



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

DIPLOMARBEIT

Labormaßstäbliche Untersuchungen zur thermischen Abtrennung von
Quecksilber aus Filterkuchen von Müllverbrennungsanlagen

Ausgeführt am Institut für

Wassergüte und Ressourcenmanagement

und am Institut für

Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften

der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

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

Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement

und

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

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften

durch

Simon Hofer, BSc

24.6.2021

Datum

Unterschrift



Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Fellner und Herrn Prof. Bartl bedanken, dass sie mir die Möglichkeit gegeben haben eine spannende, institutsübergreifende Diplomarbeit zu schreiben, sowie wie für die ausgezeichnete Betreuung.

Des Weiteren möchte ich mich bei unserem Laborleiter Ole Mallow und meinen Laborkollegen Philipp Aschenbrenner, Manuel Hahn und Stefan Spacek für die technische Hilfe, den fachlichen Austausch und die gute Gesellschaft im Labor bedanken. Ein besonderer Dank gilt Ingeborg Hengl für die Illustrationen meiner Skizzen und Grafiken. Den Mitarbeitern des Röntgenzentrums der TU Wien danke ich für die durchgeführten XRD-Analysen.

Ein großer Dank gilt der Christian-Doppler-Forschungsgesellschaft sowie der Wien Energie GmbH und der Wiener Kommunalumweltschutzservice GmbH für die Finanzierung der Forschungsarbeit und der Magistratsabteilung 48 der Stadt Wien für die gute Zusammenarbeit. Ausdrücklich möchte ich mich bei den Mitarbeitern der Wien Energie GmbH bedanken, welche geduldig all meine Fragen zur Müllverbrennungsanlage beantwortet haben.

Zuletzt möchte ich mich noch bei meinen Eltern für ihre Unterstützung, ihren Rückhalt und ihre Geduld in allen Lebenslagen und besonders während des Studiums bedanken. Meinen Studienkollegen und Kolleginnen, WG-Mitbewohnern und Mitbewohnerinnen und anderen Wegbegleitern und Wegbegleiterinnen danke ich für die unvergessliche Studienzeit und die Freundschaften die daraus entstanden sind. Meiner Freundin Therese möchte ich besonders dafür danken, dass sie mir in vielen schwierigen Phasen des Studiums zur Seite gestanden ist und mich sehr dabei unterstützt hat, das Studium abzuschließen.

KURZFASSUNG

Derzeit gilt der Filterkuchen der nassen Rauchgasreinigung (RGR) aus Müllverbrennungsanlagen (MVA) in Österreich als „gefährlicher Abfall“. Dieser muss derzeit zur Deponierung in eine Untertagedeponie nach Deutschland transportiert werden. Vorhergehende Untersuchungen zeigten, dass dies ausschließlich auf den hohen Quecksilbergehalt im Filterkuchen (1000 mg/kg) zurückzuführen ist, welcher den Grenzwert für „nicht gefährlichen Abfall“ (20 mg/kg) überschreitet, während die Grenzwerte aller anderen relevanten Elemente für die Klassifizierung als „nicht gefährlicher Abfall“ eingehalten werden. In Österreich gibt es derzeit Deponien für „nicht-gefährlichen Abfall“, jedoch keine Untertagedeponie für „gefährlichen Abfall“.

Es wurde eine thermische Behandlungsmethode von Filterkuchen untersucht, durch die eine Abtrennung bzw. Aufkonzentrierung des Quecksilbers erreicht werden sollte. Ziel war es den Quecksilbergehalt im Filterkuchens bis unter den Grenzwert für „nicht-gefährlichen Abfall“ zu senken und durch Kondensation eine kleine Fraktion mit hohem Quecksilbergehalt zu erhalten. Dadurch könnte die Menge an „gefährlichem Abfall“ aus Müllverbrennungsanlagen reduziert werden. Eine Massenbilanz für Quecksilber sollte aufgestellt, sowie die Quecksilberverbindungen im Filterkuchen und in der kondensierten Fraktion bestimmt werden.

Der Weg des Quecksilbers und seiner Verbindungen durch die Müllverbrennungsanlage, die Rauchgasreinigung und die Abwasserbehandlung wurden in einer Literaturrecherche zusammengefasst. Versuchsaufbauten für Experimente im Labormaßstab wurden entwickelt. Es wurde eine thermische Behandlung des Filterkuchens bei 400 °C und Kondensation der dabei verdampften Verbindungen durchgeführt. Chemische Analysen zur Bestimmung einer Massenbilanz wurden für einige ausgewählte Elemente mit ICP-OES durchgeführt. Die Schwermetallfällung der Abwasserbehandlung in der MVA wurde im Labor simuliert, um die reinen Quecksilberfällungsprodukte, die im Filterkuchen vorliegen, zu erhalten.

Im Rahmen der Massenbilanzierung wurde untersucht in welche Fraktionen die Elemente Al, K, S, Ca, Fe und Hg bei einer thermischen Behandlung vorzugsweise transferiert werden. Dabei wurde festgestellt, dass die Elemente Al, K, S, Ca, Fe zum überwiegenden Anteil (>80% bzw. Fe: 70%) im Filterkuchenrückstand verbleiben, während Hg zum Großteil im Sublimat wiedergefunden wurde. Generell zeigt sich bei der Erstellung der Massenbilanz, dass Unterschiede zwischen dem gesamten Stoffinput und –output auftraten, die auf unvollständige Gewinnung der kondensierten Phasen und Messungenauigkeiten zurückgeführt werden konnten. Durch eine Kombination aus Lichtmikroskopie und XRD-Analysen der kondensierten Fraktionen aus den thermischen Behandlungen der reinen Quecksilberfällungsprodukte, sowie Mischungen dieser mit Filterkuchen bei 400 °C, konnte auf die Quecksilberverbindungen, welche in der kondensierten Fraktion des Filterkuchens auftraten, semi-qualitativ geschlossen werden. Es konnten dabei HgS, Hg₂Cl₂ sowie metallisches Quecksilber identifiziert werden. Hg₃TMT₂ und HgCl₂·4HgO wurden als die Quecksilberverbindungen, welche im Filterkuchen vorliegen, bestimmt.

ABSTRACT

According to Austrian waste disposal law, the filter cake from wet flue gas cleaning systems (FGC) of municipal solid waste incinerations (MSWI) is currently classified as “hazardous waste”. Therefore, the filter cake must be transported to an underground disposal facility for “hazardous waste” in Germany. Previous studies showed that the classification as “hazardous waste” is the result of the high mercury concentration (1000 mg/kg), which exceeds the threshold value (20 mg/kg) for the classification as “non-hazardous waste”, while the concentrations of all other relevant elements in the filter cake are below the legal threshold values for “non-hazardous waste”. Despite there is currently no disposal facility for “hazardous waste” in Austria, various disposal facilities for “non-hazardous waste” exist.

A thermal treatment method for filter cake to separate and concentrate the mercury was investigated. The aim was to reduce the mercury concentration below the threshold value of “non-hazardous waste” and to obtain a small product fraction with high mercury concentration via condensation. This way the amount of “hazardous waste” from MSWI might be reduced. The mass balance of mercury (Hg) and the elements Al, K, S, Ca, Fe in such a treatment should be studied and the mercury-species in the filter cake and in the condensed fraction after the thermal treatment should be determined.

The path of mercury through the MSWI, the FGC system and the wastewater treatment was reviewed in the literature. Set-ups for lab-scale experiments were developed. A thermal treatment of filter cake at 400 °C and condensation of the volatilized products was carried out. Chemical analysis to achieve a mass balance of Al, K, S, Ca, Fe and Hg was done by ICP-OES. The mercury precipitation of the wastewater treatment in MSWI was simulated in lab-scale to obtain the isolated mercury-precipitates. Further a combination of light microscopy studies and XRD analysis of the condensed fractions obtained from thermal treatment of the mercury-precipitates and mixture of the precipitates with filter cake were carried out. The condensed fractions were then compared with the condensed fraction of filter cake after a thermal treatment under same conditions under the light microscope.

Investigations of the mass transfer of the elements Al, K, S, Ca, Fe und Hg in the thermal treatment showed that Al, K, S, Ca and Fe mainly remained in the filtercake residue (>80% respectively Fe: 70%) while Hg was mainly obtained in the condensed fraction. The analysis of the mass balance pointed out that distinctions between Massinput and -output were obtained, because of incomplete dissolution of the condensed mercury compounds and due measuring errors. Comparison of the condensed fractions under the microscope combined with information from ICP-OES and XRD analysis semi-qualitatively lead to the chemical nature of the mercury-products obtained in the condensed fraction after thermal treatment of filter cake. HgS, Hg₂Cl₂ and metallic mercury could be identified. Hg₃TMT₂ and HgCl₂·4HgO were identified as the mercury precipitated in the filter cake.

INHALTSVERZEICHNIS

KURZFASSUNG	II
ABSTRACT	III
INHALTSVERZEICHNIS	V
1 EINLEITUNG	1
1.1 AUFGABENSTELLUNG	1
1.2 ZIELE UND FRAGESTELLUNGEN	2
1.3 AUFBAU DER WIENER MÜLLVERBRENNUNGSANLAGEN	3
1.4 RESTSTOFFE DER MÜLLVERBRENNUNG	4
1.5 DER WEG DES QUECKSILBERS DURCH DIE MVA PFAFFENAU	5
1.6 ABWASSERBEHANDLUNG DER MVA PFAFFENAU	10
1.7 PHYSIKALISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN DES QUECKSILBERS	12
2 MATERIAL UND METHODEN	16
2.1 ANALYSEMETHODEN	16
2.1.1 <i>Optische Emissionsspektrometrie nach Anregung im induktiv gekoppelten Plasma</i>	16
2.1.2 <i>Röntgenbeugung</i>	18
2.2 VORBEREITUNG DES FILTERKUCHENS	18
2.2.1 <i>Probennahme und Homogenisierung</i>	18
2.2.2 <i>Gehaltsbestimmung ausgewählter Elemente</i>	19
2.2.3 <i>Bestimmung des Wassergehalts</i>	19
3 VORVERSUCHE	19
3.1.1 <i>Vorversuche zur thermischen Behandlung</i>	20
3.1.2 <i>Erhöhung der Quecksilberkonzentration</i>	22
3.1.3 <i>Temperaturmessversuche</i>	23
3.1.4 <i>Vorversuche zur Simulation der Abwasserbehandlung und Semi-Qualitativen Analyse</i> ..	24
3.2 UNTERSUCHUNG DER MASSENSTRÖME BEI DER THERMISCHEN BEHANDLUNG	25
3.3 SIMULATION DER ABWASSERBEHANDLUNG	26
3.4 SEMI-QUALITATIVE ANALYSE DES FILTERKUCHENSUBLIMATS	28
3.4.1 <i>Thermische Behandlung der Fällungsprodukte</i>	28
3.4.2 <i>Thermische Behandlungen der Fällungsprodukt-Filterkuchen-Mischungen</i>	29
3.4.3 <i>Thermische Behandlung des Filterkuchens</i>	30
4 ERGEBNISSE	31
4.1 VORBEREITUNG DES FILTERKUCHENS	31
4.1.1 <i>Gehaltsbestimmung ausgewählter Elemente</i>	31
4.1.2 <i>Bestimmung des Wassergehalts</i>	31
4.2 VORVERSUCHE	31
4.2.1 <i>Vorversuche zur thermischen Behandlung</i>	31
4.2.2 <i>Erhöhung der Quecksilberkonzentration</i>	32
4.2.3 <i>Temperaturmessversuche</i>	33
4.2.4 <i>Vorversuche zur Simulation der Abwasserbehandlung und Semi-Qualitativen Analyse</i> ..	33
4.3 UNTERSUCHUNG DER MASSENSTRÖME BEI DER THERMISCHEN BEHANDLUNG	34
4.4 SIMULATION DER ABWASSERBEHANDLUNG	37
4.5 SEMI-QUALITATIVE ANALYSE DES FILTERKUCHENSUBLIMATS	38
4.5.1 <i>Thermische Behandlung der Fällungsprodukte</i>	38
4.5.2 <i>Thermische Behandlung der Fällungsprodukt-Filterkuchen-Mischungen</i>	44
4.5.3 <i>Thermische Behandlung des Filterkuchens</i>	46

5	DISKUSSION	49
6	FAZIT UND AUSBLICK	54
	LITERATURVERZEICHNIS	57
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	60
	TABELLENVERZEICHNIS	61
	ANHANG: XRD-DIFFRAKTOGRAMME	62

1 EINLEITUNG

1.1 AUFGABENSTELLUNG

Der Filterkuchen aus der nassen Rauchgasreinigung der Wiener Müllverbrennungsanlagen (MVA) übersteigt den Grenzwert für die Annahme auf der Reststoffdeponie und gilt daher als „gefährlicher Abfall“ ([1], Anhang 1, Tabelle 7). Derzeit wird der Filterkuchen nach Deutschland exportiert, um dort in einer Untertagedeponie abgelagert zu werden [2, pp. 72-73]. Im Sinne des Abfallwirtschaftsgesetzes sollte stets versucht werden die Deponievolumina der Reststoffe der Verbrennung und der Abgasreinigung möglichst gering zu halten ([3] 1. Abschnitt, §1). Besonders für die Errichtung von Untertagedeponien gelten strenge Kriterien, die den Schutz der Biosphäre sowie des Grundwassers erfordern. Erschöpfte Salzlagerstätten erfüllen diese Kriterien, da ihre umgebenen Gesteinsschichten wasserundurchlässig sind und damit den Abfall einkapseln können, sodass dieser nicht mehr mit der Biosphäre in Kontakt kommen kann ([1], Anhang 6). Somit stellen Untertagedeponien eine begrenzte Ressource dar und sollten möglichst effizient, mit so geringen Abfallmengen wie möglich befüllt werden. Ebenfalls zu bedenken ist ein ökonomischer Faktor, denn das Errichten und Betreiben einer Untertagedeponie ist kostenintensiv, was sich in den zu entrichtenden Deponiegebühren widerspiegelt.

Im Jahr 2018 wurde eine Diplomarbeit mit dem Thema „Untersuchung zum Ressourcenpotential von Filterkuchen aus Müllverbrennungsanlagen“ durch Lutz [4] am Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement an der Technischen Universität Wien durchgeführt. In dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass die Einstufung als „gefährlicher Abfall“ durch den hohen Quecksilbergehalt mit durchschnittlich 1000 mg/kg zustande kommt, während alle weiteren Grenzwerte für die obertägige Deponierung auf einer Reststoffdeponie gemäß Deponieverordnung (DVO) 2008 nicht überschritten werden, wobei anzumerken ist, dass nicht alle HP15 Kriterien im Detail geprüft wurden. Für Quecksilber liegt der Grenzwert für die Lagerung auf der Reststoffdeponie bei 20 mg/kg ([1], Anhang 1, Tab.7). Des Weiteren wurde eine thermische Behandlung des Filterkuchens untersucht und es konnte gezeigt werden, dass bei Temperaturen über 400 °C der Quecksilbergehalt bis unter 20 mg/kg gesenkt werden kann [4]. Da es sich bei dem MVA Filterkuchen von der chemischen Zusammensetzung vereinfacht um mit Quecksilber verunreinigten Gips handelt, kann davon ausgegangen werden, dass alle anderen HP14 Kriterien eingehalten werden, sofern der Hg-Gesamtgehalt auf unter 20 mg/kg reduziert wird.

Diese Erkenntnisse deuten auf eine Möglichkeit hin, dass die Menge an dem gefährlichen Abfall „Filterkuchen“ durch ein thermisches Verfahren deutlich reduziert werden könnte, indem eine kleine, quecksilberreiche, kondensierte Fraktion und eine große Fraktion an quecksilberarmen Rückstand erhalten werden könnte. Das technische und wirtschaftliche Umsetzen eines solchen Verfahrens, ist vor allem davon abhängig, ob Quecksilber in elementarer, metallischer Form oder als Quecksilberverbindungen kondensiert werden kann. Quecksilberverbindungen sind, mit Ausnahme des Sulfids, hochgradig human und ökotoxisch. Für ein erfolgreiches Verfahren ist zudem entscheidend, dass keine unkontrollierten Quecksilberemissionen entstehen und eine technisch praktikable Abtrennung der kondensierten Fraktion möglich ist.

1.2 ZIELE UND FRAGESTELLUNGEN

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die thermische Behandlungsmethode von MVA-Filterkuchen zu untersuchen, insbesondere in welcher Verbindung Quecksilber nach einer thermischen Behandlung vorliegt und wie sich die Massenströme der Elemente im Filterkuchen und speziell des Quecksilbers dabei darstellen.

Dazu wurden im Konkreten folgende Fragestellungen untersucht:

- In welcher Verbindung liegt Quecksilber im Filterkuchen vor?
- Wie kann ein Versuchsaufbau im Labor aussehen, um die Abtrennung und den Massenfluss von Quecksilber während einer thermischen Behandlung von Filterkuchen sowohl quantitativ als auch qualitativ zu bestimmen?
- In welcher Verbindung wird Quecksilber bei einer thermischen Behandlung aus dem Filterkuchen entfernt?
- Wie stellt sich der Massenfluss von Quecksilber, oder seinen Verbindungen, quantitativ und qualitativ dar?
- Wie kann das Verhalten der Quecksilberverbindungen im Filterkuchen bei einer thermischen Behandlung chemisch erklärt werden?
- Lässt sich anhand der Laborversuche eine geschlossene Quecksilberbilanz erstellen?
- Welche Temperatur und Haltezeit ist nötig um einen Quecksilbergehalt unter 20 mg/kg im Filterkuchentrückstand zu erhalten?
- Wie verhalten sich die Elemente Al, K, S, Ca und Fe bei der thermischen Behandlung?

Für die Versuche stand ca. 1 kg trockene Filterkuchenprobe aus der Wiener Müllverbrennungsanlage Pfaffenau aus dem Jahr 2018 zu Verfügung.

1.3 AUFBAU DER WIENER MÜLLVERBRENNUNGSANLAGEN

Siedlungs- und siedlungsähnliche Gewerbeabfälle werden in den Wiener Müllverbrennungsanlagen Flötzersteig, Spittelau und Pfaffenau mit Rostfeuerungstechnologie verbrannt. Am Standort Simmeringer Haide werden Klärschlamm, sowie mechanisch aufbereiteter Abfall mit Wirbelschichttechnologie und gefährliche Abfälle in einem Drehrohr verbrannt [5, pp. 52-56] [6, pp. 61,63].

Bei der Rostfeuerung wird der angelieferte Restmüll in einen Müllbunker entladen. Aus dem Müllbunker wird der Müll mit einem Kran auf den Rost eingebracht. Der bewegliche Rost mischt den Müll durch und transportiert ihn durch die vier Verbrennungszonen (Trocknung, Entgasung, Vergasung, Ausbrand) wobei Temperaturen von mindestens 850 °C vorherrschen müssen, um die vollständige Verbrennung zu garantieren [5, p. 53]. Das heiße Rauchgas wird in den Abhitzekeessel geleitet, wo es über einen Wärmetauscher das Kesselspeisewasser in überhitztem Dampf umwandelt. Dieser wird zur Strom- und Fernwärmeerzeugung zuerst über eine Gasturbine und anschließend durch einen Wärmetauscher geleitet. Nach dem Abhitzekeessel hat das Rauchgas eine Temperatur von 160-200 °C [5, pp. 57-59].

Die anschließende Rauchgasreinigung umfasst in allen Anlagen eine Feinstaubabscheidung, eine zweistufige nasse Rauchgaswäsche, eine selektive katalytische Reduktion (SCR) zur Verringerung der Stickoxide im Abgas und eine Einheit zur Reduktion von organischen Verbindungen, wie polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F), welche im Rauchgas entstehen. Die Anlagen unterscheiden sich geringfügig in den angewandten Technologien. Zur Feinstaubabscheidung kommen neben Elektrofilter auch Gewebefilter und Venturiwäscher zum Einsatz. Zur Zerstörung der PCDD/F kommen Aktivkohle-Festbettverfahren oder das katalytische Oxidationsverfahren zum Einsatz [5, pp. 61-63].

Die Abgasreinigung der Müllverbrennungsanlage Pfaffenau umfasst einen Elektrofilter, eine zweistufige nasse Rauchgaswäsche, ein Aktivkohle-Festbettfilter und eine Entstickungseinheit mit selektiver katalytischer Reduktion [7].

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Anlagen Flötzersteig und Spittelau ist, dass Herdofenkoks nach dem Abhitzekeessel und vor der Feinstaubentfrachtung eingedüst wird. Dadurch wird erreicht, dass der Großteil des Quecksilbers adsorbiert und mit der Flugasche ausgetragen wird, während in der Anlage Pfaffenau der Quecksilberaustag primär über die nasse Rauchgaswäsche erfolgt und sich daher am Ende im Filterkuchen befindet [7] [2, p. 73 und 83].

1.4 RESTSTOFFE DER MÜLLVERBRENNUNG

SCHLACKE

Schlacke, oder Grobasche, bezeichnet die unverbrannten, teils zusammengesmolzenen Rückstände des Mülls, die vom beweglichen Rost in den Nassentschlacker ausgetragen werden. Nach einer Entwässerung wird die Schlacke aufbereitet. Dabei werden verschiedene Metalle abgetrennt und der unverwertbare Rückstand auf einer Reststoffdeponie gemäß DVO 2008 abgelagert [6, p. 65].

FLUGASCHE

Flugasche umfasst unverbrannte Anteile, welche mit dem Rauchgas ausgetragen werden. Sie wird in der ersten Stufe der Rauchgasreinigung, der Entstaubung, abgeschieden. Grob- und Feinfraktion werden teilweise vereinigt oder getrennt behandelt. Der Schwermetallgehalt der Feinfraktion ist höher, da das Rauchgas beim Eintritt in den Filter bereits auf 160-200 °C abgekühlt ist und bei diesen Temperaturen einige Schwermetallverbindungen (Oxide, Chloride, Sulfide), die zuvor bei der Verbrennung verflüchtigt wurden oder sich in der Gasphase gebildet haben, an den Staubpartikeln kondensiert sind. Dabei gilt, dass die Schwermetallkonzentration umso höher ist, je kleiner die Staubpartikel sind, was mit ihrer großen spezifischen Oberfläche zusammenhängt. Flugaschen werden entweder mit Zement stabilisiert und obertägig auf Reststoffdeponien gemäß DVO 2008, oder unbehandelt in Untertagedeponien abgelagert [6, p. 66].

RAUCHGASENTSCHWEFELUNGSANLAGEN (REA)-GIPS

In der zweiten Nasswäscherstufe, dem Neutralwäscher, wird das Schwefeldioxid von Wasser absorbiert und anschließend durch die Zugabe von Kalkmilch als Calciumsulfat (CaSO_4) gefällt. Der Gips wird gemäß DVO 2008 obertägig auf Reststoffdeponien abgelagert. Aufgrund des erhöhten Schadstoffgehaltes kann der REA-Gips aus der Müllverbrennungsanlage nicht als Sekundärbaumaterial außerhalb einer Deponie verwendet werden [6, p. 91].

FILTERKUCHEN

Der Filterkuchen stellt den Rückstand aus der Abwasserbehandlung dar. Das Abwasser aus den Wäscherstufen wird vereinigt und die Schwermetalle werden zuerst mit Kalkmilch als Hydroxide gefällt. Nicht alle Schwermetallverbindungen, vor allem Chlorid-Komplexe, können als Hydroxide gefällt werden, daher wird im Anschluss ein sulfidisches Fällungsmittel (TMT15) zugesetzt und schließlich Flockungs- und Flockungshilfsmittel (FeCl_3 , Polyelektrolyt) zudosiert, um einen vollständigen Austrag zu erreichen. Der Niederschlag wird gesammelt und in einer Kammerfilterpresse entwässert. Da die gesetzlichen Grenzwerte für die Reststoffdeponie gemäß DVO 2008 überschritten werden, muss der Filterkuchen untertägig deponiert werden [6, p. 59 und 91].

AKTIVKOHLE

Die mit Schadstoffen beladene Aktivkohle wird der Abfallverbrennung zugeführt, wodurch an ihr adsorbierte organische Verbindungen zerstört werden [6, p. 59].

1.5 DER WEG DES QUECKSILBERS DURCH DIE MVA PFAFFENAU

Quecksilber liegt im Restmüll metallisch und in Verbindungen vor. Der Eintrag von Quecksilber stammt unter anderen von alten Thermometern, Batteriezellen, Energiesparlampen sowie Relais und anderen Elektronikbauteilen [6, p. 27]. Bei den Verbrennungstemperaturen des Mülls von über 850 °C liegt das Quecksilber zunächst vollständig gasförmig, in elementarem Zustand, im Rauchgas vor. Erst bei der Abkühlung des Rauchgases im Abhitzekegel verschiebt sich das chemische Gleichgewicht wieder auf die Seite der Quecksilberverbindungen [8] [9, p. 26].

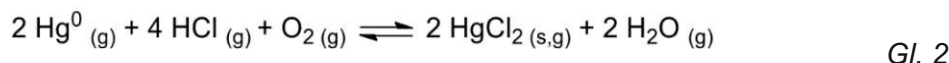
Welche Verbindungen sich dabei bilden ist abhängig von den im Rauchgas vorhandenen Reaktionspartnern. Wie komplex die unterschiedlichen Reaktionsmöglichkeiten sind, beleuchteten Mendelsohn und Livengood in einer Literaturstudie zur Quecksilberchemie im Rauchgas [10]. Abgesehen von den Reaktionsmöglichkeiten, muss auch die Reaktionskinetik in Betracht gezogen werden, um beurteilen zu können, welche Verbindungen sich hauptsächlich und welche sich nur in geringen Mengen bilden.

Hein et. al. haben bei der Untersuchung von Rauchgasen von Kohlefeuerungen festgestellt, dass die wichtigsten Einflussfaktoren für die oxidierten Spezies des Quecksilbers HCl, SO₂, CaO, H₂O und O₂ darstellen [9]. Oberhalb von 700 °C liegt demnach Quecksilber als metallischer Quecksilberdampf Hg⁰(g) vor. Bei der Abkühlung bildet sich zuerst HgO und nach Unterschreiten von 700 °C Quecksilber(II)halogenide HgX₂(g). Unterhalb von ca. 550 °C ist HgCl₂(g) die vorherrschende Verbindung und ab dem Unterschreiten von 300 °C können flüssige oder feste Quecksilberverbindungen auftreten. Als die dominierenden Reaktionsmechanismen für Quecksilber im Rauchgas werden *Gl. 1-Gl. 3* genannt.

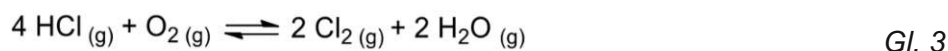
Direkte Oxidation mit Chlor



Indirekte Oxidation mit Chlorwasserstoff



Deacon Gleichgewicht



Vogg et.al. beschreiben Quecksilberhalogenide (HgX₂, X= F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) als die hauptsächlich vorliegenden Verbindungen im Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen. Die vorherrschenden Halogenidverbindungen im Müll stammen beispielsweise aus PVC-Abfällen (Chlorwasserstoff), Teflon-Abfällen (Fluorwasserstoff) und bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffen (Bromwasserstoff) [11]. Quecksilber(II)chlorid (HgCl₂) stellt aufgrund der hohen Chlorfrachten bei der Müllverbrennung das hauptsächlich vorliegende Quecksilberhalogenid dar. An der Oberfläche der Flugasche kann es durch adsorbierte Metallionen zur Reduktion von HgCl₂ zu Hg₂Cl₂ und weiter zu Hg⁰ kommen [12]. Diese Verbindungen können entweder an der Flugasche desublimieren (Hg₂Cl₂) oder kondensieren (Hg⁰) und mit ihr im Elektrofilter,

bei einer Rauchgastemperatur von 160-200 °C, abgeschieden werden, oder sie strömen mit dem Gasstrom durch die weitere Rauchgasreinigung. Verbleiben sie im Rauchgas so werden sie durch Cl₂ oder HCl, welche als gasförmige Oxidationsmittel im Überschuss zu Verfügung stehen, zu HgCl₂ oxidiert. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass geringe Anteile an Hg₂Cl₂ und Hg⁰ im Rauchgas verbleiben [13, p. 89].

Durch das Auftreten von Hg⁰ kann sich bei der Abkühlung unter 500 °C in geringen Ausmaß Quecksilber(II)oxid (HgO) durch Reaktion mit O₂ und NO₂ bilden, welches jedoch aufgrund der hohen Chloridkonzentrationen nur eine untergeordnete Rolle spielt [14, p. 28]. HgO hat einen niedrigen Dampfdruck und eine geringe Löslichkeit [15]. Es kann dadurch entweder im Elektrofilter mit dem Staub oder suspendiert im nassen Wäscher mit dem Abwasser ausgetragen werden.

Quecksilber(II)halogenide sind hingegen wasserlöslich und werden dadurch in der ersten, sauren Wäscherstufe durch Sprühabsorption gemeinsam mit den Wasserstoffhalogeniden aus dem Rauchgas entfernt. Dabei verhindert ein pH-Wert unter 3 und Temperaturen unter 65 °C die gleichzeitige Absorption von Schwefeldioxid (SO₂) aus dem Rauchgas [8]. Dies muss verhindert werden, da SO₂ in wässriger Lösung, je nach pH-Wert unterschiedlich vorliegt (Abbildung 1). Die entsprechenden Gleichgewichtsreaktionen sind in Gl. 4 gegeben. Sulfit (SO₃²⁻) wirkt gemäß Gl. 5 reduzierend auf HgX₂ [16, p. 29 und 43].

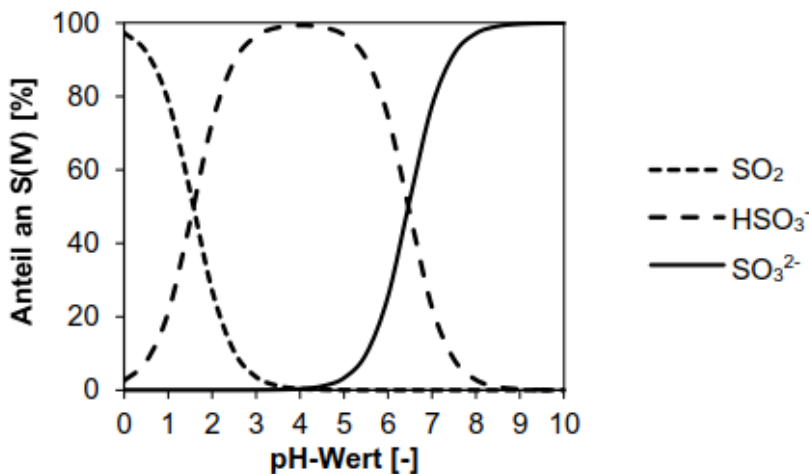
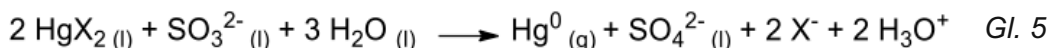
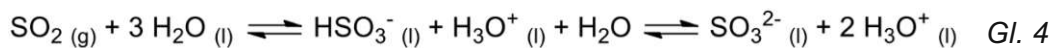
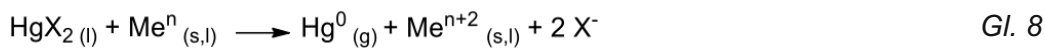
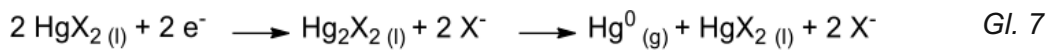


Abbildung 1: pH-Wert abhängige Speziesverteilung von SO₂ in wässriger Lösung, übernommen aus [16, p. 29]



Hg²⁺ kann von geeigneten Reduktionsmitteln durch Aufnahme von einem Elektron zu Hg₂X₂ oder durch Aufnahme von zwei Elektronen direkt zu Hg⁰ reduziert werden (Gl. 6). Hg₂X₂ besitzt eine geringere Löslichkeit als HgX₂, kann jedoch in wässriger Lösung zu Hg⁰ und HgX₂ disproportionieren. Diese Disproportionierung findet spontan statt, wenngleich bei einem pH-Wert von 3 nur in einem geringen Ausmaß von unter 10 %. Im Vergleich dazu disproportioniert Hg₂X₂ bei pH 14 zu etwa 50 % [17]. Durch diese beiden Mechanismen kann es zu Hg⁰ Reemissionen in die Gasphase kommen [13].

