion durch Verwendungsbeschränkungen, Emissionsauflagen und Substitutionserfolge durch neue technische Lösungen in praktisch allen Einsatzgebieten zu beobachten. Ein Beispiel dafür ist die Chloralkalielektrolyse nach dem Amalgamverfahren zur Herstellung von Chlor und Natronlauge, die ebenfalls zurückging. Bis 2003 wurden etwa 50 % der 1991 bestehenden Anlagen nach dem Amalgam-Verfahren zum Membranverfahren umgebaut, da sich dieses Verfahren ohne Quecksilberverwendung aus ökologischen und wirtschaftlichen Gründen immer mehr durchsetzt [6].

Trotz dieser Entwicklung existieren noch Anwendungsgebiete von Quecksilber und der bei der MVB angelieferte Abfall enthält noch immer Quecksilberverbindungen, die aus dem Rauchgas abgeschieden werden müssen.

Aktuelle Verwendungsgebiete von Quecksilber sind:

- Zahnmedizin (Quecksilberamalgame)
- Elektronik: Elektrische und elektronische Bauteile (z.B. Knopfzellen, Relais, Schaltröhren, Leuchtstoffröhren, Energiesparlampen)
- Messtechnik in Messgeräten (z.B. Barometer, Manometer, Thermometer, Blutdruckmessgeräte)
- Pharmazie (z.B. als Konservierungsmittel, zur Wunddesinfektion, in tiermedizinischen Präparaten) [17]

Bei den aufgezählten Verwendungen ist es möglich, dass elektrische und elektronische Bauteile, Messgeräte, Farbstoffe oder Produkte aus der Pharmazie durch eine nicht fachgerechte Entsorgung in den Hausmüll gelangen.

1997 gab es in der MVB bilanzierte Werte von ca. 2-6 kg hohen Quecksilbereinträge im Abfall, die nur durch unbewusste und/oder bewusste Fehlentsorgungen von quecksilberhaltigem Sondermüll entstanden sein können. In den folgenden Jahren gab es teilweise noch höhere Bilanzierungen: 1998 bis zu 25 kg und 2000 bis zu 84 kg Quecksilber.

Der Studie der ATUS GmbH zufolge kamen für diese Menge nur Rücknehmer für Quecksilber der Produktgruppen Geräteschalter und Messgeräte, Batterien oder

Zahnamalgam in Frage, die durch eine nicht fachgerechte Entsorgung Kosten sparen wollten [17].

In den darauffolgenden Jahren sank die Höhe der Einträge. Zum Vergleich: 2011 wurden Werte zwischen 0,2 und 5 kg Quecksilber im Abfall bilanziert. Bei 5 kg Quecksilber wurden 52 Halbstundenmittelgrenzwerte und 2 Tagesmittelgrenzwerte verletzt. Der maximale Halbstundenmittelwert lag in diesem Fall bei 164,34 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Folge der Einträge war zum Teil die Entsorgung der Salzsäure und des Gipses [18]. 2012 gab es keine Tagesmittelwert-Überschreitungen, aber Halbstundenwert-Überschreitungen. Diese Überschreitungen wirken sich aber im Jahresmittelwert nicht Grenzwert verletzend aus.

4.2 Chemische und physikalische Eigenschaften von Quecksilber

Elementares Quecksilber ist ein glänzendes silber-weißes Metall, das bei Zimmertemperatur flüssig ist. Es erstarrt bei $-38,84^{\circ}\text{C}$ und siedet bei 357°C . Die Dämpfe sind geruch- und farblos. Es ist in Wasser nahezu unlöslich.

Quecksilber kommt in drei Zuständen vor

- Elementar: flüssig oder als Dampf
- Anorganische Verbindungen: Quecksilbersalze
- Organische Verbindungen: am häufigsten als Methyl-Quecksilber

Quecksilber ist typischerweise in seinen chemischen Verbindungen mit den Oxidationsstufen +1 (Bsp.: Hg_2Cl_2) und +2 (Bsp.: HgCl_2) zu finden [5].

Mit Halogenen und Schwefel verbindet sich Quecksilber leicht.

Quecksilbersalze sind meist farblose Pulver oder Kristalle. Das rote Quecksilbersulfid ist eine Ausnahme.

In der Müllverbrennung spielen, neben dem elementarem Quecksilber, vor allem die Quecksilberhalogenide eine Rolle, die sich in der Abkühlphase des Verbrennungsprozesses im Rohgas bilden. Hierbei bilden die Quecksilberchloride den größten Anteil.

Quecksilber(II)chlorid wird Sublimat genannt, weil es beim Erhitzen leicht sublimiert. Es ist gut in Wasser löslich. Oftmals wird es in der Literatur auch als „ionisches Quecksilber“ bezeichnet, obwohl die chemische Bindung überwiegend kovalent ist und das Salz nicht dissoziiert.

Quecksilber(I)chlorid wird Kalomel genannt, weil es im Licht unter Disproportionierung zu Quecksilber und Quecksilber(II)chlorid zerfällt und sich dadurch schwarz verfärbt [5]:



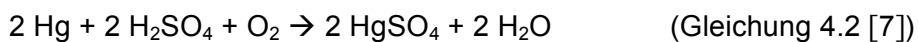
Es wird vermutet, dass die Eigenschaft der Disproportionierung in der Rauchgasreinigung eine Rolle spielen kann [7, 22]. Hg_2Cl_2 ist nahezu wasserunlöslich.

Auf die organischen Quecksilberverbindungen wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen, da sie in der Müllverbrennung keine Rolle spielen.

Die Tabelle der Eigenschaften von Quecksilber und den Quecksilberverbindungen befindet sich im Anhang 1.

4.3 Quecksilber und seine Verbindungen im Rauchgas

Wie eingangs erwähnt wird der Quecksilbergehalt im Rohgas im 4. Zug des Kessels kontinuierlich überwacht. Sobald der Messwert größer als $1.600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ist, wird bei der MVB von einem „Hg-Ereignis“ gesprochen. In diesem Fall wird zusätzlich zur HOK-Eindüsung auch schwefelsäuredotierte Aktivkohle eingesetzt, um das Quecksilber zu chemisorbieren (siehe Gleichung 4.2) und schließlich im GWF abzuscheiden.



Quecksilbergehalte in Filterstaub, Rohsäure und Gips werden bei einem eingetretenen „Hg-Ereignis“ durch Probenahmen überwacht.

Seit September 2012 wird bei der Linie 2 und seit Juni 2013 auch bei der Linie 1 der Quecksilberwert zusätzlich im Rohgas überwacht. Im Zuge dessen wurden mehrere Versuche zur Optimierung der Hg-Abscheidung und Kalibrierung der neuen Rohgasmessgeräte in der Anlage der MVB durchgeführt. Die Übersicht ist in Tabelle 4-1 dargestellt. Ziel war die Klärung der Einflüsse von Hg-input-Masse und der Einschaltzeitpunkt der schwefelsauren Aktivkohle auf das Abscheideverhalten der Anlage. Mithilfe der Versuche konnte gezeigt werden, dass die Benutzung einer Rohgas-Messstelle als Schalter zur Auslösung der Inbetriebnahme einer speziellen Aktivkohle möglich und als Beitrag zur Rückhaltung von Quecksilber sinnvoll ist.

Tabelle 4-1: Übersicht der Hg-Versuche MVB

Nr. und Datum	Menge Hg-Input	Durchführung
1.) 04.09.12	500g	Einsatz der H_2SO_4 -Kohle wurde lange vor dem Hg-Einwurf in Betrieb gesetzt
2.) 05.09.12	500g	Möglichst zeitnah mit dem Erscheinen eines Rohgassignals sollte die Dosierung von H_2SO_4 -Kohle starten.
3.) 07.09.12	500g	Schaltung der Kohle bei Ansprechen des Hg-Reingassignals (übliches Vorgehen vor der Installation von Rohgasmessgeräten).
4.) 13.06.13	1500g	Schaltung der schwefelsauren Aktivkohle erfolgt nur im Falle einer beginnenden Freisetzung von Hg aus dem HCl-Wäscher
5.) 11.07.13	2000g	Kurz nach Einwurf des Quecksilbers mit Erscheinen der Signalfanke (Rohgas) manuelle Zuschaltung der schwefelsauren Aktivkohle
6.) 12.07.13	2000g	Wie Versuch 5, aber mit Rußblasen zur Erhöhung des Filterasche-Aufkommens, unmittelbar nach „Durchtritt“ des Quecksilbers aus dem Kessel.

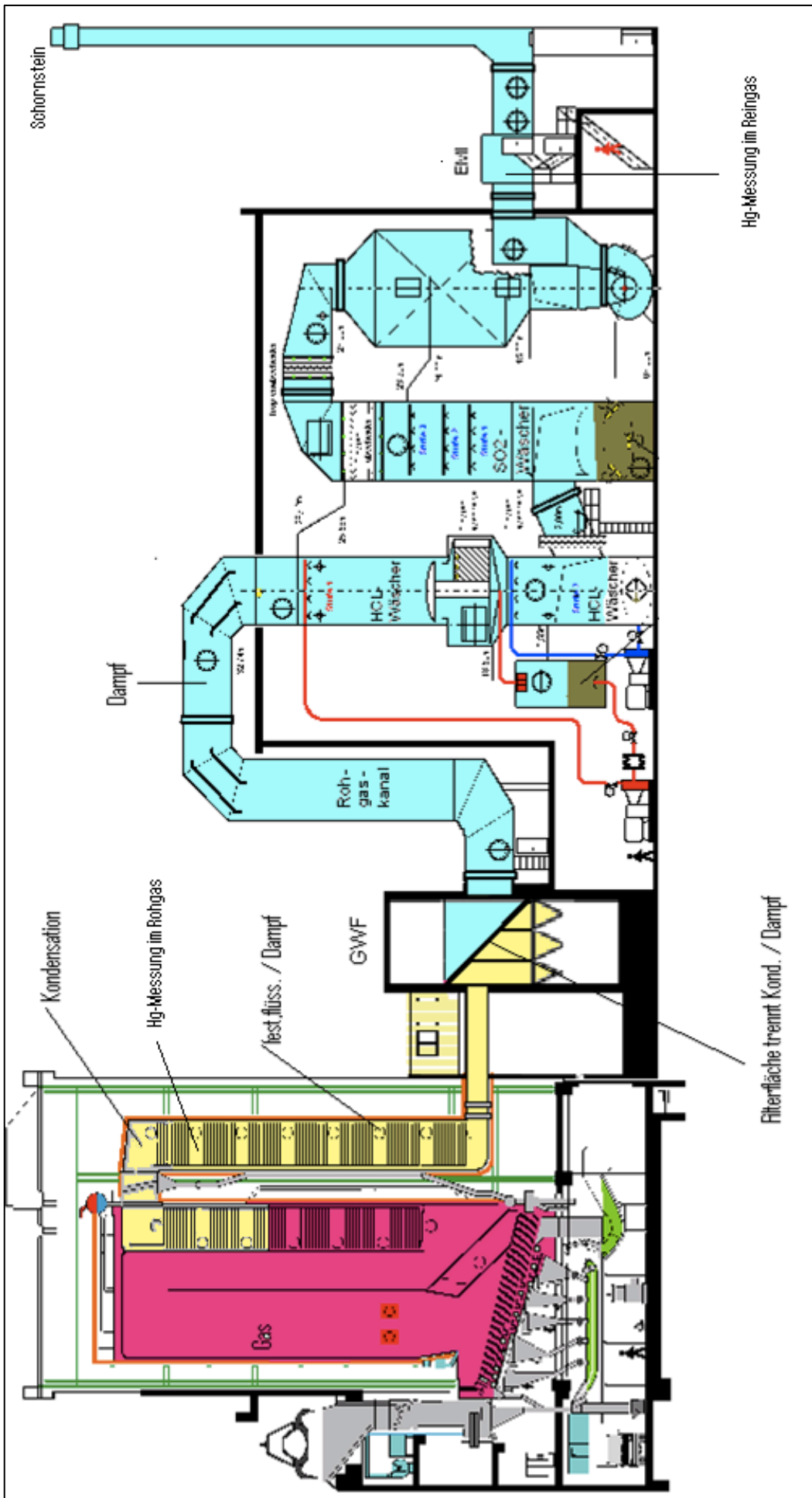
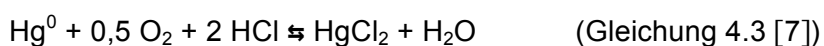


Abb. 4-1: Quecksilber im Rauchgasweg [19]

In der Abb. 4-1 wird das Quecksilber im Rauchgasweg in der Anlage im Querschnitt dargestellt. Im Kessel liegt das Quecksilber gasförmig vor (roter Bereich). Das Rauchgas beginnt zu kondensieren ab dem 3. Zug (gelber Bereich = Abkühlungsphase). Im GWF wird das Kondensat und der Dampf getrennt. Danach geht das Rauchgas als Dampf durch die Anlage (blauer Bereich), bis es über den Schornstein in die Atmosphäre abgegeben wird.

Bei typischen Feuerungstemperaturen (MVB ca. 1100°C) liegen Quecksilber und die Halogene ausschließlich in elementarer Form vor.

Wenn die Rauchgase abkühlen, reduziert Hg^0 den im Rauchgas vorhandenen Chlorwasserstoff unter Bildung von HgCl_2 [20] (siehe Gleichung 4.3).



Außerdem reagiert Hg^0 mit den vorhandenen Halogenen Cl_2 , Br_2 , I_2 und F_2 wie in Gleichung 4.4 dargestellt.



Quecksilber(II)-chlorid hat dabei den größten Anteil, weil Chlor in größerer Menge, als die anderen Halogene, vorhanden ist.

Das Verhältnis ist laut Berechnungen von Quecksilber(II)-chlorid zu elementarem Quecksilber von der Temperatur am Kesselausgang und von der HCl-Konzentration im Rauchgas sowie von den im Müll enthaltenen Halogenen abhängig [7].

Hg^0 soll nach Braun et al. nach Kesselaustritt nicht vorhanden sein [22]. Das konnte bei den Messungen bei den MVB-Versuchen nicht bestätigt werden, denn der Quecksilber Anteil an der Stelle 3./4. Zug lag bei den durchgeführten Versuchen zwischen 10 - 30% (siehe Anhang 3: Hg gesamt und Hg^0 für Rohgas im Kessel).

Auch nach Theveßen ist Quecksilber(II)-chlorid unterhalb von 500°C die thermodynamisch bevorzugte Form. Zu beachten ist aber die kurze Verweilzeit bei der schnellen Abkühlung der Rauchgase, wodurch das elementar vorliegende Quecksilber nicht vollständig zu Halogeniden reagieren kann. „Das Hochtemperaturgleichgewicht wird eingefroren (...)“, so dass Hg^0 nach Kesselaustritt vorhanden ist [7].

Auf dem Weg zum GWF kühlt das Rauchgas weiter auf 175°C ab.

Die Quecksilberverbindungen adsorbieren und kondensieren auf Filterasche.

Filterasche besteht aus Ascheteilchen, Kohle (unverbrannte Teilchen), HOK und ggf. H_2SO_4 -Aktivkohle.

Der Einfluss der eingesetzten Adsorptionsmittel und der Temperatur auf die Abscheideleistung wurde in der Vergangenheit bereits untersucht.

Nach den Versuchen von Braun et al lässt sich Quecksilber am besten bei Temperaturen unter 150°C und bei Anwesenheit von Flugasche oder besser noch bei Einsatz von Aktivkohle abscheiden. Das liegt daran, dass die Flugasche bei ca. 180°C nur bis 50% der Quecksilber-Menge im Rohgas adsorbieren kann. Eine Verbesserung wurde bei einer Temperatursenkung auf 120°C erreicht. Aktivkohle erreichte bei den Versuchen, unabhängig von der Temperatur eine 100% Adsorption von Quecksilber und Quecksilber(II)-chlorid [22].

Eine ebenfalls höhere Beladung erzielte Theveßen bei Versuchen, die mit schwefelsäureimprägniertem Herdofenkoks bei Temperaturen von 200°C durchgeführt wurden. In diesem Versuch steigt die Beladung mit einer höheren Temperatur durch Chemisorption [7]. Bei Versuchen von Neumann und Schmidt wurde bei 60°C kein gasförmiges Quecksilber(II)-chlorid an frischem HOK adsorbiert. Die Anlagerung passiert ihrer Meinung nach nicht in der Flugstromphase [23].

Bei den MVB Versuchen konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von H₂SO₄-dotierter Aktivkohle ca. 50% mehr Quecksilber im GWF abgeschieden werden kann, da durch die Chemisorption Quecksilber zu Quecksilber(II)-sulfat reagiert und mit der Filterasche abgeschieden wird.

Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass der Einsatz von Aktivkohle, insbesondere schwefelsäureimprägnierter Aktivkohle, eine Verbesserung der Abscheidungsleistung von Quecksilber bringt.

Laut Braun et al. hat die Flugasche einen Einfluss auf das Verdampfungsverhalten von Quecksilberhalogeniden, in dem sie weniger flüchtig werden [22]. Die nach Braun et al. definierte Verdampfungsrate von Quecksilber(II)-chlorid verschiebt sich bei Anwesenheit von Flugasche in einen höheren Bereich (ca. 200°C), der mit der reinen Substanz von Quecksilber(I)-chlorid übereinstimmt. Die Schlussfolgerung ist nach Braun et al., dass Quecksilber(II)-chlorid unter Einwirkung der Flugasche zu Quecksilber(I)-chlorid reduziert wird. Es kommt zu einem Elektronentransfer zwischen Adsorbens und Adsorptiv, so dass Hg(II) zu einem Teil zu Hg(I) reduziert wird.

Je nach Temperatur wird mehr oder weniger viel Quecksilber(II)-chlorid in der Flugasche adsorbiert und nach Reduktion zu Quecksilber(I)-chlorid festgehalten und mit der Filterasche abgeschieden [22]. Je höher der Kohlenstoffgehalt der Flugasche ist, desto besser ist das Reduktionsvermögen und damit die Quecksilber-Abscheidung [22]. Bei den Versuchen von Theveßen wurde beim Desorptionsvorgang von HOK mit Quecksilber(II)-chlorid beladen ab 150°C ein Quecksilber Signal gemessen. Es wurde aber kein Quecksilber(II)-chlorid Signal trotz der Beladung gemessen. Es wurde die

Vermutung formuliert, dass unter Einfluss der reduzierenden Eigenschaften des HOKs Quecksilber(II)-chlorid zu Quecksilber(I)-chlorid reduziert wird und anschließend zu Quecksilber und Quecksilber(II)-chlorid disproportioniert gemäß Gleichung 4.1 [23]. Dafür sprechen würde, dass keine Quecksilberverbindungen in den wässrigen Eluaten der MVB-Filterasche gefunden werden konnte.

Es werden aber nicht alle Quecksilber(II)-chloride reduziert, da ein beträchtlicher Teil des Quecksilber(II)-chlorids auch im HCl-Wäscher wiedergefunden wird.

Bei den hier betrachteten vier MVB Versuchen 1–4 (siehe Tabelle 4-1) kann beobachtet werden, dass der Hg^0 Anteil nach dem GWF zwischen 17-21% beträgt, unabhängig von der Gaszusammensetzung im Kessel (10-36% Quecksilber-Anteil). In der Abkühlungsphase reagiert das elementar vorliegende Quecksilber mit den vorliegenden Gaskomponenten zu Quecksilber(II) und vermutlich Quecksilber(I), abhängig von der Gaszusammensetzung, der Temperatur, der Aschenzusammensetzung und der Verweilzeit.

Um Klarheit über die vorliegenden Quecksilberverbindungen an der Filterasche der MVB zu bekommen, wurden die Proben aus dem MVB-Versuch vom 13.06.13 (siehe Tab. 4-1) untersucht. Zusätzlich wurden Proben durch Mischen mit verschiedenen Quecksilberverbindungen hergestellt.

Nach dem GWF liegt die Temperatur bei ca. 175°C und das Rauchgas mit Hg^{2+} und Hg^0 Anteilen wird zum HCl-Wäscher geleitet, in dem die Temperatur ca. 70°C beträgt. Wie in der Tabelle im Anhang 1: Tabelle Physikalische Eigenschaften von Quecksilber und ausgewählten Verbindungen dargestellt, ist Quecksilber in wässrigen Systemen nahezu unlöslich. Quecksilberchlorid ist im Gegensatz gut löslich und wird im HCl-Wäscher zurückgehalten.

Die Abscheidung wird im stark sauren Milieu durch die Neigung des HgCl_2 zur Bildung von Chloromercurat(II)-Komplexen ($[\text{HgCl}_4]^{2-}$) noch verstärkt [24].

