

Fachtagung: Hagelabwehr

Silberiodid:

Eigenschaften, Handhabung und
Auswirkungen auf die Umwelt

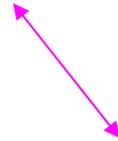


Waldemar Mzyk



Recycling

Ordnungszahl von Iod



REC 53 GmbH

Friedrichstraße 3

71679 Asperg



Themen des Vortrages

- Rec53 GmbH als Lieferant von Silberiodidlösungen
- Silber und seine Verbindungen
- Silber in der Umwelt
- Toxikologische und ökotoxikologische Wirkung von Silber
- Silberchemie bei der Wolkenimpfung
- Bewertung der ökologischen Auswirkungen der Wolkenimpfung
- Arbeitssicherheit im Umgang mit Silberiodid-Lösungen

- Anregungen, Ideen, Fragen, Diskussion

Silber Ag (Argentum)

physikalische Eigenschaften



- Schmelzpunkt: 960,5 °C
- Siedepunkt: 2163 °C
- Dichte: 10,49 g/cm³
Fe-7,8; Cu 8,9, Au-19; Pt, 21
- Einer der besten elektrischen Leiter



Silber (Ag)

chemische Eigenschaften

- Gehört zu den Edelmetallen deshalb sehr beständig und reaktionsträge
- Keine Reaktion mit Sauerstoff auch nicht bei höheren Temp.
- Löslich nur in oxidierenden Säuren (HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$) aber unlöslich in KöWa
- Stabil gegen Alkalien
- Wird durch Schwefelwasserstoff angegriffen, schwarzer Belag an Silberwaren

Silbervorkommen



- Sowohl in gediegenem Zustand als auch in zahlreichen Erzen
- Begleitmetall der Kupfer, Blei, Zink- Erze
- 0,0000079% in der Erdkruste
- 20mal häufiger als Au
- 700mal seltener als Cu

- Weltweite Produktion 23.300t (2011)



Silber

die wichtigsten löslichen Verbindungen

- AgNitrat
 - AgNitrit
 - AgSulfat
 - AgFluorid
- 2160g/l (20°C)
 - 3,7g/l(20°C)
 - 8g/l (25°C)
 - 1850g/l(15,5°C)

Silber



schwerlösliche Verbindungen

- | | |
|---|---------------------------|
| • AgCl | • 0,0019g/l (25°C) |
| • AgBr | • 0,00014g/l(25°C) |
| • AgJ | • 0,00003g/l(25°C) |
| • Ag_2S | • 0,000000000000000006g/l |
| • AgOH , Ag_2O | • 0,02g/l |
| • Ag_3PO_3 | • 0,017g/l |
| • AgCN | • 0,000001g/l |
| • AgCO_3 | • 0,035g/l |

Bildet unter Überschuss an Anionen zahlreiche gut lösliche
Komplexverbindungen (z.B Dicyanoargentat, Verwendung in der Galvanik)



Silber in der Umwelt

Der mittlere Gehalt von Silber in der
Erdrinde (0-40km) beträgt:

0,2mg/kg
0,0002g/kg

Silber in der Umwelt



Aquatisch

determiniert durch die Dissoziation/Löslichkeit der Ag-Verbindungen

Oberflächengewässer 0,0004-0,0012mg/l

Schwebstoffe/Sedimente im Gewässer 0,06-2,9mg/l

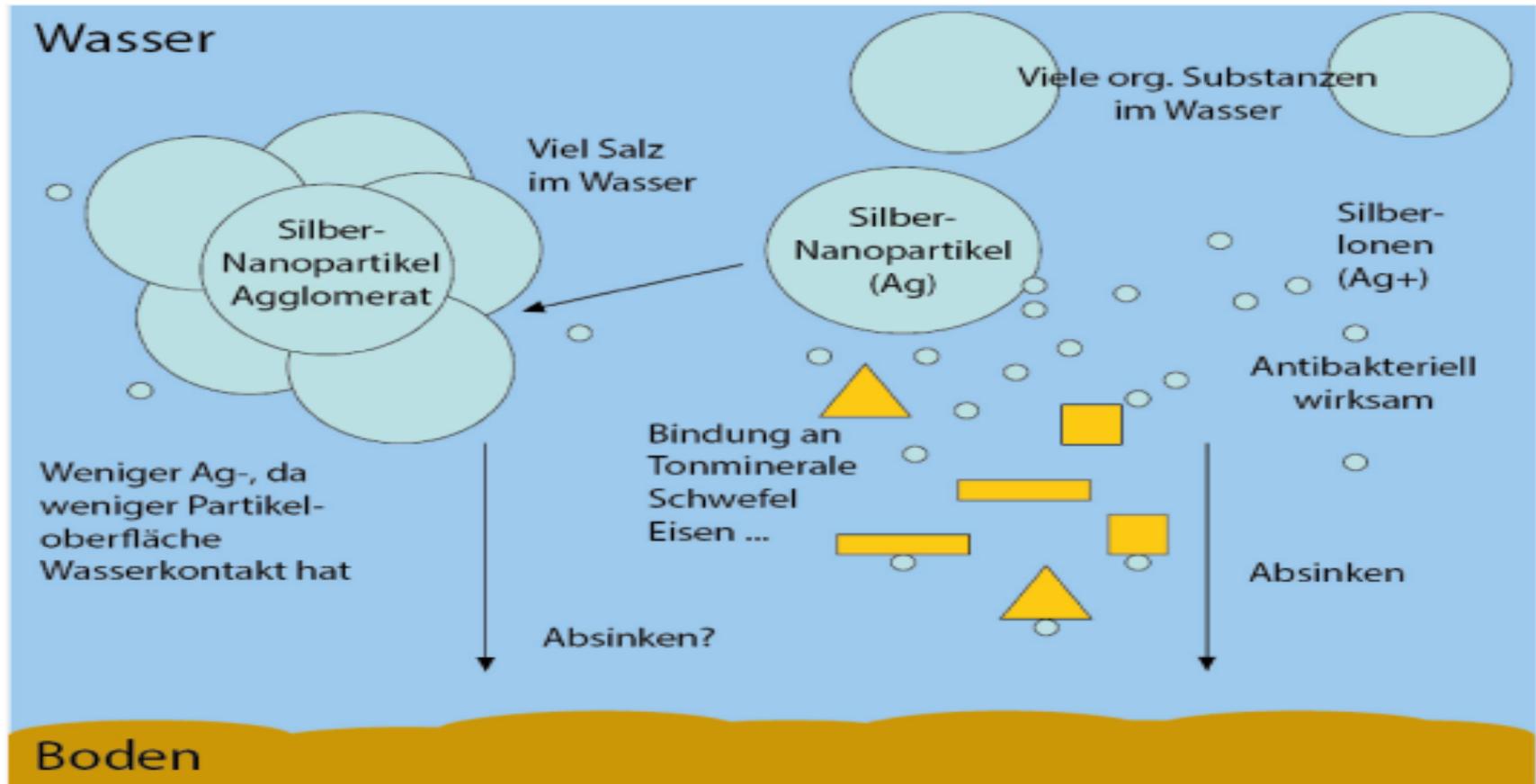
Meerwasser 0,00002-0,0001mg/l

Grenzwert im Abwasser 0,1mg/l AbwV Anh. 40

Klärschlamm einer KKA enthält ca. 35-50mg/kgTS

Grenzwert im Trinkwasser 0,01mg/l

Silber im Gewässer



Schematische Darstellung des Verhaltens von Silber in der Umwelt.

<http://www.nanopartikel.info/nanoinfo/materialien/silber/verhalten-silber/906-verhalten-in-der-umwelt>

Silber in der Luft



- Die Gesetzgebung sieht keine gezielte Emissionen in die Atmosphäre vor.
- keine spezifischen Grenzwerte für Ag an der Emissionsquelle, Silber ist nur als Staub relevant.
- TA-Luft (nur als Gesamtstaub)
20mg/m³ oder 200000mg/h (0,2kg/h)
- 17BImSchV-Abfallverbrennungsanlagen Gesamtstaub
5mg/m³
- Grenzwert (Arbeitsplatz, MAK) **0,1mgAg/m³**

Antropogene Silberemissionen in die Umwelt

Der jährliche **Silberverlust** an die Umwelt durch industrielle Abfälle ohne Silberrecycling wird auf

18.360t für 2006 geschätzt

Ca. 68% des jährlichen Silberflusses

Fotoabfälle, Zahnfüllungen, Elektronikschrotte, Münzen, Abwässer, Batterien.