Das Betriebslabor der Wien Energie ermittelte 2019 Sulfid-Konzentrationen von < 0,1 % im Wäscherwasser der MVA Pfaffenau. Damit kann der Einfluss des Sulfids als gering betrachtet werden. Schütze et al. beschreiben hingegen Metallionen, die nach Gl. 8 reduzierend wirken und adsorbiert an Flugaschepartikel ins Abwasser eingebracht werden, als Hauptursache für Hg^0 Reemissionen [18] (Gl. 6-Gl. 8).



Ab dem Zeitpunkt, ab dem das Rauchgas mit dem Wäscherwasser in Kontakt tritt, stellt sich ein Phasengleichgewicht aller vorhandenen Komponenten zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ein. Das Henry-Gesetz stellt dabei den direkt proportionalen Zusammenhang zwischen Stoffmengenanteil der gelösten Komponente in einer Flüssigkeit und ihrem Partialdruck in der Gasphase her [19, p. 158].

$$c_i = k_H p_i \quad \text{Henry- Gesetz}$$

c_i ...Konzentration der Komponente i in der Lösung [mol/l]

p_i ...Partialdruck der Komponente i in der Gasphase [Pa]

k_H ... Henry- Konstante (Proportionalitätsfaktor)

Unter den realen Bedingungen einer Abgasreinigungsanlage kann sich kein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Phasen einstellen, da sich das dynamische System laufend ändert. Gemäß dem Prinzip von Le Chatelier versucht ein chemisches System auf äußere Änderungen durch Einstellung eines neuen Gleichgewichtes zu reagieren [19, p. 205].

Im Falle der Quecksilberabscheidung in der nassen Rauchgaswäsche bedeutet dies, dass dadurch, dass das Rauchgas durch den Wäscher strömt, der Anteil der Quecksilberverbindungen in der Gasphase kontinuierlich aus dem Gleichgewicht abgezogen wird. Da bestrebt wird, das thermodynamische Gleichgewicht wiederherzustellen, gehen weitere gelöste Anteile in die Gasphase über. Dabei steuern Löslichkeit und Dampfdruck der einzelnen Komponenten wie schnell sich der Partialdruck über der flüssigen Phase neu einstellt. Für die Betrachtung der Abwasserbehandlung der Müllverbrennungsanlage sind nur jene Komponenten interessant, welche in der flüssigen Phase enthalten sind. Die Anteile an Quecksilber und Quecksilberverbindungen, welche in die Gasphase reemittiert werden, werden in Zuge der Rauchgasreinigung spätestens durch den Aktivkohle-Festbettfilter aus dem Abgas entfernt.

Hierbei ist zu beachten, dass sich auch, trotz guter Wasserlöslichkeit, für das undissoziiert gelöste HgCl_2 ein Partialdruck in der Gasphase über der wässrigen Lösung, gemäß des Henry-

Gesetzes, einstellt. Dadurch reemittiert nicht nur Hg^0 , sondern zu einem gewissen Anteil auch HgCl_2 [20, p. 54f].

Im aktuellen „Reference Document on the Best Available Techniques (BAT) for Waste Incineration“ (2010) wird beschrieben, dass die Gesamtquecksilberabscheidungseffizienz der sauren Wäscherstufe bei etwa 85 % liegt. Voraussetzung dafür ist, dass ein hohe Chlorfracht im Müll vorhanden ist, sodass hauptsächlich HgCl_2 vorliegt und das in der ersten Wäscherstufe ein pH-Wert kleiner 1 vorherrscht. Die Abscheidungseffizienz von HgCl_2 liegt dabei über 95 %, jene von Hg^0 nur bei 0-10 %. Weiters werden Möglichkeiten beschrieben die Abscheideeffizienz durch verschiedenen Additive zu verbessern [21].

Die Notwendigkeit eines pH-Werts unter 1 im sauren Wäscher für die erfolgreiche Quecksilberabscheidung ist jedoch wissenschaftlich umstritten und wurde von Kanefke [20, p. 66] und Bittig [22, p. 103] widerlegt. Ein niedriger pH-Wert unterdrückt zwar die Absorption von SO_2 in die wässrige Lösung, sowie die Bildung von auf HgX_2 reduzierend wirkendem SO_3^{2-} , tatsächlich ist jedoch das Vorhandensein von komplexbildenden Liganden im Wäscherwasser wesentlich für die Abscheideeffizienz von HgX_2 in einer nassen Rauchgasreinigung. Chlorid-Ionen sind ein Beispiel für solche Liganden. Zum einen vermag SO_3^{2-} die Komplexe HgCl_3^- und HgCl_4^{2-} nicht zu reduzieren und zum anderen besitzen sie als geladene Komplexe, welche in wässriger Lösung von einer Hydrathülle umgeben sind, keinen Partialdruck in der Gasphase [22, p. 14]. Dadurch überwiegt der Einfluss der vorhandenen Liganden im Wäscherwasser jenem des niedrigen pH-Werts.

Hahne und Krootje [23] berechneten die Speziesverteilung der Chlorid-Komplexe in Abhängigkeit von der Chlorid-Konzentration in einer wässrigen Lösung (Abbildung 2). Die in Abbildung 2 mit einer roten Linie eingezeichnete Chloridkonzentration entspricht etwa einem $\log[\text{Cl}^-]$ -Wert von -0,5. Dies entspricht umgerechnet einer Konzentration von 11 g/l. Auf persönliche Anfrage beim Betriebslabor der Wien Energie, wurde mitgeteilt, dass die HCl-Konzentration im Wasser des sauren Wäschers der MVA Pfaffenau bei ungefähr 23-26 g/l liegt, was $\log[\text{Cl}^-]$ -Werten von -0,2 bis -0,15 entspricht. In Abbildung 2 entspricht dies dem Bereich rechts der rot eingezeichneten Linie. Zu beachten ist, dass die Berechnungen mit Daten bei Standardbedingungen und einem idealen System durchgeführt wurden und beispielsweise der Einfluss der Temperatur nicht berücksichtigt wurde.

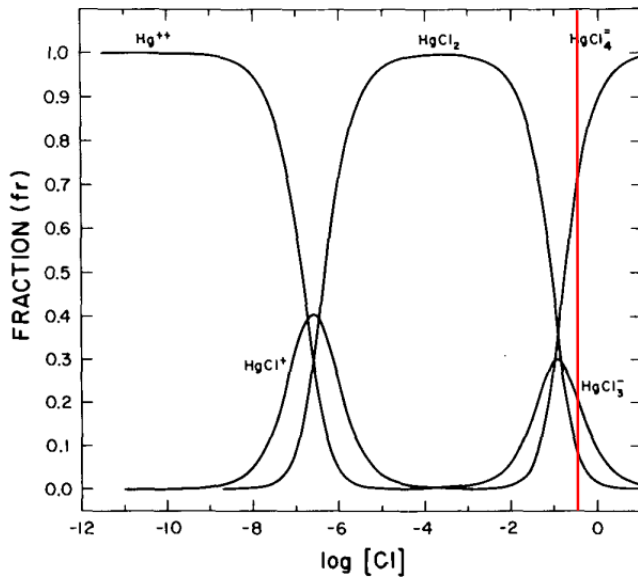
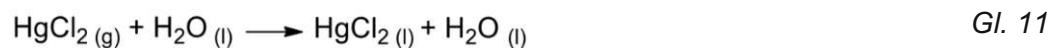


Abbildung 2: Quecksilberspezies in Abhängigkeit der Chlorid-Konzentration; übernommen aus [23].

Kanefke untersuchte die Abscheidung von HgBr₂ in einem nassen Rauchgaswäscher und stellte fest, dass ein ähnlicher Trend für den Zusammenhang zwischen Bromidionen-Konzentration und der Speziesverteilung von Quecksilber(II)bromidkomplexen besteht. Er erkannte außerdem, dass für die Komplexbildung unerheblich ist, ob Cl⁻ bzw. Br⁻ durch die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren oder durch gelöste Salze in das Wäscherwasser eingebracht werden. Liegen sowohl Cl⁻ als auch Br⁻ Ionen vor, können sich Komplexe mit beiden Ligandenarten ausbilden [20, p. 66f].

Festzuhalten ist, dass Quecksilber im abgekühlten Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen hauptsächlich als HgCl₂ vorliegt, welches gemeinsam mit vorwiegend HF und HCl in der ersten, sauren Wäscherstufe abgeschieden wird und anschließend in wässriger Phase vorliegt [24, p. 25] (Gl. 9-Gl. 11). Die Rauchgase werden vor dem Eintritt in den Wäscher von ca. 160 °C auf 60-70 °C abgekühlt [13, p. 91].



Entgegen der Annahme, dass Brom- und Iodverbindungen aufgrund der Tatsache, dass sie im Müllinput in wesentlich geringeren Konzentrationen enthalten sind als Chlorid- und Fluoridverbindungen, einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Quecksilberspeziesverteilung in wässriger Lösung haben, stehen die Untersuchungen von Bittig [22, p. 36]. Aus ihnen geht hervor, dass die Ligandenstärke einen großen Einfluss auf die entstehenden Komplexe hat, was in Kapitel 1.7 weiter ausgeführt wird.

Das Schwefeldioxid (SO₂) wird im zweiten Wäscher (Neutralwäscher) durch Sprühabsorption in wässrige Phase überführt und in einem eigenen Schritt mit Kalkmilch (Ca(OH)₂) als Gips (CaSO₄) gefällt. In der Müllverbrennungsanlage Pfaffenau ist zu beachten, dass nach der nassen Rauchgaswäsche noch ein Aktivkohle-Festbettfilter nachgeschaltet wird. An diesem

werden jene Anteile an elementarem Quecksilber und molekularen Quecksilberverbindungen adsorbiert, welche bis hierhin im Rauchgas verblieben sind oder in den Wäscherstufen zuerst abgeschieden wurden und anschließend in die Gasphase reemittiert worden sind.

Für die Untersuchung des Filterkuchens sind die wasserlöslichen Quecksilberverbindungen aus der nassen Rauchgaswäsche von Bedeutung. Der weitere Weg dieser Quecksilberverbindungen führt durch die Abwasserbehandlung, die in Kapitel 1.6 erläutert wird. In Abbildung 3 ist der Weg des Quecksilbers und seiner Verbindungen durch die MVA Pfaffenau schematisch dargestellt.

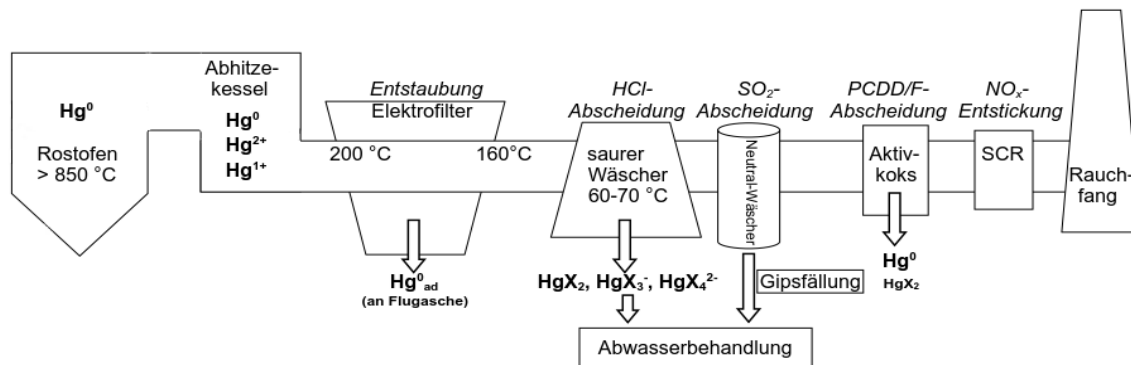


Abbildung 3: Weg des Quecksilbers und seiner Verbindungen durch die MVA Pfaffenau, eigene Abbildung adaptiert von [12]

1.6 ABWASSERBEHANDLUNG DER MVA PFAFFENAU

Die wichtigsten Schritte der Abwasserbehandlung in der MVA Pfaffenau konnte durch Nachfragen bei den Mitarbeitern der MVA in Erfahrung gebracht werden und sind in Abbildung 4 skizziert. Im Vorlagebehälter werden zunächst alle Abwässer aus der Wäscherstufe 1, dem Zentrifugat der Gipsentwässerung, dem Filtrat der Kammerfilterpresse sowie die gesammelten Betriebsabwässer vereinigt. Quecksilber(II)chlorid wird aus dem Wäscher 1 eingetragen. Das Angebot an Liganden für die Komplexbildung mit Hg^{2+} kann mitunter nur schwer nachvollzogen werden, da die Betriebsabwässer auch Gebäudeabwässer und Chemikalienlagerabwässer umfassen. Dennoch stellen die Hauptanteile des Abwassers das Wäscherwasser 1 und das Zentrifugat der Gipsentwässerung dar und damit die, in diesen beiden Anteilen enthaltenen Komplexverbindungen bzw. Liganden, die wesentlichen Quecksilberverbindungen dar. Das Filtrat der Kammerfilterpresse umfasst Klarwasser und gegebenenfalls Feinstanteile an suspendierten Filterkuchen. Der pH-Wert im Vorlagebehälter liegt durch das stark saure Wäscherwasser 1 immer noch deutlich im sauren Bereich. Die gesammelte Abwasserfraktion wird in den Neutralisationsbehälter umgepumpt und mit Kalkmilch ein pH-Wert von 5,8 eingestellt. Anschließend wird die Suspension in den Fällungsbehälter überführt, wo zuerst mit Kalkmilch ein pH-Wert von 9 eingestellt wird, was eine Hydroxidfällung der Schwermetalle einleitet und anschließend wird TMT15 zur sulfidischen Fällung zugesetzt. TMT15 ist eine 15%ige, wässrige Lösung des organischen Sulfids Trimercapto-s-triazin-trinatriumsalz (TMT). Im Flockungsbehälter wird FeCl_3 als Flockungsmittel und ein Polyelektrolyt als Flockungshilfsmittel zudosiert. Im Klärer 1 wird ein Teil des Schlammes abgezogen und zur Kammerfilterpresse geleitet. Der wässrige Überstand wird in den Nachfällungsbehälter überführt, wo Fällungs- und Flockungsmittel entsprechend der verbliebenen Schwermetallkonzentrationen zudosiert werden. Im Klärer 2 wird erneut der Schlamm abgezogen und gereinigtes Klarwasser wird erhalten. Nach der

Abwasserbehandlung verlässt das Klarwasser die MVA mit einer Quecksilberkonzentration von unter 0,001 mg/l (Jahresmittelwert 2019 MVA Pfaffenau lt. Betriebslabor Wien Energie).

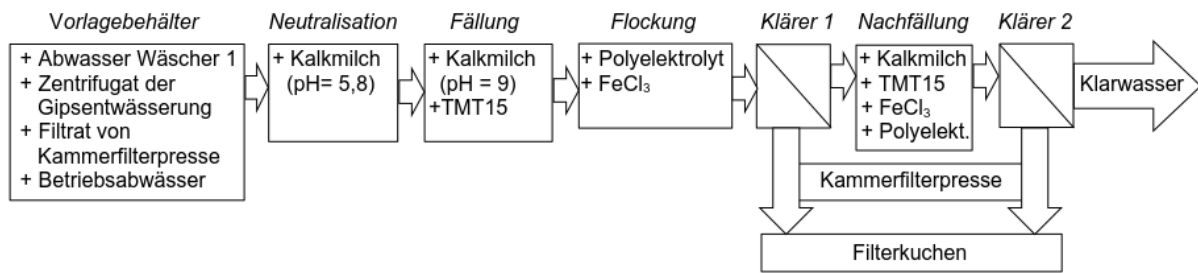


Abbildung 4: Abwasserbehandlung in der MVA Pfaffenau, eigene Abbildung

Die Liganden und Komplexverbindungen im Wäscherwasser 1 werden im Kapitel 1.7 näher erläutert. Durch die Zugabe von Kalkmilch („Neutralisation“), durch die der pH-Wert bis 9 angehoben wird, erfolgt ein Eintrag von OH⁻-Ionen im Überschuss. Dadurch erhöht sich das Ligandenangebot und die Hydrolyse von Quecksilberhalogenidkomplexen wird durch das basische Milieu begünstigt. Dabei können prinzipiell HgX(OH)_(aq) oder Hg(OH)_{2(aq)} Verbindungen entstehen [25]. Hg(OH)₂ bildet sich zwischen pH 2 und 6. Es besitzt eine intrinsische Löslichkeit von 107 ppm (0,107g/L) und fällt erst bei Konzentrationen die darüber liegen als HgO_(s) aus [23]. Dies erklärt, weshalb Hg²⁺ generell nicht vollständig als Hydroxid gefällt werden kann. Durch das hohe Angebot an OH⁻ und Cl⁻ Liganden im Neutralisationsbehälter stehen diese in ständiger Konkurrenz zueinander.

Detaillierte Berechnungen zum Zusammenhang zwischen OH⁻ und Cl⁻ Konzentration und pH-Wert wurden von Hahne und Kroontje et al. durchgeführt und sind in Tabelle 1 zusammengefasst [23]. Bei einem hohen Angebot an Cl⁻-Ionen in Lösung liegen demnach vorwiegend geladene, gut lösliche Quecksilber(II)chloridkomplexe vor. Die Autoren wiesen explizit darauf hin, dass die berechneten Ergebnisse nicht exakt auf reale Bedingungen in der Umwelt übertragen werden dürfen, da das Angebot von weiteren Liganden in einem natürlichen System einen ungewissen Einfluss ausübt.

Tabelle 1: Speziesverteilung Quecksilber-Hydroxid-/Chlorid-Komplexe bei pH 8,5 [23]

[Cl ⁻] [mol/l]	[Cl ⁻] [g/l]	Hg(OH) ₂ [%]	HgCl ₂ [%]	HgCl ₃ ⁻ [%]	HgCl ₄ ²⁻ [%]
0,1	3,55	23	30	23	23
0,5	17,75	0	10	20	70
1	35,50	0	0	10	90

Dasselbe gilt für die Abwasserbehandlung in der Müllverbrennungsanlage. Nicht nur, dass das exakte Ligandenangebot unbekannt ist, ebenso findet, durch die Mischung der Abwässer, eine Verdünnung der Chloridkonzentration statt, was die Einschätzung der Speziesverteilung erschwert.

Aus eigenen Überlegungen heraus wird vermutet, dass durch Erhöhung des pH-Wertes mit Kalkmilch, bereits chemische Reaktionen von Hg²⁺ im Abwasser stattfinden, die zu schwerlöslichen Verbindungen führen. Die verbleibenden Schwermetallionen werden schließlich durch Zugabe von TMT15 gefällt. Gesicherte Aussagen darüber, welche

Quecksilberverbindungen in welchen Konzentrationen im Filterkuchen zu erwarten sind, lassen sich jedoch nicht ohne genauere Kenntnisse über die vorhandenen Ionen und ihre Konzentrationen im Abwasser machen.

1.7 PHYSIKALISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN DES QUECKSILBERS

Für das Verständnis, wie sich Quecksilber bei der Müllverbrennung und in der anschließenden Rauchgasreinigung verhält, ist es essenziell auf einige physikalische und chemische Eigenschaften des Quecksilbers und seiner Verbindungen einzugehen. Des Weiteren sollen in diesem Kapitel die grundlegenden Prinzipien behandelt werden, weshalb Quecksilber, bei bereits moderaten Temperaturen verglichen mit anderen Metallen des Periodensystems, pyrometallurgisch gewonnen werden kann und eine thermische Behandlung des Filterkuchens eine Möglichkeit darstellt, den Quecksilbergehalt in diesem zu verringern.

Quecksilber hat eine Vielzahl von beachtenswerten chemischen Eigenschaften. Sein Schmelzpunkt liegt bei -39 °C . Damit ist es das einzige flüssige Metall bei Raumtemperatur. Sein Siedepunkt liegt für ein Metall ebenfalls niedrig bei 357 °C [26, p. 4.45]. Dazu kommt ein, vergleichsweise, hoher Dampfdruck von $0,373\text{ Pa}$ bei 30 °C , wodurch Quecksilber bei erhöhter Temperatur leicht verflüchtigt werden kann, ohne, dass sein Siedepunkt erreicht werden muss und wodurch es schon bei Raumtemperatur langsam in die Gasphase übergeht [26, p. 4.64].

Aus chemischer Sicht ist die Stellung des Quecksilbers in der elektrochemischen Spannungsreihe besonders interessant. Das Standardpotential der Quecksilberhalbzellenreaktion $E^0_{\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}}$ liegt mit $+0,8595\text{ V}$ im Bereich der Edelmetalle, zwischen Silber und Palladium. Als Edelmetalle werden all jene Metalle bezeichnet, deren Standardelektrodenpotential, relativ zur Normalwasserstoffelektrode, positiv sind. Die Herleitung der Nernst Gleichung erfolgt über die elektrochemischen Potentiale zweier Halbzellenreaktionen, welche wiederum über die Gibbs-Energie definiert werden. Der Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und Gibbs-Energie besteht in der Energieerhaltung bei Annahme vollständiger Umwandlung von chemischer in elektrische Energie.

$$\Delta G = -zF \cdot \Delta E \quad \text{Nernst Gleichung}$$

ΔG ... Gibbs- Energie ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)

z ... Anzahl der Ladungsträger

F ... Faradaykonstante ($6,002 \cdot 10^{23} \frac{\text{C}}{\text{mol}}$)

ΔE ... Elektrodenpotential (V)

Die Gibbs-Energien bei Standardbedingungen (ΔG^0), auch freie Standardbildungsenthalpien genannt, der Oxidationsreaktionen von Metallen werden im Richard-Ellingham-Diagramm in Abhängigkeit von Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck dargestellt. Bei Betrachtung des Quecksilbers zeigt sich, dass bei ca. 500 °C das thermodynamische Gleichgewicht ($\Delta G^0 = 0$) erreicht wird. Beim Überschreiten dieser Temperatur wird das Gleichgewicht aufseiten der Edukte verschoben ($\Delta G^0 > 0$), was zur Folge hat, dass HgO in seine Elemente zerfällt. Weiteres werden im Richard-Ellingham-Diagramm die Metalle und Metalloxide zueinander in Beziehung gesetzt. Es gilt, dass jene Metalle mit niedrigerer Gibbs-Energie die Metalloxide der Metalle höherer ΔG^0 -Werte reduzieren können. HgO ist mit $\Delta G^0 = -58,49\text{ kJ/mol}$ nur knapp unter $\Delta G^0 =$

0 eingereicht, wohingegen die meisten Metalle weit niedrigere freie Standardbildungsenthalpien vorweisen. Daraus lässt sich die Tendenz des Quecksilberoxids, leicht Elektronen von Reaktionspartnern aufzunehmen und zum Metall reduziert zu werden, ableiten [27, p. 44]. Die freie Standardbildungsenthalpien von anderen wichtigen Hg^{2+} -Verbindungen zeigen ein ähnliches Bild (Tabelle 2).

Tabelle 2: Freie Standardbildungsenthalpien ausgewählter Quecksilberverbindungen [26, p. 5.25]

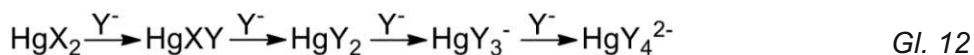
Verbindungen	ΔG^0 [kJ/mol]
HgS	-50,6
HgO	-58,5
HgCl ₂	-178,6
HgBr ₂	-153,1
HgI ₂	-101,7

Die Primärgewinnung von Quecksilber erfolgt pyrometallurgisch aus HgS-haltigen Erzen. HgS zerfällt bei etwa 500 °C in seine Elemente. Erhitzt man es unter Luftatmosphäre, reagiert es mit dem Luftsauerstoff zu HgO, welches bei ausreichend hohen Temperaturen (450-500 °C) ebenfalls in seine Elemente zerfällt. Weiters kann HgO mit HgS reagieren woraus Hg^0 und SO_2 entsteht. Die Rückoxidation erfolgt bei niedrigen Temperaturen nur langsam, sodass sie bei der Kondensation der Quecksilberdämpfe kein Problem darstellt. Hingegen bereitet die Oberflächenspannung des Quecksilbers größere Probleme bei der Gewinnung. Bereits eine dünne Oxidschicht an der Oberfläche verhindert ein Zusammenfließen der Tröpfchen. Bei der Kondensation bildet sich sogenannter Stupp aus, ein Gemenge aus kondensiertem Wasser, Flugstaub und Hg-Tröpfchen. Nach einer heißen Staubabscheidung wird der Stupp in eisernen Röhrenkühler bei niedriger Gasströmungsgeschwindigkeit bis auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei das Quecksilber kondensiert. Aus dem Stupp wird das Quecksilber durch Pressen oder durch Destillation mit Kalk gewonnen [27, p. 696 f].

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Quecksilber ist sein starkes Komplexbildungsvermögen als Kation in wässriger Lösung. Die Triebkraft zur Komplexbildung von Übergangsmetallkationen ergibt sich, nach der 18-Elektronenregel, daraus, die Elektronenkonfiguration des nächsten Edelgases erreichen zu wollen. Quecksilber besitzt die Ordnungszahl 80 und damit hat das Hg^{2+} -Kation 78 Elektronen. Das Edelgas der 6. Periode ist Radon mit 86 Elektronen [28, pp. 35-36]. Die 8 zusätzlichen Elektronen kann das Hg^{2+} über vier Koordinationsbindungen mit Liganden gewinnen. Welche Liganden bevorzugt angelagert werden hängt neben ihrer Verfügbarkeit und räumlichen Struktur (Sterik) maßgeblich von ihrer Affinität zu Hg^{2+} und damit von der Reaktionskinetik ab.

Bittig hat den Einfluss unterschiedlicher Liganden im Mehrligandensystem „Wäscherwascher MVA“ untersucht [22]. Die betrachteten Liganden umfassten dabei Cl^- , Br^- und I^- , nicht jedoch F^- , da es einen so schwachen Liganden darstellt, dass dieser im Mehrligandensystem keine Bedeutung hat [22, p. 15]. Fluorid tritt als einzige Quecksilberhalogenidspezies undissoziiert in wässriger Lösung auf und kann mit Hg^{2+} nur einen instabilen Komplex (HgF^+) bilden [13, p. 88]. Nach Griffiths [29] muss bei der Betrachtung gemischter Halogenidkomplexe beachtet werden, dass die Reaktionsmöglichkeiten gewissen Regeln folgen und nicht alle theoretisch möglichen Komplexe auch gebildet werden. Griffiths erkannte, dass, wenn einer wässrigen Lösung von HgX_2 der Ligand Y hinzugefügt wird, unterschiedliche Reaktionen stattfinden, abhängig davon, ob Y oder X die elektronegativere Spezies darstellt.

Im Fall, dass X elektronegativer ist als Y werden zuerst beide X von Y substituiert und anschließend kann Y addiert werden, um einen ionischen Komplex auszubilden (Gl. 12).



Ist der hinzukommende Ligand Y elektronegativer als X, so findet nur eine Ligandenaddition zur Ausbildung eines gemischt, ionischen Komplexes statt (Gl. 13).



Nach diesen Regeln ermittelte Bittig [22, p. 32] die möglichen auftretenden Quecksilberhalogenidkomplexe im System Hg(II)-Cl⁻-Br⁻-I⁻-H₂O (Abbildung 5).

Ausgangskomplex Addition von	HgCl ₂	HgBr ₂	HgJ ₂
Cl ⁻	HgCl ₃ ⁻	HgBr ₂ Cl ⁻	HgJ ₂ Cl ⁻
2 Cl ⁻	HgCl ₄ ²⁻	HgBr ₂ Cl ₂ ²⁻	HgJ ₂ Cl ₂ ²⁻
Br ⁻	HgClBr	HgBr ₃ ⁻	HgJ ₂ Br ⁻
2 Br ⁻	HgBr ₂	HgBr ₄ ²⁻	HgJ ₂ Br ₂ ²⁻
I ⁻	HgClI	HgBrI	HgJ ₃ ⁻
2 I ⁻	HgI ₂	HgI ₂	HgJ ₄ ²⁻

Abbildung 5: Quecksilberhalogenidkomplexe, übernommen aus [22, p. 32]

Eine Bestätigung dieses Sachverhalts gelang Bittig bei der Untersuchung der Dampfphasen der Abwässer der sauren Wäscherstufe von verschiedenen deutschen Müllverbrennungsanlagen. Sie konnte nachweisen, dass, obwohl I in weit geringeren Konzentrationen als Cl und Br im Wäscherwasser vorlag, HgI₂ als reemittierte Spezies in der Dampfphase vorhanden war. Zudem konnte sie feststellen, dass sich die Temperatur des Wäscherwassers auf die Speziesverteilung der Quecksilberhalogenidkomplexe auswirkt [22, pp. 36,77].

Der Trend der zunehmenden Ligandenstärke in der Gruppe der Halogenide in der Reihenfolge F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻ bedarf einer tiefergehenden Betrachtung ihrer Ursache.

Ihr zugrunde liegt das HSAB-Konzept (Hard and Soft Acids and Bases), demnach Anionen und Kationen in „harte“ und „weiche“ (Lewis-) Säuren bzw. (Lewis-) Basen eingeteilt werden können. Als Faustregel gilt:

- „hart“ werden Ionen bezeichnet die einen kleinen Ionenradius, hohe Ladung sowie geringe Polarisierbarkeit besitzen.
- „weich“ steht für einen großen Ionenradius, geringer Ladung sowie einer hohe Polarisierbarkeit.

Es gilt, dass stabile Komplexverbindungen von harten Säuren mit harten Basen und von weichen Säuren mit weichen Basen eingegangen werden. Je ähnlicher die Eigenschaften zwischen Zentralatom und Ligand sind, umso stabiler ist die Bindung. Hg^{2+} zählt mit seinem großen Ionenradius und seiner geringen Ladung von $2+$ zu den weichen Lewis-Säuren [30].

Thermodynamische Berechnungen von Riccardi et al. [31] konnten, nachdem die Hydrathülle in wässriger Lösung berücksichtigt wurde, bestätigen, dass „weiches“ Hg^{2+} bevorzugt mit „weichen“ Liganden, gemäß dem HSAB-Konzept, bindet. Weiche Liganden können weniger weiche verdrängen, demnach gilt für die Affinität von Hg^{2+} zu den Halogeniden $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ und zu den Chalkogeniden $\text{OH}^- < \text{SH}^- < \text{SeH}^-$.

Für das Verhältnis der Hg^{2+} -Spezies in der Abwasserbehandlung der Müllverbrennungsanlage hat dies wichtige Konsequenzen. Zum einen bilden sich in wässriger Lösung, entgegen der Annahme, dass aufgrund der geringen Konzentrationen die Br^- - und I^- -Verbindungen mit Hg^{2+} vernachlässigbar sind, Komplexe aus, die zumindest anteilig Br^- - und I^- -Liganden gebunden haben. Komplexe dieser Art haben eine höhere Stabilität, was wiederum möglicherweise Auswirkungen auf die vollständige Entfernung von Hg^{2+} Verbindungen aus dem Abwasser hat [22, p. 125f].