Durch die anionische Komplexbildung verringert sich der Dampfdruck und HgCl_2 bleibt besser in Lösung. Untersuchungen von Braun et al. zeigen den Einfluss der Reaktionstemperatur, des Chloridgehalts und des pH-Wertes des Waschwassers auf die Stabilität des gelösten Quecksilbers (siehe Anhang 5: Quecksilbergehalt im Rauchgaswaschwasser in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und Anhang 6: Quecksilbergehalt in Rauchgaswaschwasser in Abhängigkeit vom pH-Wert).

Durchgeführte Messungen während der MVB-Versuche zeigen, dass Quecksilber im HCl-Wäscher oxidiert wird. Es lag nach dem GWF eine höhere Menge Hg^0 vor als bei Austritt aus dem HCl Wäscher: nach GWF im Durchschnitt $48 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ Hg und nach HCl-Wäscher $6 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ Hg (siehe Anhang 4: MVB Versuch Nr. 3: Hg/ Hg^{2+} Gehalte nach GWF und nach HCl-Wäscher). Im Versuch am 12.07.13 lösten sich 87,3% Hg^0 und 96,1% Hg(II) des vom GWF abgegebenen Quecksilbers im HCl-Wäscher [35].

Genauere Reaktionsmechanismen, welche chemischen Reaktionen im HCl-Wäscher ablaufen, sind zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht darstellbar. Den Untersuchungen von Braun et al. zufolge kann die Reduktion von Hg(II) zu Hg(I) durch Anwesenheit von SO₂ im Waschwasser nur unter bestimmten Bedingungen ablaufen [24].

Bei den in der MVB durchgeführten Versuchen wurde im SO₂- Wäscher nur eine sehr geringe Erhöhung von Quecksilber um ca. 0,02mg/l nachgewiesen, weshalb auf das Verhalten von Quecksilber an dieser Stelle nicht weiter eingegangen wird.

5. Versuchsbeschreibung

5.1 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie ist eine thermoanalytische Methode, bei der die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird.

Die Masseänderung bei Zuführung von thermischer Energie erfolgt durch Wechselwirkung mit der Atmosphäre, Verdampfung und Zersetzung.

Ziel ist die Untersuchung von physikalischen Vorgängen und chemischen Reaktionen, die mit einer Masseänderung verbunden sind. In den meisten Fällen soll auf diese Weise die Zusammensetzung eines Stoffes bestimmt werden.

Anwendungsbeispiele sind Untersuchungen von Festkörperreaktionen (Abbinde- oder Aushärtungsprozesse), Bestimmung von Zersetzungstemperaturen, Beobachtung von Verdampfungsprozessen, Bestimmung des Anteils flüchtiger Verbindungen, Aufklärung von Reaktionswegen etc.

Unter „Thermowaage“ versteht man die dafür verwendete Waage und das zur Messung notwendige Zubehör.

Die wesentlichen Bestandteile bei den durchgeführten Versuchen waren:

- Der Ofen mit dem Temperaturregler: TGA/DSC 1 Mettler Toledo, (Hochtemperaturbereich bis 1600°C)
- Die Waage: Mikrowaage (Genauigkeit: 1 µg)
- Die Einrichtungen, um eine gewünschte Atmosphäre im Probenraum herzustellen: Gas Controller GC 200 mit Display
- Die Einrichtungen zur Aufzeichnung und Verarbeitung der Messwerte: Computer: Windows 7 und STARe Software Version 11.00a

Die Übersicht über die verwendeten Geräte findet sich im Anhang 7: Verwendete Geräte. Die verwendete Waage von Mettler Toledo ist im Querschnitt in der Abb. 5-1 dargestellt.

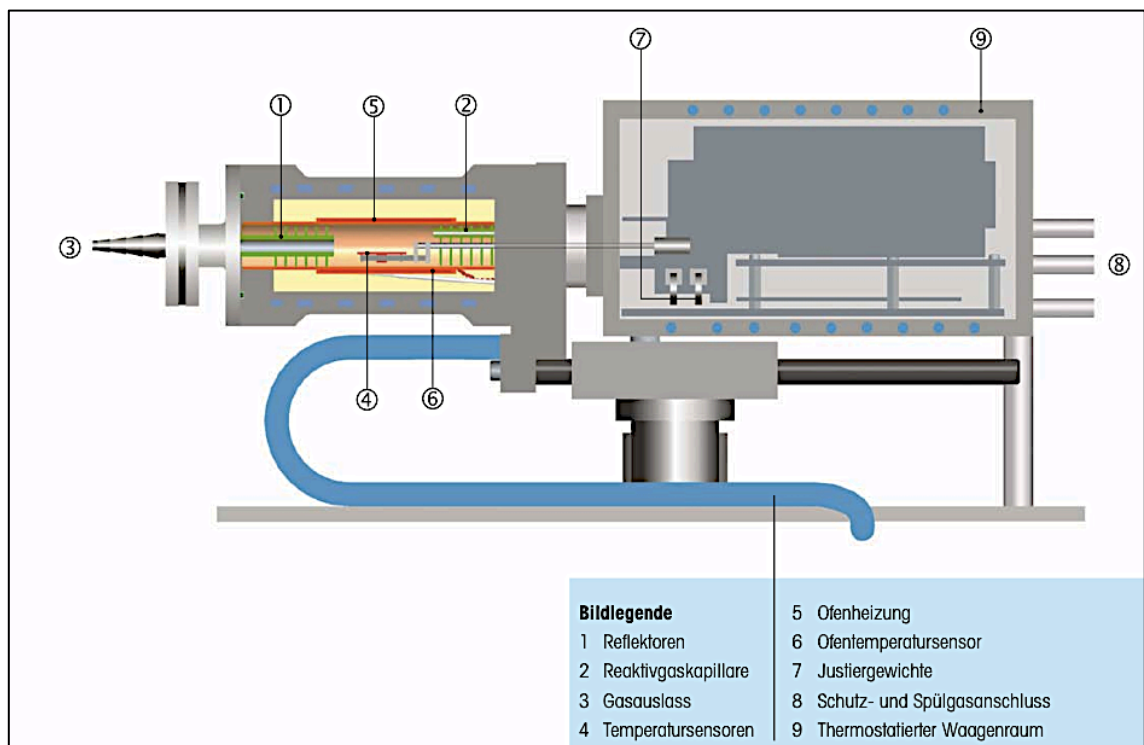


Abb. 5-1: Verwendete Thermowaage von Mettler Toledo [20]

Die Probe kann in einem kleinen Tiegel aus temperaturstabilem und inertem Material in dem Ofen auf bis zu 1600°C erhitzt werden. Die untersuchten Filteraschen wurden bis auf 1000°C aufgeheizt. Als Tiegel wurden kleine 70 µg Aluminiumoxid-Tiegel gewählt, die mit einem Deckel versehen wurden (siehe Abb. 5-2).



Abb. 5-2: Verwendeter Tiegel im Probensteller [26]

Mit Hilfe des Autosamplers wird die Probe auf den Arm der Waage gesetzt. Der Arm der Waage ist im Inneren des beweglichen Ofens. Der Proben Tiegel wird neben dem Referenztiegel positioniert. Der Referenztiegel dient zur Ermittlung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenztiegel [27].

Die Proben temperatur wird bei der Messung mit einer konstanten Heizrate $\beta = dT/dt$ erhöht. Für die vorliegenden Analysen wurde eine Heizrate von 10 K/Min gewählt.

Dabei kann die Probe beim Verdampfen oder bei Zersetzungsreaktionen flüchtige Komponenten an die Umgebung abgeben oder aus der Umgebung als Reaktionspartner aufnehmen (z.B. Oxidation) [28].

Es entsteht ein Masseverlust durch physikalische Prozesse wie Verdampfen oder Sublimieren, durch Zerfall (Bildung flüchtiger Produkte) und durch Reduktionsreaktionen. Eine Massezunahme entsteht durch Oxidationsreaktionen.

Die Messgröße hängt nicht nur von dem gewählten Temperatur-Zeit-Programm und den Probeneigenschaften, wie Körnung der Probe, ab, sondern auch von anderen Einflussgrößen wie der Strömungsgeschwindigkeit und der Atmosphäre im Probenraum.

Meistens wird bei thermogravimetrischen Untersuchungen ein inertes Gas (z.B. N_2 oder Ar) verwendet. In manchen Fällen werden aber auch Luft, Sauerstoff oder andere Gase verwendet. Das Gas umströmt die Probe dabei laminar. Die abgegebenen Reaktionspartner der Probe werden durch die Gasströmung schnell abtransportiert, so dass keine Rückreaktion auftreten kann.

Bei den durchgeführten Analysen mit Filterasche wurde als Gas N_2 verwendet, um Reaktionen mit dem zugeführten Gas zu unterbinden.

Vom Gasauslass wurde das Gas in Waschflaschen geführt, um das verdampfte Quecksilber aus Sicherheitsgründen abzuscheiden. Es wurden drei Waschflaschen mit jeweils 250 ml 5%ige HNO_3 Säure, Kaliumjodjodid- und Kaliumjodid-Lösung verwendet, die über PE-Schläuche miteinander verbunden waren. Die Waschflaschen und der genutzte Ofen sind auf der Abb. 5-3 zu sehen.

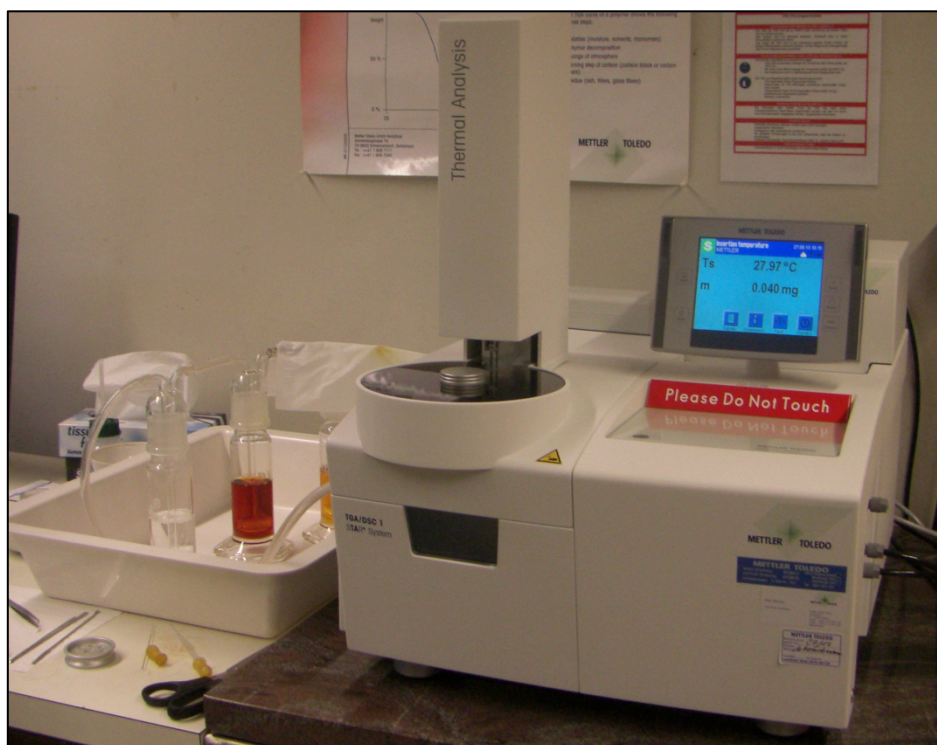


Abb. 5-3: Verwendete Apparatur der Fa. Mettler Toledo mit Waschflaschenaufbau [26]

5.1.1 *Thermogramme*

Von der thermogravimetrischen Kurve (TG-Kurve) kann man die augenblickliche Masse in Abhängigkeit der Temperatur ablesen. Es wurde für die durchgeführten Analysen die Einstellung Masseänderung in Prozent bezogen auf die Probengröße gewählt.

Zusätzlich zur TG-Kurve wird die DSC-Kurve von dem verwendeten Ofen simultan aufgenommen. Der im Mettler Toledo Ofen verbaute DSC-Sensor ist aus sechs Thermoelementen aufgebaut und misst mehrfach die Proben- und Referenztemperatur. Wenn in der Probe durch chemische Reaktionen Wärme freigesetzt oder verbraucht wird, entsteht eine Temperaturdifferenz zum Referenztiegel, so dass die Wärmestromänderung dargestellt werden kann. [28] Das Messgerät wird in regelmäßigen Abständen überprüft und das Wägesystem wird mit Gewichten kontrolliert. Mit Hilfe von Kalibriersubstanzen werden die Onset-Temperatur und die Schmelzwärme bestimmt, um zu überwachen, dass diese in den vom Hersteller angegebenen Toleranzbereichen liegen [27].

Mit „Onset“ ist der Anfang eines thermischen Effekts gemeint. Für die graphische und rechnerische Bestimmung des Punktes wird der „(...)Schnittpunkt der extrapolierten Basislinie vor dem Effekt mit einer Tangente an die durch den Effekt verursachte Kurve.“ verwendet [31]. Für Vergleichszwecke wird die Onset-Temperatur allgemein genutzt [31]. Die Onset-Temperatur ist nicht zu verwechseln mit der Siedepunkt-Temperatur. Die in der Literatur gegebenen Siedepunkte sind unter Gleichgewichtsbedingungen bestimmt. Die Onset-Temperatur dagegen ist eine Phasenumwandlungstemperatur, in der Gleichgewichte, durch die bei der TG vorliegenden Bedingungen, nicht erreicht werden.

5.1.2 ***Einflussgrößen der Methode***

Der Einfluss auf die Messkurve geht von mehreren Größen aus und überlagert sich. Es ist wichtig sich dieser verschiedenen Größen bewusst zu sein, aber eine genaue Erfassung ist für die Interpretation der Kurve nicht immer notwendig.

Einfluss der Wärmeleitung

Es sind zwei unterschiedliche Effekte zu beobachten. Zum einen entspricht die „wahre“ Probentemperatur nicht der angezeigten. Diese systematische Abweichung muss durch eine Temperaturkalibrierung erfasst werden. Es ist trotzdem zu bemerken, dass eine Unsicherheit von einigen Kelvin bestehen bleibt.

Zum anderen weist die Probe keine einheitliche homogene Temperatur auf. Es wird vielmehr von einem „Temperaturfeld“ gesprochen. Dadurch verschmiert der Ablauf der Reaktion. Vor allem feinkörnige Pulver haben einen langsamen Temperatúrausgleich. Es sollte deshalb möglichst ein kleines Probenvolumen und eine niedrige Heizrate gewählt werden, um den Effekt zu minimieren [28].

Parameter, die den Reaktionsverlauf beeinflussen

Der Reaktionsverlauf wird von der Intensität der Wechselwirkung zwischen Gas und Probe beeinflusst. Die Struktur der Probe (Körnung des Pulvers oder einkristalline Proben) und die Diffusionskoeffizienten der Reaktionspartner und –produkte haben einen Einfluss. Zusätzlich spielen Strömungsgeschwindigkeit und Druck des Gases eine Rolle.

Bei der Struktur der Probe hat sich gezeigt, dass die Reaktion in einer Pulverprobe früher einsetzt als in einer einkristallinen Probe.

Um Messungen vergleichen zu können, muss aus diesem Grund großer Wert auf die Einheitlichkeit von Proben- und Betriebsparameter gelegt werden [28].

Störungen der Wägung

Dieser Einfluss ist probenunabhängig.

Es handelt sich um Auftriebs- und Strömungseffekte, die sich gut durch die Aufnahme einer Blindkurve korrigieren lassen.

Einflüsse auf die Temperaturänderungen der Wägezelle müssen durch Thermostatisierung der Waage und einer Abschirmung des Probenraumes gegeben sein, um eine Beeinflussung zu verhindern [28].

5.2 Probenvorbereitung und Durchführung

Analysiert wurden belastete Quecksilberproben aus dem MVB-Versuch vom 13.06.13, sowie Filteraschen, die mit Quecksilberverbindungen verrieben oder bedampft wurden. Zusätzlich wurden die reinen Substanzen Hg, HgCl₂, Hg₂Cl₂ und HgSO₄ analysiert. Bei der Analyse der Reinsubstanzen wurden auch die Einflüsse der Einwaagemasse und der Probenvorbereitung (verrieben/unverrieben) untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluss von Herdofenkoks auf Quecksilber und Quecksilber(II)-chlorid untersucht. Es wurden die Onset-Temperaturen der Stufe bestimmt, die Quecksilber und Quecksilberverbindungen zuzuordnen war. Eine Stufe ist ein Teil der jeweiligen Messkurve, in der eine Umwandlung in der Probe abläuft.

In der vorliegenden Messreihe bestand sie aus einer absteigenden Flanke mit Wendepunkt (siehe Abb. 5-4 als Beispiel für eine Stufenform einer Reinsubstanz).

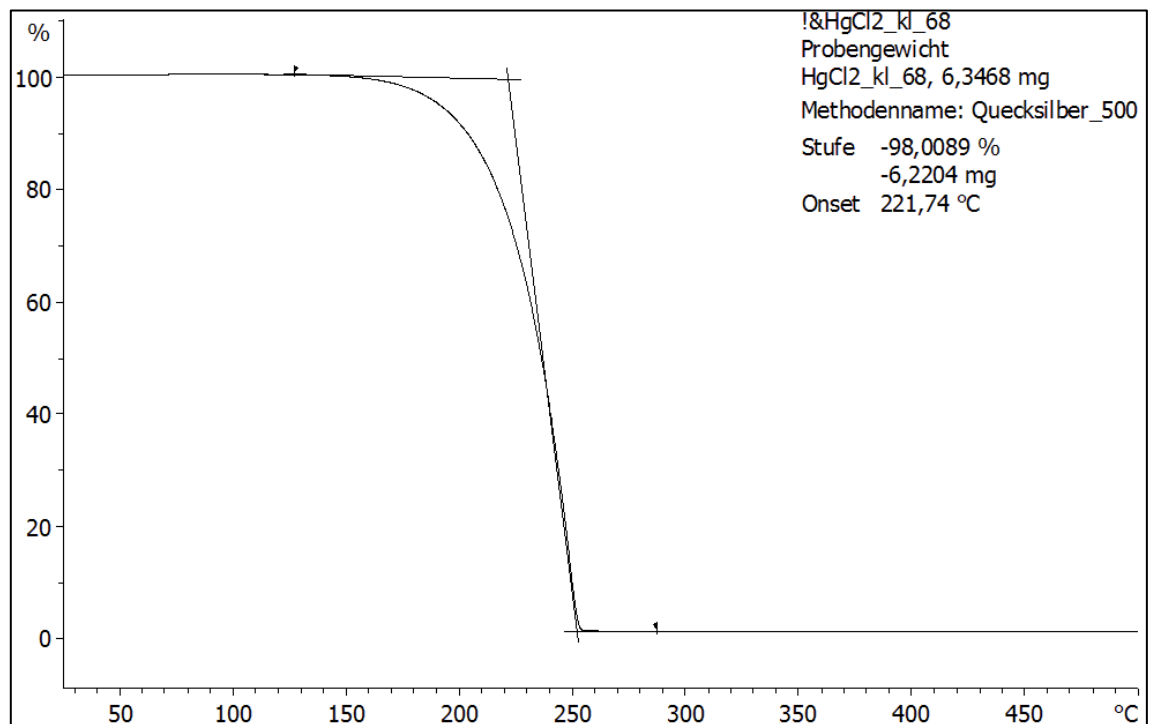


Abb. 5-4: Stufenform eines Thermogramms von HgCl₂

Festgestellt wurde, dass Proben mit <1% HgCl₂ Anteil keine eindeutigen Stufen erkennen lassen, so dass eine Auswertung nicht möglich ist.

Die belasteten Filterascheprouben des MVB-Versuchs am 13.06.13 ließen sich aufgrund einer zu geringen Menge an Quecksilberverbindungen nicht auswerten. Da auch die darauffolgenden Versuche keine größeren Quecksilbergehalte aufwiesen, wurden die Filteraschen der MVB-Versuche nicht weiter analysiert.

Stattdessen wurde mit im Labor hergestellten Proben gearbeitet.

Es wurde Filterasche mit sehr geringen Quecksilberbelastungen aus dem täglichen Betrieb der MVB verwendet. Diese Filterasche wurde anteilig mit 10% HgCl₂ und anteilig mit 10% Hg₂Cl₂ sowie 1:1 Mischungen der beiden Quecksilbersalze verrieben.

Es wurden auch Proben mit Herdofenkoks (HOK) und Kesselstaub als Grundmaterial verwendet, um den Einfluss von HOK auf die vorliegenden Quecksilberverbindungen zu untersuchen. Kesselstaub ist der Staub, der im Kessel der MVB anfällt. Die Zusammensetzung ist mit der Filterasche ohne HOK-Anteil vergleichbar. Der Kesselstaub wird aus dem Bereich des 2./3. Zug des Kessels entnommen. Zusätzlich wurde Filterasche mit verschiedenen Quecksilberverbindungen bedampft. Dazu wurde die gewünschte Quecksilberverbindung in ein Reagenzglas gegeben. Darüber wurde auf einem, den Querschnitt abdeckenden, Stück des Gewebefilterschlauches Filterasche gefüllt (siehe Abb. 5-5). Das Reagenzglas wurde erwärmt und die Quecksilberverbindung wurde bis zur vollständigen Verdampfung erhitzt. Die so präparierte Filterasche wurde z.T. ebenfalls vor der Untersuchung verrieben, um eine mögliche Auswirkung auf die Quecksilberverbindung zu untersuchen und für eine einheitliche Probenherstellung zu sorgen. Die vollständige Probenübersicht befindet sich im Anhang 10.

