



Diplomarbeit

Entwicklung einer Quecksilberdotierung von Abgasströmen im Versuchsmaßstab

Vorgelegt von:

Kristina Thurner, BSc
(Matr. Nr.: 9935114)

Betreuer/Gutachter:

Ao.Univ.-Prof.Dipl.-Ing.Dr.techn. Christian Weiß

Leoben, am 09.09.2009

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Leoben, am 09.09.09

Kurzfassung

Entwicklung einer Quecksilberdotierung von Abgasströmen im Versuchsmaßstab

Durch Kohlekraftwerke und Müllverbrennungsanlagen kommt es zu Schadstoffemissionen jeglicher Art, welche den menschlichen Organismus über die Expositionswege Atemluft, Nahrung und Trinkwasser angreifen können. Dem Schadstoff Quecksilber soll auf Grund seiner außergewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften in der vorliegenden Arbeit besondere Beachtung geschenkt werden. Durch seinen hohen Dampfdruck können trotz guter Filterung und Reinigungsmaßnahmen noch immer erhebliche Mengen an Quecksilber im Reingas enthalten sein. Mit primären (auf der Verbrennungsseite), sekundären (bei der Grobabscheidung) und tertiären (bei der Feinreinigung) Rauchgasreinigungsmaßnahmen müssen die Quecksilberemissionen reduziert werden. Geplant ist in einem REA-Nasswäscher (Kalksteinverfahren zur nassen Rauchgasentschwefelung) im Technikumsmaßstab die Verteilung des rohgasseitigen Quecksilbereintrages auf das Abwasser, das Reingas und das Gipsprodukt zu untersuchen. Hierfür wird im Rahmen dieser Diplomarbeit nach einer reproduzierbaren Zudosierungsvariante von elementarem Quecksilber Hg^0 gesucht, wobei verschiedene Möglichkeiten bezüglich deren Vor- und Nachteilen miteinander verglichen werden.

Abstract

Investigation of mercury doping for off gas streams – laboratory scale experiments

Coal-fired power plants and waste incineration plants cause the emission of hazardous substances which attack the human body via exposure ways such as breathable air, food and drinking water. By reason of its remarkable chemical and physical characteristics this paper pays attention to the contaminant mercury. Caused by its high vapour pressure there can be found considerable amounts of mercury in the pure gas of incineration plants although they are working with filtration and cleaning processes. Different methods of flue gas purification during the incineration, in the coarse separation and in the precision cleaning have to put a stop to the mercury emissions. In the FGD - wet scrubber (using a wet limestone scrubber for flue gas desulfurization) in laboratory scale the distribution of the gas side mercury input on waste water, clean gas and by-product gypsum should be investigated. Therefor the main part of this thesis is to find a reproducible dosing of elemental mercury Hg^0 and different options concerning its advantages and disadvantages are being compared.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	3
1.1 Problemstellung	4
1.2 Methodische Vorgangsweise und Zielsetzung	8
2 EIGENSCHAFTEN, TOXIZITÄT UND GRENZWERTE	12
2.1 Das Element Quecksilber	12
2.1.1 Gewinnung	13
2.1.2 Verwendung.....	13
2.1.3 Chemische und physikalische Eigenschaften von Quecksilber	14
2.1.4 Quecksilberverbindungen für die folgenden Laborversuche.....	17
2.1.4.1 Quecksilber-(II)-sulfat (HgSO_4).....	17
2.1.4.2 Quecksilber-(II)-nitrat-Monohydrat ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	18
2.2 Gesetzliche Grundlagen zur Quecksilberemission.....	19
2.2.1 Gesetzliche Grenzwerte von Quecksilber in Österreich	19
2.2.1.1 Luftreinhaltgesetz für Kesselanlagen.....	19
2.2.1.2 Deponieverordnung.....	21
2.2.1.3 Österreichisches Wasserrechtsgesetz	22
2.2.2 Gesetzliche Grenzwerte von Quecksilber in Deutschland	23
2.2.2.1 Deutsches Bundesimmissionsschutzgesetz	23
3 QUECKSILBERABSCHEIDUNG IN INDUSTRIELLEN RAUCHGAS- REINIGUNGSANLAGEN.....	25
3.1 Grundsätzliche Reinigungsverfahren zur Quecksilberabscheidung	27
3.2 Quecksilberverhalten in bestehenden Rauchgasreinigungsanlagen	32
3.2.1 Primäre Maßnahmen – Konvertierung von Hg^0 zu $\text{Hg}(\text{II})$	32
3.2.1.1 Quecksilberabscheidung durch Reaktion mit Chlor oder Brom.....	33
3.2.2 Sekundäre Maßnahmen – Grobabscheidung in der Quecksilbersenke	36
3.2.2.1 Quecksilberverhalten in der Nassreinigung	36
3.2.2.2 Quecksilberverhalten in Trocken- oder Quasitrockensorptionsverfahren...38	
3.2.3 Tertiäre Maßnahmen – Quecksilberfeinreinigung.....	39

3.2.3.1	Abscheidung von Quecksilber an dotierten Sorbensmaterialien	39
4	AUFBAU UND VARIANTEN ZUR REPRODUZIERBAREN QUECKSILBERDOSIERUNG BEI MODELLVERSUCHEN	42
4.1	Festlegung der Dosiermengen	42
4.2	Möglichkeiten der Quecksilberdosierung	44
4.3	Versuchsablauf	44
4.3.1	Die ICP-MS Analysemethode	45
4.3.2	Eckdaten zum Versuch	47
4.4	Varianten des Dosierversuches	52
4.4.1	Versuchsaufbau 1	52
4.4.2	Versuchsaufbau 2	52
4.4.3	Versuchsaufbau 3	53
4.4.4	Versuchsaufbau 4	54
4.4.5	Versuchsaufbau 5	55
4.4.6	Versuchsaufbau 6	56
4.4.7	Versuchsaufbau 7	57
4.5	V Versuchsergebnisse und Schlussfolgerungen	60
5	ERGEBNIS	67
6	ZUSAMMENFASSUNG	72
7	VERZEICHNISSE	75
7.1	Literatur	75
7.2	Tabellen	78
7.3	Abbildungen	80
ANHANG A – TABELLEN UND ABBILDUNGEN

1 Einleitung

Quecksilberemissionen stellen ein globales Problem dar. Nachdem Quecksilber überall auf der Erde zu finden ist, kommt es schon lange vor dem 18. Jahrhundert (bereits vor der Industrialisierung) zu einem natürlichen Quecksilberkreislauf zwischen Land, Atmosphäre und den Ozeanen. Das erklärt, wieso Quecksilberspuren auch in Roherzen und Kohlen zu finden sind. Durch die zunehmende Industrialisierung werden Kohleabbau und –verbrennung forciert, was wiederum Quecksilber an die Erdoberfläche transportiert und somit den Quecksilberkreislauf verstärkt. Durch den Anstieg des Quecksilbergehaltes in der Atmosphäre von 1800 t auf 5200 t bzw. in der fischreichen oberen Meeresschicht von 5800 t auf 10800 t wird dieses Problem verdeutlicht. Die derzeitige jährliche Erhöhung des Hg-Gehalts beträgt in der Atmosphäre 1,4 % und in der fischreichen Meeresschicht 1,5 %. Bedingt durch die akute Giftigkeit von Quecksilber wird die fortdauernde Anreicherung in den Ozeanen bzw. Gewässern auch zum Problem für Mensch und Tier, da dies zur Steigerung der mit der Nahrung aufgenommenen Hg-Menge führt. Folglich muss es ein weltweites Anliegen sein, die Quecksilberemissionen zu kontrollieren bzw. zu verringern. Die nachstehend gezeigte Abbildung 1-1 zeigt weltweit die prozentuellen Anteile der Quecksilberemittenten.

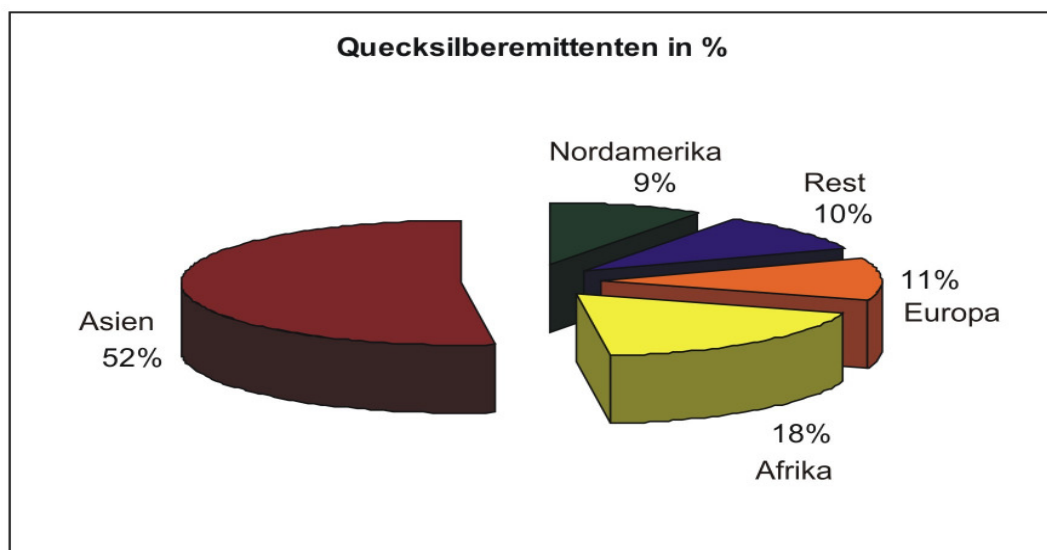


Abbildung 1-1: Weltweite prozentuelle Anteile der Quecksilberemittenten

Hauptgründe der hohen Hg-Emissionen in China und Indien sind einerseits der immerzu steigende Energiebedarf, den sie hauptsächlich durch Kohleverbrennung decken und andererseits die Kohlekraftwerke an sich, deren Rauchgasreinigung wegen mangelnder gesetzlicher Vorschriften zum Teil noch nicht dem Stand der Technik entsprechen. Nachdem die fortschreitende Industrialisierung überall mit einem wachsenden Energiebedarf einhergeht, muss der Steigerung der Quecksilberfrachten entgegengewirkt werden. [1]

1.1 Problemstellung

Verbrennungsprozesse sind in unserer modernen Industriegesellschaft die Hauptemittenten von anthropogenem Quecksilber. Während bei Anlagen zur Verbrennung von Siedlungsabfällen eine Quecksilberreinigung bereits dem Stand der Technik entspricht, ist hingegen die Mitverbrennung von Abfällen in Kraftwerken, Zementwerken oder sonstigen Feuerungsanlagen ein ernstzunehmendes Problem bezüglich der Quecksilberemission. An die 45 % der anthropogenen Quecksilberemissionen entstammen den Kohlekraftwerken. Andere Quellen sind die Goldgewinnung, die Zementproduktion, die Verarbeitung anderer Metalle und die Abfallverbrennung. Abbildung 1-2 zeigt eine prozentuelle Aufteilung der anthropogenen Quecksilberemittenten. [2]

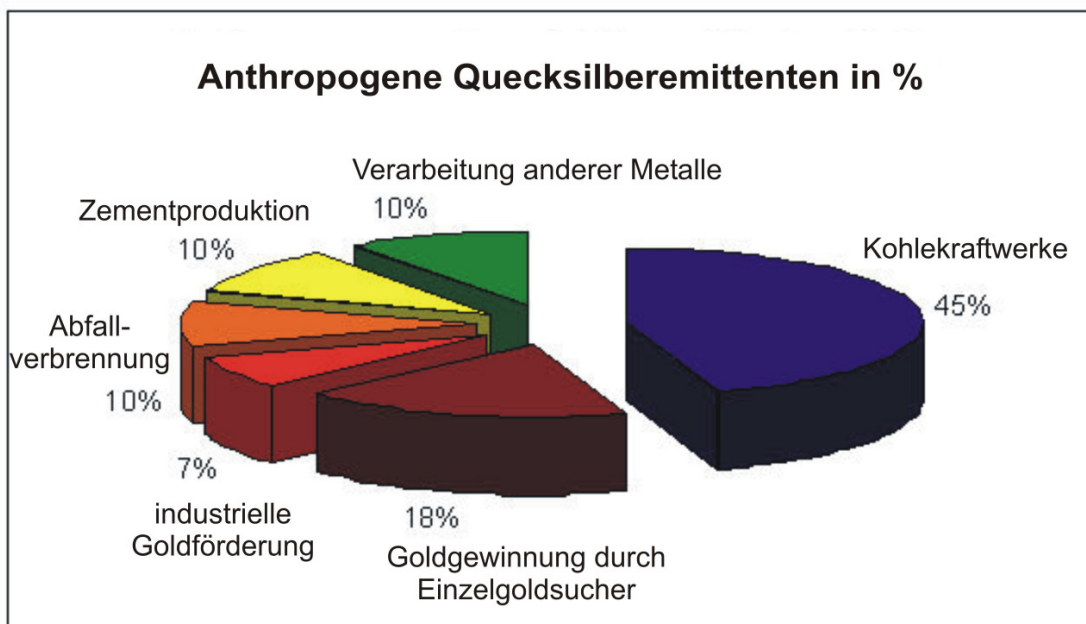


Abbildung 1-2: Prozentuelle Anteile der anthropogenen Quecksilberemittenten [2]

Schon vor der Kohlebildung kommt es zur Einlagerung des Quecksilbers in pflanzlichen Materialien, die später durch Anreicherungsverfahren und Komplexbildung während der Kohlebildung gespeichert werden. Durch die Kohleverbrennung gelangen deshalb nicht nur die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in die Verbrennung, sondern auch Spuren von Quecksilber. [3]

Typische Quecksilberkonzentrationen von Kohle in Deutschland zeigt Tabelle 1-1.

Tabelle 1-1: Typische Hg-Gehalte in Kohle [3]

Brennstoff	deutsche Braunkohle	Import- und deutsche Steinkohle
Quecksilbergehalt [mg/kg] TS	0,05 – 0,11	0,05 – 0,21

Quecksilber kann auch über den Abwasserweg in den Klärschlamm gelangen. Durch quecksilberhaltige Produkte wie beispielsweise:

- Schädlingsbekämpfungsmittel in der Landwirtschaft,
- Verunreinigungen in Kunstdüngern,
- Zwischenprodukte für Arzneimittel und Antiseptika,
- technische Hilfsstoffe, Reagenzien und Katalysatoren in der Produktionstechnik,
- Farben und Lacke,
- Verstärker in der Fotografie,
- Gleichrichter in der Elektrotechnik,
- Depolisatoren in Trockenbatterien,
- Zwischenprodukte in der Mess- und Regeltechnik,

kann das Quecksilber bei der Klärschlammverbrennung in das Rauchgas gelangen. [3]

Durch die Verbrennung von Gewerbemüll in Müllverbrennungsanlagen gelangt das Quecksilber ebenfalls in das Rauchgas. Quecksilberspuren stammen hier von:

- Batterien,
- elektrischen und elektronischen Bauteilen wie Neigungsschalter, Schaltröhren, Relais, Leuchtstoff- und Neonröhren,
- Messgeräten wie Baro-, Thermo- und Manometer,
- Laborgeräten mit Sperrflüssigkeit für Gase,
- Amalgamen, hauptsächlich in Zahnfüllungen durch die Verbrennung in Krematorien sowie in der analytischen Chemie,



- Desinfektionsmitteln in Kosmetik und Gesundheitswesen,
- Biozide in der Farbenindustrie,
- Erdgasgewinnung,
- Metallerzeugung und Elektronikschrottreycling,
- Altlastensanierung,
- Abfallbehandlung. [4]

Bei der Verbrennung von Quecksilber in Kohlekraftwerken, Klärschlamm- sowie Müllverbrennungsanlagen sind zwei Vorgänge zu beachten. Während des Aufheizvorganges kommt es zu einer Verflüchtigung bzw. Reduktion, während des Abkühlvorganges zu einer Kondensation bzw. Oxidation. Durch den Verbrennungsprozess kommt es zunächst durch Verdampfung, Sublimations- oder Desorptionsvorgänge zu einer Freisetzung aller leicht flüchtigen Schwermetalle aus der Brennstoffsubstanz. Abbildung 1-3 zeigt die Klassifizierung der Elemente bezüglich ihres Anreicherungsverhaltens bei der Verbrennung. Schwefel beispielsweise beeinflusst die Verflüchtigung von Quecksilber kaum, während die Halogene – Chlor, Brom, Iod – zu einer Erhöhung des Verflüchtigungsverhaltens von Quecksilber führen. Hier ist vor allem der Chlorgehalt des Brennstoffes verantwortlich für die Bildung von leicht flüchtigem Quecksilber-(II)-chlorid HgCl_2 . [3]

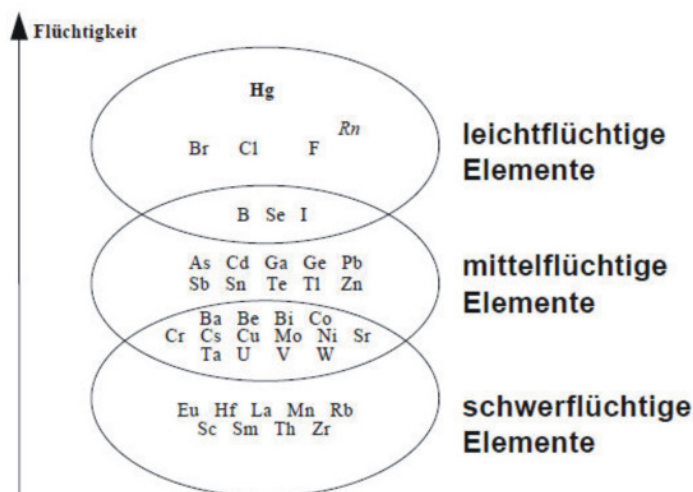
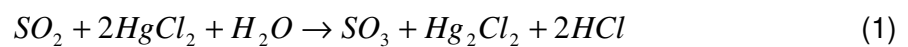


Abbildung 1-3: Klassifizierung der Elemente bezüglich ihres Anreicherungsverhaltens bei der Verbrennung [3]

In der Verbrennungszone einer Kohlefeuerung herrschen Temperaturen an die 1000 °C. Hier liegt Quecksilber vollständig als elementarer Quecksilberdampf vor, daher kann es bei der Staubreinigung praktisch nicht aus dem Rauchgas abgeschieden werden. Chemische und physikalische Eigenschaften von Quecksilber werden in Kapitel 2 behandelt. Während der Rauchgasabkühlung sind die anderen Rauchgaskomponenten sowie darin gebildete Verbindungen entscheidend für den Verbleib des Quecksilbers. Dies kann zu Reaktionen mit Sauerstoff oder Chlorwasserstoff führen, zu Sorption und Reduktion an kohlenstoffhaltigen Partikeln und/oder zu einer Konvertierung zu Hg(II) durch Redoxkatalysatoren. Weiters ist die Anwesenheit von Schwefeldioxid SO_2 von Bedeutung. Als störend für die Hg-Abscheidung erweist sich nämlich die Reduktion von bereits abgeschiedenem Hg_2Cl_2 zu Hg_2Cl_2 :



Und dessen anschließende Disproportionierung unter Bildung von Hg^0 :



Die genaue Quecksilberverteilung auf die Reststoffe – Schlacke, Flugstaub, Reingas – hängt von der Siedetemperatur der Quecksilberverbindungen und somit von der Temperatur der Ausschleusung der Reststoffe ab.

Grundsätzlich dienen der Quecksilberabscheidung die zwei Verfahrenswege der trockenen und der nassen Abscheidung, welche sich auch kombinieren lassen. Wie vorher erwähnt, liegt das Quecksilber je nach Art des Verbrennungsgutes entweder in elementarer Form oder als zweiwertiges Quecksilberhalogenid, vorwiegend $HgCl_2$, vor. Das elementare Quecksilber lässt sich im Waschwasser nicht abscheiden, da es schwer wasserlöslich ist. Es kann jedoch gut an Aktivkohle adsorbiert werden. Das $HgCl_2$ hingegen ist in wässrigen Lösungen, vor allem bei saurem pH-Wert, gut löslich. Auch $HgCl_2$ kann an Aktivkohle gut adsorbiert werden. Bei einer nassen Rauchgaswäsche, z.B. im Rahmen der Rauchgasentschwefelung nach dem Kalksteinwaschverfahren, wird das Waschwasser in intensiven Kontakt mit dem Rauchgas gebracht. Dadurch löst sich das vorhandene $HgCl_2$ weitgehend vollständig im Waschwasser. Das Problem hier stellt das elementare Quecksilber dar, welches ungehindert die nasse Wäsche passieren kann.



Bei der trockenen Quecksilberreinigung werden die verschiedenen Quecksilberspezies an Aktivkohle oder anderen geeigneten Sorbentien adsorbiert. Hier wird die Aktivkohle pulverförmig in den Rauchgasstrom eingedüst. Dieser Staub gelangt mit Hilfe des Rauchgasstromes an einen Gewebefilter und bildet dort die eigentliche Filtrationsschicht, an der das Quecksilber adsorbiert wird. Weiterführende Information zur Quecksilberabscheidung in industriellen Rauchgasreinigungsanlagen liefert Kapitel 3. Ziel einer Quecksilberabscheidung muss es jedoch sein, das gesamte Quecksilber des Rauchgases in all seinen Erscheinungsformen selektiv in nur einer Reinigungsstufe, einer so genannten Quecksilberhauptsenke, zu erfassen, um die rechtlich vorgegebenen Grenzwerte einhalten zu können. Für Verbrennungsanlagen gelten als Luft-Emissionsgrenzwerte für Quecksilber EU-weit $0,05 \text{ [mg/m}^3\text{]}$. Die rechtlichen Bedingungen für Österreich und Deutschland werden in Kapitel 2.2 näher behandelt. [3], [5], [6], [7]

1.2 Methodische Vorgangsweise und Zielsetzung

Am Laborwäscher des Institutes für Verfahrenstechnik der Montanuniversität Leoben soll das Quecksilberverhalten getestet werden. Hierdurch ergibt sich als Hauptziel meiner Diplomarbeit eine reproduzierbare Quecksilberdosierung als Zugabevariante in das Laborwäschersystem zu kreieren. Durch die Auseinandersetzung mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften von Quecksilber und seinen Verbindungen, sowie dessen gesetzlichen Emissionsvorschriften bezüglich Rauchgasreinigungsanlagen soll mit Hilfe des Kapitels 2 das Verhalten des Elementes Hg besser verstanden werden. Mit dieser Kenntnis wird in Kapitel 3 auf die Auswirkungen von Quecksilber in Rauchgasreinigungsanlagen und dessen Reinigungsmaßnahmen eingegangen.

Ausgehend von der Information aus Kapitel 2 wurde über die Möglichkeiten des Modellversuchsaufbaues und die Quecksilbersdosiervarianten nachgedacht. Aus den Wäscherbetriebsdaten kann eine zu dosierende metallische Quecksilberkonzentration von $\text{Hg}^0 = 21 \text{ [}\mu\text{g/l]}$ errechnet werden. Dieser Wert resultiert daraus, weil die Zielkonzentration des Quecksilbers im Loop $40 \text{ [}\mu\text{g/m}^3\text{]}$ betragen soll, um den gesetzlichen Grenzwert von $50 \text{ [}\mu\text{g/m}^3\text{]}$ auf jeden Fall zu unterschreiten. Diese $21 \text{ [}\mu\text{g/l]}$ Hg^0 sollen wiederum mit einem Stickstoffstrom der Größe 5 [l/min] in das Wäschersystem eingeleitet werden. Genauere Angaben zu den Wäscherbetriebsdaten finden sich in Kapitel 4.1.



Als Dosierungsvarianten kommen die in Tabelle 1-2 aufgelisteten Möglichkeiten in Frage.

Tabelle 1-2: Dosiervarianten für die Modellversuche

	Dosiervarianten
1	Verdampfen von flüssigem metallischem Quecksilber.
2	Redoxreaktion einer Quecksilbersalz-Lösung mit dem Reduktionsmittel SnCl_2 . Das dadurch gebildete Hg^0 kann anschließend verdampft werden.
3	Verdampfen bzw. Zersetzen der Quecksilbersalz-Lösung.
4	Redoxreaktion einer Quecksilbersalz-Lösung mit dem Reduktionsmittel SnCl_2 . Anschließendes Ausstrippen des Hg^0 mit N_2 -Trägergasstrom.

Das Quecksilber soll also in einen Reaktionskolben zudosiert und von dort mit dem vorgegebenen N_2 -Trägergasstrom von 5 [l/min] durch eine Absorptionsflüssigkeit (schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung) geleitet werden, um die darin gefundene Quecksilbermenge analytisch bestimmen zu können.

Die folgende Abbildung 1-4 zeigt den grundsätzlichen Versuchsaufbau, dessen Varianten und Quecksilberausbeuten in Kapitel 4 näher beschrieben sind.

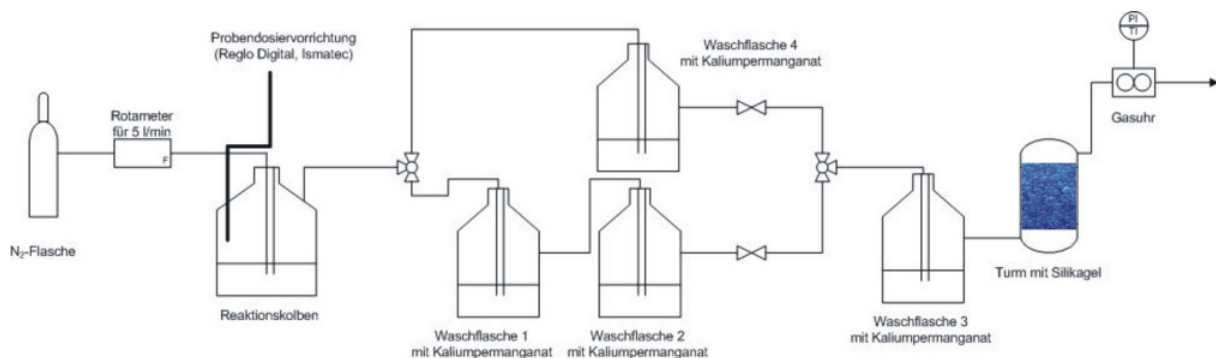


Abbildung 1-4: Grundsätzlicher Versuchsaufbau für die verschiedenen Dosiervarianten

Wenn eine reproduzierbare Dosiervariante gefunden werden kann, erfolgt die Quecksilbermessung im Laborwäscher nicht mehr über das Sampleverfahren mit Absorption in schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung, sondern wird mittels Onlinemessverfahren durchgeführt werden.

Derzeitig am Markt befindliche Produkte (Stand: Aug. 2009) finden sich in Tabelle 1-3 wieder.

