

Diplomarbeit

Untersuchungen zum Ressourcenpotential von Filterkuchen aus Müllverbrennungsanlagen

unter der Leitung von

Senior Scientist Dipl.-Ing. Dr.techn.Andreas Bartl

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften
E 166

unter der Betreuung von

Associate Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.Johann Fellner

Projektass. Dipl.-Ing. Dr.techn.Florian Huber

Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement
E 226

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für technische Chemie

von

Helene Lutz

Matrikelnummer: 01325643

Getreidemarkt 9

1060 Wien

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben.

Besonders großer Dank gebühren Herrn Dr. Bartl und Herrn Prof. Fellner, die meine Diplomarbeit betreut und begutachtet haben. Für die hilfreichen Anregungen, die großartige Unterstützung und die konstruktive Kritik bei der Erstellung dieser Arbeit möchte ich mich herzlich bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich bei Florian Huber, Manuel Hahn, Philipp Aschenbrenner, Ole Mallow und Stefan Spacek bedanken, die mir mit viel Geduld, Interesse, Hilfsbereitschaft und zahlreichen Ideen zur Seite standen.

Die vorliegende Arbeit ist Teil einer groß angelegten Forschungsinitiative zu anthropogenen Ressourcen (Christian Doppler Labor für Anthropogene Ressourcen). Ich bedanke für die finanzielle Unterstützung dieser Forschungsinitiative durch das Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft und der Nationalstiftung für Forschung, Technologie und Entwicklung. Ohne die Unterstützung der MA 48, der WKU und Wien Energie wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen. Auch hierfür ein herzliches Dankeschön.

Meinem Freund Johannes gilt ein besonderer Dank für seine vielen aufbauenden Worte in den schwierigen Phasen dieser Arbeit.

Abschließend möchte ich mich herzlich bei meinen Eltern dafür bedanken, dass ich unter allen Umständen auf ihre Unterstützung zählen kann. Ohne ihre Hilfe wäre diese Arbeit und mein Studium so nicht möglich gewesen.

Kurzfassung

Ziel der Arbeit war es das Ressourcenpotential des Filterkuchens der Rauchgasreinigung der vier Wiener Müllverbrennungsanlagen zu erfassen und eine Behandlungsmethode, die die Nutzbarmachung dieses Potentials ermöglicht, zu entwickeln und zu testen.

Nach einer Literaturrecherche stand fest, dass die vielversprechendste Möglichkeit die Gewinnung von Quecksilber aus dem Filterkuchen ist. Hierbei kann nicht nur das Quecksilber zurückgewonnen werden, sondern auch der Quecksilbergehalt im Filterkuchen soweit gesenkt werden, dass dessen Ablagerung auf einer Reststoffdeponie laut Deponieverordnung möglich ist.

Zuerst wurde eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Behandlungstemperaturen durchgeführt um jene Behandlungstemperaturen zu identifizieren, die eine ausreichende Abtrennung von Quecksilber ermöglichen. Dabei stellten sich die Behandlungstemperaturen von 400 °C und 500 °C als ausreichend heraus, um den Quecksilbergehalt unter den Deponierungsgrenzwert von 20 mg/kg TM zu senken. Bei Wiederholungsversuchen dieser Behandlungstemperaturen, die die weitere Einhaltung der anderen, in der Deponieverordnung vorgeschriebenen, Grenzwerte untersuchen sollten, wurde festgestellt, dass bei einer Behandlungstemperatur von 400 °C der Grenzwert von 0,1 mg/kg für Quecksilber im Eluat nicht eingehalten werden kann, weswegen bei einer Umsetzung der Methode eine Behandlungstemperatur von 500 °C gewählt werden sollte. Weiters ermöglicht eine Behandlungstemperatur von 500 °C eine wesentlich geringere Behandlungsdauer (0,5 h). Durch die Temperaturbehandlung konnte die Masse des verbleibenden Filterkuchens um rund 20% reduziert werden, wobei der Massenverlust primär auf den Verlust von Kristallwasser bzw. Restwasser zurückzuführen ist. Eine detaillierte Analyse des Massenverlusts sowie der chemischen Form des abgedampften Quecksilbers konnte im Rahmen der Masterarbeit nicht durchgeführt werden. Beides gilt es jedoch zukünftig zu untersuchen, um eine ausreichende Entscheidungsgrundlage für eine thermische Behandlung von Filterkuchen zu schaffen.

Abstract

The aim of the present thesis was to evaluate the resource potential of the wet scrubber residue of the municipal solid waste incinerators from Vienna and the development and testing of a possible treatment, that facilitates the use of this residue.

After a detailed literature review, extracting mercury from the residue seemed to be most promising method. It would allow reclaiming the mercury, and at the same time the bulk of the residues could be decontaminated from mercury, which enables its disposal at non-hazardous waste landfills. Not only would one be enabled to reclaim the mercury, but the mercury concentration in the wet scrubber residue could also be sufficiently lowered in order to follow the limit of the Austrian landfill ordinance, to enable the disposal of the wet scrubber residue in a residual landfill.

At the beginning a test series was carried out to find interesting treatment temperatures for mercury removal, which seemed to be 400 °C and 500 °C, since after the treatment at these temperatures the mercury concentration was below the limit of the Austrian landfill ordinance (20 mg/kg). Based on those temperatures more experiments were executed in order to verify the observance of other limits after the thermal treatment.

The experiments showed that at a treatment temperature of 400 °C the concentration of mercury in the eluate exceeds the limit mentioned in the Austrian landfill ordinance (0,1 mg Hg/kg). Therefore, the treatment temperature of 500 °C is to be preferred. A treatment temperature of 500 °C allows a shorter treatment duration as well (0,5 h).

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	V
Abkürzungsliste	1
1 Einleitung.....	2
1.1 Aufgabenstellung.....	2
1.2 Müllverbrennungsanlagen.....	2
1.2.1 Müllverbrennungsanlagen allgemein	2
1.2.2 Müllverbrennungsanlagen in Wien	3
1.3 Rauchgasreinigung.....	3
1.4 Nachbehandlung des Filterkuchens der Rauchgasreinigung	5
1.5 Quecksilber im Filterkuchen	7
1.6 Quecksilberquellen im Restmüll.....	10
1.7 Messmethoden.....	11
1.7.1 CHNS-Elementaranalyse.....	11
1.7.2 Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas	11
1.7.3 Ionenchromatographie	12
1.7.4 pH-Wert Messung	12
1.7.5 Röntgenfluoreszenzanalyse	13
1.7.6 Thermogravimetrische Analyse.....	13
2 Durchführung	13
2.1 Materialien	13
2.1.1 Verwendete Geräte.....	13
2.1.2 Verwendete Chemikalien	13
2.2 Vorarbeit zur experimentellen Arbeit im Labor	14
2.3 Durchführung der Experimente und Analysen.....	14
2.3.1 Vorversuche.....	15

2.3.2	Temperaturversuchsreihe und Wiederholungsversuche	16
2.3.3	Thermogravimetrische Analyse der Quecksilber-Trimercapto-s-triazin Verbindung.....	17
2.3.4	Analyse der Feststoffe.....	18
2.3.5	Herstellung und Analyse der Eluate.....	23
3	Ergebnisse	25
3.1	Wassergehalt der Probe	25
3.2	Beobachtungen nach der thermischen Behandlung.....	26
3.3	Masseverlust bei der thermischen Behandlung.....	28
3.4	Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse	31
3.5	Cadmium- und Quecksilbergehalt der Proben der Temperaturversuche.....	35
3.5.1	Zeitstabilität der Standardlösungen.....	35
3.5.2	Wiederfindungsrate der Aufschlussmethode	35
3.5.3	Ergebnisse der Gehalte der Proben der Temperaturversuche	35
3.6	CHNS Ergebnisse der Proben der Temperaturversuchsreihe	39
3.7	ICP-OES Ergebnisse der Wiederholungsproben von 400 °C und 500 °C	41
3.8	Ergebnisse der Messungen der Eluate	42
3.9	Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung.....	46
4	Zusammenfassung und Diskussion	47
4.1	Behandlungsmethoden für den Filterkuchen.....	47
4.2	Ressourcenpotential einzelner Elemente im Filterkuchen	48
4.3	Laborversuche	49
4.3.1	Behandlungstemperatur	49
4.3.2	Fehler bei der Messung des Masseverlusts	50
4.3.3	Ergebnisse der Ionenchromatographie.....	51
4.3.4	Selenmesswerte der Eluat-Proben.....	51

4.4	Interpretation der Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse	52
5	Schlussfolgerung.....	54
6	Literaturverzeichnis.....	56
7	Anhang.....	58
7.1	Konzentrationen der Standards und Messlinien der ICP	58
7.2	Ergebnisse der Wiederfindungsrate und Zeitstabilität	61
7.3	Tabellenverzeichnis	62
7.4	Abbildungsverzeichnis	64

Abkürzungsliste

ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometry, optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
CHNS	Elementaranalyse von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel
IC	Ionenchromatographie
TM	Trockenmasse
k.A.	keine Angabe; nicht bestimmter Wert
TMT	Trimercapto-s-triazin
TMT 15	wässrige Lösung von Trimercapto-s-triazin; Trinatriumsalz mit einem Gehalt von mindestens 15% Massenprozent
PROSFA	Produktbezogene Stoffflussanalyse von Abfällen in der Wiener Restmüllanalyse
MOVE	Monitoringkonzept zur Ermittlung von Ursachen für Veränderungen der Schwermetallgehalte im Wiener Restmüll
MAPE	Monitoring der Anthroposphäre anhand der Produkte der Entsorgung
BG	Bestimmungsgrenze
bzw.	beziehungsweise
REA-Gips	Rauchgasentschwefelungsanlagen-Gips
n.i.	nicht identifiziert, Massenanteil der Summe, der mit der Röntgenfluoreszenzanalyse nicht erfassbaren Elemente
TOC	total organic Carbon, gesamter organischer Kohlenstoff
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole
EOX	Extrahierbare organisch gebundene Halogene
z.B.	zum Beispiel

1 Einleitung

1.1 Aufgabenstellung

Momentan wird der Filterkuchen der Rauchgasreinigungen der vier Wiener Müllverbrennungsanlagen (Flötzersteig, Pfaffenau, Simmeringer Haide, Spittelau) aufgrund des hohen Gehalts an Quecksilber unbehandelt nach Deutschland gebracht, um dort in einer Untertagedeponie gelagert zu werden. Ziel der Arbeit ist es, zuerst einen Überblick über das mögliche Ressourcenpotential des Filterkuchens zu erstellen und anschließend sollen Versuche zu einer alternativen Behandlungsmethode für den Filterkuchen durchgeführt werden, welche es ermöglicht dessen Ressourcenpotential auszunützen.

Der Begriff Ressourcenpotential wird in dieser Arbeit sehr breit betrachtet. Ressourcenpotential beschränkt sich nicht nur darauf, welche Ressourcen aus dem Filterkuchen wiedergewonnen werden können, bzw. welche Ressourcen durch einen behandelten Filterkuchen ersetzt werden können, sondern es beinhaltet auch die Frage wie vorhandene Ressourcen durch eine Behandlung des Filterkuchens geschont werden können. Als Beispiel kann hier der Platz in Untertagedeponien angeführt werden, welcher begrenzt ist und deshalb geschont werden soll.

1.2 Müllverbrennungsanlagen

1.2.1 Müllverbrennungsanlagen allgemein

Müllverbrennungsanlagen sind aus unseren modernen Abfallwirtschaftssystemen nicht mehr wegzudenken. Sie reduzieren nicht nur das Volumen des anfallenden Abfalls, sondern erzeugen auch Energie, die als Fernwärme genutzt oder zu Strom umgewandelt werden kann. Bei den Verbrennungstemperaturen, die in der Regel um die 1 000 °C liegen, werden die organischen Bestandteile im Abfall mineralisiert. Dies führt neben einer Gewichtsreduktion auch zu einer Hygienisierung des Abfalls [1, S. 34]. Bei der Müllverbrennung fallen drei Kategorien von festen Rückständen an: Schlacke, Flugasche und Filterkuchen. Schlacke besteht aus den thermisch nicht reduzierbaren, mineralischen Bestandteilen des Restabfalls und die nicht als Staub ausgetragene, verbrannte organische Substanz (Asche) [1, S. 38]. Flugasche sind feine Partikel, die von der aufsteigenden Verbrennungsluft mitgenommen werden und über Filter aus der Luft entfernt werden. Der Filterkuchen entsteht bei der nassen Rauchgasreinigung. In der nassen Rauchgasreinigung werden die schädlichen gasförmigen

Verbindungen der Abluft (z.B. SO₂, HCl, Hg) in wässrigen Waschlösungen absorbiert. Sie reagieren dort zu Feststoffen, fallen aus und können in weiterer Folge abfiltriert werden. Auf dieses Verfahren wird in Kapitel 1.3 genauer eingegangen.

1.2.2 Müllverbrennungsanlagen in Wien

In Wien gibt es vier Müllverbrennungsanlagen (Flötzersteig, Pfaffenu, Simmeringer Haide, Spittelau), die im Jahr rund 1 135 000 t Müll verbrennen. Wobei es sich um 800 000 t Hausmüll, 225 000 t Klärschlamm und 110 000 t Gewerbe- und Industrieabfälle handelt [2]. Insgesamt fallen jährlich 3 300 t Filterkuchen, mit einem Trockensubstanzanteil von 40-60 %, durch die nasse Rauchgasreinigung dieser vier Anlagen an [3]–[6].

1.3 Rauchgasreinigung

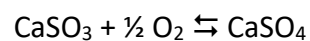
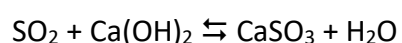
Bei Müllverbrennungsanlagen sind Rauchgasreinigungen, die die Emissionen von Partikeln und schädlichen Gasen wie HCl und SO₂ einschränken sollen, erforderlich. Meistens bestehen Rauchgasreinigungen aus physikalischen und chemischen Schritten. Der chemische Reinigungsschritt kann in nassen, trockenen und halbtrockenen Wäschern stattfinden. Bei diesen drei Methoden fallen feste Rückstände, mit sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen, an. In Tabelle 1 sind die Gehalte von trockenen und halbtrockenen Rauchgasreinigungsverfahren laut T. Shimaoka et. al und der mittlere Gehalt des Filterkuchens der vier Wiener Müllverbrennungsanlagen des Jahrs 2013 (für die Simmeringer Haide sind die Werte aus dem Jahr 2014) gegenübergestellt [7]. Diese Rückstände sind aufgrund ihres Schwermetallgehalts gefährlicher Abfall und müssen in Untertagedeponien entsorgt werden. In Österreich kommen vor allem zweistufige nasse Wäscher zum Einsatz [8, S. 24]. Auch alle vier Wiener Müllverbrennungsanlagen haben eine zweistufige nasse Rauchgasreinigung.

Tabelle 1: Gegenüberstellung der Gehalte der Rückstände von trockenen und halbtrockenen Verfahren gegenüber den mittleren Gehalten des Filterkuchens der vier Wiener Müllverbrennungsanlagen

	trockene/halbtrockene Verfahren [7] (mg/kg TM)	Mittelwert des Filterkuchens der Wiener Müllverbrennungsanlagen* (mg/kg TM)
Aluminium	1700-4600	3821
Arsen	40-260	3
Barium	30-1400	122
Blei	4000-6500	221
Cadmium	140-300	12
Chrom	150-570	31
Kobalt	4-16	3
Eisen	3600-18000	29650
Kupfer	450-1100	200
Mangan	300-700	315
Molybdän	9,3-20	0
Nickel	20-63	32
Quecksilber	9,3-44	529
Selen	8,2-16	0
Silber	14-60	2
Zinn	620-780	34

*Für Flötzersteig, Pfaffenau und Spittelau wurden die mittleren Gehalte des Jahrs 2013 und für die Simmeringer Haide die mittleren Gehalte des Jahrs 2014 herangezogen

In der ersten Stufe wird bei einem niedrigen pH-Wert Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Fluorwasserstoff und Quecksilber in der flüssigen Phase absorbiert [9, S. 110]. Die zweite Stufe ist eine Entschwefelung, bei der SO₂ in einer Lösung mit neutralem pH als SO₃²⁻ gelöst wird und teilweise zu SO₄²⁻ reagiert [10, S. 714]. Im Folgenden sind die Reaktionsgleichungen dieser beiden Vorgänge angeschrieben.



Zur Fällung der Schwermetalle wird in den Wiener Müllverbrennungsanlagen TMT 15 zugesetzt. TMT 15 ist der Name einer wässrigen Lösung von Trimercapto-s-triazin Trinatriumsalz mit einem Gehalt von 15 Massenprozent [11].



Abbildung 1: Strukturformel von Trimercapto-s-triazin Trinatriumsalz

1.4 Nachbehandlung des Filterkuchens der Rauchgasreinigung

Einer der großen Unterschiede zwischen den Filterkuchen trockener bzw. halbtrockener Verfahren und den Filterkuchen nasser Verfahren ist, dass bei den nassen Verfahren die Flugasche vor den Wäschern aus dem Rauchgasstrom entfernt wird und deswegen nicht im Filterkuchen enthalten ist. Weiters können bei nassen Wäschern Reagenzien, wie zum Beispiel Kalk, in beinahe stöchiometrischen Verhältnissen eingesetzt werden, was die Menge des erhaltenen Filterkuchens stark reduziert [9, S. 110].