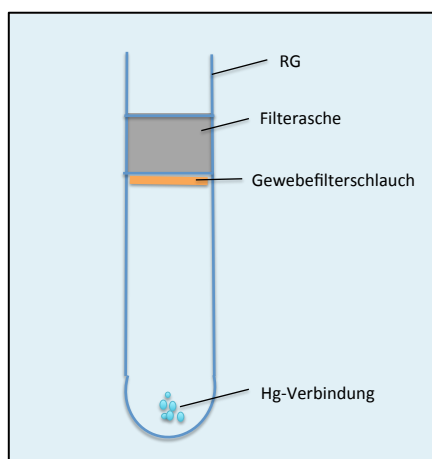


Abb. 5-5: Bedampfung im Reagenzglas [29]

Bei der Thermogravimetrie sollen möglichst feinkörnige Proben eingesetzt werden, weil durch eine größere Oberfläche eine größere Massenänderungsrate zu erwarten ist [30]. Die Proben wurden gleichmäßig in dem Tiegel verteilt und mit der Thermowaage eingewogen. Das jeweilige Tiegelgewicht wurde vorher eingewogen und automatisch abgezogen, um den Gewichtsverlust korrekt bestimmen zu können.

Die in Kapitel 5.4 dargestellten Versuche wurden mit der Methode „Quecksilber_500“ untersucht. Die Parameter dieser Methode sind im Anhang 9: Methodenbeschreibung und Probenübersicht aufgelistet.

5.3 Methodenfestlegung

Um eine Methode für die weiteren Analysen festzulegen, wurden vorher die Einflüsse unterschiedlicher Druckeinstellungen des Trägergases, verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten sowie die Heizrate auf die Lage der Temperatur des Onsets beobachtet.

Als Probe zur Methodenfestlegung wurde Wasser gewählt. Der Siedepunkt von Wasser liegt bei 99,97°C nach ITS-90 (bei 1013,25 hPa).

Versuch 1: Unterschiedliche Druckeinstellungen des Strömungsgases bei gleicher Methode

Methodenname: Wasser_10K/Min

Heizrate: 10 K/Min

Gasfluss: 40 ml/Min

Gas: N₂

Haltezeit: 2 Min auf 25°C/300°C

- Tiegel mit Deckel
- Die Blindkurve wurde jeweils abgezogen

Tabelle 5-1: Versuch 1 mit Wasser

Probe	Einstellung	Einwaage [mg]	Onset [°C]
27 H ₂ O	P = 1 bar	4,91	Nicht auswertbar
28 H ₂ O	P = 2 bar	11,18	93
29 H ₂ O	P = 3 bar	28,09	98
30 H ₂ O	P = 1 bar	17,78	97

Auswertung: Die Druckeinstellung beeinflusst die Onset-Temperatur wenig, den größeren Einfluss hat die Wassermenge.

Versuch 2: Unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten bei sonst gleichen Parametern.

Heizrate: 10 K/Min

P = 3 bar

Gas: N₂

Haltezeit: 2 Min auf 25°C/300°C

- Tiegel mit Deckel
- Die Blindkurve wurde jeweils abgezogen

Tabelle 5-2: Versuch 2 mit Wasser

Probe	Einstellung Geschwindigkeit	Einwaage [mg]	Onset [°C]
31 H ₂ O	V = 10 ml/Min	28,20	100
32 H ₂ O	V = 20 ml/Min	9,95	91
33 H ₂ O	V = 30 ml/Min	6,70	81
34 H ₂ O	V = 40 ml/Min	3,05	73
35 H ₂ O	V = 60 ml/Min	12,75	95
36 H ₂ O	V = 20 ml/Min	38,69	104
37 H ₂ O	V = 30 ml/Min	11,17	93
38 H ₂ O	V = 40 ml/Min	0	Nicht auswertbar, Wasser verdunstet

Auswertung: Problematisch sind die unterschiedlichen Einwaagen, die einen Einfluss auf die Onset-Temperatur haben. Außerdem verdunstet das Wasser im Tiegel bei langen Standzeiten.

Vergleichbar sind Tabelle 5-3 und Tabelle 5-4:

Tabelle 5-3: Versuch 2 mit Wasser mit großen Massen

Probe	Einstellung Geschwindigkeit	Einwaage [mg]	Onset [°C]
31 H ₂ O	V = 10 ml/Min	28,20	100
36 H ₂ O	V = 20 ml/Min	38,69	104
29 H ₂ O	V = 40 ml/Min	28,09	98

Tabelle 5-4: Versuch 2 mit Wasser mit kleinen Massen

Probe	Einstellung Geschwindigkeit	Einwaage [mg]	Onset [°C]
37 H ₂ O	V = 30 ml/Min	11,17	93
35 H ₂ O	V = 60 ml/Min	12,75	95

Bei kleineren Wassereinwaagen erfolgen stärkere Absenkungen der Onset-Temperaturen.

Die Strömungsgeschwindigkeit scheint, im Vergleich zur Einwaage, keinen großen Einfluss zu haben.

Versuch 3: Einfluss der Heizrate auf die Onset-Temperatur.

Gasfluss: 30 ml/Min

P = 3 bar

Gas: N₂

Haltezeit: 2 Min auf 25°C/300°C

- Tiegel mit Deckel
- Die Blindkurve wurde jeweils abgezogen

Tabelle 5-5: Versuch 3 mit Wasser

Probe	Einstellung Heizrate	Einwaage [mg]	Onset [°C]
39 H ₂ O	1 K/Min	11,03	59
40 H ₂ O	10 K/Min	0	Nicht auswertbar
41 H ₂ O	20 K/Min	0	Nicht auswertbar
42 H ₂ O	100 K/Min	7,84	106

Auswertung: Von den vier Versuchen sind nur zwei auswertbar. Die Tendenz ist, dass die Onset-Temperatur bei kleinerer Heizrate niedriger und bei großer Heizrate höher ist. Diese Auswirkung ist in der Literatur beschrieben [31].

Auswertung und Methodenfestlegung:

Die Druckeinstellung wurde auf 3 bar festgelegt, weil der Druck keinen großen Einfluss auf das Ergebnis hat.

Die Strömungsgeschwindigkeit hat auch nur einen geringen Einfluss im Vergleich zur Wassermenge. Es wurden 30 ml/Min festgesetzt.

Die Heizrate wurde auf 10 K/Min festgelegt. Bei Versuch 1 und 2 war das die eingestellte Rate, mit der eine Onset-Temperatur erreicht wurde, die dicht am Siedepunkt von Wasser liegt.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden unter Verwendung von Stickstoff durchgeführt, um eine Reaktion der vorliegenden Proben mit Sauerstoff zu unterbinden.

5.4 Auswertung und Diskussion der Thermogravimetrie-Ergebnisse

In den folgenden Tabellen werden die ermittelten Onset-Temperaturen der untersuchten Proben miteinander verglichen und ausgewertet.

5.4.1 Vergleich der Reinsubstanzen

Tabelle 5-6: Mittelwerte der Onset-Temperaturen der Reinsubstanzen

Nr	Name	Onset [°C]
1M	HgCl ₂	249,3
60	Hg	255,3
2M	Hg ₂ Cl ₂	300,0
3M	HgSO ₄	674,6

Bei den Reinsubstanzen hat HgCl₂ die niedrigste Onset-Temperatur im Vergleich zu den anderen untersuchten Reinsubstanzen. Dicht darauf folgen die Werte von Hg und Hg₂Cl₂. Die höchste Onset-Temperatur hat HgSO₄.

Eine verriebene Mischung der beiden Quecksilbersalze ergibt ein Thermogramm mit zwei Stufen. Die erste Stufe (48,35%) hat eine Onset-Temperatur bei 268°C. Diese Onset-Temperatur fällt in den Temperaturbereich von HgCl₂.

Die zweite Stufe (35,54%) hat eine Onset-Temperatur bei 344°C. Diese Onset-Temperatur fällt in den Temperaturbereich von Hg₂Cl₂ (siehe Tabelle 5-6).

Tabelle 5-7: Onset-Temperaturen von HgCl₂ und Hg₂Cl₂

Nr.	Name	Onset [°C]
61	HgCl ₂ +Hg ₂ Cl ₂	
	1. Stufe	267,9
	2. Stufe	344,3

5.4.2 Vergleich Filteraschen mit zugegebenen Reinsubstanzen

Tabelle 5-8: Filterasche mit Reinsubstanzen

Nr.	Name	Onset [°C]
56	FA bedampft mit Hg im RG	182,5
62	FA mit Hg verrieben	163,6
50	FA bedampft mit HgCl ₂ im RG	214,0
43	FA bedampft mit HgCl ₂ im RG	227,0
57	FA bedampft mit Hg ₂ Cl ₂	165,2
76	FA mit Hg ₂ Cl ₂ verrieben	229,4
66	FA mit HgSO ₄ verrieben	299,6

Wenn die Reinsubstanzen zur Filterasche hinzugefügt werden, lassen sich immer niedrigere Onset-Temperatur beobachten im Vergleich zur alleinigen Vorlage der Reinsubstanz.

Bei den bedampften Filteraschen erreicht Hg₂Cl₂ eine ähnliche niedrige Onset-Temperatur wie reines Hg. Beim Kondensieren wird wahrscheinlich kein Hg₂Cl₂ zurückgebildet, sondern es findet sich ein gemischtes Kondensat Hg und HgCl₂ auf der bedampften Filterasche. Dafür sprechen würde die Onset-Temperatur 183°C von Nr. 53 „FA bedampft mit HgCl₂:Hg im Verhältnis 50:50 im Reagenzglas“ (Tabelle 5-9). Diese Aussage deckt sich auch mit den letzten MVB-Versuchen, die anzeigen, dass sich auf der Filterasche kein Hg₂Cl₂ befindet [35].

Bei Hg auf Filterasche finden sich die niedrigsten Onset-Temperatur: zwischen 164°C (verrieben) und 183°C (bedampft). Ein niedrige Onset-Temperatur deutet auf einen höheren Hg-Anteil.

Die Filterasche mit Hg₂Cl₂ verrieben, erreicht dagegen eine Onset-Temperatur ähnlich wie Filterasche mit HgCl₂.

Auch bei Filterasche mit HgCl₂ senkt sich die Onset-Temperatur ab, im Vergleich zur Reinsubstanz. HgCl₂ auf Filterasche kommt aber der Onset-Temperatur der Reinsubstanz am nächsten. HgSO₄ auf Filterasche hat, wie auch bei den Reinsubstanzen, die höchste Onset-Temperatur.

5.4.3 Vergleich Filteraschen mit Hg/HgCl₂-Mischungen

Filteraschen bedampft mit Hg₂Cl₂, Hg oder Hg:HgCl₂ 50:50 haben eine ähnliche Onset-Temperatur unter 200°C.

Bei der Probe in der Filterasche mit Hg:HgCl₂ 50:50 verrieben wurde, waren im Gegensatz zu Nr. 53 deutlich 2 Stufen zu beobachten (Abb. 5-6). Die erste Stufe hat eine vergleichbare Onset-Temperatur wie Filterasche verrieben mit Hg (Siehe Nr. 62 in Tabelle 5-9). Die erste Stufe macht nur ca. 1,6% aus. In der zweiten Stufe liegt das restliche Hg mit HgCl₂ vor.

Die Onset-Temperatur von 234°C kommt dem Temperaturbereich von Filterasche mit HgCl₂ (Nr. 43 in Tabelle 5-9), sowohl als auch einer Filterasche mit Hg₂Cl₂ (Nr. 76 in Tabelle 5-9) sowie dem Bereich von Filterasche mit HgCl₂:Hg im Verhältnis 90:10 (Nr. 51 in Tabelle 5-9) und Kesselstaub verrieben mit HgCl₂:Hg im Verhältnis 70:30 (Nr. 64 in Tabelle 5-9) nahe.

Tabelle 5-9: Filterasche mit Hg/HgCl₂-Mischungen

Nr.	Name	Onset [°C]
57	FA bedampft mit Hg ₂ Cl ₂	165,2
76	FA mit Hg ₂ Cl ₂ verrieben	229,4
56	FA bedampft mit Hg im RG	182,5
62	FA verrieben mit Hg	163,6
53	FA bedampft mit HgCl ₂ :Hg im Verhältnis 50:50 im RG	183,3
77	FA mit HgCl ₂ :Hg im Verhältnis 50:50 verrieben	1. Stufe: 154,0 2. Stufe: 234,8
50	FA bedampft mit HgCl ₂ im RG	214,0
43	FA bedampft mit HgCl ₂ im RG	227,0
51	FA bedampft mit HgCl ₂ :Hg im Verhältnis 90:10	238,7
64	Kesselstaub verrieben mit HgCl ₂ :Hg im Verhältnis 70:30	226,4

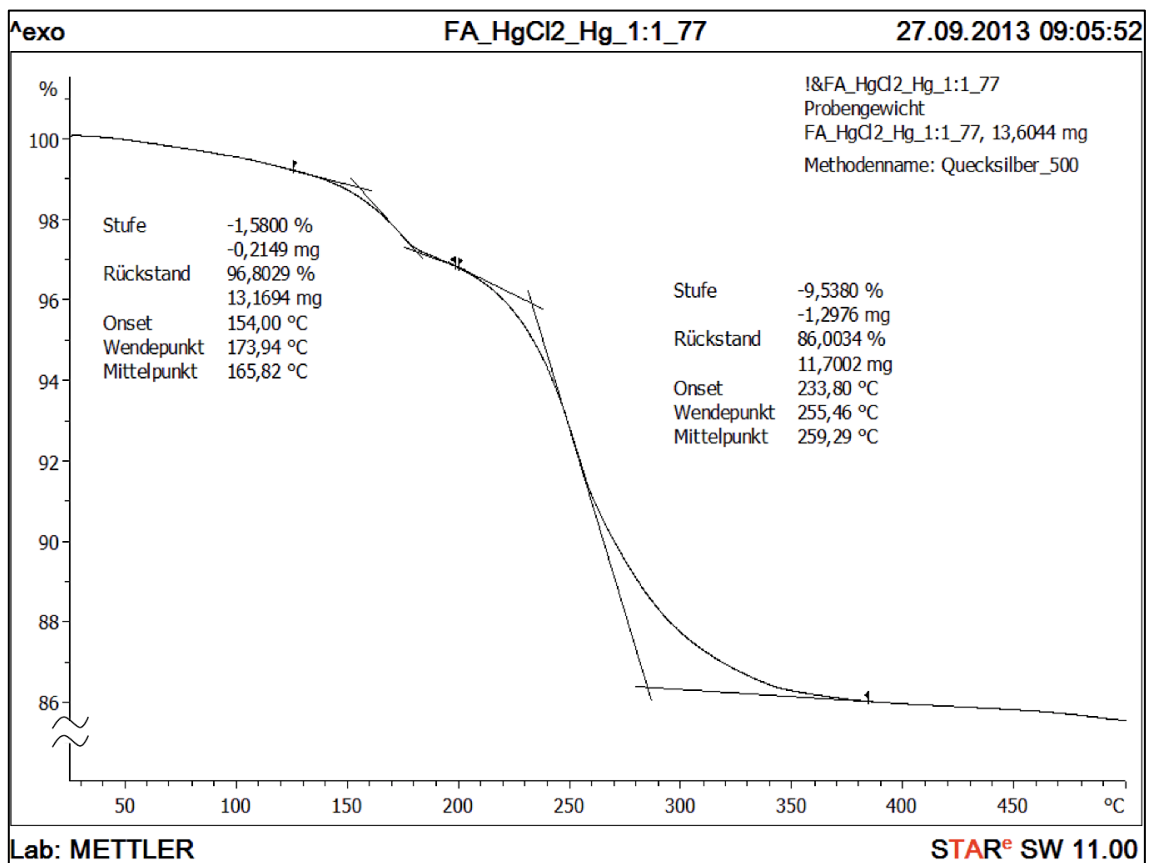


Abb. 5-6: Thermogramm der Probe Filterasche mit HgCl₂:Hg 50:50 verrieben

Wenn der HgCl₂ Anteil gegenüber dem Hg Anteil wie bei der 90:10 Mischung überwiegt, ist die Onset-Temperatur ähnlich der Filterasche mit HgCl₂ bedampft. Hg auf Filterasche und Hg₂Cl₂ auf Filterasche haben eine niedrigere Onset-Temperatur als HgCl₂ auf Filterasche.

Je höher der Anteil HgCl₂ im Rauchgas, desto höher liegt die Onset-Temperatur für das Kondensat auf der Asche (siehe Tabelle 5-10)

- Bei 90% HgCl₂ Anteil: 238,7°C ist die Onset-Temperatur ähnlich wie bei 100% HgCl₂ Anteil. (Mittelwert 225,5°C)
- Bei 70% Hg-Anteil sinkt die Onset-Temperatur auf 158,5°C

Tabelle 5-10: Übersicht Mittelwerte Onset-Temperaturen

Name	Reinsubstanz [°C]	auf FA [°C]
Hg	255,3	173,5
HgCl ₂	249,3	225,5
Hg ₂ Cl ₂	300,0	223,0
HgCl ₂ :Hg 90:10		238,7
HgCl ₂ :Hg 70:30		195,6
HgCl ₂ :Hg 50:50		154,0/233,8
HgCl ₂ :Hg 50:50		182,5
HgCl ₂ :Hg 30:70		158,5

5.4.4 Auswertung HgSO₄

Die Onset-Temperaturen der Reinsubstanz liegen bei ca. 673,5°C. Auf FA verrieben sinkt die Onset-Temperatur auf 300°C. Das unterschiedliche Probenvolumen hat keinen Einfluss auf die Onset-Temperatur.

Tabelle 5-11: Onset-Temperaturen von HgSO₄

Nr.	Name	Onset [°C]
71	HgSO ₄ Einwaage: 14,4 mg	673,5
72	HgSO ₄ Einwaage: 4,88 mg	675,6
66	FA mit HgSO ₄ verrieben	299,6

Laut der Studie von Tariq und Hill, in der HgSO₄ mit der Analysemethode TG untersucht wurde, ist HgSO₄ stabil bis 550°C, wenn die Heizrate 10 oder 20K/Min beträgt. Zwischen 550 – 750°C zerfällt HgSO₄ in Hg, SO₂, und O₂ [32]. In diesem Bereich liegt auch die hier festgestellte Onset-Temperatur.

Die Onset-Temperatur von HgSO₄ mit Filterasche verrieben weicht deutlich von der Reinsubstanz ab. Sie liegt aber immer noch höher, als die Onset-Temperatur von Hg und Hg-Chloriden.

Für eine Erklärung müssten noch weitere Untersuchungen erfolgen, von denen an dieser Stelle aus Zeitgründen abgesehen wurde.

5.4.5 Einfluss von Herdofenkoks

Um den Einfluss von HOK zu untersuchen, wurde Hg mit HOK verrieben. Bei Hg auf HOK ist eine ähnliche Onset-Temperatur zu finden wie auf FA: 185°C (verrieben).

Reines Hg zeigt also kein anderes Verhalten auf HOK als auf Filterasche (siehe Tabelle 5-12).

Tabelle 5-12: Hg auf Filterasche und Herdofenkoks

Nr.	Name	Onset [°C]
56	FA bedampft mit Hg im RG	182,5
62	FA verrieben mit Hg	163,6
63	HOK verrieben mit Hg	184,8

Es wurde auch eine Analyse mit HOK-freiem Kesselstaub durchgeführt.

Auf Kesselstaub fand sich eine ähnliche Onset-Temperatur, wenn man den Versuch mit 70% HgCl₂ Anteil mit dem 70% HgCl₂ Anteil auf Filterasche vergleicht (Kesselstaub: 190,3°C, Filterasche: 195,6°C). Der HOK Anteil in der Filterasche scheint bei diesem Versuch keinen Einfluss zu haben.

Tabelle 5-13: Vergleich Kesselstaub/Filterasche

Nr.	Name	Onset [°C]
65	Kesselstaub bedampft mit HgCl ₂ :Hg im Verhältnis 70:30 im RG	190,3
52	FA bedampft mit HgCl ₂ :Hg im Verhältnis 70:30 im RG	195,6

5.4.6 Einfluss der Einwaage

Es lässt sich bei HgCl_2 und Hg_2Cl_2 beobachten, dass kleinere Probeneinwaagen eine niedrigere Onset-Temperatur haben (siehe Tabelle 5-14).