Tabelle 1-3: Auswahl einiger Quecksilber-Online-Messgeräte (Stand: Aug. 2009)

Hersteller	Produkt	Analyse- methode	Mess- bereich [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Nachweis- grenze [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Mess- intervall
Durag www.durag.de	HM-1400 TR	AAS	0-45 0-500	< 1	vollauto- matisch, konti- nuierlich
Eco Chem (Seefelder Messtechnik) www.ecochem.biz	HG Monitor 3000	AAS	0-100 0-1000 0-3000	0,1	konti- nuierlich
Envimetrics www.envimetrics.com	Argus-Hg 1000	AES	keine genaue Angabe	keine genaue Angabe	5 min
Envimetrics	Argus-Hg 2000	AES	keine genaue Angabe	keine genaue Angabe	7 min
Genesis Laboratory www.genlabsystems.com	QuickSilver Sky Sentinel	AAS	keine genaue Angabe	0,1	konti- nuierlich 1 sek (one sample per second)
Genesis Laboratory	QuickSilver MultiMatrix Spectrometer	CVAA	5-6000	keine genaue Angabe	keine Angabe
Genesis Laboratory	Hg253 Portable Mercury Vapour Analyzer	AAS	keine genaue Angabe	0,1	konti- nuierlich 1 sek (one sample per second)
Mercury Instruments GmbH <a href="http://www.mercury-
instruments.de">www.mercury- instruments.de	SM-3	CVAA	1-45 0-75 0-500	<1	konti- nuierlich



Mercury Instruments GmbH	VM-3000	AAS	0,1-100 0-1000 0-2000	0,1	kontinuierlich
Ohio Lumex www.ohiolumex.com	RA-915 ⁺ analyzer	ZVAA	0,01-100	0,002	kontinuierlich 1 sek (one sample per second)
Ohio Lumex	RA-915 MiniCEM 1x	ZVAA	0,5-1000	0,5	kontinuierlich
Ohio Lumex	RA-915 MiniCEM 2x	ZVAA	keine genaue Angabe	0,5	kontinuierlich
Sick Maihak GmbH www.sick-maihak.com	MERCEM	CVAA	0-45	keine genaue Angabe	kontinuierlich
Tekran Instruments Corporation www.tekran.com	Series 3300	AF	keine genaue Angabe	<0,05	kontinuierlich

AAS = atomic absorption spectrometry, AES = atomic emission spectroscopy, CVAA = cold vapour atomic absorption, ZVAA = Zeeman-modulated atomic absorption spectroscopy, AF = atomic fluorescence

Abschließend werden die Ergebnisse bezüglich der unterschiedlichen Versuchsaufbauten und Zudosierungsvarianten sowie die gewonnenen Quecksilbermengen in Kapitel 5 diskutiert und in Kapitel 6 zusammengefasst.



2 Eigenschaften, Toxizität und Grenzwerte

2.1 Das Element Quecksilber

Quecksilber, mit dem chemischen Zeichen Hg, ist ein geruchloses, silbrig-weiß glänzendes Metall, das als einziges Metall und neben Brom als einziges Element bei Normalbedingungen flüssig ist. Im Periodensystem der Elemente, siehe Abbildung 2-1, findet man es mit der Ordnungszahl 80 in der 12. Spalte.

Abbildung 2-1 zeigt das Periodensystem der Elemente. Das Element Quecksilber (Hg) ist mit der Ordnungszahl 80 in der 12. Spalte und 6. Periode hervorgehoben. Die Tabelle enthält die Symbole, Ordnungszahlen und Namen der Elemente. Ein Legende oben links klassifiziert die Elemente nach Gruppen (Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Übergangsmetalle, Lanthanoide, Actinoide, Metalle, Nichtmetalle, Edelgase) und Aggregatzuständen (Solid, Liquid, Gas, Synthetic).

Abbildung 2-1: Periodensystem der Elemente [8]

Abgeleitet wird der Name Quecksilber vom althochdeutschen Begriff „Quecksilbar“. Dieser Name und auch das Symbol Hg entstehen aus der Übersetzung des griechisch-lateinischen Wortes „Hydrargyrum“, welches aus den griechischen Worten „hydor“ (= Wasser) und „argyros“ (= Silber) hervorgeht. Sinngemäß bedeutet dies also „flüssiges Silber“. Seine biologische Aktivität ist abhängig von der Art seiner chemischen Bindung und von der Art der Aufnahme. Quecksilber kann in der Umwelt entweder in elementarer Form (als metallisches Quecksilber), als anorganische Quecksilber-(I)- und Quecksilber-(II)-Salze sowie als organische Quecksilberverbindungen vorkommen. [9]

2.1.1 Gewinnung

Quecksilber wird technisch mittels Röstverfahren aus dem Quecksilbererz Zinnober (HgS) in Reaktion mit Sauerstoff gewonnen oder aus quecksilberhaltigen Abfällen recycelt. Im Röstverfahren wird das Hg-Erz unter Luftzufuhr erhitzt, dadurch entweicht der entstehende Hg-Dampf zusammen mit dem Schwefeldioxid nach untenstehender Reaktion:



Im Anschluss wird das dampfförmige Quecksilber kondensiert und so das flüssige Metall aufgefangen und gesammelt. [9]

2.1.2 Verwendung

Quecksilber kommt zur Füllung von Thermometern, Barometern und Manometern zum Einsatz. Seit 3. April 2009 ist das Inverkehrbringen von quecksilberhaltigen Fieberthermometern, Barometern und Blutdruckmessgeräten innerhalb der EU jedoch verboten. Ausgenommen davon sind Messgeräte für den wissenschaftlichen oder medizinischen Gebrauch. Weiters benötigt man Quecksilber zur Gewinnung von Gold nach dem Amalgamverfahren. Als Amalgame bezeichnet man Verbindungen von Quecksilber mit anderen Metallen. Amalgame sind unter anderem als Zahnfüllungen im Einsatz. Weiters ist das Element auch als Sperrflüssigkeit in der chemischen und physikalischen Laboratoriumspraxis einsetzbar. [9]

Im Gegensatz zum obigen Quecksilberverbot müssen laut einer neuen kuriosen EU-Verordnung ab 1. September 2009 die altbewährten Glühbirnen etappenweise durch Quecksilberdampflampen ersetzt werden. Mit fadenscheinigen Argumenten wie beispielsweise 80 % geringeren Stromverbrauch und somit einer Einsparung von fünf Milliarden Euro Stromkosten und 15 Millionen Tonnen CO₂ im Jahr, versuchte man eine Umsetzung dieser Verordnung zu rechtfertigen. Jedoch zeigten Testreihen in Deutschland bereits, dass der Einspareffekt geringer ist als behauptet. Die eingesparten CO₂-Emissionen würden nur vier Promille von der jährlichen globalen Emission betragen. Und auf die Giftigkeit des Quecksilbers wurde in der EU anscheinend auch vergessen. Bezogen auf Europa bedeutet dies nämlich einen jährlichen Quecksilbereintrag in die Umwelt von 860 Kilogramm. So liegen Behauptungen nahe, dass diese Verordnung nur darauf zielt, mit „grünen“ Argumenten ein profitables neues Produkt durchzusetzen. [10]



2.1.3 Chemische und physikalische Eigenschaften von Quecksilber

Einen kurzen Überblick der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Quecksilber zeigt nachfolgende Tabelle 2-1:

Tabelle 2-1: Chemische und physikalische Eigenschaften von Quecksilber [11], [12]

Quecksilber - Hg		
Ordnungszahl	80	
Aggregatzustand (bei Raumtemperatur)	flüssig	
Molare Masse	200,59 [g/mol]	
Schmelzpunkt	- 38,8 [°C]	
Siedepunkt	356,6 [°C]	
Dichte (bei 0 °C)	13,59 [g/cm ³]	
Spezifische Wärmekapazität	139 [J/kg K]	
Verdampfungsenthalpie	59,435 [kJ/mol]	
Dynamische Viskosität (bei 20 °C)	1,6 [mPa s]	
Oxidationszustände	+I, +II, +IV	
Gefahrenstoffkennzeichnung	 giftig	 umweltgefährlich

Quecksilber weist bei Raumtemperatur einen erheblichen Dampfdruck auf. Die Dampfdrücke von metallischem Quecksilber lassen sich mit Hilfe der Antoine-Gleichung darstellen. Die Antoine-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Sättigungsdampfdruck für reine Stoffe und der Temperatur. Die Gleichung lautet:

$$p = 10^{A - \frac{B}{C+T}} \quad (4)$$

oder

$$\log p = A - \frac{B}{C+T} \quad (5)$$

A, B, C sind stoffspezifische Parameter (wurden von Berechnungen, durchgeführt am Institut für Verfahrenstechnik, übernommen)

p...Druck [Pa]

T...Temperatur [K]

Für Quecksilber gelten die Werte:

$$A = 4,85767$$

$$M = 200,59 \text{ [g/mol]}$$

$$B = 3007,129$$

$$R_0 = 8,314 \text{ [J/ K mol]}$$

$$C = -10,001$$

$$\rho = 13,59 \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

$$p * V = \frac{m}{M} * R_0 * T \quad (6)$$

$$\frac{p * M}{R_0 * T} = \frac{m}{V} = c \quad (7)$$



In Tabelle 2-2 sind die Dampfdrücke von metallischem Quecksilber bei Temperaturen zwischen $T = -50\text{ °C}$ bis $T = 40\text{ °C}$ aufgelistet.

Tabelle 2-2: Sättigungsdampfdruck und Sättigungskonzentration von Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	Temperatur [K]	Sättigungsdampfdruck Hg [Pa]	Hg-Konzentration in der Luft [mg/m ³]
- 50	223	0,0000549069	0,006
- 40	233	0,0002359	0,024
- 30	243	0,0008943	0,089
- 20	253	0,0030381	0,290
- 10	263	0,00936996	0,860
0	273	0,02652626	2,344
10	283	0,06958331	5,932
20	293	0,17050414	14,040
30	303	0,393003179	31,290
40	313	0,8572728979	66,081

In Abbildung 2-2 ist die Sättigungskonzentration von Quecksilber in Umgebungsluft als Funktion der Temperatur dargestellt.

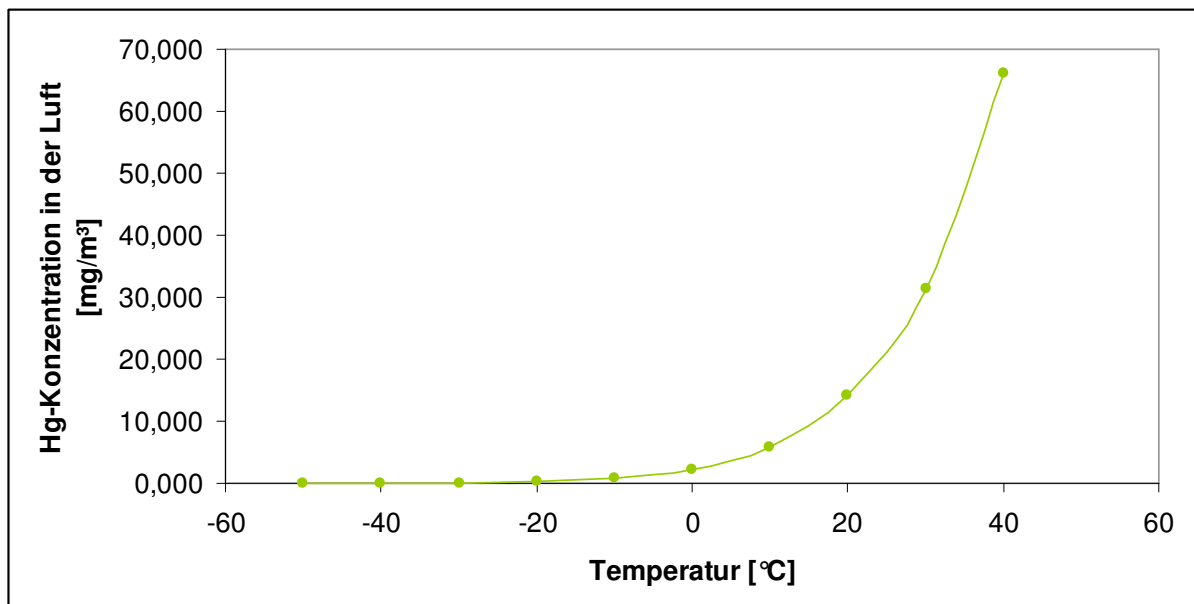


Abbildung 2-2: Sättigungskonzentration von Quecksilber in Umgebungsluft als Funktion der Temperatur





2.1.4 Quecksilberverbindungen für die folgenden Laborversuche

Grundsätzlich kann Quecksilber sowohl organische als auch anorganische Verbindungen bilden. Die Quecksilberverbindungen unterscheiden sich teilweise in ihren völlig unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie in ihrer toxischen Wirkungsweise. Alle Quecksilberverbindungen weisen jedoch eine geringe thermische Stabilität auf, denn bei Temperaturen über $T = 400 - 700 \text{ °C}$ geht das Quecksilber aus den Verbindungen direkt in elementares Quecksilber Hg^0 in die Dampfphase über. In den später beschriebenen Versuchen werden Quecksilber-(II)-nitrat-Monohydrat und Quecksilber-(II)-sulfat als Quecksilberverbindungen verwendet. Deren Eigenschaften werden nachfolgend kurz zusammengefasst.

2.1.4.1 Quecksilber-(II)-sulfat (HgSO_4)

Quecksilber-(II)-sulfat ist ein weißes, kristallines, nicht brennbares Pulver. Bei Erhitzen auf seine Zersetzungstemperatur von $T = 450 \text{ °C}$ erglüht es und zerfällt in die Bestandteile Hg und Schwefeloxide.



Tabelle 2-3: Eigenschaften des HgSO_4 [13]

Eigenschaften	HgSO_4	
Molare Masse	296,6 [g/mol]	
Aggregatzustand	fest	
Dichte	6,47 [g/cm ³]	
Schmelzpunkt	Zersetzung bei 450 °C	
Gefahrenstoffkennzeichnung	 giftig	 umweltgefährlich

2.1.4.2 Quecksilber-(II)-nitrat-Monohydrat ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Das Quecksilber-(II)-nitrat bildet lange, weiße, durchscheinende Kristalle und ist meist als Monohydrat ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) erhältlich.

Tabelle 2-4: Eigenschaften des $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [14]

Eigenschaften	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Molare Masse	342,6 [g/mol]	
Aggregatzustand	fest	
Dichte	4,3 [g/cm ³]	
Schmelzpunkt	79 °C (wasserfrei) 145 °C ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$)	
Siedepunkt	Zerfällt vor Erreichen des Siedepunktes	
Zersetzungstemperatur	212 °C ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$)	
Gefahrenstoffkennzeichnung	 giftig	 umweltgefährlich

2.2 Gesetzliche Grundlagen zur Quecksilberemission

Für die Abscheidung von Quecksilber in der Rauchgasreinigung sind drei Wege relevant, über die das Quecksilber als Umweltbelastung in das Ökosystem eintreten kann. Zum einen über die Luft bzw. durch den Reingasstrom, der den Kamin verlässt, weiters als Feststoff in Staub und Schlacke oder über das Waschwasser. Im Folgenden werden die Gesetze und Verordnungen aufgezeigt, die die Emissionsgrenzwerte von Quecksilber festlegen.

2.2.1 Gesetzliche Grenzwerte von Quecksilber in Österreich

2.2.1.1 Luftreinhaltegesetz für Kesselanlagen (LRG-K)

Auf Grund der §§ 2 Abs. 5, 3 Abs. 3, 4 Abs. 15, 7 Abs. 4, 8 Abs. 5 und 10 Abs. 8 des Luftreinhaltegesetzes für Kesselanlagen LRG-K; BGBl. Nr. 380/1988 wird die 19. Verordnung: Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen 1989 erlassen.

[15]

2.2.1.1.1 Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen (LRV-K)

Hier werden in §18 die Grenzwerte für Dampfkesselanlagen der Müllverbrennung aufgelistet. Die Anlagen werden nach der Größe des durchschnittlichen Massestromes an Brennstoff in drei unterschiedliche Gruppen geteilt.



Laut der nachfolgenden Tabelle 2-5 dürfen die Emissionen folgende Grenzwerte nicht überschreiten:

Tabelle 2-5: Grenzwerte für Dampfkesselanlagen der Müllverbrennung laut LRV-K 1989 [16]

	Kleinanlagen mit durchschnitt- lichem Massestrom an Brennstoff < 750 [kg/h]	Mittlere Anlagen mit durchschnitt- lichem Massestrom an Brennstoff zwischen 750 und 15 000 [kg/h]	Großanlagen mit durchschnitt- lichem Massestrom an Brennstoff > 15 000 [kg/h]
Emissionen	[mg/m³]	[mg/m³]	[mg/m³]
<i>1. Staubförmige Emissionen</i>	50,0	20,0	15,0
<i>2. Gasförmige Emissionen</i>			
Chlorwasserstoff (HCl) angegeben als Cl ⁻	30,0	15,0	10,0
Fluorwasserstoff (HF) angegeben als F ⁻	0,7	0,7	0,7
Schwefeldioxid (SO ₂)	-	100	50
Kohlenmonoxid (CO)	100	50	50
Stickoxide angegeben als NO ₂	-	300	100
<i>3. Emissionen in Dampf- und/oder Partikelform</i>			
Blei, Zink, Chrom einschließlich ihrer Verbindungen, zusammen	5,0	3,0	2,0
Arsen, Kobalt, Nickel einschließlich ihrer Verbindungen, zusammen	1,0	0,7	0,5
Cadmium und seine Verbindungen	0,1	0,05	0,05
Quecksilber und seine Verbindungen	0,1	0,1	0,05
<i>4. Organische Stoffe, angegeben als Gesamtkohlestoff</i>	20,0	20,0	20,0

Die Emissionsgrenzwerte sind auf 11% Volumenkonzentration Sauerstoff im Verbrennungsgas bezogen. Im Rahmen der Überwachung ist jährlich die Einhaltung der festgelegten Emissionsgrenzwerte durch Emissionseinzelmessungen zu überprüfen. [16]



2.2.1.2 Deponieverordnung

Im Sinne dieser Verordnung werden 4 Deponietypen unterschieden. Die Bodenaushubdeponie, die Inertabfalldeponie, die Deponie für nicht gefährliche Abfälle mit den Unterklassen Baurestmassendeponie, Reststoffdeponie und Massenabfalldeponie, sowie in die Deponie für gefährliche Abfälle (nur als Untertagedeponie). Die Grenzwerte der Tabelle 2-6 beziehen sich auf die durchschnittlichen Gehalte einer angelieferten Charge. Ein Grenzwert für einen Abfallparameter gilt dann als eingehalten, wenn der arithmetische Mittelwert aller aus einer Sammelprobe erhaltenen Einzelmesswerte den Grenzwert nicht überschreitet, ausgenommen der pH-Wert, der im zulässigen Bereich liegen muss. Die Grenzwerte werden für Schadstoffgesamtgehalt und für Eluatgehalt angegeben und beziehen sich jeweils auf [mg/kg] Trockensubstanz des Abfalls. [17]

Tabelle 2-6: Quecksilbergrenzwerte laut Deponieverordnung 2008 [17]

Grenzwerte für Hg-Schadstoffgesamtgehalt	
Deponietyp	Grenzwert [mg/kg TS]
Bodenaushubdeponie	1 ¹⁾
Inertabfalldeponie	2
Deponie für nicht gefährliche Abfälle	
a) Baurestmassendeponie	3
b) Reststoffdeponie	0,1
c) Massenabfalldeponie	20
Deponie für gefährliche Abfälle (nur als Untertagedeponie)	die genaue Vorgehensweise für Untertagedeponien findet sich in Anhang 5 der Deponieverordnung 2008
Grenzwerte für Hg-Schadstoffgehalt im Eluat	
Deponietyp	Grenzwert [mg/kg TS]
Bodenaushubdeponie	0,01
Inertabfalldeponie	0,01
Deponie für nicht gefährliche Abfälle	
a) Baurestmassendeponie	0,05
b) Reststoffdeponie	0,1
c) Massenabfalldeponie	0,5



Deponie für gefährliche Abfälle (nur als Untertagedeponie)	die genaue Vorgehensweise für Untertagedeponien findet sich in Anhang 5 der Deponieverordnung 2008
¹⁾ Ist bei Bodenaushub oder Erde der Gehalt eines Schadstoffes geogen bedingt, so ist eine Überschreitung des Grenzwertes zulässig (bei Hg auf 2 [mg/kg] TS).	

2.2.1.3 Österreichisches Wasserrechtsgesetz

Die Emissionsgrenzwerte werden in der so genannten „Verordnung des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft über die allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließwässern und öffentliche Kanalisationen“ – kurz Allgemeine Abwasseremissionsverordnung (AAEV) – geregelt. [18]

2.2.1.3.1 Allgemeine Abwasseremissionsverordnung vom 20. April 1996 (AAEV)

Nachfolgende Tabelle 2-7 zeigt die laut AAEV in Anlage A geregelten Quecksilberemissionsgrenzwerte.

Tabelle 2-7: Quecksilberemissionsgrenzwerte laut AAEV [19]

	Anforderungen an Einleitungen in ein Fließgewässer	Anforderungen an Einleitungen in eine öffentliche Kanalisation
Quecksilber als Hg	0,01 [mg/l]	0,01 [mg/l]

In der AAEV für Edelmetalle und Quecksilber muss eine zusätzliche Anforderung erfüllt werden. Enthält ein ungereinigter Abwasserteilstrom mehr als 1,0 [mg/l] Quecksilber, so ist er derart vorzureinigen, dass der Emissionswert von 0,01 [mg/l] am Ablauf der Teilstromreinigungsanlage eingehalten wird. Bei besonderen Betrieben oder Anlagen ist der Emissionswert auch am Abwasserteilstrom einzuhalten.

Die Überwachung der Begrenzungen für Abwasseremissionen ist entweder im Rahmen der Eigenüberwachung oder im Rahmen der Fremdüberwachung einzuhalten. Für die Eigenüberwachung gilt ein Abwassergrenzwert als erfüllt, wenn bei fünf aufeinander folgenden Messungen vier Messwerte unter dem Emissionsgrenzwert liegen und nur ein Messwert den Emissionsgrenzwert um nicht mehr als 50 % überschreitet. Für die Fremdüberwachung ist festgelegt, wenn bei bis zu viermal im Jahr durchgeführter Fremdüberwachung einer Einleitung ein Messwert zwischen dem Emissionsgrenzwert und dessen 1,5 – fachen liegt, ist die Messung zu wiederholen. Liegt bei der



Wiederholungsmessung der Messwert unter dem gesetzlichen Emissionsgrenzwert, gilt der Emissionsgrenzwert als eingehalten. [19]

2.2.2 Gesetzliche Grenzwerte von Quecksilber in Deutschland

2.2.2.1 Deutsches Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG)

Nach § 48 des Deutschen Bundesimmissionsschutzgesetzes wird am 24. Juli 2002 die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft erlassen. [20]

2.2.2.1.1 Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) vom 24. Juli 2002

Die TA Luft 2002 wird in einen Immissions- und in einen Emissionsteil untergliedert. Der Immissionsteil beinhaltet Vorschriften zum Schutz der Allgemeinheit und der Nachbarschaft vor unverträglich hohen Schadstoffbelastungen, die z. B. aus Industrieanlagen hervorgehen. Die Anlagenzulassung wird hier an das europäische Recht angepasst. Im EU-Recht werden höchstzulässige Konzentrationen festgelegt, die dann auch in der Anlagengenehmigung berücksichtigt werden müssen. In der TA Luft wird genau die Art und Weise der Berücksichtigung dieser Grenzwerte bestimmt.

Im Emissionsteil werden Anforderungen zur Vorsorge gegen schädliche Umwelteinwirkungen aufgezeigt und die entsprechenden Emissionswerte für alle relevanten Luftschadstoffen festgelegt. Hier werden nicht nur neue Industrieanlagen erfasst, sondern auch Anforderungen und Übergangsfristen für Altanlagen definiert. Die TA Luft ist aber nur eine Vorschrift zur Luftreinhaltung, dennoch wurde auch versucht, den Zusammenhang mit anderen Bereichen mit einzuarbeiten.

Mit der TA Luft wird eine bundeseinheitliche Praxis bei Genehmigung, wesentlichen Änderungen und Sanierung genehmigungsbedürftiger Anlagen sichergestellt. [21]

Soweit die in Tabelle 2-8 für Quecksilber aufgelisteten Immissionswerte nicht überschritten werden ist der Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch die Deposition Luft verunreinigender Stoffe und der Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen sichergestellt.

Tabelle 2-8: Immissionswerte für Schadstoffdeposition [21]

Stoff/Stoffgruppe	Deposition [$\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ d}$]	Mitteilungszeitraum
Quecksilber und seine anorganischen Verbindungen, angegeben als Quecksilber	1	Jahr



In Sonderfällen kann es zu einer weiteren Überprüfung kommen, die der Feststellung dient, zu welchen Einwirkungen die von der Anlage ausgehenden Luftverunreinigungen im Beurteilungsgebiet führen und ob diese Einwirkungen als Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen für die Allgemeinheit oder die Nachbarschaft anzusehen sind. Diese Beurteilung erfolgt nach dem Stand der Wissenschaft und der allgemeinen Lebenserfahrung. Für Quecksilber gelten die in Tabelle 2-9 aufgelisteten Werte.

Tabelle 2-9: Depositionswerte für die Sonderfallprüfung [21]

Stoff/Stoffgruppe	Ackerböden [$\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ d}$]	Grünland [$\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ d}$]
Quecksilber	30	3

Für die Anforderungen zur Emissionsbegrenzung dürfen die im Abgas enthaltenen staubförmigen Emissionen den Massenstrom von 0,20 [kg/h] oder die Massenkonzentration von 20 [mg/m^3] nicht überschreiten. Die staubförmigen organischen Stoffe werden in 3 Klassen unterteilt. Diese dürfen auch bei Vorhandensein mehrerer Stoffe derselben Klasse ihre angegebenen Massenkonzentrationen und Massenströme im Abgas nicht überschreiten. Für Stoffe der Klasse I gelten laut Tabelle 2-10 diese Anforderungen jeweils für den Einzelstoff.

Tabelle 2-10: Emissionsgrenzwerte für Stoffe der Klasse I [21]

Stoff/Stoffgruppe der Klasse I	Massenstrom [g/h]	Massenkonzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Quecksilber und seine Verbindungen, angegeben als Hg	0,25	50
Thallium und seine Verbindungen, angegeben als Tl	0,25	50

Für Stoffe der Klasse II gilt ein Massenstrom von 2,5 [g/h] oder eine Massenkonzentration von 0,5 [mg/m^3] und für Stoffe der Klasse III ein Massenstrom von 5 [g/h] oder eine Massenkonzentration von 1 [mg/m^3]. Beim Vorhandensein von Stoffen mehrerer Klassen gelten bei einem Zusammentreffen von Stoffen der Klassen I und II im Abgas insgesamt die Emissionswerte der Klasse II, sowie beim Zusammentreffen von Stoffen der Klassen I und III, der Klassen II und III oder der Klassen I, II und III im Abgas insgesamt die Emissionswerte der Klasse III als Begrenzung. [21]



3 Quecksilberabscheidung in industriellen Rauchgasreinigungsanlagen

In der thermischen Abfallverwertung kommt es zu Emissionen von Schadstoffen, die über die Expositionswege Atemluft, Nahrung und Trinkwasser den menschlichen Organismus schädigen können. Deshalb ist hier die Anlagentechnik gefordert, um diese Schadstoffemissionen durch Rauchgasreinigungsmaßnahmen effektiv zu minimieren. In diesem Rauchgas finden sich organische und anorganische Verbindungen, sowie je nach Müllgut, auch zahlreiche Metalle. Bei modernen Müllverbrennungsanlagen sind die Reingaskonzentrationen bereits so konzipiert, dass anorganische Schadstoffe (Schwefeldioxid, Stickoxide, Halogenwasserstoffe) sowie Staub und Kohlenmonoxid zu toxikologisch vernachlässigbaren Immissionen führen. Um auch für ältere Müllverbrennungsanlagen die vorgeschriebenen Reingasemissionen von Metallen und organischen Verbindungen (halogenierte Dibenzodioxine und -furane) gefahrlos gewährleisten zu können, und um einen weiteren Eintrag akkumulierbarer und persistenter Schadstoffe in die menschliche Nahrungskette zu vermeiden, wird hier eine Nachrüstung der Rauchgasreinigungsanlagen notwendig. Müllverbrennungsanlagen emittieren Metalle und Metallverbindungen aus Verbrennungsprozessen als Stäube und das meist mit relativ geringer Partikelgröße. Das sind zum Beispiel Verbindungen von Antimon, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer Nickel und Quecksilber. Vor allem Cadmium, Blei und Quecksilber sind wegen der erhöhten Grundbelastung der Umwelt von besonderer Bedeutung. Hier spielen weniger momentane Emissionsbelastungsspitzen eine Rolle, sondern vielmehr eine langfristige Reduktion, um den Eintrag von akkumulierbaren und oft krebserregenden Schwermetallen in die menschliche Nahrungskette zu verhindern. Wichtiger noch als die Quecksilberemissionen bzw. die Rauchgasreinigung hinter Müllverbrennungsanlagen sind jedoch die Quecksilberemissionen und deren Verhalten in den Rauchgasreinigungsanlagen von Kohlekraftwerken. Wie in Kapitel 1.1 in Abbildung 1-2 dargestellt ist, sind Kohlekraftwerke mit 45 % nämlich der größte Emittent von anthropogenem Quecksilber. [22]



Eine Zusammenfassung von Schadstoffart, Reinigungsverfahren und Grenzwerte im Rauchgas einer Müllverbrennungsanlage zeigt Tabelle 3-1.