Im Gegensatz zu den Rückständen trockener Verfahren gibt es für die Filterkuchen nasser Wäscher bei Müllverbrennungsanlagen kaum Forschungsprojekte. Um diesen Umstand zu veranschaulichen, wurden am 16.10.2018 zwei Suchen in Englisch auf der Seite Google Scholar durchgeführt. Eine für „wet scrubber residue“ und eine für „dry scrubber residue“. Die Ergebnisse dieser Suche können Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2: Ergebnisse der Suche vom 16.10.2018 auf der Seite von Google Scholar

Suchbegriff	Anzahl der Ergebnisse
„wet scrubber residue“	15
„dry scrubber residue“	270

Bei der nassen Rauchgaswäsche gilt das Interesse der Forschung eher den Waschlösungen der beiden Wäscherstufen. Die Waschlösung der ersten Stufe wird im Flurec Verfahren und im 3R Verfahren dazu eingesetzt, die anfallende Flugasche sauer zu waschen. Wohingegen durch eine Anpassung der Lösung des zweiten Wäschers bei dem Verfahren der

Schwefelrezirkulation, aus SO_2 , mit Hilfe von H_2O_2 , H_2SO_4 hergestellt wird, welche im Verbrennungssofen wieder zugesetzt wird, um die Dioxinbildung und korrosive Ablagerungen zu verringern [12]. Beim Cansolv Verfahren wird als zweite Wäscherlösung eine Aminlösung eingesetzt, mit der das entfernte SO_2 wieder als reines SO_2 rückgewonnen werden kann [13].

Für die Rückstände trockener und halbtrockener Wäscher bei Müllverbrennungsanlagen gibt es viele unterschiedliche Behandlungsmethoden, an denen geforscht wird. Sie sollen ermöglichen, dass der Filterkuchen verwertet werden kann, anstatt auf einer Deponie gelagert zu werden. Beispiele dafür sind Hitzebehandlungen wie Sintern und Vitrifikation, sowie die Laugung mit Wasser bzw. Säuren [14]–[16].

Die vorgeschlagenen Behandlungsmethoden für die Rückstände trockener und halbtrockener Rauchgasreinigungsverfahren lassen sich in die folgenden 5 Kategorien untergliedern.

- Verfestigung und Stabilisation
- Carbonation
- Waschen und Laugen
- Elektrische Behandlung
- Hitzebehandlung

Viele der Verfestigungs- und Stabilisationsmethoden, die für den Filterkuchen von trockenen und halbtrockenen Verfahren entwickelt wurden, können auch für Filterkuchen nasser Verfahren eingesetzt werden. Sie führen jedoch zu einer Erhöhung der zu deponierenden Menge und haben nicht das Ziel, das erhaltene Material für potentielle Anwendungen vorzubereiten.

Die Methode der Carbonation beruht darauf, dass Oxide bzw. Hydroxide im Filterkuchen mit CO_2 zu Carbonaten reagieren. Die Carbonation wird nicht nur als ein Weg zur Stabilisierung bestimmter Metalle wie Zink und Blei gesehen, sondern auch als Möglichkeit, produziertes CO_2 zu binden und so seine Emission zu verhindern. [17] Im Vergleich zu dem Filterkuchen trockener und halbtrockener Verfahren ist der Oxid- und Hydroxidanteil im Filterkuchen nasser Verfahren jedoch wesentlich geringer. Das führt dazu, dass das Bindungsvermögen des Filterkuchens für CO_2 wesentlich geringer ist. Weiters wirkt sich die Carbonation nicht auf alle Metallionen aus, weswegen die Stabilisierung, die durch diese Methode geboten wird, nicht

ausreichend ist, um die Metallkonzentrationen der Filterkucheneluate soweit zu senken, dass dieser nicht mehr als giftiger Abfall deponiert werden müsste.

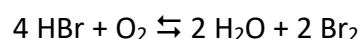
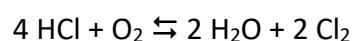
Waschen und Laugen von Rauchgasreinigungsrückständen trockener und halbtrockener Verfahren ermöglicht es, die löslichen Chloride und Schwermetallsalze aus dem festen Filterkuchen zu lösen und so den eingesetzten Kalk wieder zu reinigen. Der so gereinigte Rückstand soll vorzugsweise wieder in der Bauindustrie einsetzbar sein. Diese Methode kann für den Filterkuchen nasser Verfahren nicht eingesetzt werden, da hier kein so großer Überschuss an Kalk verwendet wird und viele der Schwermetalle als Sulfide ausgefällt werden.

Als elektrische Behandlungsmethode für die Reste der Rauchgasreinigung wird vor allem die Elektrodialyse untersucht [18]–[20]. Es wird an dieser Stelle aber nicht genauer darauf eingegangen, da diese Behandlungsmethode noch nicht großtechnisch eingesetzt wird.

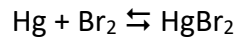
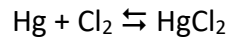
Unter Hitzebehandlung werden die drei folgenden Verfahren Vitrifikation, Schmelzen oder Sintern zusammengefasst. Für gewöhnlich werden bei diesen Verfahren die Filterkuchen auf Temperaturen über 1 000 °C erhitzt.[14, S. 2288] Bei jedem der Verfahren erhält man entweder ein Glas bzw. eine Galskeramik. Bei der Vitrifikation wird oft Glasbruch zugefügt, um entsprechende Resultate zu erreichen. Bei Schmelz- und Sinterverfahren kommt hingegen kein Glasbruch zum Einsatz. Diese Verfahren werden vor allem für Flugasche angewandt und können aufgrund des Flugascheanteils in den Rückständen trockener und halbtrockener Verfahren auch auf diese angewandt werden.

1.5 Quecksilber im Filterkuchen

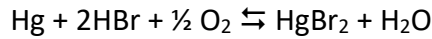
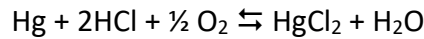
In der Flammenfront der Müllverbrennungsanlage liegt das Quecksilber elementar vor. Während der Abkühlung der Rauchgase bilden sich aus vorhandenem HCl und HBr durch die Deacon-Reaktion Cl₂ und Br₂.



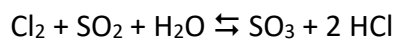
Diese beiden Spezies reagieren mit dem vorhandenen metallischen Quecksilber und oxidieren es dabei zu Quecksilber(II)-Ionen.



Diese Reaktionen können zu folgenden Summenreaktionsformeln zusammengefasst werden.



HBr ist bei der Oxidation von Quecksilber um ein Vielfaches wirksamer als HCl, da das Cl₂ in der Chlor-Griffin-Reaktion vom SO₂ verbraucht wird. [21]



Zu den im Filterkuchen vorkommenden Quecksilberverbindungen konnte keine Literatur gefunden werden. X. Liu et al. haben sich jedoch mit den vorhandenen Quecksilberspezies in REA-Gips aus nassen Rauchgaswäschern beschäftigt. In ihrer Arbeit werden HgCl₂ und HgS als die bedeutendsten Quecksilberverbindungen angeführt. Weitere vorliegende Verbindungen sind Hg₂Cl₂, HgO und HgSO₄. [22, S. 626] Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass hier im Gegensatz zu der Rauchgaswäsche der Wiener Müllverbrennungsanlagen kein Fällungsmittel zugesetzt wird. Deswegen ist davon auszugehen, dass eine der bedeutendsten Quecksilberverbindungen im verwendeten Filterkuchen die Quecksilber-TMT-Verbindung ist.

Mit folgender Formel (1) können die theoretischen Mengen an Quecksilber pro Jahr in den Filterkuchen der einzelnen Müllverbrennungsanlagen berechnet werden.

$$\dot{m}_{\text{Hg}} = \frac{c_{\text{Hg}} \cdot \dot{m}_{\text{Filterkuchen}} \cdot (1 - w)}{10^6} \quad (1)$$

\dot{m}_{Hg} Masse an Quecksilber pro Jahr (kg/a)
 c_{Hg} Konzentration an Quecksilber im Filterkuchen (mg/kgTM)
 $\dot{m}_{\text{Filterkuchen}}$ Masse an Filterkuchen pro Jahr (kg/a)
 w Anteil an Wasser im Filterkuchen (kg/kg)

Wird angenommen, dass die durchschnittliche Feuchtigkeit des Filterkuchens bei 50% liegt, kann man durch Einsetzen in die Formel und Summieren der Ergebnisse der einzelnen Müllverbrennungsanlagen berechnen, wie viel Quecksilber theoretisch pro Jahr in den

Filterkuchen der vier Wiener Müllverbrennungsanlagen gelangt. Mit den Werten aus Tabelle 3 lässt sich so eine Quecksilbermenge von rund 870 kg/a berechnen.

Tabelle 3: Daten der Konzentration von Quecksilber und der Menge an produziertem Filterkuchen der vier Wiener Müllverbrennungsanlagen [3]–[6]

Müllverbrennungsanlage	Mittlere Konzentration an Quecksilber (mg/kg TM)	Masse an produziertem Filterkuchen (kg)	Massestrom Quecksilber (kg/a)
Flötzersteig*	359	100 000	18
Pfaffenau*	691	300 000	104
Simmeringer Haide**	514	2 500 000	643
Spittelau*	546	400 000	109

*mittlerer Gehalt des Jahrs 2013

**mittlerer Gehalt des Jahrs 2014

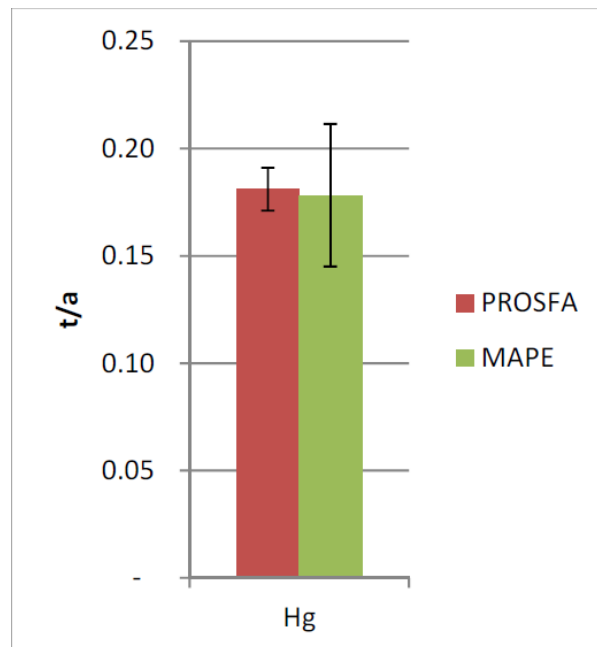


Abbildung 2: Darstellung der Mengen Quecksilber, die berechnet nach den Untersuchungen der PROSFA und der MAPE jährlich in die Müllverbrennungsanlage Spittelau eingebracht werden [23, Abb. 9–63]

In Abbildung 2 sind von zwei unterschiedlichen Untersuchungen die Ergebnisse der Berechnungen der Quecksilberfracht für die Müllverbrennungsanlage Spittelau dargestellt. Mit oben genannter Formel (1) kann man basierend auf dem durchschnittlichen Quecksilberkonzentration des Filterkuchens und den produzierten Mengen an Filterkuchen aus Tabelle 3 ebenfalls auf eine Mindestmenge an Quecksilber, die pro Jahr in die Müllverbrennungsanlage Spittelau gelangt, berechnen. Diese liegt mit der Annahme, dass der Filterkuchen einen Masseanteil von 0,5 für Wasser hat, bei einer Menge von 109,2 kg Quecksilber pro Jahr. Dass der von der Quecksilberkonzentration des Filterkuchens rückgerechnete Wert für die Quecksilberfracht niedriger ist als jener Wert, der nach PROSFA bzw. MAPE berechnet wurde, ist damit zu erklären, dass in der Müllverbrennungsanlage Spittelau Aktivkoks vor dem Flugaschefilter injiziert wird. Dieser Aktivkoks nimmt etwas von dem vorhandenen Quecksilber auf, wodurch es nicht im Filterkuchen der Rauchgasreinigung, sondern in der Fraktion der Flugasche landet.

1.6 Quecksilberquellen im Restmüll

In der PROSFA Studie wurden die unterschiedlichen Produktkategorien im Restmüll sortiert und analysiert, um die Quellen einzelner Elemente und ihren Beitrag zur Gesamtfracht besser einschätzen zu können. Es wurde aber nicht alles im Rahmen der PROSFA Untersuchung analysiert, sondern auch Ergebnisse aus der vorhergehenden Untersuchung der Studie MOVE zur Berechnung herangezogen. In Abbildung 3 sind die Haupteintragsquelle von Quecksilber im Restmüll, sortiert nach der Höhe an eingebrachter Quecksilberfracht, dargestellt.



Abbildung 3: Haupteintragspfade von Quecksilber in den Wiener Restmüll, sortiert nach der Quecksilberfracht [23, Abb. 9–62]

1.7 Messmethoden

Im Folgenden sind die verwendeten Messmethoden kurz beschrieben. Für detailliertere Erklärungen der Funktionsweisen der Messmethoden wird auf das Werk „Instrumentelle Analytik Grundlagen-Geräte-Anwendungen“ von Douglas A. Skoog, F. James Holler und Stanley R. Crouch verwiesen.

1.7.1 CHNS-Elementaranalyse

Grundlage der CHNS-Elementaranalysatoren ist die Hochtemperaturoxidation der organischen Verbindungen, wodurch die zu untersuchenden Elemente in gasförmige Moleküle überführt werden. [24, S. 920] Diese werden anschließend über ein Säulensystem aufgetrennt und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen.

1.7.2 Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas

Bei der Atomemissionspektroskopie, zu der die optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas gehört, werden die Bestandteile der Proben in Atome oder elementare Ionen umgewandelt. Ein Teil dieser wird dann in angeregte Elektronenzustände überführt. Bei der schnellen Relaxation dieser angeregten Spezies entstehen Linienspektren in ultravioletten und sichtbaren Spektralbereichen, die für qualitative und quantitative

Elementanalysen nutzbar sind. Der Probeneintrag erfolgt beim verwendeten Gerät als Tröpfchen, die durch einen Argongasstrom in das Plasma getragen werden. Unter einem Plasma versteht man ein elektrisch leitendes gasförmiges Gemisch mit einer signifikanten Konzentration von Kationen und Elektronen, wobei die Gesamtladung nahezu null ist. Das induktiv gekoppelte Plasma ist einer von drei Grundtypen von Hochtemperaturplasmen. Beim induktiv gekoppelten Plasma erfolgt die Anfangsionisierung des Argongasstroms, durch einen Funken. Die erzeugten Ionen und Elektronen treten dann mit dem fluktuierenden Magnetfeld, der Induktionsspule in Wechselwirkung. Der Widerstand, den das Plasma der Bewegung der Ladungsträger entgegensetzt, verursacht eine Ohm'sche Aufheizung des Plasmas. Die Messung der Spektren erfolgt generell in einer Höhe von 15 mm bis 20 mm oberhalb der Induktionsspule, wo Temperaturen von 6 000 K bis 6 500 K herrschen. In diesem Bereich ist die Untergrundstrahlung praktisch frei von Argonlinien.

Zu den Vorteilen des induktiv gekoppelten Plasmas als Atomisierungsmethode zählen seine geringe Empfindlichkeit gegenüber chemischen Störungen und die Möglichkeit mit einer einzigen Kombination von Anregungsbedingungen für die meisten Elemente gute Spektren zu erhalten. [24, S. 253–256]

1.7.3 Ionenchromatographie

Bei der Ionenchromatographie werden die zu analysierenden Ionen an Säulen getrennt und anschließend bestimmt. Die Säulen sollten nur relativ geringe Ionenaustauschkapazitäten haben, da die Ionen sonst längerfristig zurückgehalten werden. Die stattfindenden Ionenaustauschvorgänge beruhen auf Austauschgleichgewichten zwischen Ionen in der Lösung und Ionen gleichen Vorzeichens an der Oberfläche der Säulenpackung. Je stärker die Ionen mit der Säulenpackung wechselwirken, desto länger werden sie in der Säule zurückgehalten. Um Leitfähigkeitsdetektoren auch für geringe Analytkonzentrationen einsetzen zu können, werden Eluentensuppressoren benötigt. Sie überführen die Ionen des eluierenden Lösemittels effektiv in eine molekulare Form geringer Ionisierung, ohne die Leitfähigkeit der Analyt-Ionen zu beeinflussen. Dadurch sinkt die Höhe der Basislinie und die Analyten Peaks können besser detektiert werden. [24, S. 815–818]

1.7.4 pH-Wert Messung

Die Glaselektrode zur Messung des pH-Werts zählt zu den ionenselektiven Elektroden. Der pH-Wert wird als Potenzialdifferenz einer Glasmembran gemessen, die die Analysenlösung

von einer Bezugslösung mit festgelegtem Säuregehalt abtrennt. Für gewöhnlich wird eine Silber/Silberchlorid-Elektrode als Bezugselektrode verwendet. Das pH-empfindliche Element der Glaselektrode ist die dünne Glasmembran, die auf den pH-Wert der Analysenlösung reagiert und eine Art Grenzschichtpotenzial ausbildet. [24, S. 648–649]

1.7.5 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine Methode zur quantitativen Analyse aller Elemente mit einer Ordnungszahl größer als 8. Die Probe wird durch die Röntgenstrahlung einer Röntgenröhre angeregt. Bei dieser Vorgehensweise werden die Elemente in der Probe durch Absorption des Primärstrahls angeregt. Die Atome emittieren bei den Relaxationsvorgängen elementcharakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung, welche anschließend analysiert und ausgewertet werden kann. [24, S. 317]

1.7.6 Thermogravimetrische Analyse

Bei der thermogravimetrischen Analyse wird die Masse einer Probe in einer kontrollierten Atmosphäre kontinuierlich als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit, in der die Temperatur der Probe zunimmt, aufgezeichnet. Die Auftragung der Masse oder des Massenanteils als Funktion der Zeit nennt man Thermogramm oder thermische Zersetzungskurve. [24, S. 869]

2 Durchführung

2.1 Materialien

2.1.1 Verwendete Geräte

- ICP-OES: PerkinElmer, optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma, Optima 8300
- RFA: Thermo Scientific, Röntgenfluoreszenzanalysator, Niton XL3t GOLDD+
- CHNS: elementar, CHNS-O Analysator, vario Macro
- Mühle: FLSmidth, Scheibenschwingmühle, Essa LM201 Pulverising Mill
- IC: Dionex, Ionenchromatograph, ICS-900

2.1.2 Verwendete Chemikalien

- Sulfanilsäure
- Konzentrierte Salzsäure (30%)
- Konzentrierte Salpetersäure ($\geq 65\%$)

- 1 000 ppm Lösung von: Hg, Cd, As, Al, Sb, Ba, Pb, Cd, Cr, Co, Fe, Cu, Mo, Ni, Se, Ag, Zn, Sn, Sulfat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Fluorid, Chlorid
- TMT 15- Lösung
- 10 000 ppm Lösung von Hg

2.2 Vorarbeit zur experimentellen Arbeit im Labor

Zuerst erfolgte eine Literaturrecherche, um den Stand der Forschung am Ressourcenpotential des Filterkuchens der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen kennenzulernen und um mit den unterschiedlichen Behandlungsmethoden vertraut zu werden.