Silberrecycling 5500t

Quelle: Handbuch der Umweltgifte 6/2006 Studie von Smith und Carson

Silber in der Nahrungskette

- Pflanzen 0,006 bis 0,28 mg/kg
- Pilze und Bakterien 29-210 mg/kg
- Mehl 0,3mg/kg
- Milch 0,025-0,05mg/kg
- Fleisch (Lamm, Schwein, Rind) 0,004-0,02mg/kg

- Aufnahme pro Tag max. 0,1mg
- Resorption 10%
- Anreicherung im Gewebe



Toxikologie

- Silber begleitet den Menschen seit tausenden von Jahren, der älteste Fund ist auf ca. 4500 v.Ch. datiert.
- Silber in seiner metallischen Form ist für Pflanzen und Tiere nicht giftig.
- Silber ist kein essentielles Element

Giftigkeit von Silber



- Das Silber-Kation Ag^+ aus löslichen Salzen ist sehr reaktiv und bindet sich an organisches Material.
- Durch die hohe Affinität zum Schwefel und Bildung von schwerlöslichen und sehr stabilen S-Verbindungen ist Ag^+ in der Lage z.B. Proteine zu inaktivieren und Zellen zu zerstören
- Da Ag^+ nur im wässrigen Medium existiert ist die aquatische Toxizität sehr hoch.

Toxizität von Ag⁺ auf Mensch und Tier



- Salze und Lösungen wirken Ätzend/Reizend (früher Lapis infernalis, höllischer Stein zur Warzenbehandlung.)
- Atmungsorgane können beim Einatmen von Staub dauerhaft geschädigt werden
- Kein Allergen, Sensibilisierung sehr selten
- Chronische Toxizität: Argyrose, braune irreversible Verfärbung des Gewebes, keine Beschwerden, kosmetisches Problem.



Ökotoxizität

- Nur als Ag^+ in Lösung relevant.
- Hohe Selbstreinigung der Biosphäre durch Immobilisierung an überall vorhandenen silberbindende Materialien: Biomasse, Schwefelverbindungen, Chloride, Tone.
- Ökotoxische Auswirkungen nur akut und kurzzeitig, schnelle Überführung in nicht toxischer Formen.

Immobilisierung

Ag⁺

Reduktion



Silber metallisch

Ag⁺

Bindung an Schwefel



Silbersulfid

Praktisch unlöslich im
Wasser daher ungiftig

0,00000000000000006g/l



Silberchemie in den Wolken

Status Quo:

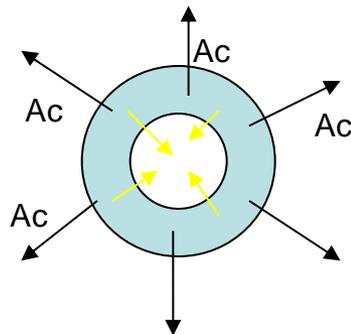
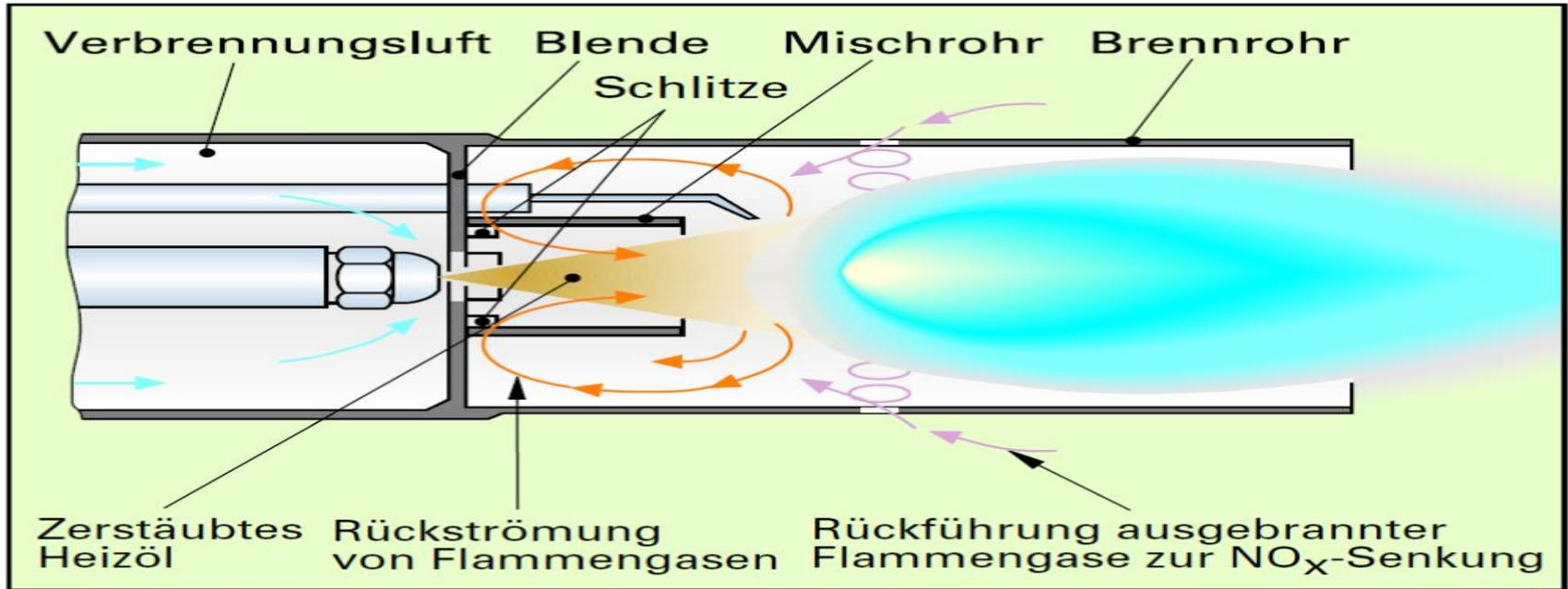
- Silberiodid gelöst in verschiedenen organischen Lösemitteln wird in einer Vorrichtung verbrannt.
- Der Verbrennungsrückstand wird mit der Thermik in die Wolke getragen

Silberchemie in den Wollken

- Was passiert bei der Verbrennung

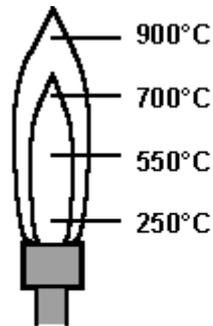


Der Brenner

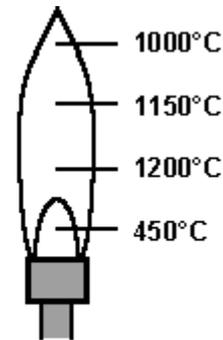


Flamme

- Temperaturen in der Flamme



leuchtende Flamme



nicht leuchtende Flamme

Silberiodid in der Flamme

- Schmelzpunkt 552°C
- Reagiert mit Oxidationsmitteln
NO_x, Sauerstoff → Zerfall zum Jod und Silber/Silberoxid
- Reagiert mit Reduktionsmitteln
CO, C, SO₂ → Silber

Silberiodid in den Schwarzpulversystemen



- Schwarzpulver Kohle (C), Schwefel(S), Kaliumnitrat (KNO_3)
- Temperatur bis ca. 2300°C
- Reaktionsprodukte CO, K_2CO_3 , K_2SO_4 , N_2
- Kann Silberiodid wirklich die Bedingungen überleben???



Silberiodid in der Wolke

Falls AgJ die Flamme überleben sollte:

AgJ löst sich partiell im Tropfen, dissoziiert zum Ag^+ und J^- und kann durch Reduktionsmitteln aus der Luft: SO_2 , Ameisensäure, zum Silber reduziert werden

AgJ ist lichtempfindlich und wird durch UV und harte Strahlung gespalten es entsteht Silber und Iod .

AgJ reagiert mit H_2S in der Wolke und bildet das sehr schwerlösliche Sulfid (Reaktion ist sicher unbedeutend)

Ökologische Auswirkung der Wolkenimpfung

Es ist sehr fraglich ob Silberiodid nach dem Einsatz überhaupt abgeregnet wird.

Das was unten ankommt ist höchstwahrscheinlich metallisches Silber das nicht toxisch ist.

Ist das was abgeregnet wird überhaupt messbar?