Betrachtet man die Elektronegativitäten der Halogenide und Chalkogenide, ergibt sich folgende, abnehmende Reihenfolge $\text{O} (3,44) < \text{Cl} (3,16) < \text{Br} (2,96) < \text{I} (2,66) < \text{S} (2,58) < \text{Se} (2,55)$ [26, p. 9.101]. Die hohe Affinität von Hg^{2+} zu Schwefelverbindungen zeigt, weshalb die Fällung mit Sulfiden so effektiv ist.

2 MATERIAL UND METHODEN

Für die Versuche wurde Quecksilber(II)Chlorid ($\geq 99,5\%$) von Carl Roth gekauft. Die Kalibrationsstandards für ICP-OES wurden von VWR bezogen. TMT15 wurde vom Betriebslabor der Wien Energie zu Verfügung gestellt. Die Elementanalysen wurden mit einer PerkerElmer Optima 8300 durchgeführt. Druckaufschlüsse erfolgten in einer Start-1500 Mikrowelle von MLS GmbH. Für die Röntgendiffraktometrie wurden die Proben dem Röntgenzentrum der Technischen Universität Wien in Auftrag gegeben.

2.1 ANALYSEMETHODEN

2.1.1 OPTISCHE EMISSIONSSPEKTROMETRIE NACH ANREGUNG IM INDUKTIV GEKOPPELTEN PLASMA

Optische Emissionsspektrometrie nach Anregung im induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES: inductively coupled plasma-optical emission spectrometry) ist eine Elementaranalysetechnik die den Großteil der Elemente des Periodensystems gleichzeitig messen kann. Das gelingt dadurch, dass ihr Messprinzip auf der Emission von elektromagnetischen Wellen mit Wellenlängen im UV/VIS-Bereich, welche beim Übergang eines Ions aus einem angeregten Zustand in seinen Grundzustand entsteht, basiert. Für die Messung müssen die Analyten zunächst in Lösung vorliegen. Aus der Lösung werden sie in eine Kammer gepumpt und dort mit einem Vernebler als Aerosole versprüht. Mit einem Trägergasstrom aus Argon strömt das Aerosol zum Injektor, durch den hindurch der Gasstrom beschleunigt in die Plasmafackel eingebracht wird. Dort wird das Lösungsmittel verdampft, die Moleküle des Analyten gehen aufgrund der hohen Temperatur sofort in die Gasphase über und werden in ihre Atome zersetzt. Die Temperatur in der Plasmafackel ist dabei so hoch, dass diese drei Prozesse fast gleichzeitig stattfinden.

Das Plasma führt dazu, dass die Atome, zumindest teilweise, durch Stöße mit Elektronen ionisiert werden. Das bedeutet, ein Elektron wird aus den Orbitalen des Atoms vollständig herausgeschlagen und verlässt den elektrostatischen Anziehungsbereich des Atoms. Nur Stöße bei denen eine gewisse, elementspezifische Ionisierungsenergie überschritten werden, führen zu einer Ionisierung. Wird diese nicht überschritten kommt es zu einer Anregung eines Elektrons in ein höheres Energieniveau. Dies wird als angeregter Zustand bezeichnet, in dem sich das Atom befindet. Wurde ein Atom bereits durch einen Stoß ionisiert, kommt es zu weiteren Stößen mit Elektronen, dabei wird, wie schon bei Atomen, entweder ein weiteres Elektron aus den Orbitalen des Ions in ein höheres Energieniveau angeregt oder, wenn die Energie ausreicht, vollständig herausgeschlagen.

Der angeregte Zustand eines Atoms oder Ions stellt nicht den thermodynamisch günstigsten Zustand dar, weshalb es wieder in seinen Grundzustand relaxiert. Dabei fällt das angeregte Elektron wieder in sein ursprüngliches Energieniveau zurück. Die Energien der Niveaus sind elementspezifisch und somit auch die Energiedifferenz der beiden Niveaus, die in Form von elektromagnetischer Strahlung emittiert wird. Durch Detektion der Strahlung kann auf das Element rückgeschlossen werden, welche diese ausgesendet hatte. Hinzu kommt, dass es pro Element mehrere spezifische Wellenlängen gibt.

Da in der ICP-OES alle Elemente gleichzeitig gemessen werden, entsteht zunächst polychromatisches Licht, welches in einem Spektrometer zerlegt und anschließend mit einem Photomultiplier detektiert wird [32].

Das Plasma der ICP-OES wird von einem Hochfrequenzgenerator erzeugt, indem dieser einen oszillierenden Wechselstrom durch eine Spule leitet, wodurch ein elektrisches und ein magnetisches Feld entstehen. Der Argonstrom, der durch die Fackel geleitet wird, wird mit einem Funken gezündet, wodurch einzelne Argonatome ionisiert werden. Die frei gewordenen Elektronen werden vom magnetischen Feld zurückgehalten und durch den Wechselstrom in der Spule beschleunigt, was als induktives Koppeln bezeichnet wird. Diese Elektronen stoßen nun mit Argonatomen, ionisieren diese und erzeugen dadurch weitere freie Elektronen. Dadurch wird aus dem Argongasstrom ein Plasma, welches aus Argonatomen, Argonionen und Elektronen besteht. Dabei werden Temperaturen von 6400 K erreicht [32].

Der Concomitant Metals Analyser (CMA) ist eine Erweiterung für die ICP-OES bei der Natriumborhydrid (NaBH_3) und HCl in die Zerstäuberkammer gepumpt werden, wo sie miteinander reagieren und Hydridradikale erzeugen. Diese wiederum reagieren mit allen hydridbildenden Metallionen aus dem Analyten zu flüchtige Metallhydride, wodurch das Detektionslimit dieser um einen Faktor 5-20 herabgesetzt werden kann. Die Analysegenauigkeit für gewisse Spurenelemente kann damit deutlich verbessert werden. Bei den Versuchen wurde Quecksilber mit einer CMA Einheit analysiert. Quecksilber nimmt unter den Analyten eine Sonderstellung ein, da es durch das Hydrid zu elementarem Quecksilber reduziert und als solches analysiert wird [33].

Für die Analyse mussten zunächst Standardlösungen mit jenen Elementen hergestellt werden, die sich gemäß der Diplomarbeit „Untersuchung zum Ressourcenpotential von Filterkuchen aus Müllverbrennungsanlagen“ [4] im Filterkuchen befanden. Im Zuge der eigenen Vorversuche wurde eine Auswahl an Elementen getroffen, welche im Filterkuchen als Matrixelemente vorlagen und sich ebenfalls nach der thermischen Behandlung im Sublimat wiederfanden. Für diese Elemente wurden eigene Standardlösungen hergestellt, welche für die Versuche verwendet wurden. Von jedem dieser Elemente wurde eine Wellenlänge als Primärlinie mit höherer Intensität, sowie eine Kontrolllinie mit etwas niedrigerer Intensität in einer Software für die Auswertung gewählt. Beide wurden manuell auf Intensität und Interferenzen durch andere Linien überprüft. Die Kontrolllinie diente zur Bewertung der Messung. Wenn Primär- und Kontrolllinie, mit geringer Abweichung, einander entsprachen, die Kalibration linear durch den Ursprung extrapoliert werden konnte, sowie der Messwert im Kalibrationsbereich lag, wurde das Messergebnis für die Auswertung herangezogen.

In Tabelle 3 sind die Wellenlängen der gemessenen Elemente aufgelistet. Quecksilber wurde mit einer CMA-Einheit gemessen.

Tabelle 3: Ausgewählt Elemente und ihre Emissionslinien

Element		Hauptlinie [nm]	Kontrolllinie [nm]
Eisen	Fe	259,939	238,204
Aluminium	Al	396,153	394,401
Schwefel	S	181,975	180,669
Calcium	Ca	317,933	422,673
Kalium	K	766,490	-
Natrium	Na	589,592	588,995
Quecksilber	Hg	253,652	194,168

2.1.2 RÖNTGENBEUGUNG

Während ICP-OES eine Elementaranalysetechnik darstellt, können mittels Röntgenbeugung (XRD: X-Ray Diffraction) Kristallstrukturen bestimmt werden. Dazu werden in einer Röntgenquelle Röntgenstrahlen erzeugt, indem Elektronen in einem elektrischen Feld beschleunigt und mit ihnen ein Metall, oft Kupfer, beschossen wird. Einige dieser Elektronen haben ausreichend hohe Energie, dass sie kernnahe Rumpfelektronen des Kupfers aus ihren Orbitalen schlagen können. Bei der Nachbesetzung der entstandenen Löcher durch Elektronen aus höherliegenden Orbitalen, wird energiereiche Röntgenstrahlung emittiert. Diese wird monochromatisiert und unter einem bestimmten Winkel auf die Probe gelenkt. Die Wellenlängen der Röntgenstrahlung liegen im Bereich der Gitterabstände von Atomen. An den Kristallgitterebenen kommt es zur Beugung aller Strahlen. In kristallinen Proben werden alle gebeugten und konstruktiv interferierende Strahlen, deren Gangunterschied keinem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht ausgelöscht, sodass nur jene Strahlen deren Gangunterschied genau einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht Reflexe mit einer Intensität größer als Null im Diffraktogramm ergeben. In diesem Fall ist die Bragg Gleichung erfüllt und diese Strahlen werden am Detektor gemessen. Anhand der Bragg Gleichung können aus den detektierten Wellenlängen die Gitterabstände berechnet werden anhand welcher die Kristallstruktur bestimmt werden kann. Bei der Pulverdiffraktometrie liegt die Probe als Pulver vor, wodurch die Kristallite statistisch in allen Orientierungen gleich häufig vorhanden sind. Das Abfahren von vielen verschiedenen Einfallswinkeln der Röntgenstrahlung auf die Probe ermöglicht es, eine vollständige Information über alle Gitterebenen zu gewinnen, wodurch die Kristallstruktur der Verbindung ermittelt werden kann [19, pp. 613-615].

In einer Software werden anschließend die erhaltenen Diffraktogramme des Analyten mit einer umfangreichen kristallografischen Datenbank abgeglichen und dadurch die vorliegenden Verbindungen ausgemacht. Wenn vor der Röntgenbeugung bereits Elementaranalysen durchgeführt wurden, können die Diffraktogramme gezielter abgeglichen werden, was die Arbeit meist deutlich vereinfacht.

2.2 VORBEREITUNG DES FILTERKUCHENS

2.2.1 PROBENNAHME UND HOMOGENISIERUNG

Bevor mit dem Versuchen begonnen werden konnte, musste eine repräsentative Probe aus dem vorliegenden Filterkuchen gezogen werden. Zur Homogenisierung wurde die vorhandene, trockene Filterkuchenprobe (ca. 1 kg) aus dem Kübel geleert, um die verschiedenen Partikelgrößen in der Schüttung zu durchmischen. Aus einer durchgeführten Siebanalyse war bekannt, dass sich die Quecksilberkonzentrationen in den verschiedenen Partikelgrößenfraktionen nicht maßgeblich unterschieden. Daher wurde mit einem Löffel ca. 100 g Filterkuchen aus verschiedenen Stellen der Gesamtprobe entnommen und in einer Reibschale homogenisiert. Von dieser Filterkuchenurprobe wurde der Gehalt bestimmt und alle Einwaagen für die Versuche entnommen. Diese Probennahme musste während der gesamten Arbeit ein weiteres Mal wiederholt werden.

2.2.2 GEHALTSBESTIMMUNG AUSGEWÄHLTER ELEMENTE

Die homogenisierte Probe wurden auf ihren Elementgehalt mittels ICP-OES analysiert. Um die Metallionen im Filterkuchen in Lösung zu bringen, musste ein Druckaufschluss mit Königswasser durchgeführt werden. In einer neunfachen Bestimmung wurden jeweils ca. 250 mg Filterkuchen in Teflongefäße eingewogen und mit 6 ml konz. HCl (30%) sowie 2 ml konz. HNO₃ (65%) versetzt. Der Aufschluss erfolgte in einer Start-1500 Mikrowelle von MLS GmbH. Das Temperaturprogramm ist in Tabelle 4 aufgelistet. Nachdem die Proben wieder auf mindestens 40 °C abgekühlt waren, konnten die Teflongefäße aus der Mikrowelle entnommen und geöffnet werden.

Bei einem Druckaufschluss mit Königswasser werden zwar die meisten Metalle gelöst, jedoch nicht die mineralischen Bestandteile, weshalb man oft auch von einem „Auszug“ anstelle von „Aufschluss“ spricht [34, p. 165]. Die mineralischen Bestandteile mussten zuerst über ein Filterpapier abgetrennt werden, bevor die gelösten Proben mit ICP-OES analysiert werden konnten.

Tabelle 4: Temperaturprogramm des Königswasser Druckaufschlusses

Zeit [min]	Heizleistung [W]	Temperatur [°C]
05	700	110
10	1200	195
04	1200	205
20	1000	205

2.2.3 BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTS

Für die Massenbilanz war es wesentlich den Wassergehalt im Filterkuchen zu bestimmen. Wasser kann als Restfeuchte oder chemisch gebunden als Kristallwasser im Filterkuchen vorliegen. Zur Bestimmung wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, eine bei 110 °C und eine bei 150 °C. In jeder Versuchsreihe wurden fünf Filterkuchenproben von 1-2 g in Petrischalen eingewogen und in einen Trockenschrank eingebracht. Die Proben wurden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, welche nach etwa 120 min erreicht war.

3 VORVERSUCHE

Die Vorversuche stellten einen wesentlichen Teil der experimentellen Arbeit dar, da kein Versuchsaufbau bekannt war und dieser erst erarbeitet werden musste. Die Ausgangslage der Arbeit war, dass beim Erhitzen des Filterkuchens der Quecksilbergehalt verringert werden kann, wobei in vorhergehenden Untersuchungen der Quecksilbergehalt im Filterkuchen, bei 400 °C Behandlungstemperatur und 1-2 Stunden Behandlungszeit, auf 20-30 mg/kg verringert werden konnte. Erst bei einer Behandlungszeit von 24 Stunden wurde der Grenzwert von 20 mg/kg deutlich unterschritten. Bei einer Behandlungstemperatur von 500 °C konnte dies bereits nach einer halben Stunde erreicht werden [4, p. 40]. Diese Versuche wurden in Porzellantiegeln in einem Muffelofen durchgeführt.

Zu Beginn der Vorversuche war weder bekannt in welcher Verbindung das Quecksilber im Filterkuchen vorlag noch in welcher Verbindung das Quecksilber als Kondensat bzw. Sublimat zu erwarten war.

Jene Bestandteile des Filterkuchens, die bei der thermischen Behandlung in die Gasphase übergehen, durch die Apparatur strömen und an einem kühleren Ort wieder flüssig oder fest aus der Gasphase abgeschieden werden, werden in weiterer Folge pauschal als Sublimat bezeichnet.

Als Sublimat versteht man im eigentlichen Sinn das Produkt einer Sublimation. Unter *Sublimation* versteht man den physikalischen Phasenübergang beim Erwärmen eines Stoffes vom festen in den gasförmigen Zustand. Der direkte Phasenübergang beim Abkühlen von gasförmig zu fest wird hingegen als *Desublimation* bezeichnet. Die meisten Stoffe durchlaufen beim Erwärmen auch eine flüssige Phase. Der Phasenübergang fest zu flüssig wird *Schmelzen* und flüssig zu gasförmig *Verdampfen* genannt. Beim Abkühlen nennt man die Phasenübergänge gasförmig zu flüssig *Kondensieren* und flüssig zu fest *Erstarren* [19, pp. 66-68].

Der Filterkuchen der Müllverbrennungsanlage ist ein Vielstoffgemisch, bei dem einige Stoffe bei einer thermischen Behandlung sublimieren und anschließend desublimieren und einige verdampfen und bei Abkühlen kondensieren. Während die meisten Quecksilberverbindungen desublimieren, kondensiert metallisches Quecksilber.

3.1.1 VORVERSUCHE ZUR THERMISCHEN BEHANDLUNG

Die Einteilung der Vorversuche zur thermischen Behandlung erfolgt nach den unten angeführten und in dieser Reihenfolge verwendeten Heizquellen, wobei bei jeder Heizquelle mehrere Varianten im Aufbau ausprobiert wurden und im Folgenden nur die wesentlichen Änderungen und Erkenntnisse erläutert werden.

Die ersten Versuche wurden mit einem Kugelrohr-Ofen von Büchi, mit einer maximalen Betriebstemperatur von 300 °C, durchgeführt. Der Vorteil dieser Heizquelle war, dass der Sumpfkolben mit dem Filterkuchen von allen Seiten beheizt wurde. Das Sublimat wurde in einem Sublimationskolben gefangen, welcher versuchsweise mit Eis und flüssigen Stickstoff gekühlt wurde (Abbildung 6).

Aus der Diplomarbeit „Untersuchung zum Ressourcenpotential von Filterkuchen aus Müllverbrennungsanlagen“ war bekannt, dass bei 300 °C der Quecksilbergehalt, beim Halten der Temperatur für eine Stunde, von ca. 1000 mg/kg auf 300 mg/kg abgesenkt werden konnte [4, p. 36]. Bei einer Probeneinwaage von 1 g sollte sich demzufolge die Quecksilbermenge im Rückstand von 1 mg auf 0,3 mg senken und theoretisch 0,7 mg Quecksilber als Sublimat gesammelt werden können.

Temperaturen von 400 und 500 °C, die gemäß Lutz [4] erforderlich wären, um eine ausreichende Quecksilberanreicherung im Filterkuchen zu erzielen, konnten mit dem Kugelrohr-Ofen nicht erreicht werden. Durch Anlegen von Vakuum sollten stattdessen die Siede- und Sublimationspunkte der Quecksilberverbindungen auf 300 °C gesenkt werden. Dazu wurde eine Laboport® N820 Diaphragma-Vakuumpumpe der Firma KNF an den Kugelrohr-Ofen angeschlossen. Dieser Aufbau musste jedoch wieder verworfen werden, da durch das Vakuum kleine Filterkuchenpartikel in den Sublimationskolben gesaugt wurden.

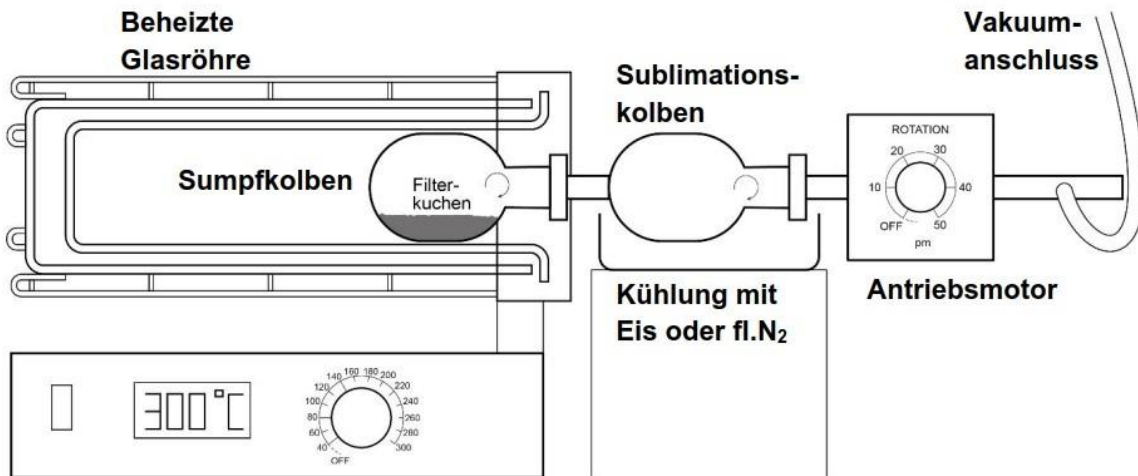


Abbildung 6: Versuchsaufbau mit Büchi Kugelrohr-Ofen, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze

Als zweite Heizquelle wurde mit einer Heizhaube mit einer maximalen Betriebstemperatur von 450 °C gearbeitet. Die Rotationseinrichtung des Kugelrohr-Ofens wurde ausgebaut und in Kombination mit der Heizhaube verwendet, sodass der, mit Filterkuchen befüllte, Sumpfkolben rotiert wurde. Der erste Sublimationskolben wurde mit Eis gekühlt und der zweite an der Luft. Die Versuche wurden vorwiegend mit an Quecksilber angereicherten Filterkuchen durchgeführt (siehe Kapitel 3.1.2).

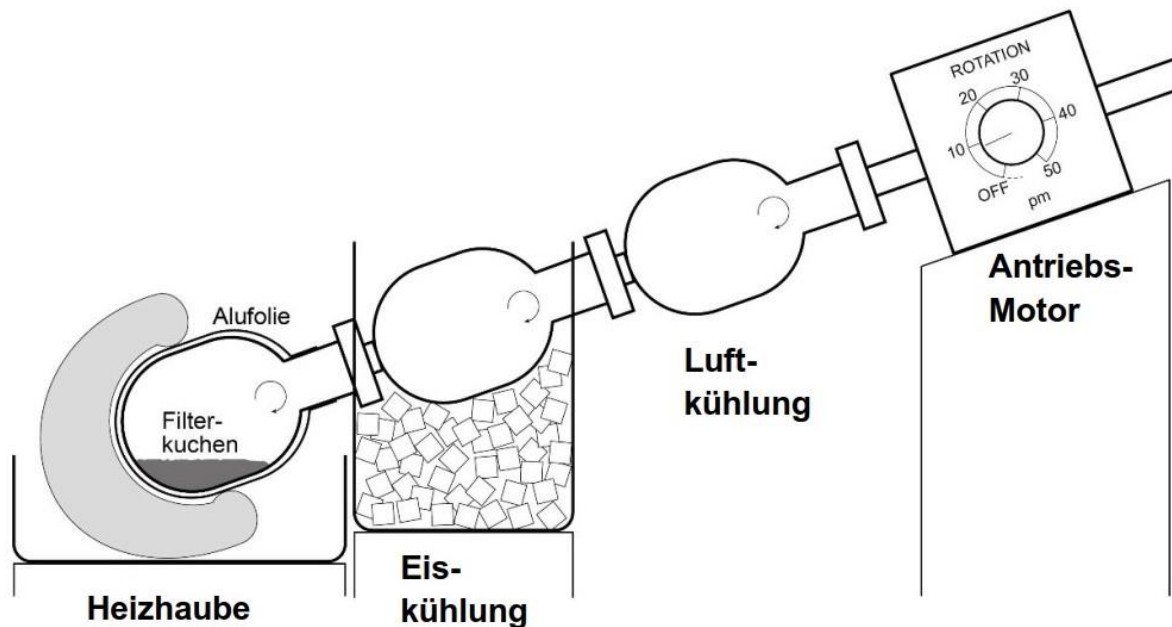


Abbildung 7: Versuchsaufbau mit Heizhaube, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze

Aus Überlegungen zur Energieübertragung in Feststoffen, welche durch Wärmestrahlung erfolgt, wurde erkannt, dass das Wesentliche für die Energieübertragung die Vermeidung eines Luftspaltes zwischen Heizquelle und Kolben darstellt. Gleichzeitig wurde die Notwendigkeit der Rotation des Kolbens hinterfragt und als nicht notwendig erachtet. Im Kolben wurde bei einer Einwaage von ca. 1 g die Probe nur verschoben anstatt umgewälzt und es fand kein maßgeblicher Durchmischungseffekt statt. Mit einer Heizplatte, welche eine Betriebstemperatur von 550 °C erzielte, und einem Sandbad, konnten reproduzierbare

Versuche durchgeführt werden. Die Temperaturmessung erfolgte zwar nicht während der tatsächlichen Versuche, jedoch konnte in eigenen Temperaturmessversuchen bis zu 400 °C im Filterkuchen gemessen werden (Kapitel 3.1.2). Mit diesem Aufbau wurden mehrere Versuche mit Filterkuchen und mit dem, nach Kapitel 3.1.2 hergestellten, an Quecksilber angereicherten Filterkuchen durchgeführt.

Nachdem eine Heizmethode mit ausreichend hoher Temperatur gefunden wurde, wurden Änderungen in der Kondensationseinheit vorgenommen. Alle Versuche in diesem Versuchsaufbau wurden nur noch von Luft gekühlt. Grund dafür war, dass bei einer Versuchsdauer von 4-5 Stunden, die Überwachung der Kühlung, wie sie bei Eis erforderlich war, nicht praktikabel war. Am Ende der Kondensationseinheit wurde ab sofort ein selbst gebauter Quecksilberadsorber aus Watte und Aktivkohle installiert, um einen Austrag von Quecksilber, am Ende der Apparatur, zu verhindern. Durch Aufschluss des Adsorbers konnte festgestellt werden, ob Quecksilber bis zum Ende der Kondensationseinheit gelangte.

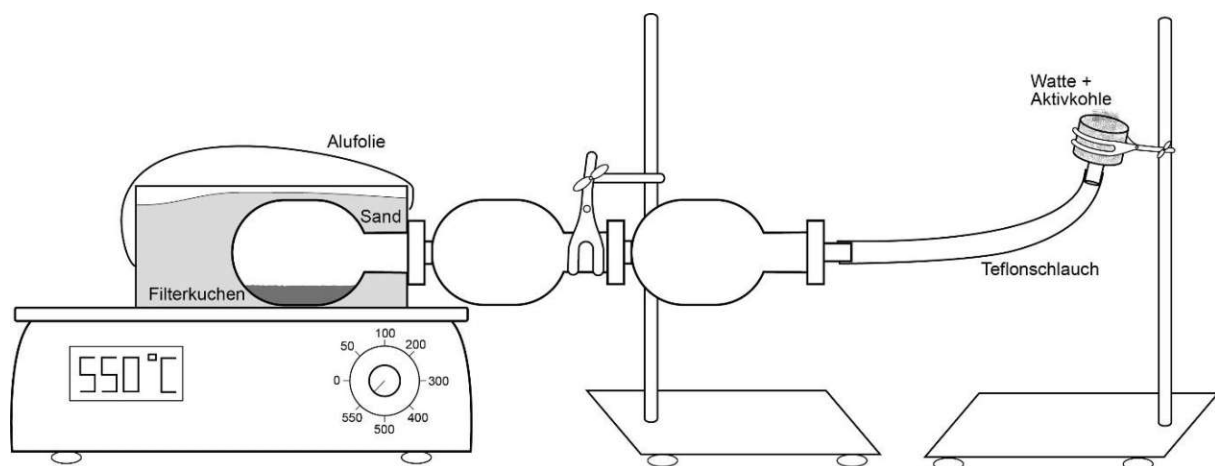


Abbildung 8: Versuchsaufbau mit Heizplatte und Sandbad, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze

3.1.2 ERHÖHUNG DER QUECKSILBERKONZENTRATION

Die geringe Quecksilberkonzentration, insbesondere die geringe Quecksilbermenge in den Probeneinwaagen bei den Versuchen, stellte eine der größten Herausforderung dar. Ein Hauptproblem dabei war, dass mittels ICP-OES nur eine Elementanalyse des Sublimats durchgeführt werden konnte. Eines der Ziele der Diplomarbeit war jedoch festzustellen, in welcher Verbindung Quecksilber nach der thermischen Behandlung im Sublimat vorliegt. Dies konnte nur mittels strukturaufklärender Methoden, wie beispielsweise Röntgendiffraktometrie ermittelt werden, wozu eine Mindestprobenmenge jeder enthaltenen Verbindung für eine eindeutige Analyse benötigt wurde. Hinzu kam, dass die Entnahme aus dem Sublimationskolben mit einem Spatel aufgrund der Kolbengeometrie schwierig war und nie vollständig gelang.

Um genügend Sublimat für eine qualitative Analyse zu erhalten, mussten mehrere Methoden angewandt werden. Zum einen wurden mehrere Einwaagen hintereinander in denselben Kolben sublimiert. Dadurch wurde die Ausbeute an Sublimat erhöht, welches anschließend mittels Spatel aus dem Kolben entnommen werden konnte. Dieses Vorgehen bewährte sich und wurde während der ganzen Arbeit immer wieder angewandt.

Zum anderen wurde eine Erhöhung der Quecksilberkonzentration des Filterkuchens durch Zugabe von Reinsubstanzen durchgeführt. Diese Methode orientierte sich am Standard-Additionsverfahren, auch genannt Spiking, in der quantitativen analytischen Chemie. Dieser Überlegung ging eine Literaturrecherche voraus, der zufolge Quecksilber zu 95 % als HgCl_2 in der nassen Rauchgaswäsche der Müllverbrennungsanlage abgeschieden wird [24, p. 25]. In der Diplomarbeit „Untersuchung zum Ressourcenpotential von Filterkuchen aus Müllverbrennungsanlagen“ wurde vermutet, dass aufgrund der Zugabe der Fällungsmittels TMT15 bei den Wiener Müllverbrennungsanlagen, der Hg_3TMT_2 -Komplex „eine der bedeutendsten Verbindungen im Filterkuchen darstellt“ [4, p. 8]. Es wurde daraus der Schluss gezogen, dass in der MVA HgCl_2 aus der Wäscherstufe 1 mit TMT15 gefällt wird und anschließend hauptsächlich als Hg_3TMT_2 im Filterkuchen vorliegt. Zu einem späteren Zeitpunkt der Arbeit zeigten jedoch weitergehende Versuche im Labor, dass es bereits bei der Zugabe von Kalkmilch zu einer teilweisen Fällung des Quecksilbers kommt, wodurch, mit zumindest einer weiteren Quecksilberverbindung, im Filterkuchen zu rechnen ist. Dies wird in Kapitel 3.3 näher erläutert.

Zunächst wurde für die weiteren Vorversuche ein an Quecksilber angereicherter Filterkuchen hergestellt, der die zehnfache Quecksilberkonzentration (bis zu 10.000 mg Hg/kg) des ursprünglichen, nach [4], haben sollte. Dazu wurden 440 mg reines HgCl_2 mit 50 g Filterkuchen in 150 ml Wasser aufgeschlämmt. Der pH-Wert der Suspension betrug zunächst 7. Beim Betriebslabor der Wien Energie wurde in Erfahrung gebracht, dass der pH-Wert des Abwassers bei der TMT15 Zugabe 9 beträgt. Im Labor wurde dieser mit 1 M Natronlauge (NaOH) eingestellt und die Suspension für eine Stunde magnetisch gerührt. Danach wurden 1,3 ml TMT15 zugesetzt, was eine schlagartige lokale Dunkelfärbung zur Folge hatte. Dies wurde als die Fällung von HgCl_2 in Form von Hg_3TMT_2 angesehen.

3.1.3 TEMPERATURMESSVERSUCHE

Die Temperaturmessversuche wurden in einem 50 ml Rundhalskolben mit NS14 durchgeführt. Die Temperatur wurde mit einer Thermosonde gemessen, die über den Schliff in den Filterkuchen eingebracht wurde. Damit keine Quecksilberdämpfe aus der offenen Apparatur austreten konnten, wurde in den Schliffhals rund um die Thermosonde aktivkohleversetzte Watte eingebracht. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 9 ersichtlich. Die Versuche wurden mehrmals in diesem Aufbau durchgeführt. Anstelle des Sandbads wurde versuchsweise auch Kupferstücke als Wärmeleiter gewählt.