Aufgrund der hohen Schadstoffgehalte gibt es jedoch für den Filterkuchen von nassen Rauchgasreinigungen keine direkten Einsatzgebiete, wie zum Beispiel beim Rückstand der trockenen Rauchgasreinigung, dessen Einsatz zur Herstellung von Sulfoaluminat-Zement untersucht wird. [25]

Es folgte die Analyse des Ressourcenpotentials der enthaltenen Elemente. Dafür wurden die Konzentrationsmittelwerte der letzten Jahre, nach produzierter Filterkuchenmasse gewichtet, gemittelt. Mit Hilfe der Rohstoffpreise der reinen Elemente wurde dann ermittelt, wie viel maximal pro Tonne Filterkuchen mit den unterschiedlichen Elementen bzw. mit Gips erwirtschaftet werden kann, wenn diese rein gewonnen werden würden. Die Ergebnisse dieser Analyse finden sich in Tabelle 23 in Kapitel 4.2 wieder.

2.3 Durchführung der Experimente und Analysen

Unter Absprache mit den Betreibern der Müllverbrennungsanlage wurde entschieden, dass die Auswirkungen einer Hitzebehandlung zur Entfernung des Quecksilbers untersucht werden sollen, da Quecksilberverbindungen für ihre niedrigen Siedepunkte bekannt sind. Die Hitzebehandlung soll es ermöglichen den Quecksilbergehalt des Filterkuchens unter den in der Deponieverordnung vorgeschriebenen Grenzwert für Quecksilber von 20 mg/kg TM für die Annahme von Abfällen auf der Reststoffdeponie zu senken. Im Folgenden sind alle erwähnten Grenzwerte jene für die Annahme von Abfällen auf der Reststoffdeponie laut Deponieverordnung vom 26.11.2015.

2.3.1 Vorversuche

Am Beginn erfolgte die Bestimmung des Wassergehalts des Filterkuchens. Dafür wurden Proben genommen und für mehrere Tage an der Luft getrocknet, anschließend wurde von diesen Proben etwa 1 g für 24 h bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet, um den Restwassergehalt zu ermitteln.

Der Wassergehalt, der durch die Lufttrocknung bestimmt werden konnte wurde wie folgt berechnet werden.

$$w_L = \frac{m_{ein} - m_{aus}}{m_{ein}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} m_{ein} & \dots \dots \dots \text{Einwaage (g)} \\ m_{aus} & \dots \dots \dots \text{Auswaage (g)} \\ w_L & \dots \dots \dots \text{Wassergehalt der Lufttrocknung (\%)} \end{aligned}$$

Der Restwassergehalt wurde nach folgender Formel (3) in den Wassergehalt der Lufttrocknung einberechnet.

$$w_g = \frac{(100 - w_L) \cdot w_r}{100} + w_L \quad (3)$$

$$\begin{aligned} w_L & \dots \dots \dots \text{Wassergehalt der Lufttrocknung (\%)} \\ w_r & \dots \dots \dots \text{Restwassergehalt (\%)} \\ w_g & \dots \dots \dots \text{Wassergehalt des Filterkuchens (\%)} \end{aligned}$$

Die Proben wurden nicht direkt im Trockenschrank getrocknet, weil in dieser Phase nicht klar war, ob dies einen Einfluss auf den Quecksilbergehalt der Proben haben wird. Im Anschluss erfolgte die Messung der an der Luft getrockneten Proben mittels RFA, ICP-OES und CHNS-Analyse. Basierend auf den leicht unterschiedlichen Ergebnissen dieser Messungen wurde eine Homogenisierung der Probe durchgeführt. Dafür wurde die Probe mit der Hand grob zerkleinert und zum Trocknen ausgebreitet. Nachdem der Filterkuchen für 3 Wochen an der Luft getrocknet worden war, wurde er mit einer Scheibenschwingmühle gemahlen.

2.3.2 Temperaturversuchsreihe und Wiederholungsversuche

Um die interessanten Temperaturen für die Hitzebehandlung eruieren zu können, wurde zuerst eine Versuchsreihe durchgeführt. Dafür wurde der Filterkuchen bei Temperaturen von 90 °C, 190 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C für jeweils 0,5 h, 1 h, 2 h und 24 h behandelt. Für die Temperatur von 400 °C wurde ein Wiederholungsversuch mit je drei Tiegeln durchgeführt, da bei einer Behandlungsdauer von über einer Stunde der Quecksilbergrenzwert unterschritten wurde. Für die Temperatur 500 °C, bei der der Grenzwert schon bei einer Behandlungsdauer von einer halben Stunde unterschritten wurde, wurden drei Wiederholungsversuche mit je drei Tiegeln durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit zu untersuchen. An jedem Versuchstag erfolgte auch die Bestimmung des Restwassergehalts des Filterkuchens. Für die Versuche der Temperaturreihe wurden 10-20 g Probe in die Tiegel eingewogen und an den Rand der Tiegel gedrückt, um die Schichtdicke möglichst gering zu halten. Für die Versuche der Wiederholungsmessungen wurden 20-30 g Probe in die Tiegel eingewogen und ebenfalls an den Rand der Tiegel gedrückt. Abbildung 4 ist ein Beispielfoto dieser Methode.



Abbildung 4: Foto der Tiegel, die mit ca. 20 g gemahlener Filterkuchenprobe befüllt wurden, welche anschließend an den Rand des Tiegels gepresst wurde, um die Schichtdicke möglichst gering zu halten

Der Masseverlust, der bei der thermischen Behandlung auftritt, wurde dadurch bestimmt, dass die Ein- und Auswaagen der Versuche in Formel (4) eingesetzt wurden.

$$ML = \frac{m_{ein} - m_{aus}}{m_{ein}} \cdot 100 \quad (4)$$

m_{ein} ... Einwaage (g)

m_{aus} ... Auswaage (g)

ML ... Masseverlust (%)

Der Restwassergehalt des Filterkuchens wurde in Formel (4) noch nicht berücksichtigt. Mit Formel (5) konnte aus den Messergebnissen, der Masseverlust der Trockenmasse berechnet werden.

$$ML_{TM} = \frac{m_{ein} \cdot (100 - w_g) - m_{aus}}{m_{ein} \cdot (100 - w_g)} \cdot 100 \quad (5)$$

m_{ein} Einwaage (g)
 m_{aus} Auswaage (g)
 ML_{TM} ... Masseverlust der Trockenmasse (%)
 w_g Wassergehalt des Filterkuchens (%)

Anschließend wurden die für eine Deponierung notwendigen Parameter der unbehandelten Filterkuchenprobe und der bei 400 °C und 500 °C behandelten Filterkuchenprobe untersucht und verglichen.

Die Probenbezeichnung ist wie folgt definiert X_Y, wobei X die Behandlungstemperatur in °C und Y die Behandlungsdauer in h ist. Beispiel: die Probenbezeichnung einer Probe, die bei 500 °C für 2 h behandelt wurde, ist 500_2. Da bei den Wiederholungsversuchen mehrere Proben mit denselben Behandlungsbedingungen hergestellt wurden, ist bei diesen Proben noch ein Buchstabe zur Differenzierung hinzugefügt (z.B. 500_2A).

2.3.3 Thermogravimetrische Analyse der Quecksilber-Trimercapto-s-triazin Verbindung

Um das Verhalten des Fällungsprodukts von Quecksilber mit TMT beim Aufwärmen zu untersuchen, wurde die Substanz durch die Zugabe von 10 mL einer Lösung mit 10 g Quecksilber(II)/L zu 100 mL einer 15 % TMT Lösung hergestellt, filtriert und mit Deionat gewaschen. Es erfolgte die Trocknung der Substanz bei 70 °C im Trockenschrank. Anschließend wurde damit eine thermogravimetrische Analyse und eine Bestimmung des Quecksilbergehalts mittels ICP-OES durchgeführt. Dabei wurde mit einer Rampe von 5 °C pro Minute unter Luft auf eine Temperatur von 500 °C aufgeheizt.

2.3.4 Analyse der Feststoffe

Alle Proben wurden mittels RFA analysiert. Hierfür war außer dem Einfüllen in die Messgefäße, keine weitere Probenpräparation notwendig.

Mit der unbehandelten Probe und den Proben der Temperaturversuche wurde eine CHNS-Analyse durchgeführt, um einen Überblick über die Änderung der Massenanteile von C,H,N und S während der thermischen Behandlung zu haben. Dafür wurden die Proben zuerst für 2h im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet und nach dem Abkühlen in Zinnschiffchen eingewogen, diese zusammengefaltet und in den Autosampler des Geräts eingebracht. Als Referenzsubstanz diente Sulfanilsäure. Um mit der Probe auf ähnliche Intensitätswerte wie 6 mg Sulfanilsäure zu kommen, mussten ca. 40 mg Probe eingewogen werden. Mit den Proben der Wiederholversuche wurden keine CHNS-Analyse durchgeführt, da es hier keine Grenzwerte einzuhalten gilt.

Um die Proben in der ICP-OES messen zu können, musste zuerst ein Aufschluss durchgeführt werden. Für den Aufschluss in der Mikrowelle wurde Königswasser verwendet. Dafür wurden ca. 0,25 g Feststoff in das Teflongefäß der Mikrowelle eingewogen und 6 mL konzentrierte HCl und 2 mL konzentrierte HNO₃ hinzugefügt. In der Mikrowelle wurden die Proben zuerst mit 18 °C/min auf 205 °C aufgewärmt und anschließend für 20 min auf dieser Temperatur gehalten. Im Anschluss wurden die Gefäße, bei einer Heizleistung von null, in der Mikrowelle belassen, bis ihre Innentemperatur auf mindestens 40 °C abgekühlt war.

Bei den Aufschlüssen der Temperaturversuchsreihe wurden mittels ICP-OES der Cadmium- und Quecksilbergehalt bestimmt. Der Cadmiumgehalt wurde bestimmt, weil Cadmiumverbindungen, wenn auch nicht im selben Ausmaß wie Quecksilberverbindungen, leicht flüchtig sind. Die zur Analyse verwendeten Linien können Tabelle 27 im Anhang entnommen werden. In Tabelle 28 im Anhang sind die Konzentrationen der Standards, die für die Kalibration verwendet wurden aufgelistet. Da die Konzentrationen von Quecksilber in den Proben, die bei 400 °C und 500 °C behandelt wurden, wesentlich niedriger sind als die in den anderen Proben, gab es zwei Kalibrationsreihen. Eine mit einer niedrigeren Quecksilberkonzentration (StTL) und eine mit einer höheren Quecksilberkonzentration (StTH).

Bei der unbehandelten Probe und den Wiederholungsversuchen von 400 °C und 500 °C erfolgte eine Bestimmung des Cadmium-, Quecksilber- und Arsengehaltes, da es in der

Rechtsvorschrift der Deponieverordnung 2008, Fassung vom 26.11.2015, für diese drei Elemente einen Grenzwert einzuhalten gilt. Die zur Analyse verwendeten Linien können der Tabelle 29 im Anhang entnommen werden. In Tabelle 30 im Anhang sind die Konzentrationen der Standards, die für die Kalibration verwendet wurden, aufgelistet. Auch hier zwei Kalibrationsreihen hergestellt. Eine mit einer niedrigeren Quecksilberkonzentration (StWL) und eine mit einer höheren Quecksilberkonzentration (StWH).

Zur Überprüfung ob für das Quecksilber jeden Tag neue Kalibrationslösungen hergestellt werden müssen, wurden Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt und nach einem Monat gemessen und mit den Ergebnissen frisch hergestellter Lösungen derselben Konzentration verglichen.

Weiters wurden Blindwertproben mit Quecksilberstammlösung gespikt, die wie die Filterkuchen in der Mikrowelle behandelt und anschließend mit der ICP-OES gemessen wurden, damit Wiederfindungsraten für die Methode für die Konzentrationen von 0,01 mg/L und 4,5 mg/L berechnet werden konnten.

Tabelle 4 kann entnommen werden, welche Analysen mit den einzelnen Feststoffproben durchgeführt worden sind.

Tabelle 4: Überblick der Analysen, die mit den Feststoffen der einzelnen Proben durchgeführt wurden

Probe	CHNS	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	RFA
		Cadmium	Quecksilber	Arsen	
Unbehandelt	✓	✓	✓	✓	✓
90_0,5	✓	✓	✓	x	✓
90_1	✓	✓	✓	x	✓
90_2	✓	✓	✓	x	✓
90_24	✓	✓	✓	x	✓
90_118	✓	✓	✓	x	✓
190_0,5	✓	✓	✓	x	✓
190_1	✓	✓	✓	x	✓
190_2	✓	✓	✓	x	✓
190_24	✓	✓	✓	x	✓
300_0,5	✓	✓	✓	x	✓
300_1	✓	✓	✓	x	✓
300_2	✓	✓	✓	x	✓
300_24	✓	✓	✓	x	✓
400_0,5	✓	✓	✓	✓	✓
400_1	✓	✓	✓	✓	✓
400_2	✓	✓	✓	✓	✓
400_24	✓	✓	✓	✓	✓

Probe	CHNS	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	RFA
		Cadmium	Quecksilber	Arsen	
500_0,5	✓	✓	✓	✓	✓
500_1	✓	✓	✓	✓	✓
500_2	✓	✓	✓	✓	✓
500_24	✓	✓	✓	✓	✓
400_0,5A	✓	✓	✓	✓	✓
400_1A	✓	✓	✓	✓	✓
400_2A	✓	✓	✓	✓	✓
400_24A	✓	✓	✓	✓	✓
400_0,5B	✓	✓	✓	✓	✓
400_1B	✓	✓	✓	✓	✓
400_2B	✓	✓	✓	✓	✓
400_24B	✓	✓	✓	✓	✓
400_0,5C	✗	✓	✓	✓	✓
400_1C	✗	✓	✓	✓	✓
400_2C	✗	✓	✓	✓	✓
400_24C	✗	✓	✓	✓	✓
500_0,5A	✗	✓	✓	✓	✓
500_1A	✗	✓	✓	✓	✓
500_2A	✗	✓	✓	✓	✓
500_24 A	✗	✓	✓	✓	✓

Probe	CHNS	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	RFA
		Cadmium	Quecksilber	Arsen	
500_0,5B	x	✓	✓	✓	✓
500_1 B	x	✓	✓	✓	✓
500_2 B	x	✓	✓	✓	✓
500_24 B	x	✓	✓	✓	✓
500_0,5C	x	✓	✓	✓	✓
500_1 C	x	✓	✓	✓	✓
500_2 C	x	✓	✓	✓	✓
500_24 C	x	✓	✓	✓	✓
500_0,5D	x	✓	✓	✓	✓
500_1D	x	✓	✓	✓	✓
500_2D	x	✓	✓	✓	✓
500_24D	x	✓	✓	✓	✓
500_0,5E	x	✓	✓	✓	✓
500_1E	x	✓	✓	✓	✓
500_2E	x	✓	✓	✓	✓
500_24E	x	✓	✓	✓	✓
500_0,5F	x	✓	✓	✓	✓
500_1F	x	✓	✓	✓	✓
500_2F	x	✓	✓	✓	✓
500_24F	x	✓	✓	✓	✓

Probe	CHNS	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	RFA
		Cadmium	Quecksilber	Arsen	
500_0,5G	x	✓	✓	✓	✓
500_1G	x	✓	✓	✓	✓
500_2G	x	✓	✓	✓	✓
500_24G	x	✓	✓	✓	✓
500_0,5H	x	✓	✓	✓	✓
500_1H	x	✓	✓	✓	✓
500_2H	x	✓	✓	✓	✓
500_24H	x	✓	✓	✓	✓
500_0,5I	x	✓	✓	✓	✓
500_1I	x	✓	✓	✓	✓
500_2I	x	✓	✓	✓	✓
500_24I	x	✓	✓	✓	✓

2.3.5 Herstellung und Analyse der Eluate

Von der unbehandelten Probe und den Wiederholungsversuchen von 400 °C und 500 °C wurden Eluate hergestellt. Dafür wurde der Feststoff in einem 1:10 Massenverhältnis mit deionisiertem Wasser in ein verschließbares Gefäß gefüllt und für 24 h auf einer Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Anschließend erfolgte eine Filtration um die Feststoffe abzutrennen. Von dem Eluat wurden der Abdampfrückstand und der pH-Wert gemessen, sowie eine ICP-OES für Aluminium, Antimon, Arsen, Barium, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Molybdän, Nickel, Quecksilber, Selen, Silber, Zink und Zinn und eine IC für Fluorid, Chlorid, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat durchgeführt. Die zur ICP-OES Analyse verwendeten Linien können Tabelle 31 im Anhang entnommen werden. In Tabelle 32 im Anhang sind die Konzentrationen der Standards, die für die Kalibration der ICP-OES verwendet wurden, aufgelistet.