Tabelle 5-14: Einfluss der Einwaage auf die Onset-Temperatur

Nr.	Name	Onset [°C]
58	HgCl_2 , Einwaage: 55,53 mg	276,9
69	HgCl_2 , Einwaage: 6,35 mg	221,7
59	Hg_2Cl_2 Einwaage: 68,19 mg	334,0
73	Hg_2Cl_2 unverrieben, Einwaage: 13,39 mg	302,1
74	Hg_2Cl_2 verrieben, Einwaage: 14,92 mg	298,2
70	Hg_2Cl_2 Einwaage: 4,86 mg	265,6

5.4.7 Einfluss der Probenbehandlung

Es wurde zusätzlich untersucht, ob die Probenbehandlung einen Einfluss hat. Eine bedampfte Probe wurde nach der Bedampfung im Mörser verrieben und im Vergleich unbehandelt untersucht. Es ergibt keinen signifikanten Unterschied, ob die bedampfte Probe verrieben wurde (siehe Tabelle 5-15).

Tabelle 5-15: Vergleich der Probenbehandlung bei Bedampfung

Nr.	Name	Onset [°C]
43	FA bedampft mit HgCl ₂ im RG; unbehandelt	227,0
45	FA bedampft mit HgCl ₂ im RG; verrieben	225,3

Filterasche mit Hg₂Cl₂ im Mörser verrieben verglichen mit der Probe, in der Hg₂Cl₂ nur mit der Filterasche durch Vermischen verbunden wurde, lässt eine minimale Abweichung der Temperatur erkennen (siehe Tabelle 5-16).

Tabelle 5-16: Vergleich der Probenbehandlung Filterasche mit Hg₂Cl₂

Nr.	Name	Onset [°C]
76	FA mit Hg ₂ Cl ₂ verrieben	229,4
75	FA mit Hg ₂ Cl ₂ unverrieben	216,6

Bei den Reinsubstanzen wurde auch eine Probe im Mörser verrieben und eine direkt in den Tiegel ohne Behandlung gegeben. Der Vergleich einer verriebenen und einer unverriebenen Probe ergibt keine signifikante Onset-Temperatur Abweichung (siehe Tabelle 5-17).

Tabelle 5-17: Vergleich der Probenbehandlung bei einer Reinsubstanz

Nr.	Name	Onset [°C]
73	Hg ₂ Cl ₂ unverrieben, Einwaage: 13,39 mg	302,1
74	Hg ₂ Cl ₂ verrieben, Einwaage: 14,92 mg	298,2

6. Zusammenfassung

Es wurden die Onset-Temperaturen für die Reinsubstanzen von Quecksilber, Quecksilber(II)-chlorid, Quecksilber(I)-chlorid und Quecksilber(II)-sulfat bestimmt.

Die Onset-Temperaturen liegen niedriger bei der mit Quecksilber und Quecksilber-Verbindungen bedampften Filterasche im Vergleich zu den untersuchten Reinsubstanzen.

Die Ergebnisse der Analysen geben Grund zur Annahme, dass die Gasmischungen von Hg^0 und HgCl_2 als Mischung von Hg^0 und HgCl_2 auf Filterasche kondensieren, wobei Teile des Hg^0 chemisorbiert werden, und nicht mehr desorbieren. Dieses Resultat stimmt mit den MVB-Versuchen überein.

Die Onset-Temperatur ist vom Masseverhältnis $\text{Hg}^0/\text{HgCl}_2$ abhängig: Je höher der Hg^0 Anteil ist, desto niedriger ist die Onset-Temperatur.

HgSO_4 Verbindungen auf Filterasche sind am wenigsten flüchtig: Sie haben die höchsten Onset-Temperatur um 300°C .

Die Analysen Kesselstaub bedampft mit $\text{HgCl}_2:\text{Hg}$ und HOK verrieben mit Hg zeigten, dass der HOK Anteil keinen signifikanten Einfluss auf die Onset-Temperatur hat.

Bei den Analysen mit unterschiedlichen Einwaagen konnte festgestellt werden, dass eine kleinere Einwaage die Onset-Temperatur herabsenkt.

Bei den Untersuchungen mit unterschiedlicher Probenbehandlung (verrieben/unverrieben) konnte kein signifikanter Unterschied bei den Onset-Temperaturen festgestellt werden.

Es konnte nicht untersucht werden, welche Gemische von Quecksilberchlorid-Verbindungen auf Original-Filteraschen der MVB zu finden sind, weil die Filteraschen aus den MVB-Versuchen mit zu wenig Quecksilber belastet waren, um sie mit der TGA auswerten zu können.

Für eine genaue Analyse, bei welcher Temperatur welche Verbindung auf der Filterasche sublimiert, wäre die Verknüpfung der Thermogravimetrie mit einer Gaschromatographie im Anschluss sinnvoll.

7. Literaturverzeichnis

[1] Umweltbundesamt (2013): Thermischen Behandlungsanlagen, die überwiegend Siedlungsabfälle verbrennen.

<http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/bilder/dateien/muellverbrennungsanlagen.pdf> (Stand 19.09.13)

[2] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen - 17. BImSchV) i.d.F. vom 02.05.2013

[3] Umweltbundesamt, Nationale Trendtabelle für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990 (15.04.12)

<http://www.bundesumweltamt.de/emissionen/publikationen.htm> (Stand 5.08.13)

[4] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (21.03.2013): Pressemitteilung: Staatengemeinschaft beschließt weltweite Quecksilberkonvention. www.bmu.de/N49732/ (Stand 5.08.13)

[5] A.F. Hollemann/Egon Wiberg/Nils Wiberg (2007): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage, Berlin: Walter de Gruyter

[6] Thomas Hillenbrand/ Frank Marscheider-Weidemann/ Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung)/ Kerstin Heitmann (Ökopool - Institut für Ökologie und Politik) (2006): Datenblatt Nr. 21: Quecksilber.

<http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/stoffhaushalt/quecksilber.pdf> (Stand: 20.07.13)

[7] Rainer Theveßen (1994): Untersuchung zur Adsorption und Desorption von Quecksilber und Quecksilber(II)chlorid auf Herdofenkoks, Berichte des Forschungszentrums Jülich

[8] Franz Slemr (2007): Quecksilber aus dem Regenwald. Max Planck Forschung 3/2007, S. 9

[9] Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW) (Hrsg.) (2003): Quecksilber und seine Verbindungen bei der Abfallverbrennung, Essen

- [10] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) (2004): Quecksilber und Methylquecksilber in Fischen und Fischprodukten – Bewertung durch die EFSA Stellungnahme des BfR vom 29. März 2004, http://www.bfr.bund.de/cm/343/quecksilber_und_methylquecksilber_in_fischen_und_fischprodukten_bewertung_durch_die_efsa.pdf (Stand 20.09.13)
- [11] Umweltgutachterausschuss (UGA) beim Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2013): EMAS = Eco-Management and Audit Scheme, <http://www.emas.de> (Stand 14.09.13)
- [12] Müllverwertung Borsigstraße GmbH (2013): Umweltbericht 2013
- [13] Müllverwertung Borsigstraße (2013): MVB_Präsentation_dt_inkl.Sicherheitsinfo. Power-Point-Präsentation der MVB.
- [14] Müllverwertung Borsigstraße GmbH: Gewebefilter – Funktion/Probleme/Ausblick. Interne Dokumentation
- [15] Müllverwertung Borsigstraße GmbH (2013): Fotos Hg Rohgasmessung. Interne Dokumentation
- [16] CONTREC AG (2013): Kontinuierliche Messung von Emissionen - In-Situ Messsysteme. DOAS - OPSIS System. http://www.contrec.ch/index.php/produkte/in-situ/doas_opsis_system/ (Stand: 2.09.13)
- [17] V. Gabske (1998): Quecksilber in Hamburgs Haus- und Gewerbemüll, Recherche relevanter Quellen. Studie 253 im Auftrag der Umweltbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg -Amt für Immissionsschutz-
- [18] Müllverwertung Borsigstraße GmbH (1998 – 2012): Hg-Ereignisse Übersicht. Interne Dokumentation
- [19] Müllverwertung Borsigstraße GmbH (2012): MVB_Hg_abscheidung. Interne Power-Point-Präsentation.

- [20] Hanns-Rudolf Paur (1997): Quecksilberrückhaltung und –messung. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Technische Chemie (Bereich Thermische Abfallbehandlung)
- [21] K.R.G. Hein, M. Hocquel, S. Unterberger (2000): Quecksilber und seine Verbindungen bei der Abfallverbrennung. Studie im Auftrag des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfesselwesen Universität Stuttgart (IVD)
- [22] Hartmut Braun, Michael Metzger, Hubert Vogg (1986): Zur Problematik der Quecksilber-Abscheidung aus Rauchgasen von Müllverbrennungsanlagen 1. Teil. Müll und Abfall 2/86, S. 62-71
- [23] Peter Neumann, Klaus Gerhard Schmidt (1992): Adsorption von gasförmigem Quecksilber(II)-chlorid an Aktivkoks/Aktivkohle. Chem. Ing. Tech. 64 (1992) Nr. 10, S. 963 - 964
- [24] Hartmut Braun, Michael Metzger, Hubert Vogg (1986): Zur Problematik der Quecksilber-Abscheidung aus Rauchgasen von Müllverbrennungsanlagen 2. Teil. Müll und Abfall 3/86, S. 89-95
- [25] Mettler Toledo AG (2007): Thermogravimetrie für höchste Ansprüche. http://de.mt.com/dam/mt_ext_files/Editorial/Generic/4/TGA_DSC_1_Product_Brochure_Editorial-Generic_1186143058785_files/51724558_tga_dsc1broschd.pdf (Stand 10.09.13)
- [26] A. Wiener (2013): Foto Tiegel und Foto Thermowaage mit Waschflaschenaufbau. Unveröffentlicht
- [27] A. Poelders (2013): Prüfmethode: Simultane Bestimmung des Massenverlustes durch Thermogravimetrie und der Kristallisationsenthalpie durch Dynamische Differenzkalorimetrie, Prüfmethodebeschreibung des Instituts für Umwelttechnik und Energiewirtschaft TUHH
- [28] Wolfgang F. Hemminger/ Heiko K. Cammenga (1989): Methoden der Thermischen Analyse. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin

- [29] A. Wiener (2013): Bedampfung im Reagenzglas. Unveröffentlicht
- [30] DIN 51006:2005-07 (2005): Thermische Analyse (TA) – Thermogravimetrie (TG) – Grundlagen
- [31] Georg Widmann/ Rudolf Riesen (1990): Thermoanalyse. Anwendungen, Begriffe, Methoden. 3. Auflage, Heidelberg: Hüthig Buch Verlag
- [32] J.O. Hill, S.A. Tariq (1980): Thermal analysis of mercury(I)sulfate and mercury(II)sulfate. Journal of Thermal Analysis, Vol. 21 (1981), S. 277 – 281
- [33] H.R. Christen (1984): Einführung in die Chemie. 4. Auflage, Frankfurt am Main: Verlag Moritz Diesterweg GmbH & Co und Aarau: Verlag Sauerländer AG
- [34] Ute Jäger, Harald Thorwarth, Carolina Acuna-Caro, Günther Scheffknecht (2006): Verhalten von Quecksilber und seinen Verbindungen in staubhaltigen Rauchgas. IVD-Berichte der Universität Stuttgart
- [35] W. Paulick: Mitteilung vom 07.10.13

8. Anhang

Anhang 1: Tabelle Physikalische Eigenschaften von Quecksilber und ausgewählten Verbindungen

Tabelle 8-1: Physikalische Eigenschaften von Quecksilber und ausgewählten Verbindungen

	Schmelzpunkt [C°]	Siedepunkt [C°]	Dampfdruck [Pa]	Löslichkeit [g/l]	Dichte [g/cm ³]
Hg	-38,84 ^(*3)	357 ^{(*2 (*3)}	0,17 (20°C), 0,39 (30°C) ^(*1)	0,00002 (25°C) ^(*1)	13,55 (20°C) ^(*1)
HgCl ₂	280 ^(*3)	303 ^(*3)	0,01 (20°C, 10 (100°C) ^(*9)	74 (20°C), 550 (100°C) ^(*9)	5,44 ^(*9)
Hg ₂ Cl ₂	Zersetzung bei 383 ^(*3)	Zersetzung bei 383 ^(*3)	ca. 1,5 (120°C) ^(*10)	0,0023 (20°C) ^(*10)	7,15 (20°C) ^(*7)
HgBr ₂	238 ^{(*3 (*4)}	318 ^(*3)	ca. 12 (100°C) ^(*8)	6 (25°C) ^(*8)	6,1 (25°C) ^(*8)
Hg ₂ Br ₂	Zersetzung bei 345 ^(*3)	Zersetzung bei 345 ^(*3)	k.A.	0,0004 (25°C) ^(*6)	7,68 (25°C) ^(*3)
HgI ₂	257 ^{(*3);}	351 ^(*3)	k.A.	0,06 (25°C) ^(*6)	6,271 (25°C) ^(*6)
Hg ₂ I ₂	290 ^(*3)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
HgSO ₄	Zersetzung bei 450 ^(*6)	Zersetzung bei 450 ^(*6)	k.A.	Zersetzung ^(*6)	6,47 (25°C) ^(*6)

Quellenangabe:

^(*1) Sicherheitsdatenblatt Quecksilber reinst der Fa. Merck Stand 09.03.04

^(*2) H.R. Christen (1984): Einführung in die Chemie. 4. Auflage, Frankfurt am Main: Verlag Moritz Diesterweg GmbH & Co und Aarau: Verlag Sauerländer AG

^(*3) A.F. Hollemann/Egon Wiberg/Nils Wiberg (2007): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage, Berlin: Walter de Gruyter

^(*6) GESTIS Stoffdatenbank des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

^(*7) Sicherheitsdatenblatt der Fa. SCS GmbH, Bonn. Stand 01.03.05

^(*8) Sicherheitsdatenblatt der Fa. Merck, Stand 04.11.11

^(*9) Datenblatt Quecksilber(II)-chlorid bei Merck, abgerufen am 05.04.13.

^(*10) Sicherheitsdatenblatt Quecksilber(I)-chlorid von Fa. Merck, abgerufen am 24.06.13

Anhang 2: Entwicklung der Schwermetall-Emissionen

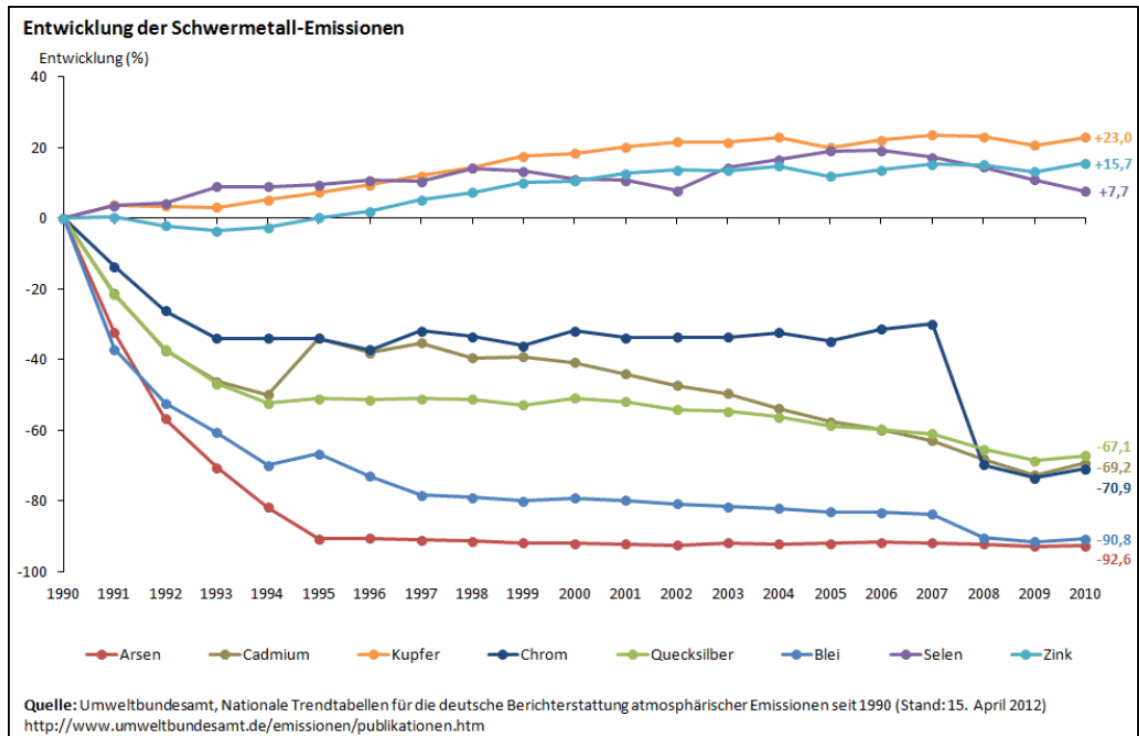


Abb. 8-1: Entwicklung der Schwermetall-Emissionen [3]