Tabelle 3-1: Schadstoffart und Menge, Grenzwerte und Reinigungsverfahren für Schadstoffe im Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen [23]

Schadstoff im Rauchgas	Menge [mg/Nm ³]	Reinigungsverfahren	Grenzwert (Reingas) [mg/Nm ³]
Staub	800-1500	E-Filter, Zyklone, Gewebefilter	10
HCl	400-1150	Absorption: sauer; alkalisch (nass; trocken; quasi trocken)	10
SO ₂	200-800		50
HF	2-20		1
CO	20-600		50
NO _x	200-500	SCR; SNCR katalytische, nicht katalytische Reduktion	200
Schwermetalle (Hg, Zn, Cd, Ti,...)		saure Absorption und Wäsche; Aktivkoksadsorption	0,05
Dioxine/Furane	Altanlagen: 8-10 ng/Nm ³ Neuanlagen: < 2 ng TE/Nm ³	Adsorption: Aktivkoks/Kohle; Zeolithe	0,1 ng TE/m _l

Der genaue Aufbau einer solchen Rauchgasreinigungsanlage hängt jedoch von deren Einsatzgebiet ab. Sie werden hauptsächlich bei Kohlekraftwerken und Müllverbrennungsanlagen jeglicher Art als Rauchgasendreinigungsstation eingesetzt. Bei Müllverbrennungsanlagen besteht die Rauchgasreinigung im Allgemeinen aus folgenden Stufen, wie in Abbildung 3-1 überblicksweise gezeigt wird.

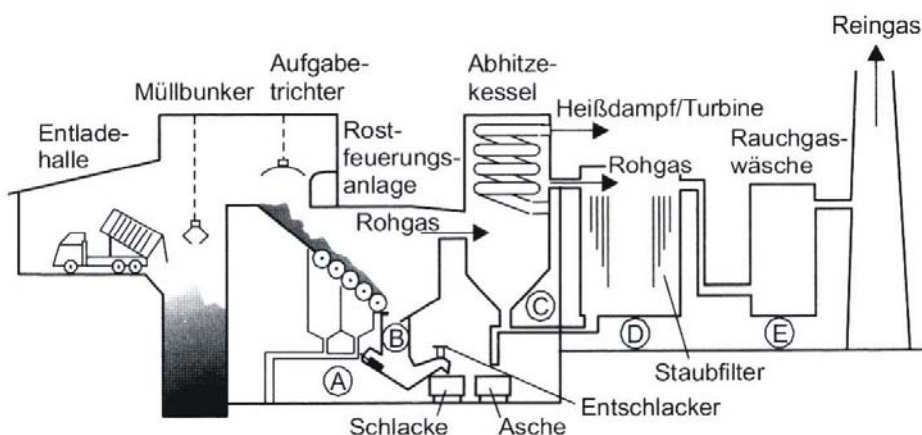


Abbildung 3-1: Hauptverfahrenslineie einer Hausmüllverbrennungsanlage [23]



3.1 Grundsätzliche Reinigungsverfahren zur Quecksilberabscheidung

Während dem Abkühlvorgang der Rauchgase werden durch die Anwesenheit anderer Rauchgaskomponenten ionische Quecksilberverbindungen wie beispielsweise HgCl_2 , HgO oder HgSO_4 gebildet. Im Verlauf der Abkühlung werden jedoch deren Siedepunkte unterschritten und dies kann zur *Kondensation* einiger im Rauchgas befindlichen Quecksilberverbindungen führen. Meistens kommen als Kondensationsflächen Flugaschepartikel in Frage, welche sich im Gasstrom befinden und eine große Oberfläche aufweisen. Für die Effizienz der Quecksilberabscheidung in den einzelnen Stufen der Rauchgasreinigung ist das Verhältnis von elementarem Quecksilber Hg^0 zu ionischem Quecksilber-(II)-chlorid HgCl_2 verantwortlich. Das HgCl_2 kann wegen dessen guten Löslichkeitseigenschaften in nassen Reinigungsstufen wie Kalksteinwäscher oder saurer Wäscher beinahe vollständig abgeschieden werden. Abbildung 3-2 zeigt das Schema einer Rauchgasreinigungsanlage bei der das Nassverfahren zum Einsatz kommt. [3]

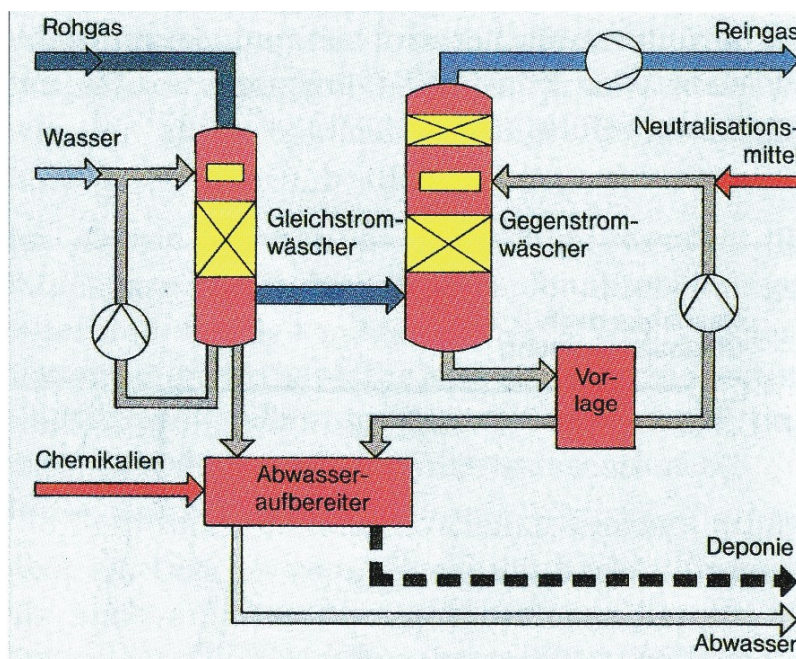


Abbildung 3-2: Rauchgasreinigungsanlage nach dem Nassverfahren [24]

Wenn keine Nassreinigung vorhanden ist, ist vor allem die Staubabscheidung mit Elektro- oder Gewebefiltern eine wichtige Quecksilbersenke. Die beiden Filtervarianten sind in Abbildung 3-3 und Abbildung 3-4 dargestellt.

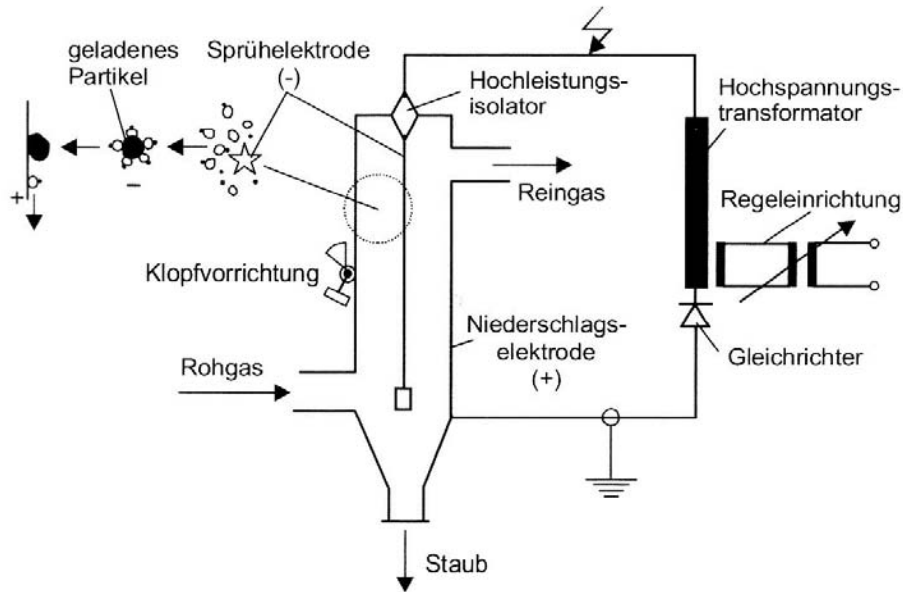


Abbildung 3-3: Elektrofilter [23]

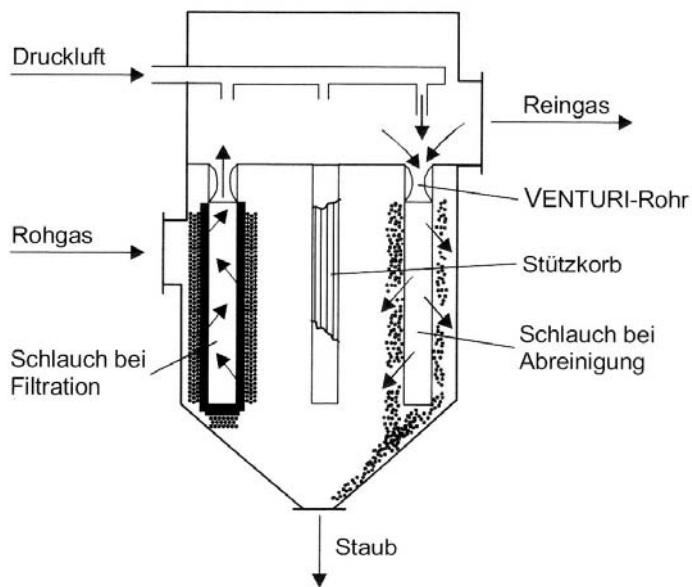


Abbildung 3-4: Gewebefilter [23]

Die Höhe des mit Flugstaub abscheidbaren Quecksilberanteils wird durch die Abkühlgeschwindigkeit, die Rauchgaszusammensetzung und durch die Anwesenheit reaktiver Oberflächen (Flugstaub, Sorbens) beeinflusst. Hier wird dem Rauchgasstrom ein trockener Reaktant zugeführt, an welchem die aus dem Rauchgas abzuscheidenden Schadstoffe adsorbiert werden. Als Adsorptionsmittel kommen stark poröse Stoffe mit großer innerer Oberfläche in Frage. Die darauf adsorbierte Stoffmenge hängt von der spezifischen Oberfläche und von der Oberflächenstruktur des Adsorptionsmittels ab, an dem sowohl physikalische (*Physisorption*) als auch chemische (*Chemisorption*) Vorgänge stattfinden. Niedrige Temperaturen und hoher Druck begünstigen die Adsorption, während durch hohe Temperaturen und niedrigen Druck die Desorption vonstatten geht. Abbildung 3-5 zeigt den Ablauf einer *Adsorption*. [24]

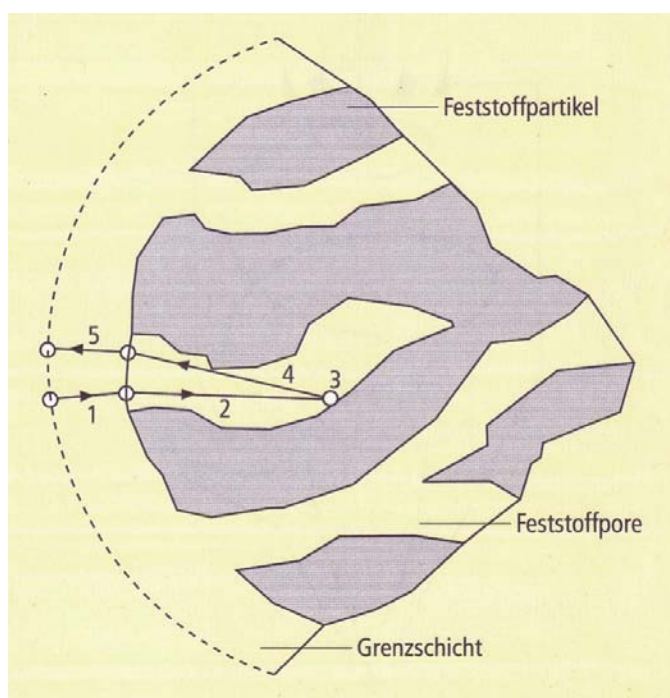


Abbildung 3-5: Teilschritte der Adsorption; 1 Diffusion der Schadgaskomponente durch die das Partikel umgebende diffuse Grenzschicht, 2 Diffusion der Schadgaskomponente durch die Poren des Reaktionsproduktes auf die Oberfläche des reaktionfähigen Feststoffkerns, 3 Adsorption und chemische Reaktion der Schadgaskomponente mit dem Feststoff sowie Desorption unverbrauchter Komponenten oder gasförmiger Produkte, 4 Diffusion der gasförmigen Reaktionsprodukte nach außen durch die Reaktionsprodukt-Schicht, 5 Diffusion der gasförmigen Reaktionsprodukte von der Partikeloberfläche durch die diffuse Grenzschicht in die Gasphase [24]

Als Adsorptionsmittel für Quecksilber kommen, wie in Abbildung 3-6 dargestellt, zum Beispiel Steinkohle- und Braunkohleaktivkoks oder Sorbalit zum Einsatz.



Abbildung 3-6: Adsorptionsmittel Aktivkohle (links) und Sorbalit (rechts) [25], [26]

Sorbalit ist ein Breitbandadsorbens, das aus einer Mischung von Kalk und Koks besteht. Es soll simultan saure Bestandteile, flüchtige Schwermetalle und organische Komponenten aus dem Rauchgas entfernen. Sorbalit kommt sowohl in der Trocken- bzw. Sprühsorption als auch im Flugstromadsorber zum Einsatz. Aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Stoffdaten von Kalkhydrat und Herdofenkoks lassen sich Probleme in der Stabilität der Mischung vorhersehen. Tabelle 3-2 zeigt die Unterschiede.

Tabelle 3-2: Physikalische Stoffdaten von Kalkhydrat und Herdofenkoks [24]

Eigenschaften	Kalkhydrat	Herdofenkoks
Dichte [g/cm ³]	2,24	1,80
Schüttdichte [kg/l]	0,390	0,450
spez. Oberfläche [m ² /g]	> 20	250
Kornform	Plättchen	Kugel
Oberfläche	feinporig	großporig
Korngröße	< 90 µm	30-60 % > 90 µm

Während sich bei der Adsorption Fremdmoleküle an die Oberfläche eines Feststoffes anlagern, handelt es sich bei der *Absorption* um eine volumenmäßige Aufnahme durch Diffusion in den Festkörper. Um die Quecksilberabscheidung optimieren zu können, ist auch die Kenntnis der Eigenschaften der abzuscheidenden Quecksilberspezies sowie dessen Verhalten im Rauchgaspfad und in der eingesetzten Separierungsstufe von Wichtigkeit. [3]

In Tabelle 3-3 ist das Abscheidungsverhalten von Quecksilber bei verschiedenen Sorptionssystemen aufgelistet.

Tabelle 3-3: Abscheidungsverhalten von Quecksilber-(II)-chlorid und metallischem Quecksilber durch verschiedene Sorptionssysteme[27]

Sorptionssystem	Quecksilberspezies	
	Hg (II)	Hg (0)
Kondensation	++	-
H ₂ O	++	-
HCl (pH = 1)	++	-
HNO ₃ /K ₂ S ₂ O ₈	++	++
H ₂ SO ₄ /KMnO ₄	++	++
Au-Wolle	+	+
Ag-Wolle	+	+
CuJ	o	+
Aktivkohle	++	+
Jodkohle	++	++
Chromosorb W	+	o
Dowex 1 X8	++	-
Lewatit MP 64	+	o
AG 501 X8	+	o
o:	nicht untersucht	
-:	praktisch keine Abscheidungstendenz vorhanden	
+	nur teilweise Abscheidung beobachtet; qualitative Abscheidung auch bei erhöhtem Materialeinsatz nicht immer gewährleistet	
++:	quantitative Abscheidung auch in Gegenwart hoher Quecksilberkonzentrationen in der Gasphase möglich	

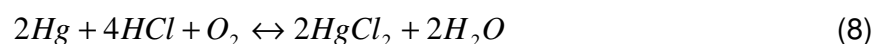
3.2 Quecksilberverhalten in bestehenden Rauchgasreinigungsanlagen

Quecksilber und Quecksilberverbindungen nehmen in der Rauchgasreinigung einen besonderen Stellenwert ein, da sie nur in geringen Mengen staubförmig vorliegen. Der Hauptteil des Quecksilbers ist gasförmig und führt deshalb bei der Abscheidung zu großen Problemen. Untersuchungen des Quecksilberverhaltens in der Rauchgasreinigung haben gezeigt, dass am Kesselaustritt und nach dem Elektrofilter im Rohgas kein metallisches Quecksilber vorhanden ist. Während im Reingas nach dem Nasswäscher sehr wohl mehr oder minder hohe Quecksilbermetallgehalte zu finden sind. Dies bedeutet jedoch nicht, dass das Quecksilber in metallischer Form im Rohgas vorliegt, sondern, dass es durch Wechselwirkungen mit Rauchgas und Waschwasser gebildet wird. Denn ursprünglich reagieren die bei der Verbrennung freigesetzten Metalldämpfe mit dem im Überschuss vorhandenen Chlorwasserstoffgas. Es liegt Quecksilber-(II)-chlorid HgCl_2 vor. Bei Anlagen, die über keine nasse Reinigungsstufe verfügen, ist dies auch die emittierte Quecksilberverbindung. In Nasswäschern kann es jedoch zur Reduktion dieses Hg^{2+} zu Hg^0 kommen, was dazu führt, dass in diesem Falle auch metallisches Quecksilber emittiert wird. Für Emissionsminderungsmaßnahmen ist es also wichtig, das Quecksilber in nicht metallischer Form vorliegen zu haben. [27], [28]

Um die Abscheideeffizienz zu verbessern, werden primäre (auf der Verbrennungsseite), sekundäre (bei der Grobabscheidung, Quecksilbersenke) und tertiäre (bei der Feinreinigung) Reinigungsmaßnahmen getroffen. [6]

3.2.1 Primäre Maßnahmen – Konvertierung von Hg^0 zu Hg(II)

Das wichtigste ist hier die Umwandlung von elementarem Hg^0 zu Hg(II) . Dies alleine stellt zwar noch keine Quecksilberabscheidung dar, schafft jedoch eine günstige Basis für die Quecksilberabscheidung. Die Einbindung von Quecksilber und Quecksilberverbindung in Müllschlacke und Kesselasche ist äußerst gering und beträgt nur an die 2-5 % des Gesamtquecksilberinputs. Bei der Abkühlung der Rauchgase herrschen Temperaturen zwischen 200 und 400 °C. Hier ist vor allem die Reaktion mit HCl und/oder Cl_2 am Bedeutendsten.



Diese ist abhängig von der Temperatur und von Sauerstoff-, Chlorwasserstoff- und Wasserdampfgehalt.



Bei Müllverbrennungsanlagen liegt das Quecksilber im Rauchgas auf Grund des hohen Chlorwasserstoffgehaltes ($\sim 1600 \text{ mg HCl/m}^3$) praktisch nur als gasförmiges HgCl_2 vor, welches sich hier schon bei höheren Temperaturen zu bilden beginnt. Bei der Verbrennung von Steinkohle ($\sim 200 \text{ mg HCl/m}^3$) und Klärschlamm ist der HCl-Gehalt hingegen viel geringer, weshalb die Bildung von gasförmigem HgCl_2 erst bei niedrigeren Temperaturen beginnt. Das ist auch der Grund für einen höheren Gehalt an elementarem Hg^0 , oftmals $> 30\%$ des Gesamtquecksilbers, bei dieser Art von Anlagen. Weiters bewirkt auch der höhere SO_2 -Gehalt bei diesen Anlagen eine Hemmung der HgCl_2 -Bildung (vgl. Reaktionsgleichung (12) im Abschnitt 3.2.1.1), falls das benötigte Cl_2 für die Reaktion aus dem Deacon-Gleichgewicht geholt wird:



Um die Konvertierung des im Rauchgas befindlichen Hg^0 zu Hg(II) zu forcieren, kann beispielsweise der Chloridgehalt im Rauchgas durch Zugabe eines chloridhaltigen Salzes (NaCl) in die Feuerungsstufe erhöht werden. Weiters kann die Reaktion durch Eindüsen oxidativ wirkender Chemikalien in den Rauchgaspfad oder durch Versprühen oxidativ wirkender Waschlösungen in einen Sprühabsorber vorangetrieben werden. Als Oxidantien können H_2O_2 , NaOCl oder auch HOCl dem Rauchgas zudosiert werden. Eine weitere Möglichkeit bildet der Einsatz von Redoxkatalysatoren wie zum Beispiel FeCl_3 oder high-dust- DeNO_x -Katalysatoren. [6], [27], [28]

3.2.1.1 Quecksilberabscheidung durch Reaktion mit Chlor oder Brom

Ein von Prof. Dr.-Ing. Vosteen und Dipl.-Ing. Kanefke in Köln durchgeführtes Projekt beschäftigt sich mit dem Vergleich der Quecksilberabscheidung mit Chlor- und/oder Bromzugabe und soll im Folgenden vorgestellt werden. Das Quecksilber liegt im Feuerungsraum und in der Nachbrennzone, wo Temperaturen von über $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ herrschen, als vollständig verdampftes metallisches Gas vor. Durch das anschließende Abkühlen der Rauchgase auf Temperaturen $T < 530 \text{ }^\circ\text{C}$, wird das elementare Quecksilber mit dem im Rauchgas vorkommendem freien Chlor oxidiert und bildet Quecksilber-(II)-chlorid HgCl_2 . Das Verhältnis zwischen elementarem und ionischem Quecksilber hängt vom HCl-Angebot des Rauchgases ab. Bei Hausmüllverbrennungsanlagen mit hohem HCl-Gehalt im Rauchgas, liegt das Quecksilber fast ausschließlich in ionischer Form vor. Bei Klärschlammverbrennungsanlagen ist der HCl-Anteil viel geringer, weshalb das Quecksilber hier überwiegend elementar ist. [29], [30]



Ursprünglich wurde bei dieser Art der Quecksilberabscheidung Chlor bereits in den Feuerungsraum zugegeben. So konnte schon im Kessel eine nahezu vollständige Chlorierung des Quecksilbers ablaufen. In einer anschließenden sauren Rauchgaswäsche kann dann eine nahezu vollständige Quecksilberabscheidung erfolgen. Die Hg-Chlorierung erfolgt nach 4 Gleichgewichtsreaktionen:

1. Chlor-Deacon-Reaktion (Cl_2 -Nachbildung aus HCl):



2. Chlor-Griffin-Reaktion (Cl_2 -Verzehr durch SO_2 unter Bildung von SO_3):



3. Oxidative SO_2/SO_3 -Konversion (direkte Oxidation des SO_2 zu SO_3):



4. Direkte Hg-Chlorierung:



Am Kesselende sollte also kein metallisches Hg^0 mehr zu finden sein, da es vollständig mit Cl_2 zu HgCl_2 reagiert hat. HCl alleine würde mit Hg^0 nicht reagieren. Erst durch das gasförmige freie Chlor kommt es zur Reaktion. Wie viel Cl_2 für die direkte Hg-Chlorierung zur Verfügung steht, hängt vom SO_2 -Gehalt ab. Erhöhte SO_2 -Frachten werden zwar zur Unterdrückung der Bildung von freien Halogenen benötigt, um die Dioxin-/Furan-Denovosynthese zu unterbinden. Gleichzeitig wird dadurch aber auch die erwünschte direkte Hg-Chlorierung unterdrückt, indem der benötigte Reaktionspartner Cl_2 fehlt. [30]

Es zeigte sich jedoch, dass Brom noch wirkungsvoller arbeitet als Chlor. Prinzipiell ist dieses Verfahren auch gut für quasitrockene und trockene Reinigungsverfahren geeignet, weil die Sorbierbarkeit von Quecksilber-(II)-halogenen (HgX_2) im Vergleich mit elementarem Hg^0 viel besser ist. Durch Bromzusatz schon in den Feuerungsraum wird also die Quecksilberadsorption erheblich verstärkt. Für dieses Verfahren sind nur geringe Mengen an Brom erforderlich und diese führen dabei kostengünstig zu einer beinahe 100 %igen Quecksilberabscheidung. [30]



Die Hg-Bromierung läuft nach folgenden Schritten ab:

1. Brom-Deacon-Reaktion:



2. Brom-Sulfurylisierung:

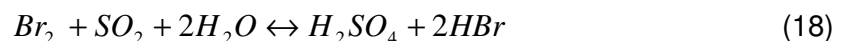


Im Gegensatz zum Chlor ist beim Brom eine Brom-Griffin-Reaktion thermodynamisch nicht begünstigt. Hier beruht der SO_2 -Verzehr auf der Brom-Sulfurylisierung. Zu berücksichtigen ist hier die äußerst geringe Wasserlöslichkeit von Cl_2 , der eine erheblich bessere Wasserlöslichkeit des Br_2 gegenübersteht. SO_2 und Br_2 können mit den übrigen Rauchgasbestandteilen wie etwa H_2O oder O_2 weitere Reaktionen eingehen.

3. SO_2/H_2SO_4 -Konversion:



4. Brom-Bunsen-Reaktion: ist eine Summation der Brom-Deacon-Reaktion und der direkten SO_2/H_2SO_4 -Konversion:



Für die bromgestützte nasse Hg-Abscheidung ergeben sich folgende Rückschlüsse:

- Wegen der Brom-Deacon-Reaktion wird im Kesselrauchgas schon bei höherer Temperatur ein hoher Anteil des Broms in Form von Br_2 erzeugt.
- Da die Brom-Griffin-Reaktion thermodynamisch nicht begünstigt ist, erfolgt in Kesselrauchgas möglicherweise kaum Br_2 -Verzehr und so stünde das Br_2 für die Hg-Bromierung im gesamten Kessel zur Verfügung.
- Sollte sich aus Br_2 und SO_2 im Kesselrauchgas das Sulfurylbromid bilden, so wäre eine rauchgasseitige Bromierung auf diesem Wege vielleicht zusätzlich möglich, auch wenn es durch SO_2 zum Br_2 -Verzehr im Kesselrauchgas kommt.