Die Konzentrationen der Standards für die IC- Messung können Tabelle 33 im Anhang entnommen werden. Für die IC wurden die Proben 1:100 verdünnt, weil sonst die Konzentration an Kationen zu groß für den Suppressor gewesen wäre.

Für den Abdampfrückstand wurde Eluat in ein Becherglas eingewogen und über die Dichte bei der entsprechenden Raumtemperatur auf das Probenvolumen rückgerechnet. Der Fehler, der durch die Annahme gemacht wurde, dass die Dichte von reinem Wasser der Dichte der Lösung entspricht, wurde vernachlässigt. Anschließend wurden die Bechergläser mit den einzelnen Eluat-Proben für 2 Tage in den Trockenschrank bei 110 °C gestellt und abgewogen. Mit Formel (6) wurde mit den Messergebnissen der Abdampfrückstand berechnet.

$$ADR = \frac{(m_{aus} - m_{Tara}) \cdot V_{Deionat} \cdot 1000}{V_{Eluat} \cdot m_{Probe}} \quad (6)$$

ADR Abdampfrückstand (mg/kgTM)
m_{aus} Auswaage nach dem Verdampfen (g)
m_{Tara} Tara des Becherglases (g)
V_{Deionat} Eingesetztes Deionatvolumen zur Herstellung des Eluats (mL)
V_{Eluat} Volumen an Eluat für die Abdampfrückstandprobe (mL)
m_{Probe} Eingesetzte Trockenmasse an Probe für die Herstellung des Eluats (g)

Tabelle 5 kann entnommen werden, welche Proben für die einzelnen Eluate eingesetzt wurden.

Tabelle 5: Überblick welche Proben zur Herstellung welcher Eluate eingesetzt wurden

Eluat	Verwendete Proben für die Eluatherstellung		
0_0X	unbehandelt		
0_0Y	unbehandelt		
0_0Z	unbehandelt		
400_0,5X	400_0,5A	400_0,5B	400_0,5C
400_1X	400_1A	400_1B	400_1C
400_2X	400_2A	400_2B	400_2C
400_24X	400_24A	400_24B	400_24C
500_0,5X	500_0,5A	500_0,5B	500_0,5C
500_1X	500_1A	500_1 B	500_1 C
500_2X	500_2A	500_2 B	500_2 C
500_24X	500_24 A	500_24 B	500_24 C
500_0,5Y	500_0,5D	500_0,5E	500_0,5F
500_1Y	500_1D	500_1E	500_1F
500_2Y	500_2D	500_2E	500_2F
500_24Y	500_24D	500_24E	500_24F
500_0,5Z	500_0,5G	500_0,5H	500_0,5I
500_1Z	500_1G	500_1H	500_1I
500_2Z	500_2G	500_2H	500_2I
500_24Z	500_24G	500_24H	500_24I

3 Ergebnisse

3.1 Wassergehalt der Probe

Die Ergebnisse der Wassergehaltmessungen die nach den Formeln (2) und (3) berechnet wurden, können Tabelle 6 entnommen werden.

Tabelle 6: Wassergehalt der Filterkuchenprobe aus der Müllverbrennungsanlage Pfaffenau vom 19.03.2018

Pfaffenau 19.3.	Wassergehalt (%)
Probe 1	50,2
Probe 2	50,1
Probe 3	50,7
Probe 4	48,8
Probe 5	52,6
Restwassergehalt der gemahlten Probe	8,3
Wassergehalt (Restwasser berücksichtigt)	54,6

Da sich der Restwassergehalt mit der Zeit der Lagerung verändern kann, erfolgte an jenen Tagen, an denen unbehandelte Probe eingesetzt wurde, ebenfalls eine Restwassergehaltanalyse und deren Ergebnis für die Berechnung der Trockenmassen herangezogen.

Bei den behandelten Proben, mit Ausnahme von den Proben die bei 90 °C behandelt wurden, wird davon ausgegangen, dass sie keinen Restwassergehalt haben und auch über die Zeit kein Wasser aus der Umgebungsluft aufnehmen.

3.2 Beobachtungen nach der thermischen Behandlung

In Abbildung 5 sind die einzelnen Proben abgefüllt in Plastiksäckchen nach Zeit und Temperatur aufgelegt. Auf diesem Foto erkennt man sehr gut, dass mit steigender Behandlungstemperatur die Farbe der Proben dunkler wird. Von 400 °C auf 500 °C jedoch wird die Farbe wieder etwas heller. Bei den Wiederholungsproben bei 400 °C war die Farbe noch dunkler und die Probe verhielt sich schmierig. Dieses schmierige Verhalten trat jedoch nicht mehr auf, wenn die Probe für 2 h bei 110 °C in den Trockenschrank gestellt wurde. Eine mögliche Erklärung ist, dass es bei der Temperatur um 400 °C zur Zersetzung organischer Substanzen (z.B. Fällungsmittel, Flockungshilfsmittel) kommt und dabei auch flüssige Substanzen entstehen.



Abbildung 5: Foto der einzelnen Proben der Temperaturversuchsreihe

Beim Abkühlen ändert sich die Farbe des behandelten Filterkuchens und hellt wieder etwas auf. In Abbildung 6 sind eine abgekühlte Probe und eine Probe, die gerade aus dem Ofen kam, zusehen. Daraus kann geschlossen werden, dass es beim Abkühlen zu weiteren Vorgängen in der Probe kommt. Es ist jedoch nicht bekannt welcher Natur diese Vorgänge sind.



Abbildung 6: Links: bereits abgekühlte Probe
Rechts: Probe, die gerade aus dem Ofen kam

3.3 Masseverlust bei der thermischen Behandlung

Die Werte für den bei der thermischen Behandlung auftretenden Masseverlust, welche mit Formel (4) berechnet wurden sind in Tabelle 7 festgehalten und in Abbildung 7 grafisch dargestellt.

Tabelle 7: Gewichtsverluste der Filterkuchenproben nach der Hitzebehandlung, berechnet nach (4)

Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)			
90 °C	0,5	2,69			
	1	2,06			
	2	2,30			
	24	7,94			
	118	9,55			
Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)	Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)
190 °C	0,5	12,01	300 °C	0,5	15,51
	1	8,23		1	10,96
	2	8,57		2	12,35
	24	12,09		24	15,18
Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)	Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)
400 °C	0,5	13,87	400 °C_X	0,5	18,96
	1	15,26		1	19,22
	2	15,01		2	19,35
	24	18,32		24	20,15
Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)	Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)
500 °C	0,5	16,79	500 °C_X	0,5	18,52
	1	16,62		1	20,43
	2	18,02		2	17,38
	24	22,31		24	22,52
Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)	Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)
500 °C_Y	0,5	20,99	500 °C_Z	0,5	22,73
	1	18,20		1	22,24
	2	19,96		2	19,68
	24	19,40		24	23,98

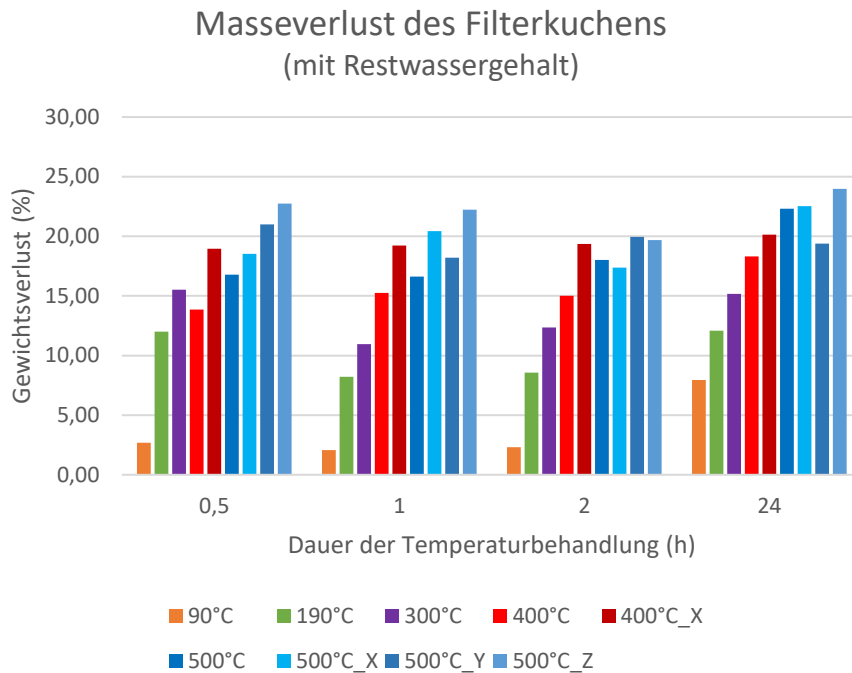


Abbildung 7: Grafische Darstellung der Gewichtsverluste der Filterkuchen nach der Hitzebehandlung, berechnet nach Formel (4) – der angegebene Massenverlust rührt zum Teil auf den Restwassergehalt (bis zu 8%) des Filterkuchen nach der Lufttrocknung zurück

In Tabelle 7 und Abbildung 7 sieht man, dass bei den Temperaturen 90 °C, 190 °C und 300 °C die Proben, die nur 0,5 h behandelt wurden, größere Masseverluste erlitten haben als die Proben, die 1 h bzw. 2 h behandelt wurden. Da jedoch davon ausgegangen werden kann, dass der Wassergehalt in der Probe homogen ist und die Einwaagenmenge bei den 0,5 h Proben nicht immer kleiner war als die der 1 h und 2 h Proben, wurde untersucht, ob unterschiedliche Abkühlzeiten einen Einfluss auf die Massen der Proben haben.

Es wurden Versuche durchgeführt, um zu überprüfen, ob es zu einer Wasseraufnahme über die Umgebungsluft kommt. Diese Versuche zeigen, dass die zuerst getroffene Annahme, dass die getrockneten Proben kein Wasser aus der Umgebungsluft aufnehmen, falsch ist.

Um den Fehler, der durch diese Annahme gemacht wurde, besser abschätzen zu können, wurde ein weiterer Versuch durchgeführt. Dabei wurden 6 Proben für 0,5 h bei 500 °C behandelt, im Exsikkator abgekühlt und gewogen. Anschließend wurden diese Proben für 72 h an der Luft stehen gelassen und wieder gewogen. Der bei 500 °C behandelte Filterkuchen nimmt an der Luft 4,2 % seiner Masse an Wasser wieder auf. Daher lässt sich abschätzen, dass der maximal begangene Fehler der Masse durch die Abkühlung an der Luft 4,2 % beträgt.

Tabelle 8 können die Mittelwerte und Standardabweichungen dieser beiden Messungen, sowie Mittelwert und Standardabweichung des Masseverlusts der 0,5 h Proben bei 500 °C, der von den Proben der Temperaturversuchsreihe und der Wiederholungsmessungen berechnet wurde, entnommen werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass durch die Abkühlung an der Umgebungsluft die Standardabweichung der Messungen stark gestiegen ist. Deswegen kann nicht ausgeschlossen werden, dass nach einer Behandlungsdauer von 0,5 h keine signifikante Änderung in der Masse des Filterkuchens mehr stattfindet, mit Ausnahme der Behandlungstemperatur von 90°C.

Tabelle 8: Mittelwerte und Standardabweichungen zur Abschätzung des Fehlers, der durch die Abkühlung an der Umgebungsluft gemacht wurde

	Mittelwert Masseverlusts	Standardabweichung
	%	%
500 °C 0,5 h Exsikkator	22,42	0,24
500 °C 0,5 h 72 h Luft	19,16	0,36
500 °C 0,5 h Versuche	20,35	2,07

Der Restwassergehalt des Filterkuchens wurde bei den Werten, die mit Formel (4) berechnet und in Tabelle 7 und Abbildung 7 dargestellt wurden, noch nicht berücksichtigt. Mit Formel (5) konnte aus den Messergebnissen, der Masseverlust der Trockenmasse berechnet werden.

Tabelle 9 können die Masseverluste der Filterkuchentrockenmasse entnommen werden. Da sich das Restwasser bei 90 °C nach 0,5 h, 1 h und 2 h noch nicht vollständig verflüchtigt hat, wurden in dieser Tabelle die Werte für 90 °C nicht angeführt, da diese negativ sind. Betrachtet man die Ergebnisse, die im Zuge dieser Arbeit gewonnen wurden, dann ist zu vermuten, dass ein Großteil des Masseverlusts mit der Entfernung des Kristallwassers, des enthaltenen Gipses, zusammenhängt. Weiters kommt es zur Zersetzung der zugesetzten organischen Substanzen und einer Entfernung des Quecksilbers, welches jedoch keinen großen Anteil am Masseverlust hat.

Tabelle 9: Gewichtsverluste der Filterkuchenproben nach der Hitzebehandlung, berechnet nach Formel (5)

Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)	Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)
190 °C	0,5	4,42	300 °C	0,5	8,22
	1	0,31		1	3,28
	2	0,68		2	4,79
	24	4,51		24	7,87
Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)	Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)
400 °C	0,5	7,19	400 °C_X	0,5	11,15
	1	8,69		1	11,43
	2	8,42		2	11,58
	24	11,98		24	12,45
Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)	Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)
500 °C	0,5	11,44	500 °C_X	0,5	13,97
	1	11,25		1	15,99
	2	12,74		2	12,77
	24	17,31		24	18,20
Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)	Temperatur	Zeit (h)	Gewichtsverlust (%)
500 °C_Y	0,5	14,83	500 °C_Z	0,5	15,84
	1	11,81		1	15,31
	2	13,71		2	12,52
	24	13,11		24	17,21

3.4 Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse

In Tabelle 10 und Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Elemente eingetragen, deren Masseanteil in den Proben im Prozentbereich liegt. Dabei handelt es sich um Ca, Fe, Si, Cl und Al, sowie um die Menge der nicht identifizierten Elemente, die unter n.i. zusammengefasst sind. Im Allgemeinen erkennt man mit Zunahme der Behandlungstemperatur eine Zunahme des Anteils der schwerflüchtigen Elemente, zu denen Ca, Fe, Si, Cl und Al zählen.

In Tabelle 12 und Tabelle 13 sind die Ergebnisse der Elemente eingetragen, deren Massenanteil in den Proben im ppm-Bereich liegt. Dabei handelt es sich um P, K, Ti, Mn, Zn, Sc, Pb, Sr, Cr, V, Vu, Zr, Rb, Nb, Mo, Cd, Ag, Sn und Sb. Für die Elemente K, Ti, Mn, Zn und Pb sieht man den Trend einer Zunahme der Masseanteile mit steigender Behandlungstemperatur. Bei den Elementen V und Cr kommt es zu keiner signifikanten Änderung des Masseanteils. Bei den Elementen Sc, P und Sr scheint es zwischen 90 °C und 190 °C zu einer Konzentrationszunahme zu kommen und bei höheren Temperaturen wieder zu einer Abnahme der Konzentration. Bei den Messungen für Cu, Zr, Rb, Nb, Mo, Cd, Ag, Sn, Sb sind die Standardabweichungen so groß, dass es schwierig ist Aussagen über Trends zu treffen.

Tabelle 10: Ergebnisse der RFA der einzelnen Proben der Massenanteile der Elemente im %-Bereich Teil 1

	unbehandelt	100_0,5	100_1	100_2	100_24	100_118	200_0,5	200_1	200_2	200_24
n.i. (%)	64,62	63,36	63,65	64,00	62,01	61,34	59,56	60,39	60,56	58,51
Ca (%)	15,98	16,66	16,46	16,53	17,32	17,51	18,66	18,18	18,06	18,63
Fe (%)	9,98	9,99	9,94	9,96	10,61	10,94	10,87	10,35	10,84	10,94
Si (%)	3,80	3,79	3,87	3,84	3,98	4,08	4,38	4,09	4,18	4,58
Cl (%)	1,87	1,90	1,93	1,93	1,98	2,05	2,13	2,00	2,02	2,16
Al (%)	1,45	1,46	1,40	1,37	1,58	1,59	1,58	1,47	1,60	1,73

Tabelle 11: Ergebnisse der RFA der einzelnen Proben der Massenanteile der Elemente im %-Bereich Teil 2

	300_0,5	300_1	300_2	300_24	400_0,5	400_1	400_2	400_24	500_0,5	500_1	500_2	500_24
n.i. (%)	58,86	59,38	58,88	58,95	58,37	57,78	57,23	57,81	57,39	57,46	57,70	56,97
Ca (%)	18,67	18,11	18,56	19,11	19,15	19,49	19,32	19,46	19,53	19,53	19,50	19,77
Fe (%)	11,12	11,27	11,00	10,95	11,68	11,44	11,64	11,79	11,61	11,63	11,54	11,98
Si (%)	4,50	4,42	4,32	4,35	4,26	4,34	4,46	4,40	4,39	4,45	4,38	4,34
Cl (%)	2,15	2,12	2,11	2,03	2,09	2,11	2,11	2,11	2,07	2,08	2,07	2,15
Al (%)	1,85	1,59	1,51	1,68	1,64	1,86	1,88	1,75	1,75	1,79	1,77	1,73

Mittlere Standardabweichung: n.i. 0,25 %, Ca 0,18 %, Fe 0,10 %, Si 0,11 %, Cl 0,03 %, Al 0,26 %

Tabelle 12: Ergebnisse der RFA der einzelnen Proben der Massenanteile der Elemente im ppm-Bereich Teil 1

	unbehandelt	100_0,5	100_1	100_2	100_24	100_118	200_0,5	200_1	200_2	200_24
P (ppm)	2 696	2 428	2 475	2 425	2 662	2 798	2 690	2 889	2 919	2 940
K (ppm)	1 354	1 062	1 178	1 418	1 299	1 377	1 118	1 437	1 395	1 483
Ti (ppm)	1 686	1 778	1 759	1 760	1 904	1 959	2 043	2 032	1 911	1 972
Mn (ppm)	891	1 000	952	859	1 056	1 021	967	971	988	982
Zn (ppm)	587	571	577	541	629	663	635	588	633	620
Sc (ppm)	144	139	145	165	173	185	186	198	167	226
Pb (ppm)	189	191	201	191	212	216	209	205	220	214
Sr (ppm)	121	122	119	120	133	133	133	131	134	131
Cr (ppm)	245	206	246	239	273	251	227	250	271	258
V (ppm)	110	105	145	138	130	123	83	125	127	136
Cu (ppm)	57	36	50	42	51	69	35	37	44	51
Zr (ppm)	47	48	50	47	49	55	56	52	54	54
Rb (ppm)	21	21	22	22	21	23	20	20	23	22
Nb (ppm)	11	14	15	12	14	15	17	15	17	17
Mo (ppm)	<BG	7	4	6	7	7	8	6	6	8
Cd (ppm)	13	20	24	21	14	13	29	18	22	26
Ag (ppm)	<8,53	<8,53	<8,53	<8,53	<8,53	10	<8,53	<8,53	9	12
Sn (ppm)	<12,87	18	<12,87	22	<12,87	<12,87	21	19	<12,87	17
Sb (ppm)	48	40	45	45	54	55	51	51	41	59

Mittlere Standardabweichung: P 256 ppm, K 214 ppm, Ti 135 ppm, Mn 100 ppm, Zn 29 ppm, Sc 48 ppm, Pb 14 ppm, Sr 5 ppm, Cr 54 ppm, V 43 ppm, Cu 20 ppm, Zr 4 ppm, Rb 3 ppm, Nb 3 ppm, Mo 3 ppm, Cd 9 ppm, Ag 8 ppm, Sn 18 ppm, Sb 20 ppm

Tabelle 13: Ergebnisse der RFA der einzelnen Proben der Massenanteile der Elemente im ppm-Bereich Teil 2

	300_0,5	300_1	300_2	300_24	400_0,5	400_1	400_2	400_24	500_0,5	500_1	500_2	500_24
P (ppm)	2 970	2 833	2 778	2 597	2 519	2 672	2 631	2 446	2 662	2 622	2 681	2 626
K (ppm)	1 784	1 611	1 346	1 811	1 503	1 558	1 442	1 524	1 513	1 559	1 509	1 667
Ti (ppm)	2 016	2 028	2 137	1 980	2 061	2 137	2 098	2 100	2 182	2 133	2 123	2 102
Mn (ppm)	1 054	950	1 022	978	1 083	1 079	1 107	1 119	1 131	1 126	1 121	1 180
Zn (ppm)	648	618	563	609	620	623	617	635	633	632	623	670
Sc (ppm)	208	129	156	170	152	144	157	157	144	163	164	156
Pb (ppm)	209	214	215	215	214	214	214	221	214	215	216	226
Sr (ppm)	117	121	117	115	122	119	118	122	120	123	120	125
Cr (ppm)	300	227	234	288	283	265	286	280	268	257	259	265
V (ppm)	79	132	127	116	154	134	127	148	133	136	128	129
Cu (ppm)	65	43	47	46	55	56	56	61	56	59	52	55
Zr (ppm)	60	64	58	60	63	63	65	65	64	66	64	68
Rb (ppm)	23	23	23	23	23	23	23	22	24	25	24	25
Nb (ppm)	15	18	17	17	16	17	17	17	17	17	17	18
Mo (ppm)	7	5	7	8	6	6	7	7	7	7	8	8
Cd (ppm)	20	17	19	21	23	23	19	18	18	20	23	23
Ag (ppm)	<8,53	<8,53	<8,53	<8,53	<8,53	<8,53	10	<8,53	9	10	10	12
Sn (ppm)	15	25	16	25	18	<12,87	25	24	20	23	22	26
Sb (ppm)	59	47	52	48	41	53	51	54	53	48	53	54

Mittlere Standardabweichung: P 256 ppm, K 214 ppm, Ti 135 ppm, Mn 100 ppm, Zn 29 ppm, Sc 48 ppm, Pb 14 ppm, Sr 5 ppm, Cr 54 ppm, V 43 ppm, Cu 20 ppm, Zr 4 ppm, Rb 3 ppm, Nb 3 ppm, Mo 3 ppm, Cd 9 ppm, Ag 8 ppm, Sn 18 ppm, Sb 20 ppm

3.5 Cadmium- und Quecksilbergehalt der Proben der Temperaturversuche

3.5.1 Zeitstabilität der Standardlösungen

Basierend auf den Ergebnissen von Tabelle 34, welche sich im Anhang befindet, wurde für diese Arbeit angenommen, dass die Kalibrationslösungen für Quecksilber zumindest für den Zeitraum von einem Monat stabil sind. Daher müssen nicht jeden Tag neue Kalibrationslösungen für die ICP-OES Messung hergestellt werden.

3.5.2 Wiederfindungsrate der Aufschlussmethode

Die Messung der Wiederfindungsrate der Aufschlussmethode wurde wie in Kapitel 2.3.4 Seite 19 definiert durchgeführt. Da die Mittelwerte der Messungen, welche in Tabelle 35 im Anhang zu finden sind, weniger von den Sollwerten abweichen, als die Standardabweichung der Messmethode, wird angenommen, dass die Wiederfindungsrate der Methode 100 % beträgt.

3.5.3 Ergebnisse der Gehalte der Proben der Temperaturversuche

Die Ergebnisse der Cadmium- und Quecksilberanalyse der Proben der Temperaturreihenversuche können Tabelle 14 entnommen werden. Der Grenzwert von Cadmium, der in der Deponieverordnung für Gehalte im Feststoff für die Annahme von Abfällen auf Reststoffdeponien angegeben ist (5000 mg Cd/kg TM), wird bei keiner der Proben überschritten. Im Gegensatz dazu wird der angegebene Grenzwert von Quecksilber (20 mg Hg/kg TM) nur von den Proben, die 1 h, 2 h bzw. 24 h bei 400 °C behandelt wurden, sowie allen Proben, die bei 500 °C behandelt wurden, unterschritten.

Tabelle 14: Ergebnisse der ICP-OES-Messungen der Proben der Temperaturversuchsreihe

Probe	mg Cd/kg TM	mg Hg/kg TM
Grenzwert laut DOV [26, S. 43–44]	5000	20
unbehandelt	16,3	933,8
90_0.5	16,5	912,6
90_1	16,3	957,0
90_2	16,6	964,3
90_24	16,4	965,9
90_118	17,1	953,9
190_0.5	15,9	923,1
190_1	15,9	890,6
190_2	15,3	845,1
190_24	15,6	685,9
300_0.5	16,3	287,5
300_1	14,3	312,8
300_2	14,7	103,4
300_24	14,7	52,4
400_0.5	15,4	26,9
400_1	15,8	14,6
400_2	16,0	16,8
400_24	16,4	13,5
500_0.5	16,8	7,8
500_1	16,6	9,2
500_2	16,7	8,5
500_24	17,7	7,4

Um die Trends besser darstellen zu können, wurden die Ergebnisse der Cadmiumgehaltsmessung von Tabelle 14 in Abbildung 8 und die Ergebnisse der Quecksilbergehaltsmessung zusammenfasst und in Abbildung 9 grafisch dargestellt.

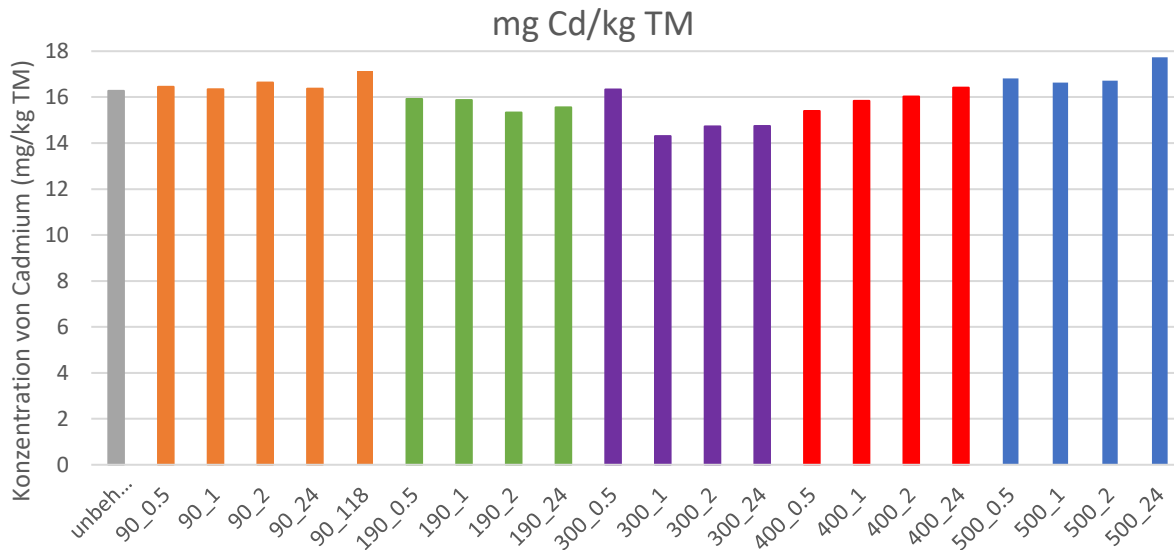


Abbildung 8: Grafische Darstellung der Ergebnisse der Cadmiumkonzentration der ICP-OES-Messung der Proben der Temperaturversuchsreihe

Für Cadmium scheint es zu einer Konzentrationsabnahme bei den Temperaturen von 190 °C und 300 °C zu kommen und dann bei 400 °C und 500 °C wieder zu einer Konzentrationszunahme. Um zu überprüfen ob es sich hier um eine Konzentrationsänderung handelt, oder um Messungenauigkeit wurde für alle Proben bei 500 °C Mittelwert und die Standardabweichung gerechnet, da hier mit 14 Messungen von 4 Versuchen die meisten Daten zur Verfügung standen.

Tabelle 15: Mittelwert und Standardabweichung von Cadmium für die gesammelten Versuche bei 500 °C

Versuch 500 °C	Mittelwert Cadmium (mg/kg TM)	Standardabweichung Cadmium (mg/kg TM)
0.5	17.38	0.92
1	19.81	2.26
2	18.16	1.19
24	19.06	1.12

Wie man in Tabelle 15 erkennen kann, ist die Standardabweichung für den Cadmiumgehalt so groß, dass es sich bei den anscheinenden Konzentrationsunterschiede um Messstreuung zu handeln scheint. Daher kann die Vermutung angestellt werden, dass geringe Mengen des vorhandenen Cadmiums in die Gasphase übergehen, da sonst durch den Massenverlust ein Anstieg der Cadmiumkonzentration zu erwarten wäre, welcher etwas größer als die Standardabweichung der Messung ist.

Bei den Konzentrationen von Quecksilber sieht man, dass mit steigender Temperatur und längeren Behandlungszeiten die Konzentration zusehends abnimmt. Eine besonders große Abnahme der Quecksilberkonzentration findet zwischen 190 °C und 300 °C statt.

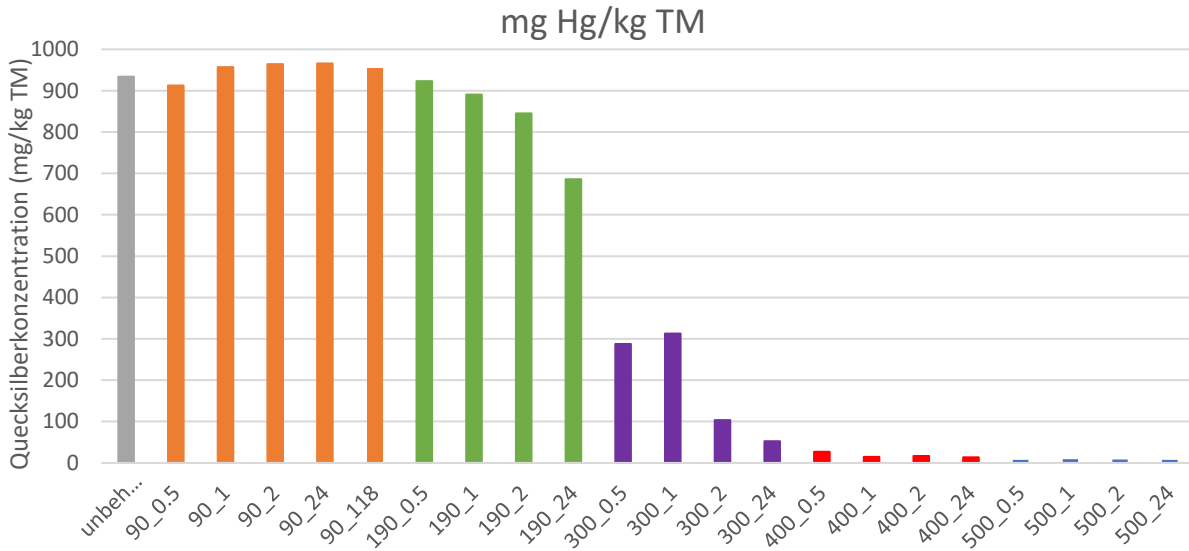


Abbildung 9: Grafische Darstellung der Ergebnisse der Quecksilberkonzentration der ICP-OES-Messung der Proben der Temperaturversuchsreihe

In Tabelle 16 wurde entsprechend der folgenden Formel (7) der Anteil an noch vorhandenem Quecksilber anhand des ursprünglichen Quecksilbergehalt der unbehandelten Probe berechnet.

$$X = \frac{c_{x,y,z} \cdot (100 - ML_{TM})}{c_{x,unbeh.}} \quad (7)$$

- $c_{x,y,z}$... Quecksilberkonzentration der Probe behandelt bei y °C für eine Zeit von z h (mg/kgTM)
- $c_{x,unbeh.}$... Quecksilberkonzentration der unbehandelten Probe (mg/kgTM)
- ML_{TM} ... Masseverlust der Trockenmasse(%)
- X ... noch vorhandener Anteil von Quecksilber (%)

Dass die berechneten Ergebnisse der Versuche bei 90 °C teilweise größer als 100% sind, kommt vermutlich durch die Messungenauigkeit der Methode zustande. Für Quecksilber liegt sie für die Konzentrationen von 4,5 mg/L bei 0,14 mg/L und führt somit bei einer Einwaage von 0,25 g zu einer Ungenauigkeit von 27 mg/kg was bei einer Konzentration von 933 mg/kg zu einem Fehler von bis zu 3% führen kann.

Tabelle 16: Anteil an noch vorhandenem Quecksilber anhand des ursprünglichen Quecksilbergehalts der unbehandelten Probe

Probe	Anteil an ursprünglich vorhandenem Quecksilber (%)
unbehandelt	100
90_0.5	98
90_1	102
90_2	103
90_24	103
90_118	102
190_0.5	94
190_1	95
190_2	90
190_24	70
300_0.5	28
300_1	32
300_2	11
300_24	5,17
400_0,5	2,68
400_1	1,43
400_2	1,64
400_24	1,27
500_0,5	0,74
500_1	0,88
500_2	0,80
500_24	0,65

3.6 CHNS Ergebnisse der Proben der Temperaturversuchsreihe

In Tabelle 17 sind die Ergebnisse der CHNS- Elementaranalyse als Massenanteil aufgelistet. Bei Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff erkennt man eine deutliche Abnahme der Massenanteile bei größeren Behandlungstemperaturen. Der Schwefelgehalt scheint mit steigender

Behandlungstemperatur leicht anzusteigen. Ob die Behandlungsdauer einen Einfluss auf die Gehalte der vier Elemente hat, kann aufgrund der Standardabweichung der Messung nicht gesagt werden. Das unterstützt die Annahme, dass der Großteil der Vorgänge nach einer Behandlungsdauer von 0,5 h abgeschlossen ist.

Tabelle 17: Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse der Temperaturversuchsreihe

	N (%)	C (%)	S (%)	H (%)
Standardabweichung des Standards	0,142	0,910	0,603	0,674
unbehandelt	0,327	3,496	6,717	1,847
100_0,5	0,342	3,774	5,914	2,155
100_1	0,333	3,494	6,687	2,066
100_2	0,307	3,529	6,361	2,047
100_24	0,315	3,686	6,764	2,123
100_118	0,300	3,710	5,9528	2,051
200_0,5	0,306	3,659	6,321	1,941
200_1	0,295	3,581	6,293	1,830
200_2	0,312	3,697	6,259	1,868
200_24	0,270	3,503	6,685	1,631
300_0,5	0,254	3,399	5,914	1,374
300_1	0,254	3,229	6,576	1,418
300_2	0,205	3,064	6,443	1,288
300_24	0,167	3,001	6,303	1,285
400_0,5	0,142	2,794	6,119	1,012
400_1	0,123	2,651	6,579	0,927
400_2	0,120	2,573	6,849	0,925
400_24	0,092	2,251	7,510	0,764
500_0,5	0,092	2,210	7,7156	0,719
500_1	0,101	2,338	7,030	0,773
500_2	0,098	2,037	6,708	0,647
500_24	0,100	1,746	6,790	0,448

Vergleicht man die vorhandenen Stoffmengen von Kohlenstoff und Wasserstoff aus Tabelle 17, fällt auf, dass das Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis höher ist, als es normalerweise für organische Verbindungen der Fall ist. Weiters kommt hinzu, dass im, als Fällungsmittel eingesetzten, TMT-Ion zwar Kohlenstoff, aber kein Wasserstoff enthalten ist. Der höhere Wasserstoffgehalt der Probe kann vom vorhandenem CaSO_4 kommen, welches nach der Ausfällung in der Waschlösung der Rauchgasreinigung als Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) vorliegt und beim Erhitzen zuerst das Halbydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) und anschließend Anhydrit III ($\text{CaSO}_4 \cdot x$

H₂O; 0<x<0,5; Bildung bis 300 °C) bzw. Anhydrit II (CaSO₄; Bildung bei 300 °C-500 °C) bildet [27, S. 33]. Bei diesen Vorgängen wird das Kristallwasser des Gipses abgegeben.

Um abzuschätzen wieviel Wasser in der unbehandelten Probe als Kristallwasser vorliegen könnte, wurden die Messergebnisse der CHNS-Analyse in die folgende Formel (8) eingesetzt. In dieser Formel wird angenommen, dass der Gesamtgehalt an Kohlenstoff aus organischen Verbindungen stammt, in denen das Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis 2:1 ist.

$$w_{H_2O} = \frac{\left(\frac{w_H}{1,0} - 2 \cdot \frac{w_C}{12,0}\right) \cdot 18,0}{2} \quad (8)$$

w_{H2O} Masseanteil an Kristallwasser (%)
w_H Masseanteil an Wasserstoff (%)
w_C Masseanteil an Kohlenstoff (%)

Der so berechnete Masseanteil an Kristallwasser in der unbehandelten Probe beträgt 11,4%.

3.7 ICP-OES Ergebnisse der Wiederholungsproben von 400 °C und 500 °C

Die Messergebnisse der Gehalte von Cadmium und Arsen in den Proben zeigen eindeutig, dass keine der Proben, die in der Deponieverordnung vorgeschriebenen Grenzwerte für diese Elemente überschreitet. Wie bei der Temperaturversuchsreihe wird der Grenzwert für Quecksilber nur von der Probe 400_24 und den Proben, die bei 500 °C behandelt wurden sind, eingehalten.

Tabelle 18: Mittelwerte der Ergebnisse der ICP-OES-Messung der Wiederholungsproben bei 400 °C und 500 °C

Element	Cd	Hg	As
Probe	Mittelwert (mg/kg TM)	Mittelwert (mg/kg TM)	Mittelwert (mg/kg TM)
Grenzwert [26, S. 43–44]	5000	20	5000
unbehandelt	16,1±0,3	966,8±21,2	<4
400_0,5	17,3±0,4	62,2±48,7	<4
400_1	18,6±0,8	23,0±9,4	<4
400_2	18,2±0,3	24,6±4,9	<4
400_24	18,4±0,4	15,6±2,8	<4
500_0,5	17,6±0,5	7,2±1,1	<4
500_1	21,1±1	7,2±0,9	<4
500_2	18,7±0,4	6,2±1,2	<4
500_24	19,6±0,5	6,0±0,8	<4

3.8 Ergebnisse der Messungen der Eluate

In Tabelle 19 sind die Ergebnisse für die Messung des Abdampfrückstandes und des pH-Werts der einzelnen Eluate aufgelistet. Der Abdampfrückstand der Eluate wurde mittels Formel (6) berechnet.

Der Grenzwert des Abdampfrückstands von 60 000 mg/kg TM, der in der Deponieverordnung angegeben ist, wurde von allen Proben außer den unbehandelten Proben und den Proben 400_24X, 400_2X und 500_24Z überschritten. Für die Wiener Deponie Rautenweg, gilt jedoch eine Grenzwertenerhöhung auf 100 000 mg/kg TM. Dieser Grenzwert für den Abdampfrückstand wird von allen Proben eingehalten. Der vorgegeben pH-Wertbereich wurde von allen Proben eingehalten, wobei die pH-Werte der Eluate der unbehandelten Proben niedriger sind als die pH-Werte der Eluate der behandelten Proben.

Tabelle 19: Ergebnisse des Abdampfrückstands und der pH-Wertmessung der Eluatproben

Probe	Abdampfrückstand (mg/kg TM)	pH-Wert
Grenzwert [26, S. 43–44]	60 000	6 bis 12
Grenzwert Rautenweg	100 000	6 bis 12
500_24X	66 487	9,05
500_24Y	66 231	8,85
500_24Z	59 633	11,34
500_2X	68 968	8,05
500_2Y	65 600	9,53
500_2Z	66 547	10,12
500_1X	64 692	9,92
500_1Y	69 395	8,13
500_1Z	68 232	10,35
500_0,5X	66 649	8,27
500_0,5Y	66 716	9,22
500_0,5Z	63 724	10,35
400_24X	59 618	9,1
400_2X	57 901	8,85
400_1X	63 029	9,08
400_0,5X	64 634	8,8
0_0X	55 338	7,56
0_0Y	56 704	7,69
0_0Z	56 636	7,75

Die Grenzwerte, die in der Deponieverordnung für Nitrit (als Stickstoff) und Phosphat (als Phosphor) angegeben sind, wurden zur besseren Vergleichbarkeit in Tabelle 20 und Tabelle 21 zu Nitrit als Nitrit und Phosphat als Phosphat umgerechnet. Die Ergebnisse der IC-Messung wurden nach Formel (9) umgerechnet.

$$c_{DOV} = \frac{c_{Messung} \cdot V_{Eluat}}{m_{Probe}} \quad (9)$$

$c_{Messung}$ Messergebnis (mg/L)
 m_{Probe} Eingesetzte Trockenmasse an Probe für die Herstellung des Eluats (g)
 V_{Eluat} Eingesetztes Deionatvolumen zur Herstellung des Eluats (mL)
 c_{DOV} Konzentration nach der Deponieverordnung (mg/kgTM)

Da die Probe wegen der hohen Ionenfracht nur 1:100 verdünnt in das Gerät eingebracht werden konnte, sind die Bestimmungsgrenzen für Nitrit und Phosphat, des Geräts, größer geworden als die vorgeschriebenen Grenzwerte in der Deponieverordnung. Die Bestimmungsgrenzen und Grenzwerte können Tabelle 20 entnommen werden.

Tabelle 20: Bestimmungsgrenzen des Ionenchromatographen für Fluorid, Nitrit und Phosphat sowie Grenzwerte der Deponieverordnung

Ion			
Bestimmungsgrenze (mg/L)	0,047	0,175	0,420
Bestimmungsgrenze durch Verdünnung (mg/L)	4,7	17,5	42
Bestimmungsgrenze durch Verdünnung (mg/kg TM)	47	<175	420
Grenzwerte [26, S. 43–44] (mg/kg TM)	150	49	153

In Tabelle 21 sind die Ergebnisse der Ionenchromatographie angegeben. Bei der Probe 400_24X trat während der Messung ein Fehler am Messgerät auf, da auch bei dieser Probe zu erwarten ist, dass die Konzentration von Nitrit und Phosphat in der verdünnten Probe zu niedrig für eine sinnvolle Messung ist, wurde die Messung nicht wiederholt.

Tabelle 21: Ergebnisse der IC der Eluatproben

Proben	Fluorid (mg/kgTM)	Chlorid (mg/kgTM)	Nitrit (mg/kgTM)	Nitrat (mg/kgTM)	Phosphat (mg/kgTM)	Sulfat (mg/kgTM)
Grenzwerte [26, S. 43–44]	150	-	49	-	153	-
500_24X	<47	5294	<175	<95	<420	7355
500_24Y	<47	3363	<175	<95	<420	8574
500_24Z	<47	3258	<175	<95	<420	4298
500_2X	<47	2918	<175	<95	<420	6086
500_2Y	<47	3021	<175	<95	<420	5605
500_2Z	<47	2868	<175	<95	<420	7729
500_1X	<47	3129	<175	<95	<420	4168
500_1Y	<47	2719	<175	<95	<420	5128
500_1Z	<47	2804	<175	<95	<420	6746
500_0,5X	<47	2706	<175	160	<420	5413
500_0,5Y	<47	2859	<175	<95	<420	5251
500_0,5Z	<47	2684	<175	225	<420	5624
400_24X	<47	2808	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
400_2X	<47	5001	<175	<95	<420	13151
400_1X	68	8086	<175	<95	<420	17948
400_0,5X	102	9616	<175	<95	<420	20335
0_0X	105	13533	<175	<95	<420	15661
0_0Y	86	12287	<175	<95	<420	14244
0_0Z	106	14524	<175	<95	<420	16854

In Tabelle 22 sind die Ergebnisse der ICP-OES Messung der Eluate eingetragen, die nach Formel (9) umgerechnet wurden.

Bei den Eluaten der unbehandelten Proben werden keine Grenzwerte, mit Ausnahme des Selengrenzwertes bei Probe 0_0Z, überschritten. Alle Proben, die bei 400 °C behandelt wurden, überschreiten den Grenzwert für Quecksilber. Bei den Proben, die bei 500 °C behandelt wurden, wird der Selengrenzwert von den Proben 500_0,5X, 500_24Y und 500_24Z überschritten. Der Gehalt von Chrom ist bei den Proben, die für 24 h bei 500 °C behandelt wurden, jedoch sehr nahe am Grenzwert. Wie in Kapitel 4.3.4 erläutert wird, sind die Selenwerte nicht zuverlässig.

Tabelle 22: Ergebnisse der ICP-OES-Messungen der Eluatproben. Die Ergebnisse sind in mg/kg TM angegeben

mg/kg TM	Al	Sb	As	Ba	Pb	Cd	Cr	Co	Fe	Cu	Mo	Ni	Hg	Se	Ag	Zn	Sn
Grenzwerte [26, S. 43–44]	100	0,70	2	100	10	1	10	5	20	50	10	10	0,1	0,5	1	50	20
500_24X	<15	0,11	<0,5	<15	<2	<0,2	8,4	<1	<4	<10	<2	<2	<0,1	0,48	<0,3	<10	<4
500_24Y	<15	0,35	<0,5	<15	<2	<0,2	7,9	<1	<4	<10	<2	<2	<0,1	0,78	<0,3	<10	<4
500_24Z	<15	0,09	<0,5	<15	<2	<0,2	9,5	<1	<4	<10	<2	<2	<0,1	0,83	<0,3	<10	<4
500_2X	<15	0,24	<0,5	<15	<2	<0,2	4,5	<1	<4	<10	<2	<2	<0,1	0,25	<0,3	<10	<4
500_2Y	<15	0,33	<0,5	<15	<2	<0,2	3,3	<1	<4	<10	<2	<2	<0,1	0,40	<0,3	<10	<4
500_2Z	<15	0,29	<0,5	<15	<2	<0,2	3,7	<1	<4	<10	<2	<2	<0,1	0,23	<0,3	<10	<4
500_1X	<15	0,09	<0,5	<15	<2	<0,2	2,8	<1	<4	<10	<2	<2	<0,1	0,26	<0,3	<10	<4
500_1Y	<15	0,35	<0,5	<15	<2	<0,2	2,3	<1	<4	<10	<2	<2	<0,1	0,47	<0,3	<10	<4
500_1Z	<15	0,25	<0,5	<15	<2	<0,2	3,3	<1	<4	<10	<2	<2	<0,1	0,21	<0,3	<10	<4
500_0,5X	<15	0,26	<0,5	<15	<2	<0,2	1,9	<1	<4	<10	<2	<2	<0,1	0,80	<0,3	<10	<4
500_0,5Y	<15	0,35	<0,5	<15	<2	<0,2	1,2	<1	<4	<10	<2	<2	<0,1	0,35	<0,3	<10	<4
500_0,5Z	<15	0,19	<0,5	<15	<2	<0,2	1,8	<1	<4	<10	<2	<2	<0,1	<0,2	<0,3	<10	<4
400_24X	<15	0,39	<0,5	<15	<2	<0,2	7,4	<1	<4	<10	<2	<2	0,37	0,47	<0,3	<10	<4
400_2X	<15	0,32	<0,5	<15	<2	<0,2	1,0	<1	<4	<10	<2	<2	1,12	0,31	<0,3	<10	<4
400_1X	<15	0,37	<0,5	<15	<2	<0,2	0,6	<1	<4	<10	<2	<2	0,88	<0,2	<0,3	<10	<4
400_0,5X	<15	0,42	<0,5	<15	<2	<0,2	0,2	<1	<4	<10	<2	<2	4,27	0,37	<0,3	<10	<4
0_0X	<15	0,37	<0,5	<15	<2	<0,2	0,1	<1	<4	<10	<2	<2	<0,1	<0,2	<0,3	<10	<4
0_0Y	<15	0,23	<0,5	<15	<2	<0,2	0,1	<1	<4	<10	<2	<2	<0,1	0,24	<0,3	<10	<4
0_0Z	<15	0,40	<0,5	<15	<2	<0,2	0,1	<1	<4	<10	<2	<2	<0,1	0,70	<0,3	<10	<4

3.9 Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung

Die ICP-OES Messung der ausgefällten Quecksilber-TMT-Verbindung ergab eine Quecksilberkonzentration von 93,9 g/kg. In Abbildung 10 ist der Masseverlust und der Energieeintrag während der thermogravimetrischen Analyse in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Exotherme Vorgänge in der Probe können im Diagramm als Abfall der Energieeintragskurve (blau) erkannt werden. Bei 500 °C sind noch in etwa 10 % der Anfangsmasse vorhanden. Da eine Messung des Quecksilbers im Abgas nicht möglich war, und die Verbindung weniger als 10 % Quecksilber enthält, kann nicht gesagt werden wann und ob das Quecksilber in die Gasphase übergegangen ist. Bei der ersten Massenabnahme, die bis ungefähr 120°C stattfindet, handelt es sich vermutlich um Restwasser, das noch enthalten ist. Es kommt zu einem sehr geringen Masseverlust zwischen 120 °C und 350 °C. Zwischen 350 °C und 475 °C gehen rund 80 % der Anfangsmasse in die Gasphase über. Die Massenabnahme flacht, dann bis 500 °C fast vollständig ab.

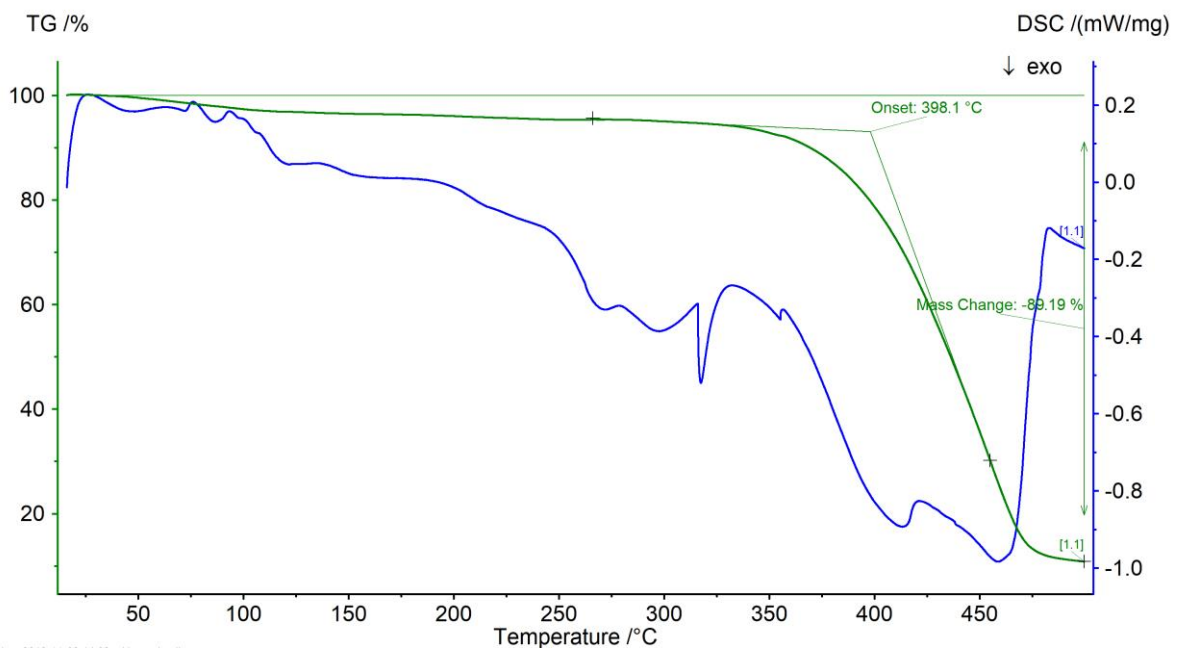


Abbildung 10: Grafische Darstellung des Masseverlusts (grün) und des Energieeintrags (blau) während der thermogravimetrischen Analyse

4 Zusammenfassung und Diskussion

4.1 Behandlungsmethoden für den Filterkuchen

Die Behandlungsmethoden für Filterkuchen lassen sich, wie schon in Kapitel 1.4 erwähnt, in die folgenden 5 Kategorien gliedern:

- Verfestigung und Stabilisation
- Carbonation
- Waschen und Laugen
- Elektrische Behandlung
- Hitzebehandlung

Der Einsatz der unterschiedlichen Behandlungsmethoden auf den Filterkuchen nasser Wäscher ist weniger stark erforscht als der Einsatz dieser Behandlungsmethoden auf den Filterkuchen trockener und halbtrockener Verfahren. Dies ist auf die Unterschiede der Inhaltstoffe der Filterkuchen trockener bzw. halbtrockener Verfahren und den Filterkuchen nasser Verfahren zurückzuführen. Da bei nassen Wäschern die Reagenzien in beinahe stöchiometrischen Verhältnissen eingesetzt werden, ist die Menge an überflüssigem Material im Filterkuchen wesentlich kleiner und die Konzentration an Schadstoffen höher.

Verfestigungs- und Stabilisationsmethoden erhöhen die zu deponierende Menge an Material und lassen keinen weiteren Einsatz des Materials in anderen Anwendungen zu. Dieser Umstand macht sie für diese Arbeit uninteressant.

Die Carbonation, elektrische Behandlungsmethoden, sowie das Waschen und Laugen des Filterkuchens sind, wie in Kapitel 1.4 erläutert wird, für diese Arbeit nicht von Interesse.

Die Verfahren der Hitzebehandlung Vitrifikation, sowie Schmelzen und Sintern werden vor allem für Flugasche angewandt und können aufgrund des Flugascheanteils im Filterkuchen der trockenen und halbtrockenen Verfahren mehr oder weniger auch auf sie angewandt werden. Da bei der nassen Rauchgasreinigung die Flugasche jedoch im Vorhinein abgetrennt wird, ist diese Art der Behandlung nicht ausführbar. Kann aber zur Entfernung leichtflüchtiger Verbindungen, wie Quecksilberverbindungen eingesetzt werden.

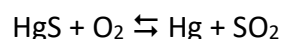
4.2 Ressourcenpotential einzelner Elemente im Filterkuchen

In Tabelle 23 sind die Ergebnisse zur Berechnung der Preise der einzelnen im Filterkuchen enthaltenen Elemente aufgelistet. Für die Umrechnung von US-Dollar zu € wurde ein Faktor von 0,81 herangezogen. Die Preise für die Elemente wurden aus einer Liste von Durchschnittspreisen für das Jahr 2016 entnommen. [28] Die durchschnittliche Konzentration der Elemente im Filterkuchen wurde durch eine nach der produzierten Masse an Filterkuchen gewichteten Mittelwertsrechnung der Konzentrationen, welche in den Sicherheitsdatenblätter der Filterkuchen angegeben sind, berechnet.

Tabelle 23: Berechnung der Preise der enthaltenen Elemente im Filterkuchen

Element	Durchschnittliche Konzentration (mg/kg TM)	Preis (US-Dollar/t Reinstoff)	Preis (€/t Reinstoff)	Preis der Menge eines Elements in 1t TM Filterkuchen (€)
Aluminium	3820	1604	1299	5,0
Blei	221	1870	1515	0,3
Cadmium	12	1340	1085	0,01
Chrom	31	7450	6033	0,2
Kobalt	3	26430	21405	0,05
Kupfer	200	4863	3938	0,8
Mangan	315	1857	1504	0,5
Nickel	32	9594	7770	0,2
Quecksilber	529	36273	29376	15,5
Silber	2	550161	445554	1,0
Zink	881	2090	1693	1,5
Zinn	34	17983	14563	0,5

Wie man in Tabelle 23 erkennen kann, ist Quecksilber theoretisch das Element mit dem aus ökonomischer Sicht höchsten Ressourcenpotential. Doch durch den sehr eingeschränkten Einsatz von Quecksilber in der EU könnte sich die Suche nach Abnehmern schwierig gestalten. Gewonnen wird Quecksilber durch Rösten. Das Sulfid wird an der Luft erhitzt, dabei wird das Quecksilber(II)-Ion vom Sauerstoff zu metallischem Quecksilber reduziert und der entstehende Quecksilberdampf wird anschließend kondensiert [29, S. 832].



Weiters kommt hinzu, dass nach der Entfernung des Quecksilbers alle Grenzwerte zur Annahme des verbleibenden Filterkuchens auf der Reststoffdeponien erfüllt wären und die

Entsorgung von Abfällen auf der Reststoffdeponie wesentlich kostengünstiger möglich wäre, als in der Untertagedeponie.

4.3 Laborversuche

4.3.1 Behandlungstemperatur

Basierend auf den Erkenntnissen der durchgeführten Literaturrecherche wurden Versuche zur Entfernung des Quecksilbers mittels thermischer Behandlung durchgeführt. Selbst wenn das gewonnene Quecksilber nicht weiterverkauft werden kann, könnte der Filterkuchen durch eine entsprechende thermische Behandlung in eine quecksilberarme und eine quecksilberreiche Fraktion getrennt werden. Die quecksilberreiche Fraktion müsste weiterhin in einer Untertagedeponie gelagert werden. Doch die quecksilberarme Fraktion, die mengenmäßig den Großteil stellt, könnte auf einer Reststoffdeponie entsorgt werden.

Die Ergebnisse der Temperaturversuchsreihe zeigten, dass Temperaturen von 400 °C ausreichen, um den Quecksilbergehalt bei einer Behandlungsdauer von 24 h unter den Grenzwert von 20 mg/kg TM zu senken. Doch vergleicht man die Ergebnisse der Temperaturversuchsreihe mit den Ergebnissen der Wiederholungsversuche, die in Tabelle 24 aufgelistet sind, fällt auf, dass sie sehr unterschiedlich sind. Selbst die Ergebnisse der Wiederholungsversuche, bei denen die Tiegel A, B und C zur selben Zeit im Ofen gestanden sind, weisen sehr unterschiedliche Konzentrationen auf. Das könnte darauf hinweisen, dass die genaue Temperatur signifikant ist, da es im Ofen zu positionsabhängigen Temperaturunterschieden kommt. Weswegen in der großtechnischen Anwendung zu empfehlen wäre, eine möglichst gleichmäßige Temperatur in der Anlage zu haben.

Tabelle 24: Ergebnisse der ICP-OES Messung der Feststoffproben bei einer Behandlungstemperatur von 400 °C

Quecksilberkonzentration (mg/kg TM)	
400_0.5	26,9
400_0,5A	47,0
400_0,5B	28,9
400_0,5C	136,5
400_1	14,6
400_1A	38,2
400_1B	19,5
400_1C	22,0
400_2	16,8
400_2A	28,0
400_2B	29,6
400_2C	24,0
400_24	13,5
400_24A	19,9
400_24B	16,3
400_24C	13,9

Weiters treten bei den Proben, die bei 400 °C behandelt wurden, Probleme mit dem Quecksilbergehalt in den Eluaten auf. Da diese den Grenzwert von 0,1 mg/kg TM überschreiten. Die Ergebnisse sind hier noch einmal in Tabelle 25 angeführt.

Tabelle 25: Ergebnisse der ICP-OES Messung der Eluate der 400 °C Wiederholungsversuche

Hg (mg/kg TM)	
Grenzwert	0,1
400_24X	0,37
400_2X	1,12
400_1X	0,88
400_0,5X	4,27

Beide oben angeführten Probleme treten bei den Proben, die mit 500 °C behandelt wurden, nicht auf. Weiters führt bei 500 °C auch eine Behandlungsdauer von 0,5h zu dem erwünschten Ergebnis eines ausreichend gesenkten Quecksilbergehalts.

4.3.2 Fehler bei der Messung des Masseverlusts

Wie schon in Kapitel 0 angemerkt, wurde bei der Durchführung von einer falschen Annahme ausgegangen. Denn wie zu späterem Zeitpunkt gezeigt werden konnte, nahmen die

getrockneten Proben beim Abkühlen Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft auf. Diese Erkenntnis kam jedoch zu einem Zeitpunkt, zu dem das Berücksichtigen dieses Umstandes nicht mehr möglich war und ein Ausbessern des Fehlers, die Wiederholung jedes Versuches vorausgesetzt hätte. Auf Grund des großen Aufwandes zur Ausbesserung, wurde dieser Fehler dann nicht weiter berücksichtigt.

Es wurden jedoch Versuche zur Abschätzung des Fehlers durchgeführt, die zu der Erkenntnis führten, dass der maximale Fehler, der durch dieses Vorgehen verursacht wurde bei 4,2 % liegt.

4.3.3 Ergebnisse der Ionenchromatographie

Wie schon in Kapitel 3.8 erwähnt, mussten die Proben 1:100 verdünnt werden, um eine Überladung der Säule zu verhindern. Dadurch sind die Konzentrationen der Bestimmungsgrenzen der Ionen Nitrit und Phosphat jedoch größer geworden als die vorgegebenen Grenzwerte. Diese Messungen müssen vor einer Umsetzung der Methode an einem anderen Gerät, das eine niedrigere Verdünnung ermöglicht, wiederholt werden. Die Fluoridgrenzwerte wurden von allen gemessenen Proben eingehalten.

4.3.4 Selenmesswerte der Eluat-Proben

Der Selengrenzwert für die Eluat Proben wird bei vier Proben überschritten. Betrachtet man das Spektrum der ICP-OES Messung der Probe, welches in Abbildung 11 dargestellt ist, erkennt man, dass die Peaks, die bei den blau gefärbten Standards zu erkennen sind, bei den rosafarbenen Eluatproben im Untergrund untergehen. Deswegen sind diese Ergebnisse nicht brauchbar. Aufgrund der Anwesenheit von Chrom in der Probe und im Standard kann jedoch die zweite Selen Linie bei 203,985 nm ebenfalls nicht zur Auswertung herangezogen werden, weil Chrom bei 203,990 nm eine Linie aufweist.

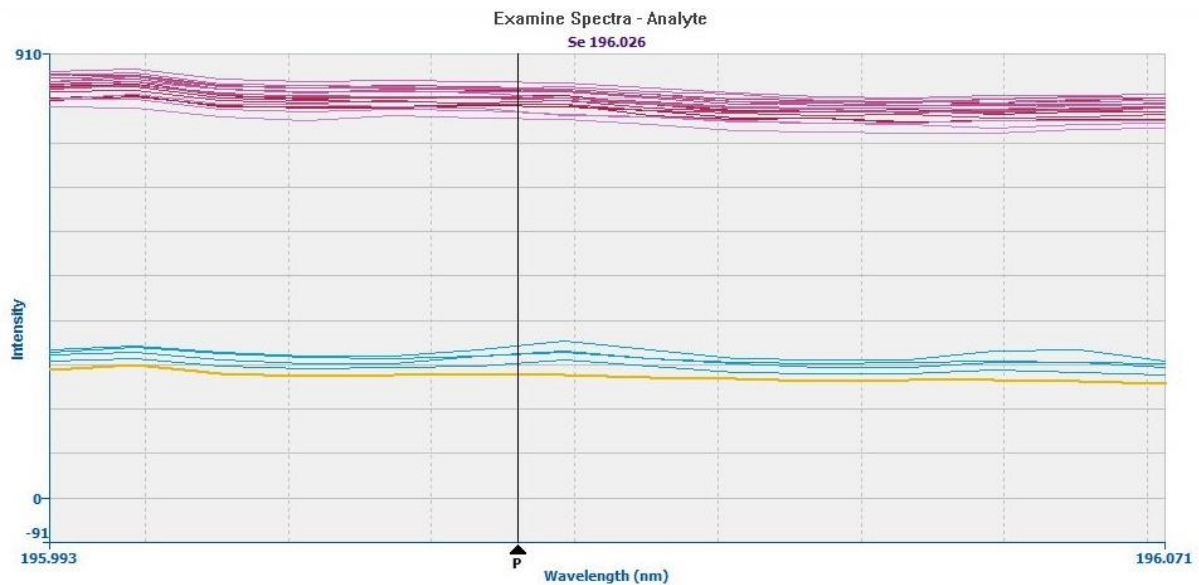


Abbildung 11: Spektumsausschnitt der ICP-OES-Messung der Eluatproben (rosa) und ihrer Standards (blau, Blank gelb)

4.4 Interpretation der Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse

Die Ergebniskurve des Energieumsatzes der thermogravimetrischen Analyse ist sehr schwierig zu interpretieren. Aber der Abfall, der ab etwa 125 °C beginnt dürfte auf Zersetzungsvorgänge zurückzuführen sein, wobei hier noch nicht viel der Substanz in die Gasphase übergeht.

Um 400 °C setzt die vollständige Zersetzung ein. Die Restmasse, die nach der Messung noch vorhanden ist, könnte mit anorganischen Natriumsalzen und noch nicht entfernten organischen Resten erklärt werden, die bei der Messung entstehen. Da das Quecksilber, welches eine sehr hohe Atommasse hat, nur rund ein Zehntel der Masse der Verbindung darstellt, ist es unwahrscheinlich, dass aus der Natrium-TMT-Lösung reines Quecksilber-TMT-Salz ausgefallen ist. Mit Sicherheit kann, aber nicht gesagt werden, ob in der Restmasse, die bei 500 °C zurückbleibt, noch Quecksilber enthalten ist, oder nicht. Im Vergleich dazu ist im Filterkuchen bei einer Behandlungstemperatur von 500 °C noch Quecksilber vorhanden, welches nahezu unlöslich in Wasser ist. Deswegen ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um Quecksilbersulfid handelt, welches sich auch im Quecksilber-TMT-Salz bilden könnte.

Eindeutig zu erkennen ist, dass im Fall des Quecksilber-TMT-Salzes, im Gegensatz zum Filterkuchen, zwischen 200 °C und 300 °C nicht 60 % des vorhandenen Quecksilbers in die Gasphase übergeht, da sich das in einem Massenverlust von zumindest 6 % der Ausgangsmasse auswirken müsste. Dass sich das Quecksilber-TMT-Salz in möglichst

reingewonnener Form unterschiedlich verhält als im Filterkuchen, was zu erwarten, da dort eine Vielzahl von anderen Verbindungen vorkommt, die als Katalysator oder Reaktionspartner fungieren könnten.

5 Schlussfolgerung

Es gibt im Moment weder großtechnische Anlagen noch wissenschaftliche Literatur zur Behandlung des Filterkuchens der nassen Rauchgasreinigung einer Müllverbrennungsanlage.

Der Deponierung von Filterkuchen auf einer Reststoffdeponie in Österreich steht ausschließlich der Quecksilbergesamtgehalt entgegen. Der Grenzwert für die Deponierung liegt bei 20 mg Hg/kg TM und der durchschnittliche Quecksilbergehalt des Filterkuchens liegt bei 530 mg Hg/kg TM.

Aus Ressourcensicht stellt das enthaltene Quecksilber den wertvollsten Inhaltsstoff dar, wobei selbst bei einer vollständigen Rückgewinnung lediglich 15,5€/t TM Filterkuchen (rund 25 580 €/a) an Erlös erzielt werden kann. Viel wichtiger aus ökonomischer Sicht ist die Dekontamination des Filterkuchens, so dass dieser auf einer Reststoffdeponie abgelagert werden kann (Erlös ohne Berücksichtigung der Massenabnahme rund 200 €/t Filterkuchen und damit rund 660 000 €/a für die Filterkuchen aller Wiener Müllverbrennungsanlagen).

Die untersuchte mögliche Behandlung zur Dekontamination ist die thermische Behandlung. In Versuchsreihen wurde eine erforderliche Temperatur von rund 500 °C und einer Behandlungsdauer von 0,5 h bestimmt. Diese Angaben gelten für den luftgetrockneten Filterkuchen, beim Einsatz von nassem Filterkuchen kann es zu einer Erhöhung der notwendigen Behandlungsdauer kommen. Bei der Behandlung wurde bei den Versuchen mehr als 99% des Quecksilbers abgetrennt (Restgehalt <10 mg Hg/kg TM). Gleichzeitig erfolgte ein Masseverlust des Filterkuchens von rund 20 %, bezogen auf den luftgetrockneten Filterkuchen (bezogen auf den nassen Filterkuchen 60 %).

Durch die Behandlung kann ein Abfall erzeugt werden, der auf der Wiener Deponie Rautenweg ohne weitere Stabilisierung abgelagert werden kann. Gewisse Parameter (Tabelle 26) der Deponieverordnung konnten im Rahmen dieser Arbeit zwar nicht gemessen werden, aber aufgrund der Filterkuchenzusammensetzung ist davon auszugehen, dass diese nicht relevant sind.

Tabelle 26: In dieser Arbeit nicht gemessene Parameter der Deponieverordnung für die Annahme von Abfällen auf der Reststoffdeponie

Feststoff	TOC	PAK	BTEX	Kohlenwasserstoff-Index		
Eluat	TOC	EOX	Selen	Kohlenwasserstoff-Index	Ammonium Cyanide Nitrit Phosphat	anionenaktive Tenside

Die Zusammensetzung des Massenverlusts des luftgetrockneten Filterkuchens, konnte apparativ nicht bestimmt werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der überwiegende Anteil aus Wasser (Kristallwasser und Restwasser) besteht.

In weiterer Folge muss noch die Reinigung des entstandenen Abgases untersucht werden. Wie bei der Quecksilbergewinnung wäre wohl zur Abgasreinigung eine Kondensation des Quecksilbers der naheliegendste Weg zur Rückgewinnung. Falls ein Großteil des Quecksilbers durch Kondensation abtrennbar ist, erscheint eine technische Umsetzung dieser Behandlungsmethode sinnvoll. Im Fall, dass dies nicht möglich ist, würde bei der weiteren Abgasreinigung, wieder ein Filterkuchen mit hohen Quecksilberkonzentrationen produziert werden.