Anhang 3: Hg gesamt und Hg⁰ für Rohgas im Kessel

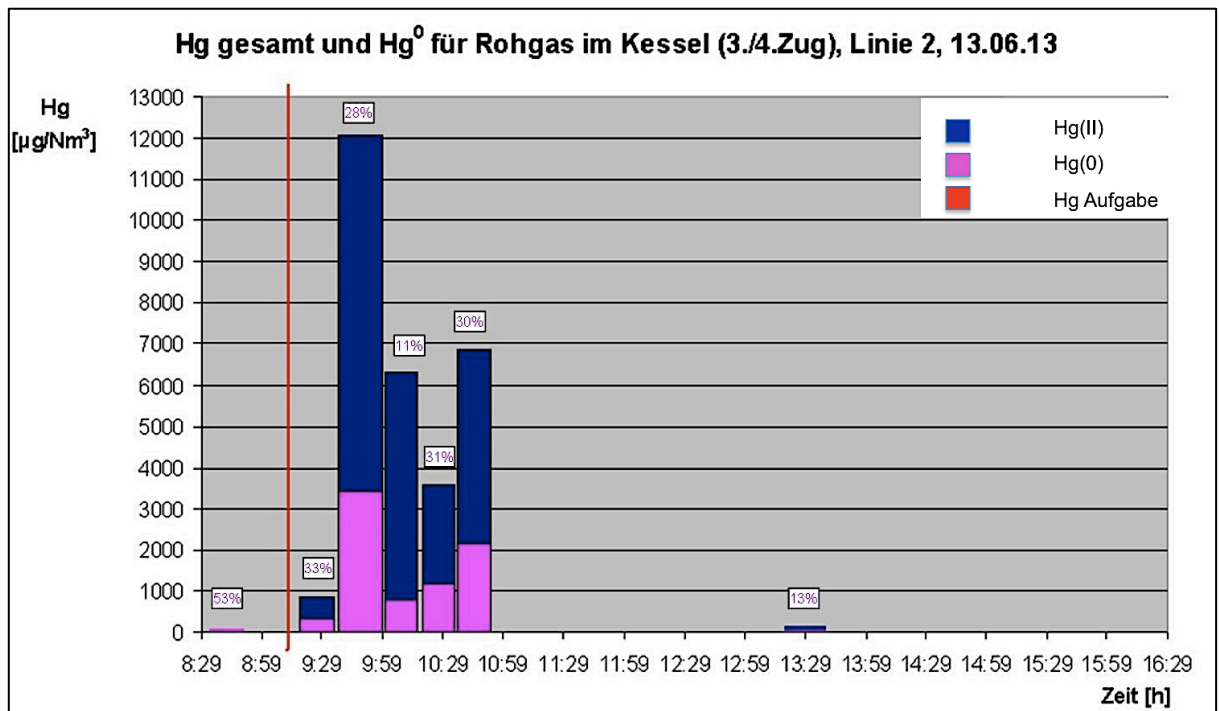


Abb. 8-2: Hg gesamt und Hg(0) für Rohgas im Kessel

Anhang 4: MVB Versuch Nr. 3: Hg/Hg²⁺ Gehalte nach GWF und nach HCl-Wäscher

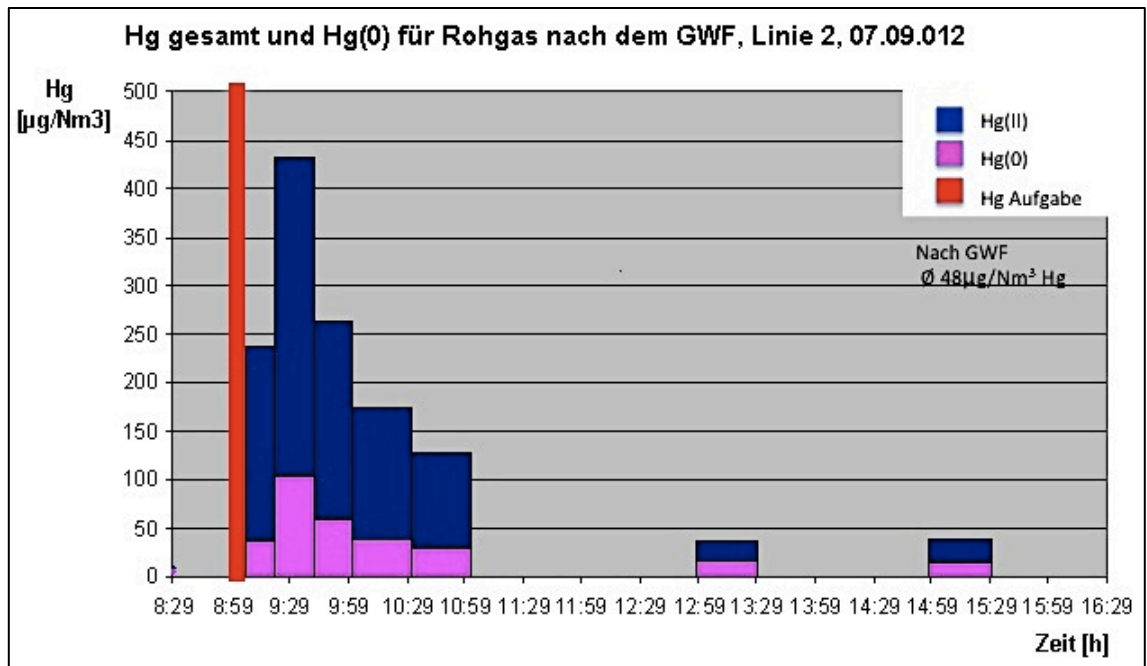


Abb. 8-3: MVB Versuch Nr. 3: Hg/Hg(II) Gehalte nach GWF

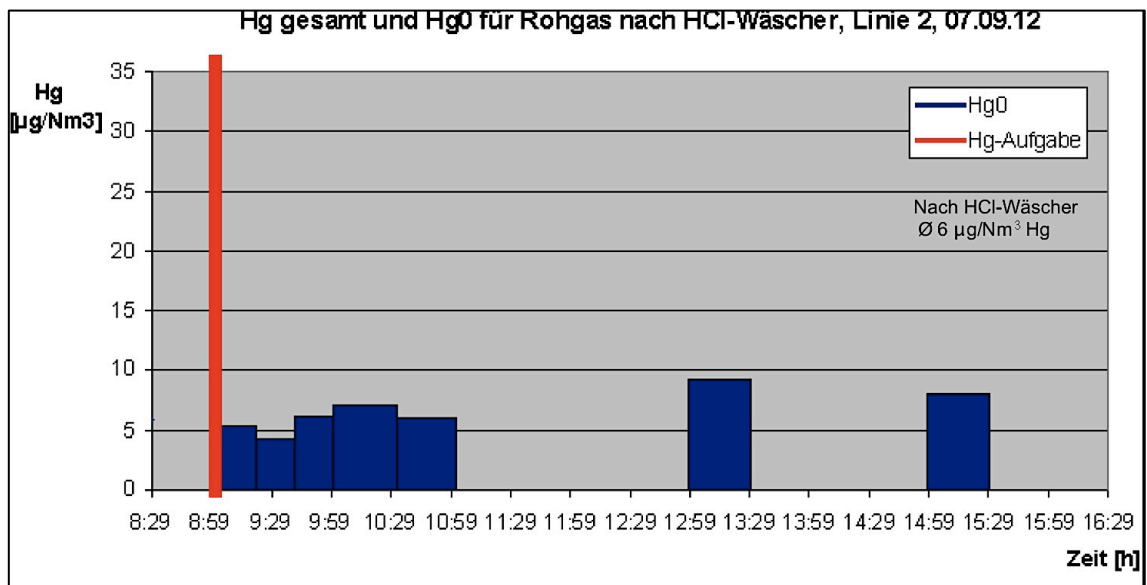


Abb. 8-4: MVB Versuch Nr. 3: Hg/Hg(II) Gehalte nach HCl-Wäscher

Anhang 5: Quecksilbergehalt im Rauchgaswaschwasser in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

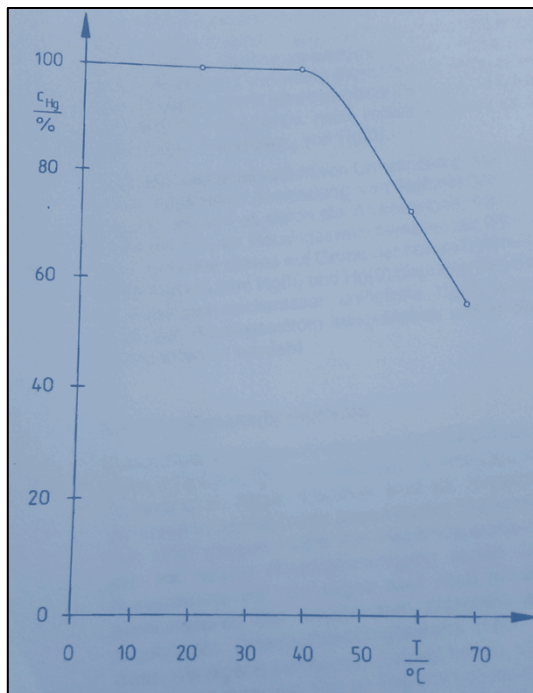


Abb. 8-5: Quecksilbergehalte im Rauchgaswaschwasser in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur [16]

Anhang 6: Quecksilbergehalt in Rauchgaswaschwasser in Abhängigkeit vom pH-Wert

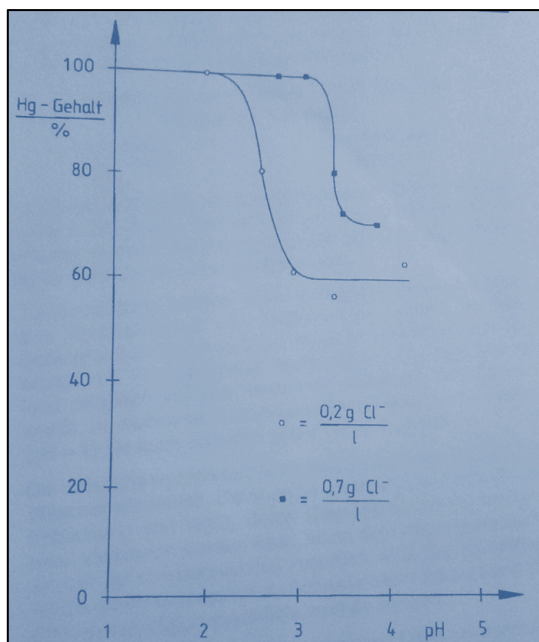


Abb. 8-6: Quecksilbergehalte im Rauchgaswaschwasser in Abhängigkeit vom pH-Wert [16]

Anhang 7: Verwendete Geräte

TGA/DSC 1 Mettler Toledo

- Mikrowaage (1 µg)
- Ofen (Hochtemperaturbereich bis 1600°C)
- Autosampler

Gas Controller GC 200 mit Display

CC 415 Huber (Kühlsystem)

Computer

- Windows 7
- STARe Software Version 11.00a

Aluoxid-Tiegel klein

- ALU OXIDE CRUCIBLES 70 µg annealed at 1100°C

Gase

Um eine Reaktion der vorliegenden Proben mit Sauerstoff zu unterbinden, wurden die thermogravimetrischen Untersuchungen unter Verwendung von Stickstoff, eingestellt auf 3 bar, durchgeführt.

Anhang 8: Datenblatt des Hochtemperaturofens [25]

TGA/DSC 1 Spezifikationen

Temperaturangaben	Kleiner Ofen	Grosser Ofen	Hochtemperaturofen
Temperaturbereich	RT ... 1100 °C	RT ... 1100 °C	RT ... 1600 °C
Temperaturgenauigkeit ¹⁾	± 0.25 K	± 0.3 K	± 0.5 K
Temperaturpräzision ¹⁾	± 0.15 K	± 0.2 K	± 0.3 K
Auflösung der Ofentemperatur	0.001 K	0.001 K	0.002 K
Aufheizzeit	5 min (RT ... 1100 °C)	10 min (RT ... 1100 °C)	10 min (RT ... 1600 °C)
Abkühlzeit	20 min (1100 ... 100 °C)	22 min (1100 ... 100 °C)	27 min (1600 ... 100 °C)
Abkühlzeit mit Helium	≤ 10 min (1100 ... 100 °C)	≤ 11 min (1100 ... 100 °C)	≤ 13 min (1600 ... 100 °C)
Heizrata ²⁾	250 K/min	150 K/min	100 K/min
Kühlrate ²⁾	-20 K/min (≥150 °C)	-20 K/min (≥150 °C)	-20 K/min (≥200 °C)
Probenvolumen	≤ 100 µL	≤ 900 µL	≤ 900 µL

Spezialmodi

Automatisierung	
Vakuum	
MaxRes	optional
TGA-MS	
TGA-FTIR	
TGA-Sorption	nein optional

Waagenangaben	Messbereich	Auflösung
MX1 / MX5	≤ 1g / ≤ 5g	1.0 µg
UMX1 / UMX5	≤ 1g / ≤ 5g	0.1 µg
Interne Ring-Referenzgewichte		2
Blindkurvenreproduzierbarkeit	besser als ± 10 µg über den gesamten Temperaturbereich	

Kalorimetrische Angaben

Sensorgaben (typische Werte)	Sensortyp	SDTA	DTA	DSC
	Oberflächenmaterial	Platin	Platin	Keramik
	Anzahl Thermoelemente	1	2	6
	Signalzeitkonstante bei 900 °C	15 s	14 s	14 s
	Empfindlichkeit	0.5 mW	0.2 mW	0.1 mW
	Auflösung der Ofentemperatur	0.005 K	0.0001 K	0.00003 K
	Enthalpie-Reproduzierbarkeit (Standardabweichung)	besser als 5 %		

Abtastung

Abtastrate	maximal 10 Werte pro Sekunde
------------	------------------------------

Zulassungen

IEC/EN61010-1:2001, IEC/EN61010-2-010:2003
 CAN/CSA C22.2 No. 61010-1-04
 UL Std No. 61010A-1
 EN61326-1:2006 (Class B)
 EN61326-1:2006 (industrial environments)
 FCC, Part 15, class A
 AS/NZS CISPR 22, AS/NZS 61000.4.3
 Konformitätszeichen: CE

¹⁾ bezogen auf metallische Referenzen

²⁾ abhängig von der Gerätekonfiguration

www.mt.com

Für mehr Informationen

Mettler-Toledo AG, Analytical
 CH-8603 Schwerzenbach, Schweiz
 Telefon +41-44-806 77 11
 Fax +41-44-806 73 50
 Internet: www.mt.com

Technische Änderungen vorbehalten
 © 07/2007 Mettler-Toledo AG
 Gedruckt in der Schweiz, ME-51724558
 MarCom Analytical



Qualitätszertifikat. Entwicklung, Produktion und Prüfung nach ISO9001.



Umweltmanagement-System nach ISO14001.



«Conformité Européenne»
 Dieses Zeichen gibt Ihnen die Gewähr, dass unsere Produkte den EU-Richtlinien entsprechen.

Anhang 9: Methodenbeschreibung und Probenübersicht

Tabelle 8-2: Methodenbeschreibung

Name der Methode	Anfang: Haltezeit	Heizrate [K/Min]	Endtemperatur [°C]	Ende: Haltezeit	Strömungsgeschwindigkeit Gas [ml/Min]	Gas
Quecksilber_500	5 Min auf 25°C	10	500	1 Min auf 500°C	30	N2
Quecksilber_30ml/Min	5 Min auf 25°C	10	1000	10 Min auf 1000°C	30	N2
Wasser_10K/Min	2 Min auf 25°C	10	300	2 Min auf 300°C	40	N2
Wasser_10ml/Min	2 Min auf 25°C	10	300	2 Min auf 300°C	10	N2
Wasser_20ml/Min	2 Min auf 25°C	10	300	2 Min auf 300°C	20	N2
Wasser_30ml/Min	2 Min auf 25°C	10	300	2 Min auf 300°C	30	N2
Wasser_60ml_Min	2 Min auf 25°C	10	300	2 Min auf 300°C	60	N2
H2O_1K/Min	2 Min auf 25°C	1	300	2 Min auf 300°C	30	N2
H2O_20K/Min	2 Min auf 25°C	20	300	2 Min auf 300°C	30	N2
H2O_100K/Min	2 Min auf 25°C	100	300	2 Min auf 300°C	30	N2

Tabelle 8-3: Probenübersicht

Nr.	Name	Datum	Methode	Probenzusammensetzung	Tiegelposition	Anmerkungen	Probengewicht Tiegel [mg]	Onset [°C]
27	H2O_27_1bar	09.08.13	Wasser_300	1 Tropfen Wasser	102	Druckeinstellung Stickstoff 1 bar; mit Deckel	4,91	nicht auswertbar
28	H2O_28_2bar	09.08.13	Wasser_300	1 Tropfen Wasser	102	Druckeinstellung Stickstoff 2 bar; mit Deckel	11,17	
29	H2O_29_3bar	09.08.13	Wasser_300	1 Tropfen Wasser	102	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	28,09	98,09
30	H2O_30_1bar	12.08.13	Wasser_100/Min	1 Tropfen Wasser	102	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	17,38	97,38
31	H2O_31_10ml/min	12.08.13	Wasser_10ml/Min	1 Tropfen Wasser	102	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	28,2	100,42
32	H2O_32_20ml/min	12.08.13	Wasser_20ml/Min	1 Tropfen Wasser	103	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	9,95	91,33
33	H2O_33_30ml/min	12.08.13	Wasser_30ml/Min	1 Tropfen Wasser	104	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	6,7	81,32
34	H2O_34_40ml/min	12.08.13	Wasser_100/Min	1 Tropfen Wasser	105	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	3,05	72,96
35	H2O_35_60ml/min	12.08.13	Wasser_60ml/Min	1 Tropfen Wasser	106	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	12,75	94,73
36	H2O_36_20ml/min	13.08.13	Wasser_20ml/Min	1 Tropfen Wasser	102	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	38,69	104,2
37	H2O_37_30ml/min	13.08.13	Wasser_30ml/Min	1 Tropfen Wasser	103	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	11,17	93,15
38	H2O_38_40ml/min	13.08.13	Wasser_100/Min	1 Tropfen Wasser	104	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	11,03	nicht auswertbar
39	H2O_39_1K/Min	13.08.13	H2O_1K/Min	1 Tropfen Wasser	102	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel		59,28
40	H2O_40_10K/Min	13.08.13	Wasser_30ml/Min	1 Tropfen Wasser	103	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel		nicht auswertbar
41	H2O_41_20K/Min	13.08.13	H2O_20K/Min	1 Tropfen Wasser	104	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel		nicht auswertbar
42	H2O_42_100K/Min	13.08.13	H2O_100K/Min	1 Tropfen Wasser	105	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	7,84	106,32
43	H2O_42_100K/Min	13.08.13	Quecksilber_1000	FA bedampft mit HgCl2; original	106	Falsch benannt ist FA, bedampft_43; Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	16,84	227,02
44	H2O_44_40ml/min	13.08.13		1 Tropfen Wasser	107	Versuch abgebrochen! Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel		
45	FA gemörsert_45	14.08.13	Quecksilber_1000	FA bedampft mit HgCl2; gemörsert	102	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	14,89	225,3
46	FA bedampft_46	20.08.13	Quecksilber_30ml/min	FA bedampft mit HgCl2+Hg im Reagenzglas	102	Auswertung unklar, blank Abzug war nicht verständlich		236
47	FA bedampft_HgCl2_47_flasche	20.08.13	Quecksilber_500	FA in der Flasche bedampft mit HgCl2	102	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel		
48	FA bedampft_Hg2Cl2_48_fritte	20.08.13	Quecksilber_500	FA bedampft mit Hg2Cl2 in der Fritte	103	nicht auswertbar -> nicht genug auf der Asche drauf		
49	FA bedampft_Hg_HgCl2_49_fritte	20.08.13	Quecksilber_500	FA bedampft mit Hg und HgCl2 in der Fritte	104	nicht auswertbar -> nicht genug auf der Asche drauf		
50	FA bedampft_HgCl2_50_RG	20.08.13	Quecksilber_500	FA bedampft mit HgCl2 im Reagenzglas	105	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	18,318	214
51	FA_Hg_HgCl2_90_10_51	21.08.13	Quecksilber_500	FA bedampft mit HgCl2;Hg 90:10 im RG	101		13,8867	238,72
52	FA_HgCl2_Hg_70_30_52	21.08.13	Quecksilber_500	FA bedampft mit HgCl2;Hg 70:30 im RG	101		17,62	195,55
53	FA_HgCl2_Hg_50_50_53	21.08.13	Quecksilber_500	FA bedampft mit HgCl2;Hg 50:50 im RG	102		15,74	183,33
54	FA_HgCl2_Hg_30_70_RG_54	21.08.13	Quecksilber_500	FA bedampft mit HgCl2;Hg 30:70 im RG	103		13,5	158,54
55	FA_HgCl2_Hg_10_90_RG_55	21.08.13	Quecksilber_500	FA bedampft mit HgCl2;Hg 10:90 im RG	104	Fragwürdig; Vermischung und Verdampfung war nicht einheitlich		219,76
56	FA_Hg_56_RG	21.08.13	Quecksilber_500	FA bedampft mit Hg im RG	105		14,64	182,52
57	FA bedampft_Hg2Cl2_57_RG	21.08.13	Quecksilber_500	FA bedampft mit Hg2Cl2 im RG	105		13,37	165,16
58	HgCl2_bis500_58	21.08.13	Quecksilber_500	HgCl2	106		55,53	276,92
59	HgCl2_bis500_59	21.08.13	Quecksilber_500	HgCl2+Hg2cl2 1:1 verrieben	108		68,19	333,95
60	Hg_60	23.08.13	Quecksilber_500	Hg	101		41,67	335,76
61	HgCl2+Hg2Cl2_bis500_61	23.08.13	Quecksilber_500	FA+Hg verrieben	101		15,07	255,53
62	FA_Hg_61	23.08.13	Quecksilber_500	FA+Hg verrieben	101		7,22	163,89
63	HOK_Hg_62	23.08.13	Quecksilber_500	HOK+Hg verrieben	102		7,96	184,78
64	Kesselstaub_HgCl2+Hg_70_30_63	23.08.13	Quecksilber_500	Kesselstaub mit HgCl2+Hg 70:30 verrieben	103		11,93	226,37
65	Kesselstaub_bedampft_HgCl2+Hg_70_30_64	23.08.13	Quecksilber_500	Kesselstaub bedampft mit HgCl2+Hg 70:30 im RG	104		11,95	190,34
66	FA_HgSO4_65	23.08.13	Quecksilber_500	FA mit 10% HgSO4 verrieben	105		8,207	239,6
67	HgCl2_kl_66	23.08.13	Quecksilber_500	HgCl2	108	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	221,74	
70	Hg2Cl2_kl_69	26.08.13	Quecksilber_500	Hg2Cl2	109		6,35	221,74
71	HgSO4_67	26.08.13	Quecksilber_30ml/Min	HgSO4	102	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	4,86	265,64
72	HgSO4_kl_68	26.08.13	Quecksilber_30ml/Min	HgSO4	103	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	14,4	673,52
73	Hg2Cl2_73_unzerrieben	26.09.13	Quecksilber_500	Hg2Cl2 unzerrieben	102	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	4,88	873,03
74	Hg2Cl2_74_zerrieben	26.09.13	Quecksilber_500	Hg2Cl2 zerrieben im Mörser	103	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	13,39	302,14
75	FA mit Hg2Cl2 unzerrieben	26.09.13	Quecksilber_500	Hg2Cl2 zerrieben im Mörser	104	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	14,92	298,17
76	FA mit Hg2Cl2 zerrieben	26.09.13	Quecksilber_500	FA mit 10% Hg2Cl2 unzerrieben (nur durchmischt)	105	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	12,57	216,58
77	FA mit HgCl2;Hg 1:1_77	26.09.13	Quecksilber_500	FA mit 10% HgCl2 im Mörser verrieben	104	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel	12,06	229,37
1M	Mittelwert von Nr. 58 und 69			FA mit 5% HgCl2 und 5% Hg verrieben	106	Druckeinstellung Stickstoff 3 bar; mit Deckel; 2 Stufen	13,6	154/233,8
2M	Mittelwert von Nr. 59_70_73_74							
3M	Mittelwert von Nr. 73 und 74							