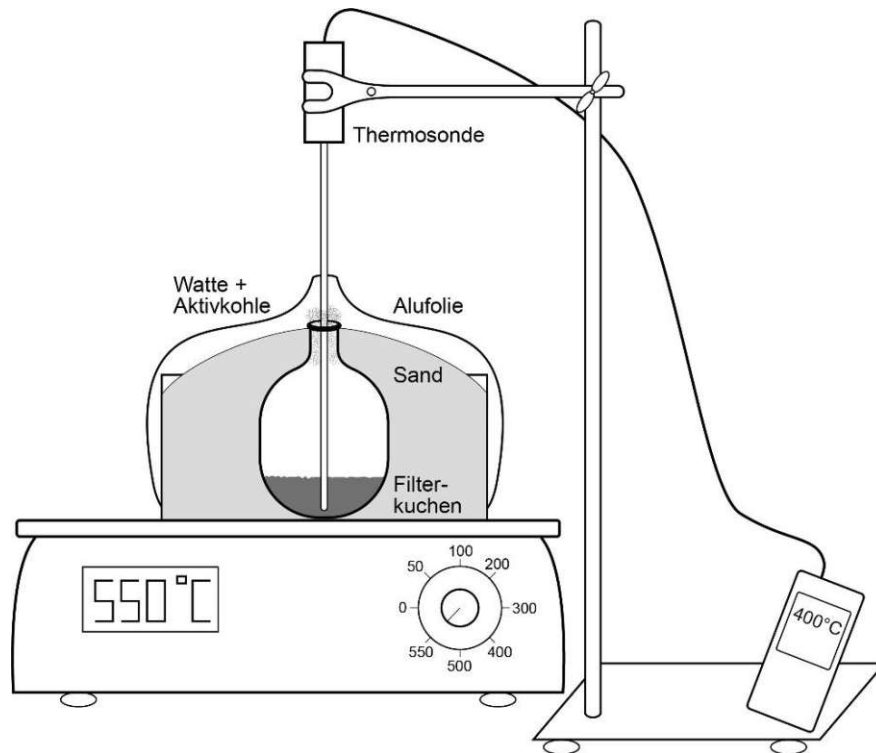


Abbildung 9: Versuchsaufbau Temperaturmessversuche, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze

3.1.4 VORVERSUCHE ZUR SIMULATION DER ABWASSERBEHANDLUNG UND SEMI-QUALITATIVEN ANALYSE

Die Überlegungen zu den chemischen Vorgängen der Quecksilberabscheidung in der nassen Rauchgaswäsche wurden bereits im Kapitel 1.5 und jene bei der Abwasserbehandlung und der damit verbundenen Fällung in Kapitel 1.6 beschrieben. Das Verständnis darüber sollte Aufschlüsse liefern, welche Verbindungen des Quecksilbers im Filterkuchen hauptsächlich zu erwarten sind. Dies sollte wiederum zu einem Verständnis der Vorgänge bei einer thermischen Behandlung beitragen. Im Unterschied zu der bereits durchgeführten Konzentrationserhöhung des Quecksilbers im Filterkuchen (siehe Kapitel 3.1.2), wurde die Fällung in diesen Versuchen ohne Vermengung mit der Filterkuchenmatrix durchgeführt. Ziel war es ursprünglich Hg_3TMT_2 isoliert herzustellen und anschließend im Versuchsaufbau mit Heizplatte und Sandbad thermisch zu behandeln.

Dazu wurden 0,1 g HgCl_2 unter magnetischer Rührung in 100 ml hand-warmen Wasser vollständig gelöst. Der pH-Wert der Lösung betrug 4. Bei der Zugabe von 1 M NaOH zur Einstellung des pH-Wertes auf 9, wie es in der Abwasserbehandlung der MVA durchgeführt wird, bildete sich ein rostbrauner Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet.

Um die reine Komplexverbindung Hg_3TMT_2 zu erhalten, wurde eine neue Lösung mit 1 g/l HgCl_2 hergestellt und diese mit einer geringen Menge TMT15 versetzt. Der pH-Wert betrug dabei 4. Das entstandene schwarze Präzipitat wurde abfiltriert und ebenfalls an der Luft getrocknet.

Beide erhaltenen Fällungsprodukte wurden in einem Versuchsaufbau mit Heizplatte und Sandbad für 1,5 Stunden thermisch behandelt. Die Beobachtungen aus diesen Versuchen wurden für die weitere Versuchsplanung der semi-qualitativen Analyse berücksichtigt.

3.2 UNTERSUCHUNG DER MASSENSTRÖME BEI DER THERMISCHEN BEHANDLUNG

Bei Versuchen, die Massenbilanz von Quecksilber in Vorversuchen zu schließen, wurde erkannt, dass sich bereits an der Decke des Sumpfkolbens ein Teil des Sublimats abgeschieden hatte und dieses getrennt vom Rückstand gesammelt werden musste. Deshalb wurde in einer Weiterentwicklung des Aufbaus (Abbildung 10) ein 100 ml Zweihalsrundkolben als Sumpfkolben verwendet, bei dem über den großen Schliff (NS29) der Filterkuchen eingebracht und der Rückstand nach dem Versuch wieder entnommen werden konnte. Während der Versuche wurde der Schliff mit einem Stopfen verschlossen, flach in das Sandbad gelegt und vollständig mit Sand bedeckt. Das Sublimat konnte überall dort im Kolben kondensieren, wo der Sand nicht mehr ausreichend heiß für eine Verflüchtigung des Sublimats war. Über den kleinen Schliff (NS14) des Kolbens führte ein Glasrohr aus dem Sandbad, das von Luft gekühlt wurde. An dem Glasrohr war wiederum ein Teflonschlauch angeschlossen dessen Ende über eine Schliffübersetzung (NS14/29) gestülpt wurde, in welchem sich die aktivkohleversetzte Watte befand.

Zum Erfassen der Massenbilanz war es nötig, nach der thermischen Behandlung die Produktfraktionen möglichst vollständig und getrennt zu erhalten. Zunächst wurde die Schliffübersetzung mit der Watte abgenommen und als Fraktion „Watt-Aktivkohle“ gewonnen. Danach wurde der Teflonschlauch von Glasrohr getrennt und sein Inneres mit Königswasser in ein Becherglas gespült. Zuletzt wurde der Rückstand aus dem Zweihalskolben, über den NS29 Schliff, entnommen und als Fraktion „Rückstand“ gesammelt. Anschließend wurde der Kolben samt Glasrohr mehrmals mit Königswasser gespült und mit der Fraktion aus dem Teflonschlauch als gemeinsame „Sublimat“-Fraktion im Becherglas vereinigt.

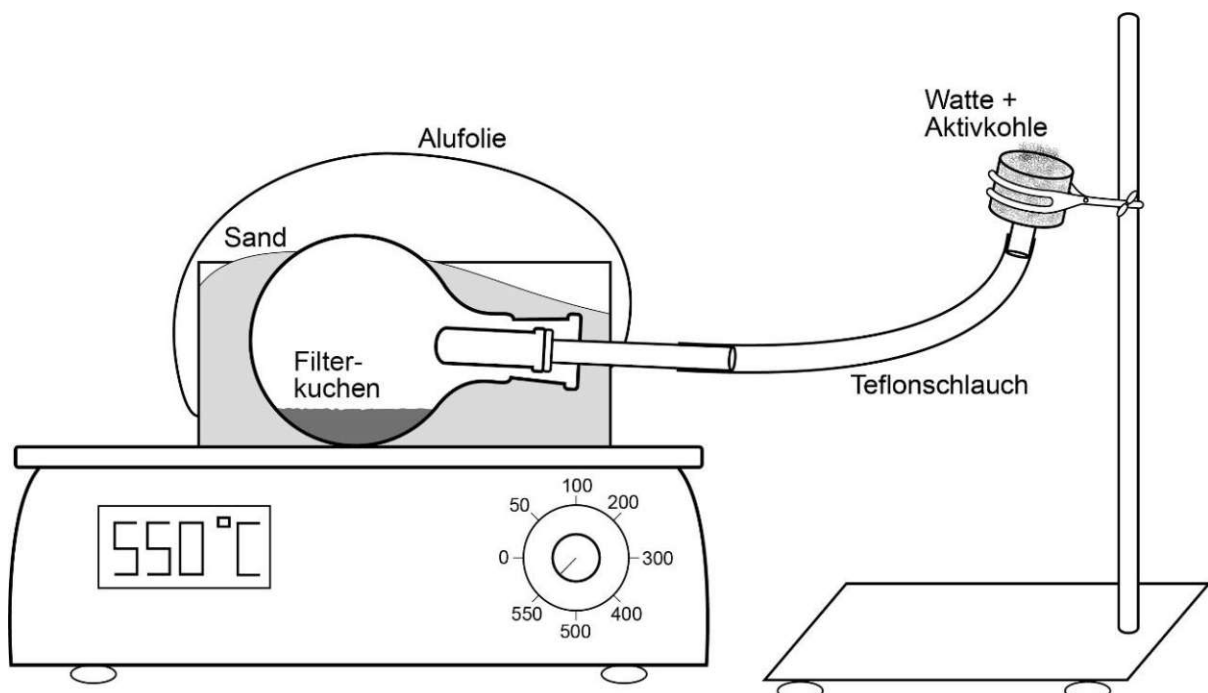


Abbildung 10: Versuchsaufbau zur Untersuchung von Massenströme bei der thermischen Behandlung, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze

Es wurden zwei Versuche mit Einwaagen von 1,4 g und 1,3 g durchgeführt. Zu Beginn der Versuche wurde die maximale Betriebstemperatur der Heizplatte von 550 °C eingestellt. Es war bereits bekannt, dass erst nach einer Stunde die maximale Temperatur im Filterkuchen erreicht wurde. Danach wurde die Temperatur vier Stunden gehalten. Danach wurde die Apparatur samt Sandbad von der Heizquelle genommen. Der heiße Sand wurde entleert und der Kolben an der Luft bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Filterkuchenrückstand wurden für die Druckaufschlüsse in der Mikrowelle zu je ca. 0,5 g in Teflongefäße aufgeteilt, gemäß der in Kapitel 2.2 beschriebenen Methode mit Königswasser versetzt und das Mikrowellenprogramm gestartet. Nach dem Aufschluss mussten die Lösungen auf 40 °C abgekühlt werden, bevor sie über ein Filterpapier in 50 ml Messkolben überführt werden konnten.

Die Fraktionen „Watte-Aktivkohle“ wurden jeweils in einem zweistufigen Celluloseaufschluss gelöst. Dazu wurden sie zunächst in Teflongefäße überführt. Im ersten Schritt wurden 3 ml HNO₃ (65 %), 2 ml H₂O₂ (30 %) und 10 ml H₂O zugeführt. Nach dem ersten Schritt waren die Celluloseanteile vollständig gelöst. Im zweiten Schritt wurden weitere 6 ml HNO₃ (65 %) und 3 ml HCl (30 %) hinzugefügt. Der zweite Schritt war notwendig, um die Probenbestandteile vollständig in Lösung zu überführen. Das gesamte Temperaturprogramm beider Schritte ist in Tabelle 5 ersichtlich. Es wurde nicht erwartet, dass die Aktivkohle dabei vollständig gelöst wird. Nach dem 2. Schritt des Aufschlusses war die Aktivkohle so feinsuspendiert in der Lösung vorhanden, dass sie in die ICP-OES eingebracht werden konnte, ohne abfiltriert werden zu müssen.

Tabelle 5: Temperaturprogramm Cellulose-Druckaufschluss

	Zeit [min]	Heizleistung [W]	Temperatur [°C]
1.Schritt	03	500	80
	16	500	170
	04	500	170
2.Schritt	06	1000	160
	05	1000	220
	09	700	220

3.3 SIMULATION DER ABWASSERBEHANDLUNG

Wie bereits erwähnt sollte durch Nachvollziehen der Abwasserbehandlung festgestellt werden, in welchen Verbindungen Quecksilber hauptsächlich im Filterkuchen vorliegt. Wenn diese Verbindungen als Reinsubstanzen gewonnen werden können, können sie chemisch analysiert und ihr Verhalten bei einer thermischen Behandlung untersucht werden. Die Stufen der Abwasserbehandlung in der MVA Pfaffenau sind in Abbildung 4 im Kapitel 1.6 schematisch dargestellt. Wie bereits angedeutet, befindet sich im Vorlagenbehälter eine Vielzahl an Ionen und die ablaufenden Reaktionen können nur sehr schwer oder gar nicht mit Gewissheit nachvollzogen werden. Es mussten daher für die Versuche Vereinfachungen getroffen werden.

- In den Versuchen wurde angenommen, dass die Vereinigung der Abwasserströme im Vorlagebehälter zu keiner signifikanten Änderung der vorliegenden

Quecksilberverbindungen führt und HgCl_2 , $[\text{HgCl}_3]$ -sowie $[\text{HgCl}_4]$ -weiterhin die dominierenden Quecksilberspezies im Abwasser sind.

- Aus dem Betriebslabor der Wien Energie war bekannt, dass die Quecksilberkonzentration vor der TMT15 Zugabe in der MVA Pfaffenau 0,5 g/l betrug. Für das präparative Arbeiten wurde jedoch eine gewisse Menge an Produkt benötigt, denn es sollten neben Analysen auch weitere Versuche mit thermischer Behandlung durchgeführt werden. Daher wurde eine Lösung mit einer HgCl_2 -Konzentration von 50 g/l hergestellt, was der hundertfachen Konzentration von jener im Abwasser der MVA entspricht.
- Die HCl-Konzentration des Abwassers des Wäscher 1 wurde abgeschätzt, bevor die Werte für die MVA Pfaffenau aus dem Betriebslabor der Wien Energie in Erfahrung gebracht werden konnten. Es wurde angenommen, dass die HCl-Rohsäure im Wäscher als 3 %-ige Lösung vorliegt. Die tatsächlichen Werte in der MVA Pfaffenau lagen 2019 bei 2,3-2,6 %.

Für die Versuche wurden 5,1 g HgCl_2 in 100 ml 3 %-iger HCl unter magnetischer Rührung und geringer Wärmezufuhr gelöst und eine Stunde gerührt. Mit pH-Teststreifen wurde pH 0 gemessen. Zur Neutralisation wurde eine 1 M Kalkmilch ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) hergestellt und diese langsam unter magnetischer Rührung zudosiert und dabei der pH-Wert laufend gemessen. Ab einem pH-Wert von 3 begann ein Niederschlag auszufallen und bei pH 6 wurde die Lösung schlagartig zu einer Suspension aus rostbraunem Niederschlag, was auf ein Hydroxidfällungsprodukt hindeutete. Der pH-Wert wurde weiter mit Kalkmilch auf 9 eingestellt und für eine Stunde gerührt. Im Anschluss wurde die Suspension über ein Filterpapier mit 4-12 μm Partikelrückhaltevermögen filtriert und über Nacht auf der Heizung getrocknet.

Die Mutterlauge wurde mittels ICP-OES auf ihren verbleibenden Quecksilbergehalt analysiert. Im Labor war eine TMT15 Lösung vorhanden, deren Gehalt vor der Fällung bestimmt werden musste. Im Vorratsbehälter der TMT-Lösung hatte sich schwarzer Niederschlag abgesetzt. Der klare Überstand wurde abdekantiert und in der ICP-OES gemessen.

In der MVA wird TMT15 in hundertfachem Überschuss zugegeben, um eine vollständige Fällung zu erreichen. In den Laborversuchen wurde dies nicht übernommen, da in der MVA eine Vielzahl an komplexbildenden Metallionen in der Lösung vorliegt, welche in Konkurrenz zu Hg^{2+} stehen. Im Labor lagen außer Hg^{2+} nur Ca^{2+} Ionen in der Lösung vor. Es wurde berücksichtigt, dass ein zu hoher Überschuss an TMT womöglich mit dem gebildeten Hg_3TMT_2 reagieren könnte und dies nicht den tatsächlichen Gegebenheiten in der MVA entsprechen würde.

Für die Versuche wurde die nötige TMT15 Menge zur stöchiometrischen Fällung der verbliebenen Quecksilberkonzentration berechnet. Der Mutterlauge wurden unter magnetischer Rührung 8 ml der vorhandenen TMT15-Lösung zugeführt, was schlagartig zu einem schwarzen Niederschlag führte. Die Suspension wurde eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Das Filterpapier wurde am Heizkörper über Nacht getrocknet und der verbliebene Quecksilbergehalt der Mutterlauge bestimmt. Die beiden Fällungsprodukte wurden in einem Lichtmikroskop (Reichert MAK Stereomikroskop) betrachtet und vom Hydroxidfällungsprodukt wurde zusätzlich ein Röntgendiffraktogramm vom Röntgenzentrum der Technischen Universität Wien aufgenommen.

3.4 SEMI-QUALITATIVE ANALYSE DES FILTERKUCHENSUBLIMATS

Die Überlegung hinsichtlich einer semi-qualitativen Analyse war, die verschiedenen Sublimationsprodukte der reinen Niederschläge, Mischungen von Niederschlägen mit Filterkuchen von reinem Filterkuchen optisch unter einem Reichert MAK Stereomikroskop zu betrachten und zu vergleichen. Aus den thermischen Behandlungen der reinen Niederschläge konnten jeweils ausreichende Mengen an Sublimaten gewonnen werden, dass eine XRD-Analyse durchgeführt werden konnte. Würden sich im Sublimat des reinen Filterkuchens optisch dieselben Verbindungen wie in den Sublimaten der reinen Niederschläge erkennen lassen, so könnte geschlossen werden um welche Verbindungen es sich handelte.

Alle Versuche wurden im selben Versuchsaufbau mit Heizplatte und Sandbad, bei Innentemperaturen von 400 ° durchgeführt. Die Einwaagen erfolgten jeweils in einem Messkolben, der horizontal in das Sandbad eingebracht und vollständig mit Sand bedeckt wurde. Der Schliff des Kolbens ragte dabei aus dem Sandbad hinaus und wurde mit einem Sublimationskolben verbunden, der von der Umgebungsluft gekühlt wurde. Der Sublimationskolben führte zu einer Schliffübersetzung (NS14/29), die mit einem selbst gebauten Quecksilberadsorber aus Watte und Aktivkohle befüllt wurde.

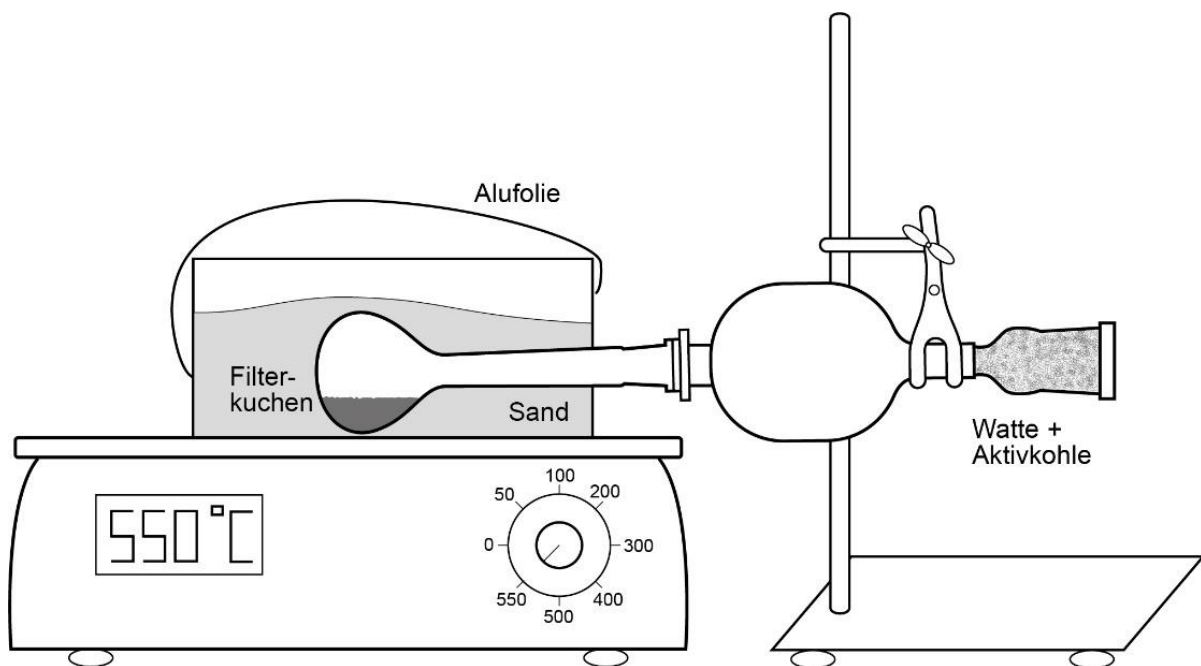


Abbildung 11: Versuchsaufbau für Semi-Qualitative Analyse des Sublimats, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze

3.4.1 THERMISCHE BEHANDLUNG DER FÄLLUNGSPRODUKTE

Eine Einwaage von 0,8 g des rostbraunen Niederschlags der Hydroxidfällung wurde 1,5 Stunden in einem Sandbad mit bereits vorgeheiztem Sand ($> 200\text{ °C}$) thermisch behandelt. Nach dem Abkühlen konnte festgestellt werden, dass der Rückstand heller als der zuvor eingesetzte Niederschlag geworden war, sowie, dass sich am Hals des Messkolbens an einer bereits luftgekühlten Stelle weißes kristallines Sublimat abgeschieden hatte. Im Sublimationskolben befand sich ebenfalls etwas weißes Sublimat sowie kondensiertes Wasser. Um dieselbe Behandlungsdauer wie beim Filterkuchen zu erzielen, wurde der Niederschlag

für weitere vier Stunden erhitzt. Abzüglich der Zeit, die das Aufheizen benötigte, war die Probe somit insgesamt etwa vier Stunden lang 400 °C Behandlungstemperatur ausgesetzt. Das weiße Sublimat im Hals sowie der orange-rote Rückstand im Sumpfkolben wurden mittels XRD analysiert. Das erhaltene metallische Quecksilber wurde unter dem Lichtmikroskop betrachtet.

Für die thermische Behandlung des zweiten Fällungsproduktes wurde 1 g des schwarzen Niederschlags der TMT15-Fällung eingewogen, von dem angenommen wurde, dass es sich entsprechend der Literatur um Hg_3TMT_2 handelte, und der Messkolben mit vorgeheiztem Sand (> 200 °C) vollständig bedeckt. Nach einer Stunde wurde der Versuch unterbrochen. Im Messkolben an Stellen, die vollständig mit Sand bedeckt waren, hatte sich ein schwarz-rotes Sublimat abgeschieden. Im Sublimationskolben hatten sich zum Teil ein schwarzes Sublimat sowie Wasser abgeschieden. Da sich im Rückstand noch schwarzer Niederschlag befand, wurden die Versuche am nächsten Tag für weitere vier Stunden fortgeführt, wobei schon nach drei Stunden keine Schwarzfärbung des Rückstandes mehr erkenntlich war. Nach fünfstündiger Behandlung, bei welcher das Hg_3TMT_2 rund vier Stunden 400 °C ausgesetzt war, wurde das schwarz-rote Sublimat, sowie der Rückstand unter einem Lichtmikroskop betrachtet.

Der Versuch wurde mit 0,6 g Hg_3TMT_2 wiederholt. Nach fünfstündiger thermischer Behandlung bei 550 °C ohne Pause war der Rückstand im Messkolben weiß. Es befand sich schwarzes Sublimat an der Decke sowie im Hals des Messkolbens und gelbe kristalline Nadeln im Sublimationskolben. Das gelbe Sublimat wurde einem nasschemischen, qualitativen Nachweis auf Schwefel unterzogen. Dazu wurde es mit konz. HNO_3 (65 %) gelöst und mit 1 M Bariumchlorid-Lösung versetzt. Beim Vorliegen von Schwefel wird dieser durch die Salpetersäure zu SO_4^{2-} oxidiert, welches mit Ba^{2+} weißes, schwerlösliches BaSO_4 bildet.

3.4.2 THERMISCHE BEHANDLUNGEN DER FÄLLUNGSPRODUKT-FILTERKUCHEN-MISCHUNGEN

Für die Versuche wurden zwei Mischungen aus je 20 % Niederschlag (Hydroxidfällungsprodukt bzw. Hg_3TMT_2) und 80 % Filterkuchen hergestellt, von welchen jeweils eine Einwaage von 1 g für fünf Stunden thermisch bei 400°C behandelt wurde.

Aus der Mischung Filterkuchen mit Hydroxidniederschlag hatte sich ein weiß-transparentes, kristallines Sublimationsprodukt sowie metallisches Quecksilber abgeschieden. Beides wurde unter dem Lichtmikroskop untersucht. Zusätzlich wurde das weiß-transparente Sublimat mittels XRD im Röntgenzentrum der Technischen Universität Wien analysiert.

Die Mischung Filterkuchen mit Hg_3TMT_2 erzielte das schwarze Sublimat, welches bereits bei der Behandlung von reinem Hg_3TMT_2 Niederschlag im Sublimationskolben gewonnen werden konnte und als zweites Produkt trat metallisches Quecksilber auf, was bei der thermischen Behandlung von reinem Hg_3TMT_2 Niederschlag nicht beobachtet werden konnte. Bei der Entnahme aus dem Kolben verhielt sich das schwarze Sublimat unterschiedlich, je nachdem aus welcher Stelle des Kolbens es entnommen wurde. Im Bauch des Messkolbens konnte es einfach als trockenes Pulver mit dem Spatel von der Kolbenwand gekratzt werden. Im Hals des Messkolbens jedoch war es schwierig, vollständig zu entnehmen, da es feucht und verschmierte. Beide Produkte wurden unter dem Lichtmikroskop betrachtet und das schwarze Sublimat mittels XRD analysiert.

3.4.3 THERMISCHE BEHANDLUNG DES FILTERKUCHENS

Um eine ausreichende Menge an Sublimat des Filterkuchens zu erhalten, wurden drei Einwaagen an Filterkuchen hintereinander thermisch behandelt und ihre Produkte im selben Sublimationskolben aufgefangen. Die semi-qualitative Analyse beschränkte sich bei der Untersuchung des Filterkuchensublimats auf optische Vergleiche mit den Sublimaten aus der thermischen Behandlung der Fällungsprodukte und Fällungsprodukt-Filterkuchen-Mischungen unter dem Lichtmikroskop.

Tabelle 6 fasst die einzelnen Einwaagen und Behandlungszeiten zusammen.

Tabelle 6: Einwaagen und Behandlungszeiten Filterkuchen

Versuch	Einwaage [g]	Behandlungszeit [min]
1	0,7	240
2	1,8	300
3	2,1	300

4 ERGEBNISSE

4.1 VORBEREITUNG DES FILTERKUCHENS

4.1.1 GEHALTSBESTIMMUNG AUSGEWÄHLTER ELEMENTE

In Tabelle 7 sind die gemessenen Konzentrationen der ausgewählten Elemente im Filterkuchen dargestellt.

Tabelle 7: Elementkonzentrationen im Filterkuchen

Element	Konzentration [mg/kg]	
Al	22 500 ±	800
S	47 000 ±	1 400
K	1 900 ±	60
Ca	145 000 ±	4 000
Fe	62 000 ±	2 000
Hg	1 040 ±	40

4.1.2 BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTS

Bei den Versuchen wurde ein Wassergehalt von 7 % bei 110 °C und 8 % bei 150 °C im Filterkuchen ermittelt. Da es nach Lutz [4] zu so gut wie zu keiner Verringerung der untersuchten Elementkonzentrationen zwischen 90 °C und 190 °C im Filterkuchen gibt, konnte davon ausgegangen werden, dass bei diesen Temperaturen lediglich Restfeuchte und Kristallwasser aus dem Filterkuchen entfernt wird. Für den Filterkuchen wurde daher einen Wassergehalt von 8 % bestimmt.

4.2 VORVERSUCHE

4.2.1 VORVERSUCHE ZUR THERMISCHEN BEHANDLUNG

Bei wiederholten Versuchen mit dem Kugelrohr-Ofen von Büchi konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden. Großteils wurde kein Quecksilbergehalt im Sublimat gemessen, teilweise wurde ein Gehalt im Bereich des unteren Detektionslimits bestimmt, bei dem nicht sicher war, ob es sich um Messfehler oder um gültige Ergebnisse handelte. Das Sublimat bestand hauptsächlich aus Restwasser des Filterkuchens oder Kristallwasser von Verbindungen im Filterkuchen. Zurückgeführt wurden diese Versuchsergebnisse auf zu geringe Temperaturen im Inneren des Sumpfkolbens (< 300 °C) und generell zu geringe Quecksilberkonzentrationen im Filterkuchen für präparatives Arbeiten.

Die Temperaturkontrolle im Inneren des Sumpfkolbens war nicht möglich und stellte eines der Hauptprobleme bei allen Heizquellen dar. Das Heizprinzip des Kugelrohr-Ofens war eine halbleiterbeschichtete, elektrisch beheizte Glasröhre, in die der Sumpfkolben eingeführt werden musste [35, p. 8]. Es bestand dabei ein kleiner isolierender Luftspalt zwischen Glasröhre und Kolben. Dieser, sowie die isolierende Wirkung des Glases des Kolbens ließen Zweifel aufkommen, dass der Filterkuchen tatsächlich den 300 °C ausgesetzt war.

Bei einigen Versuchen mit der Heizhaube als Heizquelle kam es optisch erkennbar zur Bildung von einem schwarzen Sublimat im Sublimationskolben, während bei gleichem

Versuchsaufbau und Durchführung dieses Sublimat nicht immer auftrat. Somit waren die Versuche in diesem Aufbau ebenfalls nicht reproduzierbar. Dadurch, dass die Versuche mit dem gespikten Filterkuchen durchgeführt wurden, war eine ausreichend hohe Quecksilberkonzentration gewährleistet. Hingegen konnte die Temperatur, sowie schon beim Kugelrohr-Ofen, nicht während der Versuche gemessen werden und es bestand erneut erheblicher Zweifel daran, dass der Filterkuchen tatsächlich der Betriebstemperatur der Heizhaube von 450 °C ausgesetzt war.

Zum einen war, bedingt durch den Aufbau, der Sumpfkolben etwas schräg in die Heizhaube eingebracht, was einen Luftspalt zwischen Heizhaubeninnenwand und Glaskolben zur Folge hatte. Des Weiteren besteht das Heizprinzip einer Heizhaube darin, dass 1-2 Heizwendel in eine Glasseide eingewoben vorliegen, welche elektrisch beheizt werden. Somit wird der Kolben nur dort lokal beheizt, wo sich die Heizwendel befindet, was optisch nicht erkenntlich ist. Messungen mit einem Infrarot-Thermometer konnten die Heizwendel ungefähr lokalisieren, und es musste festgestellt werden, dass der Kolben beim gewählten Aufbau nicht durchgehend in Kontakt mit diesen war. Zusätzlich war der Kolben nur zum Teil in die Heizhaube eingebracht, und weit mehr als die Hälfte der Oberfläche des Kolbens war einer Kühlung durch die Umgebungsluft ausgesetzt. Es wurde versucht, den Kolben mittels Alufolie zu isolieren und mit einem Heißluftföhn den Kühlungseffekt der Luft zu verringern, was jedoch keine ausreichende Verbesserung erzielte.

Als Fazit wurde geschlossen, dass eine Heizhaube nicht geeignet für die durchzuführenden Versuche war. Der Grund war zum einen, dass eine Heizhaube mit einem passgenauen Kolben betrieben werden muss, damit die Energieübertragung in das Innere des Kolbens gewährleistet ist. Zum anderen eignet sich eine Heizhaube bevorzugt zum Erhitzen von Flüssigkeiten und ist nicht so gut geeignet für Feststoffe. Grund dafür ist, dass die Wärmeübertragung in Flüssigkeiten, wo sie durch Konvektion erfolgt, besser ist als in Feststoffen, wo diese nur durch Wärmestrahlung erfolgt.

Mit Heizplatte und Sandbad gelang es, einen Versuchsaufbau im Labor zu erstellen, mit dem reproduzierbare Ergebnisse geliefert werden konnten und bei dem eine ausreichend hohe Temperatur gegeben war, sodass der Quecksilbergehalt des Filterkuchens deutlich verringert werden konnte. Den wichtigsten Parameter dafür stellte schließlich noch die Behandlungsdauer dar. Die Bestimmung, ob Quecksilber im Sublimat in metallischer Form oder in Verbindungen vorlag, war bis zuletzt eine der größten Herausforderungen der Arbeit. Schließlich wurde eine semi-qualitative Analyse durchgeführt, welche im Kapitel 4.5 weiterführend erläutert wird.