Boden-Immissionen



- **Gewittergröße (Cumulonimbus)**
10km Höhe und einem Gehalt von min.1g/m³
- **5 * 5 km Fläche**, Abgeregnete Wassermenge 30l/m²
- 5000m*5000m*30l=750.000.000 Liter
- 100l 6% AgJ Lösung → 6kgAgJ
- Konzentration 6000gAgJ/750.000.000
= **0,000008g/l → 0,008mg/l**
- Silbergehalt im Boden 0,2mg/kg
- Trinkwasser 0,01mg/l

Fazit

- Der Einsatz von Silber/Silberiodid zur Hagelabwehr hat einen Silbereintrag in den Boden zu Folge, der um Faktor 25 kleiner ist als die ubiquitäre Konzentration im Boden (0,2mg/kg)
- Die Emission von Iod/Iodid kann sogar als erwünscht betrachtet werden da Iod ein wichtiges Spurenelement ist.



Einsatzlösungen

Bestehen im allgemeinen aus:

- Silberiodid gelöst in einem oder mehreren brennbaren Lösungsmittel (z.B. Aceton, DMSO)
- Komplexbildner zur Verbesserung der Löslichkeit von Silberiodid
- Weitere Zusatzstoffe

(Aufgabe nicht ganz nachvollziehbar z.B Dichlorobenzol, Salze mit oxidierendem Charakter, Ammoniumsalze)



Silberiodid

Umgang:

Gefahrstoff , Gewässergefährdend, akut Kat. 1;

H400- sehr Giftig für Wasserorganismen

Gewässergefährdend chronisch Kat. 1;

H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit
Langzeitwirkung

Gefahrgut Transport

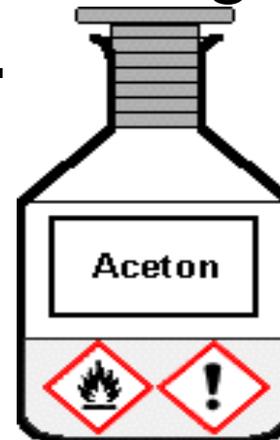
UN-Nr. 3077 Umweltgefährdende Stoff n.a.g

Klasse 9

Verpackungsgruppe: III (geringe Gefährlichkeit)

Agl-Lösungen

- Hier muss neben Silberiodid auch das Lösungsmittel berücksichtigt werden
- Beispiel: Aceton ist nur wenig toxisch aber dafür leichtentzündlich.



- **Bildet mit Luft**
Explosionsfähige
Gemische

- Umgang vergleichbar mit Benzin/Kerosin
Das Sicherheitsdatenblatt ist zu beachten.

Produkt von REC 53 GmbH

- Unsere 3/6%-ige Einsatzlösung besteht nur aus Aceton, Silberiodid und Natriumiodid mit garantierter Chemikalienqualität.
- Unser Produkt ist lagerstabil und zersetzt sich in Originalverpackung auch über Jahre nicht.
- Natriumiodid ist kein Gefahrstoff, wirkt im Aceton als Komplexbildner und verbessert u.U. die Benetzung der Kondensationskeime
- Silberiodid wird in eigener Anlage hergestellt.
- Qualitätskontrolle in eigenem Labor, Zertifikat.
- Andere Rezepturen auf Anfrage!



Bewertung der Wirksamkeit

REC 53 hat keine Möglichkeit die Impflösungen auf ihre Wirksamkeit zu testen, aus unserer Sicht gilt aber:

- Aus den vorherigen Überlegungen ist bekannt, dass die Wirkung von der Anzahl und der Beschaffenheit der Kondensationskeime abhängig ist. Diese hängt ursächlich mit der Verbrennungstechnik zusammen. (gute Verdüsung, keine Agglomeration usw.)
- Die Zusammensetzung des Lösungsmittels kann aufgrund der vollständigen Verbrennung **keine** nennenswerte Auswirkung haben.
- Durch Zusatzstoffe die bei der Verbrennung einen Rückstand bilden, kann die Beschaffenheit der Keime beeinflusst werden.

offene Fragen

- Warum gerade Silberiodid ?
- Warum wird in D so wenig mit dieser Technologie gemacht, während man weltweit Tonnen von Silberiodid-Lösung z.B. zur Schnee- und Regenerzeugung erfolgreich einsetzt.
- Siehe dazu Artikel „Regenmacher im Aufwind“ **Spektrum**

REC 53 GmbH



Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit