

Untersuchungen an einem industriellen Klärschlamm zur Gasbildungsrate im Hinblick auf Verwertungsmöglichkeiten

Petra Schwaiger

15. Mai 2002

Betreuer: Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. WERNER KEPPLINGER
Dipl.-Ing. HERBERT BOCHMANN

Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, daß ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und nur mit Hilfe derjenigen Personen verfaßt habe, die in der Danksagung erwähnt werden. Ich erkläre außerdem, nur Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben, die im Text angegeben werden, und die diesen Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet zu haben.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 9 |
| 1.1 | Die Wacker-Chemie | 9 |
| 1.2 | Abwasserentsorgung | 10 |
| 1.3 | Die CHEMARA und Schlammentwässerung | 11 |
| 2 | Aufgabenstellung und Zielsetzung | 14 |
| 3 | Ausgangslage | 16 |
| 3.1 | Ergebnisse aus vorliegenden Versuchen | 16 |
| 3.2 | Vorversuche | 17 |
| 3.3 | Zusammensetzung des Klärschlammes | 19 |
| 3.4 | Mögliche Gasbildungsreaktionen | 19 |
| 3.5 | Entstehung des FeSi-Schlammes | 20 |
| 3.6 | Rückstandsverbrennungskieselsäure (RV-Kieselsäure) | 23 |
| 3.7 | Verhalten von reinem Silicium | 23 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4 | Hypothesen | 25 |
| 4.1 | Es bilden sich die Gase Wasserstoff und Ammoniak | 25 |
| 4.2 | Die Gasbildung erfolgt nur oberhalb eines bestimmten pH-Wertes | 26 |
| 4.3 | Die Gasbildung ist abhängig vom elementaren Siliciumgehalt des Dickschlammes | 26 |
| 4.4 | Die Gasbildung tritt nur mit FeSi auf | 26 |
| 4.5 | Die Gasbildung erfolgt bis zur vollständigen Abreaktion von elementarem Silicium | 27 |
| 4.6 | Mit heißer Natronlauge kann die vollständige Gasbildung erzwungen werden | 27 |
| 4.7 | Die Gasbildung wird durch Abrasion an den Siliciumpartikeln ausgelöst (Modell: Oxidschicht) | 28 |
| 4.8 | Die Gasbildung wird durch den RV-Kieselsäuregehalt und den Anteil an der FeCl ₂ -Entsorgung beeinflusst | 28 |
| 5 | Methoden und Versuchsaufbau | 29 |
| 5.1 | Kammerfilterpresse (Laborkammerfilterpresse) | 29 |
| 5.2 | Eudiometerrohre | 33 |
| 5.3 | Gasprobennahme | 36 |
| 5.4 | TS (Trockensubstanz)-Bestimmung | 37 |
| 5.5 | Gaschromatographie | 38 |
| 5.6 | Ionenchromatograph | 42 |
| 5.7 | Induktiv gekoppelte Plasma (ICP) | 43 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 6 | Versuchsdurchführung | 45 |
| 6.1 | Die Versuchsdurchführung mit der Laborfilterpresse | 45 |
| 6.2 | Die Versuchsdurchführung mit Schlamm-Mischungen | 46 |
| 7 | Versuche | 47 |
| 7.1 | Versuche zur Ammoniakbildung | 47 |
| 7.2 | Versuche zur Wasserstoffbildung | 47 |
| 7.3 | Versuche zur Abhängigkeit der Gasbildung vom pH-Wert | 48 |
| 7.4 | Versuche zur Gasbildung in Abhängigkeit vom FeSi-Gehalt der Schlamm-Mischung | 48 |
| 7.5 | Versuche zur Abhängigkeit des Einsatzes von RV-Kieselsäure und FeCl_2 | 49 |
| 8 | Versuchsergebnisse und Diskussion der Hypothesen | 50 |
| 8.1 | Ergebnisse zur Ammoniakbildung | 50 |
| 8.2 | Ergebnisse zur Wasserstoffbildung | 51 |
| 8.3 | Ergebnisse zur Abhängigkeit der Gasbildung vom pH-Wert | 51 |
| 8.4 | Ergebnisse zur Abhängigkeit des Einsatzes von RV-Kiesel- säure und FeCl_2 | 55 |
| 9 | Schlußfolgerungen | 57 |
| 10 | Zusammenfassung | 59 |

| | |
|--|-----------|
| 11 Anhang | 60 |
| 11.1 Versuchsdokumentation/Meßblätter | 60 |
| 11.1.1 Abhängigkeit der Gasbildung vom pH-Wert | 61 |
| 11.1.2 Abhängigkeit der Gasbildung von RV-Kieselsäure und FeCl ₂ | 62 |
| 11.2 Untersuchungsergebnisse (GC-Labor z.b) | 63 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Fließschema der CHEMARA | 12 |
| 2 | Kammerfilterpresse der CHEMARA | 13 |
| 3 | Trichlorsilanherstellung | 21 |
| 4 | CHEMARA-Filterkuchen | 32 |
| 5 | Laborkammerfilterpresse | 33 |
| 6 | Schema eines Eudiometerrohres | 34 |
| 7 | Eudiometerrohr | 36 |
| 8 | Probenahme mittels Gasmaus | 37 |
| 9 | Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen | 39 |
| 10 | Funktionsweise eines Wärmeleitfähigkeits-Detektors | 41 |

Danksagung

Es ist mir ein Bedürfnis, mich für die Unterstützung, die ich bei der Erstellung dieser Arbeit erfahren habe, bei folgenden Personen zu bedanken:

1. Bei den Betreuern meiner Diplomarbeit Dipl.-Ing. HERBERT BOCHMANN (Wacker Chemie) und Prof. Dipl.-Ing. Dr. WERNER KEPPLINGER (MU Leoben),
2. bei Dr. GUIDO KALLINGER und seinen Mitarbeitern im Umweltlabor der Wacker Chemie in Burghausen und
3. bei Herrn HORST GRUMBACH und seinen Mitarbeitern in der CHEMARA (Wacker Chemie).

Außerdem möchte ich allen danken, die es mir ermöglicht haben, den von mir gewählten Bildungs- und Ausbildungsweg einzuschlagen, und die mich dabei unterstützt und ermutigt haben. Ausdrücklich hervorheben möchte ich dabei meine Eltern.

Die Arbeit wurde mit $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$ erstellt. Für die Hilfe, die dabei mein Vater geleistet hat, möchte ich ebenfalls danken. Alle noch im Text befindlichen Fehler und Ungenauigkeiten gehen aber alleine auf mein Konto.

Kapitel 1

Einleitung

1.1. Die Wacker-Chemie

Die *Wacker-Chemie GmbH* ist ein weltweit tätiges Unternehmen und gehört zu den hundert bedeutendsten Industrieunternehmen Deutschlands. Es werden Silikone, Reinstsilicium, Dispersionen, Dispersionspulver, Organika sowie keramische Werkstoffe produziert und vertrieben. Weltweit hat dieses Unternehmen ca. 17.000 Beschäftigte.

Das Werk Burghausen benötigt täglich mehr als 500.000 m³ Wasser, das hauptsächlich dem Alzkanal entnommen wird. Davon gehen über 90% als unverschmutztes Kühlwasser in den Alzkanal zurück. Nur ca. 8% fallen als verschmutztes Abwasser an, das vor der Rückleitung in den Alzkanal gereinigt werden muß.

1.2. Abwasserentsorgung

In den zurückliegenden 30 Jahren wurde ein Trennkanalisationssystem geschaffen, welches eine separate Ableitung von vier verschiedenen Wasser- und Abwasserströmen erlaubt. Neben Kühlwasser und nicht behandlungsbedürftigem Sauerwasser wird unverschmutztes Niederschlagswasser direkt in den Alzkanal geleitet. Anorganisch organisch verschmutztes Abwasser wird den geeigneten Reinigungsanlagen zugeführt.

Zu den Abwasserreinigungsanlagen des Werks gehört zunächst die FWW (Flockungsanlage **W**erk **W**est); in dieser Anlage werden feststoffreiche Abwässer der Polymerproduktion für die Behandlung in der BARA (**b**iologische **A**bwasser-**R**einigungsanlage) vorgereinigt.

In der BARA werden das organisch verunreinigte Abwasser des Werks und die kommunalen Abwässer der Stadt Burghausen gereinigt.

Daneben gibt es noch die FFA (**F**luorid**f**ällungsanlage); in dieser Anlage wird flußsäure- und salpetersäurehaltiges Abwasser aus den Ätzprozessen der Reinstsiliciumherstellung vorbehandelt. Das stark saure Abwasser wird mit Kalkmilch neutralisiert und dabei das Fluorid als Flußspat ausgefällt. In der Sedimentation setzen sich die gefällten Feststoffe ab, sie werden in der Filteranlage der CHEMARA (**C**hemisch-**m**echanische **A**bwasser-**R**einigungsanlage) zusammen mit dem dort anfallenden Klärschlamm entwässert.

In der CHEMARA werden die anorganisch verunreinigten Abwässer des Werks in 5 Schritten gereinigt:

1. Grobreinigung mit Rechen und Sandfang
2. Vergleichmäßigung von Konzentrationsschwankungen im Fließmischbecken
3. Neutralisation und Fällung des Abwassers mit Eisenchlorid und Natronlauge
4. Flockung der gefällten Bestandteile durch Zugabe von Polyelektrolyten
5. Abscheidung der feinverteilten ungelösten Stoffe im Pulsator nach dem Schwebefilterverfahren

Das gereinigte Abwasser wird über eine Kontrollstelle in den Alzkanal und somit in die Salzach abgegeben [1].

1.3. Die CHEMARA und Schlammwässerung

In einem Fließmischbecken werden Konzentrationsschwankungen der Inhaltsstoffe ausgeglichen. Durch Neutralisation werden Mikroflocken ausgefällt, die nach Dosierung von Polyelektrolyten in gut sedimentierbare Makroflocken übergeführt werden.

In der Pulsatoranlage wird das Abwasser nach dem Schwebefilterverfahren geklärt. Die abgesetzten Schlammflocken bilden ein durch die Strömung fluidisiertes Filterbett, das feinstverteilte, ungelöste Substanzen (durch Adsorption) aus dem geflockten zuströmenden Abwasser entfernt.

Der aus anorganischen Stoffen bestehende konditionierte Dünnschlamm wird in einem Dekanter eingedickt. Zu diesem

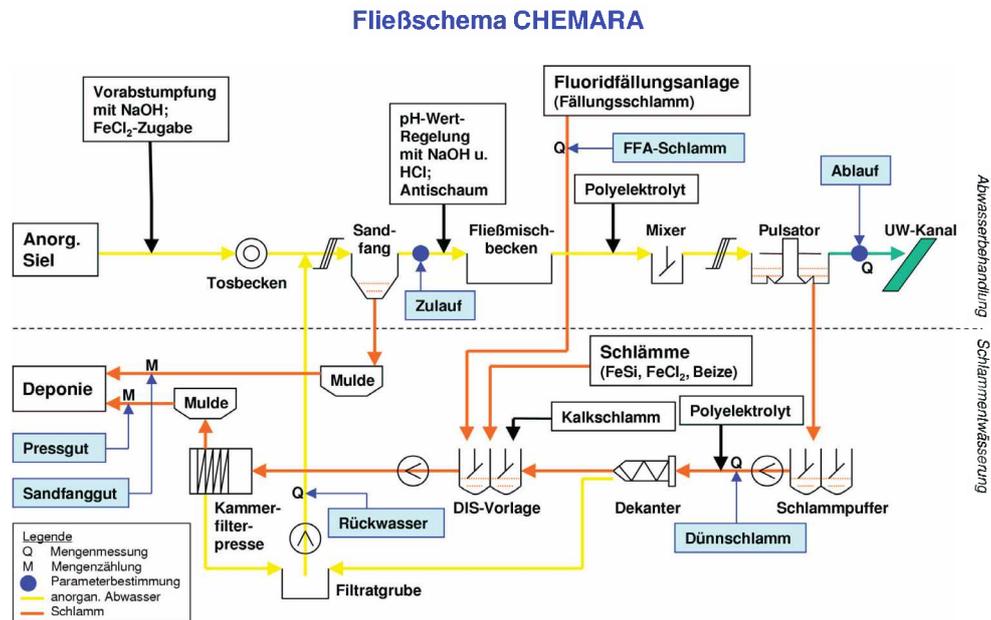


Abbildung 1: Fließschema der CHEMARA

Dickschlamm (DiS) werden folgende Schlämme und Abwasserströme hinzugefügt:

- FeSi-Dünnschlamm zur Entsorgung
- FeCl_2 -Lösung zur Entsorgung
- Beizabwässer der Hauptschlosserei
- Carbid-Kalkschlamm als Filterhilfsmittel und zur Alkalisierung

Danach wird der schon voreingedickte Schlamm mit den oben angeführten Zusätzen in der Kammerfilterpresse bis zur Stichfestigkeit entwässert.



Abbildung 2: Kammerfilterpresse der CHEMARA

Kapitel 2

Aufgabenstellung und Zielsetzung

Die Ausgangssituation dieser Diplomarbeit sieht wie folgt aus:

Im Werk Burghausen der Wacker-Chemie GmbH wird anorganisch verunreinigtes Abwasser durch Fällung/Flockung gereinigt. Die dabei gefällten Feststoffe werden mit einer Kammerfilterpresse entwässert.

Der entwässerte Filterkuchen aus der Reinigung anorganisch verschmutzter Abwässer, sogenannter CHEMARA-Filterkuchen, wird auf der werkseigenen Sondermülldeponie des Werks Burghausen entsorgt. Die Wacker-Chemie strebt an, diesen Abfall als Versatzgut, z.B. im Salzwerk Stetten, zu verwerten und damit die deponierten Abfallmengen deutlich zu verringern und die Laufzeit der Sonderabfalldeponie zu verlängern. Vom CHEMARA-Filterkuchen ist bekannt, daß er gelegentlich zur Bildung brennbarer Gase neigt. Diese Eigenschaft läßt einen Versatz im Salzwerk Stetten derzeit nicht zu.

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung des CHEMARA-Filterkuchens auf Art, Umfang und Einflußgrößen der Gasbildung.

Die Ergebnisse sollen zur Entwicklung möglicher Behandlungsverfahren zur Erzeugung eines versatzfähigen Filterkuchens dienen.

Kapitel 3

Ausgangslage

3.1. Ergebnisse aus vorliegenden Versuchen

Bei den 1996 durchgeführten Versuchen wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- das Ausgasungsverhalten des CHEMARA-Kuchens und
- das Einsetzen von Asche als Konditionierungsmittel zur Erzielung einer besseren Festigkeit des Filterkuchens

Die Proben dieser Ausgasungsversuche wurden auf Wasserstoff, Kohlendioxid, Ammoniak und Alkane untersucht. Man hat in diesen Versuchen bewiesen, daß Wasserstoffentwicklung im alkalischen Milieu beschleunigt wird und im neutralen gehemmt bzw. verlangsamt wird.

Es wurden zwei Arten von Versuchen durchgeführt. Zum einen wurden die Ausgasungsversuche am Schlamm der CHEMARA durchgeführt und zum anderen wurden Ausgasungsversuche mit dem Preßkuchen der CHEMARA gemacht.

1. Ergebnisse der Schlammversuche

| Versuch-Nr. | pH-Wert | Gaszusammensetzung [ml/100ml] | | | |
|-------------|---------|-------------------------------|-----------------|-----------------|--------|
| | | H ₂ | CO ₂ | NH ₃ | Alkane |
| 1 | 9 | <0,012 | <0,100 | n.n* | <0,100 |
| 2 | 11,7 | 90 | <0,100 | n.n | <0,100 |
| 3 | 9 | <0,010 | <0,100 | n.n | <0,100 |
| 4 | 11,7 | 12,2 | <0,100 | n.n | <0,100 |

2. Ergebnisse der Preßversuche

| Versuch-Nr. | pH-Wert der Schlammvorlage | Gaszusammensetzung [ml/100ml] | | | |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|---------|
| | | H ₂ | CO ₂ | NH ₃ | Alkane |
| 1 | 8 | <0,010 | <0,100 | n.n | 0,021 |
| 2 | 7,9 | 13 | <0,100 | n.n | <0,0035 |
| 3 | 7,9 | 3 | <0,100 | n.n | 0,0227 |
| 4 | 8,1 | <0,010 | <0,100 | n.n | <0,001 |

* *nicht nachweisbar*

3.2. Vorversuche

Im Rahmen der Arbeit wurden Versuche mit dem Filterkuchen und dem dazugehörigen Schlamm aus der Schlammvorlage mit FeSi bezüglich des Ausgasungsverhaltens durchgeführt. Zum Vergleich wurde auch Schlamm ohne FeSi aus der Schlammvorlage für Ausgasungsversuche verwendet.

Dabei wurde der pH-Wert der Schlammvorlage gemessen und der Trockensubstanzgehalt von Schlammvorlage und Filterkuchen bestimmt.

Danach wurden jeweils Proben der Schlammvorlage und des Filterkuchens in die Kolben der Eudiometer gefüllt und mit Stickstoff durchgespült. Ein Teil des entstandenen Gases wurde

in eine Gasmaus abgezogen und zur Analyse ins GC-Labor gebracht.

Daten:

| | Schlamm-Zusammensetzung | pH-Wert | Gasmenge [ml] | Gas-Zusammensetzung | Wasserstoffmenge [ml] |
|--------------------------|--|---------|---------------|---|-----------------------|
| Schlammvorlage mit FeSi | 6,25 m ³ FeSi 0,4 m ³ CaF ₂ 161 m ³ DiS 29,3 m ³ KAMI 18 m ³ FeCl ₂ | 11,7 | 704 | 73 Vol% H ₂ Rest: Luft (O ₂ , N ₂) | 514 |
| Filterkuchen | 6,25 m ³ FeSi 0,4 m ³ CaF ₂ 162 m ³ DiS 29,3 m ³ KAMI 19 m ³ FeCl ₂ | | 826 | 29,3 Vol% H ₂ Rest: Luft (O ₂ , N ₂) | 240 |
| Schlammvorlage ohne FeSi | 0,4 m ³ CaF ₂ 163 m ³ DiS 29,3 m ³ KAMI 20 m ³ FeCl ₂ | 12,2 | 0 | | 0 |

Die Ergebnisse legen folgende Schlüsse nahe:

1. Ohne FeSi-Zusatz ist die gebildete Gasmenge und damit auch die Wasserstoffmenge eher gering.
2. Die Wasserstoffbildung aus dem gepreßten Filterkuchen ist nur etwa halb so groß wie aus der Schlammvorlage.

Möglicherweise entsteht beim Pressen Wasserstoff, der dann gleich entweicht und somit in diesem Versuch nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

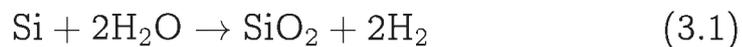
Offensichtlich macht es auch viel aus, ob FeSi hinzugefügt wird oder nicht. Beim Versuch *Schlamm aus der Schlammvorlage ohne FeSi-Zusatz* kam man zu dem Schluß, daß ohne FeSi der Schlamm beziehungsweise der Filterkuchen nicht gast.

3.3. Zusammensetzung des Klärschlamm

Über das anorganische Siel wird das Abwasser und dessen Inhaltsstoffe in die CHEMARA gebracht. Wesentliche Bestandteile des Klärschlamm sind Carbonate, vor allem CaCO_3 in gelöster und ungelöster Form, Kieselsäuren (SiO_2) aus der Sedimentationsanlage der Rückstandsverbrennung. Aus den verschiedenen Produktionen stammen die vorkommenden Inhaltsstoffe Eisen, Aluminium, Eisenchlorid und Schwermetalle wie Chrom, Nickel, Zink, Blei und Kupfer. Außerdem fällt noch Silicium in Form von Schleif- und Schneidestäuben aus der Herstellung von Reinstsiliciumwafern an.

3.4. Mögliche Gasbildungsreaktionen

Nach der Gleichung



bildet sich in wäßrigem alkalischem Milieu aus Silicium Wasserstoff [5].

Zur Berechnung der theoretische Gasmenge bei 0°C (d.h., bei $273,15^\circ \text{K}$) verwendet man folgende Formeln:

$$m_{\text{FeSi}} = V_{\text{FeSi}} * TS_{\text{FeSi}},$$

$$m_{\text{Si}} = m_{\text{FeSi}} * c_{\text{Si}},$$

$$n_{\text{Si}} = m_{\text{Si}} / MM_{\text{Si}},$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{Si}} * 2 \text{ und}$$

$$V_0 = V_N * n_{\text{H}_2},$$

wobei

- m_{FeSi} : Masse FeSi [g],
 m_{Si} : Masse Silicium [g],
 MM_{Si} : Molmasse Silicium [g/mol],
 n_{Si} : Stoffmenge Silicium [mol],
 n_{H_2} : Stoffmenge Wasserstoff [mol],
 c_{Si} : Siliciumanteil der Trockensubstanz [%],
 TS_{FeSi} : Trockensubstanzgehalt FeSi [g/l],
 V_{FeSi} : Volumen FeSi [l],
 V_{N} : Normvolumen bei 0° C [22,414 l],
 V_0 : Volumen Wasserstoff bei 0° C [l].

Die ideale Gasgleichung besagt

$$\frac{p_0 * V_0}{T_0} = \frac{p * V}{T}$$

Durch Umformen dieser Gleichung ergibt sich:

$$V = V_0 * \frac{p_0}{p} * \frac{T}{T_0},$$

wobei

- V_0 : Volumen Wasserstoff bei 0° C [l],
 V : Volumen [l] bei Temperatur T und Druck p ,
 T_0 : Temperatur von 273,15° K,
 T : aktuelle Temperatur in ° C + 273,15° K,
 p_0 : Druck von 101,3 kPa,
 p : aktueller Druck [kPa].

3.5. Entstehung des FeSi-Schlammes

Ausgangsstoffe zur Gewinnung von Rohsilicium sind zur Zeit ausschließlich etwa faustgroße Quarzit-Kiesel oder Bruchstücke

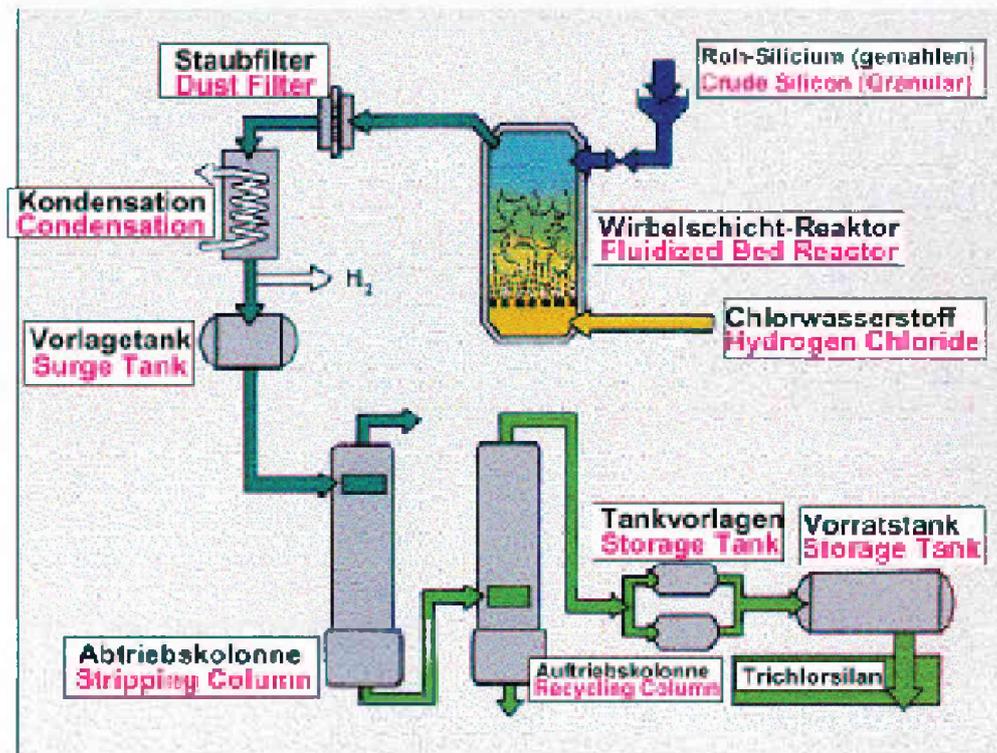


Abbildung 3: Trichlorsilanherstellung

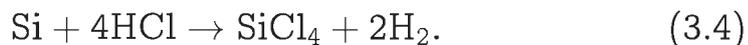
aus Quarzit, die ohne weitere Bearbeitung zur Rohsiliciumgewinnung verwendet werden können. Quarzit ist leicht verunreinigter Quarz und kommt in der Natur in praktisch unbegrenzter Menge vor. Quarzsand dagegen kann nicht direkt zur Herstellung von Rohsilicium benutzt werden, sondern muß zuvor zu Briketts zusammengesintert werden, was das Material teurer als die Quarzitstücke macht.

Quarzit wird elektrochemisch bei Temperaturen von ungefähr 2000° C durch ein Gemisch aus Koks- und Holzkohle zu Rohsilicium reduziert:

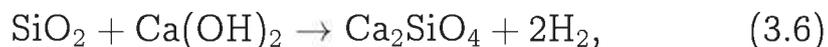


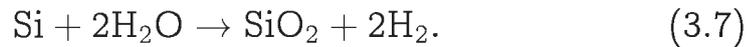
Bei Verwendung von faustgroßen Stücken aus Quarzit kann wegen der großen Hohlräume das gasförmige Reaktionsprodukt Kohlenmonoxid zwischen den Stücken mit hinreichender Geschwindigkeit entweichen, was im Unterschied dazu bei nicht zusammengesintertem Quarzsand kaum möglich ist.

Der Verbrauch an elektrischer Energie für diese Umsetzung ist sehr hoch. Das erhaltene Rohsilicium entspricht noch nicht den Reinheitsanforderungen für den Bau von Mikrochips und Solarzellen. Das dafür notwendige Reinstsilicium wird in einem mehrstufigen Prozeß hergestellt. Zunächst wird im Wirbelschichtreaktor fein gemahlenes Rohsilicium mit Wasserstoffchlorid in Trichlorsilan übergeführt. Bei diesem Prozeß laufen zwei Reaktionen ab [5]:



Das Reaktionsgas aus dem Wirbelschichtreaktor wird durch einen Schlauchfilter geführt. Das entstehende Reingas wird abgeführt und kann wieder verwendet werden. Der Staub (Zusammensetzung: 60-90% Si und ein Rest, bestehend aus Ruß, SiC, SiO₂, FeCl₂, Al₂Cl₆), der im Filter zurück bleibt, wird in einen Wäscher geschickt und dieses entstandene Abwasser wird dann in die CHEMARA geleitet. Silicium bildet mit Luft eine feste Oxidschicht (SiO₂), welche einen weiteren Luftzutritt verhindert. Diese Schicht kann allerdings durch Laugen (NaOH, Ca(OH)₂) zerstört werden; und in weiterer Folge entsteht Wasserstoff:





In der CHEMARA wird Natronlauge und Kalkmilch verwendet, diese Basen zerstören die Oxidschicht, Silicium wird frei und bildet unter Wasser im neutralen bis basischen Bereich Wasserstoff. Je höher der pH-Wert ist, desto besser kann sich Wasserstoff entwickeln.