- Die Br_2 -Abscheidung in der nachfolgenden nassen Waschstufe ist in Gegenwart von viel SO_2 wegen der Brom-Bunsen-Reaktion überhaupt kein Problem. Das in dieser Reaktion gebildete HBr kann wegen seiner guten Wasserlöslichkeit nämlich problemlos abgeschieden werden. [30]

Für die bromgestützte trockene Hg-Abscheidung ergibt sich zusätzlich noch:

- Durch den Brom-Zusatz kommt es zu einer vermehrten Produktion an verdünnter Schwefelsäure, die zu unverzüglicher Selbstdotierung des Sorbens führt und wiederum die trockene Hg-Abscheidung fördert. Hg^0 löst sich in Schwefelsäure und würde das relativ stabile unlösliche Quecksilbersulfat HgSO_4 bilden, welches dann ausfällt.[30]

3.2.2 Sekundäre Maßnahmen – Grobabscheidung in der Quecksilbersenke

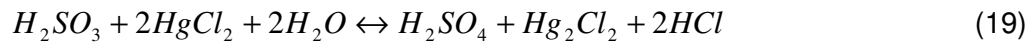
Durch die sekundären Maßnahmen soll die Schaffung einer Hauptquecksilbersenke erreicht werden, um demzufolge eine effizientere Abscheidung erreichen zu können. Der aus dieser Hauptsenke entstehende Reststoff ist zwar hoch belastet, kann aber gezielt einer weiteren Behandlung zur Quecksilberentfernung/-rückgewinnung unterzogen werden. [6]

3.2.2.1 Quecksilberverhalten in der Nassreinigung

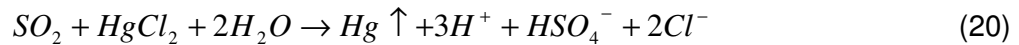
Testmessungen an Abfallverbrennungsanlagen konnten nachweisen, dass die Nasswäsche für eine Quecksilberverminderung im Abgas effektiver arbeitet als Trockensorptionsverfahren. Hier kann das flüchtige und leicht lösliche Quecksilber-(II)-chlorid HgCl_2 hervorragend im salzsauren Rauchgaswaschwasser absorbiert werden. Es bilden sich anionische Quecksilberchlorid-Komplexe wie beispielsweise HgCl_3^- oder HgCl_4^{2-} , die sich durch basische Anionenaustauscher entfernen lassen. Weiters werden auch HCl , HF sowie auch geringe Mengen SO_2 und CO und die am Elektrofilter nicht abgeschiedenen kohlenstoff- und schwermetallhaltigen Feinstaubpartikel in die saure Waschlösung eingebunden. [6], [27], [28]



Dabei löst sich SO_2 und bildet schwefelige Säure H_2SO_3 . Gelöstes SO_2 reagiert mit der HgCl_2 -haltigen Lösung des Waschwassers zu:



Bei weniger sauren Waschlösungen (bei pH-Wert > 2) kommt es durch das gelöste SO_2 zur Bildung von elementarem Quecksilber:

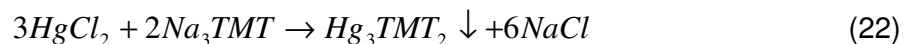


Durch die Anwesenheit reduzierender Spezies im Rauchgaswaschwasser kommt es zur Bildung von Hg_2^{2+} . Temperatur, pH-Wert und Chloridgehalt können das Quecksilberverhalten beeinflussen. Das Hg_2^{2+} disproportioniert wegen der hohen Chloridkonzentration zu Hg^{2+} und Hg^0 .



Das im Rauchgaswaschwasser unlösliche Hg^0 kann dann in die Atmosphäre emittiert werden. Durch Zuführung eines Oxidationsmittels, beispielsweise FeCl_3 , kann die Disproportionierung zu Hg^0 und einwertigem Hg(I) (= Hg_2^{2+}) durch gelöstes SO_2 und Hg(II) (= Hg^{2+}) unterbunden werden. Normalerweise weist der metallische Anteil von Quecksilber im Reingas nach dem Wäscher einen Wert um die 15 % des Rohgasgesamtwertes auf. Durch die Zudosierung des FeCl_3 kann der Wert auf unter 5 % gesenkt werden. [6], [27], [28]

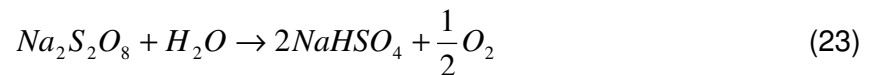
Eine andere Möglichkeit zur Entfernung des Quecksilbers wäre die Überführung des Hg^{2+} in einen schwerlöslichen Feststoff durch Zudosierung eines Fällungsmittels wie beispielsweise Na_2S , Na_2S_4 oder TMT 17. Durch die Reaktion von TMT 15 (Tri-Mercapto-Triazin, $\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{Na}_3$) mit Schwermetallen bilden sich schwer lösliche makropolare Verbindungen, die im Waschwasser als Feststoff ausfallen und so abgetrennt werden können. Dies erweist sich als problematisch, da sie meist als Sondermüll auf Deponien landen. Eine Reaktion von metallischem Quecksilber mit TMT 15 ist jedoch nicht möglich.



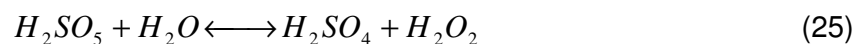
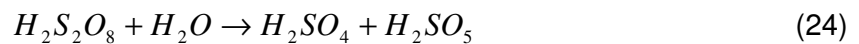
Na_2S_4 dient als Lieferant für elementaren Schwefel. Es wird HgS als schwer löslicher Niederschlag gebildet. Diese Quecksilberverbindung kann anschließend abgeschieden werden. Sie ist als einzige ungiftig. [31]



Eine Alternative wäre eine nachfolgende oxidative Wäsche. Als Oxidationsmittel können beispielsweise auch Kaliumpermanganat oder Peroxidsulfate zum Einsatz kommen. Peroxidsulfate scheinen eventuell besser geeignet, da keine Fällungsprodukte gebildet werden, die während der Reaktion entstehenden Sulfate keine Umweltgefährdung darstellen und trotz dem hohen Redoxpotential eine ausreichende Beständigkeit haben. Peroxidsulfate zersetzen sich allerdings in alkalischer, neutraler und schwach saurer Lösung unter Bildung von Sauerstoff:



In stark saurer Lösung bildet sich hingegen zuerst ein Monopersulfat H_2SO_5 , welches sich dann weiter in Wasserstoffperoxid H_2O_2 zersetzt:



In saurer Lösung reagiert das Quecksilber sowohl aus der flüssigen als auch aus der gasförmigen Phase quantitativ mit Peroxidsulfat. Mit dem geeigneten Oxidationsmittel wird metallisches Quecksilber in die lösliche Hg^{2+} -Form übergeführt. Mit einem selektiven Ionenaustauschersystem kann es dann problemlos aus dem Abwasser entfernt werden. [6], [28]

3.2.2.2 Quecksilberverhalten in Trocken- oder Quasitrockensorptionsverfahren

Rauchgasreinigungsverfahren die das Quecksilber erst von dem vom Filterstaub gereinigten Rauchgas entfernen wollen, erzielen keine befriedigenden Ergebnisse bezüglich der Reduktion von flüchtigem Quecksilber. Versuche die nur mit Kalk und Calciumchlorid durchgeführt wurden zeigten kein zufrieden stellendes Ergebnis. Erst das Beisein von Filterstaub als Reaktionspartner bringt eine Quecksilberreduktion.[27] Anhand von Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass Filterstaub das Verdampfungsverhalten der Quecksilberchloride beeinflusst. So lässt sich das Quecksilber-(II)-chlorid HgCl_2 durch das Einwirken des im Filterstaub enthaltenen Kohlenstoffes, zum weniger flüchtigen Quecksilber-(I)-chlorid Hg_2Cl_2 reduzieren. Eine Weiterreduktion zum Hg^0 kann hier ausgeschlossen werden, denn das Hg_2Cl_2 wird fest in den Filterstaub eingebunden. Um die vorgeschriebenen Grenzwerte von Quecksilber einhalten zu können, sind hier optimale Temperaturen im Bereich von $T \leq 120 \text{ °C}$ notwendig.



Prinzipiell werden bei der Trocken- oder Quasitrockenreinigung Stoffe in den Rauchgasstrom eingedüst oder versprüht, die die Fähigkeit haben, die Quecksilberverunreinigungen durch Absorption oder Adsorption an sich zu binden. Für die Verbesserung der Abscheideeffizienz werden oberflächenreiche Adsorbentien oder Chemikalien wie beispielsweise Aktivkohle, Herdofenkoks, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Sorbalit, inerte Flugasche, Na_2S_4 oder selenhaltige Materialien verwendet. Bei Aktivkohle kann die Adsorptionslösung gesteigert werden, indem man dotierte, angesäuerte oder imprägnierte Aktivkohlen verwendet. Durch die Rauchgase nach Verbrennungsanlagen kann so eine Dotierung oft ganz von selbst erfolgen. Rauchgasinhaltsstoffe wie SO_2 und H_2O bilden in den Poren Schwefelsäure H_2SO_4 . Diese bildet wiederum mit dem Quecksilber Quecksilbersulfate, die wegen ihrem geringen Dampfdruck gut adsorbiert werden können. Für diese Art der Abscheidung kommen Flugstromverfahren oder Sprühabsorber mit nachgeschaltetem Gewebefilter zum Einsatz. Als limitierende Spezies bei Reaktionen mit kohlenstoffhaltigen Zusätzen erweist sich die Adsorption der sauren Rauchgaskomponenten. Die Sorbentien können praktisch nur mit 50 – 100 mg Hg/kg beladen werden, was einen Abscheidegrad von > 90 % bedeutet. Die schwefeligen Komponenten bilden mit den Quecksilberspezies letzten Endes den Feststoff HgS , welcher gemeinsam mit der Flugasche über einen Gewebefilter aus dem Rauchgasstrom abgetrennt wird. Die entstehende Reststofffraktion wird entweder endgelagert oder einer thermischen Reststoffverwertung zugeführt. [6],[27]

3.2.3 Tertiäre Maßnahmen – Quecksilberfeinreinigung

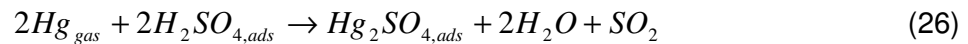
Mit diesen primären und sekundären Quecksilberreinigungsmaßnahmen lassen sich die gesetzlich geforderten Emissionsgrenzwerte von 0,05 [mg/m^3] Hg normalerweise problemlos einhalten. Werden geringere Emissionswerte gefordert, sind jedoch weitere Feinreinigungsmaßnahmen zu treffen. Hierfür kommen fast ausschließlich oberflächenreiche und/oder speziell imprägnierte Sorbentien zum Einsatz. [6]

3.2.3.1 Abscheidung von Quecksilber an dotierten Sorbensmaterialien

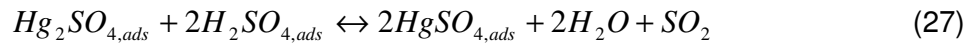
Für große Abgasströme kommen nur Adsorptionsverfahren mittels Braunkohlenkoks (HOK), Formaktivkohle (FAK), oder Sorbalit ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HOK}$) zum Einsatz. Für die Abscheidung von elementarem Hg^0 ist die Schwefelsäurebildung aus den Rauchgaskomponenten H_2O und SO_2 am Koks verantwortlich. Diese so genannte Eigendotierung reicht aber meist nicht aus, um die gesetzlichen Emissionsvorgaben einhalten zu können. Deshalb werden zur Quecksilberabscheidung aus Rauchgasen eigens mit Schwefel imprägnierte Aktivkohlen erzeugt. [6], [31]



Das Quecksilber wird durch folgende Reaktionen an der Oberfläche durch die Schwefelsäure chemisorbiert:



Und bei Säureüberschuss:



Allerdings ist diese mit Schwefelsäure imprägnierte Aktivkohle nicht als Suspension im Nasswäscher einsetzbar.

Wird Aktivkohle mit elementarem Schwefel imprägniert erreicht man eine höhere Speicherkapazität als mit Schwefelsäure. Die Reaktionen des Quecksilbers, die mit dem imprägnierten Schwefel ablaufen, sind identisch den Reaktionen, wenn Elementarschwefel direkt in den Rauchgasstrom eingedüst würde, jedoch mit dem Vorteil, dass die Abscheidewirkung mit Aktivkohle deutlich höher ist, da die Wirksubstanz hier länger für die Chemisorption zur Verfügung steht.



Das ungiftige HgS kann wieder über einen Filter als Feststoff aus dem Rauchgas abgeschieden werden und landet im Reststoff. Diese mit Elementarschwefel imprägnierte Aktivkohle kann auch im Nasswäscher als Suspension zum Einsatz kommen, weil im Gegensatz zur Schwefelsäure der Schwefel an der Aktivkohle gebunden bleibt und nicht im Waschwasser gelöst wird. Das HgS wird dann mit dem Wäscherschlamm ausgetragen. Die erhaltenen Reingaskonzentrationen liegen unter 0,05 [mg/m³]. Als Alternativvarianten für die Feinreinigung von metallischem Quecksilber stehen synthetisch hergestellte, hydrophobe Zeolithe oder Selenfilter zur Verfügung. [6], [31]



Die nachstehende Tabelle 3-4 zeigt noch eine Zusammenfassung der Eigenschaften verschiedener Adsorbensmaterialien, die zum Einsatz kommen können.

Tabelle 3-4: Eigenschaften verschiedener Adsorbentien [32]

Adsorbens	Schüttdichte [kg/m ³]	Porenvolumen [cm ³ /g] Mikroporen Makroporen	Spezifische Oberfläche [m ² /g]	Mittlerer Poren- durchmesser [Å]	Spezifische Wärme [kJ/kg K]	Desorptions- temperatur- bereich [°C]
Aktivkohle	300-500	0,30-0,50 0,50-1,10	800-1500	20	0,84	100-150
Aktivkohle engporig	400-500	0,25-0,40 0,40-0,50	600-1000	k.A.	0,84	100-150
Aktivkoks	600	0,05-0,10 0,20-0,30	100	k.A.	0,84	k.A.
Kieselgel engporig	700-800	0,35-0,45 0,10	600-800	20-25	0,92	120-250
Kieselgel weitporig	400-800	0,30-0,45 0,05-0,10	250-350	50-100	0,92	120-250
Aktivtonerde	700-850	0,40 0,10	100-400	30-35	0,85-1,05	150-320
Molekularsieb (Zeolithe)	600-900	0,25-0,30 0,30-0,40	500-1000	3-10	0,95-1,05	200-300
Hydrophobe Zeolithe DAY	400-550	0,30 0,65	>700	7,4	0,9-1,0	100-500
Polymerharze z.B. Bonopore	300-320	0,05-0,20 1,2-1,5	550-800	90-100	0,35	80-140



4 Aufbau und Varianten zur reproduzierbaren Quecksilberdosierung bei Modellversuchen

4.1 Festlegung der Dosiermengen

Um das genaue Quecksilberverhalten im Laborwäscher austesten zu können, galt es im Rahmen meiner Diplomarbeit eine reproduzierbare Zudosierungsvariante von metallischem Quecksilber Hg^0 zu kreieren. Aus den Wäscherbetriebsdaten, laut Tabelle 4-1, lässt sich die zu dosierende Quecksilbermenge berechnen, die später in den Laborwäscher mit Hilfe eines Stickstoffträrgasstromes zudosiert werden soll. Unter Berücksichtigung des gesetzlich vorgeschriebenen Quecksilberemissionsgrenzwertes von $50 \text{ } [\mu\text{g}/\text{m}^3]$, wird die Zielkonzentration des Quecksilbers mit $40 \text{ } [\mu\text{g}/\text{m}^3]$ angesetzt. Für den N_2 -Trärgasstrom ein Dosierbereich von $5 \text{ } [\text{l}/\text{min}]$ festgelegt.

Tabelle 4-1: Wäscherbetriebsdaten

Betriebspunkt - Gasdurchsatz	160 $[\text{m}^3/\text{h}]$ 44,44 $[\text{l}/\text{s}]$
Loop-Volumen des Laborwäschers	320 $[\text{l}]$
Gasverweilzeit im Loop	7,2 $[\text{sec}]$
Zielkonzentration des Quecksilbers	40 $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$
Dosierbereich des N_2 -Trärgasstromes	5,00 $[\text{l}/\text{min}]$
Hg-Menge im Loop bei einer Hg-Konzentration von $40 \text{ } [\mu\text{g}/\text{m}^3]$	12,8 $[\mu\text{g}]$
Dosierzeit	7,2 $[\text{sec}]$

Unter der Annahme, dass der gesamte Hg-Gehalt des Gases in der Gaswäsche entfernt werden könnte, müsste zur Aufrechterhaltung des rohgasseitigen Betriebspunktes mit Hilfe der Dosiereinheit, ein Hg-Massenstrom von $1,78 \text{ } [\mu\text{g}/\text{s}]$ mit Hilfe des N_2 -Trärgasstromes in den Loop eingebracht werden.

$$\text{Maximal benötigte Dosiermenge Hg: } \frac{320[\text{l}] \cdot 40 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right]}{7,2[\text{s}]} = 1,78 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{s}} \right]$$

$$\text{Daraus folgt eine maximale Hg-Menge im Loop von: } 1,78 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{s}} \right] \cdot 7,2[\text{s}] = 12,8[\mu\text{g}]$$



Damit ergibt sich die Hg-Konzentration, mit der der N₂-Trägergasstrom beaufschlagt werden muss, zu:

$$C_{\text{Hg-Trägergas}}: \frac{1,78 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{s}} \right]}{5 \left[\frac{\text{l}}{\text{min}} \right] \cdot \frac{1}{60} \left[\frac{\text{min}}{\text{s}} \right]} = 21,36 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{l}} \right] = 21360 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right] = 21,36 \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right]$$

Diese berechnete Quecksilberkonzentration von 21 [µg/l] soll mit Hilfe eines Inertgasstromes von 5 [l/min] in das Wäschersystem eingeleitet werden. In der Abbildung 4-1 wird der SO₂-Wäscher des Institutes für Verfahrenstechnik der Montanuniversität Leoben gezeigt.

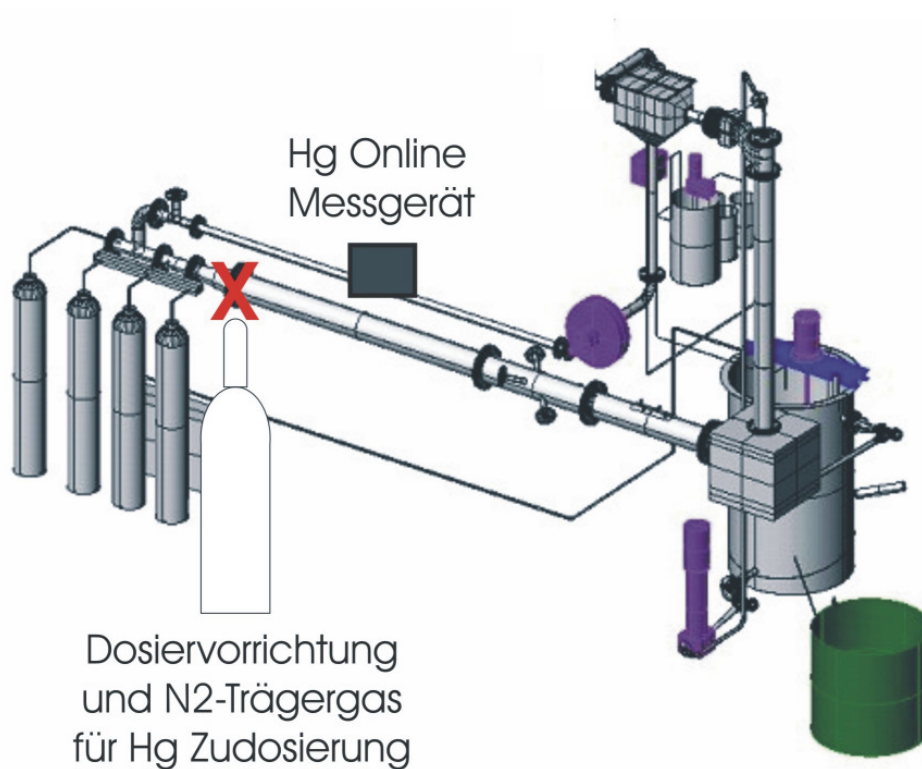
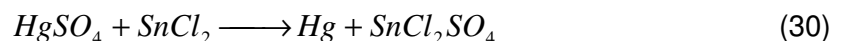


Abbildung 4-1: SO₂-Wäscher am Institut für Verfahrenstechnik [33]

4.2 Möglichkeiten der Quecksilberdosierung

Nun muss über die Art und Weise der Quecksilberdosierung nachgedacht werden. Es besteht die Möglichkeit flüssiges metallisches Quecksilber durch Verdampfen in den Testversuch einzubringen. Durch die etwas komplexe Handhabung von metallischem Quecksilber wird diese Variante jedoch wieder verworfen und andere in Betracht gezogen. Bringt man eine Quecksilbersalz-Lösung mit einem Reduktionsmittel wie zum Beispiel Zinnchlorid SnCl_2 in Kontakt, müsste sich das Salz zum Hg^0 reduzieren lassen und könnte anschließend mit einem Trägergasstrom ausgestrippt werden. Für das Quecksilber-(II)-nitrat-Monohydrat $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. das Quecksilber-(II)-sulfat HgSO_4 - für chemische und physikalische Eigenschaften dieser Verbindungen siehe Kapitel 2.1.3 - ergeben sich folgende Redoxgleichungen:



Als weitere Variante besteht die Möglichkeit die Quecksilbersalz-Lösung direkt zum Verdampfen bzw. Zersetzen zu bringen, denn dann entsteht ebenfalls Hg^0 , oder man vermischt wiederum die Quecksilbersalz-Lösung mit dem Reduktionsmittel nach obigen Redoxgleichungen und versucht das dabei entstandene Hg^0 zu verdampfen. In den nachfolgenden Versuchsvarianten wurden all diese Möglichkeiten ausgetestet.

4.3 Versuchsablauf

Der Versuchsaufbau besteht aus einem Reaktionskolben in den das Quecksilber nach der jeweils gewählten Dosiermethode zugegeben wird. Mit Hilfe eines Stickstoffträgergasstromes von 5 [l/min], so wie er später im Sprühwäscher des Technikums benötigt wird, wird das Quecksilber durch drei mit Absorptionslösung gefüllten Waschflaschen geleitet. In dieser schwefelsauren Kaliumpermanganatlösung soll das Quecksilber aufgefangen werden, um anschließend die erzeugte Quecksilbermenge zu bestimmen. Um die jeweils entstehende Quecksilbermenge in Waschflasche 1 und Waschflasche 2 zu messen wurde als Analysenmethode die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, kurz ICP-MS, verwendet.



Die Zusammensetzung der Kaliumpermanganatlösung ist Tabelle 4-2 zu entnehmen.

Tabelle 4-2: Zusammensetzung der Kaliumpermanganatlösung:

	in Massenprozent [%]	in Gramm [g]
H ₂ SO ₄ (96% ig)	1	10
KMnO ₄	0,2	2
HCl (34% ig)	0,5	5
H ₂ O dest.		983

Davon werden jeweils 50 [ml] in die Waschflaschen eingefüllt, siehe Abbildung 4-2 und gehen anschließend zur Analyse.



Abbildung 4-2: Waschflasche mit schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung zur anschließenden Analyse mittels ICP-MS

4.3.1 Die ICP-MS Analysemethode

Die Messungen der Proben wurden mittels ICP-MS durchgeführt. Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ermöglicht die Analyse einer Vielzahl von Elementen in relativ kurzer Zeit und zählt, hauptsächlich wegen ihrer niedrigen Nachweisgrenzen (für Hg: 2,2 [ng/l]) und der sehr geringen dafür benötigten Probenmengen, zu den am meisten genutzten Nachweisverfahren in der Spurenelementanalytik.

Wie Abbildung 4-3 zeigt, besteht das ICP-MS aus einer Probeneinbringungs- vorrichtung (dem Zerstäubersystem), einer Anregungsquelle (dem induktiv gekoppelten Plasma mit Temperaturen zwischen 6000 und 8000 K), einem Trennsystem (dem Massenanalysator) und aus einem Detektionssystem (dem Elektronenvervielfacher).

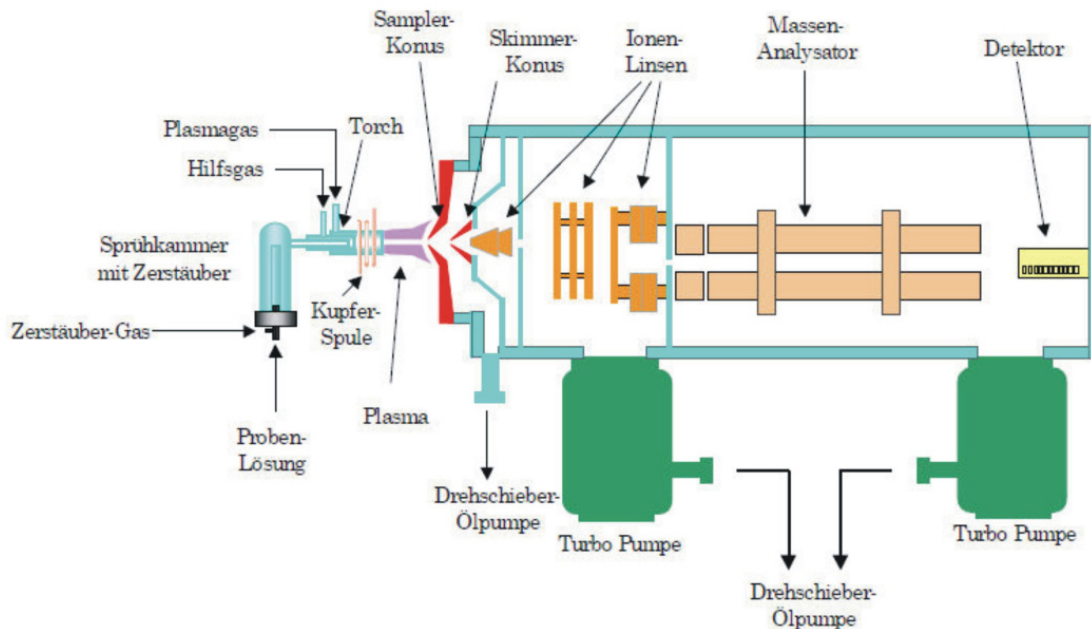


Abbildung 4-3: ICP-MS [34]

Die flüssige Probe wird entweder durch eine Pumpe oder durch freies Ansaugen zum Zerstäubersystem transportiert und von dort direkt in das Plasma eingebracht. Das Zerstäubersystem besteht aus Pumpe, Zerstäuber, Sprühkammer mit Abflussvorrichtung und soll ein möglichst feines Aerosol mit einem homogenen Tröpfchenverhältnis und einer geringen Tröpfchengröße ($< 10 \mu\text{m}$) erzeugen. Das geschieht, indem die flüssige Probe in den Zerstäuber gepumpt und dort mittels Zerstäubergas in ein Aerosol überführt wird. Dieser Zerstäuber befindet sich in der Sprühkammer und scheidet die zu großen Tröpfchen vom Gasstrom ab und leitet diese in den Abfluss. Somit gelangt nur ein sehr feines Aerosol mit dem Zerstäubergasstrom weiter ins Plasma. Dieser Weg zwischen Probenaufgabe und Plasma unterteilt sich also in die Schritte: Flüssigtransport, Zerstäubung, Aerosoltransport.

Als Anregungsquelle dient also ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP). Das Plasma wird in einem Plasmabrenner aus Quarzglas erzeugt, welcher aus drei konzentrischen Quarzrohren besteht. Das Plasma wird durch den Funken einer Teslaspule gezündet, wenn das Probenaerosol mit dem Zerstäubergas in das Plasma eingebracht wird. Dann wird die Probe bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 6000 und 8000 K verdampft, atomisiert und ionisiert.

Um die gebildeten Ionen im Massenanalysator trennen zu können, werden diese aus dem Normaldruckbereich in den Hochvakuumbereich extrahiert (Ionenextraktion). Dafür gelangen die gebildeten Ionen durch eine gekühlte, konusförmige Lochblende ($d = 1 \text{ mm}$) in einen Zwischenraum, der durch eine Drehscheibenölpumpe evakuiert ist ($\sim 10^{-2} \text{ bar}$). Dann wandern sie weiter durch die so genannte Skimmer-Lochblende ($d = 0,4 \text{ mm}$) in den Hochvakuumbereich ($\sim 10^{-6} \text{ bar}$). Hinter dem Skimmer sitzen die negativ geladenen Ionenlinsen, welche die positiv geladenen Proben-Ionen in den Massenanalysator leiten.

Als Massenanalysator kann ein so genannter Quadrupol dienen. Dieser besteht aus vier parallel und in gleichen Abständen um die Achse angeordneten Metallstäben, an denen Gleichstrom- und Radiofrequenzspannungen angelegt sind und trennt die Ionen nach ihrem Masse-/Ladungsverhältnis auf. Nun treten die Ionen mit einer von ihrer Energie und Masse abhängigen Geschwindigkeit in den Massenanalysator ein und oszillieren zwischen den Stäben. Je nach Gleichstrom- und Radiofrequenzspannung haben nur Ionen mit bestimmtem Masse-/Ladungsverhältnis stabile Bahnen im Massenanalysator, diese treten dann aus diesem aus und werden durch einen Elektronenvervielfacher detektiert. Die anderen Ionen kollidieren mit den Stäben.

Die positiven Ionen treffen am Eingang des Elektronenvervielfachers auf die mit einem Metalloxid beschichteten Dynoden, da hier eine negative Spannung angelegt ist. Durch das Auftreffen der Ionen auf diese Metalloxidschichten werden Sekundärelektronen herausgeschlagen. Diese Sekundärelektronen werden durch ein Magnetfeld auf die nächste Dynode gelenkt, um dort wiederum Elektronen aus der Metalloxidschicht zu schlagen. Am Ende des ganzen Systems können diese Elektronen als Signal detektiert werden. [34]

4.3.2 Eckdaten zum Versuch

Da der vorgegebene Stickstoffträgergasstrom von 5 [l/min] eine Quecksilbermenge von $21 \text{ [}\mu\text{g/l]}$ transportieren soll, ergibt das eine Hg-Menge von $105 \text{ [}\mu\text{g/min]}$. Mit Hilfe der nachfolgenden Formel sowie den Molmassen der Chemikalien, laut Tabelle 4-3, lässt sich die jeweilige Menge an Quecksilbersalz berechnen die zugegeben werden muss, um anhand der Redoxreaktion die gewünschte Hg-Menge von $105 \text{ [}\mu\text{g]}$ Hg erzeugen zu können.

$$\frac{\text{MasseHgSalz}}{\text{proMinute}} = \frac{\text{MasseHg} * \text{MolmasseHgSalz}}{\text{MolmasseHg}} \quad (31)$$



Tabelle 4-3: Molmassen der benötigten Chemikalien

Chemikalie	Molmasse [g/mol]
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	342,6
HgSO_4	296,6
SnCl_2	189,6
Hg	200,6
$\text{SnCl}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	331,6
SnCl_2SO_4	285,6

Mit einer Quetschpumpe (Reglo Digital, Ismatec) wird die Quecksilbersalz-Lösung zudosiert, deren Konzentration lässt sich berechnen nach:

$$c_{\text{Hg-Lösung}} \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] = \frac{\text{MasseHgSalz} \left[\frac{\text{g}}{\text{min}} \right]}{\frac{\text{DosierungQuetschpumpe} \left[\frac{\text{ml}}{\text{min}} \right]}{1000 \left[\frac{\text{ml}}{\text{l}} \right]}} \quad (32)$$

Nachfolgende Tabelle 4-4 zeigt eine Zusammenfassung der Eckdaten aller sieben Versuchsvarianten hinsichtlich des Versuchsaufbaues.

Tabelle 4-4: Eckdaten aller Versuchsvarianten bezüglich des Versuchsaufbaues

Versuchs- variante	Versuchs- dauer [min]	Dosierung Quetsch- pumpe [ml/min]	Methode	Art des Hg-Salzes	Sondereinbauten
1	5	2	Redoxreaktion und danach Ausstrippen mit N_2 -Trägerstrom	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	keine



2	5	2	Redoxreaktion und danach Ausstreifen mit N ₂ -Trägerstrom	Hg(NO ₃) ₂ * H ₂ O	Reaktionskolben in Ölbad T=50 °C
3	5	0,5	Zersetzung von Hg(NO ₃) ₂ *H ₂ O	Hg(NO ₃) ₂ * H ₂ O	Reaktionskolben in Ölbad T=145 °C
4	5	0,5	Redoxreaktion und anschließende Verdampfung des Hg im Kolben	Hg(NO ₃) ₂ * H ₂ O	Reaktionskolben in Ölbad T=145 °C
5	5	0,1	Redoxreaktion und anschließende Verdampfung des Hg im Kolben	Hg(NO ₃) ₂ * H ₂ O	Heizpilz für T>150 °C
6	5	0,1	Redoxreaktion und anschließende Verdampfung des Hg im Kolben	Hg(NO ₃) ₂ * H ₂ O	Heizpilz, Heizschlange zu Absorptionsfl. 1 um Rückkondensation zu vermeiden, 5-minütiges Nachspülen des Reaktionskolbens mit N ₂
7	5	0,1	Redoxreaktion und anschließende Verdampfung des Hg im Kolben	HgSO ₄	Heizpilz, 3-minütiges Nachspülen des Reaktionskolbens mit N ₂



Untenstehende Tabelle 4-5 vergleicht die theoretisch vorliegende Hg^0 Konzentration in der Absorptionslösung mit der tatsächlich mittels ICP-MS gemessenen. Daraus lässt sich der Quecksilber - Wiederfindungsgrad errechnen.

Tabelle 4-5: Eckdaten aller Versuchsvarianten und erzielter Hg-Wiederfindungsgrad

Versuchs- variante	c_{Hg} theoretisch Soll-Wert laut Redoxreaktion*) [mg/l]	Versuchsanzahl	Mittelwert c_{Hg} in Waschflasche 1 nach der ICP-MS Analyse [mg/l]	Hg- Wiederfindungs- grad in Waschflasche 1 [%]
1	10,5	5	2,172	20,69
2	52,5	4	3,943	7,51
3	10,5	3	0,054	0,52
4	10,5	3	0,290	2,76
5	21	2	3,15	15,00
6	10,5	2	2,66	25,29
7	42	2	1,88	4,48

*) Berechnete Konzentration in der Absorptionslösung unter der Annahme, dass das gesamte während der Versuchsdauer freigesetzte metallische Hg in Waschflasche 1 absorbiert werden würde.

Im Gegensatz zu Tabelle 4-5 liefert Tabelle 4-6 nicht die Quecksilberkonzentrationen, sondern zeigt diesen Vergleich umgerechnet auf die Quecksilbermengen. Hier wird die theoretisch erzeugte Hg⁰-Menge mit dem Mittelwert der wieder gefundenen Hg-Menge nach der ICP-MS Analyse gegenübergestellt.

Tabelle 4-6: Vergleich der theoretisch erzeugten Hg⁰ Menge mit dem Mittelwert der wieder gefundenen Hg Menge nach der ICP-MA Analyse in Waschflasche 1

Versuchs- variante	Hg⁰ Menge die theoretisch erzeugt werden sollte [µg]	Versuchszahl	Mittelwert der wiedergefundenen Hg Menge nach der ICP-MS Analyse in Waschflasche 1 [µg]	Hg- Wiederfindungs- grad in Waschflasche 1 [%]
1	525	5	108,62	20,69
2	2625	4	197,14	7,51
3	525	3	2,73	0,52
4	525	3	14,49	2,76
5	1050	2	157,5	15,00
6	525	2	132,77	25,29
7	2100	2	94,08	4,48

Für eine genaue Versuchs- und Ergebnisinterpretation siehe Kapitel 4.4 und Kapitel 4.5.



4.4 Varianten des Dosierversuches

Dieses Kapitel liefert einen Überblick über die unterschiedlichen Modellversuchsvarianten und beschreibt deren Funktionsweise.

4.4.1 Versuchsaufbau 1

Im ersten Testversuch wird eine Quecksilber-(II)-nitrat-Monohydrat – Lösung in eine Zinnchlorid – Lösung eingetropt um auf diesem Weg Hg^0 herzustellen. Dieses wird mit einem Inertgassträgerstrom aus dem Reaktionskolben gestrippt und anschließend durch zwei Waschflaschen, gefüllt mit einer Kaliumpermanganatabsorptionslösung, geleitet. Waschflasche drei hängt als Sicherheitsvorkehrung dran, ebenso wie vorerst Waschflasche vier in einer Bypassschleife. Die folgende Abbildung 4-4 zeigt den schematischen Versuchsaufbau für Variante 1:

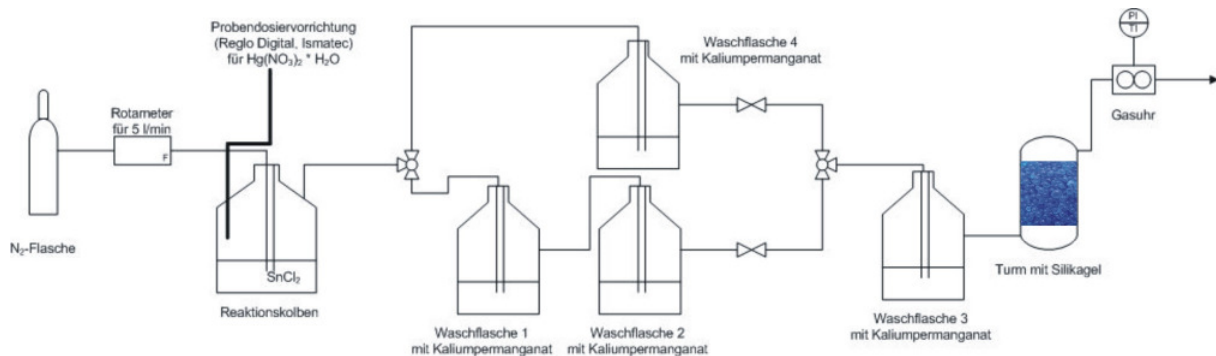


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues 1

4.4.2 Versuchsaufbau 2

In der zweiten Versuchsreihe galt es den Trägergasstrom genau auf 5 [l/min] einzustellen. Weiters wurde das Quecksilber mit einer fünffachen Konzentration zugegeben um die gewünschte Ausbeute zu erreichen, sowie der Reaktionskolben mit der SnCl_2 -Lösung mittels Ölbad auf 50°C geheizt unter der Annahme das würde den Reaktionsverlauf verbessern. Die folgende Abbildung 4-5 zeigt den schematischen Versuchsaufbau für Variante 2:

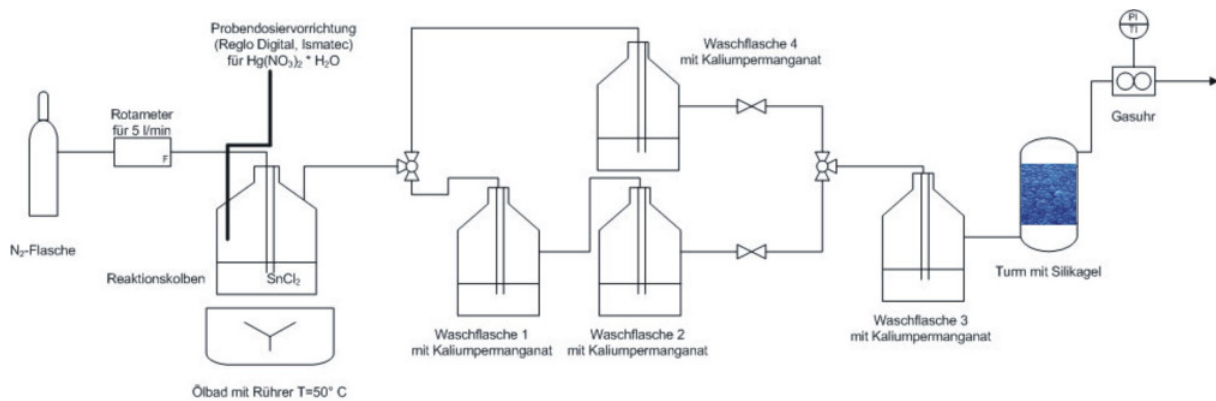


Abbildung 4-5: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues 2

4.4.3 Versuchsaufbau 3

In der dritten Versuchsreihe wurde ausgetestet, ob bei einem alleinigen Eintropfen der $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Lösung in den auf ca. 145°C aufgeheizten Reaktionskolben eine Umsetzung zum metallischen Hg entsteht und dieses mit dem Inertgasstrom in die Absorptionswaschflaschen geleitet wird und dort aufgefangen und analysiert werden kann. Weiters wurde das Zutropfen auf 0,5 [ml/min] eingestellt, um das Verdampfen zu erleichtern. Die folgende Abbildung 4-6 zeigt den schematischen Versuchsaufbau für Variante 3:

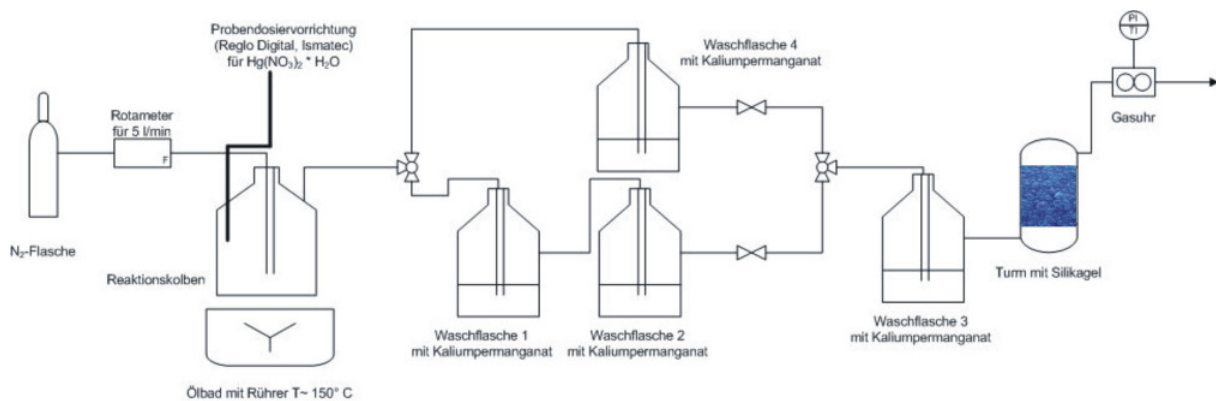


Abbildung 4-6: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues 3

Die nachstehende Abbildung 4-7 zeigt den Versuchsaufbau für Variante 3:



Abbildung 4-7: Versuchsaufbau für Variante 3

4.4.4 Versuchsaufbau 4

In der vierten Versuchsreihe wurde die $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Lösung zuerst mit dem SnCl_2 versehen, damit sich zuerst das Hg^0 bilden kann und anschließend in den auf ca. $150\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizten Reaktionskolben eingetropft. Von dort gelangt es mit dem Inertgasstrom in die Absorptionswaschflaschen wird dort aufgefangen und anschließend analysiert. Weiters wurde das Zutropfen auf $0,5\text{ [ml/min]}$ eingestellt, um das Verdampfen zu erleichtern. Die folgende Abbildung 4-8 zeigt den schematischen Versuchsaufbau für Variante 4:

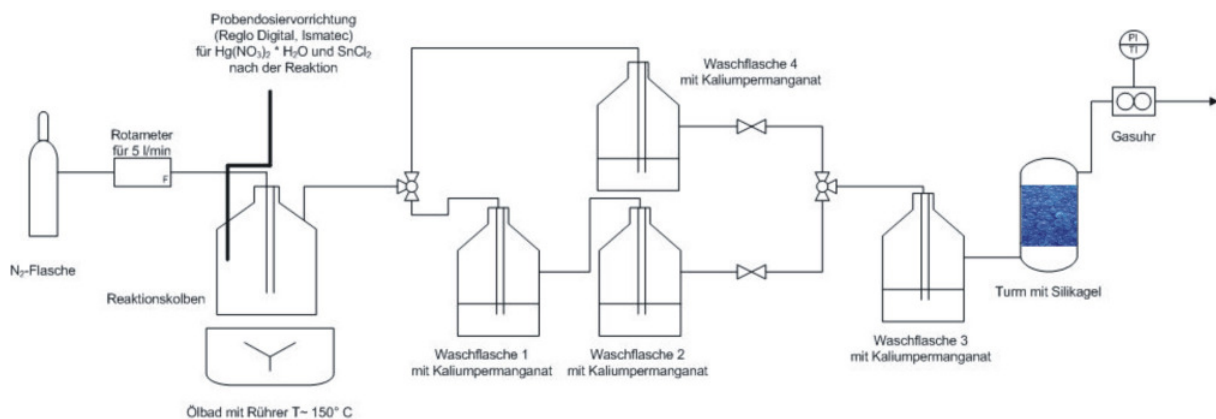


Abbildung 4-8: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues 4

4.4.5 Versuchsaufbau 5

In der fünften Versuchsreihe wurde wieder die $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Lösung zuerst mit dem SnCl_2 versehen, damit sich zuerst das Hg^0 bilden kann. Das Zutropfeln wurde auf 0,1 [ml/min] reduziert. Der Reaktionskolben wurde in einem Heizpilz erhitzt, um höhere Temperaturen als mit dem Ölbad erzielen zu können. Nun war das vollständige Verdampfen der Lösung gewährleistet. Das dampfförmige Quecksilber sollte nun wieder mit dem Inertgasstrom in die Absorptionswaschflaschen geleitet, dort aufgefangen und anschließend analysiert werden. Die folgende Abbildung 4-9 zeigt den schematischen Versuchsaufbau für Variante 5:

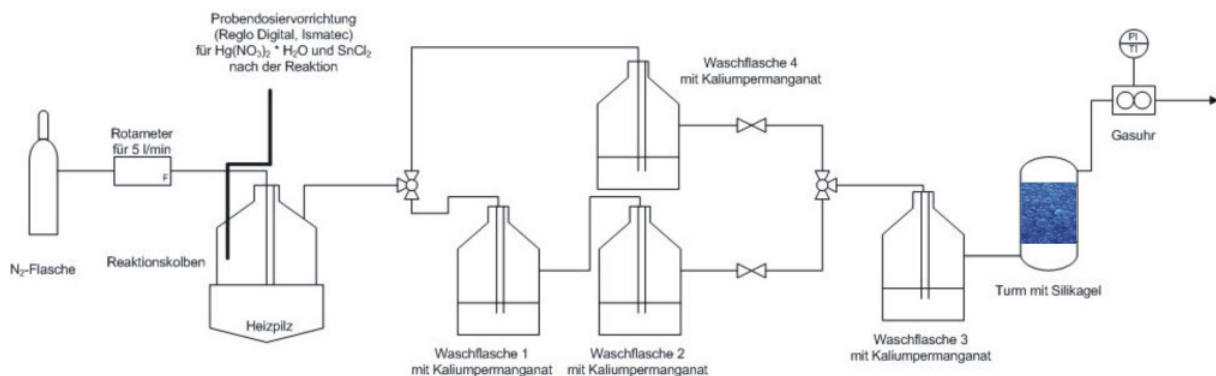


Abbildung 4-9: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues 5

Die nachstehende Abbildung 4-10 zeigt den Versuchsaufbau für Variante 5:



Abbildung 4-10: Versuchsaufbau für Variante 5

4.4.6 Versuchsaufbau 6

In der sechsten Versuchsreihe wurde wieder die $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Lösung zuerst mit dem SnCl_2 versehen, damit sich zuerst das Hg^0 bilden kann. Das Zutropfeln wurde auf 0,1 [ml/min] reduziert. Ein Heizpilz ersetzte wiederum das Ölbad um für höhere Temperaturen im Reaktionskolben zu sorgen. Nun war das vollständige Verdampfen der Lösung gewährleistet. Das dampfförmige Quecksilber sollte nun mit dem Inertgasstrom in die Absorptionswaschflaschen geleitet, dort aufgefangen und anschließend analysiert werden. Der Trägergasstrom wurde nach dem 5-minütigen Zutropfeln noch um weitere 5 Minuten durch das System geleitet, um das gesamte Volumen des Reaktionskolbens umzuwälzen. Um dem Rückkondensieren in den Schläuchen vorzubeugen, wurde eine Heizschlange um das Verbindungsstück zwischen Reaktionskolben und Absorptionswaschflasche angebracht. Die folgende Abbildung 4-11 zeigt den schematischen Versuchsaufbau für Variante 6:

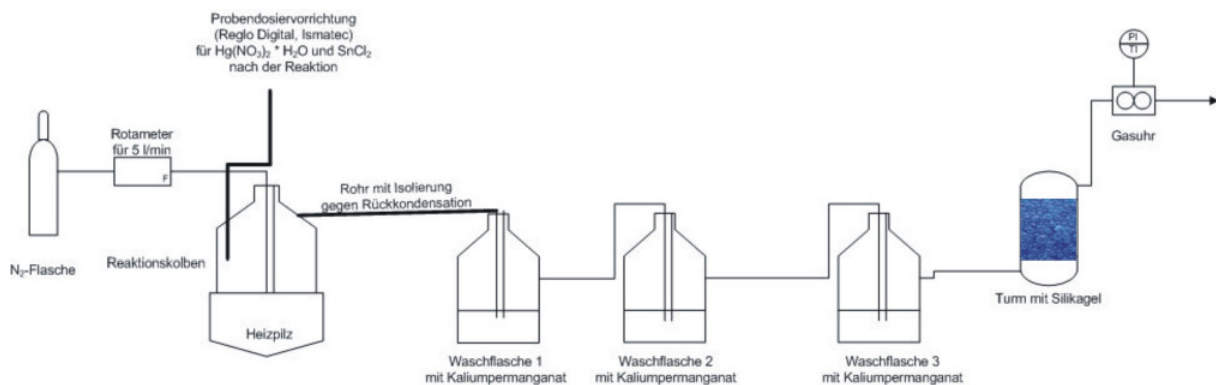


Abbildung 4-11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues 6

Die nachstehende Abbildung 4-12 zeigt den Versuchsaufbau für Variante 6:



Abbildung 4-12: Versuchsaufbau für Variante 6

Diese Bilder zeigen das Zutropfen der Hg-Lösung in den Reaktionskolben:



Abbildung 4-13: Zutropfen der Hg-Lösung in den Reaktionskolben

4.4.7 Versuchsaufbau 7

In der siebten Versuchsreihe wurde der Versuch zum ersten Mal mit HgSO_4 durchgeführt. Dieses wurde wieder mit dem SnCl_2 versehen, damit sich zuerst das Hg^0 bilden kann. Das Zutropfen ist mit 0,1 [ml/min] eingestellt. Der Reaktionskolben wurde in einem Heizpilz erhitzt, wodurch das vollständige Verdampfen der Lösung gewährleistet war. Das dampfförmige Quecksilber sollte nun mit dem Inertgasstrom in die Absorptionswaschflaschen geleitet, dort aufgefangen und anschließend analysiert werden. In Versuch 7 wurde das Volumen des Reaktionskolbens verringert und statt der beheizten Rohrleitung von Reaktionskolben zur ersten Absorptionswaschflasche wurde die Schlauchverbindung so kurz wie möglich gehalten, um einem etwaigen Rückkondensieren keine Chance zu geben. Der Trägergasstrom wurde nach dem 5-minütigen Zutropfen noch um weitere 3 Minuten durch das System geleitet, um das gesamte Volumen des Reaktionskolbens zu spülen. Die Menge des HgSO_4 wurde mit der 4-fachen Konzentration bereitgestellt.

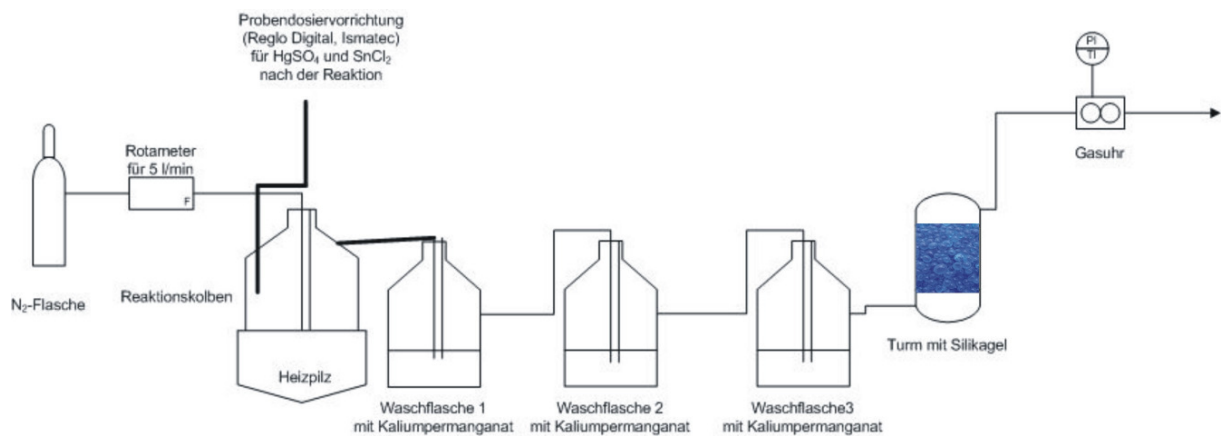


Abbildung 4-14: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues 7

Die nachstehende Abbildung 4-15 zeigt den Versuchsaufbau für Variante 7:



Abbildung 4-15: Versuchsaufbau für Variante 7

Die folgende Abbildung 4-16 zeigt den 2-Hahn-Reaktionskolben mit kleinerem Reaktionsvolumen:



Abbildung 4-16: 2-Hahn-Kolben mit kleinerem Reaktionsvolumen

4.5 Versuchsergebnisse und Schlussfolgerungen

Die nachfolgenden Tabellen zeigen die aufgefangene Quecksilbermenge jeweils in den Absorptionswaschflaschen 1 und 2.

In der ersten Versuchsreihe galt es einen Überblick über den Versuchsablauf zu bekommen. Aus den Ergebnissen in Tabelle 4-7 ist ersichtlich, dass von den insgesamt während der Versuchsdauer erzeugten 525 [µg] Hg⁰ nur ein geringer Teil von ca. 1/5 in der Absorptionlösung aufgefangen werden konnte. So wurden im nächsten Versuch einige Parameter verbessert.

Tabelle 4-7: Aufgefangene Hg-Menge in Versuchsvariante 1

Probenbezeichnung	Absolute Hg-Menge [µg]
1 - 1.1	112,0
1 - 1.2	10,3
1 - 2.1	153,0
1 - 2.2	5,5
1 - 3.1	110,5
1 - 3.2	5,4
1 - 4.1	98,0
1 - 4.2	3,05
1 - 5.1	69,5
1 - 5.2	3,75

Legende:
1 - 1.1
Versuchsvariante 1
Probennummer 1
Waschflasche 1

Bedingungen bei Versuch 1:

Der Normvolumenstrom lässt sich berechnen nach:

$$V_N = \frac{p_B * V_B * T_N}{T_B * p_N} \quad (33)$$

T_B = 294 [°K]

T_N = 273 [°K]

p_B = 959 [mbar]

p_N = 1013 [mbar]

V_B = 16 [l/5 min] = 3,2 [l/min]

V_N = 14,07 [l/5min] = 2,8 [l/min]

B...Betriebsbedingungen

N...Normbedingungen



Aus den Werten in Tabelle 4-8 ist zu erkennen, dass die Hg-Ausbeute zwar minimal angestiegen ist, aber da ja auch mit fünffacher Startkonzentration gearbeitet wurde ist dieses Ergebnis keinesfalls zufrieden stellend. Im nächsten Versuch wurde der Reaktionskolben im Ölbad auf 145° C erhitzt und getestet, ob dies ausreicht um alleinig die $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Lösung zum Verdampfen zu bringen. Auch die Zutropfmenge wurde verringert, um das Verdampfen zu erleichtern.

Tabelle 4-8: Aufgefangene Hg-Menge in Versuchsvariante 2

Probenbezeichnung	Absolute Hg-Menge [μg]
2 - 1.1	168,5
2 - 1.2	3,55
2 - 2.1	222,5
2 - 2.2	6,65
2 - 3.1	266,0
2 - 3.2	8,35
2 - 4.1	131,5
2 - 4.1	10,75

Legende:

2 - 1.1

Versuchsvariante 2

Probennummer 1

Waschflasche 1

Bedingungen bei Versuch 2:

$$T_B = 293 \text{ [K]}$$

$$T_N = 273 \text{ [K]}$$

$$p_B = 962 \text{ [mbar]}$$

$$p_N = 1013 \text{ [mbar]}$$

$$V_B = 27 \text{ [l/5 min]} = 5,4 \text{ [l/min]}$$

$$V_N = 23,89 \text{ [l/5min]} = 4,78 \text{ [l/min]}$$

$$T_{\text{Ölbad}} = 50 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

N...Normbedingungen

B...Betriebsbedingungen

Die kaum vorhandenen Mengen an Hg, laut Tabelle 4-9, zeigen, dass bei diesen Temperaturen das Hg gar nicht verdampft werden konnte und auch immer eine kleine Menge der Lösung im Kolben zurück blieb. Aus der Literatur konnte der ungefähre Siedepunkt, das heißt die Zersetzungstemperatur des Quecksilber-(II)-nitrat-Monohydrats mit $T \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ausfindig gemacht werden. Also war die mittels Ölbad erreichte Temperatur einfach zu gering. Im Versuch 4 kam folgende Überlegung zum Einsatz: Wenn man nun das $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gleich mit den SnCl_2 vermischt und diese Lösung zutropft, ob es dann möglich ist eine größere Hg-Ausbeute zu erzielen.



Tabelle 4-9: Aufgefangene Hg-Menge in Versuchsvariante 3

Probenbezeichnung	Absolute Hg-Menge [μg]
3 - 1.1	2,85
3 - 1.2	2,3
3 - 2.1	2,7
3 - 2.2	1,65
3 - 3.1	2,6
3 - 3.2	1,5

Legende:

3 - 1.1

Versuchsvariante 3

Probennummer 1

Waschflasche 1

Bedingungen bei Versuch 3:

$$T_B = 293,5 \text{ [K]}$$

$$T_N = 273 \text{ [K]}$$

$$p_B = 960 \text{ [mbar]}$$

$$p_N = 1013 \text{ [mbar]}$$

$$V_B = 26 \text{ [l/5 min]} = 5,2 \text{ [l/min]}$$

$$V_N = 22,91 \text{ [l/5min]} = 4,58 \text{ [l/min]}$$

$$T_{\text{Ölbad}} \sim 145 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

N...Normbedingungen

B...Betriebsbedingungen

Auch hier waren die wieder gefundenen Hg-Mengen viel zu gering, siehe Tabelle 4-10. Wieder blieb eine kleine Menge der Lösung im Kolben zurück und konnte nicht vollständig verdampft werden. Dies wurde in Versuch 5 dadurch verbessert, dass die Lösung mit nur 0,1 [ml/min] zugetropft wurde. Außerdem sollte die Temperatur im Reaktionskolben erhöht werden und so wurde das Ölbad durch einen Heizpilz ersetzt, siehe Abbildung 4-17.

Tabelle 4-10: Aufgefangene Hg-Menge in Versuchsvariante 4

Probenbezeichnung	Absolute Hg-Menge [μg]
4 - 1.1	5,6
4 - 1.2	1,8
4 - 2.1	23,65
4 - 2.2	1,95
4 - 3.1	14,2
4 - 3.2	1,65

Legende:

4 - 1.1

Versuchsvariante 4

Probennummer 1

Waschflasche 1





Abbildung 4-17: Erwärmung des 3-Hahn-Reaktionskolbens mittels Heizpilz

Bedingungen bei Versuch 4:

$$T_B = 293,5 \text{ [K]}$$

$$T_N = 273 \text{ [K]}$$

$$p_B = 960 \text{ [mbar]}$$

$$p_N = 1013 \text{ [mbar]}$$

$$V_B = 26 \text{ [l/5 min]} = 5,2 \text{ [l/min]}$$

$$V_N = 22,91 \text{ [l/5min]} = 4,58 \text{ [l/min]}$$

$$T_{\text{Ölbad}} \sim 145 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

N...Normbedingungen

B...Betriebsbedingungen

Trotz Heizpilz und doppelter Konzentration der Lösung konnten in Versuch 5 statt 1050 [μg] nur höchstens 192,5 [μg] Hg wieder gefunden werden. Tabelle 4-11 zeigt die aufgefangenen Quecksilbermengen. Einziger Pluspunkt: durch die Reduktion der Zutropfmenge auf 0,1 [ml/min] war das vollständige schlagartige Verdampfen gewährleistet.

Verbesserungsmöglichkeiten fanden sich, indem man die Lösung während des Zutropfens auf ein Rührwerk stellt und weiters den Verbindungsschlauch zwischen Reaktionskolben und erster Absorptionswaschflasche durch ein mit einer Heizschlange umwickeltes Rohr ersetzt, um einer Rückkondensation vorzubeugen. Außerdem wurde der Kolben nach dem 5-minütigen Zutropfen auch noch für weitere 5 Minuten mit dem Inertgas durchspült, um das gesamte Kolbenvolumen umwälzen zu können.

Tabelle 4-11: Aufgefangene Hg-Menge in Versuchsvariante 5

Probenbezeichnung	Absolute Hg-Menge [μg]
5 - 1.1	122,5
5 - 1.2	5,7
5 - 2.1	192,5
5 - 2.2	12,55

Legende:
5 - 1.1
Versuchsvariante 5
Probennummer 1
Waschflasche 1

Bedingungen bei Versuch 5:

$$T_B = 295 \text{ [K]}$$

$$T_N = 273 \text{ [K]}$$

$$p_B = 958 \text{ [mbar]}$$

$$p_N = 1013 \text{ [mbar]}$$

$$V_B = 26,5 \text{ [l/5 min]} = 5,3 \text{ [l/min]}$$

$$V_N = 23,19 \text{ [l/5min]} = 4,63 \text{ [l/min]}$$

N...Normbedingungen

B...Betriebsbedingungen

Versuchsaufbau 6 brachte auch nur eine Quecksilberausbeute zwischen 20 und 30 %. Um auszutesten, ob vielleicht die Analysemethode mittels ICP-MS fehlerbehaftet ist, wurde in eine Absorptionsflasche für eine Minute lang die vermischte $(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SnCl}_2)$ -Lösung zutropft. Dies hätte eine Quecksilbermenge von 105 [μg] in der Analyse ergeben müssen. Der Wert war jedoch nur 73,05 [μg]. Das entspricht etwa 70 %. Als mögliches Problem erweist sich eventuell auch das Quecksilbernitrat, welches nur als Monohydrat zur Verfügung steht und vielleicht während der Lagerung noch zusätzlich H_2O aufgenommen hat. Dadurch könnte schon die Basis der Berechnungen verfälscht sein. So wurde die nächste Versuchsreihe mit Quecksilbersulfat durchgeführt. Das Verwenden einer Heizschlange hat auch nicht die gewünschte Verbesserung gebracht und so wurde sie in Versuch 7 wieder weggelassen. Dafür wurden die Verbindungsschläuche zwischen den Waschflaschen so kurz wie möglich gehalten.



Tabelle 4-12: Aufgefangene Hg-Menge in Versuchsvariante 6

Probenbezeichnung	Absolute Hg-Menge [μg]
6 - 1.1	103,0
6 - 1.2	29,2
6 - 2.1	162,5
6 - 2.2*	73,05
6 - 2.2* _{soll}	105

Legende:

6 - 1.1*

Versuchsvariante 6

Probennummer 1

Waschflasche 1

* nach einminütigem Eintropfen der $(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SnCl}_2)$ -Lösung

Bedingungen bei Versuch 6:

$$T_B = 295 \text{ [K]}$$

$$T_N = 273 \text{ [K]}$$

$$p_B = 961 \text{ [mbar]}$$

$$p_N = 1013 \text{ [mbar]}$$

$$V_B = 55 \text{ [l/10 min]} = 5,5 \text{ [l/min]}$$

$$V_N = 48,29 \text{ [l/10 min]} = 4,83 \text{ [l/min]}$$

N...Normbedingungen

B...Betriebsbedingungen

Versuchsaufbau 7 zeigte wiederum ein völlig unbefriedigendes Ergebnis. Hg-Ausbeuten nur zwischen 1 und 7 % waren völlig unerklärlich, siehe Tabelle 4-13, zumal auch der Versuchsaufbau keine gravierenden Unterschiede zu den vorhergegangenen aufweist. Nach direktem 2-minütigen Zutropfen der $(\text{HgSO}_4 + \text{SnCl}_2)$ -Lösung konnten statt den gewünschten 210 [μg] auch nur 131,5 [μg] wieder gefunden werden. Dies zwang zur Idee eines neuen Versuchsaufbaues mit dem Grundgedanken, die Zersetzungstemperatur des Quecksilbers, also mindestens Temperaturen um $T = 360 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erreichen (vgl. Abbildung 5-2).



Tabelle 4-13: Aufgefangene Hg-Menge in Versuchsvariante 7

Probenbezeichnung	Absolute Hg-Menge [μg]
7 - 1.1	24,7
7 - 1.2	37,9
7 - 2.1	140,5
7 - 2.2*	131,5
7 - 2.2* _{soll}	210

Legende:

7 - 1.1*

Versuchsvariante 7

Probennummer 1

Waschflasche 1

* nach zweiminütigem Eintropfen der (HgSO₄ + SnCl₂)-Lösung

Bedingungen bei Versuch 7:

$$T_B = 294 \text{ [K]}$$

$$p_B = 961 \text{ [mbar]}$$

$$V_B = 42 \text{ [l/8 min]} = 5,25 \text{ [l/min]}$$

$$T_N = 273 \text{ [K]}$$

$$p_N = 1013 \text{ [mbar]}$$

$$V_N = 37,00 \text{ [l/8min]} = 4,62 \text{ [l/min]}$$

B...Betriebsbedingungen

N...Normbedingungen



5 Ergebnis

Durch die in Tabelle 5-1 zusammengefassten Versuchsdaten ist ersichtlich, dass trotz Umbauten an den Versuchsvarianten die erzeugten Quecksilbermengen nicht zufrieden stellend waren.

Tabelle 5-1: Zusammenfassung von Versuchsbedingungen und Versuchsergebnissen

Versuchsvariante	Hg - Sollwert*) [µg]	Hg - Istwert**) [µg]	Wiederfindungsgrad [%]	Bemerkungen
Versuch 1 mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				Zutropfen von 2 [ml/min] $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in den Reaktionskolben mit der Zinnchloridlösung von 5 [mg/200 ml]. Ausstrippen mit Inertgas.
1 - 1.1	525	112,0	21,33	
1 - 2.1	525	153,0	29,14	
1 - 3.1	525	110,5	21,05	
1 - 4.1	525	98,0	18,67	
1 - 5.1	525	69,5	13,24	
Versuch 2 mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				Wie Versuch 1 nur wird die Zinnchloridlösung mittels Ölbad auf $T=50\text{ °C}$ erwärmt.
2 - 1.1	2625	168,5	6,42	
2 - 2.1	2625	222,5	8,48	
2 - 3.1	2625	266,0	10,13	
2 - 4.1	2625	131,5	5,01	

Versuch 3 mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				Zutropfen der reinen $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Lösung mit 0,5 [ml/min] in den leeren Reaktionskolben der mittels Ölbad auf $T=145^\circ\text{C}$ erhitzt wird. Zersetzung von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. PROBLEM: kein vollständiges Verdampfen möglich. Temperatur zu gering.
3 - 1.1	525	2,85	0,54	
3 - 2.1	525	2,7	0,51	
3 - 3.1	525	2,6	0,50	
Versuch 4 mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				Wie Versuch 3 nur wird zuerst $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit SnCl_2 vermischt (=> Redoxreaktion) und anschließende Verdampfung im Kolben. PROBLEM: siehe Versuch 3.
4 - 1.1	525	5,6	1,07	
4 - 2.1	525	23,65	4,50	
4 - 3.1	525	14,2	2,70	
Versuch 5 mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				Wieder wird zuerst $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit SnCl_2 vermischt und anschließend zugetropft mit 0,1 [ml/min]. Für höhere Temperaturen wird ein Heizpilz verwendet! Vollständiges Verdampfen ist gewährleistet.
5 - 1.1	1050	122,5	11,67	
5 - 2.1	1050	192,5	18,33	



Versuch 6 mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				Wie Versuch 5. Nur Spülung des Kolbens für weitere 5 Minuten. Und beheizte Rohrleitung zu Absorptionsflasche 1.
6 - 1.1	525	103,0	19,62	
6 - 2.1	525	162,5	30,95	
6 - 2.2*	105	73,05	70,00	* Zutropfen der Lösung direkt in Absorptionslösung für 1 weitere Minute
Versuch 7 mit HgSO_4				Kleinerer Reaktionskolben! (2-Hahn) kurze Schlauchverbindung zu Absorptionsflasche 1.
7 - 1.1	2100	24,7	1,18	
7 - 2.1	2100	140,5	6,70	
7 - 2.2*	210	131,5	62,64	* Zutropfen der Lösung direkt in Absorptionslösung für 2 weitere Minuten

*) Die Spalte Hg-Sollwert [μg] bezeichnet die insgesamt während der Versuchsdauer erzeugten Menge an metallischem Hg^0 .

***) Die Spalte Hg-Istwert [μg] bezeichnet die am Versuchsende in Waschflasche 1 mittels ICP-MS bestimmten Absolutmengen an Hg.



Nach den abgeschlossenen sieben unterschiedlichen Versuchsvarianten, zeigt Abbildung 5-1 eine Gegenüberstellung der theoretisch erzeugten Soll-Werte und der tatsächlich aufgefangenen Quecksilbermenge in Waschflasche 1.

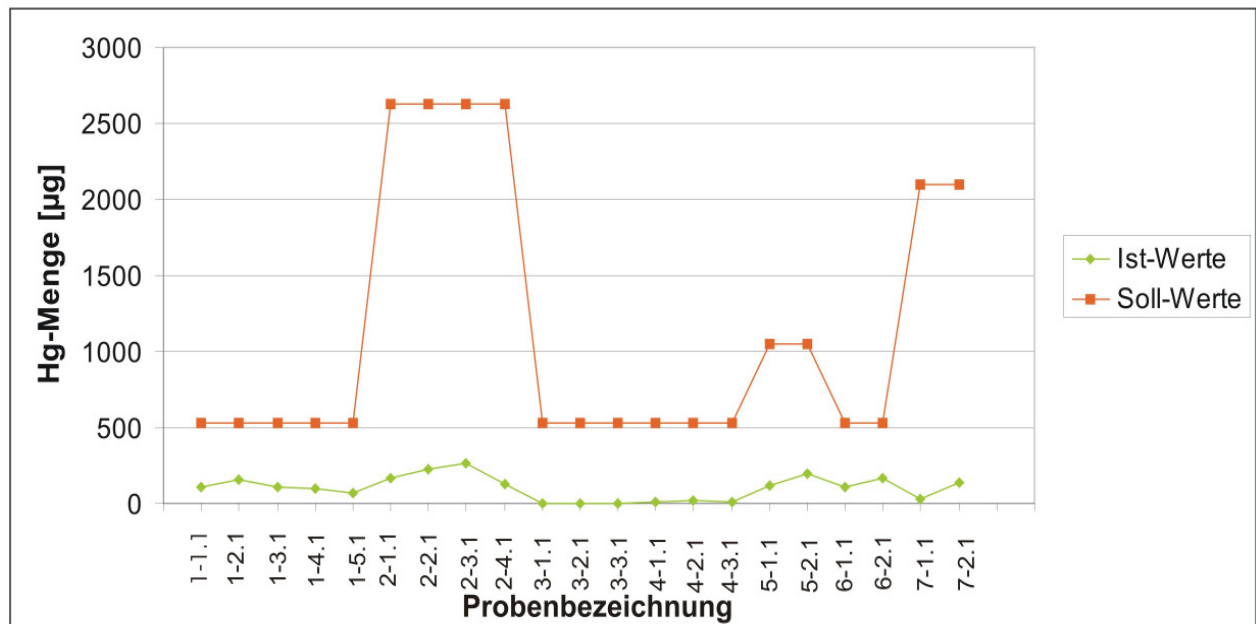


Abbildung 5-1: Darstellung der theoretisch erzeugten (= Soll-Werte) und der in Waschflasche 1 wieder gefundenen Hg-Mengen (= Ist-Werte)

Sowohl bei der Verwendung von Quecksilber-(II)-nitrat-Monohydrat $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als auch bei Quecksilber-(II)-sulfat HgSO_4 konnten die theoretisch berechneten Quecksilbermengen nicht erreicht werden. Als Hauptgrund dafür ist die zu geringe Temperatur zu erwähnen, die bei den Versuchsaufbauten dieser Art ein limitierender Faktor war. Sowohl mit Ölbad als auch mit Heizpilz konnten die Verdampfungstemperatur von Quecksilber und die Zersetzungstemperaturen der jeweiligen Verbindungen, die sich zwischen $T = 200 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ befinden, nicht erreicht werden. Mit Hilfe einer Stativheizplatte ($T_{\text{max}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$) der Marke Harry Gestigkeit GmbH könnte die Quecksilberzersetzungstemperatur von ungefähr $T \sim 360 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden. Ein extra angefertigtes U-Rohr aus Quarzglas, um den hohen Temperaturen standzuhalten, soll mit seinem unteren Teil in ein Sandbad gehängt werden. Darin sollen Temperaturen an die $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ vorherrschen. Die Quecksilberlösung wird wieder in das U-Rohr zugetropft und mit einem Inertgasströmung zu den Absorptionswaschflaschen befördert.

Diesen Vorschlag für einen weiteren Versuchsaufbau zeigt Abbildung 5-2.

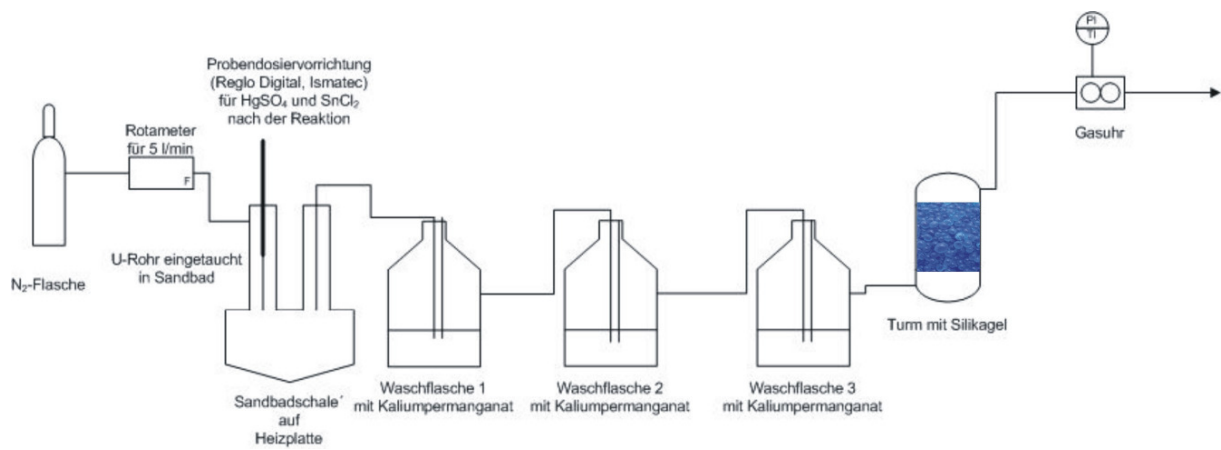


Abbildung 5-2: Vorschlag für eine weitere Versuchsanordnung

6 Zusammenfassung

Quecksilberemissionen, hervorgerufen durch Verbrennungsprozesse in Kohlekraftwerken, Klärschlamm- und Müllverbrennungsanlagen, erweisen sich weltweit als großes Problem. In unserer modernen Industriegesellschaft sind genau diese Verbrennungsprozesse die Hauptemittenten von anthropogenem Quecksilber. 45 % davon entstammen den Kohlekraftwerken, denn durch Anreicherungsverfahren befinden sich seit jeher Spuren von Quecksilber in der Kohle, welche durch die Feuerung in die Umwelt austreten können. Es kommt zu Schadstoffemissionen, die über die Expositionswege Atemluft, Nahrung und Trinkwasser den menschlichen Organismus angreifen können. Deshalb ist in dieser Angelegenheit die Anlagentechnik gefordert, um diese Schadstoffemissionen durch Rauchgasreinigungsmaßnahmen effektiv minimieren zu können.

Durch seinen hohen Dampfdruck können trotz guter Filterung und Reinigungsmaßnahmen noch immer erhebliche Mengen an Quecksilber im Reingas enthalten sein. Mit primären (auf der Verbrennungsseite), sekundären (bei der Grobabscheidung) und tertiären (bei der Feinreinigung) Rauchgasreinigungsmaßnahmen müssen die Quecksilberemissionen reduziert werden. Ziel einer Quecksilberabscheidung muss sein, das gesamte Quecksilber des Rauchgases in all seinen Erscheinungsformen selektiv in nur einer Reinigungsstufe, einer so genannten Quecksilberhauptsenke, zu erfassen, um die rechtlich vorgeschriebenen Grenzwerte erfüllen zu können. Für Verbrennungsanlagen gelten als Luftemissionsgrenzwerte für Quecksilber EU-weit $0,05 \text{ [mg/m}^3\text{]}$.

Derzeit ist bei der Rauchgasreinigung von Kohlekraftwerken die nasse Rauchgasentschwefelung nach dem Kalksteinwaschverfahren weitgehend als Standard etabliert. Geplant ist in einem REA-Nasswäscher (Kalksteinverfahren zur nassen Rauchgasentschwefelung) im Technikumsmaßstab die Verteilung des rohgasseitigen Quecksilbereintrages auf das Abwasser, das Reingas und das Gipsprodukt zu untersuchen. Hierfür wird im Rahmen dieser Diplomarbeit nach einer reproduzierbaren Zudosierungsvariante von elementarem Quecksilber Hg^0 gesucht. Als Dosiervarianten werden folgende Möglichkeiten bezüglich ihrer Vor- und Nachteile untersucht und miteinander verglichen:

- Verdampfen von metallischem Quecksilber.
- Redoxreaktion einer Quecksilbersalz-Lösung mit dem Reduktionsmittel SnCl_2 . Das dadurch gebildete Hg^0 kann anschließend verdampft werden.
- Verdampfen bzw. Zersetzen der Quecksilbersalz-Lösung.
- Redoxreaktion einer Quecksilbersalz-Lösung mit dem Reduktionsmittel SnCl_2 und anschließendes Ausstrippen des Hg^0 mit einem N_2 -Trägergasstrom.



Aus den Betriebsdaten des Technikum-Wäschers kann eine zu dosierende Quecksilbermenge von $\text{Hg}^0 = 21 \text{ [mg/m}^3\text{]}$ errechnet werden, welche wiederum mit einem Stickstoffstrom der Größe 5 [l/min] in das Wäschersystem eingeleitet werden soll. Der Modellversuchsaufbau besteht prinzipiell aus einem Reaktionskolben, in den das Quecksilber nach der jeweils gewählten Dosiermethode zugegeben wird. Mit Hilfe eines Stickstoffträgergasstromes von 5 [l/min] , so wie er eben später im Sprühwäscher des Technikums benötigt wird, wird das Quecksilber durch drei mit Absorptionslösung gefüllten Waschflaschen geleitet. In dieser schwefelsauren Kaliumpermanganatlösung soll das Quecksilber aufgefangen werden, um anschließend die erzeugte Quecksilbermenge zu bestimmen. Um die jeweils entstehende Quecksilbermenge in Waschflasche 1 und Waschflasche 2 zu messen wurde als Analysenmethode die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, kurz ICP-MS, verwendet. In der nachfolgenden Tabelle 6-1 sind die theoretischen und tatsächlichen Quecksilberausbeuten aller sieben Versuchsvarianten aufgelistet.

Tabelle 6-1: Vergleich der theoretisch erzeugten Hg^0 Menge mit dem Mittelwert der wieder gefundenen Hg Menge nach der ICP-MS Analyse in Waschflasche 1

Versuchs- variante	Hg⁰ Menge die theoretisch erzeugt werden sollte	Versuchsanzahl	Mittelwert der wiedergefundenen Hg Menge nach der ICP-MS Analyse in Waschflasche 1	Hg- Wiederfindungs- grad in Waschflasche 1
	[µg]		[µg]	[%]
1	525	5	108,62	20,69
2	2625	4	197,14	7,51
3	525	3	2,73	0,52
4	525	3	14,49	2,76
5	1050	2	157,5	15,00
6	525	2	132,77	25,29
7	2100	2	94,08	4,48

Die prozentuellen Werte der Quecksilberausbeute zeigen kein zufrieden stellendes Ergebnis. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sowohl bezüglich Reproduzierbarkeit als auch bezüglich Quecksilberausbeute alle sieben Versuchsvarianten als nicht geeignet getestet werden konnten. Als größtes Problem zeigten sich die Verdampfungstemperaturen von Quecksilber und seinen Verbindungen, dessen Werte zwischen Temperaturen von $T = 200$ bis 450 °C mit den Hilfsmitteln Ölbad (Versuch 2, 3, 4) oder Heizpilz (Versuch 5, 6, 7) nicht erreicht werden konnten.



Für eine positive Umsetzung der Aufgabenstellung wird es notwendig sein, einen Versuchsaufbau zusammenzustellen, bei dem es möglich ist, die benötigten hohen Temperaturen konstant und problemlos zu halten.

Einen Vorschlag dafür liefert Abbildung 6-1:

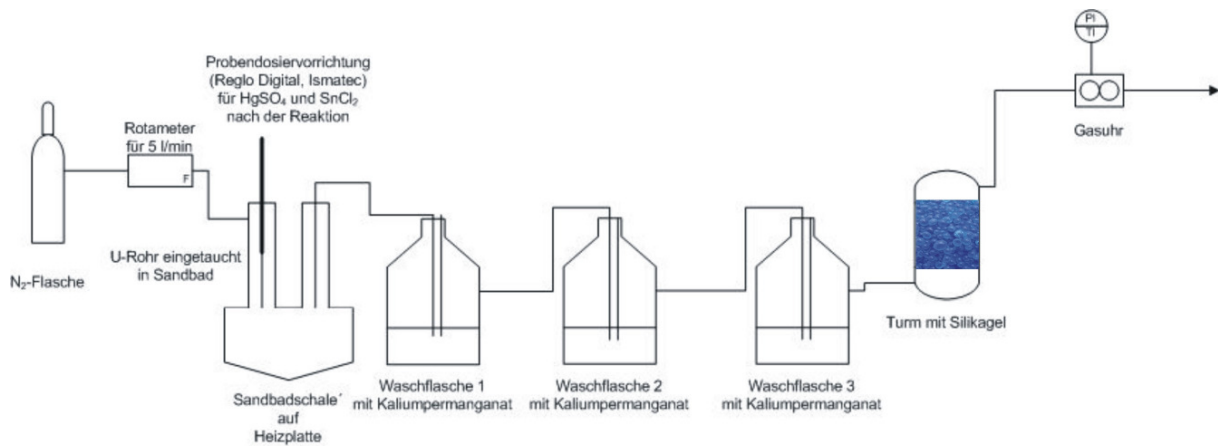


Abbildung 6-1: Möglichkeit für eine erfolgreiche Versuchsanordnung

Mit Hilfe einer Stativheizplatte ($T_{max} = 550 \text{ °C}$) der Marke Harry Gestigkeit GmbH könnte die Quecksilberzersetzungstemperatur von ungefähr $T \sim 360 \text{ °C}$ erreicht werden. Ein extra angefertigtes U-Rohr aus Quarzglas, welches den hohen Temperaturen standhalten kann, soll mit seinem unteren Teil in ein Sandbad gehängt werden. Darin sollen Temperaturen an die $T = 400 \text{ °C}$ vorherrschen. Die Quecksilberlösung wird wieder in das U-Rohr zugetropft und mit einem Inertgassträgerstrom zu den Absorptionswaschflaschen befördert. Dies soll als Anstoß für eine erfolgreiche Versuchsanordnung zur Entwicklung einer Quecksilberdotierung von Abgasströmen dienen, um letzten Endes im REA-Nasswäscher des Technikums die Verteilung des rohgasseitigen Quecksilbereintrages auf das Abwasser, das Reingas und das Gipsprodukt untersuchen zu können.

7 Verzeichnisse

7.1 Literatur

- [1] Kanefke, R.: Mit Brom gegen Quecksilber; Wasser, Luft, Boden – Zeitschrift für Umwelttechnik Vol. 1-2, (2009) S. 28-30
- [2] <http://www.bafu.admin.ch/dokumentation/fokus/07629/07631/07633/index.html?lang=de>, Zugriff 15.08.2009
- [3] Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Mitverbrennung von Klärschlämmen in Kohlestaubfeuerungen unter Berücksichtigung des gasförmigen Quecksilberanteils bei unterschiedlichen Rauchgasreinigungssystemen, Projektbericht, Universität Stuttgart, 28.03.2002
- [4] <http://www.atus.de/fachtexte/QUECKS.pdf>, Auf Spurensuche – Quecksilber im Gewerbemüll, Zugriff 18.08.2009
- [5] Hochhuber J., Lorber K.E.: Absorptiv-adsorptive Quecksilberabscheidung bei der Rauchgaswäsche einer Wirbelschichtverbrennungsanlage; Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, Vol. 143 (1998) Heft 10, S. 374-377
- [6] Muster U., Schilling T., Schobesberger H., Luttenberger H., Marr R., Draxler J.: Quecksilberfeinreinigung, Teil I: Problemstellung und Stand der Technik; Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung Vol. 8 (1996), Heft 5, S. 267-273
- [7] Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen: Verhalten von Quecksilber und seinen Verbindungen in staubhaltigen Rauchgasen, Projektbericht zu AiF-Forschungsvorhaben 13534, Mai 2006
- [8] <http://www.dayah.com/periodic/Images/periodensystem.png>, Zugriff 03.02.2009
- [9] http://de.encarta.msn.com/encyclopedia_761556180/Quecksilber.html, Zugriff 25.2.2009
- [10] Götz T.: Die Birne und die Folgen, Kleine Zeitung, 30.08.2009
- [11] [http://www.lenntech.com/deutsch/Data-PSE/pdf/Quecksilber%20\(Hg\).pdf](http://www.lenntech.com/deutsch/Data-PSE/pdf/Quecksilber%20(Hg).pdf), Zugriff 10.02.2009



- [12] Merkel, M.; Thomas, K.H.: Taschenbuch der Werkstoffe, Fachbuchverlag Leipzig, 6. Auflage, 2003, S. 373-374
- [13] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band 34, Teil B – Lieferung 3, Verlag Chemie GmbH, 1968, S. 953 - 1031
- [14] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band 34, Teil B – Lieferung 1, Verlag Chemie GmbH, 1965, S. 74 – 127
- [15] Luftreinhaltengesetz für Kesselanlagen 1989 (LRG-K), <http://ris.bka.gv.at/Bundesrecht/>, Zugriff 14.06.2009
- [16] Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen 1989 (LGV-K), <http://ris.bka.gv.at/Bundesrecht/>, Zugriff 14.06.2009
- [17] Deponieverordnung 2008, <http://ris.bka.gv.at/Bundesrecht/>, Zugriff 16.09.2009
- [18] Österreichisches Wasserrechtsgesetz 1959, <http://ris.bka.gv.at/Bundesrecht/>, Zugriff 14.06.2009
- [19] Allgemeine Abwasseremissionsverordnung 1996 (AAEV) – Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentlichen Kanalisationen, <http://ris.bka.gv.at/Bundesrecht/>, Zugriff 14.06.2009
- [20] Deutsches Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) – Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge; <http://www.bmu.de>, Zugriff 24.05.2009
- [21] Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft; <http://www.bmu.de>, Zugriff 24.05.2009
- [22] Eckert, K. G.: Toxikologische Bewertung der Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen in: Thomé-Kozmienksy K. J.: Müllverbrennung und Umwelt 3, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, 1989, S. 53-74
- [23] Schwister, K.: Taschenbuch der Umwelttechnik, Fachbuchverlag Leipzig, 2003
- [24] Thomé-Kozmiensky, K. J.: Thermische Abfallbehandlung, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, 2 Auflage, 1994, Rauchgasreinigung S. 432-574



- [25] http://www.filtergranulat.de/index.php?cat=c39_Aktivkohle-Aktivkohle.html, Zugriff 25.07.2009
- [26] <http://www.maerker-gruppe.de/typo3/index.php?id=44>, Zugriff 25.07.2009
- [27] Braun, H.; Metzger, M.; Vogg, H.: Die Verbesserung der Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen der Abfallverbrennung in: Thomé-Kozmiensky K. J.: Müllverbrennung und Umwelt 2, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, 1987, S. 533-551
- [28] Weisweiler, W.; Kunzmann, B.; Körber, R. W.; Koch, A.: Entwicklung eines Verfahrens zur Nassabsorption von metallischem Quecksilber aus Rauchgasen, Chemie Ingenieur Technik Vol. 66 (1994) Nr. 10, S. 1351 – 1354
- [29] Gebhardt, P.: Quecksilberemissionen durch die Müllverbrennung; Im Auftrag der Bürgerinitiative gegen die Erweiterung der Müllverbrennungsanlage Stapelfeld e.V., Bürgerinitiative SALUT sowie der Bürgerinitiative gegen Müllverbrennung in Salzbergen e.V.; September 2005
- [30] Vosteen, B. W.; Kanefke, R.: Bromgestützte Quecksilberabscheidung aus den Abgasen von Verbrennungsanlagen, Studie im Auftrag des Landesumweltamts Nordrhein-Westfalen, 28. Mai 2004
- [31] Nethe, L. P.: Optimierung der Quecksilberabscheidung von Verbrennungsanlagen durch den Einsatz schwefelhaltiger Zusatzkomponenten; <http://www.texocon.de/index.php?id=102>, Zugriff 14.01.09
- [32] Wierer, R.: Bilanzierung und Optimierung der absorptiv-adsorptiven Quecksilberabscheidung in der Rauchgasreinigung eines Wirbelschichtofens, Diplomarbeit Montanuniversität Leoben, 1998
- [33] <http://www.vtiu.com/>, Technikum SO₂-Wäscher am Institut für Verfahrenstechnik, Montanuniversität Leoben, Zugriff 11.08.2009
- [34] <http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~i02/jfrank/Wie%20funktioniert%20eigentlich%20ein%20ICP-MS.pdf>, Zugriff 17.06.2009



7.2 Tabellen

Tabelle 1-1: Typische Hg-Gehalte in Kohle [3]	5
Tabelle 1-2: Dosiervarianten für die Modellversuche	9
Tabelle 1-3: Auswahl einiger Quecksilber-Online-Messgeräte (Stand: Aug. 2009)	10
Tabelle 2-1: Chemische und physikalische Eigenschaften von Quecksilber [11], [12]	14
Tabelle 2-2: Sättigungsdampfdruck und Sättigungskonzentration von Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen.....	16
Tabelle 2-3: Eigenschaften des HgSO_4 [13].....	17
Tabelle 2-4: Eigenschaften des $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [14]	18
Tabelle 2-5: Grenzwerte für Dampfkesselanlagen der Müllverbrennung laut LRV-K 1989 [16]	20
Tabelle 2-6: Quecksilbergrenzwerte laut Deponieverordnung 2008 [17].....	21
Tabelle 2-7: Quecksilberemissionsgrenzwerte laut AAEV [19].....	22
Tabelle 2-8: Immissionswerte für Schadstoffdeposition [21]	23
Tabelle 2-9: Depositionswerte für die Sonderfallprüfung [21].....	24
Tabelle 2-10: Emissionsgrenzwerte für Stoffe der Klasse I [21]	24
Tabelle 3-1: Schadstoffart und Menge, Grenzwerte und Reinigungsverfahren für Schadstoffe im Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen [23]	26
Tabelle 3-2: Physikalische Stoffdaten von Kalkhydrat und Herdofenkoks [24]	30
Tabelle 3-3: Abscheidungsverhalten von Quecksilber-(II)-chlorid und metallischem Quecksilber durch verschiedene Sorptionssysteme[27]	31
Tabelle 3-4: Eigenschaften verschiedener Adsorbentien [32]	41
Tabelle 4-1: Wäscherbetriebsdaten	42
Tabelle 4-2: Zusammensetzung der Kaliumpermanganatlösung:	45
Tabelle 4-3: Molmassen der benötigten Chemikalien	48
Tabelle 4-4: Eckdaten aller Versuchsvarianten bezüglich des Versuchsaufbaues	48
Tabelle 4-5: Eckdaten aller Versuchsvarianten und erzielter Hg-Wiederfindungsgrad	50
Tabelle 4-6: Vergleich der theoretisch erzeugten Hg^0 Menge mit dem Mittelwert der wieder gefundenen Hg Menge nach der ICP-MA Analyse in Waschflasche 1	51
Tabelle 4-7: Aufgefangene Hg-Menge in Versuchsvariante 1	60
Tabelle 4-8: Aufgefangene Hg-Menge in Versuchsvariante 2	61
Tabelle 4-9: Aufgefangene Hg-Menge in Versuchsvariante 3.....	62
Tabelle 4-10: Aufgefangene Hg-Menge in Versuchsvariante 4.....	62



Tabelle 4-11: Aufgefangene Hg-Menge in Versuchsvariante 5	64
Tabelle 4-12: Aufgefangene Hg-Menge in Versuchsvariante 6	65
Tabelle 4-13: Aufgefangene Hg-Menge in Versuchsvariante 7	66
Tabelle 5-1: Zusammenfassung von Versuchsbedingungen und Versuchsergebnissen.....	67
Tabelle 6-1: Vergleich der theoretisch erzeugten Hg ⁰ Menge mit dem Mittelwert der wieder gefundenen Hg Menge nach der ICP-MS Analyse in Waschflasche 1	73



7.3 Abbildungen

Abbildung 1-1: Weltweite prozentuelle Anteile der Quecksilberemittenten.....	3
Abbildung 1-2: Prozentuelle Anteile der anthropogenen Quecksilberemittenten [2].....	4
Abbildung 1-3: Klassifizierung der Elemente bezüglich ihres Anreicherungsverhaltens bei der Verbrennung [3]	6
Abbildung 1-4: Grundsätzlicher Versuchsaufbau für die verschiedenen Dosiervarianten.....	9
Abbildung 2-1: Periodensystem der Elemente [8]	12
Abbildung 2-2: Sättigungskonzentration von Quecksilber in Umgebungsluft als Funktion der Temperatur	16
Abbildung 3-1: Hauptverfahrenslinie einer Hausmüllverbrennungsanlage [23]	26
Abbildung 3-2: Rauchgasreinigungsanlage nach dem Nassverfahren [24]	27
Abbildung 3-3: Elektrofilter [23].....	28
Abbildung 3-4: Gewebefilter [23]	28
Abbildung 3-5: Teilschritte der Adsorption; 1 Diffusion der Schadgaskomponente durch die das Partikel umgebende diffuse Grenzschicht, 2 Diffusion der Schadgaskomponente durch die Poren des Reaktionsproduktes auf die Oberfläche des reaktionsfähigen Feststoffkerns, 3 Adsorption und chemische Reaktion der Schadgaskomponente mit dem Feststoff sowie Desorption unverbrauchter Komponenten oder gasförmiger Produkte, 4 Diffusion der gasförmigen Reaktionsprodukte nach außen durch die Reaktionsprodukt-Schicht, 5 Diffusion der gasförmigen Reaktionsprodukte von der Partikeloberfläche durch die diffuse Grenzschicht in die Gasphase [24].....	29
Abbildung 3-6: Adsorptionsmittel Aktivkohle (links) und Sorbalit (rechts) [25], [26]	30
Abbildung 4-1: SO ₂ -Wäscher am Institut für Verfahrenstechnik [33]	43
Abbildung 4-2: Waschflasche mit schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung zur anschließenden Analyse mittels ICP-MS	45
Abbildung 4-3: ICP-MS [34].....	46
Abbildung 4-4: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues 1	52
Abbildung 4-5: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues 2	53
Abbildung 4-6: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues 3	53
Abbildung 4-7: Versuchsaufbau für Variante 3	54
Abbildung 4-8: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues 4	54
Abbildung 4-9: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues 5	55
Abbildung 4-10: Versuchsaufbau für Variante 5	55



Abbildung 4-11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues 6	56
Abbildung 4-12: Versuchsaufbau für Variante 6	56
Abbildung 4-13: Zutropfen der Hg-Lösung in den Reaktionskolben	57
Abbildung 4-14: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaues 7	58
Abbildung 4-15: Versuchsaufbau für Variante 7	58
Abbildung 4-16: 2-Hahn-Kolben mit kleinerem Reaktionsvolumen	59
Abbildung 4-17: Erwärmung des 3-Hahn-Reaktionskolbens mittels Heizpilz	63
Abbildung 5-1: Darstellung der theoretisch erzeugten (= Soll-Werte) und der in Waschflasche 1 wieder gefundenen Hg-Mengen (= Ist-Werte).....	70
Abbildung 5-2: Vorschlag für eine weitere Versuchsanordnung.....	71
Abbildung 6-1: Möglichkeit für eine erfolgreiche Versuchsanordnung.....	74



Anhang A – Tabellen und Abbildungen

In der Folge sind die Diagramme der Versuchsreihen 1 bis 7 dargestellt.

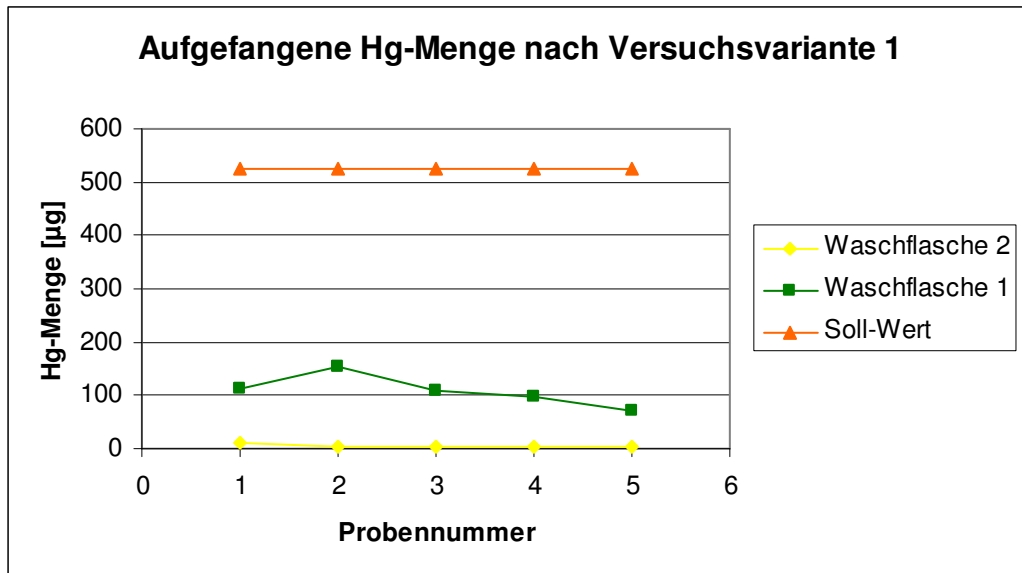


Abbildung A - 1: Aufgefangene Hg-Menge nach Versuch 1

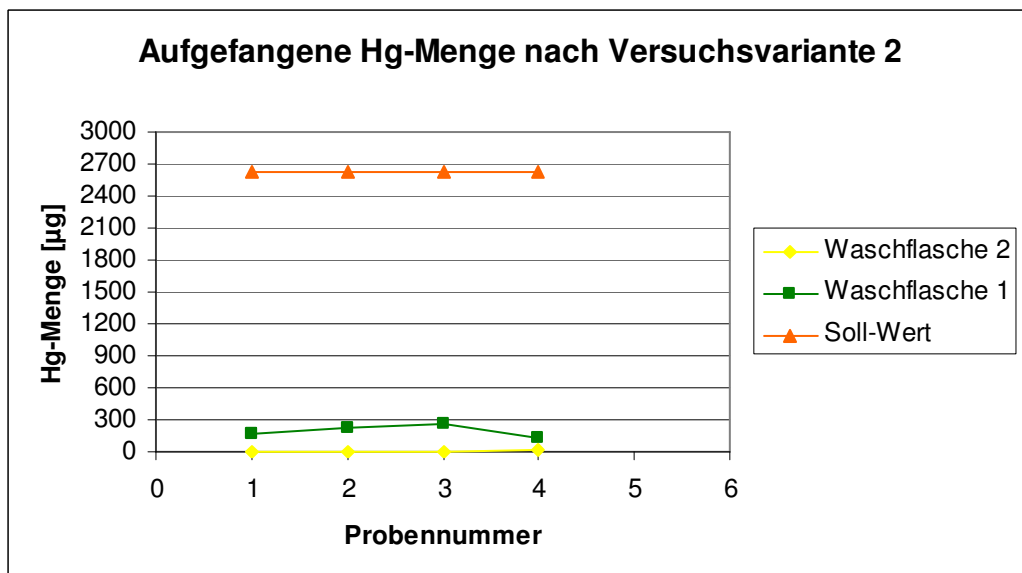


Abbildung A - 2: Aufgefangene Hg-Menge nach Versuch 2

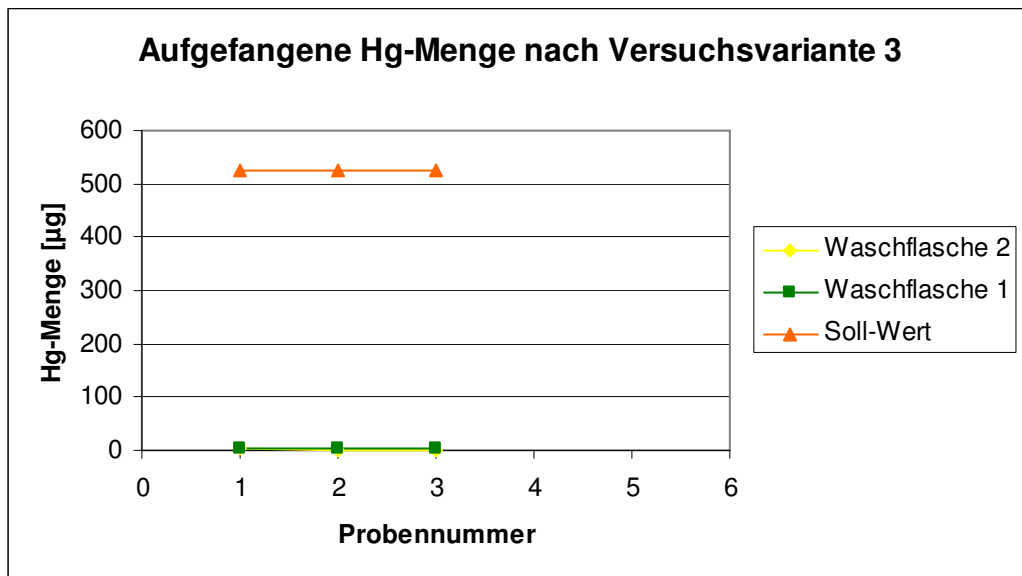


Abbildung A - 3: Aufgefangene Hg-Menge nach Versuch 3

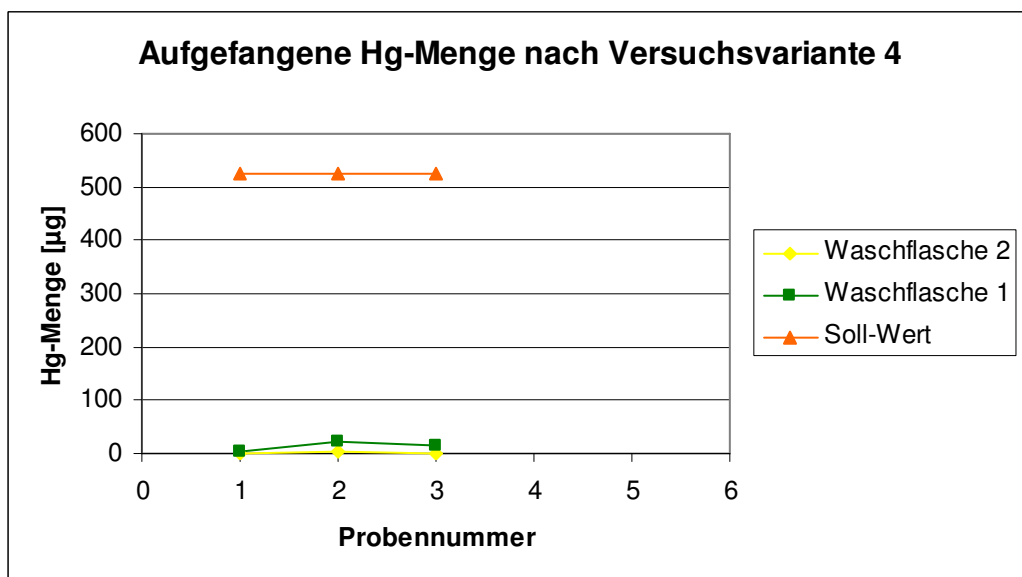


Abbildung A - 4: Aufgefangene Hg-Menge nach Versuch 4



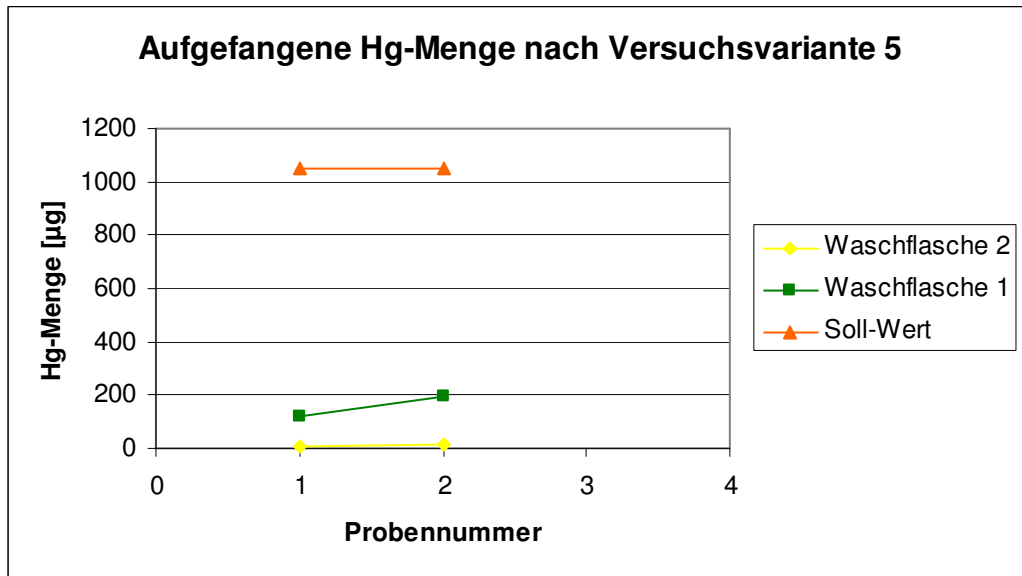


Abbildung A - 5: Aufgefangene Hg-Menge nach Versuch 5

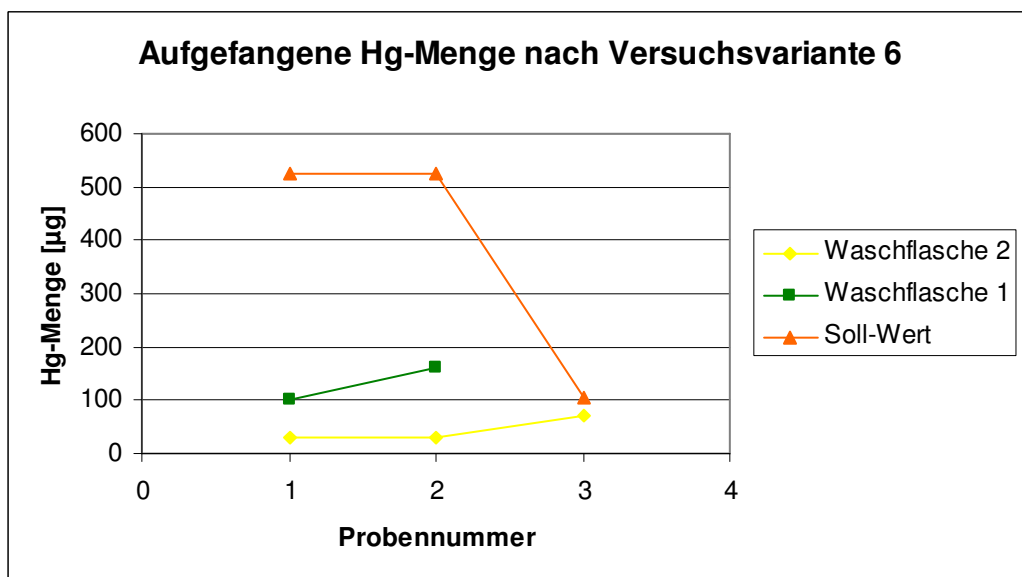


Abbildung A - 6: Aufgefangene Hg-Menge nach Versuch 6

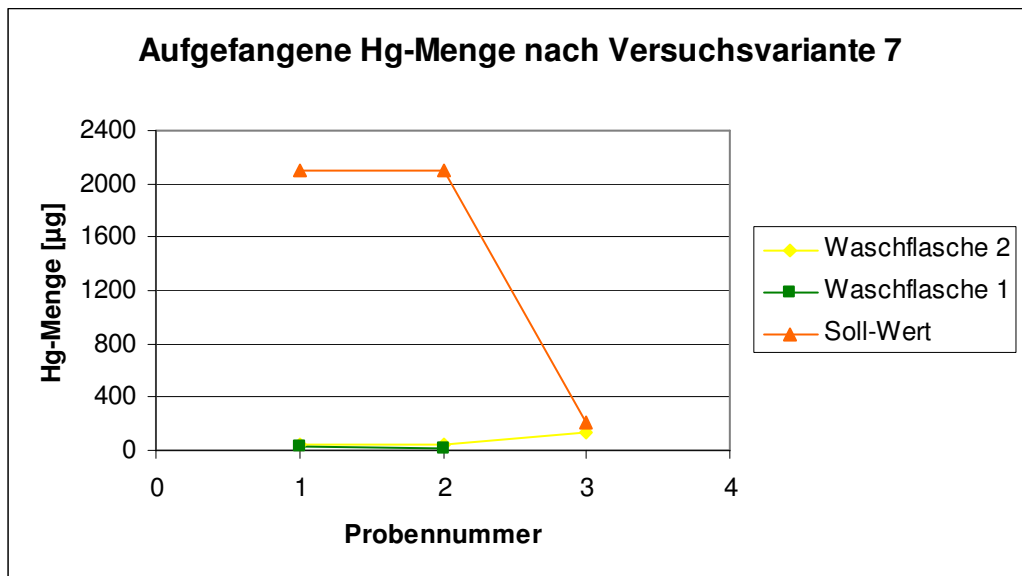


Abbildung A - 7: Aufgefangene Hg-Menge nach Versuch 7

Nachfolgend die Sicherheitsdatenblätter der verwendeten Quecksilberverbindungen.

Seite: 2/6
überarbeitet am: 26.08.2007

Sicherheitsdatenblatt
gemäß 1907/2006/EG, Artikel 31

tyco | Specialty Products | Mallinckrodt Baker

Druckdatum: 26.08.2007

Handelsname: Quecksilber-II-nitrat-I-hydrat
(Fortsetzung von Seite 1)

- nach Verschlucken:
Mund ausspülen und reichlich Wasser nachtrinken.
Erbrechen herbeiführen und Arzt zuziehen.
Kein Erbrechen herbeiführen, sofort Arzthilfe zuziehen.

5 Maßnahmen zur Brandbekämpfung

- Geeignete Löschmittel:
CO₂, Löschpulver oder Wasserdampfstrahl. Größeren Brand mit Wasserdampfstrahl oder alkoholbeständigem Schaum bekämpfen.
- Besondere Gefährdung durch den Stoff, seine Verbrennungsprodukte oder entstehende Gase: Stickoxide (NOx)
- Besondere Schutzausrüstung: Atemschutzgerät tragen.

6 Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung:

- Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen: Nicht erforderlich.
- Umweltschutzmaßnahmen:
Bei Eindringen in Gewässer oder Kanalisation zuständige Behörden benachrichtigen.
- Verfahren zur Reinigung/Aufnahme:
Kontaminiertes Material als Abfall nach Punkt 13 entsorgen.
Für ausreichende Lüftung sorgen.

7 Handhabung und Lagerung

- Handhabung:
Hinweise zum sicheren Umgang:
Für gute Belüftung/Abzug am Arbeitsplatz sorgen.
Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
- Hinweise zum Brand- und Explosionsschutz: Atemschutzgeräte bereithalten.
- Lagerung:
Anforderung an Lagerräume und Behälter: Keine besonderen Anforderungen.
- Zusammenlagerungshinweise: nicht erforderlich
- Weitere Angaben zu den Lagerbedingungen: Behälter dicht geschlossen halten.
- Lagerklasse:
- Klassifizierung nach Betriebsicherheitsverordnung (BetrStichV): -

8 Begrenzung und Überwachung der Exposition/Persönliche Schutzausrüstung

- Zusätzliche Hinweise zur Gestaltung technischer Anlagen: Keine weiteren Angaben, siehe Punkt 7.

Bestandteile mit Arbeitsplatzbezogenen, zu überwachenden Grenzwerten:
10045-94-0 Quecksilber-II-nitrat-I-hydrat
AGW (0,1E mg/m ³)
8(D)-DFG, I, II, H

- Persönliche Hinweise: Als Grundlage dienen die bei der Erstellung gültigen Listen.
- Persönliche Schutzausrüstung:
Allgemeine Schutz- und Hygienemaßnahmen:
Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
Vor den Pausen und bei Arbeitende Hände waschen.

(Fortsetzung auf Seite 3)

Seite: 1/6
überarbeitet am: 26.08.2007

Sicherheitsdatenblatt
gemäß 1907/2006/EG, Artikel 31

tyco | Specialty Products | Mallinckrodt Baker



Druckdatum: 26.08.2007

1 Bezeichnung des Stoffes/der Zubereitung und des Unternehmens

- Angaben zum Produkt
- Handelsname: Quecksilber-II-nitrat-I-hydrat
- Artikelnummer: 1134, 1135
- Verwendung des Stoffes / der Zubereitung
Chemikalie für Synthesen
Laborchemikalien
- Hersteller/Lieferant:
Mallinckrodt Baker B.V.
P.O.Box 1
7400 JA Deventer
The Netherlands
- Auskunftsgebender Bereich:
Quality Systems & Regulatory Affairs
E-mail: sjors.duivesteer@covidien.com
- Notfallanskunft:
Environment Health & Safety department
during normal opening times (8 am till 5.30 pm) tel: (+31)(0) 570 687500

Tel:(+31)(0) 570-687500
Fax:(+31)(0) 570-687574
E-mail: jfbaker.nl@covidien.com

2 Mögliche Gefahren

- Gefahrenbezeichnung:
 T+ Sehr giftig
 N Umweltgefährlich
- Besondere Gefahrenhinweise für Mensch und Umwelt:
R 26/27/28 Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R 33 Gefahr für aquatische Organismen.
R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

3 Zusammensetzung/Angaben zu Bestandteilen

- Chemische Charakterisierung:
- CAS-Nr. Bezeichnung
10045-94-0 Quecksilber-II-nitrat-I-hydrat
- Identifikationsnummer(n)
- EINECS-Nummer: 233-152-3
- EG-Nummer: 080-002-00-6

4 Erste-Hilfe-Maßnahmen

- Allgemeine Hinweise:
Mit Produkt verursachte Kleidungsstücke unverzüglich entfernen.
Atemschutz erst nach Entfernen verunreinigter Kleidungsstücke abnehmen.
Bei unregelmäßiger Atmung oder Atemstillstand künstliche Beatmung.
- nach Einatmen:
Frischluft oder Sauerstoffzufuhr; überliche Hilfe in Anspruch nehmen.
Bei Bewusstlosigkeit Lagerung und Transport in stabiler Seitenlage.
- nach Hautkontakt: Sofort mit Wasser und Seife abwaschen und gut nachspülen.
- nach Augenkontakt:
Augen bei geöffnetem Lidspalt mehrere Minuten unter fließendem Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

(Fortsetzung auf Seite 2)



Druckdatum: 26.08.2007

überarbeitet am: 26.08.2007

Handelsname: **Quecksilber-II-nitrat-I-hydrat**

(Fortsetzung von Seite 2)

Getrennte Aufbewahrung der Schutzkleidung.
Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

- **Atmenschutz:**
Bei guter Raumbelüftung nicht erforderlich.
Bei kurzzeitiger oder geringer Belastung Atemfiltergerät; bei intensiver bzw. längerer Exposition umluftunabhängiges Atemschutzgerät verwenden.
- **Handschutz:**
Schutzhandschuhe.
Das Handschuhmaterial muss undurchlässig und beständig gegen das Produkt / den Stoff / die Zubereitung sein.
Aufgrund fehlender Tests kann keine Empfehlung zum Handschuhmaterial für das Produkt / die Zubereitung / das Chemikaliengemisch abgegeben werden.
Auswahl des Handschuhmaterials unter Beachtung der Durchbruchzeiten, Permeationsraten und der Degradation.
- **Handschuhmaterial**
Die Auswahl eines geeigneten Handschuhs ist nicht nur vom Material, sondern auch von weiteren Qualitätsmerkmalen abhängig und von Hersteller zu Hersteller unterschiedlich.
- **Durchdringungszeit des Handschuhmaterials**
Die genaue Durchbruchzeit ist beim Schutz-handschuhhersteller zu erfahren und einzuhalten.
- **Augenschutz:** Korbrille.

9 Physikalische und chemische Eigenschaften

- **Allgemeine Angaben**
Form: kristallin
Farbe: Fest weiß
Geruch: Weiss nicht charakteristisch
- **Zustandsänderung**
Schmelzpunkt/Schmelzbereich: 79 amb. °C
Siedepunkt/Siedebereich: nicht bestimmt
- **Flammpunkt:** -23°C
- **Explosionsgefahr:** Das Produkt ist nicht explosionsgefährlich.
- **Dichte bei 20°C:** 4,39 g/cm³
- **Schmelzwärme bei 20°C:** -1200 kg/m³
- **Löslichkeit in / Mischbarkeit mit Wasser:** vollständig mischbar

10 Stabilität und Reaktivität

- **Thermische Zersetzung / zu vermeidende Bedingungen:**
Keine Zersetzung bei bestimmungsgemäßer Verwendung.
- **Zu vermeidende Stoffe:**
- **Gefährliche Reaktionen** Keine gefährlichen Reaktionen bekannt.
- **Gefährliche Zersetzungsprodukte:** keine gefährlichen Zersetzungsprodukte bekannt.

(Fortsetzung auf Seite 4)

Druckdatum: 26.08.2007

überarbeitet am: 26.08.2007

Handelsname: **Quecksilber-II-nitrat-I-hydrat**

(Fortsetzung von Seite 3)

11 Toxikologische Angaben

- **Akute Toxizität:**
- **Einstufungsrelevante LD/LC50-Werte:**
Oral LD50 26 mg/kg (rat)
Dermal LD50 75 mg/kg (rat)
- **Primäre Reizwirkung:**
an der Haut: Keine Reizwirkung
am Auge: Reizung
- **Sensibilisierung:** Keine sensibilisierende Wirkung bekannt
- **Zusätzliche toxikologische Hinweise:** Gefahr durch Hautresorption.

12 Umweltspezifische Angaben

- **Ökotoxische Wirkungen:**
- **Aquatische Toxizität:**
EC50/48h 0,005-3,6 mg/l (daphnia magna)
LC 50/48h 0,5 mg/l (Leuciscus idus)
- **Bemerkung:** Sehr giftig für Fische.
- **Allgemeine Hinweise:**
Wassergefährdungskategorie 3 (Listenstufung): stark wassergefährdend
Nicht in das Grundwasser, in Gewässer oder in die Kanalisation gelangen lassen, auch nicht in kleinen Mengen.
Trinkwassergefährdung bereits beim Auslaufen geringster Mengen in den Umergrund.
In Gewässern auch giftig für Fische und Plankton.
sehr giftig für Wasserorganismen

13 Hinweise zur Entsorgung

- **Produkt:**
- **Empfehlung:** Darf nicht zusammen mit Hausmüll entsorgt werden. Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- **Ungeräumte Verpackungen:**
- **Empfehlung:** Entsorgung gemäß den behördlichen Vorschriften.
- **Empfohlenes Reinigungsverfahren:** Wasser, gegebenenfalls mit Zusatz von Reinigungsmittel.

14 Angaben zum Transport

- **Landtransport ADR/RID und GGVS/GGYE (grenzüberschreitend/Inland):**
- 
- **ADR/RID-GGYSE Klasse:** 6.1 Gifflige Stoffe
- **Kemler-Zahl:** 60
- **UN-Nummer:** 1625
- **Verpackungsgruppe:** II
- **Gefahrteil:** 6.1
- **Bezeichnung des Gutes:** 1625 QUECKSILBER(II)NITRAT
- **Begrenzte Menge (LQ):** LQ18

(Fortsetzung auf Seite 5)





Handelsname: **Quecksilber-II-nitrat-I-hydrat**
 Technische Anleitung Luft:

Klasse	Anteil in %
I	≤100

 Wassergefährdungsklasse: WGK 3 (Listeneinstufung): stark wassergefährdend.
 (Fortsetzung von Seite 5)

16 Sonstige Angaben:
 Die Angaben stützen sich auf den heutigen Stand unserer Kenntnisse, sie stellen jedoch keine Zusicherung von Produkteigenschaften dar und begründen kein vertragliches Rechtsverhältnis.
 · Datenblatt ausstellender Bereich: Quality Assurance Department
 · Ansprechpartner: Stors Duveveert
 · * Daten gegenüber der Vorversion geändert

Handelsname: **Quecksilber-II-nitrat-I-hydrat**
 (Fortsetzung von Seite 4)
 · Beförderungskategorie: 2
 · Tunnelbeschränkungscode: E
 · Seeschiffstransport IMDG/GGY/See:

 · IMDG/GGY/See-Klasse: 6.1
 · UN-Nummer: 1625
 · Label: 6.1
 · Verpackungsgruppe: II
 · EMS-Nummer: F+4,S-A
 · Marine pollutant: PP
 · Richtiger technischer Name: MERCURIC NITRATE
 · Lufttransport ICAO-TI und IATA-DGR:

 · ICAO/IATA-Klasse: 6.1
 · UN/ID-Nummer: 1625
 · Label: 6.1
 · Verpackungsgruppe: II
 · Richtiger technischer Name: MERCURIC NITRATE

15 Angaben zu Rechtsvorschriften
 · Kennzeichnung nach EWG-Richtlinien:
 Das Produkt ist nach EG-Richtlinien (GefStoffV) eingestuft und gekennzeichnet.
 · Kennbuchstabe und Gefahrenbezeichnung des Produktes:
 T+ Sehr giftig
 N Umweltgefährlich
 · R-Sätze:
 26/27/28 Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
 33 Gefahr kumulativer Wirkungen.
 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
 · S-Sätze:
 1/2 Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller angeben)
 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt anrufen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
 60 Dieses Produkt und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
 · Nationale Vorschriften:
 · Klassifizierung nach Betriebsstoffsicherheitsverordnung (BersStoffV): -
 (Fortsetzung auf Seite 6)



<p>SIGMA-ALDRICH</p> <p>Sicherheitsdatenblatt</p> <p>Druckdatum: 09/JUN/2009 Überarbeitet am: 25/OKT/2008 Version 1.10 Verordnung (EG) Nr. 1907/2006</p>									
<p>1 - Stoff/Zubereitungs- und Firmenbezeichnung</p>	<p>MERCURY (II) SULFATE R. G., REAG. ACS 31013</p> <p>Sigma-Aldrich Handels GmbH Wienerbergstraße 41 / Gebäude E Österreich 43-1-60581-41 43-1-60581-20 eurtchserv@siel.com 49 7329 97 2323</p>								
<p>2 - Mögliche Gefahren</p>	<p>BESONDERE GEFÄHRENHINWEISE FÜR MENSCH UND UMWELT Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut. Gefahr kumulativer Wirkungen. Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern langfristig schädliche Wirkung haben.</p>								
<p>3 - Zusammensetzung/Angaben zu Bestandteilen</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Produktname</th> <th>CAS-Nr</th> <th>EC Nr.</th> <th>Annex I Index Nr</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>MERCURIC SULFATE</td> <td>7783-35-9</td> <td>231-992-5</td> <td>080-002-00-6</td> </tr> </tbody> </table> <p>Summenformel H2O4S.Hg Molekulargewicht 296,65 AMU Synonyme Mercuric sulfate * Mercury bisulfate * Mercury persulfate * Sulfate mercurique (French) * Sulfuric acid, mercury(2+) salt (1:1)</p>	Produktname	CAS-Nr	EC Nr.	Annex I Index Nr	MERCURIC SULFATE	7783-35-9	231-992-5	080-002-00-6
Produktname	CAS-Nr	EC Nr.	Annex I Index Nr						
MERCURIC SULFATE	7783-35-9	231-992-5	080-002-00-6						
<p>4 - Erste-Hilfe Massnahmen</p>	<p>NACH EINATMEN Nach Einatmen, Person sofort an die frische Luft bringen. Bei Atemstillstand künstliche Beatmung durchführen. Bei Atembeschwerden Sauerstoff geben.</p> <p>NACH HAUTKONTAKT Nach Berührung mit der Haut während mindestens 15 Minuten mit genügend Wasser abwaschen. Kontaminierte Kleidung und Schuhe wechseln. Arzt rufen.</p>								
<p>NACH AUGENKONTAKT Nach Berührung mit den Augen während mindestens 15 Minuten mit genügend Wasser spülen. Ausreichende Spülung durch Spreizung der Augenlider sicherstellen. Arzt rufen.</p> <p>NACH VERSCHLUCKEN Nach Verschlucken, Mund mit Wasser ausspülen, vorausgesetzt die Person ist bei Bewusstsein. Sofort ein Arzt zuziehen.</p>	<p>5 - Massnahmen zur Brandbekämpfung</p> <p>LÖSCHMITTEL Geignet: Wassersprühstrahl. Kohlendioxid, Trockenlöschmittel oder geeigneter Schaum.</p> <p>BESONDERE GEFÄHREN Besondere Gefährdung: Bei Feuer werden giftige Dämpfe frei.</p> <p>BESONDERE SCHUTZAUSRÜSTUNG Atemschutzgerät und Schutzkleidung tragen, um Haut und Augenkontakt zu vermeiden.</p> <p>6 - Massnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung</p> <p>PERSONENBEZOGENE SCHUTZMASSNAHMEN BEI UNBEABSICHTIGTER FREISETZUNG Bereich evakuieren.</p> <p>PERSONENBEZOGENE SCHUTZMASSNAHMEN Atemschutzgerät, Gummischuhe und starke Gummihandschuhe tragen.</p> <p>VERFAHREN ZUR REINIGUNG In einen Plastikbeutel aufnehmen und entsorgen. Staubbildung vermeiden. Betroffene Zone nach völliger Beseitigung des Materials gründlich lüften und reinigen.</p> <p>7 - Handhabung und Lagerung</p> <p>HANDHABUNG Angaben zur sicheren Handhabung: Staub nicht einatmen. Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen. Längere oder wiederholte Exposition vermeiden.</p> <p>LAGERUNG Lagerbedingungen: Behälter dicht geschlossen halten. SPEZIELLE ANFORDERUNGEN: Unter Inertgas aufbewahren. Lichtempfindlich. Feuchtigkeitsempfindlich. Luftempfindlich.</p> <p>8 - Expositionsbegrenzung und persönliche Schutzausrüstung</p> <p>TECHNISCHE MASSNAHMEN Notdusche und Augendusche. Arbeiten nur im Abzug durchführen.</p> <p>ALLGEMEINE SCHUTZ- UND HYGIENEMASSNAHMEN Kontaminierte Kleidung vor erneutem Gebrauch waschen. Nach Gebrauch gründlich waschen.</p>								



Lösungsmittelgehalt	N/A
Wassergehalt	N/A
Oberflächenspannung	N/A
Leitfähigkeit	N/A
Verschiedene Daten	N/A
Löslichkeit	N/A

10 - Stabilität und Reaktivität

STABILITÄT

Stabil: Stabil.
 Zu Instabilität führende Bedingungen: Kann sich an feuchter Luft oder mit Wasser zersetzen. Kann sich unter Lichteinwirkung zersetzen.
 Zu vermeidende Stoffe: Starke Oxidationsmittel.

GEFÄHRLICHE ZERSETZUNGSPRODUKTE
 Gefährliche Zersetzungsprodukte: Quecksilber/Quecksilberoxide
 Schwefeloxide.

GEFÄHRLICHE POLYMERISATION
 Gefährliche Polymerisation: Wird nicht auftreten.

11 - Angaben zur Toxikologie

RTECS NUMBER: OX0500000

AKUTE TOXIZITÄT

LD50	
Oral	
Ratte	
57 mg/kg	
LD50	
Haut	
Ratte	
625 mg/kg	
LD50	
Oral	
Maus	
25 mg/kg	
LD50	
Intraperitoneal	
Maus	
6300 UG/KG	

ANZEICHEN UND SYMPTOME NACH EXPOSITION
 Extrem schädigende Wirkung auf das Gewebe der Schleimhäute und oberen Atemwege, sowie auf Augen und Haut. Inhalation kann zu Lähmungen, Entzündung und Ödem von Kehlkopf und Bronchien sowie chemischer Lungentzündung und Lungenödem führen. Nach Kontakt können folgende Symptome auftreten: Hitzegefühl, Husten, Atemnot, Kehlkopfentzündung, Kurzatmigkeit, Kopfschmerzen,

EXPOSITIONSGRENZWERTE - DÄNEMARK
 Quelle
 Typ
 MAK
 MAK
 Bemerkungen: SKIN

Wert	
0.05 mg/m3	

EXPOSITIONSGRENZWERTE - DEUTSCHLAND
 Quelle

Wert	
0.1 mg/m3	

Bemerkungen: E. 4, H. 25, DFG

MAK WERTE - GROSSBRITANNIEN
 Quelle

Typ	
MAK	
LTEL	0.05 MG(HG)/M3
KZGW	0.15 mg(Hg)/m3

PERSÖNLICHE SCHUTZAUSTRÜSTUNG
 Atemschutz: Atemschutzgeräte und Komponenten müssen nach entsprechenden staatlichen Standards wie NIOSH (US) oder CEN (EU) geprüft und zugelassen sein. Wenn nach der Gefährdungsbeurteilung ein luftreinigender Atemschutz erforderlich ist, muss eine Vollmaske mit Partikelfilter Typ N100 (US) oder Typ P3 (EN 143) zusätzlich zu den technischen Massnahmen verwendet werden. Ist das Atemschutzgerät die einzige Schutzmassnahme, ist umluftunabhängiger Atemschutz mit Vollmaske zu verwenden.
 Handschutz: Geeignete chemikalienresistente Handschuhe.
 Augenschutz: Schutzbrille.

9 - Physikalische und chemische Eigenschaften

Erscheinungsbild
 Farbe: Weiss
 Form: Feine Kristalle

Eigenschaft	Wert	Bei Temperatur oder Druck
pH	N/A	
Siedepunkt/bereich	N/A	
Schmelzpunkt/bereich	N/A	
Flammpunkt	N/A	
Entzündlichkeit	N/A	
Entzündungstemperatur	N/A	
Oxidierende Eigenschaften	N/A	
Explosive Eigenschaften	N/A	
Explosionsgrenzen	N/A	
Dampfdruck	N/A	
Spezifische Dichte	6.47 g/cm3	
Verteilungskoeffizient: n-Octanol/Wasser	N/A	
Viskosität	N/A	
Dampfdichte	N/A	
Gesättigte Dampfkonzentration	N/A	
Verdampfungsrate	N/A	
Schüttdichte	N/A	
Zersetzungstemperatur	N/A	



Übelkeit und Erbrechen. Exposition gegenüber Quecksilberverbindungen kann Zittern, Appetitlosigkeit, Gewichtsverlust, Anurie, Urämie verursachen. Quecksilber sammelt sich in fast allen Geweben, besonders in Gehirn, Leber und Nieren. Zittern, Inkoordination, Schlaflosigkeit, Reizbarkeit, Müdigkeit, Angstgefühl, Anorexie, Halluzinationen, Kopfschmerzen, Depressionen, schwere Mundschleimhautentzündung, Muskelschwäche, Zahnlockerung, Schmerz und Gefühlosigkeit in den Gliedmassen, Nierenentzündung und periphere Neuropathie.

EXPOSITIONSWEGE

Hautkontakt: Erzeugt Verätzungen, Absorption durch die Haut: Kann tödlich sein bei Aufnahme durch die Haut.
 Augenkontakt: Erzeugt Verätzungen,
 Einatmen: Das Material wirkt extrem gewebschädigend auf die Schleimhäute und die oberen Atemwege. Kann tödlich sein beim Einatmen.
 Verschlucken: Kann tödlich sein beim Verschlucken.

INFORMATION ÜBER ZIELORGANE

Knochen. Nerven. Blut. Nieren. Leber. Milz.

CHRONISCHE EXPOSITION - CARCINOGEN

Resultate: Dieses Produkt ist oder enthält einen Bestandteil, der gemäß den Klassierungen von IARC, ACGIH, NTP oder EPA bezüglich der krebserzeugenden Wirkung nicht eingestuft wird.

12 - Angaben zur Ökologie

Keine Daten vorhanden.

13 - Hinweise zur Entsorgung

ENTSORGUNG PRODUKT

Dieses Material darf nur von einem zugelassenen Entsorgungsunternehmen beseitigt werden. Diese Produkte sind in einem brennbaren Lösungsmittel zu lösen oder mit diesem zu mischen und in einer Verbrennungsanlage für Chemikalien (mit Nachbrenner und Abluftwäscher) zu verbrennen. Alle staatlichen und örtlichen Gesetze sind zu beachten.

14 - Angaben zum Transport

RID/ADR

UNH: 1645
 Klasse: 6.1
 PG: II

Bezeichnung des Gutes: Quecksilber(II)sulfat

IMDG

UNH: 1645
 Klasse: 6.1
 PG: II

Bezeichnung des Gutes: Mercury sulphate
 Marine Pollutant: Nein

Delivery: 419732103

Severe Marine Pollutant: Ja

IATA

UNH: 1645
 Klasse: 6.1
 PG: II
 Bezeichnung des Gutes: Mercury sulphate
 Inhalationspackgruppe I: Nein

15 - Vorschriften

EINSTUFUNG UND KENNZEICHNUNG NACH EG RICHTLINIEN

ANNEX I INDEX NR: 060-002-00-6

NOTA: A, 1

GEFAHRENHINWEIS: T+ N

Sehr giftig Umweltgefährlich

R-SÄTZE: 26/27/28-33-50/53

Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut. Gefahr kumulativer Wirkungen. Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern langfristig schädliche Wirkung haben.

S-SÄTZE: 13-28-45-60-61

Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten. Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Seifenwasser. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen). Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

LÄNDERSPEZIFISCHE INFORMATIONEN

Deutschland

WGK: 3

Kenn-Nummer: 412

KBWS-Beschluss

16 - Sonstige Angaben

GARANTIE

Die vorliegenden Informationen sind nach unserem besten Wissen zusammengestellt, sie erheben aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit und sollten vom Benutzer nur als Leitfaden verstanden werden. Sigma-Aldrich Co. schliesst jegliche Haftung für Schäden aus, die beim Umgang oder im Kontakt mit diesen Chemikalien auftreten können. Wir verweisen dazu ausdrücklich auf unsere Verkaufs- und Lieferbedingungen im Katalog und auf der Rückseite unserer Rechnungen/Lieferscheine. Copyright 2009 Sigma-Aldrich Chemie Co. Es dürfen nur Papierkopien für den internen Gebrauch angefertigt werden.

AUSSCHLUSSKLAUSEL

Nur für F&E Gebrauch. Nicht als Heilmittel, im Haushalt oder zu anderen Verwendungszwecken.