Abkürzungen:
 FA Filterasche
 HOK Herdofenkoks
 RG Reagenzglas

Probenübersicht: Versuche mit Deckel¹

¹ Versuche 1-26 waren Vorversuche

Anhang 10: Thermogramme

Nr.69 HgCl₂, Einwaage: 6,35 mg

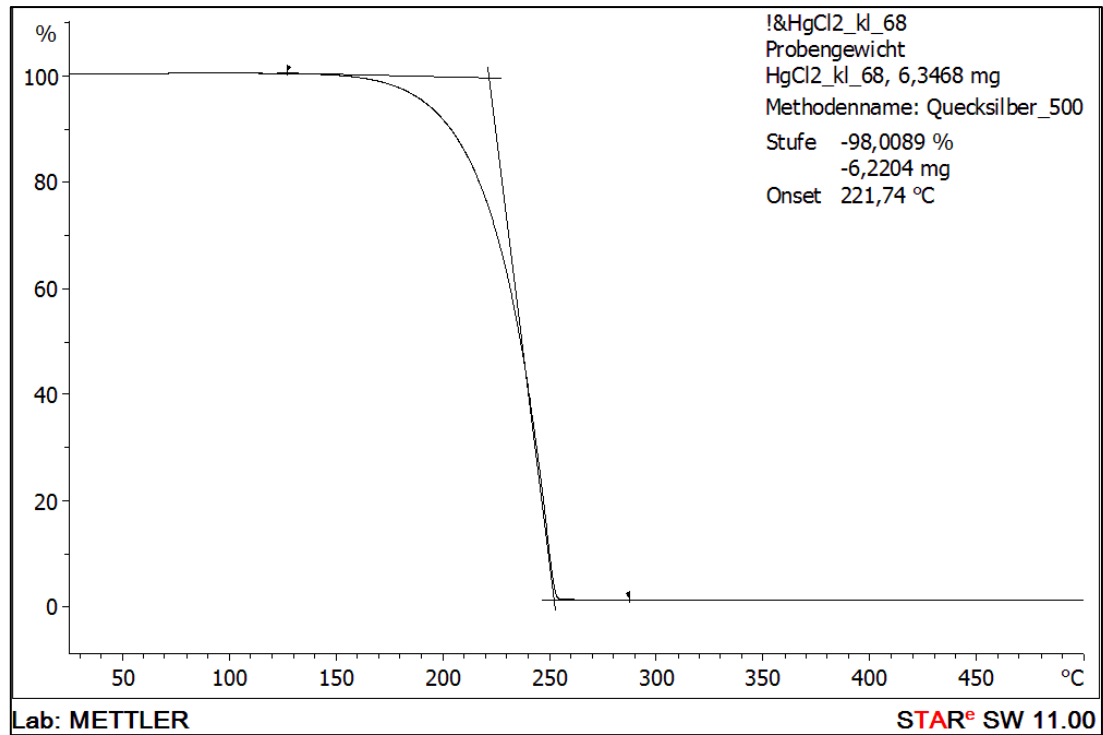


Abb. 8-7: Thermogramm HgCl₂

Nr. 73 Hg₂Cl₂ unverrieben, Einwaage: 13,39 mg

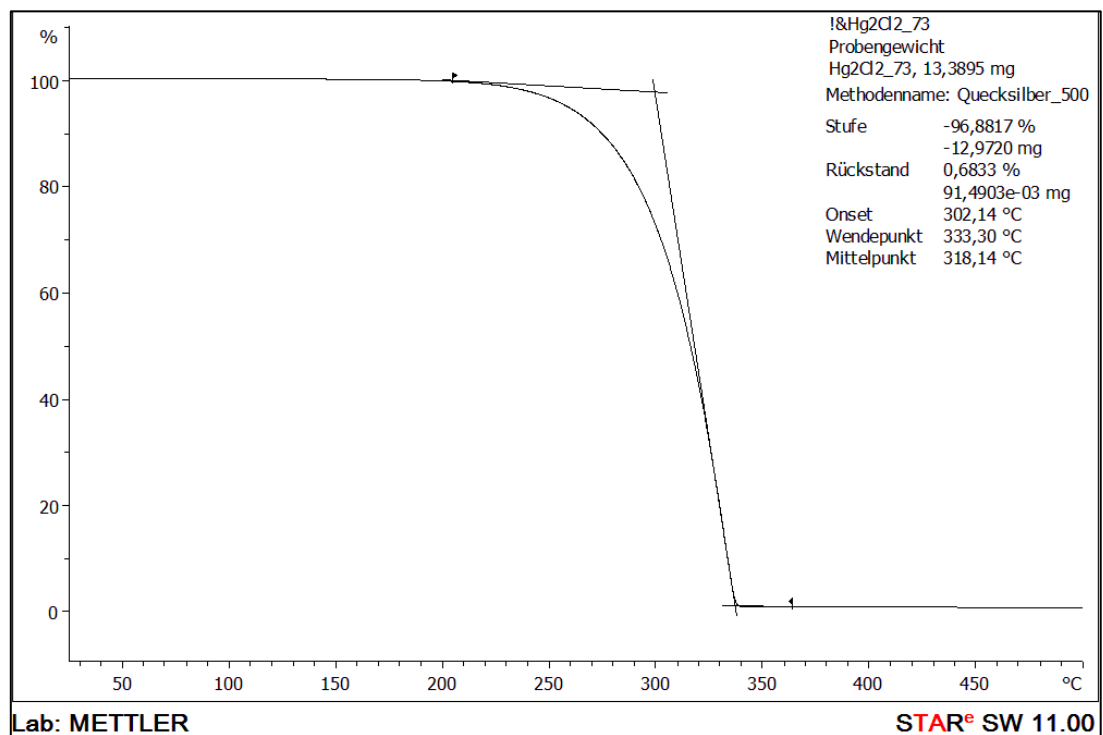


Abb. 8-8: Thermogramm Hg₂Cl₂ unverrieben

Nr. 74 Hg₂Cl₂ verrieben, Einwaage: 14,92 mg

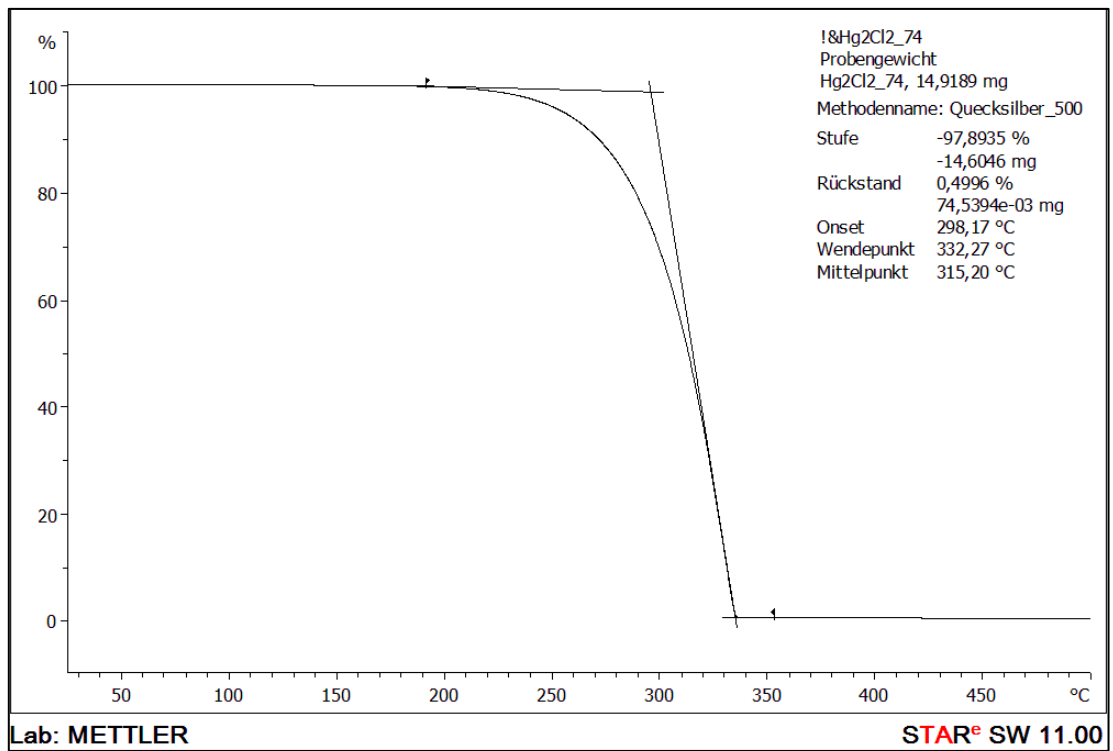


Abb. 8-9: Thermogramm Hg₂Cl₂ verrieben

Nr. 70 Hg₂Cl₂ Einwaage: 4,86 mg

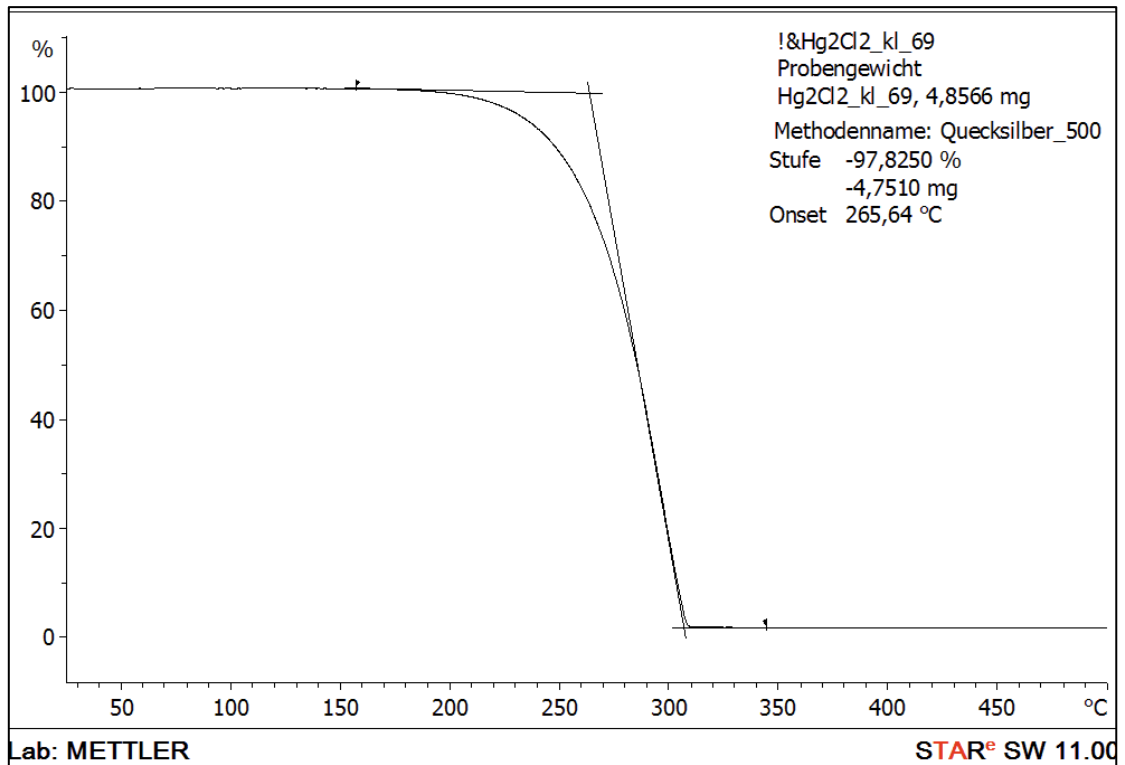


Abb. 8-10: Thermogramm Hg₂Cl₂

Nr. 71 HgSO₄ Einwaage: 14,4 mg

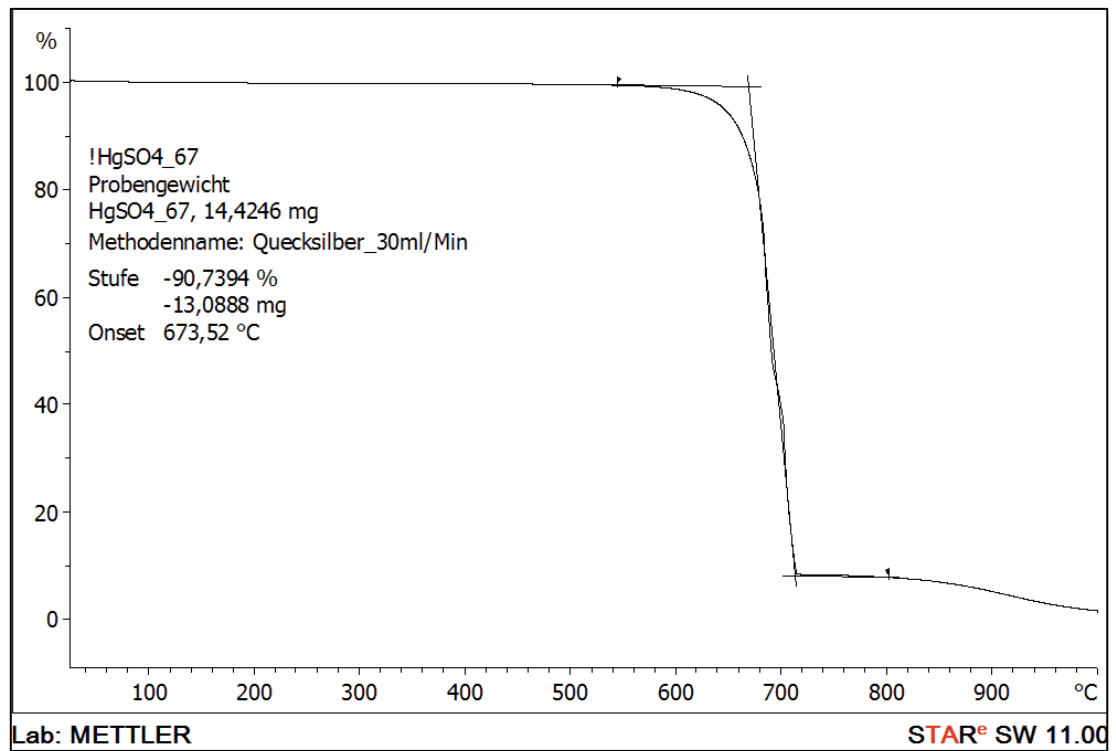


Abb. 8-11: Thermogramm HgSO₄ große Einwaage

Nr. 72 HgSO₄ Einwaage: 4,88 mg

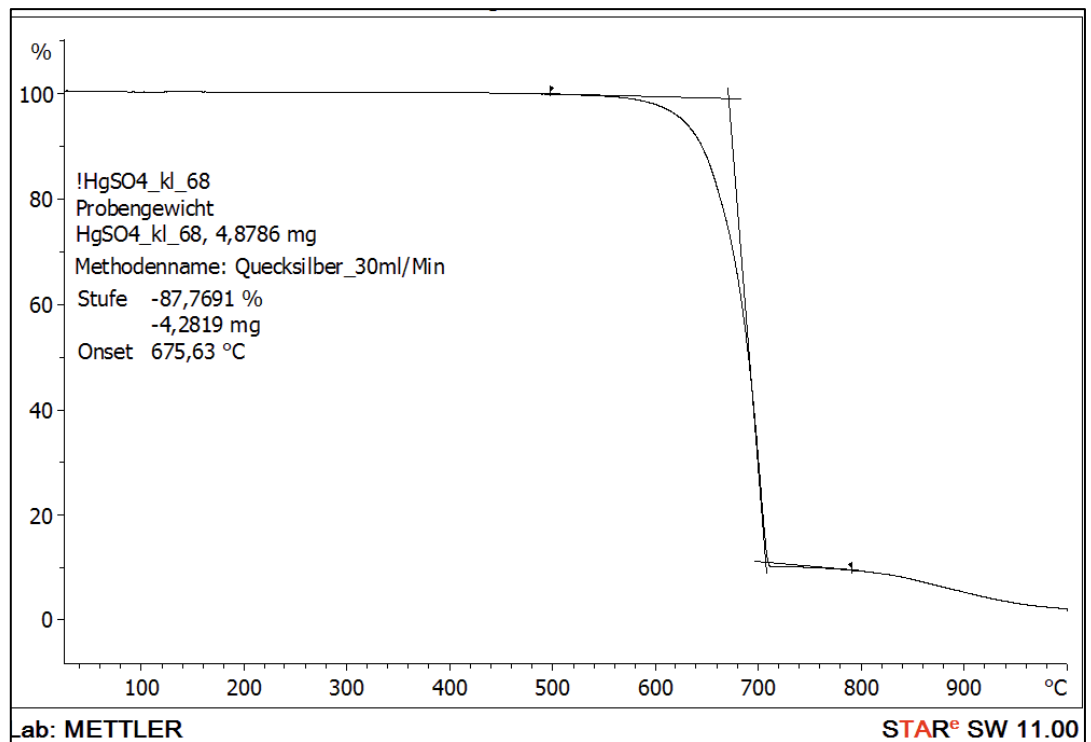


Abb. 8-12: Thermogramm HgSO₄ kleine Einwaage

Nr. 56 | FA bedampft mit Hg im RG

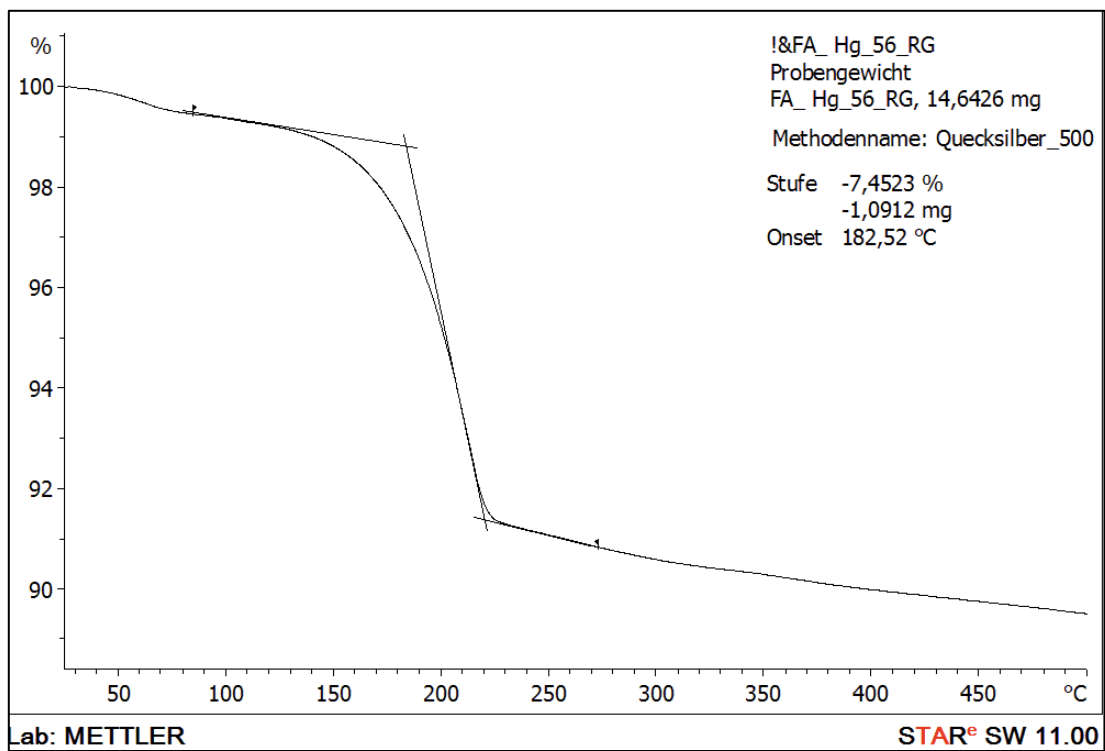


Abb. 8-13: Thermogramm Filterasche bedampft mit Hg im Reagenzglas

Nr. 62 | FA mit Hg verrieben

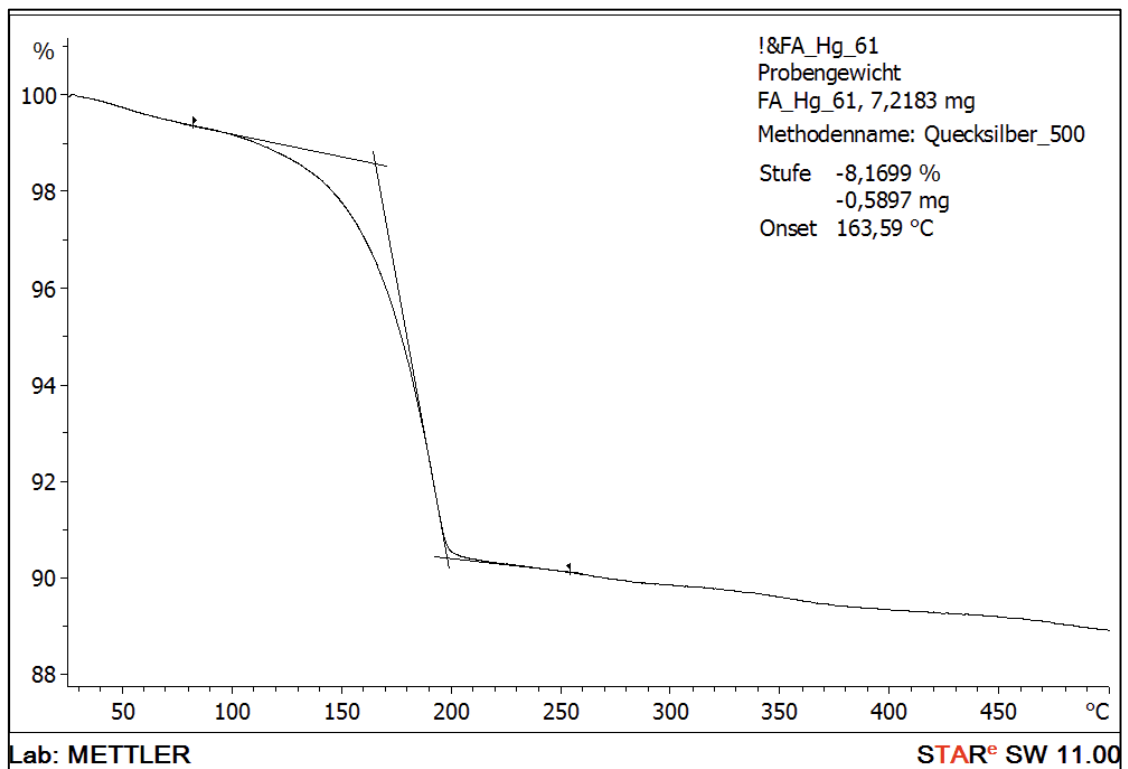


Abb. 8-14: Thermogramm Filterasche mit Hg verrieben