3.6. Rückstandsverbrennungskieselsäure (RV-Kieselsäure)

Die RV-Kieselsäure entsteht bei der Verbrennung siliciumhaltiger Abfälle, die fest, flüssig oder pastös sein können, in der Rückstandsverbrennung. Die entstehende Kieselsäure ist außerordentlich feinkörnig. Ein kleiner Teil davon geht in die Schlacke und der weitaus größere Teil wird als Staub im Rauchgas mitgerissen. Der Staub wird in einem Strahlwäscher und Naßelektrofilter der Rauchgasreinigung abgeschieden und einer Sedimentation zugeführt. Der Hauptbestandteil des Feststoffs im Trüblauf der Sedimentation wird über eine Kammerfilterpresse entwässert und bereits heute als Versatzgut verwertet. Der Klarlauf nach der Sedimentation wird als anorganisch verunreinigtes Abwasser zur CHEMARA geleitet.

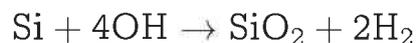
3.7. Verhalten von reinem Silicium

Silicium zeigt eine reichhaltige Fülle chemischer Eigenschaften und bildet das Kernstück eines großen Teil der modernen Technologie. Seine Verwendung reicht von Massengebrauchsgütern,

wie Beton, Ton und Keramik, über chemisch differenziertere Systeme, wie lösliche Silikate, Gläser und Glasuren, bis hin zu jüngeren Industriezweigen, die auf Silikonpolymeren und Halbleitern für elektronische Geräte aufgebaut sind. Die mit der Herstellung ultrareinen Siliciums verbundene Technologie stellt vielleicht das beste Beispiel für die enge Beziehung zwischen Chemie und Festkörperphysik dar, und sie führte zu zahlreichen Entwicklungen wie dem Transistor, gedruckten Schaltungen und mikroelektronischen Bausteinen.

Massives Silicium in kristalliner Form ist außer bei hohen Temperaturen relativ reaktionsträge. Sauerstoff, Wasser sowie Wasserdampf wirken nur wenig ein, was vermutlich auf die Bildung einer sehr dünnen, zusammenhängenden Schutzschicht aus SiO_2 zurückzuführen ist, die nur wenige Atome stark ist. Unterhalb von 900°C tritt an der Luft keine merkliche Oxidation ein; zwischen 950°C und 1160°C steigt die Bildungsgeschwindigkeit von glasigem SiO_2 schnell an, und bei 1400°C reagiert auch N_2 aus der Luft zu SiN und Si_3N_4 . Schwefeldampf reagiert bei 600°C und Phosphordampf bei 100°C .

Silicium reagiert auch nicht mit wässrigen Säuren, wenn auch das Element durch die aggressive Mischung aus konzentrierter HNO_3/HF oxidiert und fluoriert wird. In heißem, wässrigem Alkali löst sich Silicium bereitwillig, da Reaktionen des Typs



eintreten. Auch für Halogene ist die dünne SiO_2 -Schicht kein Hindernis; mit F_2 tritt bei Raumtemperatur eine heftige Reaktion ein. Sogar Alkylhalogenide reagieren bei erhöhten Temperaturen, und in Gegenwart von Cu-Katalysatoren ist dies die bevorzugte Methode zur „direkten“ Synthese von siliciumorganischen Chloriden, die für die Herstellung von Silikon benötigt werden [5].

Kapitel 4

Hypothesen

4.1. Es bilden sich die Gase Wasserstoff und Ammoniak

Bei früheren Versuchen hat man schon festgestellt, daß sich Wasserstoff und Ammoniak bilden.

Die Entstehung von Ammoniak konnte allerdings nicht sicher nachgewiesen werden. Die Vermutung, daß sich Ammoniak entwickelt, beruht auf Beobachtungen von Mitarbeitern der CHEMARA, die meinten, daß durch den Einsatz von Carbid-Kalkschlamm (Lindekalk) nach dem Preßvorgang Ammoniak entsteht. Die Mitarbeiter haben einen ammoniakähnlichen Geruch bemerkt, wenn sie Lindekalk verwendeten. Diese Beobachtung ist allerdings schon einige Jahre alt.

Die Ergebnisse der Analysen vorangegangener Versuche zeigen, daß ohne Zweifel Wasserstoff entsteht.

4.2. Die Gasbildung erfolgt nur oberhalb eines bestimmten pH-Wertes

Die Gasbildung des CHEMARA-Schlammes ist von einem bestimmten pH-Wert abhängig. Das Einsetzen der Gasbildung erfolgt ab einem pH-Wert größer als 7. Je höher der pH-Wert ist, desto schneller setzt die Gasbildung ein.

Es spielt auch eine wesentliche Rolle, ob man zum Einstellen des pH-Wertes Natronlauge (NaOH) oder Carbid-Kalkschlamm ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) verwendet.

4.3. Die Gasbildung ist abhängig vom elementaren Siliciumgehalt des Dickschlammes

Aus Kapitel 3.2 wissen wir, daß Silicium schon im Klärschlamm enthalten ist, bevor die Zumischung von FeSi-Schlamm erfolgt. Daraufhin wurde die Hypothese aufgestellt, daß die Gasbildung von dem Anteil an Silicium im Dickschlamm beeinflusst ist. Je mehr Silicium im Dickschlamm vorhanden ist, desto mehr Gas bzw. Wasserstoff müßte sich theoretisch bilden.

4.4. Die Gasbildung tritt nur mit FeSi auf

Durch das Entsorgen von FeSi wird eine große Menge Silicium in den Dickschlamm gebracht. Der Dickschlamm mit FeSi muß auf einen bestimmten pH-Wert ($> 8,5$) gebracht werden, um das Ausfällen der Schwermetalle zu gewährleisten; und das ist

eine ideale Bedingung für Silicium, Wasserstoff zu bilden. Daher wurde die Hypothese aufgestellt, daß nur bei Einsatz von FeSi Gasbildung auftritt.

4.5. Die Gasbildung erfolgt bis zur vollständigen Abreaktion von elementarem Silicium

Die Literaturangaben bezüglich der Fähigkeit von Silicium, unter bestimmten Umständen Wasserstoff zu bilden, führten zur Hypothese, daß unter geeigneten Bedingungen (siehe Kapitel 3.6) solange Wasserstoff gebildet wird, bis kein metallisches Silicium mehr vorhanden ist [5].

Die Probe wird dann vollständig ausgegast sein, so daß kein erneutes Einsetzen der Reaktion zu erwarten ist.

4.6. Mit heißer Natronlauge kann die vollständige Gasbildung erzwungen werden

Sofern eine Probe die Fähigkeit zur Gasbildung besitzt, kann die Reaktion durch Zugabe von Natronlauge ($\text{pH} > 7$) und Erwärmung auf 60°C zuverlässig ausgelöst werden.

Proben, deren Gasbildung bereits zum Erliegen gekommen ist, können auf diese Weise erneut zur Gasbildung bis zur vollständigen Oxidation des metallischen Siliciums angeregt werden.

4.7. Die Gasbildung wird durch Abrasion an den Siliciumpartikeln ausgelöst (Modell: Oxidschicht)

Wie in Kapitel 3.7 beschrieben, bildet sich auf Siliciumpartikel eine Oxidschicht aus SiO_2 . Diese Schutzschicht verhindert die Reaktion des Siliciums mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff (siehe Gleichung (3.1)). Diese Schicht kann entweder durch Basen (siehe Gleichungen (3.5), (3.6), (3.7)) oder durch das mechanische Einwirken auf die Siliciumpartikel (Abrasion) zerstört werden.

4.8. Die Gasbildung wird durch den RV-Kieselsäuregehalt und den Anteil an der FeCl_2 -Entsorgung beeinflusst

Etwa einmal pro Monat ist der Gehalt an RV-Kieselsäure im Dickschlamm deutlich erhöht, da zu Reinigungsarbeiten das Abwasser der Rauchgasreinigung ohne Vorabscheidung auf die CHEMARA geschaltet wird. Erhöhter Kieselsäureanteil verursacht eine erhöhte Gasbildungsrate.

Der FeCl_2 -Gehalt des Filterkuchens schwankt aufgrund der betrieblichen Abläufe. Erhöhter FeCl_2 -Gehalt führt bei gleichem FeSi -Gehalt zur erhöhten Gasbildungsrate.

Kapitel 5

Methoden und Versuchsaufbau

5.1. Kammerfilterpresse (Laborkammerfilterpresse)

Filtrieren ist das mechanische Trennen einer Suspension in Flüssigkeit und Feststoffteilchen aufgrund ihrer unterschiedlichen Teilchengröße mit Hilfe eines Filtermittels. Das Filtermittel läßt die weitgehend feststofffreie Flüssigkeit, das Filtrat, durch und hält die Feststoffteilchen als Filterkuchen zurück. Der Fluidtransport durch das Filtermedium kann aufgrund unterschiedlicher Kräfte erfolgen:

| | |
|------------------|---|
| Schwerkraft | : Schwerkraftfiltration |
| Unterdruck | : Vakuumfiltration ($\Delta p < 0,5 \text{ bar}$) |
| Überdruck | : Druckfiltration ($1 \text{ bar} \leq \Delta p \leq 25 \text{ bar}$) |
| Zentrifugalkraft | : Siebzentrifugen |

Diese Kräfte können auch kombiniert genutzt werden (z.B. hyperbare Filtration: Kombination von Unter- und Überdruck, eventuell zusätzlich zu Zentrifugalkraft) [5].

Bezüglich des Zieles der Filtration spricht man von Klärfiltration, wenn das Filtrat gewonnen werden soll, und von Trennfiltration, wenn Filtrat und Filtratkuchen weiterverarbeitet werden.

Je nach Art des Abscheidemechanismus der Feststoffteilchen unterscheidet man drei Filtrationsverfahren: die Siebfiltration, die Tiefenfiltration und die Kuchenfiltration. Die in der Chemie eingesetzten Filterapparate arbeiten überwiegend mit Kuchenfiltration.

Bei der Kuchenfiltration verläuft der Filtrvorgang in einem sich entwickelnden, dynamischen Ablauf auf einem Filtermittel. Als Filtermittel werden Metallgewebe, Nadelfilze oder reine Textilgewebe verwendet. Als Stütze dient ein Lochblech. Die auf das saubere Filtermittel aufgegebene Suspension fließt zunächst fast vollständig durch das Filtermittel. Nur die größten Feststoffteilchen können das Filtermittel nicht passieren. Nach und nach setzen sich auf dem Filtermittel immer mehr Feststoffteilchen ab und bilden einen ständig dicker werdenden Filterkuchen. Dieser Filterkuchen ist auch für die feinen Feststoffteilchen undurchlässig und läßt nur die weitgehend geklärte Flüssigkeit, das Filtrat, durch.

Erst wenn sich ein ausreichend dicker Filterkuchen gebildet hat, findet die eigentliche Filtration statt. Wenn nötig wird das nur teilweise geklärte, trübe Anfangsfiltrat in den Suspensionsbehälter zurückgepumpt und nochmals filtriert. Damit die Suspension durch den Filterkuchen und das Filtermittel gepreßt wird, muß zwischen Aufgabeseite und Filtratabflußseite eine Druckdifferenz Δp wirken. Sie kann allein durch den hydrostatischen Druck sowie durch Anlegen eines Überdrucks auf der Suspensionsseite (Druckfiltration) oder eines Unterdrucks (Vakuums) auf der Filtratseite (Vakuumfiltration) erzeugt wer-

den. Mit zunehmender Filterkuchendicke wird es für die Suspension immer schwerer, den Filterkuchen zu durchströmen. Das Filtermittel und der Filterkuchen setzen der durchfließenden Flüssigkeit einen Strömungswiderstand entgegen, der mit wachsendem Filterkuchen immer größer wird. Dadurch nimmt der Filtratvolumenstrom immer mehr ab, während das Gesamtfiltratvolumen und die Filterkuchendicke immer langsamer anwachsen.

Bei einer bestimmten Kuchendicke muß der Filterkuchen schließlich abgenommen werden. Man beläßt jedoch eine Restkuchenschicht, damit kein ungeklärtes Anfangsfiltrat anfällt. Dann beginnt der Filtervorgang von neuem.

Zum Entwässern des Filterkuchens kann er anschließend noch mit Druckluft durchgeblasen werden.

Feine, schlammartige Suspensionen bilden Filterkuchen, die schon bei geringer Filterkuchendicke flüssigkeitsundurchlässig sind und die Filtration nach kurzer Zeit zum Stillstand bringen. Um trotzdem einen porösen, flüssigkeitsdurchlässigen Filterkuchen zu bilden, setzt man in solchen Fällen der Suspension Filterhilfsmittel bei. Dies sind körnige oder faserartige Teilchen, wie z.B. Kieselgur, grobes Sägemehl, Faserschnitzel oder Kalkschlamm, die den Filterkuchen stützen und ihn locker und durchlässig halten. Die Zugabe von Filterhilfsmittel ist jedoch nur möglich, wenn die Weiterverarbeitung des Filterkuchens zum Produkt dadurch nicht gestört wird. Andernfalls muß das Filterhilfsmittel nachträglich vom Filterkuchenwertstoff abgetrennt werden.

Die verschiedenen Filterbauarten unterteilt man üblicherweise nach der Betriebsweise in absatzweise betriebene Filterapparate und kontinuierlich arbeitende Filterapparate.