4.2.2 ERHÖHUNG DER QUECKSILBERKONZENTRATION

Bei der Herstellung des gespikten Filterkuchens wurde angenommen, dass HgCl_2 vollständig von TMT15 als Hg_3TMT_2 gefällt wird und als solcher im Filterkuchen vorliegt. Die Hydroxidfällung, welche später bei der Simulation der Abwasserbehandlung (Kapitel 3.3) beobachtet wurde, konnte in den Vorversuchen zunächst nicht optisch erkannt werden, da die Filterkuchensuspension, in welcher das HgCl_2 gelöst wurde, eine ähnlich rostbraune Farbe wie das Hydroxidfällungsprodukt besaß. Der gespikte Filterkuchen wurde in einem Druckaufschluss mit Königswasser aufgeschlossen und seine Quecksilberkonzentration bestimmt. In späten Laborversuchen musste festgestellt werden, dass 95 % des Hg^{2+} bereits bei der Erhöhung des pH-Werts auf 9 ausfielen und lediglich 5 % mit TMT15 gefällt wurden. Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Konzentrationserhöhung Filterkuchen

Filterkuchen	Hg Konzentration [mg/kg]
ursprünglich	1 000
gespikt	10 500

4.2.3 TEMPERATURMESSVERSUCHE

Bei den Temperaturmessversuchen mit Heizplatte und Sandbad konnten, wenn der Kolben direkt am Boden der Aluminiumschale auflag und das Sandbad an der Oberfläche vollständig mit Alufolie isoliert wurde, bis zu 400 °C in Inneren des Filterkuchens erreicht werden. Ohne Isolierung mit Alufolie wurden nur etwa 370 °C erreicht. Weiteres wurde ermittelt, dass die Versuche eine Stunde benötigten, um die Maximaltemperatur zu erreichen und diese Temperatur dann für die weitere Versuchsdauer gehalten wurde.

Einzelne Versuche wurden mit kleinen Kupferstücken, anstelle des Sandbades, als Wärmeleiter durchgeführt. Temperaturmessversuche dieses Kupferleiterbades erreichten zunächst eine Innentemperatur von 410 °C, jedoch oxidierte das Kupfer durch Erhitzen an der Luft und dadurch sank die Wärmeleitfähigkeit. Nach fünf Versuchen konnten nur noch 380 °C Innentemperatur erreicht werden und es wurde vermutet, dass diese mit fortschreitender Oxidation weiter sinken würde. Daher wurde diese Methode als nicht reproduzierbar bewertet und nicht weiter untersucht.

4.2.4 VORVERSUCHE ZUR SIMULATION DER ABWASSERBEHANDLUNG UND SEMI-QUALITATIVEN ANALYSE

Beim Versuch, reines Hg_3TMT_2 für weitere Untersuchungen herzustellen, wurde erkannt, dass bei der Erhöhung des pH-Werts mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf pH 9 bereits ein rostbraunes Fällungsprodukt entsteht. Dieses Hydroxidfällungsprodukt besitzt eine sehr ähnliche Farbe wie der Filterkuchen und konnte daher, wie schon erwähnt, bei der Herstellung des „gespikten“ Filterkuchens nicht als eigenes Produkt erkannt werden.

Die Herstellung von reinem Hg_3TMT_2 wurde daher ohne Erhöhung des pH-Werts durchgeführt. Bei der Lösung von HgCl_2 in Wasser stellte sich ein pH-Wert von 4 ein. Bei der Zugabe von TMT15 wurde ein schwarzes Fällungsprodukt erhalten.

Für die semi-qualitative Analyse der Sublimationsprodukte beider Fällungsprodukte nach einer thermischen Behandlung für 1,5 Stunden zeigte sich, dass das Hydroxidfällungsprodukt ein weiß-transparentes Sublimationsprodukt abschied, während sich der Rückstand orange verfärbte. Bei der thermischen Behandlung von Hg_3TMT_2 trat ein schwarzes Sublimationsprodukt auf.

Diese Beobachtungen zeigten, dass die Simulation der Abwasserbehandlung im Labormaßstab eine aussichtsreiche Möglichkeit darstellte, um die Quecksilberverbindungen im Filterkuchen, sowie deren Sublimationsprodukte nach einer thermischen Behandlung bestimmen zu können.

Um sicher zu sein, dass die Laborversuche der tatsächlichen Abwasserbehandlung in der Müllverbrennungsanlage ähnelten, wurde Kontakt zu den Mitarbeitern des Betriebslabors der Wien Energie aufgenommen, um Details zu den realen Bedingungen in der

Abwasserbehandlung der MVA zu klären. Die weiteren Laborversuche wurden daraufhin angepasst und die in Erfahrung gebrachten Informationen im Kapitel 1.6 festgehalten.

4.3 UNTERSUCHUNG DER MASSENSTRÖME BEI DER THERMISCHEN BEHANDLUNG

Nach der thermischen Behandlung des Filterkuchens in einer Doppelbestimmung wurden jeweils die Fraktionen „Sublimat“, „Rückstand“ und „Watte-Aktivkohle“ gesammelt, mit Königswasser gelöst und mit ICP-OES analysiert. Für keines der untersuchten Elemente konnte die Massenbilanz zu 100% geschlossen werden. Beide Versuche erzielten sehr ähnliche Ergebnisse, was darauf hindeutete, dass die Ursachen für die Bilanzfehler vermutlich auf systematische Fehler beim präparativen Arbeiten zurückzuführen sind.

Die Massenströme der untersuchten Elemente sind in den Abbildung 12 bis Abbildung 17 grafisch aufbereitet. Während die Elemente Aluminium, Schwefel und Kalium eine Wiederfindung von über 100 % aufwiesen, fehlten für die Elemente Eisen, Calcium und Quecksilber Massenanteile für eine geschlossene Bilanz.

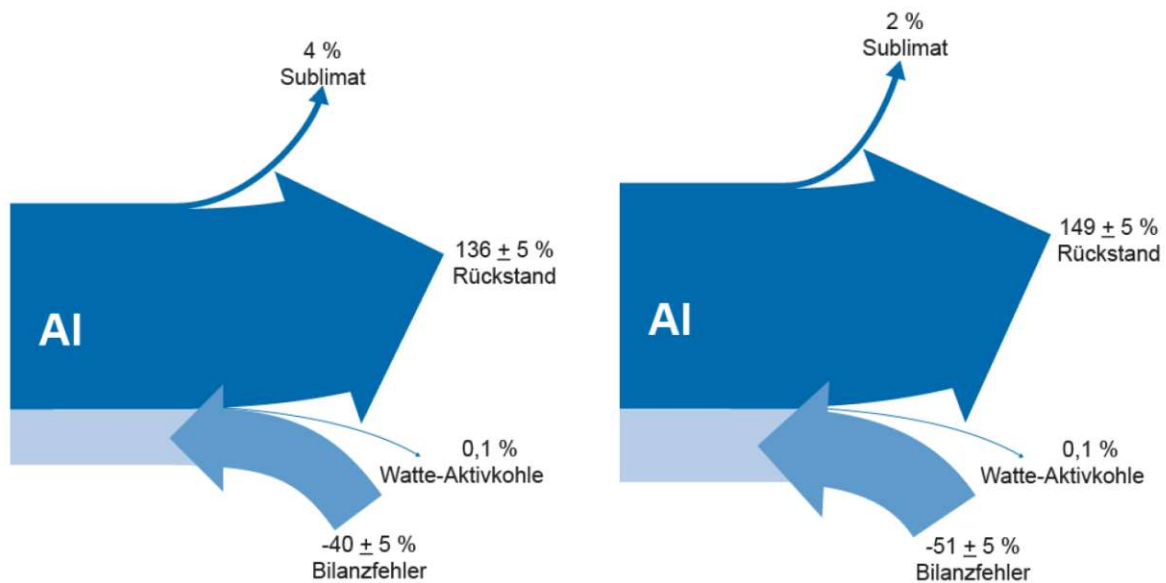


Abbildung 12: Massenströme bzw. Transferkoeffizienten für Aluminium, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze

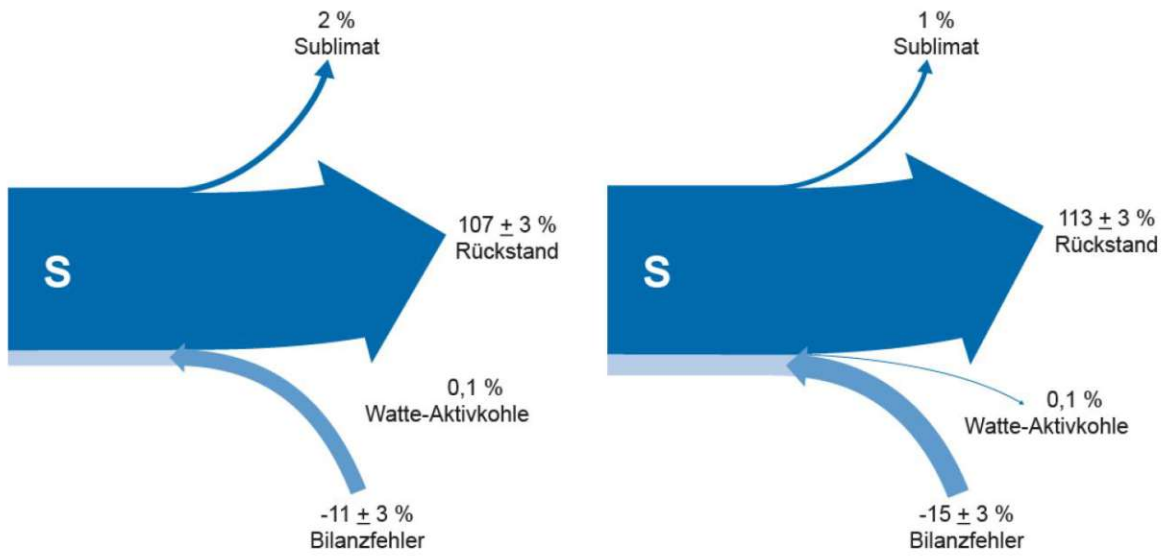


Abbildung 13: Massenströme bzw. Transferkoeffizienten für Schwefel, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze

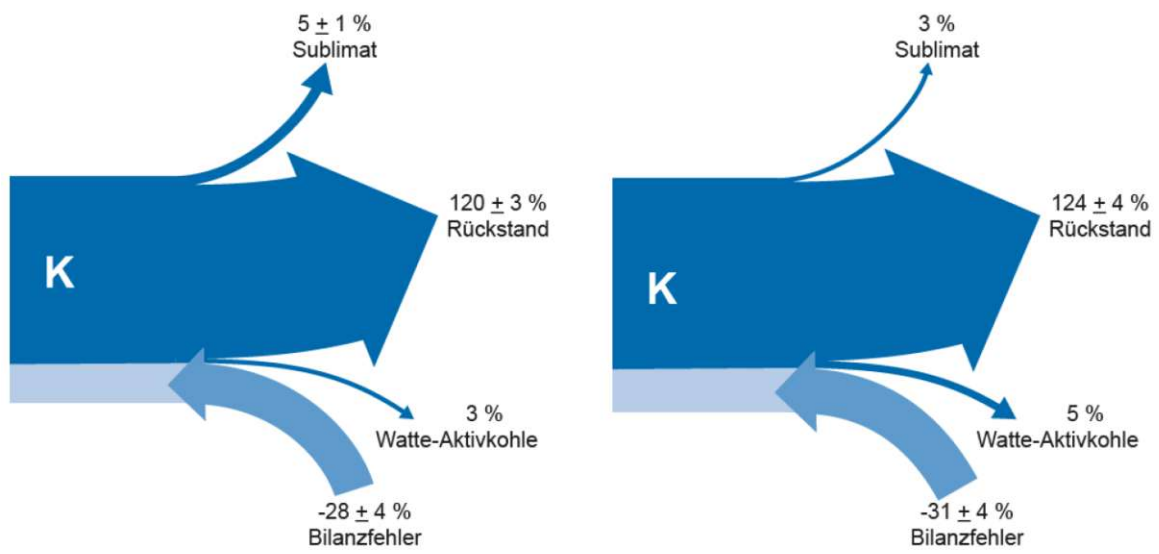


Abbildung 14: Massenströme bzw. Transferkoeffizienten für Kalium, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze

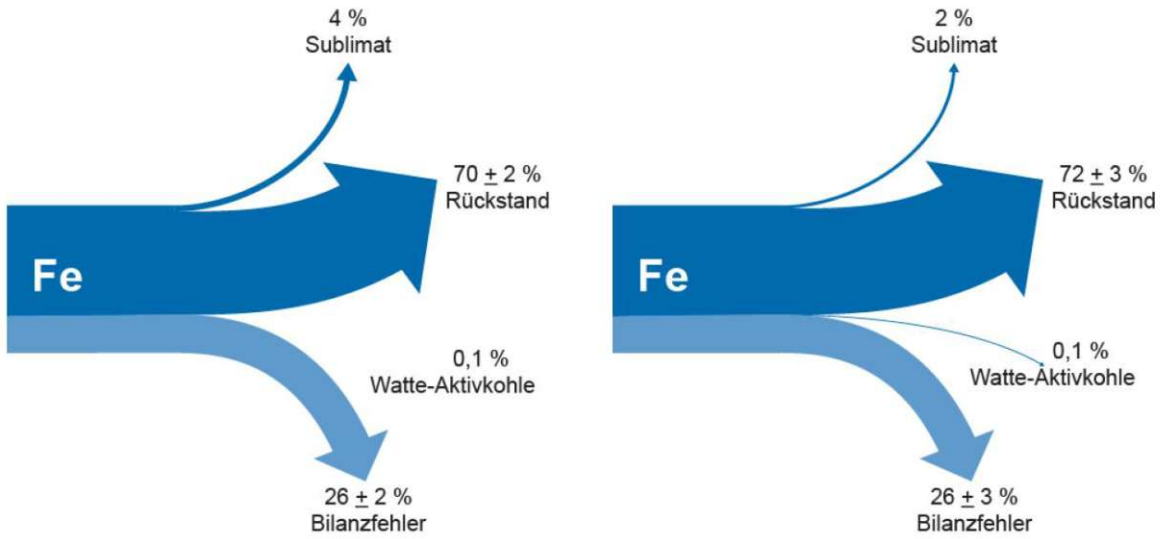


Abbildung 15: Massenströme bzw. Transferkoeffizienten für Eisen, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze

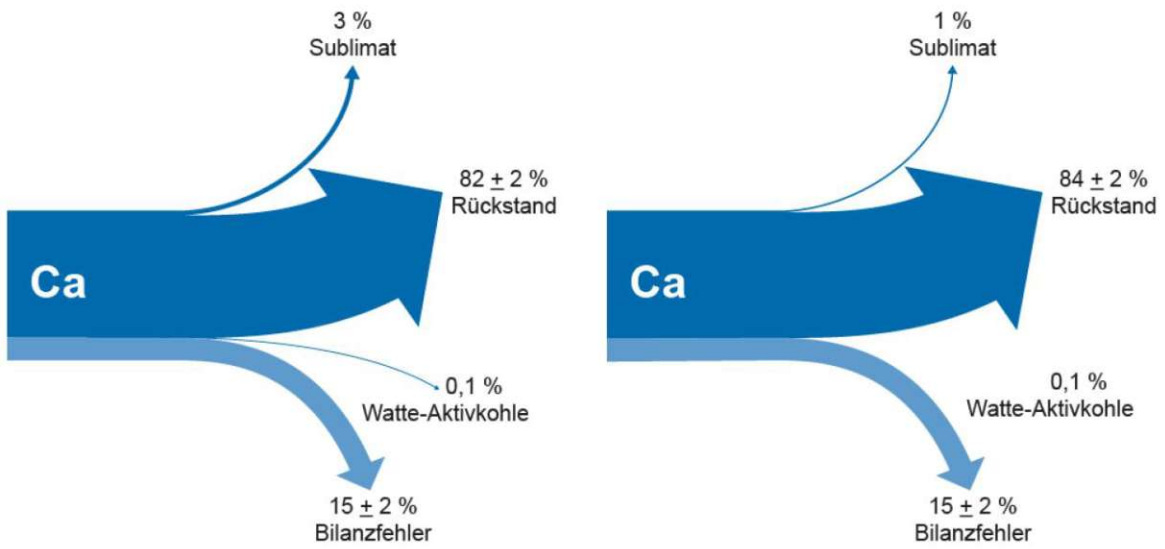


Abbildung 16: Massenströme bzw. Transferkoeffizienten für Calcium, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze

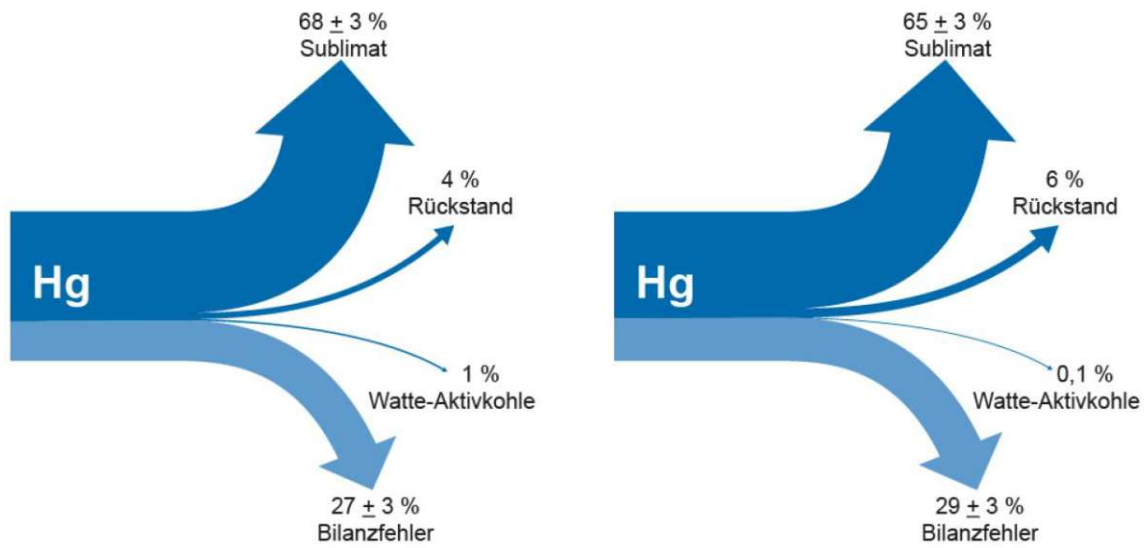


Abbildung 17: Massenströme bzw. Transferkoeffizienten für Quecksilber, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze

Als deutlicher Trend lässt sich erkennen, dass unter den betrachteten Elementen Quecksilber als einziges zum überwiegenden Teil im Sublimat wiederzufinden ist, während die übrigen Elemente nach der thermischen Behandlung vorwiegend im Rückstand verblieben sind.

Bei Aufschlüssen und Messungen des Watte-Aktivkohle-Adsorbers wurden so geringe Hg^0 -Konzentrationen gemessen, dass eine Überladung der Aktivkohle nicht gegeben war und somit Emissionen am Ende der Kondensationseinheit in die Umgebung ausgeschlossen werden konnte.

4.4 SIMULATION DER ABWASSERBEHANDLUNG

Die Laborversuche zur Abwasserbehandlung ergaben, dass bereits 95 % des Quecksilbergehaltes, bei einer vorherrschenden Chloridkonzentration von 30 g/l, durch die Zugabe von Kalkmilch gefällt wird. Das dabei entstandene Fällungsprodukt war rostbraun und ist in Abbildung 18 unter einem Lichtmikroskop dargestellt. Auffallend ist dabei eine kompakte Struktur, während sich nach einer thermischen Behandlung sowohl die Farbe geändert hatte als auch die Struktur unter dem Mikroskop weniger kompakt und aufgelockert erschien.



Abbildung 18: Hydroxidfällungsprodukt unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahme

Eine XRD-Analyse ergab, dass es sich dabei um Quecksilberoxychlorid ($\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$) handelte. Ebenso konnte CaCO_3 identifiziert werden. Dieses wurde mit der Kalkmilch eingetragen, da festes Ca(OH)_2 bei der Lagerung im Labor zu einem gewissen Teil CO_2 aus der Umgebungsluft aufnimmt und sich dadurch in unlösliches CaCO_3 umwandelt.

Beim schwarzen Niederschlag, der bei der Fällung mit TMT15 entstanden war, handelte es sich um Hg_3TMT_2 . Obwohl keine eigene XRD-Analyse durchgeführt wurde, kann dies gemäß Informationen des Herstellers von TMT15 angenommen werden [36]. Im Gegensatz zum Hydroxyidfällungsprodukt trocknete Hg_3TMT_2 nicht als Pulver, sondern in kleinen festen Stücken. In Abbildung 19 sind diese unter dem Lichtmikroskop erkennbar.

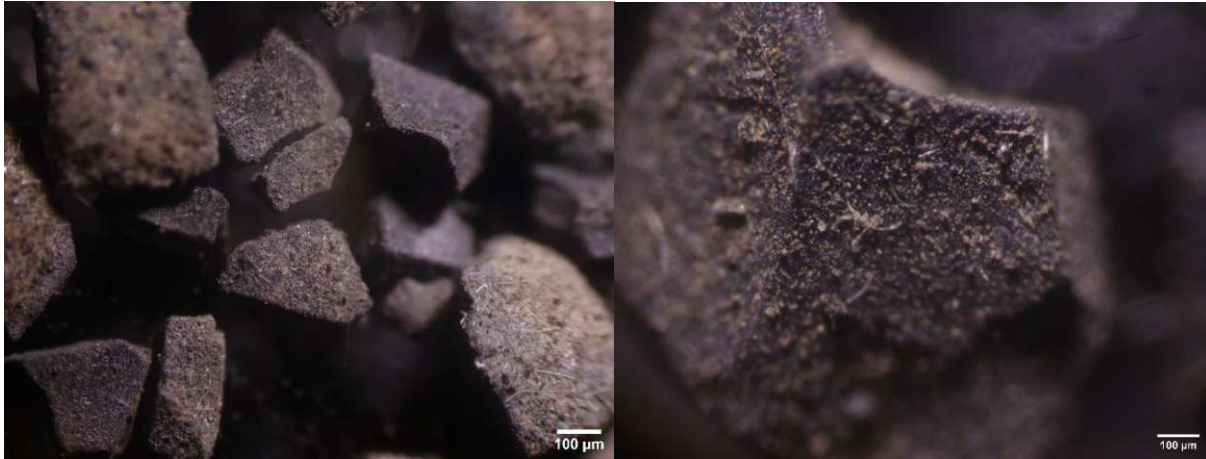


Abbildung 19: Hg_3TMT_2 unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahme

4.5 SEMI-QUALITATIVE ANALYSE DES FILTERKUCHENSUBLIMATS

Durch Vergleich von lichtmikroskopischen Aufnahmen des Filterkuchensublimats, welches bei der thermischen Behandlung von reinem Filterkuchen erhalten wurde, und welches aus mehreren unbekanntem Verbindungen bestand, und Aufnahmen der, durch XRD bestimmten Verbindungen aus den thermischen Behandlungen der isolierten Fällungsprodukte und von Mischungen der Fällungsprodukte mit Filterkuchen, konnten die Quecksilberverbindungen im Filterkuchensublimat auf semi-qualitative Weise bestimmt werden.

4.5.1 THERMISCHE BEHANDLUNG DER FÄLLUNGSPRODUKTE

Die thermische Behandlung von Hg_3TMT_2 erzielte in zwei Versuchen ähnliche, jedoch trotzdem unterschiedliche Resultate. Grund dafür könnte eine geringe Änderung im Aufbau gewesen sein, da der erste Versuch, als einziger Versuch im Kapitel 3.4, mit einer flacheren Aluminiumschale für das Sandbad durchgeführt wurde, wodurch der Sand eine größere Oberfläche besaß und dadurch die Temperaturen im Inneren des Kolbens vermutlich geringer waren, als beim zweiten Versuch mit einer tieferen Aluminiumschale, bei welcher der Sand den Kolben besser umschloss. Weiteres könnte auch die Unterbrechung des ersten Versuchs, das Abkühlen auf Raumtemperatur und erneute Aufheizen einen Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse gehabt haben.

Der Rückstand nach der thermischen Behandlung des ersten Versuches ist in Abbildung 20 dargestellt. Wie zu erkennen ist, war die Verbindung gelb und lag in einer stückigen Struktur, ähnlich wie ursprünglich Hg_3TMT_2 , vor. Der Rückstand machte den Eindruck hygroskopisch zu sein. Er wirkte feucht und verschmierte bei Zerkleinerung mit dem Spatel. Im erhaltenen

Sublimat konnten unter dem Lichtmikroskop zwei optisch unterschiedliche Verbindungen ausgemacht werden. Die roten Kristallite in Abbildung 21 wurden als Zinnober (α -HgS) identifiziert wurden. Der Nachweis mittels XRD wurde nicht durchgeführt, da der Hersteller ohnehin im Datenblatt von TMT15 angibt, dass sich Hg_3TMT_2 in der Hitze zu HgS zersetzt, was hiermit Bestätigung fand [36]. Die zweite schwarz, schimmernde Verbindung konnte erst im zweiten Versuch, in welchem nur diese Verbindung als Sublimat erhalten wurde, mittels XRD identifiziert werden.



Abbildung 20: Rückstand (TMT-Zersetzungsprodukt) thermische Behandlung Hg_3TMT_2 (Versuch 1) unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahme

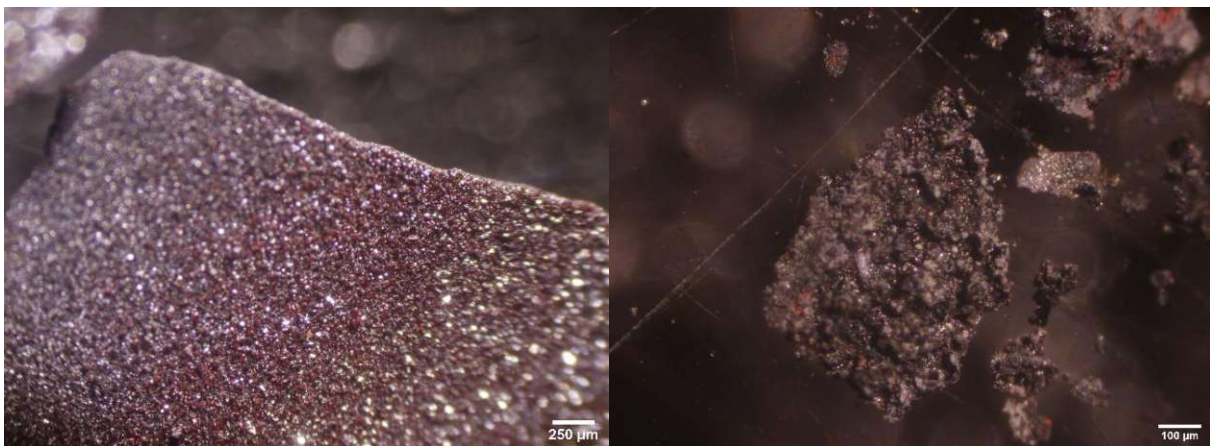


Abbildung 21: α -HgS (li.) und schwarz-schimmernde Verbindung (re.) in Sublimat von thermische Behandlung Hg_3TMT_2 (Versuch 1) unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahme

Der zweite Versuch unterschied sich von ersten zunächst darin, dass sich im Sublimationskolben gelbe Nadeln abgeschieden hatten, welche, mittels nasschemischer Nachweisreaktion mit konz. HNO_3 und BaCl_2 als Schwefel identifiziert wurde. Ein weißer

Niederschlag an BaSO_4 zeigte das Vorhandensein von SO_4^{2-} -Ionen an, welche durch die Oxidation von Schwefel durch HNO_3 entstanden waren (Abbildung 22).



Abbildung 22: Nachweisreaktion von Schwefel als BaSO_4 , vor (li.) und nach (re.) Zugabe BaCl_2 , eigene Aufnahme

Der Rückstand der thermischen Behandlung war in diesem Versuch weiß (Abbildung 23). Die stückige Struktur war größtenteils noch erkenntlich, jedoch konnte auch hier dasselbe, vermutlich hygroskopische Verhalten des Rückstandes wie in Versuch 1 beobachtet werden.

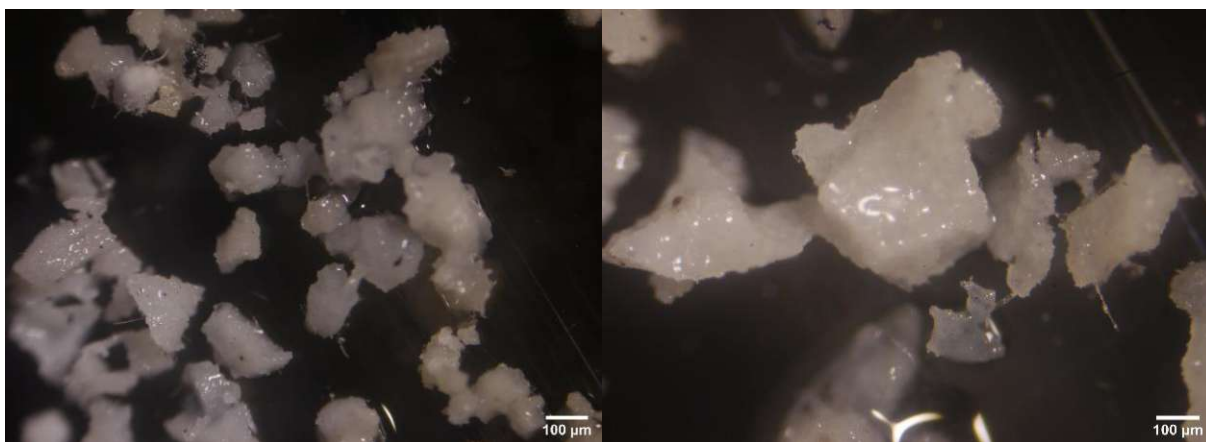


Abbildung 23: Rückstand (TMT-Zersetzungsprodukt) thermische Behandlung Hg_3TMT_2 (Versuch 2) unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahme

Der Farbunterschied stammte vermutlich daher, dass die Temperatur im zweiten Versuch im gesamten Kolben etwas höher war, wodurch der Schwefel, welcher den Rückstand in Versuch 1 gelb färbte, vollständig verdampft und im Sublimationskolben abgeschieden wurde.

Der Schwefel, welcher sich teilweise auch schon im Hals des Messkolbens abgeschieden hatte, war auch mit hoher Wahrscheinlichkeit der Grund für das schmierig, feuchte Verhalten des schwarzen Sublimats an diesen Stellen. Unter dem Mikroskop konnte beobachtet werden, dass es mit Schwefel angereichert war. Hingegen war dies beim „schwarzen“ Sublimat, welches sich im Bauch des Messkolbens abgeschieden hatte und bei dem es sich optisch eindeutig um dieselbe Verbindung wie im Hals des Sublimationskolben handelte, nicht der Fall. Dieses ließ sich im Bauch des Kolbens einfach mit dem Spatel von der Kolbenwand abkratzen, während es im Hals des Kolbens schmierig feucht und schwer zu entnehmen war.

Worum es sich bei diesem weißen Rückstandsprodukt genau handelte, wurde nicht genauer untersucht. Es könnte sich hierbei um TMT-Anhydrid, welches sehr gut wasserlöslich und eigentlich nur als Hydrat stabil ist, gehandelt haben, was auch das wasseraufnehmende Verhalten begründen könnte. Gemäß ECHA ist TMT55 (55%ige TMT-Lösung) unter Luftatmosphäre bis $370\text{ }^\circ\text{C}$ stabil [37]. Angesichts der Tatsache, dass Hg_3TMT_2 bei thermischer Behandlung HgS freisetzt, handelt es sich jedoch eher um ein Zersetzungsprodukt der Reaktion. Eine Mischung aus TMT-Anhydrid und einem Zersetzungsprodukt ist ebenfalls denkbar.