Eine weitere offene Frage ist welche Quecksilberspezies bei der Kondensation vorliegen werden, da bei Salzen eine kontinuierliche Kondensation nicht möglich ist, diese würden auf dem Kondensator auskristallisieren und im Gegensatz zu elementarem Quecksilber nicht abfließen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] D.O. Reimann und H. Hämmerli, *Verbrennungstechnik für Abfälle in Theorie und Praxis*. Bamberg : Reimann : Zürich, Mutschellenstr. 14 : Hämmerli.
- [2] „<https://www.wienenergie.at/eportal3/ep/channelView.do/pageTypeld/67831/channelId/-49065>“, 22-März-2018. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.wienenergie.at/eportal3/ep/channelView.do/pageTypeld/67831/channelId/-49065>;
- [3] Wien Energie, „Sicherheitsdatenblatt Filterkuchen der Abwasserreinigung TBA Pfaffenau“. 2015.
- [4] Wien Energie, „Sicherheitsdatenblatt Filterkuchen der Abwasserreinigung Werk Simmeringer Haide“. 2015.
- [5] Wien Energie, „Sicherheitsdatenblatt Filterkuchen der TBA Flötzersteig“. 2015.
- [6] Wien Energie, „Sicherheitsdatenblatt Filterkuchen der TBA Spittelau“. 2015.
- [7] T. Shimaoka, K. Miyawaki, M. Hanashima, T. Yoshida, und T. Uchida, „Heavy metal elution characteristics from municipal solid waste scrubber residue by a centrifugation method“, in *Waste Management Series*, Bd. 1, Elsevier, 2000, S. 595–603.
- [8] Josef Stubenvoll, Siegmund Böhmer, Ilona Szednyj, „Stand der Technik bei Abfallverbrennungsanlagen“. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Sep-2002.
- [9] Chandler, A. J. u. a., *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*, Elsevier Science & Technology. .
- [10] Franz Joos, *Technische Verbrennung Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*. Springer.
- [11] „<http://www.tmt15.com/product/tmt15/de/ueber/schwermetallfaellung/pages/default.aspx>; 26.03.18; 9:17“, 26-März-2018. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.tmt15.com/product/tmt15/de/ueber/schwermetallfaellung/pages/default.aspx>.
- [12] S. Andersson u. a., „Sulfur recirculation for increased electricity production in Waste-to-Energy plants“, *Waste Manag.*, Bd. 34, Nr. 1, S. 67–78, Jan. 2014.
- [13] „https://www.shell.com/business-customers/global-solutions/refinery-technology-licensing/sulphur-technology-platform/_jcr_content/par/textimage.stream/1443484660146/e93b3920aa28af49e3557be48a91e1df9507746ee801990f5a37a349467db5c2/fact-sheet-cansolv.pdf“, 07-März-2018. [Online]. Verfügbar unter: https://www.shell.com/business-customers/global-solutions/refinery-technology-licensing/sulphur-technology-platform/_jcr_content/par/textimage.stream/1443484660146/e93b3920aa28af49e3557be48a91e1df9507746ee801990f5a37a349467db5c2/fact-sheet-cansolv.pdf.
- [14] D. Amutha Rani, A. R. Boccaccini, D. Deegan, und C. R. Cheeseman, „Air pollution control residues from waste incineration: Current UK situation and assessment of alternative technologies“, *Waste Manag.*, Bd. 28, Nr. 11, S. 2279–2292, Nov. 2008.
- [15] D. Lindberg, C. Molin, und M. Hupa, „Thermal treatment of solid residues from WtE units: A review“, *Waste Manag.*, Bd. 37, S. 82–94, März 2015.

- [16] M. J. Quina, J. C. Bordado, und R. M. Quinta-Ferreira, „Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview“, *Waste Manag.*, Bd. 28, Nr. 11, S. 2097–2121, Nov. 2008.
- [17] G. Costa, R. Baciocchi, A. Poletti, R. Pomi, C. D. Hills, und P. J. Carey, „Current status and perspectives of accelerated carbonation processes on municipal waste combustion residues“, *Environ. Monit. Assess.*, Bd. 135, Nr. 1–3, S. 55–75, Nov. 2007.
- [18] R. Parés Viader, P. E. Jensen, und L. M. Ottosen, „Electrodialytic remediation of municipal solid waste incineration residues using different membranes“, *Chemosphere*, Bd. 169, S. 62–68, Feb. 2017.
- [19] G. M. Kirkelund, C. Magro, P. Guedes, P. E. Jensen, A. B. Ribeiro, und L. M. Ottosen, „Electrodialytic removal of heavy metals and chloride from municipal solid waste incineration fly ash and air pollution control residue in suspension – test of a new two compartment experimental cell“, *Electrochimica Acta*, Bd. 181, S. 73–81, Nov. 2015.
- [20] P. E. Jensen, G. M. Kirkelund, K. B. Pedersen, C. Dias-Ferreira, und L. M. Ottosen, „Electrodialytic upgrading of three different municipal solid waste incineration residue types with focus on Cr, Pb, Zn, Mn, Mo, Sb, Se, V, Cl and SO₄“, *Electrochimica Acta*, Bd. 181, S. 167–178, Nov. 2015.
- [21] Y. Zheng, A. D. Jensen, C. Windelin, und F. Jensen, „Review of technologies for mercury removal from flue gas from cement production processes“, *Prog. Energy Combust. Sci.*, Bd. 38, Nr. 5, S. 599–629, Okt. 2012.
- [22] X. Liu, S. Wang, L. Zhang, Y. Wu, L. Duan, und J. Hao, „Speciation of mercury in FGD gypsum and mercury emission during the wallboard production in China“, *Fuel*, Bd. 111, S. 621–627, Sep. 2013.
- [23] Ruedi Taverna, Werner Frühwirth, und Stefan Skutan, „Produktbezogene Stoffflussanalyse von Abfällen in der Wiener Restmüllanalyse Endbericht“ . .
- [24] Douglas A. Skoog, F. James Holler, und Stanley R. Crouch, *Instrumentelle Analytik Grundlagen-Geräte-Anwendungen*, 6. Springer Spektrum.
- [25] L. Ren, W. Wang, C. Ma, X. Xu, und Y. Dong, „Study on a New Utilization Method for Dry and Semi-Dry Desulfurization FDG Residues“, in *Power and Energy Engineering Conference, 2009. APPEEC 2009. Asia-Pacific, 2009*, S. 1–5.
- [26] „Deponieverordnung 2008, Fassung vom 26.11.2015“ . .
- [27] Hermann Sicius, *Erdalkalimetalle: Elemente der zweiten Hauptgruppe: Eine Reise durch das Periodensystem*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016.
- [28] „<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/260427/umfrage/durchschnittspreise-ausgewaehlter-mineralischer-rohstoffe/>“, 07-März-2018. .
- [29] Michael Binnewies, Maik Finze, Manfred Jäckel, Peer Schmidt, Helge Willner, und Geoff Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 3. Springer Spektrum.

7 Anhang

7.1 Konzentrationen der Standards und Messlinien der ICP

Tabelle 27: Verwendete Linien der ICP-OES-Messungen der Temperaturversuchsreihe

Element	Hg	Cd
Linie (nm)	194,168	228,802

Tabelle 28: Konzentrationen der Standards für die ICP-OES-Messungen der Temperaturversuchsreihe

Standard	Hg mg/L	Cd mg/L
StTL1	-	0,02
StTL2	0,01	0,05
StTL3	0,1	0,1
StTL4	0,2	0,15
StTH1	0,5	0,02
StTH2	1,5	0,05
StTH3	3,5	0,1
StTH4	5	0,15

Tabelle 29: Verwendete Linien der ICP-OES-Messungen der Wiederholungsversuche

Element	Hg	Cd	As
Linie (nm)	194,168	228,802	193,696

Tabelle 30: Konzentrationen der Standards für die ICP-OES-Messungen der Wiederholungsversuche

Standard	Hg mg/L	As mg/L	Cd mg/L
StWL1	-	0,02	0,02
StWL2	0,01	0,05	0,05
StWL3	0,1	0,07	0,1
StWL4	0,2	0,1	0,15
StWH1	0,5	0,02	0,02
StWH2	1,5	0,05	0,05
StWH3	3,5	0,07	0,1
StWH4	5	0,1	0,15

Tabelle 31: Linien bei denen die einzelnen Elemente mit der ICP-OES in den Eluatn gemessen wurden

Linie (nm)	
Al	394,401 237,313
Sb	206,836
As	188,979 193,696
Ba	230,425
Pb	220,353 217,000
Cd	228,802
Cr	267,716 206,158
Co	230,786 236,380
Fe	234,349 259,939
Cu	324,752 213,597
Mo	204,597 202,031
Ni	231,604
Hg	194,168
Se	203,985
Ag	328,068
Zn	206,200
Sn	242,170

Tabelle 32: Konzentrationen der Standardreihe für die ICP-OES-Messung der Eluate

	St1	St2	St3	St4
Al mg/L	2	5	10	15
Sb mg/L	0,01	0,03	0,07	0,1
As mg/L	0,05	0,1	0,2	0,4
Ba mg/L	2	5	10	15
Pb mg/L	0,2	0,5	1	1,5
Cd mg/L	0,02	0,05	0,1	0,2
Cr mg/L	0,2	0,5	1	1,5
Co mg/L	0,1	0,3	0,5	1
Fe mg/L	0,4	1	2	4
Cu mg/L	1	3	5	7
Mo mg/L	0,2	0,5	1	1,5
Ni mg/L	0,2	0,5	1	1,5
Hg mg/L	0,008	0,01	0,03	0,06
Se mg/L	0,03	0,05	0,7	0,09
Ag mg/L	0,03	0,05	0,1	0,2
Zn mg/L	1	3	5	7
Sn mg/L	0,4	1	2	4

Tabelle 33: Konzentrationen der Standardreihe für die IC-Messung

Ion	Standard 1	Standard 2	Standard 3	Standard 4
Chlorid mg/L	1	3	7	10
Fluorid mg/L	0,1	0,3	0,7	1
Nitrat mg/L	1	3	7	10
Nitrit mg/L	1	3	7	10
Phosphat mg/L	5	15	30	50
Sulfat mg/L	5	15	30	50

7.2 Ergebnisse der Wiederfindungsrate und Zeitstabilität

Tabelle 34: Ergebnisse der Zeitstabilitätsmessungen der Quecksilberstandardlösungen

	Sollwert (mg/L)	1 Monat alte Lösung (mg/L)	Standard- abweichung (mg/L)	Frische Lösung (mg/L)	Standard- abweichung (mg/L)
HgA	4	3,776	-	3,862	0,244
HgB	0,5	0,479	-	0,486	-
HgC	0,2	0,197	0,003	0,186	0,006
HgD	0,01	0,010	0,001	0,010	0,001

Tabelle 35: Wiederholungsversuche zur Wiederfindungsrate der Mikrowellenaufschlussmethode

Sollwert (mg/L)	Messwert (mg/L)	Standardabweichung (mg/L)
0,01	0,009	0,004
4,5	4,45	0,136

7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gegenüberstellung der Gehalte der Rückstände von trockenen und halbtrockenen Verfahren gegenüber den mittleren Gehalten des Filterkuchens der vier Wiener Müllverbrennungsanlagen	4
Tabelle 2: Ergebnisse der Suche vom 16.10.2018 auf der Seite von Google Scholar	5
Tabelle 3: Daten der Konzentration von Quecksilber und der Menge an produziertem Filterkuchen der vier Wiener Müllverbrennungsanlagen [3]–[6]	9
Tabelle 4: Überblick der Analysen, die mit den Feststoffen der einzelnen Proben durchgeführt wurden	20
Tabelle 5: Überblick welche Proben zur Herstellung welcher Eluate eingesetzt wurden	25
Tabelle 6: Wassergehalt der Filterkuchenprobe aus der Müllverbrennungsanlage Pfaffenuau vom 19.03.2018.....	26
Tabelle 7: Gewichtsverluste der Filterkuchenproben nach der Hitzebehandlung, berechnet nach (4).....	28
Tabelle 8: Mittelwerte und Standardabweichungen zur Abschätzung des Fehlers, der durch die Abkühlung an der Umgebungsluft gemacht wurde	30
Tabelle 9: Gewichtsverluste der Filterkuchenproben nach der Hitzebehandlung, berechnet nach Formel (5).....	31
Tabelle 10: Ergebnisse der RFA der einzelnen Proben der Massenanteile der Elemente im %-Bereich Teil 1	32
Tabelle 11: Ergebnisse der RFA der einzelnen Proben der Massenanteile der Elemente im %-Bereich Teil 2	32
Tabelle 12: Ergebnisse der RFA der einzelnen Proben der Massenanteile der Elemente im ppm-Bereich Teil 1	33
Tabelle 13: Ergebnisse der RFA der einzelnen Proben der Massenanteile der Elemente im ppm-Bereich Teil 2	34
Tabelle 14: Ergebnisse der ICP-OES-Messungen der Proben der Temperaturversuchsreihe .	36
Tabelle 15: Mittelwert und Standardabweichung von Cadmium für die gesammelten Versuche bei 500 °C.....	37
Tabelle 16: Anteil an noch vorhandenem Quecksilber anhand des ursprünglichen Quecksilbergehalts der unbehandelten Probe	39
Tabelle 17: Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse der Temperaturversuchsreihe	40

Tabelle 18: Mittelwerte der Ergebnisse der ICP-OES-Messung der Wiederholungsproben bei 400 °C und 500 °C.....	41
Tabelle 19: Ergebnisse des Abdampfrückstands und der pH-Wertmessung der Eluatproben	42
Tabelle 20: Bestimmungsgrenzen des Ionenchromatographen für Fluorid, Nitrit und Phosphat sowie Grenzwerte der Deponieverordnung	43
Tabelle 21: Ergebnisse der IC der Eluatproben	44
Tabelle 22: Ergebnisse der ICP-OES-Messungen der Eluatproben. Die Ergebnisse sind in mg/kg TM angegeben.....	45
Tabelle 23: Berechnung der Preise der enthaltenen Elemente im Filterkuchen.....	48
Tabelle 24: Ergebnisse der ICP-OES Messung der Feststoffproben bei einer Behandlungstemperatur von 400 °C.....	50
Tabelle 25: Ergebnisse der ICP-OES Messung der Eluate der 400 °C Wiederholungsversuche	50
Tabelle 26: In dieser Arbeit nicht gemessene Parameter der Deponieverordnung für die Annahme von Abfällen auf der Reststoffdeponie.....	55
Tabelle 27: Verwendete Linien der ICP-OES-Messungen der Temperaturversuchsreihe	58
Tabelle 28: Konzentrationen der Standards für die ICP-OES-Messungen der Temperaturversuchsreihe	58
Tabelle 29: Verwendete Linien der ICP-OES-Messungen der Wiederholungsversuche.....	58
Tabelle 30: Konzentrationen der Standards für die ICP-OES-Messungen der Wiederholungsversuche.....	59
Tabelle 31: Linien bei denen die einzelnen Elemente mit der ICP-OES in den Eluaten gemessen wurden	59
Tabelle 32: Konzentrationen der Standardreihe für die ICP-OES-Messung der Eluate.....	60
Tabelle 33: Konzentrationen der Standardreihe für die IC-Messung	60
Tabelle 34: Ergebnisse der Zeitstabilitätsmessungen der Quecksilberstandardlösungen	61
Tabelle 35: Wiederholungsversuche zur Wiederfindungsrate der Mikrowellenaufschlussmethode	61

7.4 *Abbildungsverzeichnis*

Abbildung 1: Strukturformel von Trimercapto-s-triazin Trinatriumsalz	5
Abbildung 2: Darstellung der Mengen Quecksilber, die berechnet nach den Untersuchungen der PROSFA und der MAPE jährlich in die Müllverbrennungsanlage Spittelau eingebracht werden [23, Abb. 9–63].....	9
Abbildung 3: Haupteintragspfade von Quecksilber in den Wiener Restmüll, sortiert nach der Quecksilberfracht[23, Abb. 9–62]	11
Abbildung 4: Foto der Tiegel, die mit ca. 20 g gemahlener Filterkuchenprobe befüllt wurden, welche anschließend an den Rand des Tiegels gepresst wurde, um die Schichtdicke möglichst gering zu halten.....	16
Abbildung 5: Foto der einzelnen Proben der Temperaturversuchsreihe	27
Abbildung 6: Links: bereits abgekühlte Probe Rechts: Probe, die gerade aus dem Ofen kam	27
Abbildung 7: Grafische Darstellung der Gewichtsverluste der Filterkuchen nach der Hitzebehandlung, berechnet nach Formel (4) – der angegebene Massenverlust rührt zum Teil auf den Restwassergehalt (bis zu 8%) des Filterkuchen nach der Lufttrocknung zurück.....	29
Abbildung 8: Grafische Darstellung der Ergebnisse der Cadmiumkonzentration der ICP-OES-Messung der Proben der Temperaturversuchsreihe	37
Abbildung 9: Grafische Darstellung der Ergebnisse der Quecksilberkonzentration der ICP-OES-Messung der Proben der Temperaturversuchsreihe	38
Abbildung 10: Grafische Darstellung des Masseverlusts (grün) und des Energieeintrags (blau) während der thermogravimetrischen Analyse	46
Abbildung 11: Spektrumsausschnitt der ICP-OES-Messung der Eluatproben (rosa) und ihrer Standards (blau, Blank gelb).....	52