Filterpressen bestehen aus einer Vielzahl senkrecht hintereinander angeordneter Filterelemente. Die einzelnen Elemente bestehen aus gerillten Filterplatten und darauf aufgelegten Filtertüchern. Die Filterplatten sind auf Führungsstangen verschiebbar gelagert. Im Filterbetrieb sind die Filterplatten zwischen einem feststehenden Teil (Kopf) und einem beweglichen Teil hydraulisch zusammengepreßt, so daß die Filterplatten gegeneinander abdichten. Zum Kuchenausrag werden die Filterplatten einzeln auseinander geschoben und der Kuchen von Hand oder vollautomatisch abgestreift.



Abbildung 4: CHEMARA-Filterkuchen

Bei der Kammerfilterpresse wird der Trennraum von quadratischen Vertiefungen in dickeren Filterplatten gebildet. Sie

sind mit einem Filtertuch bespannt. Die Suspension fließt zentral zu. Das Filtrat durchströmt das Filtertuch und fließt über die beiden Filtratsammelleitungen ab. Der Filterkuchen entsteht und wächst in der Filterkammer. Er fällt nach dem Auseinanderziehen der Filterplatten ab. Kammerfilterpressen sind für schwer filtrierbare Suspensionen geeignet, z.B. der Klärfiltration, und werden bevorzugt eingesetzt, wenn eine geringe Restfeuchte des Filterkuchens erzielt werden soll.



Abbildung 5: Laborkammerfilterpresse

5.2. Eudiometerrohre

Ein Eudiometer ist ein Flüssigkeitsverdrängungsrohr. Es wird zur Messung von Gasbildung oder -verbrauch durch Flüssigkeitsverdrängung nach DIN 38 414-S 8 eingesetzt.

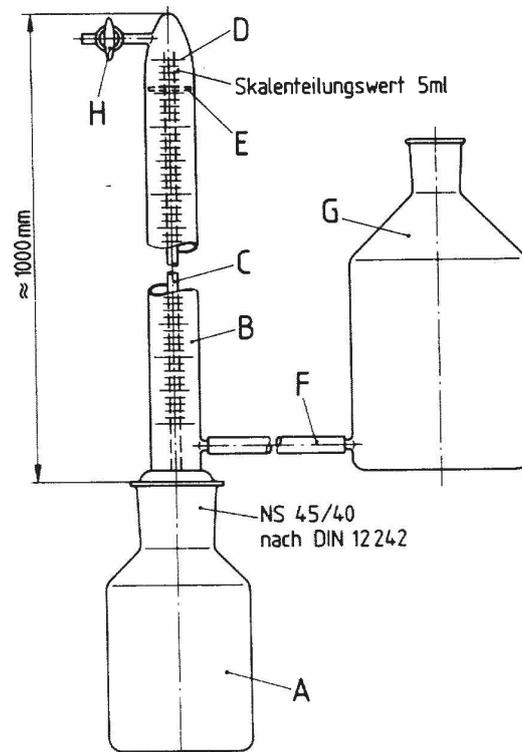


Abbildung 6: Schema eines Eudiometerrohres

- A Standflasche mit Schlammprobe
- B Eudiometerrohr
- C Verbindungsrohr
- D Nullmarke
- E Haltestifte
- F Schlauchverbindung
- G Niveaugefäß
- H Einweg-Kegelhahn

Grundsätzlich wird das mit einer Skaleneinteilung versehene Eudiometerrohr auf eine Standflasche gesetzt, in diesem Fall wird ein Rundkolben an das Eudiometerrohr gesetzt und mit Klemmen gehalten. Durch den Boden des Eudiometerrohres geht ein Verbindungsrohr, das dem in der Flasche entwickelten Gas den Eintritt in das Meßrohr ermöglicht. Am unteren Ende des Eudiometerrohres ist eine Gasolive angebracht, von der eine Schlauchverbindung zu einem Niveaugefäß aus Glas führt. Am oberen Ende des Eudiometerrohres ist ein Kegelhahn zur Entnahme von Gasproben und zur Einstellung des Nullpunktes angebracht.

Bildet sich in dem Rundkolben mit der Probe Gas, so strömt es durch das Verbindungsrohr oben in das Eudiometerrohr und verdrängt damit die Flüssigkeit im Eudiometerrohr über die Schlauchverbindung in das Niveaugefäß.

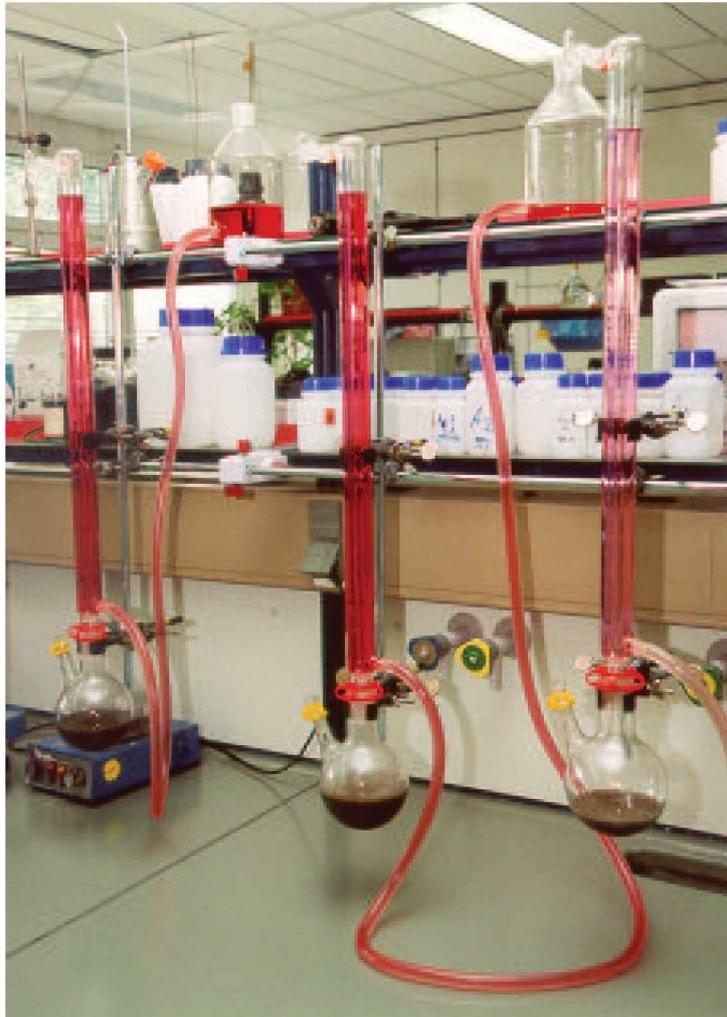


Abbildung 7: Eudiometerrohr

5.3. Gasprobennahme

Als Probenahmegefäße für Gase finden häufig sogenannte Gasmäuse Verwendung. Bei dieser Methode hat man die Möglichkeit, die Behälter vorher zu evakuieren und am Probenahmeort die Luft bis zum Druckausgleich einströmen zu lassen oder eine Befüllung unter Verwendung einer Pumpe durchzuführen. Die

Gasmaus ist ein Glaszylinder mit beidseitigen Ansaugstutzen (oft zusätzlich mit einem auswechselbaren Septum) [2, 3].

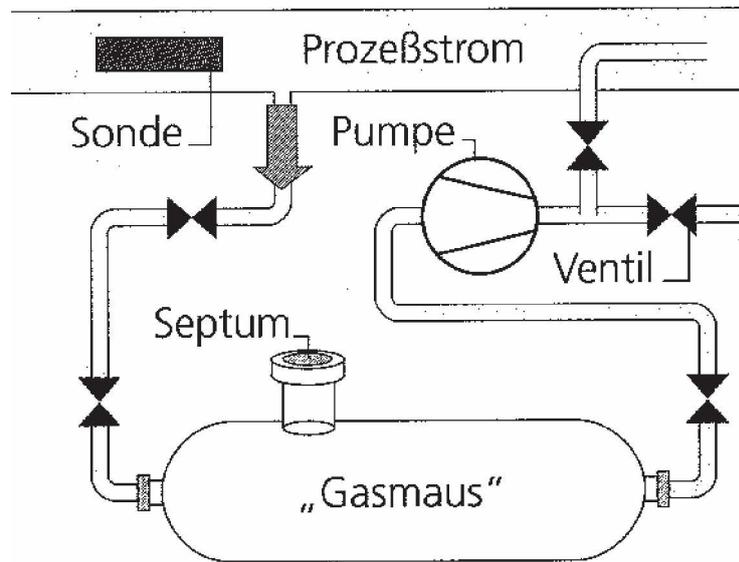


Abbildung 8: Probenahme mittels Gasmaus

5.4. TS (Trockensubstanz)-Bestimmung

Die TS-Bestimmung erfolgt nach DIN 38409 H2-1.

Zur Bestimmung der Trockensubstanz wird die Probe (Filterkuchen oder Schlamm aus Vorlagebehälter) in eine Kristallisierschale gegeben. Nach dem Wiegen wird bei 110° C im Trockenschrank getrocknet. Danach wird wieder gewogen. Aus den zwei ermittelten Werten wird der Trockensubstanzanteil bestimmt.

Die Berechnung erfolgt nach dieser Formel:

$$TS = \frac{m_2}{m_1},$$

wobei

m_1 : Masse der Probe

m_2 : Masse der getrockneten Probe

TS : TS-Gehalt (Trockensubstanzanteil)

5.5. Gaschromatographie

In der Gas-Chromatographie stellt ein inertes Gas, das Trägergas, die mobile Phase dar, welche ein Rohr, in dem sich die stationäre Phase befindet, durchströmt. Die zu analysierenden Stoffe im gas- oder dampfförmigen Zustand lassen sich sowohl adsorptions- als auch verteilungschromatographisch trennen [2, 3].

Der Aufbau eines Gas-Chromatographen ergibt sich aus den kontinuierlich nacheinander ablaufenden Teilschritten.

Ein Gas, eine verdampfbare Flüssigkeit oder ein unzersetzt verdampfbarer Feststoff wird über das Probenaufgabeteil in eine Trennsäule gegeben. Dort werden die Substanzen mit Hilfe eines Trägergases durch die thermostatische Säule transportiert, wo der chromatographische Vorgang bei einer festgelegten Temperatur stattfindet.

Die getrennten Substanzen passieren dann nach dem Verlassen der Säule in der Gasphase nacheinander einen Detektor, der jeden einzelnen Bestandteil über einen Schreiber oder Integrator oder einen Computer anzeigt. Daraus ergibt sich

der Aufbau eines Gas-Chromatographen aus dem Probenaufgabeteil, aus der Trennsäule mit Thermostat (Säulenofen), der Gasversorgung (für Trägergas und auch Detektorgas), dem Detektor mit Schreiber, dem Integrator oder auch PC sowie den elektronischen Einheiten zur Versorgung und Steuerung von Thermostat und Detektor.

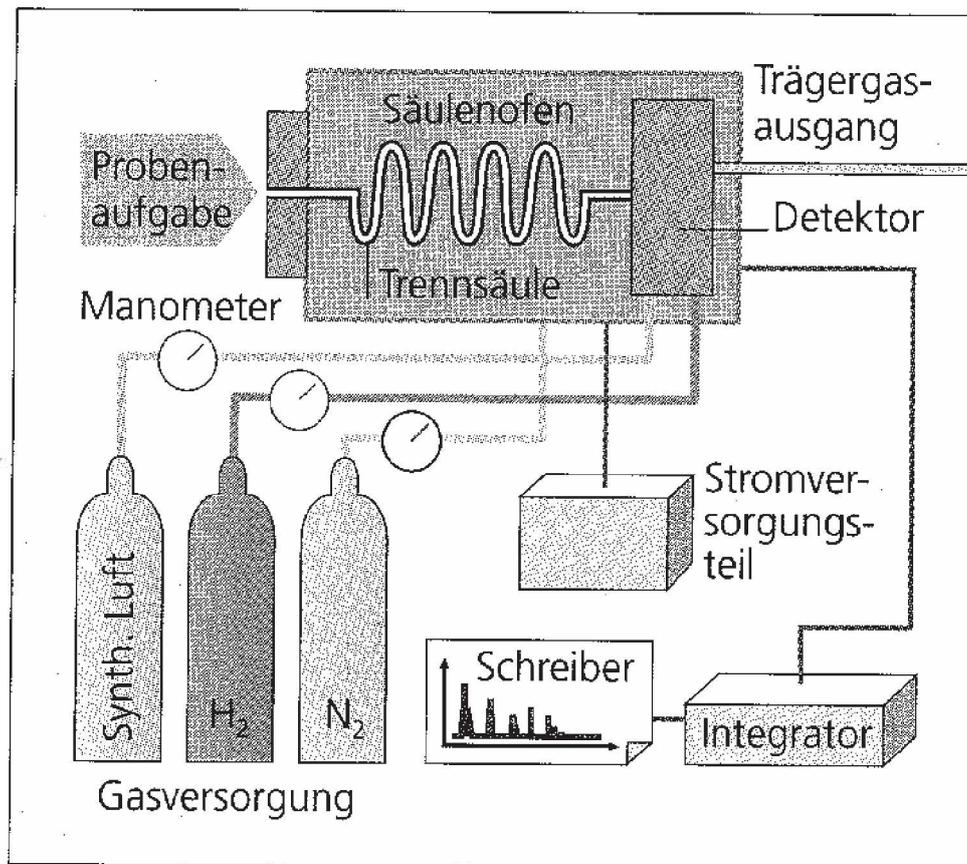


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen

Die Substanzaufnahme erfolgt je nach Aggregatzustand mit unterschiedlichen Systemen. Gasförmige Analysenproben lassen sich über Gasschleifen durch Drehen eines Ventils mit Hilfe des Trägerstromes direkt in die Säule spülen. Flüssige und auch gasförmige Proben werden mit einer Injektionspritze durch

ein Septum am Kopf der Säule in den Trägergasstrom gebracht.