Nr. 50 | FA bedampft mit HgCl₂ im RG

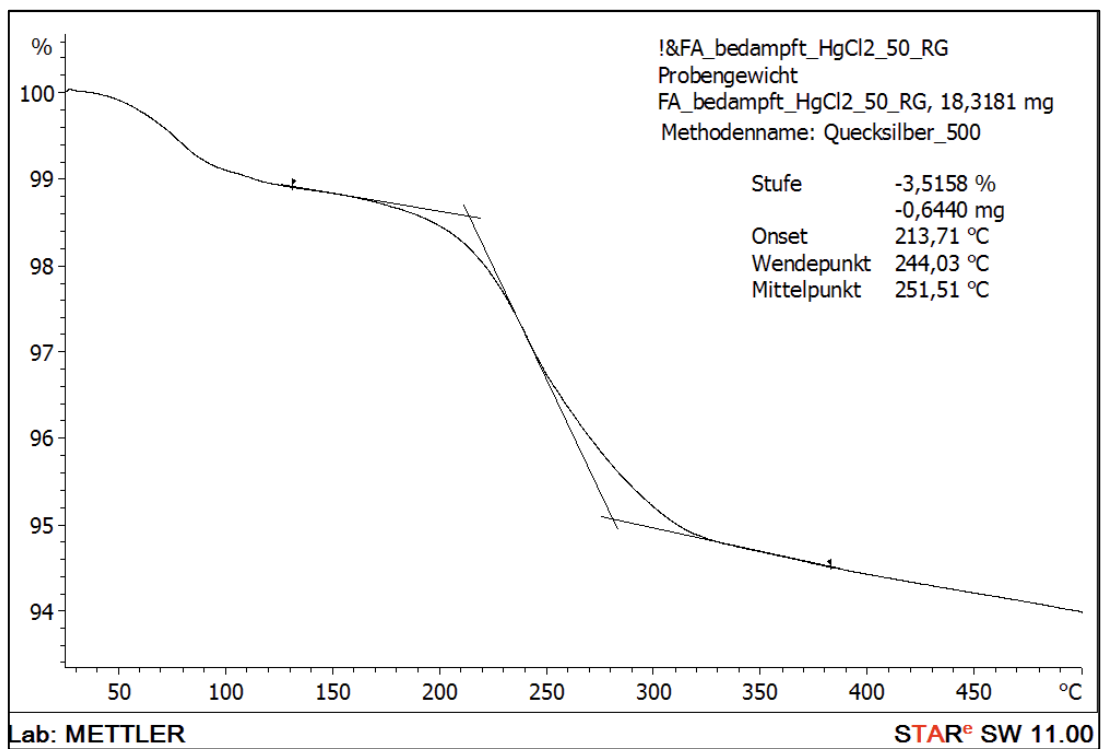


Abb. 8-15: Thermogramm Filterasche bedampft mit HgCl₂ im Reagenzglas

Nr. 57 | FA bedampft mit Hg₂Cl₂

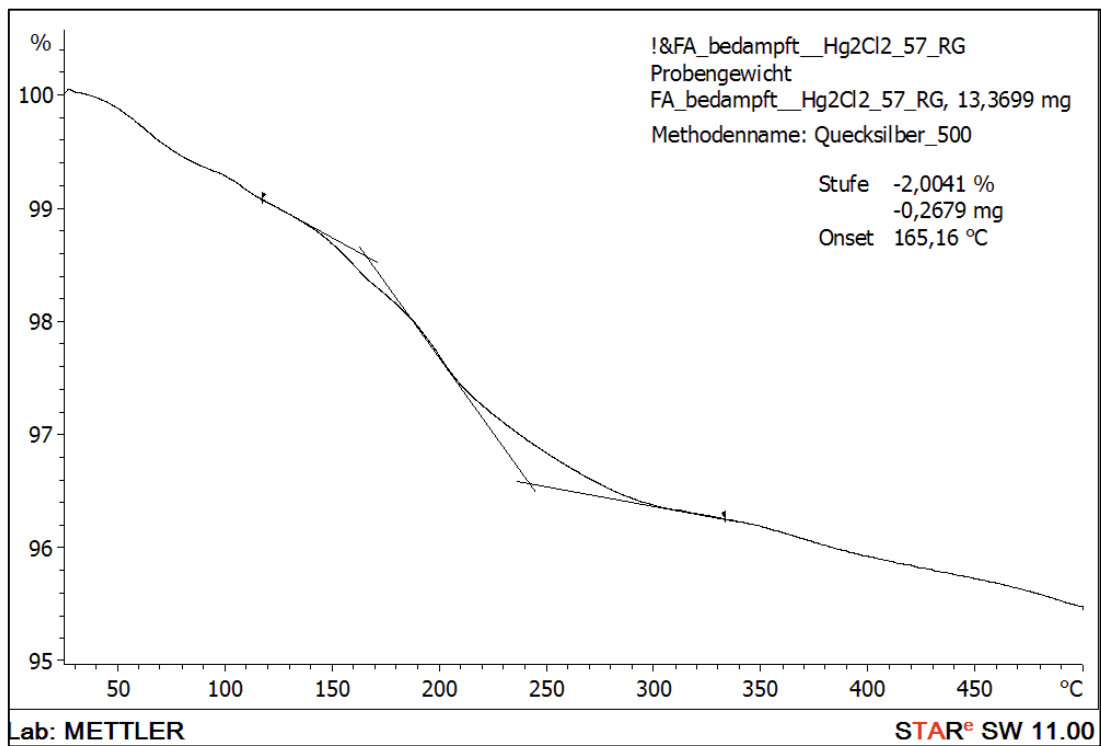


Abb. 8-16: Thermogramm Filterasche bedampft mit Hg₂Cl₂ im Reagenzglas

Nr. 75 FA mit Hg₂Cl₂ unverrieben

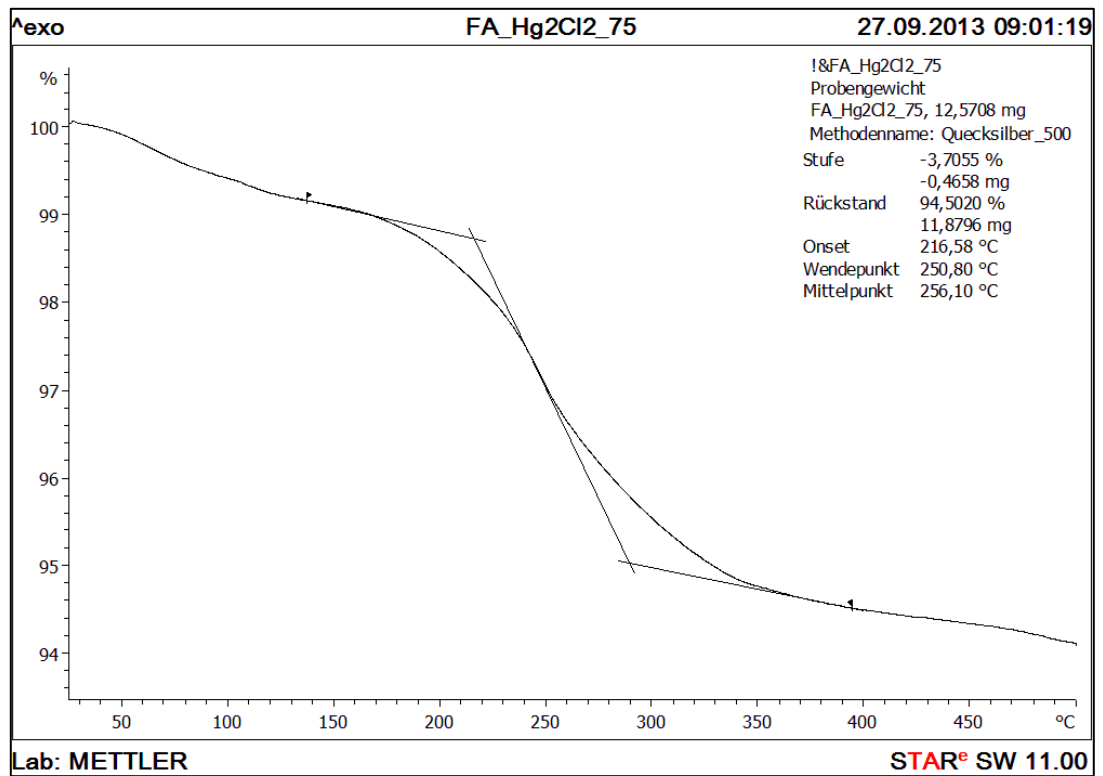


Abb. 8-17: Thermogramm Filterasche mit Hg₂Cl₂ unverrieben

Nr. 76 FA mit Hg₂Cl₂ verrieben

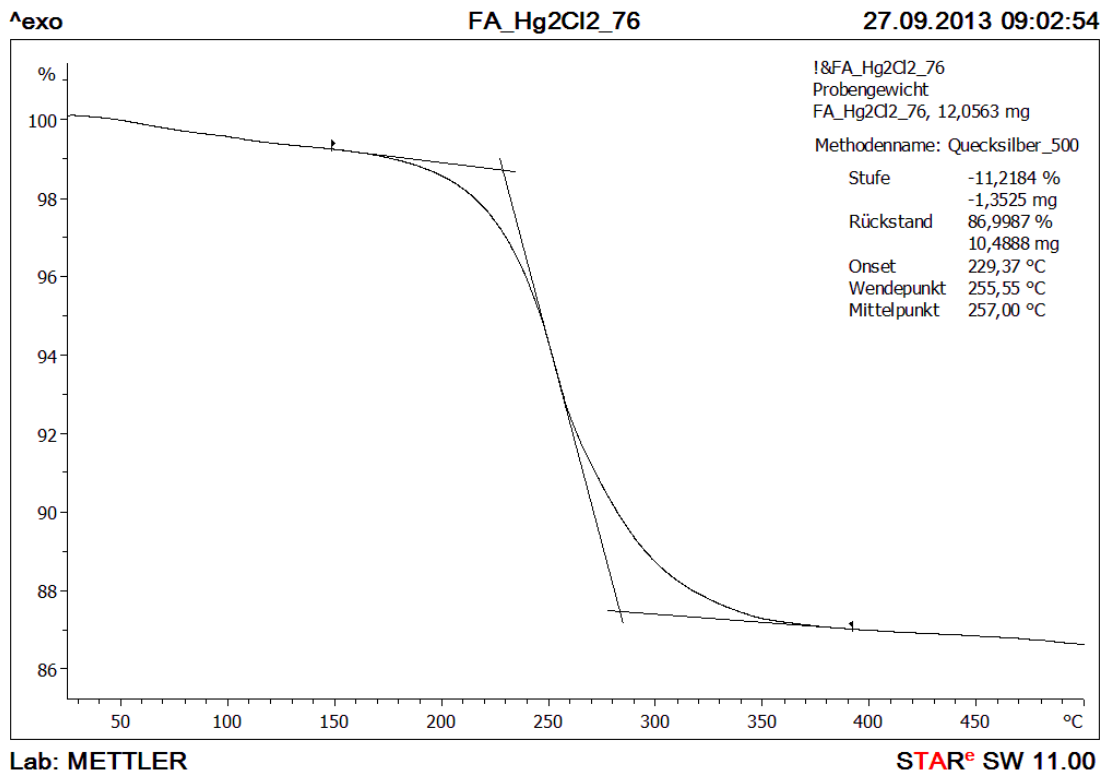


Abb. 8-18: Thermogramm Filterasche mit Hg₂Cl₂ verrieben

Nr. 66 FA mit HgSO₄ verrieben

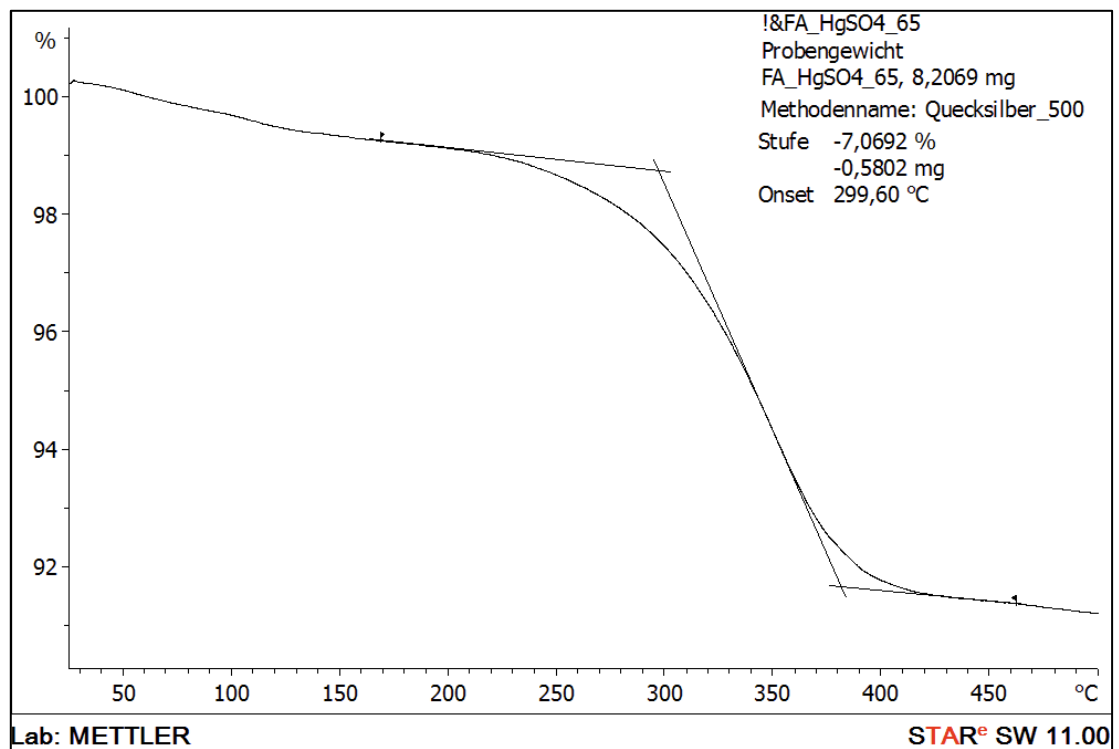


Abb. 8-19: Thermogramm Filterasche mit HgSO₄ verrieben

Nr. 52 FA bedampft mit HgCl₂:Hg im Verhältnis 70:30 im RG

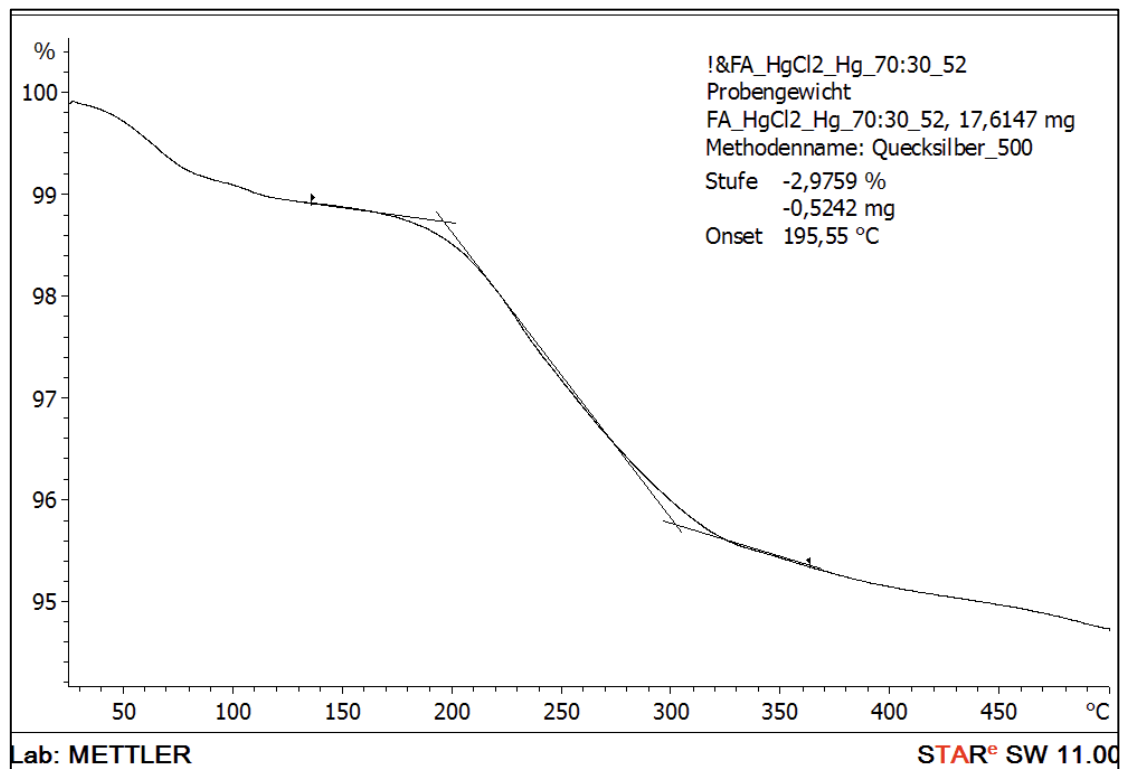


Abb. 8-20: Thermogramm Filterasche bedampft mit HgCl₂:Hg 70:30 im Reagenzglas

Nr. 53 | FA bedampft mit HgCl₂:Hg im Verhältnis 50:50 im RG

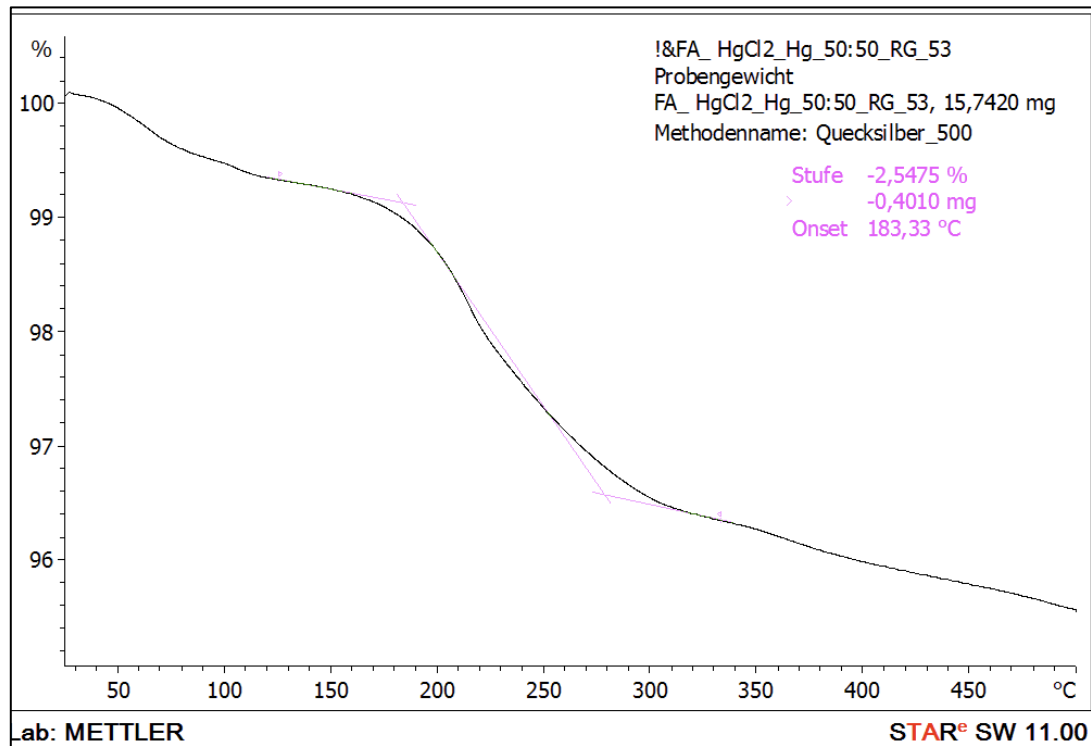


Abb. 8-21: Thermogramm Filterasche bedampft mit HgCl₂:Hg 50:50 im Reagenzglas

Nr. 50 | FA bedampft mit HgCl₂ im RG

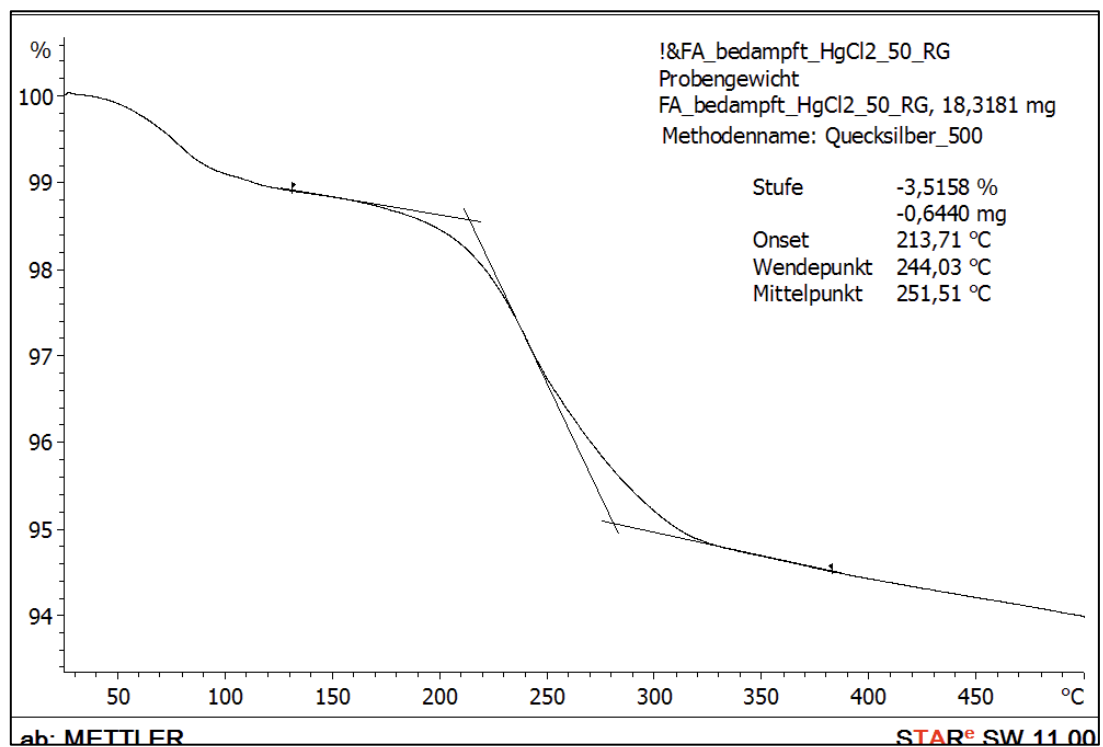


Abb. 8-22: Thermogramm Filterasche bedampft mit HgCl₂ im Reagenzglas

Nr. 43 FA bedampft mit HgCl₂

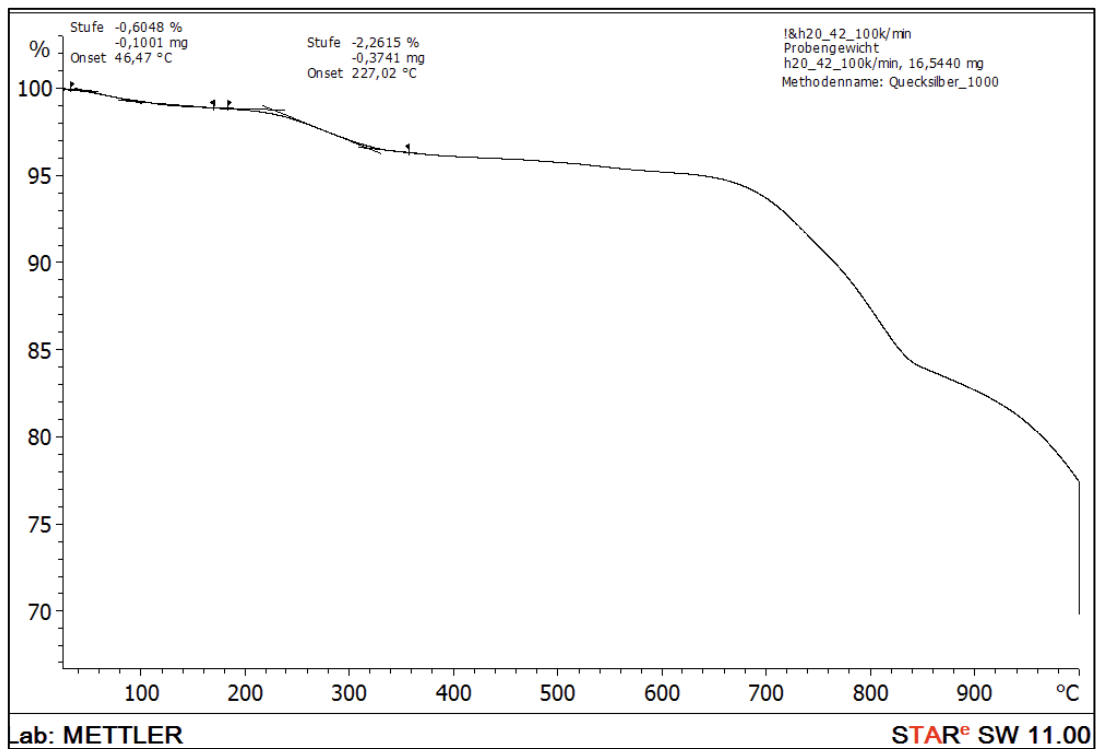


Abb. 8-23: Thermogramm Filterflasche bedampft mit HgCl₂

Nr. 45 FA bedampft mit HgCl₂ im RG, verrieben

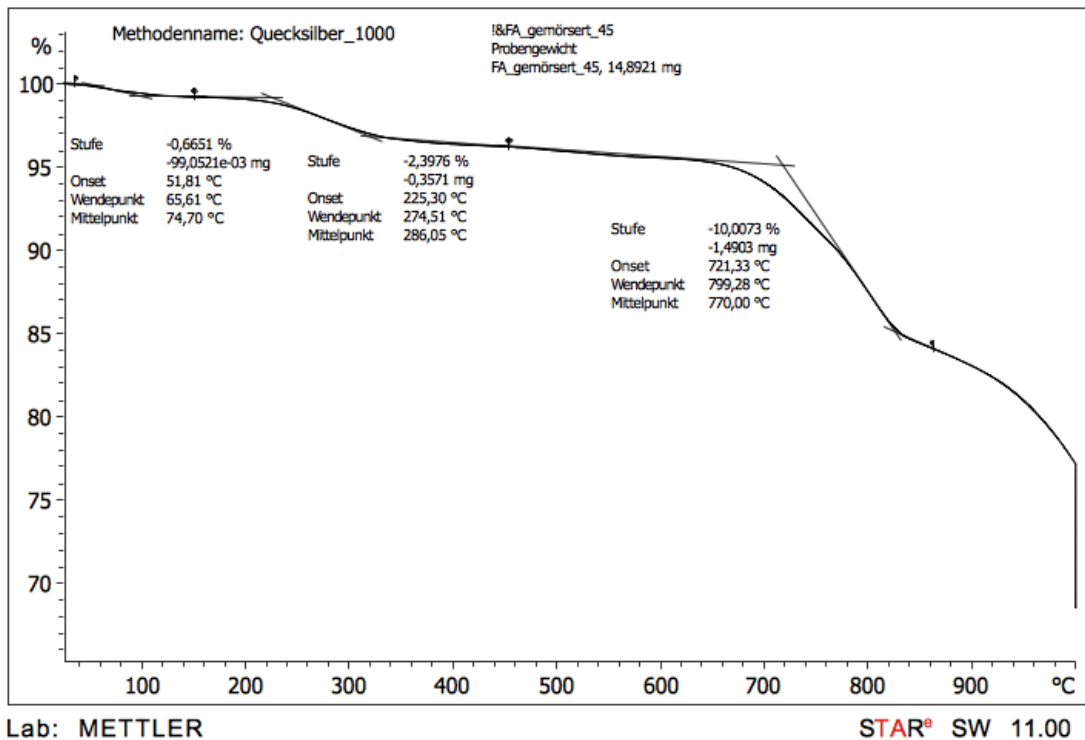


Abb. 8-24: Thermogramm Filterflasche bedampft mit HgCl₂ im Reagenzglas, verrieben

Nr. 51 FA bedampft mit HgCl_2 :Hg im Verhältnis 90:10

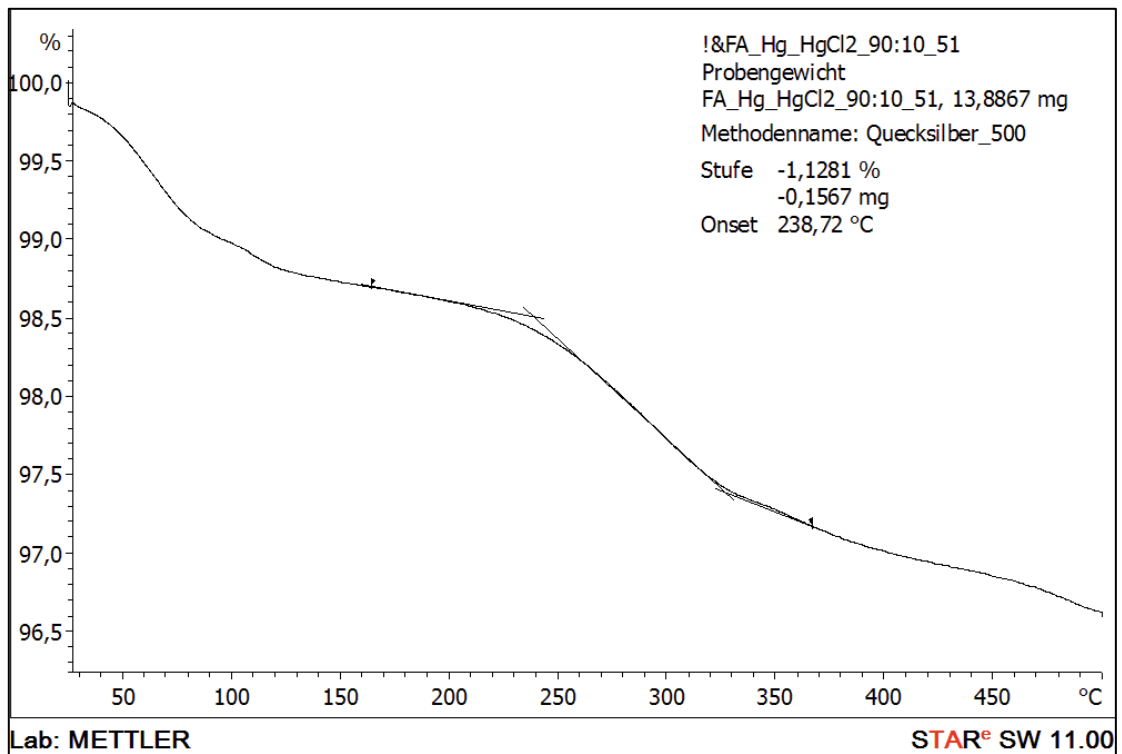


Abb. 8-25: Thermogramm Filterasche bedampft mit HgCl_2 :Hg 90:10 im Reagenzglas

Nr. 65 Kesselstaub bedampft mit HgCl_2 :Hg im Verhältnis 70:30

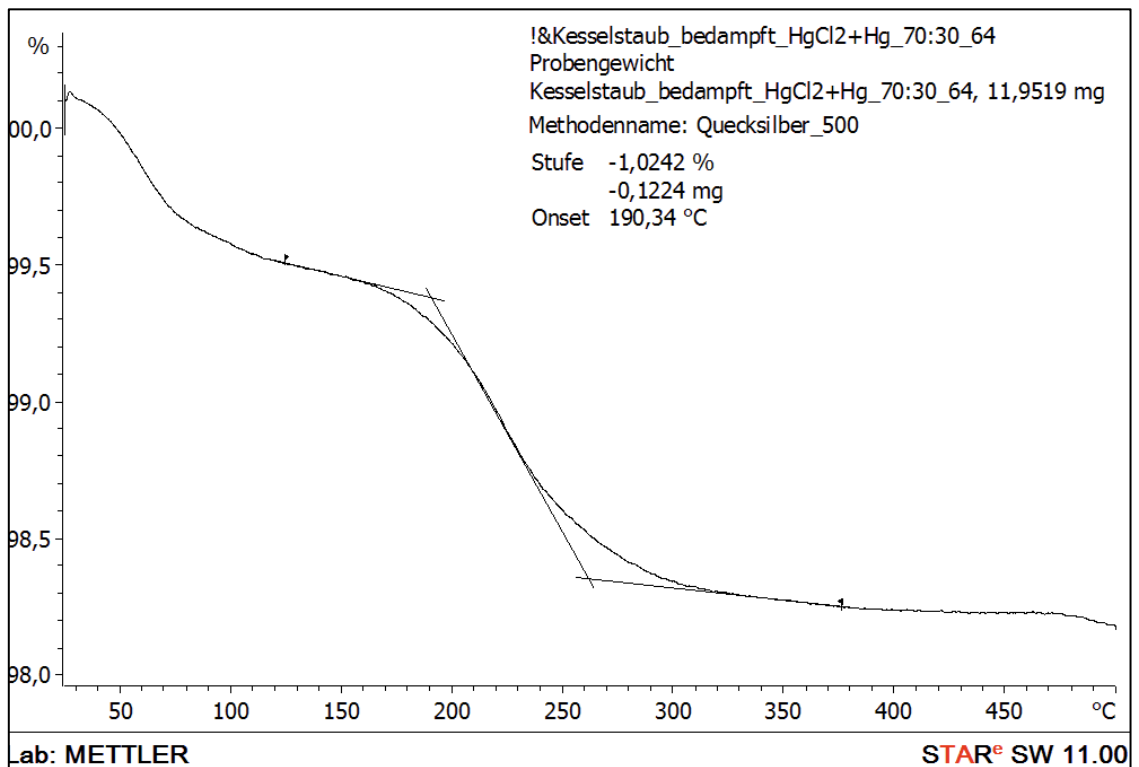


Abb. 8-26: Thermogramm Kesselstaub bedampft mit HgCl_2 :Hg 70:30 im Reagenzglas

Nr. 64 Kesselstaub verrieben mit HgCl_2 :Hg im Verhältnis 70:30

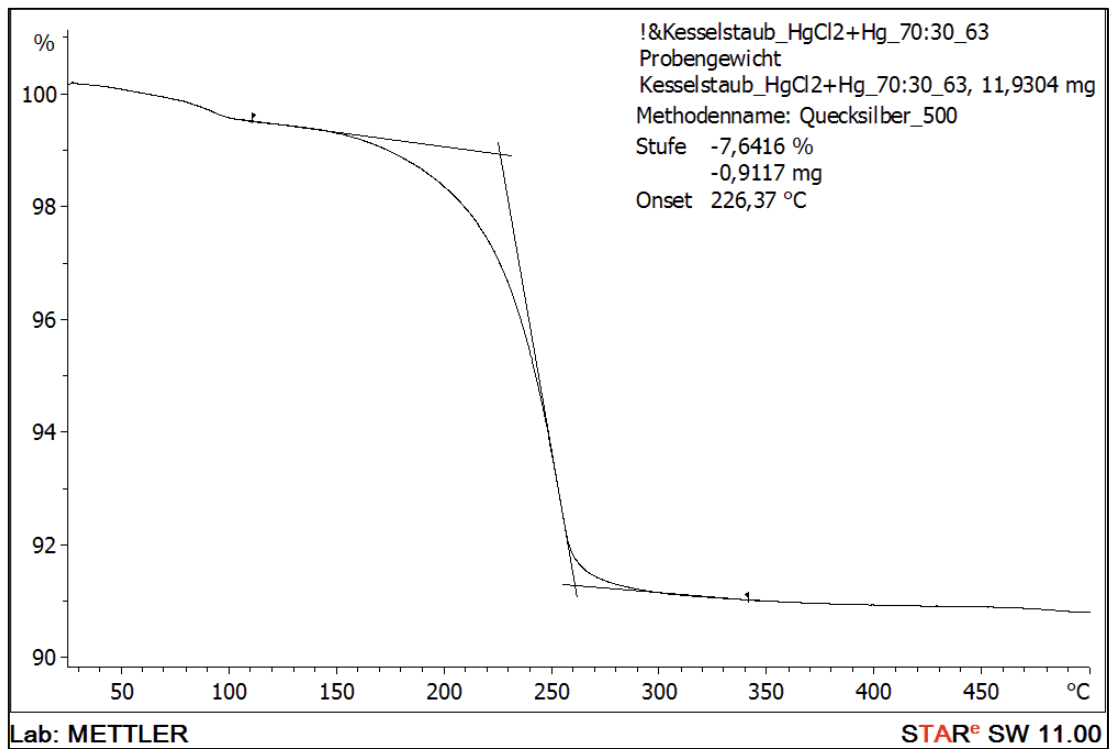


Abb. 8-27: Thermogramm Kesselstaub verrieben mit HgCl_2 :Hg 70:30 im Reagenzglas

Nr. 63 HOK verrieben mit Hg

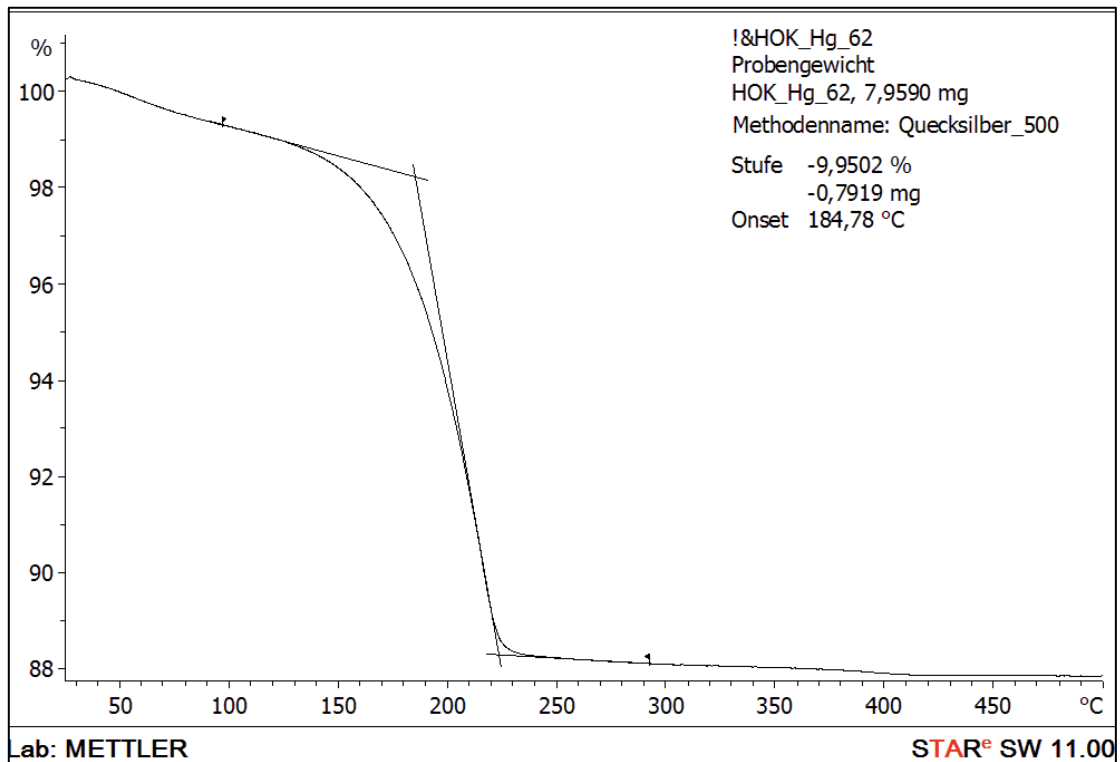


Abb. 8-28: Thermogramm Herdofenkoks verrieben mit Hg

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Datum

Unterschrift

A. Wiener