Das Sublimat des zweiten Versuches (Abbildung 24) bestand hauptsächlich aus der optisch schwarz-schimmernden Verbindung. Rote Kristallite wie im ersten Versuch, die deutlich Zinnober darstellten, konnten nicht festgestellt werden. Unter dem Lichtmikroskop konnten, bei der gegebenen Vergrößerung, keine Kristallite erkannt werden, stattdessen lag ein Art Netzwerk aus einer, in allen Farben schimmernden Struktur vor.

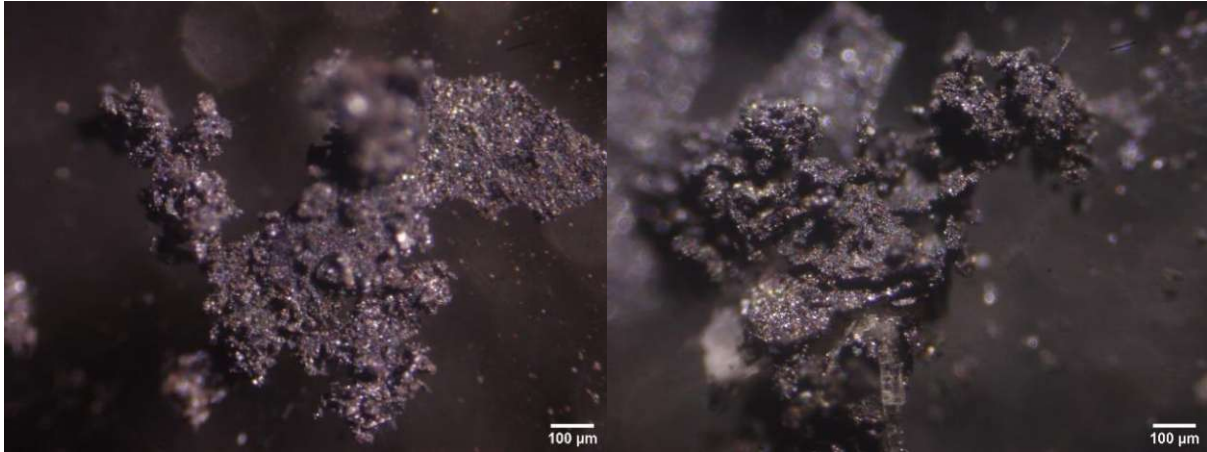


Abbildung 24: Sublimat thermische Behandlung Hg_3TMT_2 (Versuch 2) unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahme

Durch eine XRD-Analyse konnte festgestellt werden, dass es sich bei diesem Produkt um Quecksilbersulfid handelte, wobei Zinnober (α -HgS) und Metacinnabarit (β -HgS) zu etwa gleichen Teilen enthalten waren. Einige Peaks im Diffraktogramm konnten nicht zugeordnet werden, bei diesen handelte es sich vermutlich um Anteile des weißen Zersetzungsprodukts von TMT, da sich bei der Entnahme aus dem Kolben Produkt und Rückstand ein wenig vermischt hatten.

Die Abscheidung des Sublimats ließ zudem Rückschlüsse auf die Temperaturverteilung im Kolben zu. Es konnte in mehreren Versuchen beobachtet werden, dass sich das Sublimat immer erst ab einer Höhe von etwa 2,5 cm im Kolben abschied (Abbildung 25). Zwischen dem Kolbenboden, an dem der Filterkuchen $400\text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt war und der Höhe von etwa 2,5 cm war die Temperatur so hoch, dass das HgS nicht desublimieren konnte. Leider konnten keine Messungen der exakten Temperatur durchgeführt werden, jedoch ist davon auszugehen, dass es einen Temperaturgradienten im Kolben und im Sandbad gibt, sodass die Temperatur von unten nach oben, mit der Entfernung von der Heizplatte, sinkt. Es gibt somit einen Temperaturbereich von einigen Grad unter $400\text{ }^\circ\text{C}$, in welchem sich HgS und die anderen Sublimate noch nicht abscheiden.

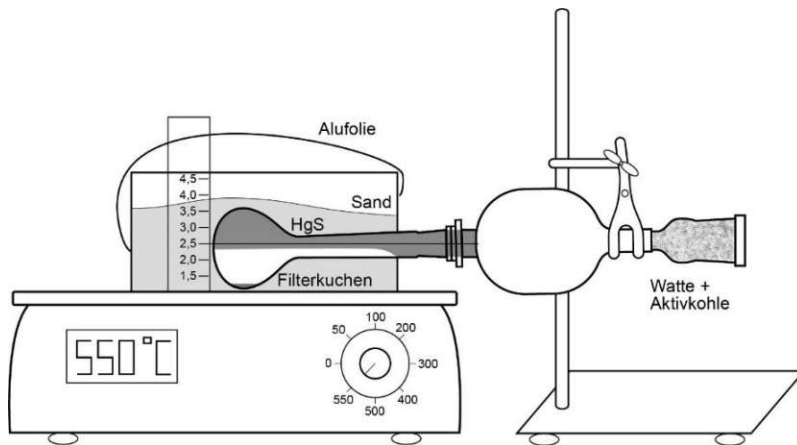


Abbildung 25: Temperaturverteilung bei der thermischen Behandlung, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze

In Abbildung 26 ist der Rückstand und das Sublimationsprodukt des Hydroxidfällungsproduktes nach fünfstündiger thermischer Behandlung abgebildet. Wie in den Vorversuchen beobachtet, hatte sich der Rückstand nach der Behandlung orange gefärbt. Gleichzeitig war ein weißes Sublimationsprodukt am Kolbenhals abgeschieden worden.



Abbildung 26: Thermische Behandlung des OH-Niederschlags nach 5 Stunden, eigene Aufnahme

In Abbildung 27 sind der Rückstand und das weiße Sublimationsprodukt unter dem Lichtmikroskop erkennbar.

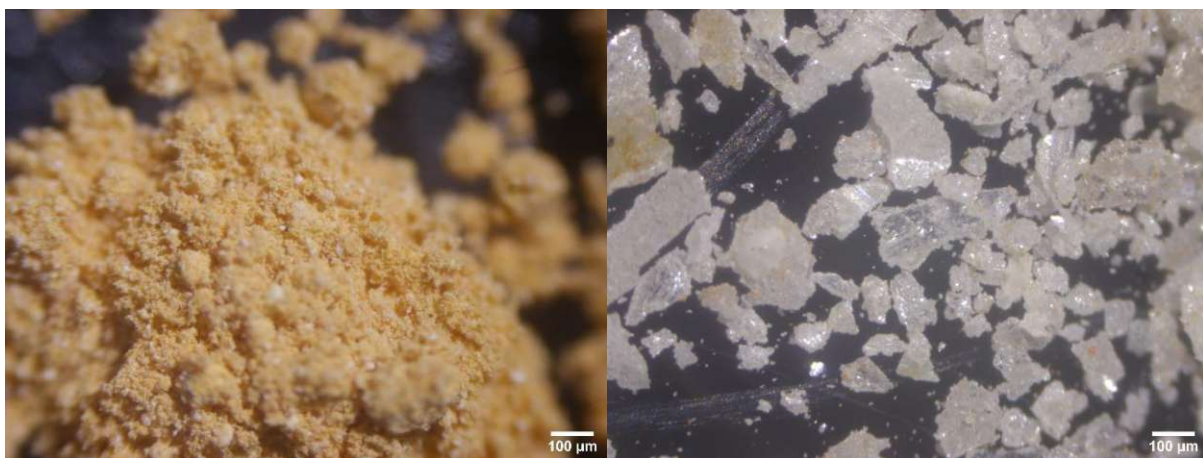


Abbildung 27: Rückstand (HgO) (li.) und weißes Sublimationsprodukt (Hg_2Cl_2) (re.) des Hydroxidfällungsproduktes nach thermischer Behandlung unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen

Gemäß Röntgendiffraktometrie handelte es sich bei dem orangenen Rückstand um HgO und bei dem Sublimationsprodukt um Hg_2Cl_2 , was aus Abbildung 28 hervorgeht. Im orangenen Rückstand konnte zusätzlich CaCO_3 identifiziert werden, welches bereits beim Fällungsprodukt vorhanden war und demnach bei der thermischen Behandlung unverändert blieb.

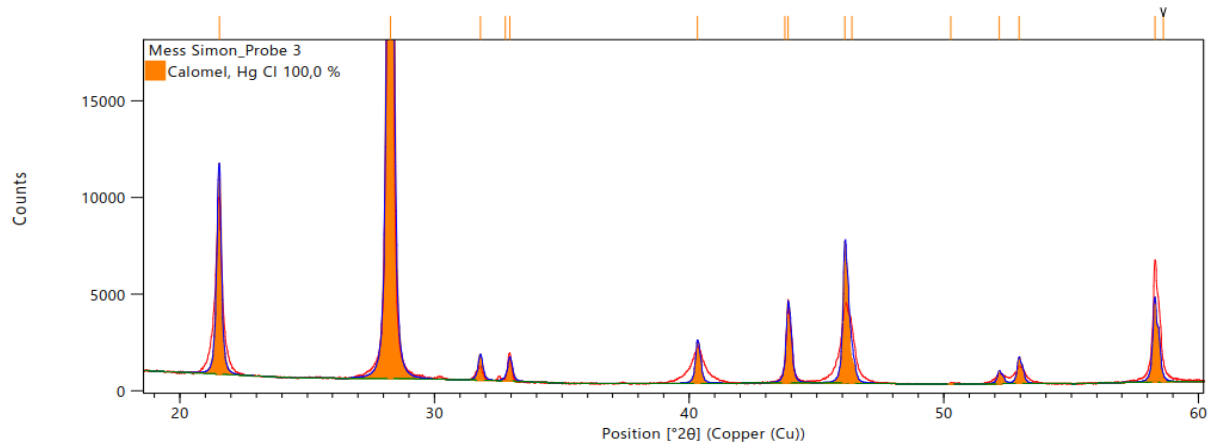


Abbildung 28: Diffraktogramm Sublimationsprodukt des Hydroxidfällungsproduktes, Screenshot HighScore XRD Software

Im Unterschied zu den Vorversuchen, bei denen die thermische Behandlung lediglich für 1,5 Stunden erfolgte, konnte bei einer fünfstündigen thermischen Behandlung auch metallisches Quecksilber aus dem Hydroxidfällungsprodukt erhalten werden. Abbildung 29 zeigt die metallischen Quecksilberkügelchen am Kolben und

Abbildung 30 dieses unter dem Lichtmikroskop.



Abbildung 29: Metallisches Quecksilber am Sublimationskolben nach thermischer Behandlung des Hydroxidfällungsproduktes, eigene Aufnahme

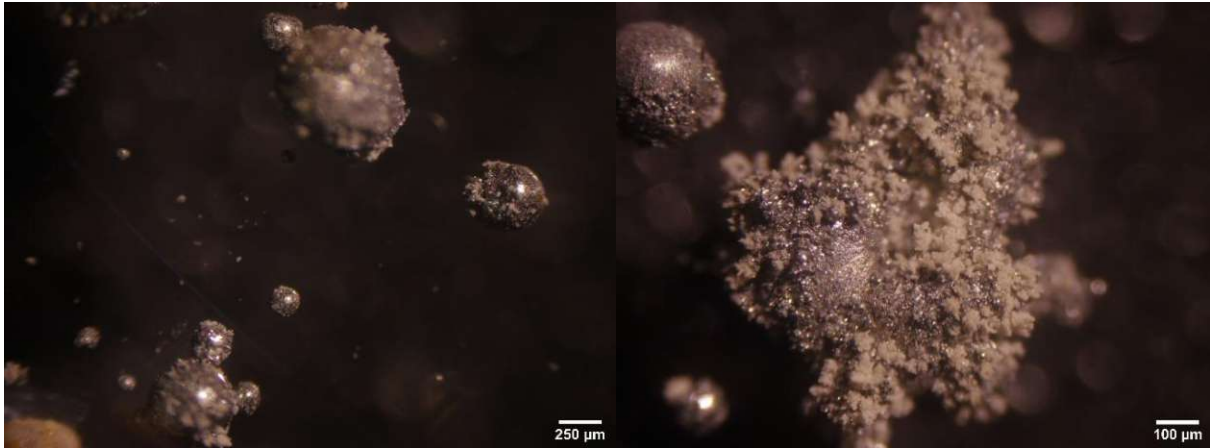


Abbildung 30: Metallisches Quecksilber nach thermischer Behandlung des Hydroxidfällungsproduktes unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen

Das metallische Quecksilber wies unter dem Lichtmikroskop weiße Abscheidungen an seiner Oberfläche auf. Es könnte sich hierbei um Hg_2Cl_2 handeln, welches aus der Disproportionierung von Hg_2Cl_2 entstanden ist, jedoch wurden dazu keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

4.5.2 THERMISCHE BEHANDLUNG DER FÄLLUNGSPRODUKT-FILTERKUCHEN-MISCHUNGEN

Die thermische Behandlung einer Hg_3TMT_2 -Filterkuchen-Mischung mit 20 % reinem Hg_3TMT_2 erzielte zum überwiegenden Teil jenes schwarze-schimmernde Sublimationsprodukt, welches ebenfalls beim zweiten Versuch der thermischen Behandlung von reinem Hg_3TMT_2 erhalten wurde (Abbildung 31). Bei diesem handelte es sich gemäß Kapitel 4.5.1 um eine Mischung aus α - HgS (Zinnober) und β - HgS (Metacinnabarit).

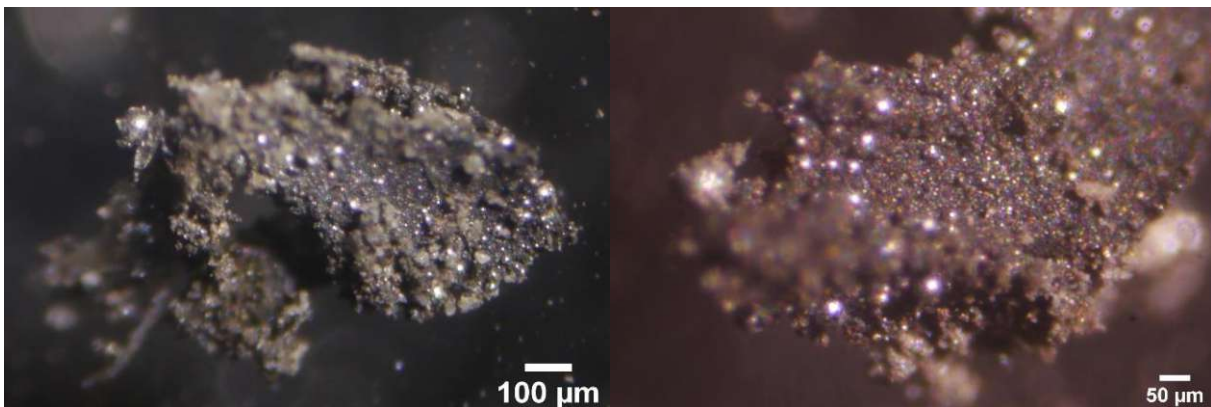


Abbildung 31: Sublimationsprodukt nach thermischer Behandlung einer Hg_3TMT_2 -Filterkuchen-Mischung unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen

Als zweites Sublimationsprodukt konnten teils weiße, teils transparente Kristalle ausgemacht werden (Abbildung 32). Diese mussten vom Anteil des Filterkuchens stammen, da sie bei der Behandlung von reinem Hg_3TMT_2 in beiden Versuchen nicht erhalten wurden. Dabei handelte es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Hg_2Cl_2 .

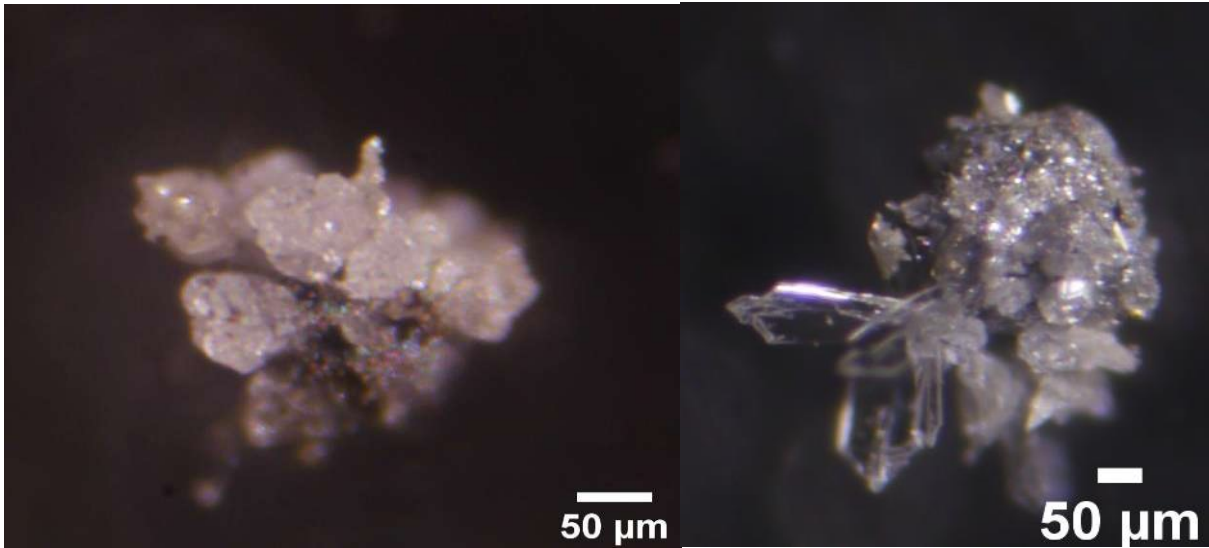


Abbildung 32: Weiße und transparente Kristalle (Hg_2Cl_2) aus thermischer Behandlung einer Hg_3TMT_2 -Filterkuchen-Mischung unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen

Ein weiterer deutlicher Unterschied zu der thermischen Behandlung von reinem Hg_3TMT_2 war, dass bei der Mischung mit Filterkuchen, bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen, metallisches Quecksilber gewonnen werden konnte. Bei keinem der beiden Versuche mit reinem Hg_3TMT_2 trat dies auf. Mögliche Gründe dafür werden in Kapitel 5 diskutiert. In Abbildung 33 sind die Quecksilberkügelchen am Kolben unter dem Lichtmikroskop zu erkennen.



Abbildung 33: Metallisches Quecksilber nach thermischer Behandlung von Hg_3TMT_2 -Filterkuchen-Mischung an Sublimationskolben (li.) und unter dem Lichtmikroskop (re.), eigene Aufnahme

Bei der Behandlung einer Mischung aus Hydroxidfällungsprodukt und Filterkuchen mit 20 % reinem Hydroxidfällungsprodukt, konnten dieselben Sublimationsprodukte Hg_2Cl_2 und metallisches Quecksilber (Abbildung 34), wie bei der thermischen Behandlung von reinem Hydroxidfällungsprodukt erhalten werden. Das Hg_2Cl_2 war hier jedoch transparent, während es in anderen Versuchen weiß auftrat. Dies zeigt, dass das Aussehen von Hg_2Cl_2 ein Spektrum von weißen bis transparente Kristalle abdeckt.

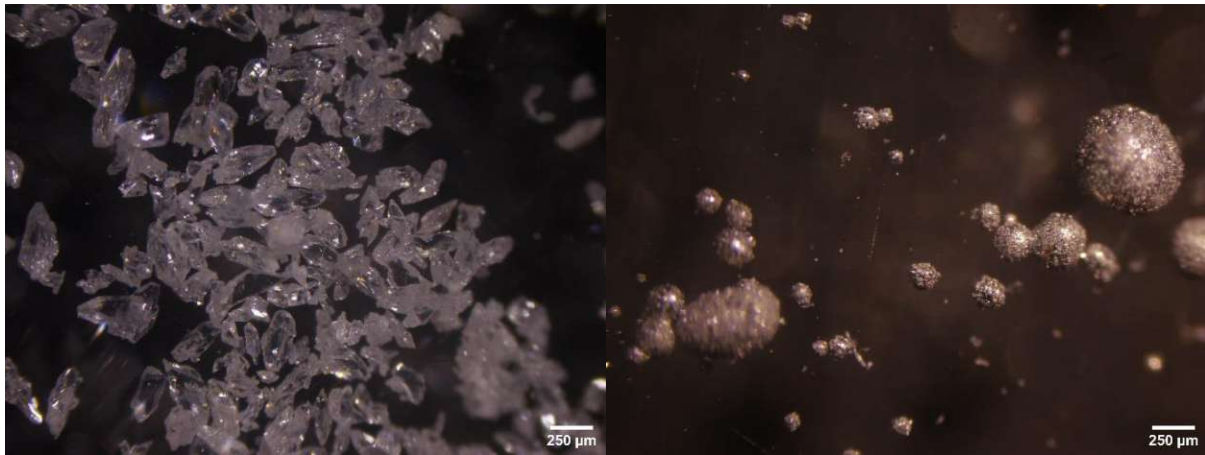


Abbildung 34: Transparente Kristalle (Hg_2Cl_2) (li.) und metallisches Quecksilber (re.) aus thermischer Behandlung einer Hydroxidfällungsprodukt-Filterkuchen-Mischung unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen

Auffallend war dabei, dass das metallische Quecksilber aus einer reinen metallischen Phase bestand und keine weißen Abscheidungen an der Oberfläche der Kugeln auftraten.

Das Diffraktogramm in Abbildung 35 stammt von den transparenten Kristalliten. Gleichzeitig sind die Reflexe von HgCl_2 blau eingezeichnet und es ist eindeutig keine Übereinstimmung mit der gemessenen Probe erkennbar. Somit stand fest, dass keine Mischung aus Hg_2Cl_2 und HgCl_2 vorlag.

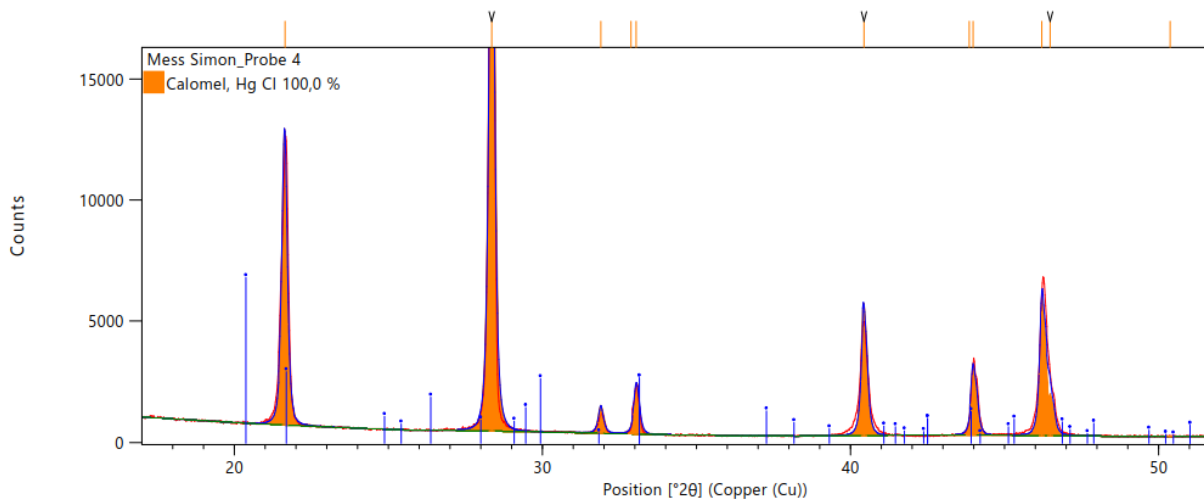


Abbildung 35: Diffraktogramm transparente Kristalle aus der thermischen Behandlung der Hydroxidfällungsprodukt-Filterkuchen-Mischung, Screenshot HighScore XRD Software

4.5.3 THERMISCHE BEHANDLUNG DES FILTERKUCHENS

Um genügend Material für eine semi-qualitative Analyse zu erhalten, wurde das Sublimat von drei hintereinander durchgeführten thermischen Behandlungen von Filterkuchen gesammelt und unter dem Lichtmikroskop betrachtet. Die Aufnahmen wurden mit den bisherigen Erkenntnissen aus Kapitel 4.5 verglichen und auf diese Weise bestimmt, welche Quecksilberverbindungen sich im Sublimat des Filterkuchens befanden.

Dabei konnte festgestellt werden, dass als Hauptbestandteil des Sublimats dieselbe schwarz-schimmernde Verbindung, die bei der thermischen Behandlung von reinem Hg_3TMT_2 auftrat, erhalten werden konnte (Vergleiche Kapitel 4.5.1). Gemäß XRD handelte es sich dabei um eine Mischung aus α -HgS (Cinnabarit) und β -HgS (Metacinnabarit). Aufnahmen dieser Verbindung sind in Abbildung 36 dargestellt.

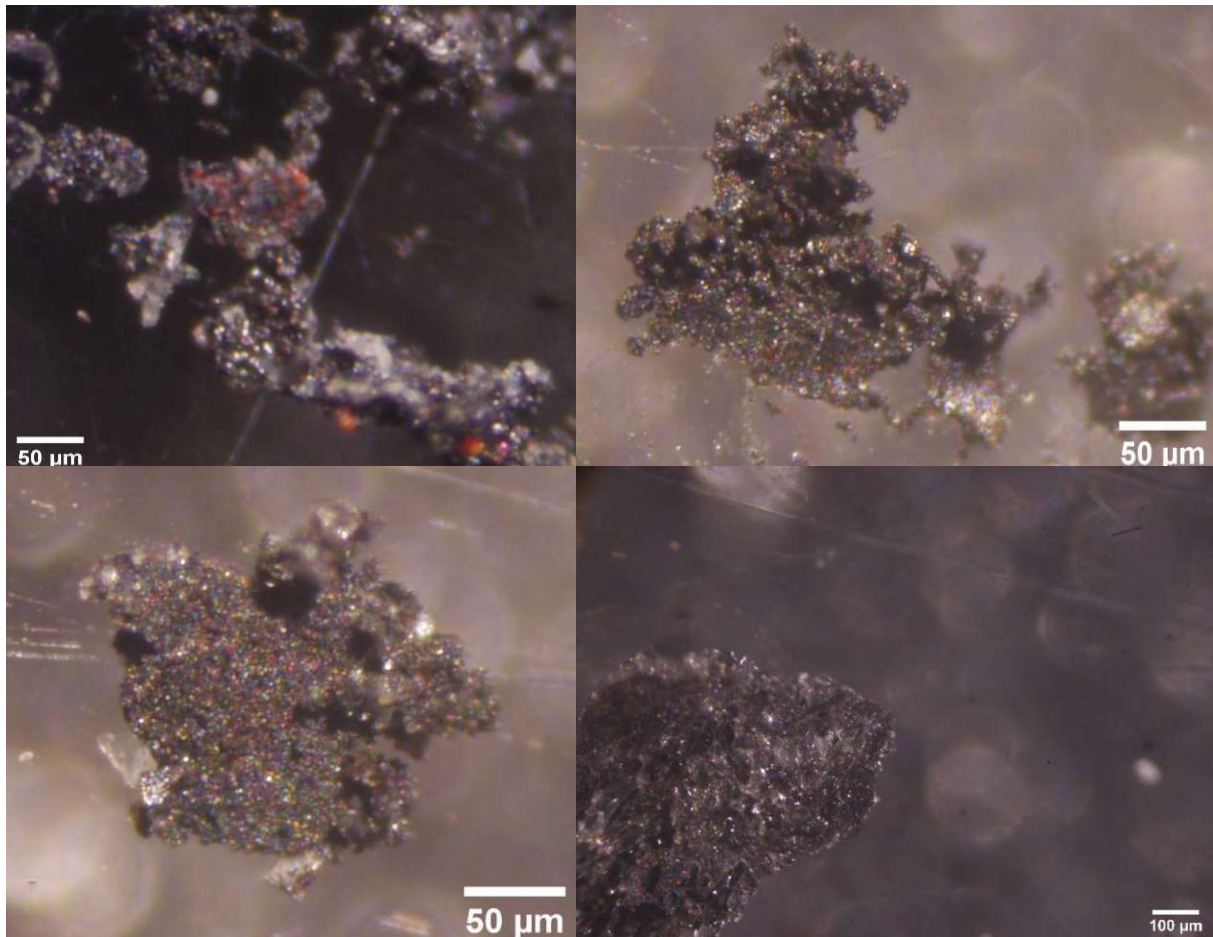


Abbildung 36: Schwarz-schimmernde Verbindung (α -und β -HgS) im Sublimat aus thermischer Behandlung von Filterkuchen unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen

Als weiterer Bestandteil des Sublimats wurde eine teils weiße, teils transparente Verbindung identifiziert, bei der es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Hg_2Cl_2 handelte (Abbildung 37). Ebenfalls konnte metallisches Quecksilber erhalten werden (Abbildung 38).

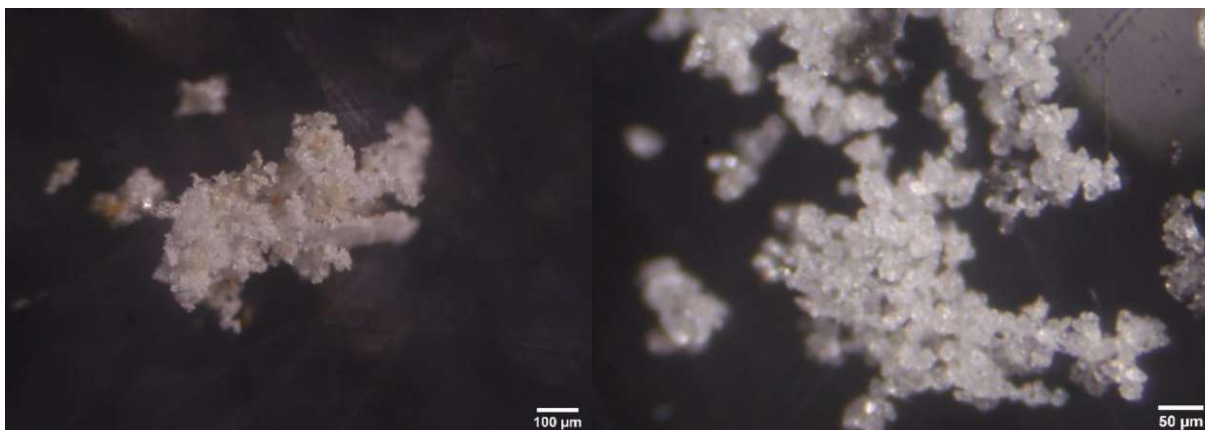


Abbildung 37: Teils weiße, teils transparente Verbindung (Hg_2Cl_2) in Sublimat aus thermischer Behandlung von Filterkuchen unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen

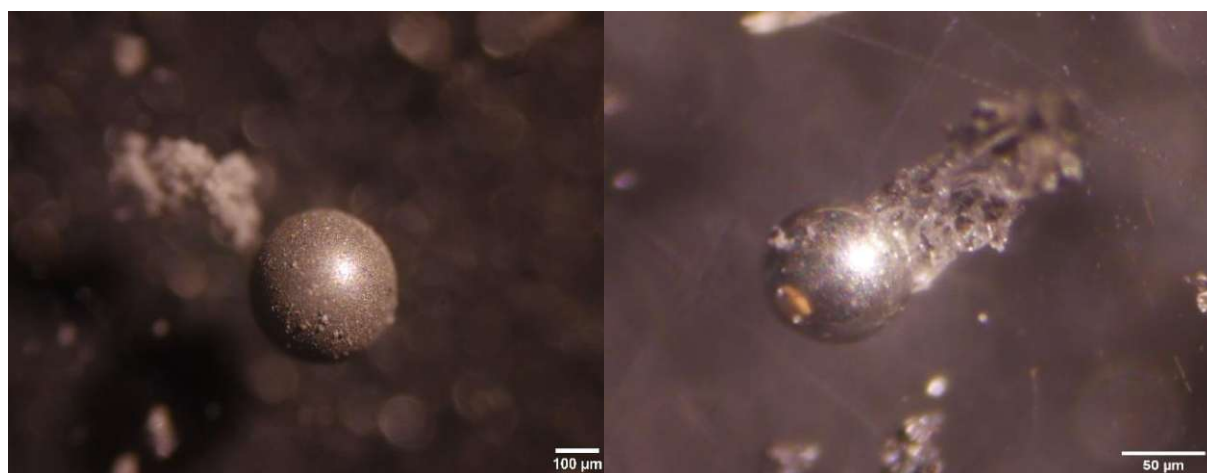


Abbildung 38: Metallisches Quecksilber in Sublimat aus thermischer Behandlung von Filterkuchen unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass bei einer thermischen Behandlung von Filterkuchen bei 400 °C die Verbindungen HgS , Hg_2Cl_2 und Hg^0 in einer sublimierten Fraktion auftreten.

Ob teilweise eine Zersetzungsreaktion (Disproportionierung) von Hg_2Cl_2 zu Hg^0 und HgCl_2 stattfindet, wie möglicherweise in

Abbildung 30 sichtbar, und dieses als weiteres Produkt in Betracht gezogen werden muss, wurde nicht weiter untersucht.

5 DISKUSSION

Die Massenbilanzen der ausgewählten Elemente konnten mit der gegebenen Apparatur und Methode nur unzureichend geschlossen werden. Interessant ist vor allem, dass eine Doppelbestimmung sehr ähnliche Ergebnisse lieferte, was auf systematische Fehler hindeuten würde, deren Ursachen jedoch bis zuletzt nicht gänzlich geklärt werden konnten.

Während die Transferkoeffizienten der Elemente Aluminium, Schwefel und Kalium in Summe zu hoch sind, was bedeutet, dass in den Outputströmen der Versuche eine größere Masse der Elemente gefunden wurde als im Input gegeben war, gibt es bei den Elementen Calcium, Eisen und Quecksilber Verluste. Die Summe der Outputströme war bei diesen geringer als die der Inputströme.

Aufschlüsselungen in die einzelnen Fraktionen zeigten, dass sich alle Elemente bis auf Quecksilber nach der thermischen Behandlung weiterhin hauptsächlich im Rückstand befanden. Daraus kann geschlossen werden, dass dies hauptsächlich in Verbindungen im Filterkuchen vorliegen, die bei 400 °C nicht sublimieren bzw. verdampfen.

Bei der Aufarbeitung des Rückstandes könnte es zu systematischen Fehlern während des Arbeitens gekommen sein, woraus sich die Bilanzfehler erklären ließen. Es ist gleichzeitig denkbar, dass die untersuchten Elemente im Filterkuchen in Verbindungen vorlagen, welche generell durch den durchgeführten Königswasserauszug nur unzureichend gelöst werden konnten. Fest steht, dass es nach dem Königswasserauszug einen unlöslichen Rückstand gab, der abfiltriert wurde. Beim Abfiltrieren könnte es durch unvollständiges Nachwaschen des Rückstands zu geringen Verlusten gekommen sein. Eine weitere Möglichkeit ist, dass schon beim Ausspülen des Kolbens mit kaltem Königswasser, mit dem Ziel das gewonnene Sublimat zu lösen, gewisse Verbindungen unzureichend gelöst werden konnten und an der Kolbenwand adsorbiert verblieben sind. Zusätzlich war die Schlißverbindung zwischen Kolben und Glasrohr nach den Versuchen so festgefressen, dass die Teile nur durch die Hilfe eines Glasbläfers getrennt werden konnten. Hier könnte es zur Ausbildung von Salzen gekommen sein, die zu den Verlusten beigetragen haben könnten.

In der Europäischen Norm „Charakterisierung von Abfällen-Aufschluss zur anschließenden Bestimmung des in Königswasser löslichen Anteils an Elementen in Abfällen“ werden als weitere Fehlerquelle, das Herauslösen von Elementen aus dem Glas des Kolbens durch das Königswasser genannt [38]. Dadurch könnten die Transferkoeffizienten von über 100 % von Aluminium und Kalium zustanden gekommen sein.

Calcium, welches hauptsächlich als Kalkmilch und teilweise als Gips in den Filterkuchen eingetragen wird, wurde vor der Durchführung der Versuche im Rückstand erwartet, was sich in den Versuchen bestätigte. Eisen wird bei der Abwasserreinigung überwiegend als Flockungsmittel FeCl_3 in das Abwasser eingetragen. Würde es als dieses im Filterkuchen vorliegen, wäre es im Sublimat zu erwarten, da FeCl_3 eine Sublimationstemperatur von 316 °C besitzt [26, p. 4.45]. In wässriger Phase und bei einem vorliegendem pH-Wert von 9 wandelt sich FeCl_3 jedoch in Eisen(III)hydroxid bzw. hydratisiertes Eisen(III)oxid um, welches bei einer Temperatur von 400 °C nicht in die Gasphase übergeht [39, p. 111]. In den Versuchen konnte gezeigt werden, dass Eisen tatsächlich hauptsächlich im Rückstand nach der thermischen Behandlung des Filterkuchens verblieben ist.

Quecksilber war als einziges Element vorwiegend im Sublimat wiederzufinden. Besonders hierbei könnte das kalte Königswasser eine zu geringe Löslichkeit des HgS bewirkt haben, wenn man die eher kurze Kontaktzeit zwischen kalter Säure und Kolben beim Ausspülen bedenkt. Dies stellt möglicherweise eine Verlustquelle für Quecksilber dar, da bei den Versuchen der Beschlag des Kolbens mit schwarzem Sublimat optisch kaum sichtbar war und man daher nicht erkennen konnte, ob das Sublimat vollständig gelöst worden war oder nicht. Der Kolben wurde dreimal gespült und anschließend die gesammelte Sublimatfraktion mit ICP-OES analysiert. In der Literatur wird beschrieben, dass sich Zinnober in heißer konzentrierter Salpetersäure nur zu 40-80 % löst und selbst Königswasser nur dann die Löslichkeit erhöhte, wenn in geschlossenen Systemen bei erhöhter Temperatur gearbeitet wird [40, p. 370]. Demnach wäre das mehrmalige Spülen des Kolbens mit kaltem Königswasser nicht ausreichend gewesen, um das Hauptprodukt HgS vollständig aus dem Kolben zu gewinnen, was den Bilanzfehler erklären könnte.

Die Kondensation von metallischem Quecksilber ist schwierig und wird industriell in Anlagen mit Eisenrohr-Kondensatoren als geeigneten Kühlfällen durchgeführt [27, p. 697]. Da bei der eigenen Versuchsanordnung kein Trägergasstrom die Quecksilberdämpfe zur Kühlfalle transportiert hat könnte es zu keiner vollständigen Kondensation des Quecksilbers gekommen sein, sondern es wäre möglich, dass dieses teilweise in der Gasphase verblieben ist. Demnach wären Verluste an elementarem Quecksilber beim Öffnen der Apparatur über die Gasphase entstanden. Es wird vermutet, dass die Bilanz mit einer geeigneten Kühlfalle, sowie einem Trägergasstrom für die Quecksilberdämpfe, noch weiter verbessert hätte werden können.

Ein besonderes Augenmerk im Zusammenhang mit einer Massenbilanz muss auf die Rolle von Kristallwasser gelegt werden. Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, wurde die Probe zwar getrocknet, jedoch nur bei einer maximalen Temperatur von 150 °C. Es ist davon auszugehen, dass alle Verbindungen im Filterkuchen maximal hydratisiert vorliegen. Bei 150 °C wird die Restfeuchte des Filterkuchens entfernt und auch teilweise werden enthaltene Verbindungen bereits Kristallwasser abspalten. Der Temperaturbereich zwischen 150– 400 °C könnte noch zu einer weiteren Entfernung des Kristallwassers einzelner Verbindungen geführt haben. Der ungewisse Anteil an Wasser in den Einwaagen von Filterkuchen ist für die Bilanzfehler mitverantwortlich und müsste in weiteren Untersuchungen exakt bestimmt werden.

Insgesamt ist festzuhalten, dass die tatsächlichen Ursachen für die Bilanzfehler nicht gesichert ausgemacht werden konnten. Wiederholungen der Versuche und eine Validierung der analytischen Methode könnten Antworten auf diese Fragen liefern. Ebenso muss in Betracht gezogen werden, dass im vorhanden Versuchsaufbau möglicherweise ein vollständiges Schließen der Massenbilanzen nicht möglich und eine Weiterentwicklung der Apparatur nötig ist.

Der Quecksilbergehalt im Rückstand konnte bei den gegebenen Versuchsparemtern von 4 h bei 400 °C auf 60 mg/kg gesenkt werden, was den Grenzwert für die Reststoffdeponie von 20 mg/kg immer noch überschreitet. Im Gegensatz dazu zeigten Versuche von Lutz [4], dass der Quecksilbergehalt bei 400 °C schon nach einer Stunde Behandlungszeit unter den Grenzwert gesenkt werden konnte und bei 500 °C nur noch eine Behandlungszeit von 30 Minuten nötig war.

Die Unterschiede zwischen den Versuchen im Labor und der Abwasserbehandlung in der Müllverbrennungsanlage liegen darin, dass die realen Abwässer eine Vielzahl von Ionen unterschiedlicher Konzentrationen beinhalten. Damit können die möglichen chemischen Reaktionen schwer erfasst und die tatsächlich ablaufenden Reaktionen könnten nur mit sehr großem Aufwand modelliert werden, was den Umfang dieser Arbeit überstiegen hätte. In dieser Arbeit lag der Fokus auf den vorliegenden Quecksilberverbindungen. Es muss erwähnt werden, dass aufgrund der vielen Ionen und Reaktionsmöglichkeiten in wässriger Lösung ein gewisser Anteil an Quecksilberverbindungen in der realen Abwasserbehandlung Reaktionen eingeht, die in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurden. Aufgrund der guten Komplexbildungseigenschaften des Quecksilbers werden daher vermutlich bevorzugt Komplexe mit gemischten Liganden gebildet. Falls Liganden vorliegen, die stabilere Bindungen mit Hg^{2+} bilden können als Cl^- -Ionen, kann eine teilweise oder vollständige Ligandensubstitution stattfinden. Sollten dabei bereits schwer lösliche Komplexe entstehen, würden diese als solche im Filterkuchen vorliegen.

Zu Beginn der Arbeit war die Hypothese, dass Quecksilber im Filterkuchen als Hg_3TMT_2 vorliegt, da bekannt war, dass als Fällungsmittel für Quecksilber TMT15 verwendet wird. Als versucht wurde Hg_3TMT_2 unten denselben alkalischen Bedingungen, wie sie in der Abwasserbehandlung vorherrschen, auszufällen, wurde festgestellt, dass sich bereits durch die Erhöhung des pH-Werts die schwerlösliche Quecksilberverbindung Quecksilberoxychlorid ($\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$) bildete. Zum Auftreten einer solchen Verbindung bei der Abwasserbehandlung konnten keine Hinweise in der Literatur gefunden werden, wenngleich generell kaum Literatur zu den Quecksilberverbindungen im Filterkuchen ausfindig gemacht werden konnte. Bei der Frage, ob Quecksilberoxychlorid im Filterkuchen der Müllverbrennungsanlage als nennenswerte Quecksilberverbindung auftritt und dementsprechend berücksichtigt werden muss, ist zunächst auf den Unterschied der Quecksilberkonzentration zwischen der hergestellten Lösung im Labor und dem Abwasserstrom in der Müllverbrennungsanlage hinzuweisen. Im Labor lag Hg^{2+} hundertfach konzentrierter vor als im Abwasserstrom der Müllverbrennungsanlage. An der Bildung des $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$ sind fünf Quecksilbermoleküle beteiligt und bei höherem Verdünnungsgrad ist die Vernetzung von fünf dieser Moleküle statistisch unwahrscheinlicher. Im Zuge der Arbeit konnten dennoch einige Hinweise gefunden werden, die deutlich für das Auftreten des schwerlöslichen Quecksilberoxychlorid im Filterkuchen, als Produkt der Hydroxidfällung mit Kalkmilch, bei der Abwasserbehandlung in der Müllverbrennungsanlage sprechen.

Der Chloridgehalt des Wäscherwasser 1 wurde im Labor mit 30 g/l anstelle von 23-26 g/l als etwas zu hoch abgeschätzt. Gemäß den in Kapitel 1.5 angeführten Berechnungen von Hahne et. al. [41] dürfte bei einem Chloridgehalt von 30 g/l (0,85 mol/l) die Konzentration an Chloridionen so hoch sein, dass eine Erhöhung des pH-Wertes die Löslichkeit des Quecksilbers nicht beeinflussen sollte. Dennoch wurde in den Laborversuchen das Quecksilber zu 95 % bereits durch die Erhöhung des pH-Werts gefällt, was den Berechnungen von Kahne widerspricht. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei den Berechnungen die gemischte Spezies $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$ nicht berücksichtigt wurde und die Quecksilberkonzentration in den selbst durchgeführten Versuchen sehr hoch war. Auffällig dabei ist, dass die Fällung des Quecksilbers durch Kalkmilch zwar weitestgehend, aber nicht vollständig möglich war. Dies kann auf die intrinsische Löslichkeit von Hg^{2+} Verbindungen zurückgeführt werden und erklärt weshalb die Fällung in der Abwasserbehandlung mit TMT15 vervollständigt werden muss.

Da bei der thermischen Behandlung des Filterkuchens überwiegend Quecksilber(II)sulfid gewonnen werden konnte, ist davon auszugehen, dass Quecksilberoxychlorid zu einem deutlich geringeren Anteil im Filterkuchen vorliegt als Quecksilber(II)sulfid. Würde Quecksilberoxychlorid tatsächlich zu 95 % im Filterkuchen vorliegen, wäre nach einer thermischen Behandlung hauptsächlich Quecksilber(I)chlorid gewonnen worden, was nicht der Fall war. Um die tatsächlichen Quecksilberspezies und ihre Anteile im Filterkuchen bestimmen zu können, müssten weitere Versuche mit den Konzentrationen, die im Abwasser der Müllverbrennungsanlage vorliegen, oder mit realem Abwasserproben durchgeführt werden.

Bei allen Versuchen, bei denen eine thermischen Behandlung durchgeführt wurde, betrug die Temperatur 400 °C und die Behandlungsdauer 4 Stunden. Bei der Behandlung des reinen Quecksilberoxychlorid konnte metallisches Quecksilber als Kondensat und Quecksilber(I)chlorid (Hg_2Cl_2) als Sublimat identifiziert werden. Zusätzlich konnte bestimmt werden, dass Quecksilber(II)oxid (HgO) bei den gegebenen Versuchsbedingungen im Rückstand verblieb. In einer 20% Mischung mit Filterkuchen konnte ebenfalls metallisches Quecksilber und Quecksilber(I)chlorid bestimmt werden.

Beim Erhitzen von reinen Hg_3TMT_2 wurde ausschließlich ein Gemisch aus α - und β -HgS als Sublimat erhalten. Eine 20% Mischung des Niederschlags mit Filterkuchen führte neben HgS auch zu kondensiertem metallischem Quecksilber. Dabei war die Ausbeute an metallischem Quecksilber so hoch, dass dieses nicht nur vom Filterkuchenanteil in der Mischung stammen konnte. Diese Beobachtung deutet auf eine reduzierende Wirkung von einem oder mehreren Bestandteile des Filterkuchens hin, wodurch metallisches Quecksilber gebildet wird.

Bei Versuchen mit reinem Filterkuchen trat metallisches Quecksilber selten auf, konnte aber dennoch eindeutig identifiziert werden. Als Hauptprodukt bei der thermischen Behandlung konnte in reinem Filterkuchen die Verbindung, die als Mischung aus α - und β -HgS identifiziert wurde, bestimmt werden. Zu geringem Anteil konnte optisch eine Verbindung ermittelt werden, die mit hoher Wahrscheinlichkeit Quecksilber(I)chlorid entspricht. Einen indirekten Hinweis für die Existenz von Quecksilberoxychlorid im Filterkuchen und dadurch von Quecksilber(I)chlorid im Sublimat des Filterkuchens, stellte zudem die Tatsache dar, dass der Quecksilbergehalt im Filterkuchen nach 4-stündiger Behandlung immer noch 60 mg/kg betrug. Bei der Behandlung von reinem Quecksilberoxychlorid verblieb Quecksilber(II)oxid im Rückstand, während Hg_3TMT_2 bei 400 °C und 4 Stunden Behandlungszeit vollständig zu Quecksilber(II)sulfid zersetzt wird. Bei der im Rückstand nach der thermischen Behandlung von Filterkuchen verbliebene Quecksilberkonzentration von 60 mg/kg könnte es sich demnach um Quecksilber(II)oxid handeln, welches aus der unvollständigen Zersetzung des Quecksilberoxychlorids stammen könnte.

Weiters konnte beobachtet werden, dass bei der Behandlung von reinem Filterkuchen hauptsächlich Quecksilber(II)sulfid abgeschieden wurde. Dies konnte durch zusätzliche Versuche auf eine thermische Zersetzung des Fällungsproduktes Hg_3TMT_2 zurückgeführt werden, welches sich bekanntermaßen im Filterkuchen befand, da in der Abwasserbehandlung TMT15 eingesetzt wird. Neben Hg_3TMT_2 trat in den Laborversuchen auch ein Hydroxidfällungsprodukt, welches durch die Neutralisation mit Kalkmilch entstand und bei welchem es sich um Quecksilberoxychlorid handelte, auf. In welchem Verhältnis die Fällungsprodukte im Filterkuchen vorliegen konnte im Zuge der Arbeit nicht festgestellt werden. Da Quecksilber(II)sulfid als das Hauptprodukt einer thermischen Behandlung des

Filterkuchens identifiziert wurde, kann gefolgert werden, dass Quecksilber im Filterkuchen vorwiegend, aber nicht ausschließlich, als Hg_3TMT_2 vorliegt.

Das Ziel, den Quecksilbergehalt des Filterkuchens bis unter 20 mg/kg, den Grenzwert für die Reststoffdeponie, zu senken, konnte bei den gegebenen Versuchsbedingungen und der vorhandenen Apparatur nicht erreicht werden. Gleichzeitig war aus den Untersuchungen von Lutz [4] bekannt, dass es gelungen war, den Gehalt unter 20 mg/kg Quecksilber bei 400 °C zu senken, was im Gegensatz zu den eigenen Beobachtungen steht. Lutz konnte zeigen, dass die Behandlungszeit neben der Temperatur eine entscheidende Rolle spielt. Wären die untersuchten Proben länger thermisch behandelt worden, oder wären höhere Temperaturen erreicht worden, so hätte der Quecksilbergehalt vermutlich bis unter den Grenzwert gesenkt werden können.

Bei der thermischen Behandlung des reinen Hydroxidfällungsproduktes Quecksilberoxychlorid muss beachtet werden, dass HgO im Rückstand verblieben ist. Die offene Frage hierbei ist, wie langsam HgO bei 400 °C verdampft wird bzw. ob es bereits langsam in seine Elemente zersetzt wird. Möglicherweise ist der Grund, weshalb in den Untersuchungen von Lutz bei 500 °C der Quecksilbergehalt bereits nach einer halben Stunde bis unter 20 mg/kg gesenkt werden konnte, dass bei dieser Temperatur HgO zu Hg und O_2 zersetzt wird.

Für das Quecksilber(II)sulfid (HgS) würde eine thermische Behandlung bei 500 °C ebenfalls zu einer Zersetzung in seine Elemente führen. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass beim Erhitzen unter Luftatmosphäre bereits bei 400 °C eine Reaktion mit dem Luftsauerstoff zu HgO erfolgt, welches anschließend mit HgS zu metallischem Quecksilber und SO_2 reagieren kann. Gasförmiges Hg_2Cl_2 hingegen liegt auch bei 500 °C molekular vor, es kann jedoch zu einer Disproportionierung zu Hg^0 und HgCl_2 kommen. HgCl_2 liegt bei diesen Temperaturen ebenfalls molekular in der Gasphase vor ohne, dass es in seine Elemente zerfällt.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass höhere Temperaturen den Quecksilbergehalt des Filterkuchens zwar ausreichend senken und den Prozess beschleunigen würden, jedoch gleichzeitig zu einer höheren Ausbeute an metallischem Quecksilber führen würden, was aufgrund der schwer zu kontrollierenden Emissionen ein Problem darstellt. Zielführender wäre es die Temperaturen möglichst niedrig zu halten und dafür eine gute Durchhitzung des Filterkuchens, sowie einer großen Kontaktfläche zur Gasphase zu ermöglichen, sodass die Zersetzungsprodukte möglichst einfach über die Gasphase entweichen können. Trotz allem weisen die durchgeführten Versuche darauf hin, dass metallisches Quecksilber, wenn auch in geringer Menge, entsteht, was die bereits erwähnte Emissionsgefahr mit sich bringt.

6 FAZIT UND AUSBLICK

Das pyrometallurgische Arbeiten mit Quecksilber und Quecksilberverbindungen bedarf geeigneter Geräte und geschultem Personal. Gleichzeitig sind die gesetzlichen Anforderungen an entsprechende Anlagen aufgrund der Toxizität des Metalls und seiner Salze hoch. Die Gewinnung von metallischem Quecksilber ist abgesehen von der Human- und Ökotoxizität des Quecksilbers auch wirtschaftlich nicht erstrebenswert, da der Bedarf an Quecksilber als Werkstoff immer geringer wird und die legislativen Vorgaben zur Verwendung von Quecksilber in der Europäischen Union zunehmend restriktiver werden. Die derzeitige Gesetzeslage in der EU sieht vor, das Quecksilber, aufgrund seiner human- und ökotoxischen Wirkung, in Anwendungen möglichst vollständig ersetzt werden soll und vorhandenes Quecksilber so entsorgt werden soll, dass in Zukunft keine unkontrollierten Emissionen entstehen können. Zudem ist der Handel mit Quecksilber und eine Vielzahl seiner Verbindungen in der EU stark reguliert [42, p. 2f]. Der Bedarf an Quecksilber aus sekundären Rohstoffquellen ist in der EU damit äußerst gering und wird sich zukünftig auf Forschung und Spezialanwendungen beschränken. Demgegenüber stehen große Quecksilbermengen, die sich derzeit noch im Umlauf befinden und die einer sicheren Endlagerung zugeführt werden sollen. Quecksilber soll demnach als Sulfid, welches in der Natur die stabilste Quecksilberverbindung bei Normalbedingungen darstellt, in Untertagedeponien eingelagert werden. Das Umweltbundesamt Deutschland hat berechnet, dass bis 2040 EU-weit 11.000 t Quecksilber auf diese Art entsorgen werden müssen [43]. Der Filterkuchen von Müllverbrennungsanlagen stellt in diesem Zusammenhang eine wichtige Senke dar, wie Quecksilber, in stabiler Form, sicher transportiert und untertägig deponiert werden kann.

Der Gesetzgeber sieht vor, dass Quecksilber in metallischer, flüssiger Form nur für einen gewissen Zeitraum zwischengelagert werden darf und, dass es für die Langzeitdeponierung in Quecksilbersulfid oder „eine vergleichbare chemische Verbindung, die ebenso stabil oder stabiler und ebenso oder weniger wasserlöslich ist und keine größere Gefahr für Umwelt und Gesundheit als Quecksilbersulfid darstellt“, umgewandelt werden muss [42, p. 6]. Die Zwischenlagerung von metallischem Quecksilber soll lediglich die sofortige, vorläufige Lagerung großer Abfallmengen, aus beispielsweise der Stilllegung einer Chlor-Alkali-Fabrik, ermöglichen [42, p. 4]. Für die Lagerung von metallischem Quecksilber gelten, aufgrund seines niedrigen Dampfdruckes, welcher dazu führt, dass Quecksilber schon bei Raumtemperatur langsam in die Gasphase übergeht, spezielle Anforderungen und Sicherheitsauflagen. Quecksilber(II)sulfid (HgS) hingegen verdampft bei Raumtemperatur nicht. Bei Raumtemperatur geht die höchste Gesundheitsgefährdung durch HgS von Feinstäuben aus, welche über die Lunge beim Einatmen aufgenommen werden können [43, p. 100]. Weil Staubemissionen bei einer Langzeitdeponierung verhältnismäßig einfach unter Kontrolle zu halten sind, muss metallisches Quecksilber in Quecksilbersulfid umgewandelt werden.

Für eine thermische Behandlung des Filterkuchens bedeutet dies, dass die Gewinnung von metallischem Quecksilber nicht erstrebenswert ist, da in der EU die Gewinnung von Sekundär-Quecksilber verboten ist und es zudem keinen Anwendungsbedarf und keine Nachfrage dafür gibt. Das Problem wäre, dass nach einer Gewinnung von metallischem Quecksilber aus Filterkuchen, dieses für die anschließende Deponierung zuerst einem Stabilisierungsprozess zu Quecksilber(II)sulfid unterzogen werden müsste. Ebenso müsste ein Gemisch aus mehreren Quecksilberprodukten stabilisiert werden, wenn sich metallisches Quecksilber darin befindet, wie es beim Filterkuchensublimats der Fall wäre.

Die Stabilisierung von metallischem Quecksilber als Quecksilber(II)sulfid ein technisch etablierter Prozess bei der Aufbereitung von quecksilberhaltigen Abfällen. Die meisten Verfahren basieren auf dem Konzept der Vakuumdestillation. Liegen Quecksilberverbindungen vor, werden dieser zunächst durch Thermolyse in ihre Elemente zersetzt, oder durch Zugabe eines Reduktionsmittels in metallisches Quecksilber umgewandelt. Getrennt davon wird elementarer Schwefel erhitzt und wird in der Gasphase mit dem Quecksilberdampf in Kontakt gebracht, sodass Quecksilber(II)sulfid gebildet wird, welches in einer Kondensationseinheit als Feststoff abgeschieden wird [44]. Die Investitions- und Betriebskosten einer entsprechenden Anlage sind hoch und würden sich, nur für die Verringerung des Volumens an Filterkuchen nicht rechnen. Hierbei muss man beachten, dass diese Prozesse für Abfälle eingesetzt werden, wo eine Stabilisierung für die Deponierung zwingend nötig ist. Im Fall des Filterkuchens liegt das gesamte Quecksilber bereits in einer deponierfähigen Form vor.

In der durchgeführten Arbeit konnte in Laborversuchen bei einer thermischen Behandlung von reinem Hg_3TMT_2 , bei $400\text{ }^\circ\text{C}$, Quecksilber(II)sulfid abgeschieden werden. Ebenso trat Quecksilber(II)sulfid (HgS) maßgeblich nach einer Behandlung von Filterkuchen in der Sublimatfraktion auf. Ein Prozess, der zu Quecksilber(II)sulfid führt, ist für die Deponierung zwar sehr erstrebenswert, jedoch muss beachtet werden, dass, wenn sich HgS bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Luftatmosphäre befindet die Röstreaktion zu HgO eintritt, welches anschließend mit HgS zu metallischem Quecksilber umgesetzt wird. Somit ist festzuhalten, dass im Labor HgS vermutlich nur deshalb abgeschieden werden konnte, weil das Angebot an Luftsauerstoff in der Laborapparatur begrenzt war.

Eine Handlungsmöglichkeit für die Verringerung des Filterkuchenvolumens stellt nach eigener Ansicht eine Optimierung der Abwasserbehandlung dar. In der DVO 2008 wird festgehalten, dass der Grenzwerte für die Reststoffdeponie für Quecksilber, wenn es als „schwerlösliche sulfidische Verbindung“ vorliegt, bei 100 mg/kg Trockenmasse liegt und falls der Abfall zusätzlich stabilisiert oder immobilisiert wird, ein Quecksilbergehalt von bis zu 3000 mg/kg Trockenmasse enthalten sein darf ([1] Anhang 1, Tab.7). Wenn die Fällung so umgesetzt wird, dass anschließend das gesamte Quecksilber als Hg_3TMT_2 vorliegt und gezeigt werden kann, dass Hg_3TMT_2 die geforderten Stabilitätskriterien erfüllt, könnte der Filterkuchen womöglich nach einer Stabilisierung auf einer österreichischen Reststoffdeponie abgelagert werden.

Um Hg_3TMT_2 als einziges Fällungsprodukt zu erhalten wären mehrere Strategien denkbar, die weitere Untersuchungen erforderlich machen würden. Beispielsweise könnte möglicherweise eine noch höhere Verdünnung der Quecksilberkonzentration im Abwasser dazu führen, dass durch die Kalkmilch keine Fällung eingeleitet wird, weil die intrinsische Löslichkeiten nicht überschritten werden und so kein Quecksilberoxychlorid entsteht. Ein anderer Ansatz wäre die Erhöhung der Chloridkonzentration im Abwasser oder das Einbringen von Liganden, die stabilere Komplexe mit Quecksilber in wässriger Lösung bilden als Chlorid um auf diese Art zu verhindern, dass es zur Bildung des Quecksilberoxychlorids kommt. Ebenfalls könnte die Fällung mit TMT15 bereits im sauren Milieu, vor der Kalkmilchzugabe erfolgen, jedoch würde dies zu einem deutlich höheren Verbrauch an TMT15 führen, weil auch andere Metallionen gefällt werden würden. Ob der Filterkuchen anschließend, nach einer Stabilisierung, auf einer Reststoffdeponie abgelagert werden darf muss ebenso untersucht werden, wie die Höhe der Kosten, die dabei entstehen würden.

Eine andere Maßnahme zur Aufkonzentrierung des Quecksilbergehalts könnte die getrennte Abwasserbehandlung des sauren Wäscherwasser sein. Derzeit wird das Abwasser des

sauren Wäscherstufe und der neutralen Wäscherstufe, sowie betriebliche Abwässer gemischt und gemeinsam behandelt. Wie in dieser Arbeit erläutert wurde, erfolgt die Quecksilberabscheidung bei einer nassen Rauchgaswäsche primär durch die gute Löslichkeiten der im Rauchgas gebildeten Quecksilberhalogenidverbindungen in wässrigen Lösungen. Womöglich ist die Verschleppung in das Abwasser der neutralen Wäscherstufe so gering, dass bei einer getrennten Abwasserbehandlung die Quecksilbergrenzwerte des Filterkuchens der neutralen Wäscherstufe gemischt mit den betrieblichen Abwässern, ohne dem Abwasser der sauren Wäscherstufe, für die Reststoffdeponie eingehalten werden können. In den betrieblichen Abwässern ist generell kein Quecksilbergehalt zu erwarten und diese stellen daher eine reine Verdünnung des Quecksilbergehalts im Abwasserstrom dar.

Im Zuge der Literaturrecherche konnte festgestellt werden, dass, während zum Verhalten von Quecksilber und Quecksilberverbindungen bei hohen Temperaturen und zur Abscheidung dieser aus dem MVA-Rauchgas viele Publikationen veröffentlicht worden sind, nur wenige Publikationen zum Verhalten von Quecksilber bei der Abwasserbehandlung von Müllverbrennungsanlagen existiert.

Die durchgeführte Arbeit soll demnach zu einem tieferen Verständnis beitragen, wie Quecksilber in Filterkuchen von Müllverbrennungsanlagen mit nasser Rauchgasreinigung vorliegt und welche Quecksilberverbindungen sich bilden, wenn ein solcher Filterkuchen thermisch bei 400 °C behandelt wird.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Österreichische Deponieverordnung DVO 2008, BGBl. II Nr. 39/2008 i.d.F.v. 01.06.2021. <https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20005653>. [Zugriff am 01.06.2020].
- [2] Wien Energie GmbH *Energie ist unsere Verantwortung*; Konsolidierte Umwelterklärung 2021 der Strom- und Wärmeerzeugungsanlagen der Wien Energie GmbH gemäß EMAS-Verordnung; Wien, **2021**. [online] <https://dokumente.wienenergie.at/link/umwelterklaerung-2021>. [Zugriff am 24.06.2021]
- [3] Österreichisches Abfallwirtschaftsgesetz §1, 1.Abschnitt, AWG 2002, BGBl. I Nr. 102/2002. <https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20002086>. [Zugriff am 01.06.2021].
- [4] Lutz, H. *Untersuchungen zum Ressourcenpotential von Filterkuchen aus Müllverbrennungsanlagen*. Diplomarbeit, Technische Universität Wien, **2018**.
- [5] Böhmer, S.; Kügler, I.; Stoiber, H.; Walter, B. *Abfallverbrennung in Österreich-Statusbericht 2006*; Technischer Report für die Umweltbundesamt GmbH: Wien, **2007**. ISBN 3-85457-911-X
- [6] Winter, B.; Szednyj, I.; Böhmer, S.; Janhsen, T. *Abfallvermeidung und -verwertung: Aschen, Schlacken und Stäube in Österreich*; Report Umweltbundesamt GmbH: Wien, **2005**. ISBN 3-85457-802-4
- [7] Wiener Kommunal-Umweltschutzprojektgesellschaft m. b. H. *Saubere Energie aus Wiener Müll*; Unternehmensbroschüre: Wien, **2008**. [online] <https://www.wku.at/assets/uploads/MVABrosch080905IMAGEBROSCHUEREFREIGABE2.pdf>. [Zugriff am 24.06.2021]
- [8] Vogg, H.; Braun, H.; Metzger, M.; Schneider, J. *The specific role of cadmium and mercury in municipal solid waste incineration*. Waste Management & Research **1986**, 3, 65-74.
- [9] Hein, K.R.G.; Unterberger, S.; Hocquel, M. *Verhalten von Quecksilberemissionen bei der Mitverbrennung von Klärschlammen in Kohlestaubfeuerungen unter besonderer Berücksichtigung des gasförmigen Anteils*; Projektabschlussbericht des Instituts für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen Universität Stuttgart, **2001**.
- [10] Mendelsohn, M.H.; Livengood, C.D. *Critical Review of Mercury Chemistry in Flue Gas*; Technischer Report der Energy Systems Division für das Argonne National Laboratory. Argonne, IL **2006**. DOI: 10.2172/898529
- [11] *Weißbuch Thermische Abfallbehandlung in Österreich -Zahlen, Daten, Fakten 2*. Auflage; Österreichisches Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft: Wien, **2009**.
- [12] Auzmendi-Murua, I.; Bozzelli, J.W. *Gas Phase Mercury Oxidation by Halogens (Cl, Br, I) in Combustion Effluents: Influence of Operating Conditionn.* Energy&Fuels **2016**, 30, 603-615. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b01958
- [13] Kozin, L.F.; Hansen, S. *Mercury Handbook-Chemistry, Applications and Environmental Impact*; Guminski, C. Ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., **2013**. ISBN: 978-1-84973-409-7
- [14] Hall, B.; Lindqvist, O.; Ljungström; E. *Mercury Chemistry in Simulated Flue Gases Related to Waste Incineration Conditions*. Environ. Sci. Technol. **1990**, 24, 108-111.
- [15] Gefahrenstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Gestis-Stoffdatenbank <https://gestis.dguv.de/data?name=500094> [Zugriff am 20.03.2020].
- [16] Heidel, B. *Wechselwirkungen bei der Abscheidung von Schwefeldioxid und Quecksilber durch nasse Rauchgasentschwefelungsanlagen*. Dissertation, Universität Stuttgart, **2015**.
- [17] Han, C.; Wang, W.; Xie, F.; Wang, G.; Volinsky, A.; Gekhtman M. *Study on Pure Mercurous Chloride Leaching with Sodium Thiosulfate*. Russian Journal of Non-Ferrous Metals. **2018**, 59 (6), 589-595. DOI: 10.3103/S1067821218060056

- [18] Schütze, J.; Kunth, D.; Weissbach, S.; Köser, H. *Mercury vapor pressure of flue gas desulfurization scrubber suspensions: Effects of pH level, gypsum, and iron*. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46 (5), 3008-3013. DOI: 10.1021/es203605h
- [19] Atkins, P.W.; de Paula, J. *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie für natur- und ingenieurwissenschaftliche Studiengänge*, 5. Auflage. Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland **2020**. ISBN: 978-3-527-34392-8
- [20] Vosteen, B.W.; Kanefke R. *Bromgestützte Quecksilber-Abscheidung aus den Abgasen von Verbrennungsanlagen*. Technischer Report für die Vosteen Consulting GmbH, Köln, **2004**.
- [21] Neuwahl, F.; Cusano, G.; Benavides, J.G.; Holbrook, S.; Roudier, S. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration*; Technischer Report EUR 29971 EN; Luxemburg, **2019**. DOI: 10.2760/761437
- [22] Bittig, M. *Zum Einfluss unterschiedlicher Liganden auf die Quecksilberabscheidung in absorptiven Abgasreinigungsstufen*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2010**.
- [23] Hahne, H.C.H.; Kroontje, W. *Significance of pH and Chloride Concentration on Behavior of Heavy Metal Pollutants: Mercury(II), Cadmium(II), Zinc(II), and Lead(II)*. *J. Environ. Quality*, **1973**, 2 (4), 444-450.
- [24] Stubenvoll, J.; Böhmer, S.; Szednyj, I. *Stand der Technik bei Abfallverbrennungsanlagen*. Technischer Report für das Österreichische Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft: Wien, **2002**.
- [25] Hepler, L.G.; Olofsson, G. *Mercury: Thermodynamic Properties, Chemical Equilibria, and Standard Potentials*. *Chem. Rev.* **1975**, 75 (5), 585-602.
- [26] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 99. Auflage; John R. Rumble, Ed., Boca Raton, FL, **2018**. ISBN: 978-1-138-56163-2
- [27] Pawlek, F. *Metallhüttenkunde*, de Gruyter: Berlin, **1983**. ISBN: 3-11-007458-3
- [28] Beyer, L.; Angulo-Cornejo, J. *Koordinationschemie: Grundlagen -Synthesen – Anwendungen*; Vieweg+ Teubner: Wiesbaden, **2012**.
- [29] Griffiths, T. R.; Anderson, R.A. *Electronic Spectra of Anionic Mixed Halide Complexes in Solution: Identification, Computation of Spectra and Stability Constants and Assignment of Transitions of (HgX,Y) and (HgX,Y)₂*. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87 (11), 1697-1705.
- [30] Pearson, R. G. *Hard and Soft Acids and Bases*. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85 (22), 3533-3539.
- [31] Riccardi, D.; Guo, H.-B.; Parks, J. M.; Gu, B.; Summers, A. O.; Miller, S. M.; Liang, L.; Smith, J.C. *Why Mercury prefers soft ligands*. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4 (14), 2317-2322.
- [32] Boss, C. B.; Fredeen, K. J. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*, 3. Auflage. PerkinElmer: Shelton, CT, **2004**.
- [33] Tyler, G.; Cosnier, A.; Velasquez, S.; Bartha A., Ballók, M. *Concomitant Metals Analyser for Improving Productivity of an ICP-OES*, Technischer Report der Emission Division für Horiba Jobin Yvon S.A.S: Palaiseau, France **2003**.
- [34] Hirner, A. V. *Elutions- und Extraktionsverfahren zur Bestimmung mobiler anorganischer und organischer Kontaminanten in Feststoffen*. In: Günzler H. et al. (Eds.) *Analytiker-Taschenbuch*, Vol. 21. Springer: Berlin, Heidelberg, **2000**, 151-177. ISBN : 978-3-540-51874-7
- [35] *Büchi Glasofen B-580*. Betriebsanleitung: Büchi Labortechnik AG: Flawil, Schweiz, **2001**.
- [36] *Info 15 D -Toxikologie / Ökologie / Eigenschaften der Fällungsprodukte*. Produktinformationsblatt: Evonik Performance Materials GmbH: Hanau, Deutschland, **2007**. [online] <https://www.tmt15.com/de/produkte-services/downloads> [Zugriff 25.06.2021]

[37] Europäische Chemikalienagentur (ECHA) Home Page. *1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trithione, trisodium salt* (EC-number: 241-749-5). Registered substance factsheet. [online] <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/5269> [Zugriff 25.06.2021]

[38] ÖNORM EN 13657:2002 12 01 *Charakterisierung von Abfällen Aufschluss zur anschließenden Bestimmung des in Königswasser löslichen Anteils an Elementen in Abfällen.*

[39] Ternes, W. *Biochemie der Elemente-Anorganische Chemie biologischer Prozesse.* Springer: Berlin-Heidelberg, **2013**. ISBN: 978-3-8274-3019-9

[40] Heinrichs, H.; Hermann, A. G. *Praktikum der Analytischen Geochemie.* Springer: Berlin-Heidelberg, **1990**. ISBN: 978-3-642-61286-2

[41] Hahne, H.C.H.; Kroontje, W. *The Simultaneous Effect of pH and Chloride Concentrations upon Mercury (II) as a Pollutant. Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **1973**, 37, 838-843.

[42] Verordnung (EU) 2017/852 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 17. Mai 2017 über Quecksilber und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr.1102/2008 (Text von Bedeutung für den EWR). Amtsblatt der Europäischen Union, **2017**. [online] <http://data.europa.eu/eli/reg/2017/852/oj> [Zugriff 25.06.2021]

[43] Hagemann, S.; Oppermann, U.; Brasser, T. *Verhalten von Quecksilber Quecksilberverbindungen bei der untertägigen Ablagerung in Salzformationen, insbesondere ihrer möglichen Mobilisierung durch saline Lösungen.* Technischer Report: Deutsches Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, Deutschland, **2014**. [online] <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/verhalten-von-quecksilber-quecksilberverbindungen> [Zugriff 25.06.2021]

[44] Hagemann, S. *Technologies for the stabilization of elemental mercury and mercury-containing wastes.* Technischer Report für die Gesellschaft für Anlagen-und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, **2009**. ISBN: 978-3-939355-27-4

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: pH-Wert abhängige Speziesverteilung von SO_2 in wässriger Lösung, übernommen aus [17, p. 29]..	6
Abbildung 2: Quecksilberspezies in Abhängigkeit der Chlorid-Konzentration; übernommen aus [24].....	9
Abbildung 3: Weg des Quecksilbers und seiner Verbindungen durch die MVA Pfaffenau, eigene Abbildung adaptiert von [13].....	10
Abbildung 4: Abwasserbehandlung in der MVA Pfaffenau, eigene Abbildung.....	11
Abbildung 5: Quecksilberhalogenidkomplexe, übernommen aus [23, p. 32]	14
Abbildung 6: Versuchsaufbau mit Büchi Kugelrohr-Ofen, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze ...	21
Abbildung 7: Versuchsaufbau mit Heizhaube, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze	21
Abbildung 8: Versuchsaufbau mit Heizplatte und Sandbad, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze	22
Abbildung 9: Versuchsaufbau Temperaturmessversuche, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze..	24
Abbildung 10: Versuchsaufbau zur Untersuchung von Massenströme bei der thermischen Behandlung, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze	25
Abbildung 11: Versuchsaufbau für Semi-Qualitative Analyse des Sublimats, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze.....	28
Abbildung 12: Massenströme bzw. Transferkoeffizienten für Aluminium, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze.....	34
Abbildung 13: Massenströme bzw. Transferkoeffizienten für Schwefel, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze.....	35
Abbildung 14: Massenströme bzw. Transferkoeffizienten für Kalium, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze.....	35
Abbildung 15: Massenströme bzw. Transferkoeffizienten für Eisen, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze.....	36
Abbildung 16: Massenströme bzw. Transferkoeffizienten für Calcium, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze.....	36
Abbildung 17: Massenströme bzw. Transferkoeffizienten für Quecksilber, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze.....	37
Abbildung 18: Hydroxidfällungsprodukt unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahme	37
Abbildung 19: Hg_3TMT_2 unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahme	38
Abbildung 20: Rückstand (TMT-Zersetzungsprodukt) thermische Behandlung Hg_3TMT_2 (Versuch 1) unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahme.....	39
Abbildung 21: $\alpha\text{-HgS}$ (li.) und schwarz-schimmernde Verbindung (re.) in Sublimat von thermische Behandlung Hg_3TMT_2 (Versuch 1) unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahme.....	39
Abbildung 22: Nachweisreaktion von Schwefel als BaSO_4 , vor (li.) und nach (re.) Zugabe BaCl_2 , eigene Aufnahme	40
Abbildung 23: Rückstand (TMT-Zersetzungsprodukt) thermische Behandlung Hg_3TMT_2 (Versuch 2) unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahme.....	40
Abbildung 24: Sublimat thermische Behandlung Hg_3TMT_2 (Versuch 2) unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahme	41
Abbildung 25: Temperaturverteilung bei der thermischen Behandlung, Illustration von Ingeborg Hengl nach eigener Skizze	42
Abbildung 26: Thermische Behandlung des OH^- -Niederschlags nach 5 Stunden, eigene Aufnahme	42
Abbildung 27: Rückstand (HgO) (li.) und weißes Sublimationsprodukt (Hg_2Cl_2) (re.) des Hydroxidfällungsproduktes nach thermischer Behandlung unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen	42
Abbildung 28: Diffraktogramm Sublimationsprodukt des Hydroxidfällungsproduktes, Screenshot HighScore XRD Software	43
Abbildung 29: Metallisches Quecksilber am Sublimationskolben nach thermischer Behandlung des Hydroxidfällungsproduktes, eigene Aufnahme	43
Abbildung 30: Metallisches Quecksilber nach thermischer Behandlung des Hydroxidfällungsproduktes unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen.....	44
Abbildung 31: Sublimationsprodukt nach thermischer Behandlung einer Hg_3TMT_2 -Filterkuchen-Mischung unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen.....	44
Abbildung 32: Weiße und transparente Kristalle (Hg_2Cl_2) aus thermischer Behandlung einer Hg_3TMT_2 -Filterkuchen-Mischung unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen.....	45
Abbildung 33: Metallisches Quecksilber nach thermischer Behandlung von Hg_3TMT_2 -Filterkuchen-Mischung an Sublimationskolben (li.) und unter dem Lichtmikroskop (re.), eigene Aufnahme	45
Abbildung 34: Transparente Kristalle (Hg_2Cl_2) (li.) und metallisches Quecksilber (re.) aus thermischer Behandlung einer Hydroxidfällungsprodukt-Filterkuchen-Mischung unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen	46

Abbildung 35: Diffraktogramm transparente Kristalle aus der thermischen Behandlung der Hydroxidfällungsprodukt-Filterkuchen-Mischung, Screenshot HighScore XRD Software.....	46
Abbildung 37: Schwarz-schimmernde Verbindung (α -und β -HgS) im Sublimat aus thermischer Behandlung von Filterkuchen unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen	47
Abbildung 38: Teils weiß, teils transparente Verbindung (Hg_2Cl_2) in Sublimat aus thermischer Behandlung von Filterkuchen unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen	48
Abbildung 39: Metallisches Quecksilber in Sublimat aus thermischer Behandlung von Filterkuchen unter dem Lichtmikroskop, eigene Aufnahmen.....	48
Abbildung 40: Diffraktogramm Hydroxidfällungsprodukt, Screenshot HighScore XRD Software.....	62
Abbildung 41: Diffraktogramm Rückstand nach thermischer Behandlung des Hydroxidfällungsproduktes, Screenshot HighScore XRD Software	62
Abbildung 42: Sublimationsprodukt von thermischer Behandlung des Hydroxidfällungsproduktes, Screenshot HighScore XRD Software	63
Abbildung 43: Sublimationsprodukt von thermischer Behandlung der Hydroxidfällungsprodukt-Filterkuchen Mischung, Screenshot HighScore XRD Software.....	63
Abbildung 44: Sublimationsprodukt von thermischer Behandlung von Hg_3TMT_2 , Screenshot HighScore XRD Software	64

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Speziesverteilung Quecksilber-Hydroxid-/Chlorid-Komplexe bei pH= 8,5 [24].....	11
Tabelle 2: Freie Standardbildungsenthalpien ausgewählter Quecksilberverbindungen [27, p. 5.25]...	13
Tabelle 3: Ausgewählt Elemente und ihre Emissionslinien.....	17
Tabelle 4: Temperaturprogramm des Königswasser Druckaufschlusses	19
Tabelle 5: Temperaturprogramm Cellulose-Druckaufschluss	26
Tabelle 6: Einwaagen und Behandlungszeiten Filterkuchen	30
Tabelle 7: Elementkonzentrationen im Filterkuchen	31
Tabelle 8: Konzentrationserhöhung Filterkuchen.....	33

ANHANG: XRD-DIFFRAKTOGRAMME

HYDROXIDFÄLLUNGSPRODUKT

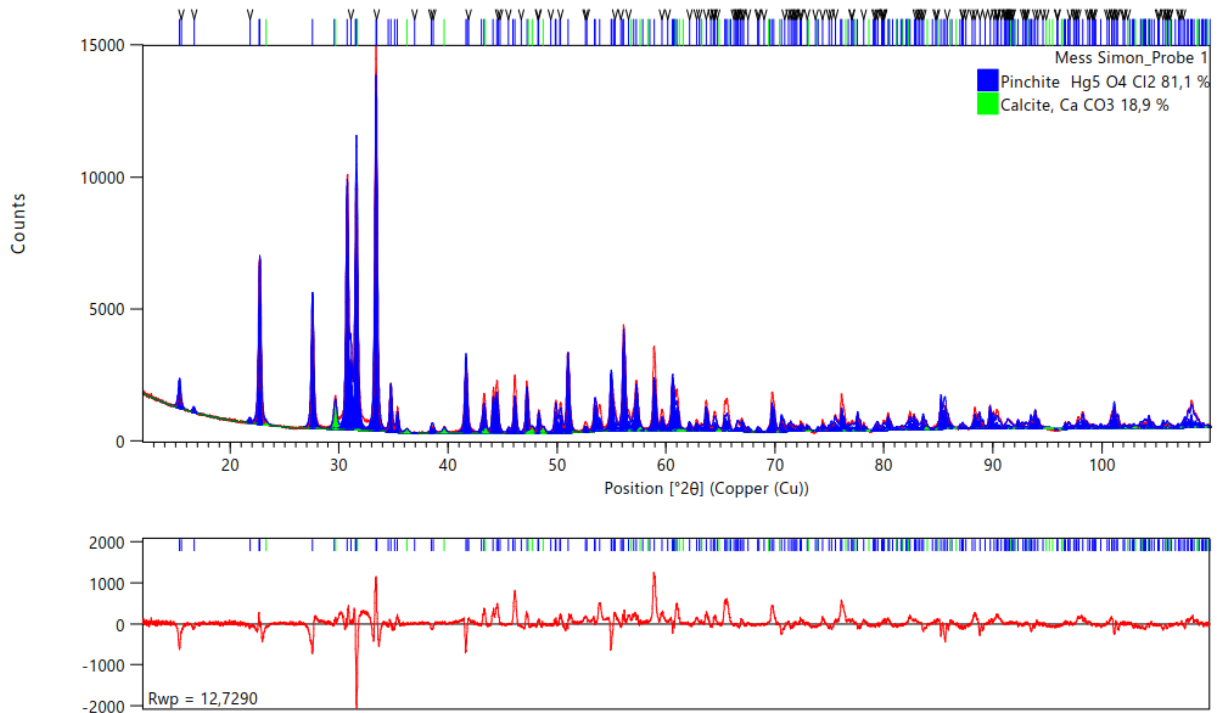


Abbildung 39: Diffraktogramm Hydroxidfällungsprodukt, Screenshot HighScore XRD Software

RÜCKSTAND NACH THERMISCHER BEHANDLUNG DES HYDROXIDFÄLLUNGSPRODUKTES

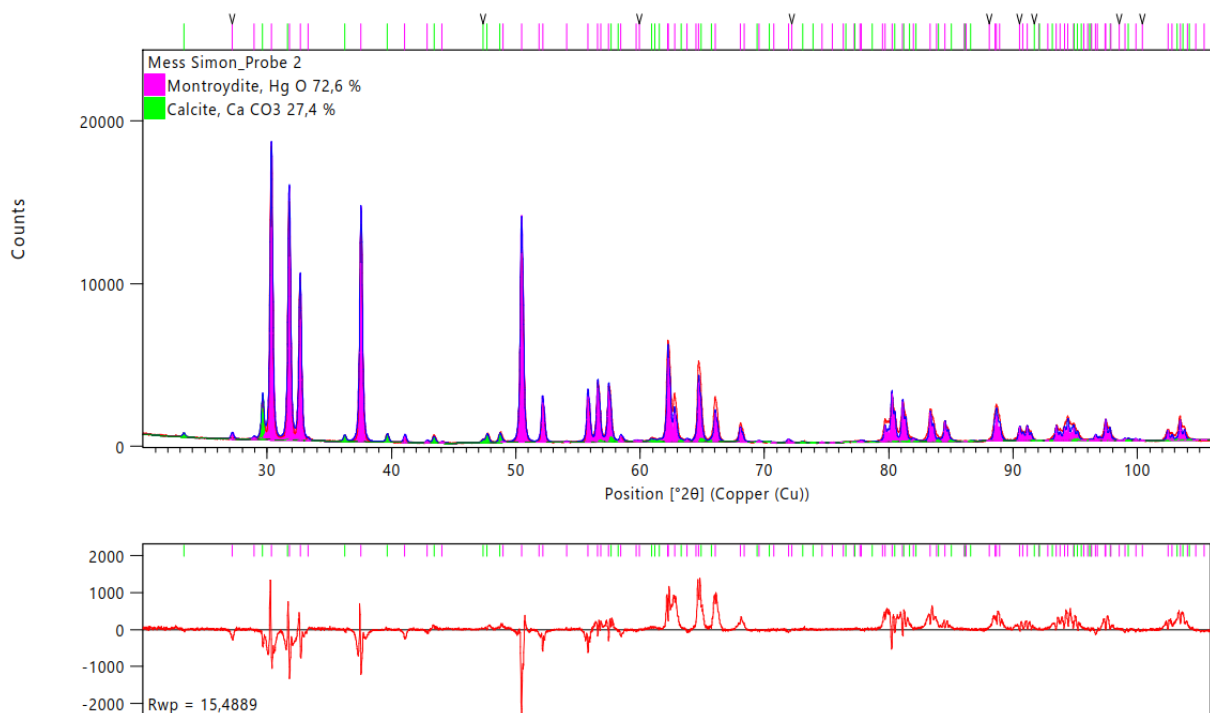


Abbildung 40: Diffraktogramm Rückstand nach thermischer Behandlung des Hydroxidfällungsproduktes, Screenshot HighScore XRD Software

SUBLIMATIONSPRODUKT VON THERMISCHER BEHANDLUNG DES HYDROXIDFÄLLUNGSPRODUKTES

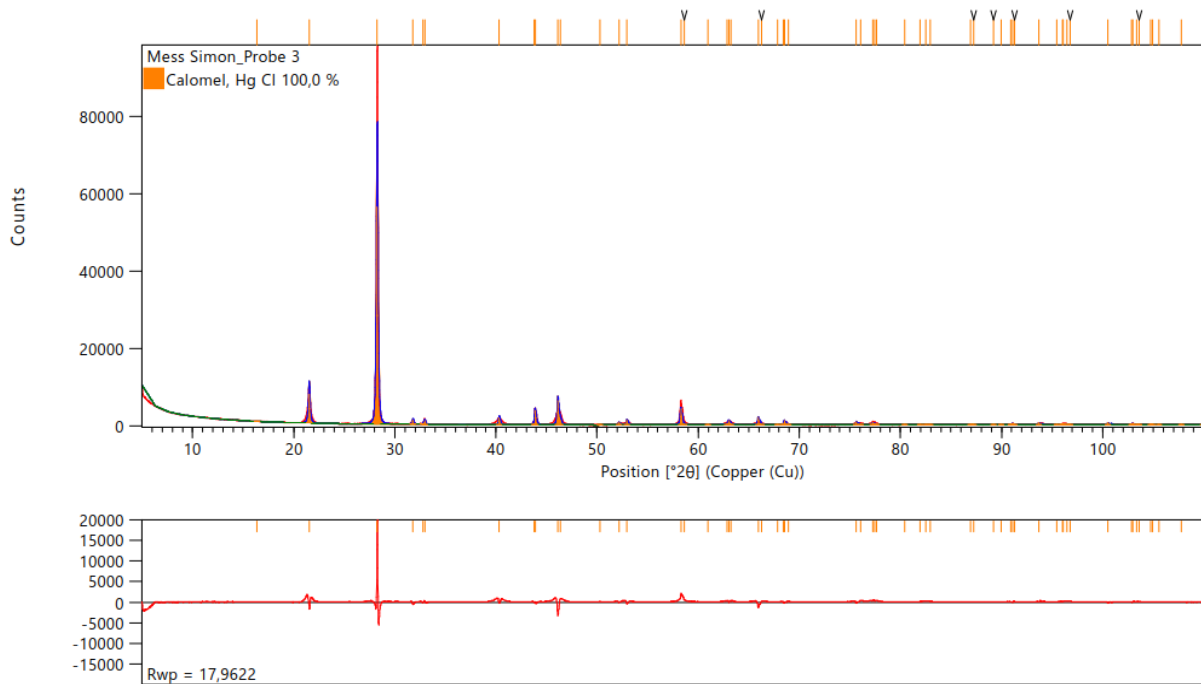


Abbildung 41: Sublimationsprodukt von thermischer Behandlung des Hydroxidfällungsproduktes, Screenshot HighScore XRD Software

SUBLIMATIONSPRODUKT VON THERMISCHER BEHANDLUNG DER HYDROXIDFÄLLUNGSPRODUKT-FILTERKUCHEN MISCHUNG

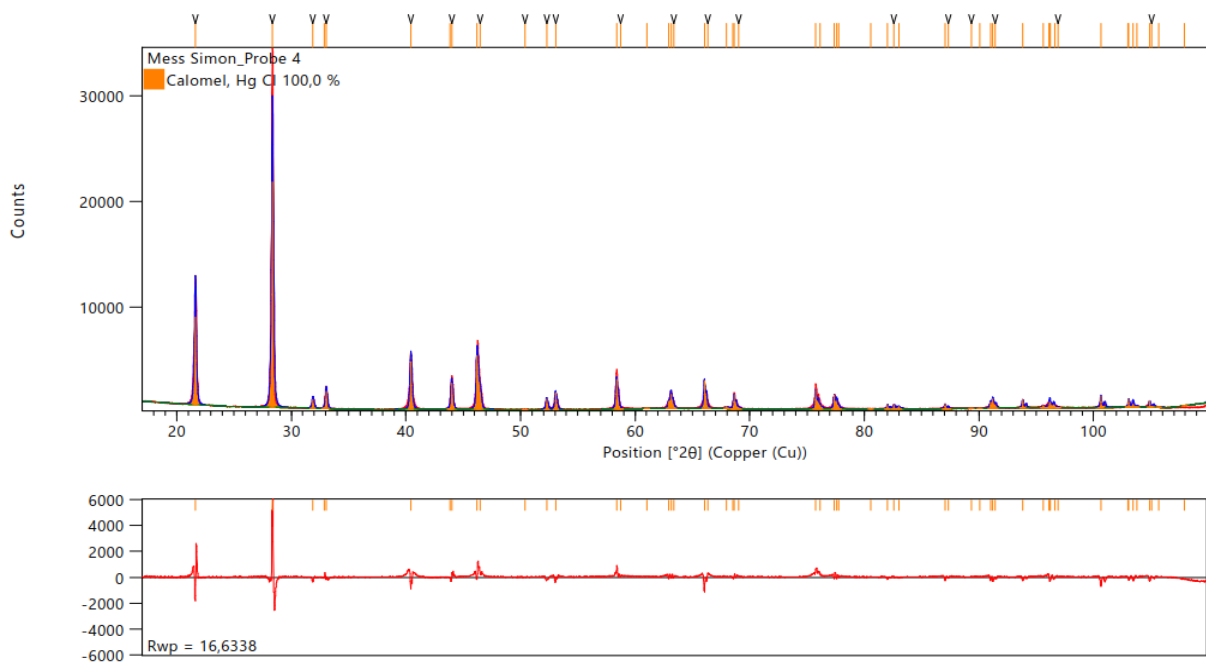


Abbildung 42: Sublimationsprodukt von thermischer Behandlung der Hydroxidfällungsprodukt-Filterkuchen Mischung, Screenshot HighScore XRD Software

SUBLIMATIONSPRODUKT VON THERMISCHER BEHANDLUNG VON Hg_3TMT_2

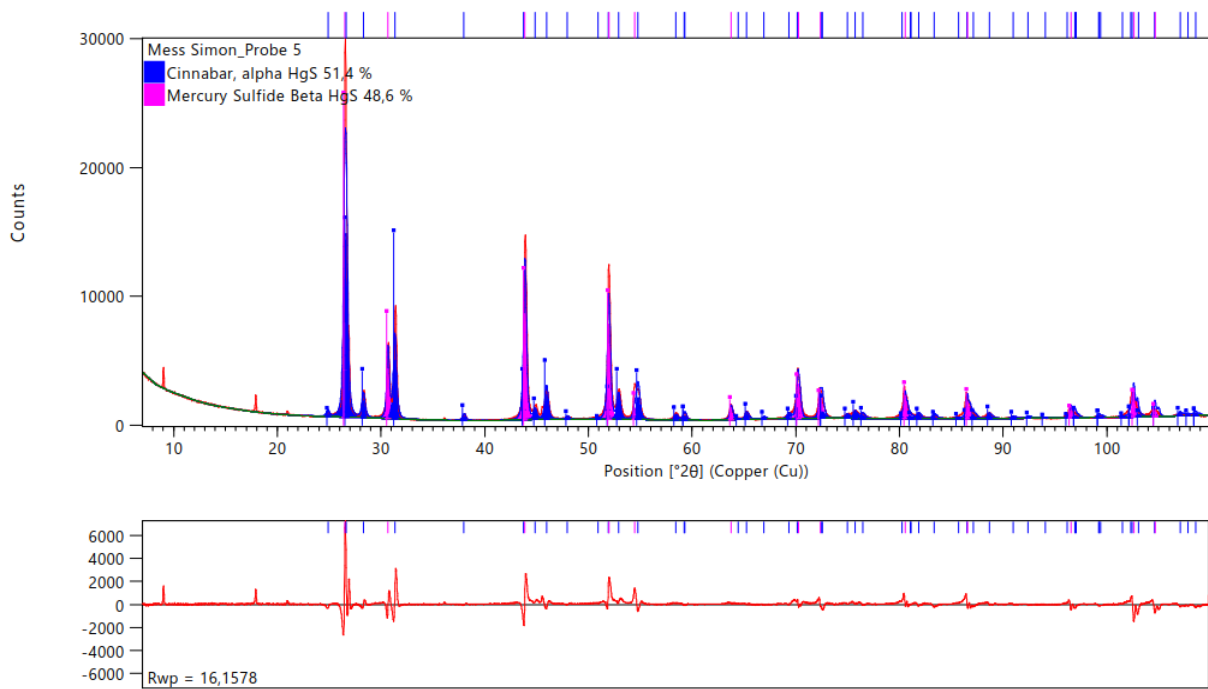


Abbildung 43: Sublimationsprodukt von thermischer Behandlung von Hg_3TMT_2 , Screenshot HighScore XRD Software