Um Spurengehalte in Gasen gaschromatographisch mit ausreichender Empfindlichkeit analysieren zu können, ist oft eine Anreicherung erforderlich. Dazu dient eine Gradientenfalle, die aus einem Stück Trennsäule mit einem Mantel besteht. Sie weist einen stehenden Temperaturgradienten auf.

Die Trägergaszufuhr sowie die Versorgung der verschiedenen Detektoren mit Brenn- bzw. Maßgasen erfolgt über eine Regeleinheit, die für einen konstanten Druck vor der Säule und für konstante Strömungsgeschwindigkeiten zu sorgen hat.

Die Trennsäulen befinden sich in einem Säulenofen mit Luftbeheizung, dessen Temperatur schnell und gut reproduzierbar einstell- und regelbar sein muß. Eine wichtige Optimierung von Trennungen besteht in der Programmierbarkeit der Temperatur.

Der am universellsten einsetzbare Wärmeleitfähigkeits-Detektor (WLD) verwendet die Unterschiede in den Wärmeleitfähigkeiten des Trägergases und der zu analysierenden Substanz mit wesentlich niedrigeren Wärmeleitfähigkeiten. Die Bestandteile eines Detektors sind:

1. ein thermostatisierten Metallblock mit zwei Meßzellen für das Vergleichsgas (reines Trägergas) und
2. der Eluentenstrom aus der GC-Säule (Meßgas).

In den Zellen befinden sich Hitzedrähte aus Platin oder Wolfram, die an einer Wheatstoneschen Brückenschaltung angeschlossen sind. Solange nur Trägergas durch beide Zellen fließt,

wird die Wärme in gleicher Menge (entsprechend der Wärmeleitfähigkeit) an das Trägergas abgegeben. Tritt eine gaschromatographisch getrennte Substanz mit geringerer Wärmeleitfähigkeit als die des Trägergases in die Meßzelle, so leitet dieser Dampf die Wärme schlechter als das reine Trägergas. Es entsteht ein Wärmestau am Hitzedraht, die Temperatur des Drahtes erhöht sich und damit auch der meßbare Widerstand des elektrischen Leiters.

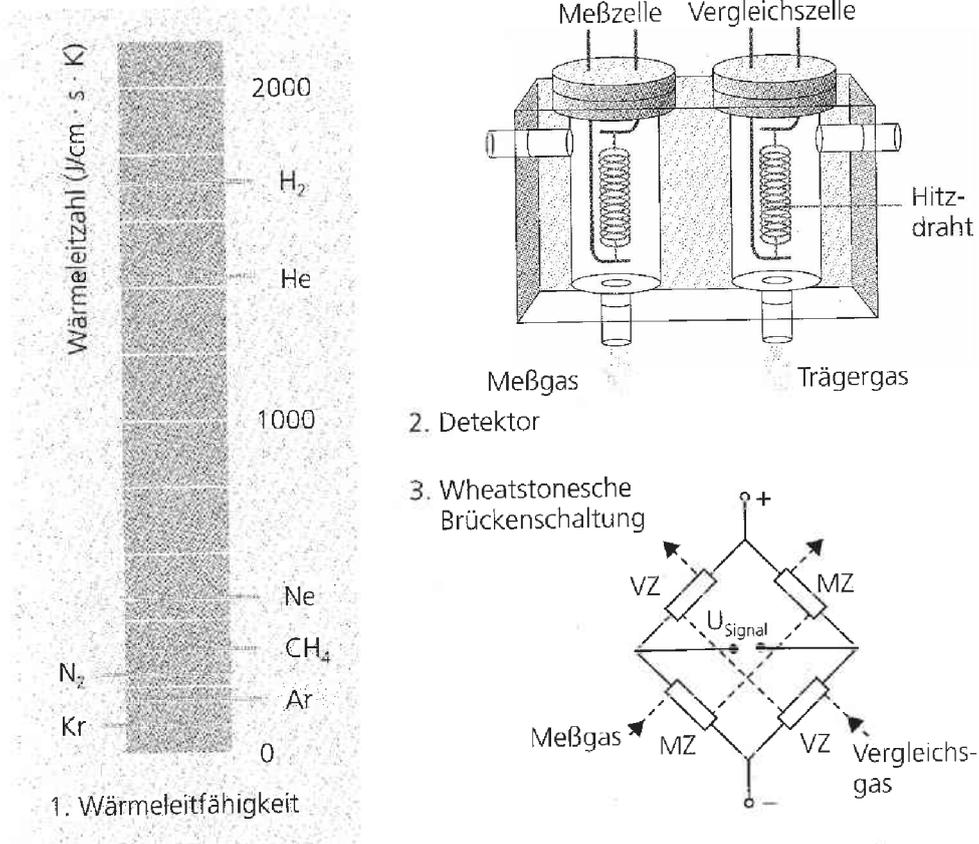


Abbildung 10:
Zur Funktionsweise eines Wärmeleitfähigkeits-Detektors (WLD)

Ferner finden noch Flammenionisationsdetektoren (FID), thermoionische Detektoren (TID) und Elektroneneinfangde-

tektoren (ECD) ihre Anwendung. Beim FID werden in einer Luft/Wasserstoff-Flamme bei der Verbrennung von Stoffen mit C-C oder C-H-Bindungen über Radikale Ionen gebildet. Der TID spricht vorwiegend auf phosphor- und stickstoffhaltige Verbindungen an, weshalb er auch als NPD bezeichnet wird. Der ECD als selektiver Detektor für Verbindungen, die Halogen, Schwefel oder Schwermetall enthalten, und für Nitro-Verbindungen besitzt einen beta-Strahler, der das Trägergas ionisiert, wobei langsame Elektronen freigesetzt werden [2].

5.6. Ionenchromatograph

Unter dem Begriff Ionenchromatographie werden moderne, effiziente Methoden zur Trennung und Bestimmung von Ionen an Ionenaustauscherharzen zusammengefaßt [3]. Bei dieser Methode wird eine Ionenaustauscher-Trennsäule mit einer sogenannten Suppressor-Säule und einem Leitfähigkeitsdetektor zur Online-Detektion gekoppelt.

Die Suppressor-Säule hat in diesem speziellen flüssigkeitschromatographischen System die Aufgabe, den Eluenten zu neutralisieren, das heißt die Untergrundleitfähigkeit der mobilen Phase weitgehend zu beseitigen. Zur Analyse von Anionen wird als Eluent ein Gemisch aus Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat verwendet (mit sehr geringen Konzentrationen von wenigen mmol/l).

Zur Neutralisation des Eluenten nach der Trennung werden Hohlfasermembran-Suppressoren mit sulfonierten Polyethylen-Fasern verwendet, in denen im Gegenstromprinzip ein Austausch von Natrium- gegen Wasserstoff-Ionen (aus verdünnter

Schwefelsäure) erfolgt. Damit entfällt die häufige Regeneration der Ionentauscher.

Die Analyse der Kationen läuft über die Einsäulentechnik (Ionenchromatographie ohne Suppression) ab. Hier wird mit Austauschern geringer Kapazität und relativ schwachen (gering konzentrierten) Eluenten gearbeitet, um eine hinreichend empfindliche Detektion zu gewährleisten [3].

5.7. Induktiv gekoppelte Plasma (ICP)

ICP wird zur Elementbestimmung herangezogen. Es eignet sich aufgrund seiner hervorragenden Anregungseigenschaften zur Simultanbestimmung einer Vielzahl von Elementen. Das Plasmagas sowie ein Hilfs- und Aerosolgas werden in drei konzentrische Quarzrohre geleitet. Im inneren Rohr erfolgt der Eintrag des Analyten in Form eines Aerosols, im mittleren wird das Hilfgas eingeleitet, während das eigentliche Plasmagas im äußeren Rohr strömt. Das Rohrende ist von einer Induktionsspule umgeben, so daß durch diese Anordnung und unterschiedlichen Gasströme ein Wirbel im Induktionsstrom entsteht. Die in der Spule befindlichen Ar-Atome können so durch ein an diese Induktionsspule angelegtes Wechselfeld nach üblicher Initialzündung in ein intensives Plasma überführt werden.

Das entstehende Plasma „brennt“ mit einer intensiven, fast farblosen Fackel, wobei es sich ringförmig ausbildet und mitgeführtes Probenaerosol axial in das Plasma eindringen kann. Die im Plasmakern erzielten Gastemperaturen dienen in Verbindung mit einer hohen Verweilzeit einer effektiven Energieübertragung auf die eingebrachten Probenbestandteile. So-

mit können die für analytische Bestimmungen notwendigen Prozesse der Atomisierung, Ionisierung und Anregung in einer extrem energiereichen Argonatmosphäre durchgeführt werden [3].

Kapitel 6

Versuchsdurchführung

6.1. Die Versuchsdurchführung mit der Laborfilterpresse

Die verschiedenen Komponenten wurden in einem Vorlagebehälter mit Rührwerk, der 130 Liter faßt, gemischt. Die Kombination der verschiedenen Komponenten setzte sich überwiegend aus Dickschlamm aus dem Dekanter, FeSi und Kalkmilch zusammen; bei einigen Versuchen werden zusätzlich NaOH, RV-Kieselsäure und Fällschlamm (CaF_2) verwendet. Die genaue Zusammensetzung kann man dann später angeführten Tabellen entnehmen.

Die Förderung des Gemisches in die Laborkammerfilterpresse (siehe Abbildung 5) erfolgt über eine Schneckenpumpe. Das Filterpaket besteht aus fünf Kammerplatten. Über die Handhydraulik wurde ein Vordruck von $p = 400$ bar eingestellt.

Vom Filterkuchen wurde dann eine Probe genommen, die zerkleinert, gemörsert und in die Rundkolben der Eudiometer (siehe Abbildung 7) eingefüllt wurde. Entstandenes Gas wur-

de mittels Gasmaus beprobt und im GC-Labor der Wacker-Chemie analysiert. Die Sperrflüssigkeit wurde im IC des Umweltlabors auf Ammonium untersucht.

6.2. Die Versuchsdurchführung mit Schlamm-Mischungen

Die Mischungen aus den verschiedenen Komponenten wurden in den Rundkolben der Eudiometer eingefüllt und dort mit einem Magnetprüher durchmischt. Wenn die Gasbildung nicht von allein eingesetzt hat, konnte man den die Mischung mittels Magnetprüher auch erhitzen. Auch hier wurde eine Probe des Gases mittels Gasmaus entnommen und zur GC- Analyse gebracht und die Sperrflüssigkeit im IC untersucht.

Kapitel 7

Versuche

7.1. Versuche zur Ammoniakbildung

Um herauszufinden, ob Ammoniak entsteht, wurde zunächst der Carbid-Kalkschlamm(Lindekalk) im IC auf Ammonium untersucht. Bei Proben, die gegast haben, wurde die Sperrflüssigkeit des Eudiometers auch im IC auf Ammonium untersucht.

7.2. Versuche zur Wasserstoffbildung

Um den Beweis anzutreten, daß sich Wasserstoff entwickelt, wurden Versuche mit unterschiedlichen Zusammensetzungen gemacht. Ein Teil der Versuche wurde nur mit Schlamm durchgeführt, wobei anschließend das Eudiometerrohr gefüllt wurde (siehe Kapitel 6.2). Und dann wurden Versuche mit dem Preßgut gemacht. Die Beschreibung dieser Versuche findet man im Kapitel 6. Von den Proben, die gegast haben, wurden Gasproben entnommen und analysiert.

7.3. Versuche zur Abhängigkeit der Gasbildung vom pH-Wert

Bei den Versuchen, die Abhängigkeit des pH-Wertes zu untersuchen, wurde mit zwei verschiedene Versuchsarten vorgegangen.

Zum einen wurde nur mit FeSi in Schlammform gearbeitet, d.h., FeSi-Schlamm wurde in den Rundkolben, wie in Kapitel 6.2 beschrieben, gefüllt und entweder mit Natronlauge oder mit Kalkschlamm auf einen gewünschten pH-Wert eingestellt.

Zum anderen wurde die gewünschte Mischung im Rührbehälter, der zur Laborfilterpresse gehört, mit dem gewünschten pH-Wert eingestellt und dann verpreßt. Der Preßkuchen wurde dann in den Kolben des Eudiometer gefüllt (siehe Kapitel 6.1).

Die Meßreihe befindet sich im Anhang.

7.4. Versuche zur Gasbildung in Abhängigkeit vom FeSi-Gehalt der Schlamm-Mischung

Wenn man sich nun die einzelnen Teilströme, die in der CHEMARA entsorgt werden, näher betrachtet, kommt man zu dem Schluß, daß sich die Gasbildung eigentlich nur auf die Entsorgung des sogenannten FeSi zurückführen läßt. FeSi ist eigentlich nicht der richtige Ausdruck, denn laut Elementaranalyse besteht das FeSi zu 90% aus Silicium und nur zu 2,6% aus Eisen. Daraus kann man folgern, daß es sich bei dem Mechanismus, wie und daß Wasserstoff entsteht, um den des Siliciums handelt.

Da aber im Dickschlamm auch Silicium enthalten ist, wurden zusätzlich Versuche ohne Zugabe von FeSi gemacht; es wurde nur mit dem Dickschlamm und Kalkmilch gearbeitet.

Zur Überprüfung der Wasserstoffentwicklung bei Einsatz von FeSi wurden Versuche nur mit FeSi und Natronlauge gemacht. Hierbei wurde auch überprüft, ob die Gasbildung solange abläuft, solange elementares Silicium vorhanden ist.

Die Meßreihe befindet sich im Anhang.

7.5. Versuche zur Abhängigkeit des Einsatzes von RV-Kieselsäure und FeCl₂

Zu dieser Hypothese wurden nur Versuche mit Preßgut durchgeführt.

In den meisten Fällen wurden Versuche mit Dickschlamm durchgeführt, in dem von vornherein RV-Kieselsäure und FeCl₂ vorhanden war. Und zusätzlich wurde dann noch FeSi und Kalkmilch in gewünschten Mengen hinzugefügt.

Bei den anderen Versuchen wurde RV-Kieselsäure in gewünschter Menge zugemischt.

Die Meßreihen sind im Anhang zu finden.

Kapitel 8

Versuchsergebnisse und Diskussion der Hypothesen

8.1. Ergebnisse zur Ammoniakbildung

Die jährliche Lindekalk-Analyse zeigt folgende Ammonium-Gehalte in der flüssigen Phase:

| | |
|-----------------------|---------------------------------|
| Lindekalkanalyse 2000 | 110 mg/l in der flüssigen Phase |
| Lindekalkanalyse 2001 | 130 mg/l in der flüssigen Phase |

Im Umweltlabor wurde dann noch Analysen des Lindekalks mit dem Ionenchromatographen durchgeführt. Das Ergebnis dieser Analysen ergab, daß sich der Ammoniumgehalt im Lindekalk zwischen 10 und 20 mg/l bewegt.

Bei jeder Probe, die gegast hat, ist die Sperrflüssigkeit aus dem Eudiometer im Ionenchromatographen auf Ammonium untersucht worden. Wenn tatsächlich Ammoniak entstanden wäre, hätte dieser sich in der Sperrflüssigkeit lösen müssen. Es

konnte in keiner Probe Ammonium nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze von Ammonium im IC liegt bei 0,3 mg/l.

8.2. Ergebnisse zur Wasserstoffbildung

| Versuch Nr. | Zusammensetzung | Gaszusammensetzung |
|-------------|----------------------------------|--|
| 1 | 105l DiS 2,5l FeSi 2l KAMI | 1.Ergebnis: 55Vol% H ₂ , Rest Luft (O ₂ , N ₂) 2.Ergebnis: 84,5Vol% H ₂ , Rest Luft (O ₂ , N ₂) |
| 2 | 95l DiS 10l FeSi 6l KAMI | 1.Ergebnis: 34,6Vol% H ₂ , Rest Luft (O ₂ , N ₂) |

Das erste Ergebnis stammt aus der Anfangsphase der Gasbildungsreaktion; das zweite Ergebnis wurde neun Wochen danach gewonnen.

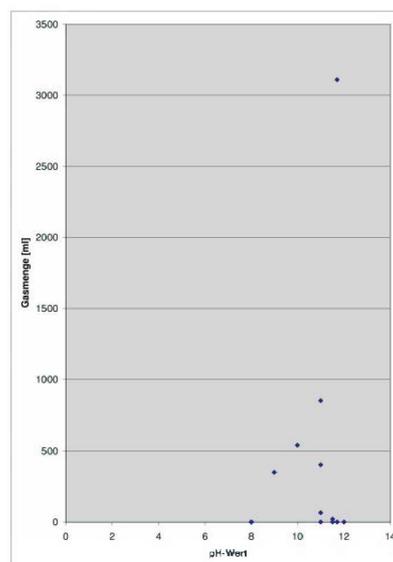
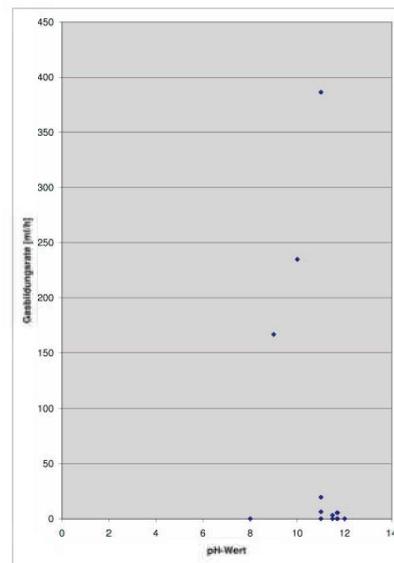
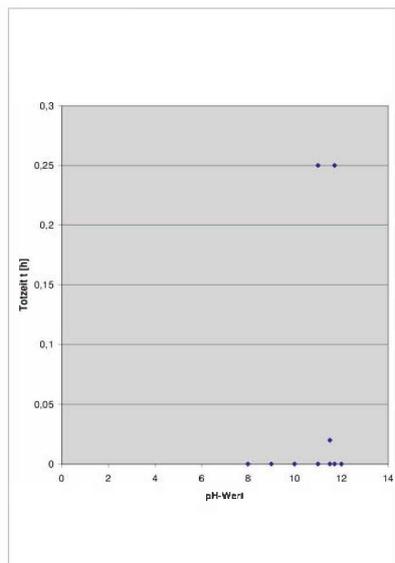
Wie man in der Tabelle sehen kann, wurde im Gaschromatographen Wasserstoff und Luft nachgewiesen.

8.3. Ergebnisse zur Abhängigkeit der Gasbildung vom pH-Wert

Wie man aus den Versuchen 10 und 11 (siehe Anhang) sehen kann, macht es einen Unterschied, ob NaOH oder Ca(OH)₂ zum Einstellen des pH-Werts verwendet wird.

Bei gleichem pH-Wert und FeSi mit gleichem TS war deutlich festzustellen, daß bei Zugabe von Kalkmilch das Einsetzen der Reaktion beziehungsweise der Beginn des Gasens später

einsetzt und die gebildete Gasmenge kleiner ist als beim Versuch, mit NaOH zu neutralisieren. Beim Einsatz von NaOH setzt die Reaktion unmittelbar nach der Zugabe von NaOH ein und es bildet sich in kurzer Zeit eine größere Menge Gas.



Bei den Versuchen, die nur mit FeSi und Kalkmilch oder FeSi und NaOH gemacht wurden, stellte sich heraus, daß höhere pH-Werte kürzere Totzeit bis zum Einsetzen der Gasbildung nach sich zog.

Bei den Preßversuchen dagegen konnte dieser Zusammenhang nicht festgestellt werden.

Ziel der Versuche war eigentlich zu zeigen, daß bei niedrigem pH-Wert die Gasbildungsreaktion gehemmt wird und daß bei immer größer werdendem pH-Wert die Gasbildung besser ablaufen wird.

Aus den oben angeführten Korrelationsdiagrammen ist ersichtlich, daß der pH-Wert sicher nicht allein bestimmend für das Ausgasungsverhalten ist.

| Versuch Nr. | Komponenten | TS [g/l] | Konzentration [mol/l] | theoretische Gasmenge [ml] | tatsächliche Gasmenge [ml] |
|-------------|--|----------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 10 ml FeSi NaOH | 132,63 | 10 | 1849 | 850 |
| 2 | 7ml FeSi NaOH | 132,63 | 10 | 1308 | 540 |
| 3 | 5ml FeSi NaOH | 132,63 | 10 | 928 | 300 |
| 4 | 5ml FeSi NaOH | 148,09 | 10 | 1037 | 160 |
| 5 | 7 ml FeSi NaOH | 148,09 | 10 | 1409 | 400 |
| 6 | 105l DiS 2,5l FeSi 2l KAMI | 254,9 | | 7649 | 7322 |
| 7 | 95l DiS 10l FeSi 6l KAMI | 147,5 | | 17834 | 3110 |
| 8 | 75l DiS 20l FeSi 10l KAMI | 263,3 | | 33123 | 20 |
| 9 | 60l DiS 5l FeSi 40l RV-Kieselsäure | 94,1 | | 2346 | 100 |
| 10 | 90l DiS 5l FeSi 10l RV-Kieselsäure | 115,2 | | 2183 | 65 |

Diese Versuche wurden gemacht, um auszutesten, ob sich wirklich die gesamte Wasserstoffmenge entwickelt, die theoretisch entstehen müßte.

Aus den obigen Versuchsdaten ist gut ersichtlich, daß nicht einmal die Hälfte der Gasmenge tatsächlich entsteht, die (theoretisch) entstehen müßte.

Die Reaktion setzt bei allen Versuchen schnell ein. Innerhalb kürzester Zeit entsteht ein Großteil der insgesamt entstandenen Gasmenge; nach kurzer Zeit wird die Gasbildungsreaktion

langsamer und schließlich kommt die Reaktion zum Stillstand. Sogar die Hinzufügung von noch mehr Natronlauge bewirkt keine weitere Gasbildung.

Somit kann man auch mit reinem FeSi nicht bestätigen, daß die Reaktion vollständig abläuft. Man kann aber auch nicht sicher sein, daß die Reaktion nicht wieder starten kann.

Bei den Ausgasungsversuchen am CHEMARA-Kuchen aus der Laborfilterpresse ist es nur einmal aufgetreten, daß sich die ganze Gasmenge, die theoretisch entstehen sollte, tatsächlich gebildet hat. Bei Versuch 1 hat es 22 Wochen gedauert bis der Kuchen völlig ausgegast hat.

Versuch 2 hat anfangs auch gut gegast, und es hatte den Anschein, daß auch dieser völlig ausgasen wird; aber nach knapp vier Wochen war das Gasen vorbei. Dieser Filterkuchen ist noch eine weitere Woche im Kolben des Eudiometers verblieben, um sicher zu gehen, daß nicht ein erneutes Einsetzen der Wasserstoffentwicklung übersehen wird. Es wurde aber kein weiteres Gas gebildet.

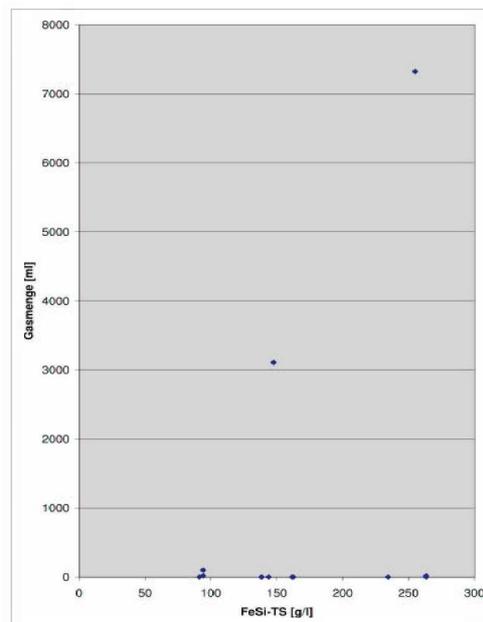
8.4. Ergebnisse zur Abhängigkeit des Einsatzes von RV-Kieselsäure und FeCl₂

Bei Versuch 1 und 2 (siehe Anhang) waren große Mengen RV-Kieselsäure im Dickschlamm vorhanden. Bei diesen beiden Versuchen ist eine beträchtliche Menge Wasserstoff entstanden.

Zu jedem Versuche in der Tabelle im Anhang gibt es einen (in der Tabelle nicht angeführten) Parallelversuch mit den gleichen Einsatzstoffen mit Ausnahme von FeSi. Ohne FeSi und

trotz des Vorhandenseins von RV-Kieselsäure im Dickschlamm ist bei diesen Versuchen kein Gas entstanden.

Es hat auch im Laufe der Versuchsreihe nur einen einzigen Versuch (Versuch 9) gegeben, bei dem es bei der Entsorgung von FeCl_2 zu einer Gasbildung gekommen ist. Es ist aber eine sehr geringe Menge entstanden; bei einer so großen Menge FeSi mit einem sehr hohen TS hätte eine Gasmenge größer als 50 ml entstehen müssen.



Man kann die Hypothese nun aber auch nicht umdrehen und sagen, daß der Einsatz von RV-Kieselsäure und FeCl_2 unterdrückt die Gasbildung. Denn auch das wird von den Versuchen 1, 2 und 9 widerlegt.

Kapitel 9

Schlußfolgerungen

Es entsteht nur Wasserstoff. In allen Versuchen, die angestellt wurden, konnte immer nur Wasserstoff und kein weiteres Gas nachgewiesen werden. Kein Gas außer Wasserstoff wurde bei den GC-Analysen detektiert. Die Hypothese, daß Ammoniak entsteht, konnte in keinem der Versuche bestätigt werden.

Das einzige Gas, das gefunden wurde, war Wasserstoff.

Es reagiert elementares Silicium mit Hydrid-Ionen in wäßrigem Milieu. Wie man aus den Versuchen, die nur mit FeSi und Natronlauge bzw. Kalkmilch gemacht wurden, sehen kann, reagiert das elementare Silicium in alkalischer wäßriger Lösung und es bildet sich der Wasserstoff. Die Reaktion findet erst bei einem pH-Wert, der größer als 7 ist, statt.

Die Reaktion läuft nicht vollständig ab. Aus den Versuchen hat sich ergeben, daß keine Reaktion vollständig abläuft. Teilweise kann man mit heißer Natronlauge nachhelfen, aber selbst dann kommt die Reaktion frühzeitig zum Stillstand.

Die untersuchten Einflußgrößen sind nicht signifikant für

Gasbildung, Gasmenge und Start bzw. Ende der Reaktion. Weder die Erhöhung des pH-Werts noch der Einsatz von mehr FeSi, als in Wirklichkeit entsorgt wird, können dazu beitragen, daß die Gasbildung tatsächlich einsetzt. Nicht einmal der Einsatz von Natronlauge zur Einstellung des gewünschten pH-Werts beeinflußt die Gasbildung beim Preßkuchen.

Der CHEMARA-Kuchen ist nicht als Versatzgut fürs Salzwerk Stetten geeignet, da es kein eindeutiges Ergebnis gibt, wann, warum und wieviel Gas bzw. Wasserstoff entsteht. Die hier erarbeiteten Versuchsergebnisse lassen keinen vernünftigen Ansatzpunkt für geeignete Behandlungsmethoden erkennen, um die Gasbildung beim Versatzgut zuverlässig zu verhindern.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Die Ausgangslage dieser Diplomarbeit war, daß anorganisch verunreinigtes Abwasser des Werks Burghausen der Wacker-Chemie in einer Kammerfilterpresse entwässert wird. Der dabei entstehende Filterkuchen wird auf der werkseigenen Sondermülldeponie entsorgt. Es wird angestrebt den Filterkuchen als Versatzgut im Salzwerk Stetten zu verwerten. Allerdings neigt der Filterkuchen gelegentlich zu Bildung brennbarer Gase. Ziel der Arbeit war die Untersuchung auf Art, Umfang und Einflußgrößen der Gasbildung. Die im Klärschlamm enthaltenen Inhaltsstoffe sind im wesentlichen Carbonate (CaCO_3) in gelöster und ungelöster Form und Kieselsäuren (SiO_2). Ferner werden Eisen, Aluminium, Eisenchlorid, Schwermetalle in flüssiger Form und Silicium in Form von Schleif- und Schneidestäuben entsorgt.

Durch die verschiedenen Variationen in der Zusammensetzung des Klärschlammes ist entdeckt worden, daß Silicium für die Gasbildung verantwortlich ist und daß nur Wasserstoff entsteht. Man konnte jedoch keine eindeutigen Zusammenhänge mit anderen Parametern wie pH-Wert oder Temperatur feststellen. Des weiteren wurde festgestellt, daß die Reaktion nicht vollständig abläuft. Schließlich ist es so, daß der Filterkuchen nicht als Versatzgut geeignet ist. Die Versuchsergebnisse lassen auf keine geeigneten Behandlungsmethoden schließen, die den Filterkuchen als Versatzgut möglich machen.

Kapitel 11

Anhang

11.1. Versuchsdokumentation/Meßblätter

11.1.1. Abhängigkeit der Gasbildung vom pH-Wert

| Versuch Nr. | Zusammensetzung | pH-Wert | Gasmenge [ml] | Gasbildungsrate [ml/h] | Totzeit bis zum Einsetzen der Gasbildung [h] |
|-------------|--|---------|---------------|------------------------|--|
| 1 | 92l DiS 10l FeSi 6l KAMI | 11,7 | 3110 | 5,4 | 0,25 |
| 2 | 96l DiS 4l FeSi 6l KAMI | 11,7 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 95 l DiS 8l FeSi 8l RV-Kieselsäure | 11,7 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 100l DiS 2,5l FeSi 6l KAMI | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 75l DiS 20l FeSi 20l KAMI | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 80l DiS 15l FeSi 18l KAMI | 11 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 75l DiS 20l FeSi 10l KAMI | 11,5 | 20 | 3,1 | 0,02 |
| 8 | 80l DiS 15l FeSi 7l KAMi | 11,5 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | 85l KAMI 10l FeSi 5l KAMI | 11,5 | 0 | 0 | 0 |
| 10* | 250ml FeSi 60ml KAMI | 11 | 65 | 6,3 | 0,25 |
| 11* | 250ml FeSi 15ml NaOH | 11 | 403 | 19,53 | 0 |
| 12* | FeSi NaOH | 9 | 350 | 166,7 | 0 |
| 13* | FeSi NaOH | 10 | 540 | 234,8 | 0 |
| 14* | FeSi NaOH | 11 | 850 | 386,4 | 0 |

* Versuche, in denen nur Schlamm verwendet wurde

11.1.2. Abhängigkeit der Gasbildung von RV-Kieselsäure und FeCl₂

| Versuch Nr. | RV-Kieselsäure / FeCl ₂ | Zusammensetzung des Dickeschlammes | TS-Einsatzstoffe [g/l] | Kuchen-TS [%] | Gasmenge [ml] |
|-------------|------------------------------------|--|------------------------|---------------|---------------|
| 1 | RV-Kieselsäure | 90l DiS 2,5l FeSi 20l KAMI (11,7%) | 82,7 254,9 | | 7922 |
| 2 | RV-Kieselsäure | 90l DiS 10l FeSi 20l KAMI (7,03%) | 65,3 147,5 | | 3110 |
| 3 | FeCl ₂ | 100l DiS 2,5l FeSi 2l KAMI (14,7%) | 89,7 152,4 | | 0 |
| 4 | FeCl ₂ | 100l DiS 2l FeSi 2l KAMI (14,7%) | 89,7 152,4 | | 0 |
| 5 | RV-Kieselsäure, FeCl ₂ | 100l DiS 2,5l FeSi 5l KAMI (12,1%) | 74,7 151,6 | 39,9 | 0 |
| 6 | RV-Kieselsäure, FeCl ₂ | 100l DiS 10l FeSi 10l KAMI (12,1%) | 74,7 151,6 | 61,5 | 0 |
| 7 | FeCl ₂ | 90l DiS 10l FeSi 10l KAMI (11,3%) | 51,5 143,8 | 37,4 | 0 |
| 8 | FeCl ₂ | 50l DiS 25l FeSi 34l KAMI (11,8%) | 91,3 253,3 | 43,1 | 0 |
| 9 | FeCl ₂ | 55l DiS 20l FeSi 30l KAMI (11,8%) | 91,3 253,3 | 41,1 | 20 |
| 10 | FeCl ₂ | 60l DiS 15l FeSi 27l KAMI (11,8%) | 91,3 253,3 | 40,6 | 0 |
| 11 | FeCl ₂ | 65l DiS 10l FeSi 25l KAMI (11,8%) | 91,3 253,3 | 39,7 | 0 |
| 12 | FeCl ₂ | 70l DiS 20l FeSi 40l KAMI (16,5%) | 96 234,5 | 39,3 | 0 |
| 13 | FeCl ₂ | 75l DiS 15l FeSi 35l KAMI (16,5%) | 96 234,5 | 37,04 | 0 |
| 14 | FeCl ₂ | 80l DiS 7,5l FeSi 30l KAMI (9,6%) | 96 234,5 | 56,56 | 0 |
| 15 | RV-Kieselsäure, FeCl ₂ | 95l DiS 5l FeSi 3l KAMI (15,2%) | 50,2 91,1 | 32,4 | 0 |
| 16 | RV-Kieselsäure, FeCl ₂ | 90l DiS 10l FeSi 3l KAMI (15,2%) | 50,2 91,1 | 31,9 | 0 |
| 17* | | 95l DiS 8l FeSi 8l RV-Kieselsäure | 89 138,5 31 | | 0 |
| 18* | | 60l DiS 5l FeSi 40l RV-Kieselsäure | 126 94,1 86,1 | 31,17 | 100 |
| 19* | | 90l DiS 5l FeSi 10l RV-Kieselsäure | 136 94,1 86,1 | 28,37 | 50 |

* händisches Hinzufügen der RV-Kieselsäure

11.2. Untersuchungsergebnisse (GC-Labor z.b)



Von : Dr. Wieser, WL-C-A-G/WB, LP 180, PK 20
An : Hr. Schlinkmann, WL-K/WB, LP 333, PK 10
cc : Fr. Schwaiger, WL-K/WB, LP 333, PK N-0000024875
10

Interne Mitteilung

| | | | | |
|---------------------|-------------------|-----------|---------|----------|
| Ihr Ansprechpartner | Unsere Zeichen | Telefon | Telefax | Datum |
| | WL-C-A-G/Dr.Wi/Re | 5171/2280 | 5960 | 06.08.01 |

Untersuchung von " Chemara- Gasproben " auf Wasserstoff

Chemara- Kuchen v.01.08.01 : ca.29 Vol.% (analysiert am 03.08.01)

Chemara- Schlamm v.01.08.01: ca. 73 Vol.% (analysiert am 06.08.01)

Für weitere Fragen stehe ich jederzeit gerne zur Verfügung.

Zentrale Analytik
Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Dr. Wieser

GC-Report

Zentrale Analytik



Messung: _GC\GC-23.NOCG012_Erdgas_H2_2001,37,1
 Bearbeiter/Bemerkung: re

Probenbezeichnung: Chemara Kuchen v. 01.08.2001
 Probenotyp: Sample
 Aufgenommen am: 07:23am 03 August 2001 Laufzeit: 10.00 min.

| Peak | RT (min) | Exp.-RT(min) | Flaeche | Flaechen-% | Name |
|------|----------|--------------|---------|------------|------|
| 1 | 0.23 | 0.21 | 589.48 | 52.62 | H2 |
| 2 | 0.38 | 0.38 | 3.48 | 0.31 | Luft |
| 3 | 6.00 | 0.00 | 523.89 | 46.76 | |
| 4 | 6.16 | 0.00 | 3.51 | 0.31 | |

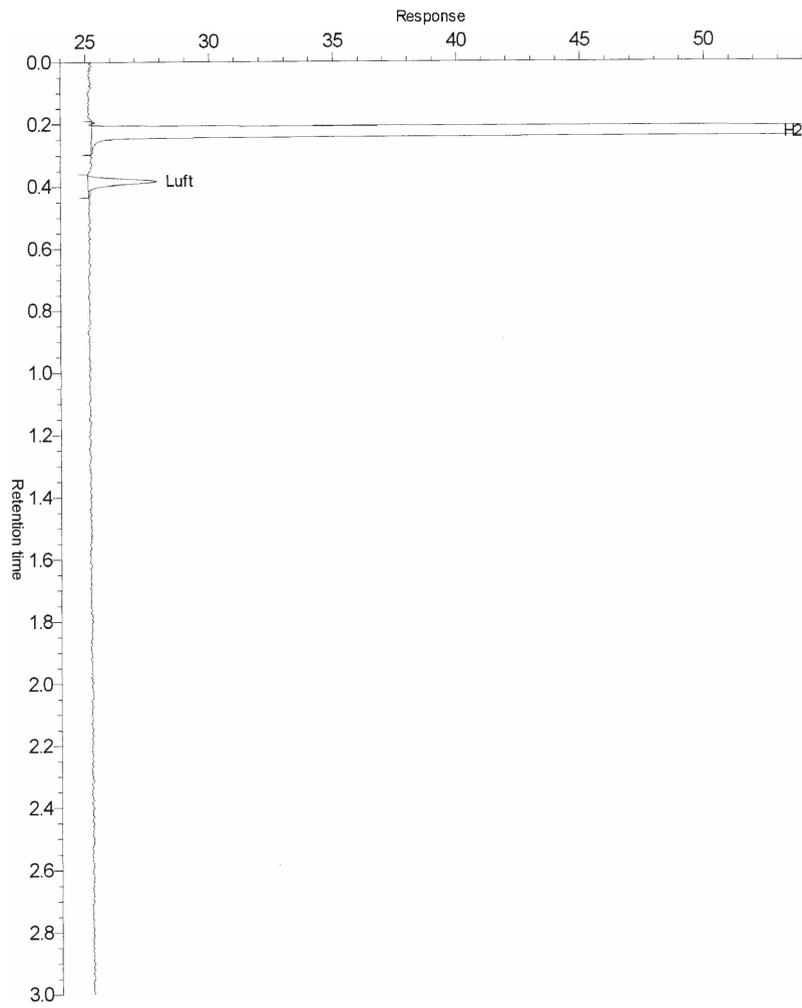
| | Peaks | Gesamtflaechen |
|--------------------------|-------|----------------|
| Total Identified Peaks | 2 | 592.96 |
| Total Unidentified Peaks | 2 | 527.40 |
| Grand Total | 4 | 1120.36 |

Reportzeit: 10:51am 19 February 2002

Seite 1 von 2

GC-Report

Zentrale Analytik



Reportzeit: 10:51am 19 February 2002

Seite 2 von 2

GC-Report

Zentrale Analytik



Messung: _GC\GC-23.NOCG012_Erdgas_H2_2001,40,1
 Bearbeiter/Bemerkung: re

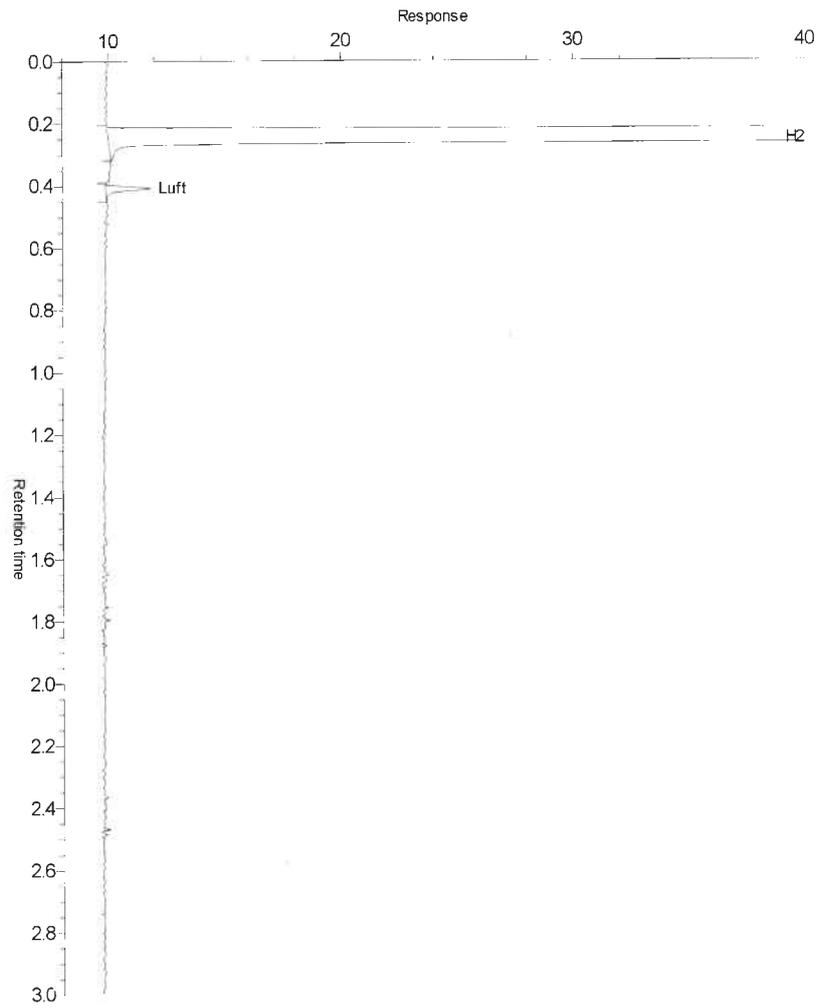
Probenbezeichnung: Chemara-Schlamm vom 01.08.2001
 Probenart: Sample
 Aufgenommen am: 01:55pm 06 August 2001 Laufzeit: 10.00 min.

| Peak | RT (min) | Exp.-RT(min) | Flaeche | Flaechen-% | Name |
|------|----------|--------------|---------|------------|------|
| 1 | 0.26 | 0.21 | 1188.71 | 47.51 | H2 |
| 2 | 0.41 | 0.38 | 1.72 | 0.07 | Luft |
| 3 | 4.64 | 0.00 | 1310.09 | 52.36 | |
| 4 | 4.79 | 0.00 | 1.63 | 0.06 | |

| | Peaks | Gesamtflaechen |
|--------------------------|-------|----------------|
| Total Identified Peaks | 2 | 1190.43 |
| Total Unidentified Peaks | 2 | 1311.71 |
| Grand Total | 4 | 2502.14 |

GC-Report

Zentrale Analytik



Reportzeit: 10:50am 19 February 2002

Seite 2 von 2



Von : Dr. Wieser, WL-C-A-G/WB, LP 180, PK 20

An : Fr. Schwaiger, WL-K/WB, LP 333, PK 10

Interne Mitteilung

cc :

| | | | | |
|---------------------|--------------------|-----------|---------|------------|
| Ihr Ansprechpartner | Unsere Zeichen | Telefon | Telefax | Datum |
| | WL-C-A-G/Dr. Wi/Ma | 5171/2280 | 5960 | 19.02.2002 |

Untersuchung von "CHEMARA Kuchen vom 20.08.01" auf Wasserstoff und Sauerstoff

Chemara- Kuchen v. 20.08.01:

Wasserstoff : 84,5 Vol. %

Sauerstoff: 2,4 Vol. %

Für weitere Fragen stehe ich jederzeit gerne zur Verfügung.

Zentrale Analytik
Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Dr. Wieser

GC-Report

Zentrale Analytik



Messung: _GC\GC-23.NOCG012_H2_2001,115,1
 Bearbeiter/Bemerkung: Ri

Probenbezeichnung: Chemarakuchen v. 20.8.01
 Probentyp: Sample
 Aufgenommen am: 08:01am 23 August 2001

Laufzeit: 10.00 min.

| Peak | RT (min) | Exp.-RT(min) | Flaeche | Flaechen-% | Name |
|------|----------|--------------|---------|------------|------|
| 1 | 0.20 | 0.21 | 1089.10 | 33.97 | H2 |
| 2 | 0.29 | 0.00 | 1.27 | 0.04 | |
| 3 | 0.83 | 0.00 | 550.32 | 17.17 | |
| 4 | 0.93 | 0.00 | 0.65 | 0.02 | |
| 5 | 1.30 | 0.00 | 485.76 | 15.15 | |
| 6 | 1.40 | 0.00 | 0.63 | 0.02 | |
| 7 | 1.68 | 0.00 | 548.06 | 17.10 | |
| 8 | 1.78 | 0.00 | 0.61 | 0.02 | |
| 9 | 2.40 | 0.00 | 528.56 | 16.49 | |
| 10 | 2.50 | 0.00 | 0.73 | 0.02 | |

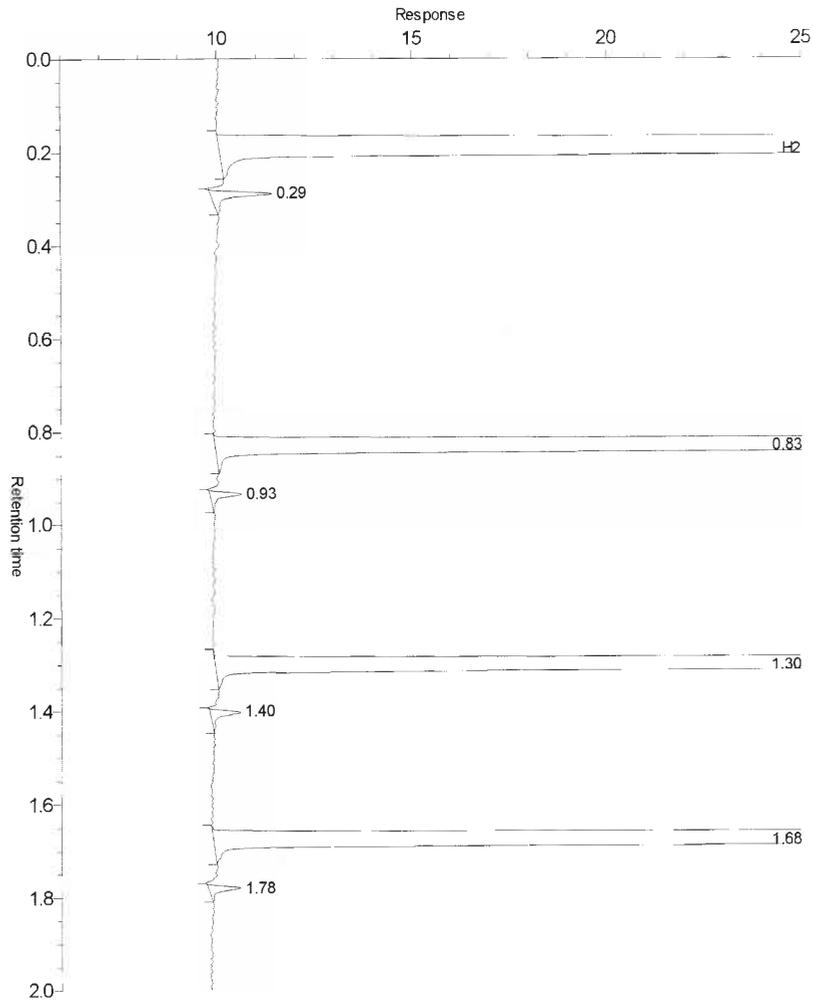
| | Peaks | Gesamtflaechen |
|--------------------------|-------|----------------|
| Total Identified Peaks | 1 | 1089.10 |
| Total Unidentified Peaks | 9 | 2116.59 |
| Grand Total | 10 | 3205.69 |

Reportzeit: 10:55am 19 February 2002

Seite 1 von 2

GC-Report

Zentrale Analytik



Reportzeit: 10:55am 19 February 2002

Seite 2 von 2

WACKER

Wacker-Chemie GmbH

Von : Dr. Wieser, WL-C-A-G/WB, LP 180, PK 20
An : Hr. Schlinkmann, WL-K/WB, LP 333, PK 10
cc : Fr. Schwaiger, WL-K/WB, LP 333, PK 10

Interne Mitteilung

| | | | | |
|---------------------|-------------------|-----------|---------|------------|
| Ihr Ansprechpartner | Unsere Zeichen | Telefon | Telefax | Datum |
| | WL-C-A-G/Dr.Wi/Ri | 5171/2280 | 5960 | 19.02.2002 |

Untersuchung von " Chemara- Gasproben " auf Wasserstoff

Chemara- Kuchen v.20.08.01

Wasserstoff: 55 Vol. %

Chemara- Kuchen v.21.08.01:

Wasserstoff: 34.6 Vol. %

Mittels GC/MS wurden nur Stickstoff und Sauerstoff nachgewiesen.

Für weitere Fragen stehe ich jederzeit gerne zur Verfügung.

Zentrale Analytik
Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Dr. Wieser

GC-Report

Zentrale Analytik



Messung: _GC\GC-23.NOCG012_H2_2001,116,1
 Bearbeiter/Bemerkung: Ri

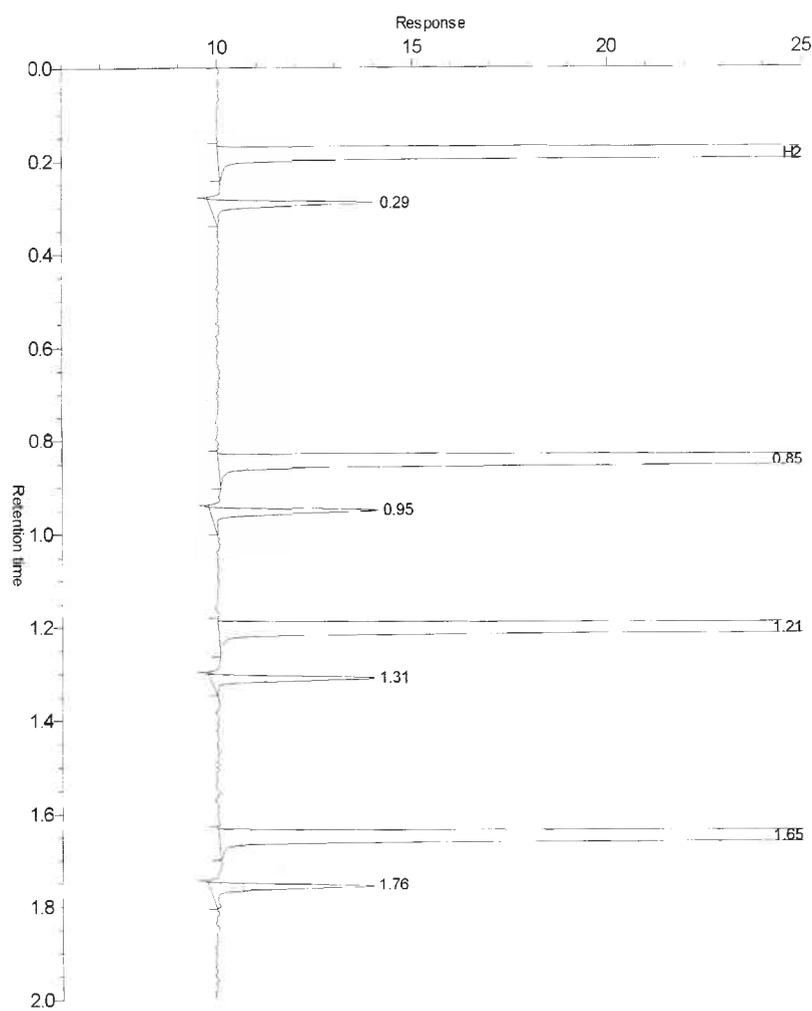
Probenbezeichnung: Chemarakuchen v. 21.8.01
 Probentyp: Sample
 Aufgenommen am: 08:18am 23 August 2001
 Laufzeit: 10.00 min.

| Peak | RT (min) | Exp.-RT(min) | Flaeche | Flaechen-% | Name |
|------|----------|--------------|---------|------------|------|
| 1 | 0.19 | 0.21 | 360.48 | 21.26 | H2 |
| 2 | 0.29 | 0.00 | 3.10 | 0.18 | |
| 3 | 0.85 | 0.00 | 342.63 | 20.21 | |
| 4 | 0.95 | 0.00 | 3.03 | 0.18 | |
| 5 | 1.21 | 0.00 | 331.37 | 19.54 | |
| 6 | 1.31 | 0.00 | 2.94 | 0.17 | |
| 7 | 1.65 | 0.00 | 325.37 | 19.19 | |
| 8 | 1.76 | 0.00 | 3.15 | 0.19 | |
| 9 | 2.22 | 0.00 | 320.48 | 18.90 | |
| 10 | 2.32 | 0.00 | 2.98 | 0.18 | |

| | Peaks | Gesamtflaechen |
|--------------------------|-------|----------------|
| Total Identified Peaks | 1 | 360.48 |
| Total Unidentified Peaks | 9 | 1335.04 |
| Grand Total | 10 | 1695.52 |

GC-Report

Zentrale Analytik

WACKER
Wacker Chemie GmbH

Reportzeit: 10:56am 19 February 2002

Seite 2 von 2

Literaturverzeichnis

- [1] Abwasserbroschüre der Wacker-Chemie
- [2] Analytische Chemie; Grundlagen, Methoden und Praxis; Georg Schwedt (1995)
- [3] Instrumentelle Analytische Chemie; Verfahren-Anwendungen-Qualitätssicherung; Karl Camman (2001)
- [4] Skriptum zur Vorlesung *Mechanische Verfahrenstechnik I*, ETH Zürich; Prof. Dr.-Ing. L. Reh (1998)
- [5] Chemie der Elemente; N.N. Greenwood, A. Earnshaw
- [6] Chemie in Bayern; Wacker Chemie GmbH, München (1997)
- [7] Römpp Lexikon Chemie-Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999