

Department Chemie
Lehrereinheit Anorganische Chemie
der Technischen Universität München

Stefan Schlumberger

**Entwicklung und Optimierung eines Verfahrens zur selektiven
Zinkrückgewinnung aus sauren Ascheextrakten der thermischen
Abfallentsorgung**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. J. P. Plank

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. M. Schuster
2. Univ.-Prof. Dr. W. Nitsch, em.

Die Dissertation wurde am 23.03.2005 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 16.08.2005 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2002 bis Dezember 2004 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Schuster am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt **Herrn Prof. Dr. M. Schuster** für die interessante Aufgabenstellung, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die mir gewährte wissenschaftliche Freiheit.

Dank

Mein Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. W. Nitsch für die großzügige Unterstützung sowie die wertvolle Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur und Herrn Prof. Dr. T. Fässler für die Möglichkeit, die instrumentellen Einrichtungen des Lehrstuhls zu nutzen.

Meinen derzeitigen und früheren Kollegen, Frau Dr. Kerstin Boch, Herrn Dr. F. Geistmann, Frau C. Hahn, Frau Lena Harwardt, Frau Helena Keller, Herrn Dr. A. Leopold, Frau Dr. S. Püttmer, Herrn Dr. A. Rether, Herrn Dr. R. Sacher, Herrn Ernst Schöniger und Herrn Michael Schulte-Bockholt.

Frau H. Froh und Frau M. Donaubauer für Ihre wertvollen Hilfestellungen und immerwährende Unterstützung bei der Bewältigung administrativer Probleme.

Herrn M. Barth sowie seinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für die Durchführung der Elementaranalysen.

der Firma Techform Engineering AG (Pfäffikon, CH) und Martin GmbH für Umwelttechnik (München) für die Zusammenarbeit in diesem Forschungsprojekt. Mein besonderer Dank gebührt in diesem Zusammenhang Herrn S. Ringmann für die stetige Diskussionsbereitschaft und freundschaftliche Zusammenarbeit.

allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts, deren Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für die liebevolle und großzügige Unterstützung, die mir diese Ausbildung ermöglicht hat.

Abkürzungsverzeichnis

Zeichen (Lateinisches Alphabet)

A	Wasserphase
ABA	Abwasseraufbereitungsanlage
ADR	Abdampfrückstand
AGR	Abgasreinigungssystem
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen
ARA	Abwasserreinigungsanlage
ARR	Abgas-Reinigungsrückstand
B	Behälter
BTMPPA	Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure
c	Konzentration [mol/L]
D	Verteilungsverhältnis
d	Tag
D2EHPA	Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure
D _A	Diffusionskoeffizient der Komponente A [m ² /s]
EFA	Elektrofilterasche
EOX	Extrahierbares organisch gebundenes Halogen
FAAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometer
FI	Durchflussmesser
FU	Frequenzumformer
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
HFM	Hohlfasermodule
HX	Komplexbildner
I-TEQ	Toxizitätsäquivalent
IVR	Inertisierung von Rückständen aus der Rauchgasreinigung
j	Stoffstrom [mol/m ² ·s]
K	Gleichgewichtskonstante
KA	Kesselasche
KVA	Kehrichtverbrennungsanlage
L	Liter
LD	Letale Dosis
LfU	Bayerisches Landesamt für Umweltschutz
LI	Niveaumessung
M	Motor
MF	Mutterfiltrat
MHKW	Müllheizkraftwerk
MP	Membranpumpe
MS	Mischer-Scheider
MSU	Mixer Settler Unit
MV	Magnetventil
MVA	Müllverbrennungsanlage
MW	Mittelwert

n	Stöchiometrikoeffizient
Nm ³	Normkubikmeter
O	Organische Phase
p	Druck [bar]
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
ppm	<i>Parts per million</i>
R&I	Rohre & Instrumente
REA	Rauchgas-Entschwefelungsanlage
RW	Rührwerk
SAM	Selektive Anreicherung von Metallen
SF	Sandfilter
SM	Statischer Mischer
SRE	Selektive Reaktivextraktion
SW	Soll-Wert
TMPPA	2,4,4-Trimethylpentylphosphonsäure
TMT 15	Trimercapto-S-triazin
TOC	<i>Total organic carbon</i>
TS	Trockensubstanz
TTMPPO	Tris(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinoxid
TUM	Technische Universität München
UpM	Umdrehungen pro Minute
V	Volumen [L]
\dot{V}	Volumenstrom [L/h]

Zeichen (griechisches Alphabet)

β	Stoffübergangskoeffizient [m/s]
δ	Grenzschichtdicke [m]
η	Dynamische Viskosität [kg/m·s]
τ	Verweilzeit [s]

Indizes

aq.	Wässrig
eq.	Gleichgewicht
ex.	Extraktion
f.	Feucht
org.	Organische Phase
reex.	Reextraktion
tr.	Trocken

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Thermische Abfallentsorgung	4
2.1	Entwicklung der thermischen Abfallentsorgung	4
2.2	Reststoffe und deren Verwertungsmöglichkeiten	7
2.2.1	<i>Rostschlacke</i>	9
2.2.2	<i>Metallfraktion</i>	10
2.2.3	<i>Kesselasche</i>	10
2.2.4	<i>Filterstaub</i>	11
2.2.5	<i>Weitere Reststoffe aus der Rauchgasreinigung</i>	13
3	Schwermetallabtrennung und Rückgewinnung aus Elektrofilterasche	15
3.1	Nasschemische und biologische Verfahren zur Schwermetallabtrennung	15
3.1.1	<i>Alkalische Elektrofilterascheextraktion</i>	15
3.1.2	<i>Neutrale Elektrofilterascheextraktion</i>	16
3.1.3	<i>Saure Elektrofilterascheextraktion</i>	18
3.1.4	<i>Mikrobielle Elektrofilterascheextraktion</i>	22
3.2	Rückgewinnung von Schwermetallen aus Elektrofilterasche durch thermische Verfahren	24
3.3	Rückgewinnung von Schwermetallen aus Prozesslösungen der Elektrofilterascheextraktion	27
3.3.1	<i>Abtrennung als Hydroxidschlamm</i>	27
3.3.2	<i>Festbett-Ionenaustauscher</i>	29
3.3.3	<i>Solventextraktion</i>	31
4	Flüssig/Flüssig-Extraktion	32
4.1	Modellvorstellungen zum Stoffaustausch	32
4.1.1	<i>Filmtheorie</i>	33
4.1.2	<i>Penetrationstheorie</i>	35
4.1.3	<i>Oberflächenerneuerungstheorie</i>	36

4.2	Reaktivextraktion von Metallen	38
4.3	Stoffaustauschkinetik	42
4.3.1	<i>Limitierung des Stoffaustausches</i>	42
4.3.2	<i>Experimentelle Methodik zur Bestimmung der Limitierung</i>	43
4.4	Apparative Techniken zur Flüssig/Flüssig-Extraktion	47
4.4.1	<i>Mischer-Scheider</i>	47
4.4.2	<i>Hohlfasermodule</i>	49
5	Auswahl des geeigneten Extraktionssystems	51
6	Ermittlung der chemischen, kinetischen und thermodynamischen Basisdaten	56
6.1	Chemische Reinheit des Komplexbildners	56
6.2	Chemische Selektivität des Komplexbildners	59
6.3	Gleichgewichtsuntersuchungen	64
6.4	Ermittlung der Stoffaustauschkinetik	68
7	Laborversuche zur Auslegung einer Extraktionsanlage	71
7.1	Auslegung der Mischer-Scheider Einheit	71
7.1.1	<i>Diskontinuierliche Zinkextraktion</i>	72
7.1.2	<i>Bestimmung der Phasentrennzeiten</i>	73
7.1.3	<i>Laboranlage zur pH-gesteuerten Flüssig/Flüssig-Extraktion</i>	73
7.1.4	<i>Optimierung der Rührwerksgeometrie</i>	76
7.1.5	<i>Ermittlung der optimalen Rührerdrehzahl</i>	78
7.1.6	<i>Einfluss von CO₂-Absorption auf die pH-Messung</i>	81
7.2	Extraktion in Hohlfasermodulen	83
7.3	Zusammenfassung	87

8	Pilotanlage zur selektiven Reaktivextraktion	88
8.1	Allgemeines	88
8.1.1	<i>Verfahrensübersicht der Pilotanlage zur selektiven Zinkextraktion</i>	89
8.1.2	<i>Steuer- und Regelparameter</i>	95
8.2	Testbetrieb der Pilotanlage	96
8.2.1	<i>Extraktion im Mischer-Scheider</i>	97
8.2.2	<i>Extraktion in den Hohlfasermodulen</i>	99
8.2.3	<i>Reextraktion in zwei gekoppelten Mischer-Scheider-Einheiten</i>	103
8.3	Optimierungsarbeiten	106
8.3.1	<i>Extraktion im Mischer-Scheider</i>	106
8.3.2	<i>Hohlfasermodule-Einheit</i>	109
8.3.3	<i>Reextraktion</i>	111
8.4	Dauerbetrieb der Pilotanlage	113
8.4.1	<i>Extraktion im Mischer-Scheider</i>	113
8.4.2	<i>Extraktion in den Hohlfasermodulen</i>	119
8.4.3	<i>Reextraktion</i>	127
8.4.4	<i>Simultanbetrieb aller Anlageneinheiten</i>	129
8.5	Bilanz der benötigten Betriebsmittel	132
8.6	Massenbilanz der Zinkrückgewinnung aus Filteraschen	137
8.7	Zusammenfassung	139
9	Ein neues Anlagenkonzept zur Inertisierung aller in der Filterasche vorkommenden Schadstoffe	143
9.1	Verfahrensübersicht	143
9.2	Ascherückführung an einer thermischen Abfallbehandlungsanlage	145
9.3	Wirtschaftliche Betrachtung des Verfahrens	151
9.4	Zusammenfassung	154
10	Zusammenfassung und Ausblick	155
11	Summary	157

12	Anhang	159
12.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	159
12.1.1	<i>Metallanalytik</i>	159
12.1.2	<i>Titration von Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure</i>	159
12.2	Bestimmung der kinetischen und thermodynamischen Daten	160
12.2.1	<i>Bestimmung der Reaktionslimitierung</i>	160
12.2.2	<i>Gleichgewichtsuntersuchungen</i>	161
12.3	Experimentelle Durchführung der Versuche mit der Labor-HFM-Anlage	161
12.3.1	<i>Inbetriebnahme der Anlage</i>	161
12.3.2	<i>Abfahren und Reinigen der Anlage</i>	162
12.4	Experimentelle Durchführung der Zinkextraktion mit der SRE-Pilotanlage	162
12.4.1	<i>Inbetriebnahme der Pilotanlage</i>	162
12.4.2	<i>Steuer- und Regelparameter</i>	163
12.4.3	<i>Kalibrierung der Pumpen und Durchflussmesser</i>	164
12.4.4	<i>Extraktion im Mischer-Scheider</i>	165
12.4.5	<i>Extraktion in den Hohlfasermodulen</i>	166
12.4.6	<i>Reextraktion der mit Zink beladenen Komplexbildnerphase</i>	167
12.5	Beprobung der gasförmigen und festen Reststoffe einer Abfallbehandlungsanlage	168
12.6	Statistische Grundlagen zur Bewertung analytischer Ergebnisse	171
12.6.1	<i>Statistische Fehler</i>	171
12.6.2	<i>Systematische Fehler</i>	177
12.7	Eingesetzte Geräte	179
12.7.1	<i>Labor-Anlagen</i>	179
12.7.2	<i>SRE-Pilotanlage</i>	179
12.7.3	<i>Elementanalytik</i>	180
12.8	Verwendete Chemikalien	180
13	Literatur	181

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Entstehung von Abfällen ist sehr eng mit der Existenz von Lebewesen bzw. Menschen und deren Ansiedlungen verknüpft. Schon vor 11.000 Jahren haben Menschen gelernt, Abfälle außerhalb ihrer Ansiedlungen zu lagern^[1]. Dieser Effekt lässt sich durch die Geruchsbelästigung und das Gefährdungspotential durch angelockte Wildtiere erklären. Im Laufe der Zeit wurde die willkürliche Ablagerung von Abfällen durch Vorschriften und Verordnungen reglementiert. Im Jahre 320 v. Chr. wurde in Athen die Straßenreinigung durch Anlieger mit einer Verbringung des Straßenumülls durch Abfuhrunternehmen 2 km außerhalb der Stadtmauern eingeführt^[2]. Der Zusammenhang zwischen Stadthygiene und der damit verbundenen Abnahme der Läuse-, Wanzen- und Rattenpopulation wurde bereits in der damaligen Zeit erkannt^[1]. Mit dem Untergang des Römischen Reiches gerieten diese wertvollen Informationen weitgehend in Vergessenheit, bis sie gut 1000 Jahre später mit steigender Populationsdichte wieder an Bedeutung gewannen. Seit dem 15. Jahrhundert wurden von Stadtverwaltungen Straßen zum leichteren Abtransport der Abfälle gepflastert und Bürger mit Strafen bei Verstößen gegen die Verordnungen zur Sauberkeit belegt.

Mit der Kenntnis des Zusammenhangs von Epidemien mit dem Verschmutzungsgrad des Trinkwassers und des Lebensraumes wurde der Grundstein für eine zielorientierte Lösung der Abfallproblematik gelegt. In England wurde in diesem Zusammenhang im Jahre 1876 die erste Müllverbrennungsanlage errichtet. Fast 20 Jahre später wurde 1893 in Hamburg die erste Müllverbrennungsanlage Deutschlands in Betrieb genommen.

Die Notwendigkeit neuer Anlagen zur Abfallentsorgung ergab sich direkt aus dem stetig steigenden Abfallaufkommen. Neben der thermischen Abfallentsorgung war vor allem die Hausmülldeponie sehr verbreitet. Die Problematik der Grundwassergefährdung und von Gasemissionen aus Deponien führte zu einem kontinuierlichen Rückgang der Deponien in Deutschland. Ihre Zahl sank in den Jahren von 1980 bis 1999 von 530 auf 310^[3]. Im gleichen Zeitraum wurde die Anzahl der thermischen Abfallverwertungsanlagen von 42 auf 60 erhöht^[4]. Dass sich dieser Trend auch in Zukunft fortsetzen wird, zeigt Abbildung 1, in der das steigende Haushaltsabfallaufkommen dargestellt ist.

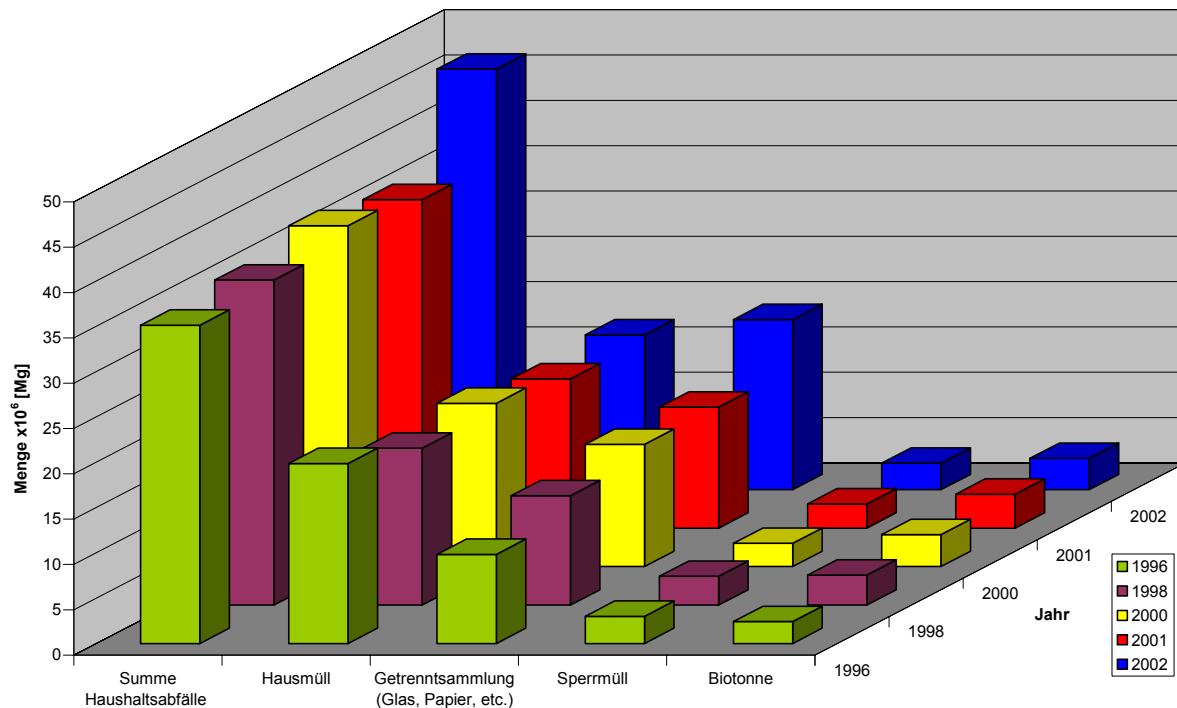


Abbildung 1 *Entwicklung des Aufkommens an Haushaltsabfällen in Deutschland von 1996 bis 2002^[5].*

Die Summe der Haushaltsabfälle ist von 1996 bis 2001 trotz aller Vermeidungsbemühungen um 3,22% gestiegen. Die Daten für das Jahr 2002 wurden durch den Umstieg auf das Europäische Abfallverzeichnis nicht mit berücksichtigt, da dies zu Verschiebungen führt.

Nachdem ab dem 1. Juni 2005 keine unbehandelten Abfälle in Deutschland mehr deponiert werden dürfen^[6], müssen insbesondere die Haus-, Sperr- und Gewerbeabfälle vor ihrer Ablagerung entweder thermisch oder mechanisch-biologisch behandelt werden.

Ein nachhaltiges Abfallkonzept kann zurzeit nur durch die thermische Abfallverwertung mit Wärmekopplung bzw. Energiegewinnung erreicht werden. Der technische Stand der Müllverbrennungsanlagen ist gegenüber dem der mechanisch-biologischen Verfahren hinsichtlich der Emissionswerte und Reststoffe deutlich im Vorteil^[7]. Die thermische Abfallbehandlung wird dabei als Senkenfunktion für besonders schadstoffhaltige Stoffströme, wie z.B. die Filteraschen, genutzt. Dort werden leichter flüchtige Schwermetalle, die über den Abgasstrom aus der Feuerung ausgetragen werden, abgeschieden und somit aufkonzentriert. Als geeignete letzte

Senke für diese Schwermetalle wird die Untertagedeponie bzw. die Verwertung als Bergversatz betrachtet, da dort Metalle durch geologische Schranken von der Hydrosphäre abgeschlossen sind^[8].

Eine Alternative zur Untertagedeponie stellt das in der Schweiz bereits etablierte Verfahren zur sauren Elektrofilterascheextraktion dar^[9]. Schwermetalle werden dabei extraktiv in einen Abwasserstrom (Mutterfiltrat) überführt, aus dem eine selektive Rückgewinnung und Rückführung in den Wertstoffkreislauf möglich ist.

In dieser Arbeit sollte ein Verfahren zur Dekontaminierung der mit organischen und anorganischen Stoffen belasteten Elektrofilteraschen (EFA) entwickelt werden. Eine saure Aschewäsche der Elektrofilteraschen mobilisiert anteilig Schwermetalle, die mit Hilfe der Solventextraktion selektiv abgetrennt und aufkonzentriert werden. Basierend auf Laboruntersuchungen wurde eine industrielle Pilotanlage zur selektiven Zinkextraktion und -aufkonzentrierung entwickelt. Zur extraktiven Aufarbeitung der Mutterfiltratlösungen kommen Mischer-Scheider und Hohlfasermodule zum Einsatz. In diesem Zusammenhang wurde eine Referenz für die Verwendung von Hohlfasermodulen zum großtechnischen Einsatz in der Flüssig/Flüssig-Extraktion und ein Vergleich zu der dispersiven Extraktion im Mischer-Scheider erarbeitet. Dieses Verfahren bietet neben den ökologischen Vorteilen der Detoxifizierung auch ökonomische Vorteile durch Einsparungen bei den Entsorgungskosten und durch die Wertschöpfung des Zielmetalls Zink.

2 Thermische Abfallentsorgung

2.1 Entwicklung der thermischen Abfallentsorgung

Von der ersten Müllverbrennungsanlage aus dem Jahre 1876 bis zum aktuellen Stand der Technik haben sich weitgreifende Veränderungen statt gefunden. Das ursprüngliche Ziel der thermischen Abfallentsorgung war eine größtmögliche Volumen- und Massenreduktion des anfallenden Müllaufkommens. Nach der thermischen Abfallbehandlung verbleiben ca. 25 Gew.-% der feucht eingebrachten Müllmenge als Feststoff. Das Volumen des zu entsorgenden Feststoffs kann somit auf ein Zehntel des ursprünglichen Müllvolumens reduziert werden^[10].

Durch das vorrangige Ziel der Volumenreduktion erhielten die gaseitigen Emissionen erst im Laufe der Zeit mehr Bedeutung. Besonders durch den zunehmenden Anteil chemischer Produkte im Hausmüll stiegen die Schadgasemissionen kontinuierlich an.

In der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) von 1974 wurden erstmals Begrenzungen für die Emissionen von Staub, HCl und CO festgelegt^[11]. Damit verbunden war die Implementierung von Filtersystemen zur Staubabscheidung und Wäschern zur Abtrennung des Chlorwasserstoffes in den Abfallverbrennungsanlagen. Im Jahre 1981 standen zur Verbrennung von Hausmüll 42 Anlagen zur Verfügung, die alle über eine Entstaubungseinrichtung verfügten. Bei nur einem Drittel dieser Anlagen war eine weitgehende Rauchgasreinigung mit integriert^[12]. Durch strengere gesetzliche Vorschriften wurden die Grenzwerte ständig verschärft und die Emissionswerte der Müllverbrennungsanlagen an den Stand der Technik angepasst. Als Reaktion auf die 1986 verabschiedete TA Luft^[13] musste die Abgasreinigung um ein zweites Wäschersystem zur Abtrennung von Schwefeldioxid erweitert werden^[14].

Niedrigere Grenzwerte für die emittierten Schwermetalle und Staubmengen machten eine deutliche Verbesserung der Entstaubungstechniken erforderlich. Im Rahmen der 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (17. BImSchV)^[15] wurden die Grenzwerte weiter gesenkt. Erstmals wurde für die Temperatur und Verweilzeit in der Feuerung eine Mindestanforderung ausgegeben. Die Abgase mussten für mindestens 2 Sekunden bei 850°C im Feuerraum zur Zerstörung der organischen Schadstoffe verbleiben. Eine Lösung der

Dioxinproblematik konnte damit allerdings nicht erreicht werden, da nach dem De Novo-Effekt bei langsamer Rauchgasabkühlung eine erhebliche Neubildung von Dioxinen und Furanen beobachtet wird^[16]. Begünstigt wird diese Neubildung durch hohe Staubgehalte, Anwesenheit von Metall- und Alkalichloriden sowie hohe Konzentrationen von CO und Unverbranntem. Eine weitere Quelle zur Dioxin- und Furan-Neubildung stellt der Elektrofilter im Temperaturbereich von 200 – 400°C dar^[17]. Neben den primären Minderungsmaßnahmen durch Beeinflussung der Randbedingungen der Rauchgasreinigung waren weitere sekundäre Maßnahmen zur Einhaltung der Dioxin- und Furan-Grenzwerte notwendig. Dies kann entweder auf dem Weg der katalytischen Zersetzung oder durch eine Abscheidung auf Aktivkohle erreicht werden. Auf diese Weise konnte eine gesicherte Einhaltung des Grenzwertes von 0,1 ng TE/m³ Rauchgas^[15] erzielt werden.

Eine weitgehende Verringerung der Stickoxide (NO_x) konnte mit der Rauchgasrückführung in den Verbrennungsraum und durch katalytische^[18] bzw. nicht-katalytische^[19] Reduktions-Verfahren erreicht werden.

Die Entwicklung der Abgasreinigung ist zum heutigen Standpunkt bereits soweit optimiert, dass zwischen den Emissionen eines Gewerbe- und Industriegebietes und den Abfallverbrennungsanlagen kein Unterschied mehr erkennbar ist. Trotzdem werden weiterhin Anstrengungen zur Optimierung der Abgasreinigung unternommen^[20-22].

Da neben den gaseitigen Emissionen einer thermischen Abfallbehandlungsanlage auch Feststoffe bei der Verbrennung anfallen, wird diesen Stoffströmen im Hinblick auf ihre nachhaltige Verwertung und Entsorgung immer mehr Bedeutung zukommen. Diese Feststoffe bestehen aus inerten Materialien, die am Verbrennungsprozess nicht teilnehmen und aus Asche der thermisch zersetzbaren Materialien. Diese Asche kann in Abhängigkeit der Temperatur entweder als Feinmaterial oder bei Temperaturen zwischen 1.100 und 1.300 °C als versintertes Granulatmaterial vorliegen^[23]. Der Feinanteil gelangt mit der Abluft als Flugstaub in den Kessel, wo er entweder als Kesselasche oder als Filterstaub abgeschieden wird. Der Hauptanteil der Asche wird als Rostasche bzw. Schlacke ausgetragen und in einer Entschrottungsanlage von Metallanteilen befreit.

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der auftretenden Stoffströme in der thermischen Abfallbehandlung wurden Untersuchungen dieser Reststoffe

durchgeführt^[24]. So konnten für ausgewählte Elemente die Stoffstrombilanzen und Verteilungen in einer Müllverbrennungsanlage ermittelt werden^[25-28]. Tabelle 1 zeigt dies für die Müllverbrennungsanlage Spittelau, Wien.

Tabelle 1 *Mittlere Transferkoeffizienten für Cu, Zn, Cd und Pb, ermittelt an der MVA Spittelau (Wien, A) ^[29].*

	Cu	Zn	Cd	Pb
Kesselasche	0,94 ± 0,01	0,43 ± 0,03	0,08 ± 0,02	0,75 ± 0,04
Filterasche	0,06 ± 0,01	0,57 ± 0,03	0,92 ± 0,02	0,25 ± 0,04
Filterkuchen	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Abwasser	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Rauchgas	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Schadstoffe können somit durch optimierte Betriebsbedingungen in verschiedenen Stoffströmen einer Müllverbrennungsanlage angereichert und separiert werden. Im Falle von Kupfer und Cadmium ist eine gezielte Aufkonzentrierung in der Kessel- bzw. der Elektrofilterasche möglich. Verwertungsmöglichkeiten bzw. die Senkenfunktion in diesen Stoffströmen werden im folgenden Kapitel 2.2 erläutert.

Zusammenfassend kommen der modernen Abfallwirtschaft zur Behandlung stofflich nicht mehr verwertbarer Reststoffe folgende Aufgaben zu:

- Inertisierung des Restabfalls bei Minimierung der abgas- und abwasserseitigen Emissionen,
- Schadstoffzerstörung bei organischen Schadstoffen bzw. Schadstoffkonzentrierung bei anorganischen Schadstoffen,
- Verminderung des zu deponierenden Abfallaufkommens / -volumens
- Nutzung des Heizwertes des Restabfalls zur Schonung der Energieressourcen,
- Überführung der Rückstände in verwertbare Sekundärprodukte zur Schonung der sonstigen Ressourcen (Stoffkreislauf).

In Abbildung 2 ist der Aufbau einer modernen Müllverbrennungsanlage nach dem Stand der Technik schematisch dargestellt.

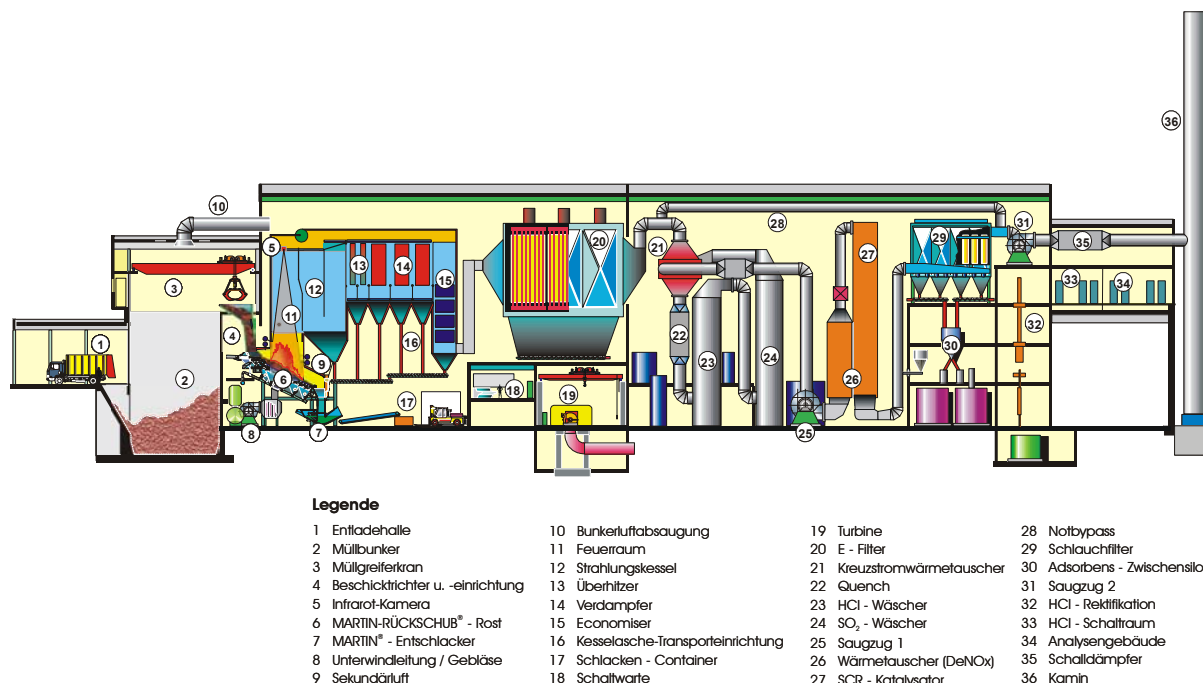


Abbildung 2 Schematischer Aufbau einer thermischen Abfallbehandlungsanlage.

2.2 Reststoffe und deren Verwertungsmöglichkeiten

Als mögliche Senken für die mit dem Abfall in eine thermische Abfallbehandlungsanlage eingetragenen Stoffe werden die von einer MVA abgehenden Stoffströme Schlacke, Metallfraktion, Asche und Abgasreinigungsrückstände (ARR) betrachtet. Die Zusammensetzung der Abgasreinigungsrückstände ist von der Art der Behandlung abhängig, je nachdem, ob es sich um ein Trocken-, Halbtrocken- oder Nassverfahren handelt. In diesen verschiedenen Stoffströmen lassen sich zum Teil sehr selektiv Schad- bzw. Wertstoffe anreichern, die anschließend in eine inerte Form überführt, separat aufgearbeitet oder selektiv zurück gewonnen werden können. In Tabelle 2 ist ein Vergleich der Konzentrationsbereiche einiger ausgewählter Elemente in den Reststoffströmen der Schlacke,

Flugasche, trocken- bzw. quasi-trockenen Rauchgasreinigung und der nassen Rauchgasreinigung dargestellt.

Tabelle 2 *Konzentrationsbereiche verschiedener Elemente in Rückständen der thermischen Abfallbehandlung^[30].*

Element	Konzentration [mg/kg]			
	Schlacke	Flugasche	trockene- / quasi-trockene ARR	nasse ARR
Al	22.000 – 73.000	49.000 – 90.000	12.000 – 83.000	21.000 – 39.000
As	0,1 – 190	37 – 320	18 – 530	41 – 210
Ba	400 – 3.000	330 – 3.100	51 – 14.000	55 – 1.600
Ca	370 – 123.000	74.000 – 130.000	110.000 – 350.000	87.000 – 200.000
Cd	0,3 – 70	50 – 450	140 – 300	150 – 1.400
Cl	800 – 4.200	29.000 – 210.000	62.000 – 380.000	17.000 – 51.000
Cr	23 – 3.200	140 – 1.100	73 – 570	80 – 560
Cu	190 – 8.200	600 – 3.200	16 – 1.700	440 – 2.400
Fe	4.100 – 150.000	12.000 – 44.000	2.600 – 71.000	20.000 – 97.000
Hg	0,02 – 8	0,7 – 30	0,1 – 51	2,2 – 2.300
K	750 – 16.000	22.000 – 62.000	5.900 – 40.000	810 – 8.600
Mg	400 – 26.000	11.000 – 19.000	5.100 – 14.000	19.000 – 170.000
Mn	80 – 2.400	800 – 1.900	200 – 900	5.000 – 12.000
Mo	2 – 280	15 – 150	9 – 29	2 – 44
Na	2.800 – 42.000	15.000 – 57.000	7.600 – 29.000	720 – 3.400
Ni	7 – 4.200	60 – 260	19 – 710	20 – 310
Pb	100 – 13.700	5.300 – 26.000	2.500 – 10.000	3.300 – 22.000
S	1.000 – 5.000	11.000 – 45.000	1.400 – 25.000	2.700 – 6.000
Sb	10 – 43	260 – 1.100	300 – 1.100	80 – 200
Si	91.000 – 308.000	95.000 – 210.000	36.000 – 120.000	78.000
V	20 – 120	29 – 150	8 – 62	25 – 86
Zn	610 – 7.800	7.000 – 70.000	7000 – 20.000	8.100 – 53.000

Das Verbringen in Senken ist für Stoffe nur dann erforderlich, wenn sie ein hohes toxisches oder ökotoxikologisches Potential aufweisen. Ein Eintrag dieser Stoffe in die Umwelt sollte vermieden werden, da dies zu irreversiblen Kontaminationen führt. Die Frage nach geeigneten Endlagerstätten stellt sich in diesem Zusammenhang gleichermaßen wie die Notwendigkeit für Verfahren, die eine Reduzierung dieser toxikologischen Stoffströme mit Rückgewinnung sekundärer Rohstoffe ermöglichen. Im Weiteren wird anhand der jeweiligen Stoffströme die Senkenfunktion bzw. der Weg zur Verwertung und Inertisierung beschrieben.

2.2.1 Rostschlacke

Rostschlacken bilden den festen Rückstand aus der Verbrennung, die aus Rostabwurf und Rostdurchfall bestehen. Sie beinhalten Gemenge aus gesinterten Verbrennungsprodukten, Nichteisen- und Eisenmetallen, Glas- und Keramikscherben und unverbrannten Resten. Bezogen auf den eingesetzten feuchten Abfall stellt die Rostschlacke mit 20 - 30 Gew.-% mengenmäßig den größten Anteil der Rückstände dar^[10].

Gemäß der in Tabelle 1 dargestellten Transferkoeffizienten kann man in den Schlacken Schwermetalle und leicht lösliche Salze wieder finden. Nahezu der Gesamteintrag an Kupfer wird aus der Verbrennung mit der Schlacke ausgetragen^[28].

Der Gehalt an Dioxinen und Furanen (PCDD/F) von 4 bis 25 ng TEQ/kg liegt geringfügig oberhalb der Kontamination unbelasteter Böden. Bis zu einer Belastung von 40 ng TEQ/kg ist der Anbau von Lebensmitteln ohne Beschränkung möglich^[31].

Die Verwertung der Schlacke als Baumaterial ist gemäß der Technischen Regel (TR) der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) in Abhängigkeit des Schadstoffgehaltes in Einbauklassen eingeteilt^[32]. Nach einer Alterungszeit wird das Auslaugungsverhalten der Schlacken hinsichtlich Schwermetallen und organischen Stoffen (TOC) optimiert. Durch die mit der Alterung verbundene Abnahme des pH-Wertes verringert sich vor allem das Auslaugungsverhalten von Blei durch die Bildung von Hydroxokomplexen^[33].

Die vollständige Inertisierung der Schlacke kann durch das Syncom[®]-Plus-Verfahren^[23,34] erzielt werden. Durch sauerstoffangereicherte Primär-Verbrennungsluft und infrarotkamerageführte Feuerungsregelung wird die intensive Verbrennungsreaktion zur Herstellung eines gesinterten und inerten Granulats genutzt, das vollständig wiederverwertet werden kann. Schlackefeinfractionen < 8 mm werden zur vollständigen Sinterung in die Feuerung zurückgeführt. Durch die erhöhte Brennbetttemperatur und die Abgasrückführung in den Feuerraum kann die Emission an Dioxinen und Furanen unter 5 µg TEQ/t Müll gesenkt werden^[34].

Neben dem Syncom[®]-Plus Verfahren sind diverse Verfahren zur Verglasung bekannt, die ebenfalls eine Inertisierung und Immobilisierung der Schwermetalle beabsichtigen (Kap. 2.2.4).

2.2.2 Metallfraktion

In der MVA-Schlacke sind Eisen- sowie Nichteisenmetalle enthalten. Eine Abtrennung des Metallschrotts gehört zur Aufarbeitung der Schlacke. Je nach Aufarbeitungskonzept fallen Grob- und Feinschrottfractionen an, von denen die magnetisch abgetrennten Eisenmengen direkt zur Verwertung ins Stahlwerk gegeben werden. Die Nichteisenmetalle werden ebenfalls bei einigen Müllverbrennungsanlagen abgetrennt und einer weiteren Auftrennung dem Schrottgewerbe zugeführt^[35]. Die abgetrennten Metalle können somit als sekundärer Rohstoff wieder in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden.

2.2.3 Kesselasche

Die Kesselasche stellt die Grobfraction des im Rauchgas enthaltenen Feststoffanteils dar und wird nach der Wärmeaustauschereinheit (*Economicer*) abgetrennt. Bezogen auf den Eintrag an feuchtem Müll verbleiben bis zu 10 Gew.-% nach der thermischen Abfallbehandlung als Kesselasche^[10]. Sie wird entweder direkt

der Schlacke zugegeben oder gemeinsam mit dem Filterstaub bzw. der Elektrofilterasche gesammelt und wie dort beschrieben verwertet oder entsorgt.

2.2.4 Filterstaub

Filterstäube enthalten einen hohen Anteil an Feinstaubpartikeln, Schwermetallen, wasserlöslichen Salzen und toxischen organischen Verbindungen. Eine unbedenkliche Verwertung oder Deponierung ist daher nicht möglich. Der Anteil an Filteraschen bezogen auf den in die Feuerung eingebrachten Abfall beträgt 1 - 3 Gew.-%^[10]. Es werden verschiedene Strategien in Abhängigkeit der nationalen Gesetzgebung und den geologischen Rahmenbedingungen zur Reduzierung des toxikologischen Potentials der Filterstäube verfolgt:

- Thermische Immobilisierungsprozesse zur Verglasung bzw. Sinterung der Filteraschen,
- Verfahren zur Verfestigung mit Additiven als Zementmatrix,
- Verfahren zur extraktiven Schwermetallabtrennung und thermischen Zerstörung toxischer Organika.

Durch thermische Immobilisierungsprozesse wie Sinterung^[36,37] oder Verglasung^[38-40] werden die Elektrofilteraschen der thermischen Abfallbehandlung in eine keramik- bzw. glasähnliche Form überführt, die anschließend als Baufüllstoff verwendet werden kann. Nachteilig wirkt sich bei diesen Verfahren besonders der hohe Energiebedarf aus, der zu einer Kostensteigerung führt. Hohe Alkalichlorid-, Alkalisulfat- und Metallfrachten führen bei der Anwendung dieser Technologien zu Problemen.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt stellt die am häufigsten angewandte Technologie zur Immobilisierung die Verfestigung und Stabilisierung mit Hilfe von Zement oder anorganischen Bindemitteln dar^[41-43]. Schwermetalle sollen durch chemische und mineralogische Prozesse mit Hilfe verschiedener Bindemittel in eine Matrix

eingebunden werden. Nachteilig wirkt sich bei diesen Verfahren das hohe Bindemittel/Asche-Verhältnis aus, da somit die Masse des abzulagernden Materials auf ein Mehrfaches ansteigt. Des Weiteren erreichen die Eluatwerte für die Elemente Zink, Cadmium, Chrom(VI) und Molybdän nicht die vorgeschriebenen Grenzwerte^[44].

In Deutschland werden die Filteraschen derzeit zur Verwertung als Versatzmaterial im Bergbau verwendet. Bei der Auswahl der Einbaubereiche muss ein Kontakt mit Grundwasser aufgrund der Eluierbarkeit der Schwermetalle ausgeschlossen werden. Deshalb bieten sich in diesem Zusammenhang die Hohlräume des Salz- und Steinkohlebergbaus an^[45].

Bei den bisher beschriebenen Verfahren ist eine Wertstoffrückgewinnung der in der Filterasche vorhandenen Metalle nicht mehr möglich. Eine Alternative sind extraktive Verfahren, die eine Überführung der Schwermetallfracht in einen wässrigen Stoffstrom ermöglichen. Die Schwermetalle können dann mit geeigneten Verfahren abgetrennt und wiedergewonnen werden.

Im sogenannten 3R-Verfahren werden die anfallenden Filteraschen mit der aus der sauren Rauchgasreinigung gewonnenen Salzsäure bei pH-Werten zwischen 0 bis 1 extrahiert. Die Rückgewinnung der Schwermetalle kann z.B. durch Ionenaustausch erfolgen. Die gewaschene Filterasche wird kompaktiert und zur Vernichtung der toxischen Organika in die Feuerung rückgeführt und dort mit in die Schlacke eingebunden^[46].

Für die direkte Rückgewinnung von Metallen in den üblichen Recycling-Prozess ist der Metallgehalt in den Filterstäuben zu gering. Sieht man von den Alkali- und Erdalkalimetallen ab, ist vor allem der Zinkgehalt der Filteraschen für eine wirtschaftliche Rückgewinnung interessant. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, liegt in Abhängigkeit der Abfallzusammensetzung und Betriebsweise der MVA die Zinkkonzentration im Bereich zwischen 7 bis 70 g/kg. Eine Weiterentwicklung der 3R-Technologie in Kombination mit einer Zinkrückgewinnung wird in Kapitel 3.1.3 erläutert. Alternative Konzepte zur Schwermetallrückgewinnung aus Filteraschen der thermischen Abfallbehandlung werden in Kapitel 3 betrachtet.

2.2.5 Weitere Reststoffe aus der Rauchgasreinigung

Neben den Filterstäuben fallen bei der Rauchgasreinigung je nach Betriebsweise feste und flüssige Reststoffe an. Prinzipiell stehen trockene, quasi-trockene und nasse Verfahren zur Abgasreinigung zur Verfügung. Da für das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren zur Zinkrückgewinnung aus Elektrofilterascheextrakten eine nasse Abgasreinigung Grundvoraussetzung ist, werden nur die hierbei anfallenden Reststoffe besprochen. Bei den Reststoffen der trockenen bzw. quasi-trockenen Verfahren sei auf die Literatur verwiesen^[1].

Bei der nassen Entfernung von sauren Schadgasen fällt vor allem das in der ersten Wäscherstufe abgeschiedene Chlorwasserstoffgas an, das ausgewaschen und über eine Rektifikationseinheit aufgereinigt, konzentriert und als technisches Produkt (HCl, 30%) vermarktet wird. Die bei der Rektifikation verbleibenden Stoffströme des Waschwassers und der schwermetallhaltigen Restwasserfraktion können in den Wäscher zurückgeführt, eingedampft und dann entsorgt werden.

In der zweiten Stufe der nassen Rauchgaswäsche fällt bei der Rauchgas-Entschwefelungsanlage (REA) zur SO₂-Entfernung mit Kalkmehl Gips an. Dieser REA-Gips kann ausgeschleust und zum einen im Bergversatz, zum anderen aber auch stofflich in der Gips- und Baustoffindustrie verwertet werden. Ausschlaggebend für die Verwertung bzw. die Entsorgung sind die jeweils gültigen Grenz- und Eluatwerte.

Alternativ zur Gipsausschleusung können die Waschwässer der sauren und alkalischen Wäsche nach dem Gewebefilter zur Staubabscheidung über einen Sprühtrockner in das ca. 200 °C heiße Rauchgas zugegeben werden. Die bei dieser Art der Eindampfung entstehenden gemischten Salzfrachten können nicht separiert bzw. verwertet werden und müssen demzufolge untertage deponiert werden.

Waschwässer können nach vorheriger Schwermetallabtrennung oder –ausfällung in einen Vorfluter geleitet werden. Da sie hauptsächlich Alkali- und Erdalkalichloride enthalten, werden die Fließgewässer nicht toxikologisch belastet. Als letzte Senke für diese Chloridfrachten dienen die Ozeane. Am Beispiel des Schwarzen Meeres soll dies verdeutlicht werden. In hoch entwickelten, industriellen Volkswirtschaften werden pro Einwohner und Jahr ca. 70 kg Chlor in die Hydrosphäre abgegeben^[47,48]. Über die etwa zweihundert Millionen Menschen, die im Einzugsgebiet der Donau leben, stellt das schwarze Meer aufgrund seines zu vernachlässigenden Austausches mit dem Mittelmeer als quasi Binnenmeer die letzte Senke für diese

anthropogene Chloridfracht dar. Über einen Betrachtungszeitraum von zehntausend Jahren führt dies zu einem Salzanstieg von 0,1 % gegenüber dem jetzigen Salzgehalt^[7].

3 Schwermetallabtrennung und Rückgewinnung aus Elektrofilterasche

3.1 Nasschemische und biologische Verfahren zur Schwermetallabtrennung

Nasschemische Verfahren zur Elution der hohen Schwermetallgehalte aus den Elektrofilteraschen sind seit Beginn der 90er Jahre mit der Entwicklung des 3R-Verfahrens^[46] bekannt. Die Ascheextraktion erfolgt bei diesen Verfahren in einer Rührkesselkaskade mit anschließender Fest/Flüssig-Trennung mittels geeigneter Filtrationsverfahren, z.B. Vakuumband-Filtration. Das schwermetallhaltige Filtrat wird im Folgenden als Mutterfiltrat bezeichnet.

Bei den biologischen Verfahren zur Metallgewinnung ermöglichen Mikroorganismen die Nutzung von Ressourcen, die bisher konventionell noch nicht verfügbar waren^[49-51]. Pilze und Bakterien fungieren als Biokatalysatoren und überführen metallhaltige Systeme in eine wasserlösliche Form^[52,53].

Im Folgenden werden verschiedene Verfahren für die nasschemischen und biologischen Verfahren zur Mobilisierung von Schwermetallen aus EFA der thermischen Abfallbehandlung beschrieben.

3.1.1 Alkalische Elektrofilterascheextraktion

Das Ziel der alkalischen Extraktion von Filteraschen der thermischen Abfallbehandlung ist die Separierung der amphoteren Elemente Blei und Zink als lösliche Hydroxokomplexe. Die im alkalischen Medium nicht löslichen Metalle verbleiben dabei im Feststoff. Bisher existieren zu dieser Variante der Ascheextraktion lediglich Laboruntersuchungen. Die Extrahierbarkeit von Blei- und Zink wurde in Abhängigkeit des Fest/Flüssig-Verhältnisses und der Natronlaugenkonzentration im Bereich von 0,25 bis 5 mol/L untersucht. Die Extraktionsausbeuten für Zink liegen unter 30 %, für Blei werden bis zu 85 % erreicht^[54]. Durch den gallertartig vorliegenden Niederschlag ist bei diesem Verfahren die Fest/Flüssig-Trennung schwierig.

Laboruntersuchungen zur alkalischen Flugascheextraktion mit 3 molarer NaOH und anschließender extraktiver Aufarbeitung durch basische Solventextraktion mit 7-(4-Ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxychinolin (Kellex 100) ergaben für Pb eine Rückgewinnung von 98 %. Zink wurde unter diesen Bedingungen zu 15 % extrahiert. Die Reextraktion mit 0,1 molarer HCl erfolgte für Blei zu 100 % und für Zink zu 50 %. Anschließend wurde das in der sauren Reextraktionslösung enthaltene Zink mit Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (D2EHPA) von Blei getrennt^[55]. Bezogen auf die eingesetzte Flugasche konnte mit diesem Verfahren 81 % des Bleigehalts und lediglich 8 % des Zinkgehalts zurück gewonnen werden. Eine wirtschaftliche Nutzung der alkalischen Flugascheextraktion zur Zink-Rückgewinnung ist somit nicht gegeben.

3.1.2 Neutrale Elektrofilterascheextraktion

Durch die weltweit kontinuierlich zunehmende Menge an Filteraschen ist die Nachfrage an Verfahren zur Inertisierung und Verwertung dieses Reststoffes der thermischen Abfallbehandlung stetig gestiegen. Besonders in Japan werden Verfahren zur thermischen Inertisierung bzw. Verglasung angewandt (vgl. Kap. 2.2.4). Aufgrund der hohen Bevölkerungsdichte bei gleichzeitig limitierten Ablagerungsmöglichkeiten ist die Verwertung der Reststoffe der thermischen Abfallbehandlung hier unverzichtbar. Da unbehandelte Filterstäube aufgrund ihrer leicht mobilisierbaren Salz- und Schwermetallfrachten nicht direkt zur Verwertung als Bauhilfsstoffe eingesetzt werden können, müssen die Störstoffe vorher abgetrennt werden^[56]. Neben den in Kapitel 2.2.4 dargestellten Methoden zur thermischen Inertisierung der Filteraschen, die mit einem erhöhten Korrosionsrisiko durch den hohen Chloridgehalt in den Elektrofilteraschen verbunden sind, kann die Entfernung der Salzfrachten durch eine wässrige Extraktion der Filterstäube erfolgen. Die Ascheextraktion trägt dabei zu keiner Reduktion der organischen Schadstoffe (Dioxine, Furane) bei.

Die hohe Wasserlöslichkeit der Alkali- und Erdalkalichloride, die ein Hauptbestandteil der Filteraschen sind (Chloridgehalt: 11-156 g/kg), ermöglicht die Mobilisierung der löslichen Salzfrachten mit einer Neutralwäsche. Vor allem die nahezu vollständige Chloridextraktion ist zur Verwertung der nichtlöslichen Bestandteile als Füllmaterial und Bauhilfsstoffe erforderlich^[44,57]. Somit erfüllt der resultierende Feststoff mit

einem Chloridgehalt < 200 mg/kg die Anforderungen zur Verwertung im Portlandzement^[58,59].

Bei der neutralen Aschewäsche gehen allerdings auch amphotere Schwermetalle wie Pb und Zn teilweise in Lösung. In Tabelle 3 ist für einige Elemente die Eluierbarkeit bei der neutralen Aschewäsche für verschiedene Fest/Flüssig-Verhältnisse dargestellt.

Tabelle 3 *Konzentration ausgewählter Elemente in Filterasche und Waschwasser in Abhängigkeit des Fest/Flüssig(L/S)-Verhältnisses^[60].*

Element	Gehalt in der Filterasche	Gehalt in der Wasserphase				
		L/S = 2	L/S = 5	L/S = 10	L/S = 20	L/S = 100
Ca [%]	12,0	2,5	3,8	4,3	6,1	7,5
Si [%]	11,2	0,1	ND	ND	ND	ND
Mg [%]	1,7	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2
Al [%]	4,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,7
Na [%]	4,3	2,4	2,3	2,1	2,0	2,3
K [%]	4,0	2,7	2,8	2,6	2,5	2,6
Fe [%]	1,9	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
P [%]	2,6	0,1	0,2	0,2	0,2	0,5
Cl [%]	5,8	3,4	4,8	5,2	5,6	5,6
Pb [mg/kg]	1667,0	2,1	4,1	5,5	7,2	19,0
Cd [mg/kg]	104,0	0,9	0,8	0,8	0,9	0,7
Cr [mg/kg]	327,0	4,5	9,3	16,9	25,6	43,8
Cu [mg/kg]	1026,0	0,4	0,5	0,5	0,6	0,5
Zn [mg/kg]	8630,0	0,3	0,4	0,8	1,0	4,4

Die extrahierbaren Bestandteile können in drei Kategorien eingeteilt werden. Wasserlösliche Anteile, die sich an der Oberfläche der Elektrofilterasche befinden, gehen leicht in Lösung. Dies sind vor allem Blei, Cadmium, Chrom, Kalium, Natrium und Chlorid. Elemente wie Aluminium und Silizium, die im Inneren der Flugasche-Matrix fest eingebunden sind, werden nur geringfügig eluiert. Zur letzten Kategorie gehören Elemente, die aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit nicht extrahiert werden, wie beispielsweise CaCO_3 , $7\text{CaO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ und SiO_2 ^[61-66]. Die erwünschte Reduktion der Alkali- und Erdalkalifrachten konnte bei Calcium, Kalium und Natrium mit einer Abreicherung um mehr als 50 % erreicht werden. Für eine Verringerung der Korrosionseigenschaften war vor allem die Chloridextraktion von 95 % ausschlaggebend^[60].

Eine neue Methode zur neutralen Ascheextraktion beruht auf dem Einsatz von überkritischem CO_2 . Die Eluatwerte der verbleibenden Aschen können so deutlich reduziert und die Einsatzmöglichkeit der Extraktionsrückstände im Straßenbau als Sand-Ersatzstoff oder in zement-stabilisierten Systemen zudem verbessert werden^[67]. Nachteilig wirkt sich hierbei der hohe apparative Aufwand und die damit verbundenen hohen Kosten aus. Eine möglichst hohe Schwermetallabtrennung durch den Zusatz verschiedener organischer Extraktionssysteme wurde ebenfalls untersucht. Bezogen auf Zink konnte allerdings keine nennenswerte Steigerung der Metallausbeute erzielt werden^[67]. Die selektive Rückgewinnung einzelner Schwermetalle ist mit diesem Verfahren nicht möglich, zumindest wurden hierzu keine Angaben gemacht.

3.1.3 Saure Elektrofilterascheextraktion

Bei diesem Extraktionsverfahren werden die bei der Rauchgasreinigung anfallenden sauren Prozesslösungen zur Mobilisierung der in den Flugstäuben vorhandenen Schwermetalle genutzt. Die Vorgehensweise, zwei Schadstoffströme in synergistischer Weise zu verwerten, wurde erstmals im Rahmen des 3R-Verfahrens^[46] aufgezeigt (Abbildung 3). Nach der Schwermetallextraktion werden die hochtoxischen, organischen Komponenten (Dioxine, Furane, polychlorierte Biphenyle), die am Feststoff gebunden bleiben, durch Rückführung in die Feuerung

zerstört. Durch die extractive Entfernung der vorhandenen Schwermetalle wird für sie eine Senke innerhalb des Prozesses geschaffen. Somit erfolgt keine Aufkonzentrierung durch die Rückführung in die Feuerung. Zur Vermeidung des Rostdurchfalls der zugegebenen extrahierten Filterasche wurde diese mit einem Bindemittel kompaktiert und pelletiert in die Feuerung gegeben^[46].

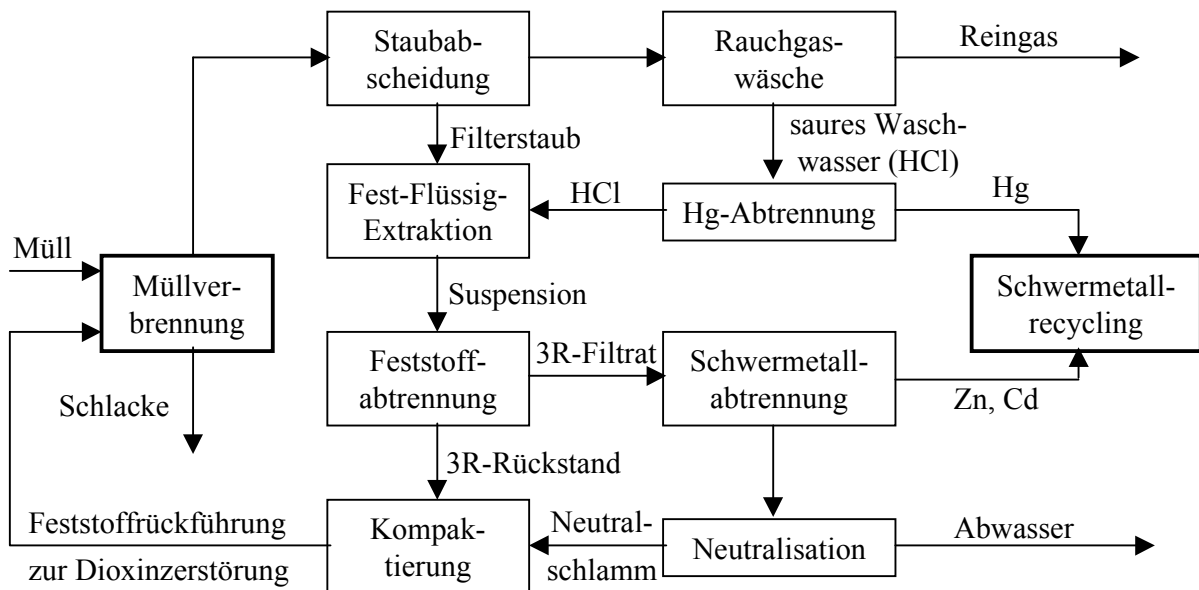


Abbildung 3 Schema des 3R-Verfahrens (Rauchgasreinigung mit Rückstandsbehandlung).

Die Schwermetalle in der anfallenden Prozesslösung (3R-Filtrat) werden in einer Neutralisationsfällung gemeinsam angereichert und in einer Untertagedeponie entsorgt^[46]. In Vorflutern werden die anfallenden Salzfrachten, vorwiegend NaCl und CaCl₂, ohne Umweltbeeinträchtigung kontrolliert abgeleitet^[8].

Alternativ zur Ausfällung der Schwermetalle wurde im Labormaßstab ein Verfahren zur extractiven Trennung der im 3R-Filtrat vorhandenen Schwermetalle erarbeitet. Verwendet wurde ein Modellsystem mit der in Tabelle 4 gegebenen Zusammensetzung.

Tabelle 4 *Zusammensetzung des Modellsystems zur kontinuierlichen Metallextraktion.*

Element	Konzentration
Zn	500 mg/L
Cd	50 mg/L
Cu	50 mg/L
Chlorid	0,5 mol/L

In einer zweistufigen Mischer-Scheider-Extraktionseinheit wurden Zink(II) und Cadmium(II) mit dem quartären Ammoniumsalz Methyltri(octyl/decyl)ammoniumchlorid (Alliquat 336) als negativ geladene Chlorokomplexe zu 95% abgetrennt. Kupfer wurde dabei zu 10% mitextrahiert. Die zweistufige Reextraktion erfolgte mit 0,5M Ethylendiaminlösung nahezu vollständig. Cd und Zn wurden im Rückextrakt auf 460 mg/L Cd und 4,4 g/L Zn angereichert. Für eine wirtschaftliche Verwertung des Rückextrakts zur elektrolytischen Zinkrückgewinnung müsste eine weitere Extraktions/Reextraktionseinheit zur Aufkonzentrierung mit Di(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (D2EHPA)/H₂SO₄ eingesetzt werden^[68].

Aus dem verwendeten Modellsystem konnten lediglich 480 mg Zink pro Liter Filtrat abgetrennt werden. Eine Eignung dieses Verfahrens zur Aufarbeitung des anfallenden 3R-Filtrats mit höheren Metallgehalten und komplexerer Zusammensetzung wurde experimentell nicht nachgewiesen. Es wurde lediglich darauf verwiesen, dass zur Metallrückgewinnung aus dem 3R-Filtrat weitere mehrstufige Extraktionseinheiten notwendig sind. Darüber hinaus sind zusätzliche Spülschritte zur Entfernung der koextrahierten Pb(II), Fe(III) und Cu(II)-Mengen aus der organischen Phase mit 0,1M Chloridlösung erforderlich. Anlagentechnisch ist dieses Verfahren zur Zinkextraktion durch die hohe erforderliche Extraktionsstufenanzahl sehr aufwändig und kostenintensiv. Da keine selektive Zinkabtrennung erreicht wurde, ist die Effizienz der Zinkrückgewinnung durch Elektrolyse deutlich reduziert. Eine wirtschaftlich relevante Rückführung von Wertmetallen ist somit nicht möglich.

Eine Weiterentwicklung des 3R-Verfahrens stellt das Techform IVR^[90]- bzw. das von-Roll-Fluwa-Verfahren^[9] dar. Die Ascheextraktion wird dabei in einer zwei- bis dreistufigen Rührkesselkaskade durchgeführt. Bei einem pH-Wert von 3,5 gehen die

Schwermetalle weitgehend in Lösung, während Matrixelemente wie Aluminiumoxid, Eisenoxid und Siliciumoxid im Feststoff verbleiben. Mit einem Vakuumbandfilter wird die Filtratphase (Mutterfiltrat) vom festen Rückstand (Filterkuchen) getrennt. Zink kommt in den Filteraschen mit bis zu 60% hauptsächlich als lösliches Hydrozinkit $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ vor^[69]. Die inerten zinkhaltigen Bestandteile liegen vor allem silikatisch als Willemit Zn_2SiO_4 und Gahnit $ZnAl_2O_4$ vor^[69], die bei der sauren Ascheextraktion nicht in Lösung gebracht werden können. Zur pH-Einstellung werden die basischen und sauren Wäscherabstöße der nassen Rauchgasreinigung sowie Kalkmilch und Salzsäure verwendet. Durch die Reaktion des sulfathaltigen basischen Wäscherabstoßes mit dem im Mutterfiltrat vorliegenden Calcium wird Gips gebildet, der die Filtrationseigenschaften der Filteraschesuspension verbessert. In Tabelle 5 ist eine Auswahl der relevanten Schwermetalle und deren Konzentrationsbereich angegeben. Im Mutterfiltrat vorliegendes Eisen(II) wird durch Zudosierung einer Wasserstoffperoxidlösung ($C_{H_2O_2} = 30\%$) oxidiert und als schwerlösliches $Fe(OH)_3$ ausgefällt und abgetrennt.

Tabelle 5 *Übersicht einiger im Mutterfiltrat vorhandener Metalle (KVA Linthgebiet, Niederurnen, CH).*

Metall	Konzentrationsbereich [mg/L]
Blei	65 – 90
Cadmium	120 – 180
Calcium	1.500 – 4.000
Eisen	0,1 – 0,8
Kupfer	0,5 – 1,8
Zink	3.000 – 12.000

Das Verfahrensprinzip der sauren Aschewäsche ist in der Schweiz bereits bestens etabliert. Derzeit sind sieben Anlagen mit integrierter saurer Aschewäsche in Betrieb und drei weitere im Bau oder in Planung^[9]. Lediglich an zwei dieser Anlagen sind

Verfahren zur Schwermetallrückgewinnung vorgesehen bzw. in Betrieb. Eine detaillierte Betrachtung der Schwermetallrückgewinnung befindet sich in Kapitel 3.2.

Alternative Verfahren, die unterschiedliche Säuren zur Extraktion nutzen, sind lediglich im Labormaßstab bekannt. An dieser Stelle sei auf die dazu verfügbare Literatur verwiesen^[54,70,71].

3.1.4 Mikrobielle Elektrofilterascheextraktion

Vor allem für Wertstoffe, die in niedrigen Konzentrationen vorliegen, ist mit konventionellen Extraktionstechniken eine wirtschaftliche Rückgewinnung nur mit hohem Aufwand möglich. In diesem speziellen Fall ist die mikrobielle Extraktion eine geeignete Alternative^[72]. Zur Metallrückgewinnung aus wässrigen Elektrofilterasche-Suspensionen wurden *Pseudomonas putida*, *Aspergillus niger*, *Bacillus megaterium*, *Thiobacillus thiooxidans* und *Thiobacillus ferrooxidans* als Testorganismen eingesetzt. Mit *P. putida* wird durch metabolischen Abbau Zitronensäure als Elutionshilfsstoff freigesetzt. Innerhalb von fünf Tagen konnten in einer angesetzten Kultur^[73] die Metalle Zink, Cadmium und Nickel mit Extraktionsausbeuten im Bereich von 55 – 78 % extrahiert werden. Der maximale EFA-Gehalt der Suspension betrug 30 g/L^[74]. In Abbildung 4 ist die Mobilisierung verschiedener Metalle mit den untersuchten Mikroorganismen dargestellt.

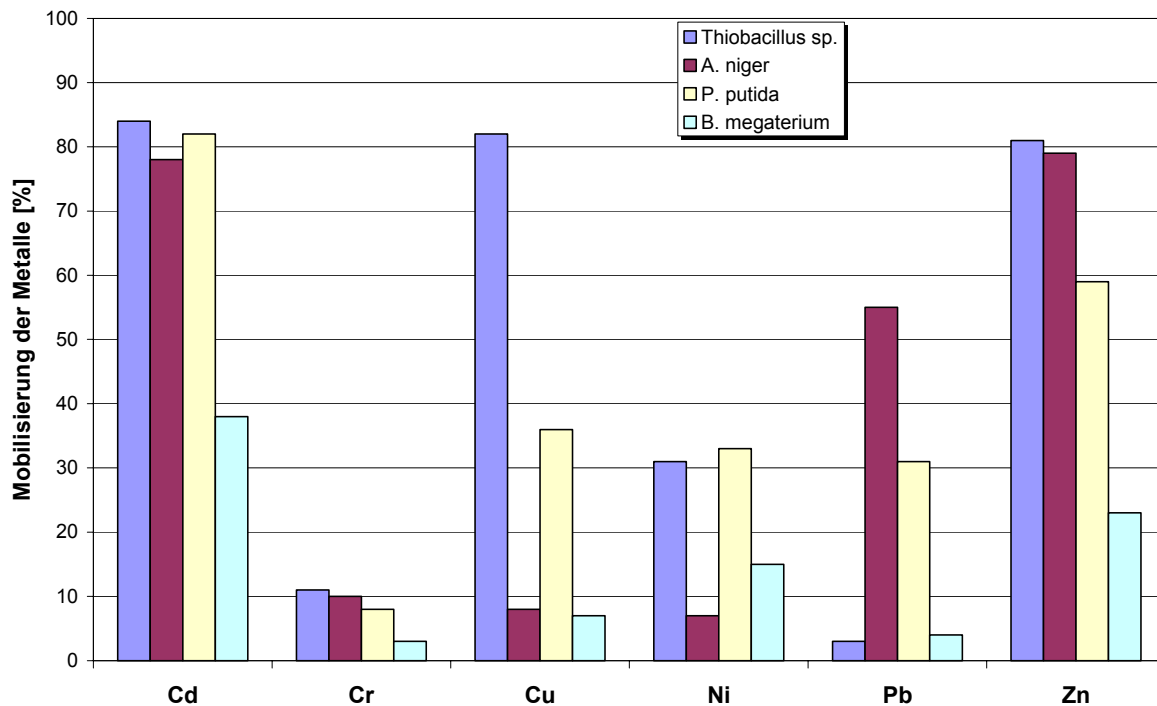


Abbildung 4 Mikrobielle Elektrofilterasche-Extraktion mit verschiedenen Mikroorganismen (*Bacillus megaterium*, *Pseudomonas putida*, *Thiobacillus sp.*, *Aspergillus niger*) aus wässriger EFA-Suspension mit einem Aschegehalt von 20 g/L^[75].

Vergleicht man die Extraktionsausbeuten mit denen der nasschemischen Extraktion, so lässt sich im Hinblick auf das Element Zink mit *Thiobacillus sp.* und *Aspergillus niger* eine ähnliche Abtrennung erzielen. Nachteilig wirken sich die langen Reaktionszeiten der mikrobiellen Extraktion aus, die große Reaktionsvolumina erfordern^[76,77]. Die Anschaffungskosten für eine großtechnische Anlage sind vergleichbar mit denen einer nasschemischen Ascheextraktion^[78]. In absehbarer Zeit wird diese Variante der Ascheextraktion mit den nasschemischen Verfahren noch nicht konkurrieren können, da bislang keine vermarktbareren Produkte erzielt werden.

3.2 Rückgewinnung von Schwermetallen aus Elektrofilterasche durch thermische Verfahren

Bei der thermischen Behandlung von Rückständen aus Abfallverbrennungsanlagen sollen folgende Ziele erreicht werden:

- Volumenreduktion der angefallenen Reststoffmenge,
- Zerstörung organischer Schadstoffe, vor allem Dioxine und Furane,
- Herstellung eines auslaugungsstabilen Inertstoffes, der weiter verwendet werden kann.

Die thermischen Verfahren können in Verglasungsverfahren, Schmelzverfahren und Sinterungsverfahren eingeteilt werden^[30]. Sie kommen vor allem in den Ländern zum Einsatz, die über keine geeigneten Lagerplätze mit ausreichender Senkenfunktion für die mit organischen und anorganischen Schadstoffen hoch angereicherten Rauchgasreinigungsprodukte verfügen.

Verglasungsverfahren erzeugen aus den Reststoffen mit Zusatz von Additiven bei 1000-1500°C ein amorphes, einphasiges, glasähnliches Produkt. Die organischen Schadstoffe werden bei diesen Temperaturen nahezu vollständig zerstört. Durch die Einbindung der Schwermetalle in die Glasmatrix wird ein inertes, auslaugungsstabiles Produkt erhalten^[38-40].

Im Gegensatz dazu werden bei den Schmelzverfahren keine glasbildenden Additive zugesetzt. Bei 1000-1500°C wird eine mehrphasige Schmelze erhalten, aus der verschiedene Metallphasen abgetrennt werden können^[79]. Aus dieser Legierung können nach einer weiteren thermischen Aufarbeitung einzelne Metalle abgetrennt werden^[80].

Verfahren zur Sinterung der Filterstäube werden bei Temperaturen von ca. 900°C betrieben^[36,37]. Die Reststoffe werden dabei partiell verfestigt und verdichtet, so dass das versinterte Produkt Inertstoffqualität erreicht. Eine Optimierung der Sinterung kann während des Verbrennungsprozesses erzielt werden, da die benötigten Temperaturen bereits in der Feuerung erzielt werden (vgl. Kap. 2.2.1).

Eine Rückgewinnung von Schwermetallen aus diesen thermischen Verfahren ist vor allem für leichter flüchtige Elemente interessant, da diese bei den hohen Temperaturen in die Gasphase gelangen und dort analog zu Rauchgasreinigung mit Filtersystemen als sekundäre Elektrofilterasche abgetrennt werden können^[81]. Für Blei, Cadmium und Kupfer wurde eine maximale Abtrennung von 80 – 96% bei 1000-1100°C in einer Luft-Atmosphäre aus Elektrofilterasche erzielt. Zink konnte unter analogen Bedingungen lediglich zu 40% in die Gasphase überführt werden^[82]. Durch Variation der atmosphärischen Bedingungen konnte in Laborversuchen die Effizienz der Metallverflüchtigung deutlich gesteigert werden^[69,83,84].

In diesen sekundären Filteraschen liegen die Schwermetalle in konzentrierter Form vor (Tabelle 6), so dass eine Rückgewinnung einzelner Metalle wirtschaftlich interessant ist.

Tabelle 6 Metallgehalte der sekundären Elektrofilterasche^[54].

Element	Konzentration [Gew.-%]
Al	1,85
Ca	0,23
Fe	2,12
K	7,95
Mg	0,06
Na	11,48
Pb	10,70
Zn	40,18

Vor allem Zink kann aufgrund seiner hohen Konzentration (40 Gew.-%) in der sekundären Elektrofilterasche zur Rückgewinnung herangezogen werden^[54]. Eine Verwertung dieser künstlich hergestellten Rohstoffe stellt langfristig eine Erfolg versprechende Strategie zur Schonung der natürlich vorkommenden Rohstoffe dar. Eine Metallrückgewinnung aus den sekundären Elektrofilteraschen kann analog der in dieser Arbeit dargestellten Zinkrückgewinnung aus Filteraschen der thermischen Abfallbehandlung durchgeführt werden.

Sämtliche thermischen Verfahren, die in den letzten Jahren entwickelt wurden, konnten in Europa entweder nie großtechnisch umgesetzt werden oder die geplante Inbetriebnahme der Anlagen verzögerte sich unter enormen Zusatzkosten um Jahre, ehe die Projekte letztendlich abgebrochen wurden. Die thermischen Verfahren wiesen gegenüber den übrigen Verfahren eine überdurchschnittlich hohe technische Komplexität und die höchsten Gesamtkosten auf^[85].

In der Schweiz dürfen gemäß der Technischen Verordnung über Abfälle (TVA) keine brennbaren Reststoffe deponiert werden. Die nichtmetallischen Rückstände des Altauto-Recyclings werden mechanisch zerkleinert. Die thermische Zerstörung dieser Reststoffe aus Shredderanlagen (RESH) erfolgt mit dem so genannten RESHMENT-Verfahren^[86] der Fa. Babcock. RESH wird dabei thermisch mit einem Schmelzzyklon behandelt, der bei Temperaturen von ca. 2000°C und ausreichend langen Verweilzeiten einen guten Ausbrand und ein Schmelzprodukt mit geringer Auslaugung erzielt. Zusätzlich kann mit diesem Verfahren ein Drittel der in der Schweiz anfallenden Elektrofilteraschemenge mit verwertet werden. Die bei der Rauchgasreinigung anfallenden Stäube sollen extrahiert und ein Zink/Blei-Gemisch zurück gewonnen werden^[87].

Die geschätzten Kosten für die Annahme der Filteraschen werden von den Verfahrensgebern auf dem Niveau der Untertage-Deponierung oder sogar etwas darunter liegend angegeben. Die Inbetriebnahme der Anlage ist für das Jahr 2007 angekündigt.

3.3 Rückgewinnung von Schwermetallen aus Prozesslösungen der Elektrofilterascheextraktion

3.3.1 Abtrennung als Hydroxidschlamm

Die Aufbereitung des Extrakts aus der Aschewäsche erfolgt nach Fest/Flüssig-Trennung an einem Vakuumbandfilter üblicherweise in zwei Fällungsstufen

- Hydroxid-/Gipsfällung mit Kalkmilch,
- Nachfällung mit dem sulfidischen Fällungsmittel Trimercapto-S-triazin (TMT15)^[88,89] bzw. in Einzelfällen auch unter Nachschalten eines Festphasen-Ionenaustauschers.

Eine Verwertung des anfallenden Hydroxid-/Sulfidschlammes findet infolge der heterogenen Zusammensetzung bislang nur in Ausnahmefällen statt. In Abbildung 5 ist die Massenbilanz der Kehrrichtverbrennungsanlage Emmenspitz (Zuchwil, CH) mit Zink-Recycling des anfallenden Hydroxidschlammes dargestellt. Die Kessel- und Elektrofilterasche werden nach der sauren Flugaschewäsche (von Roll-Fluwa-Verfahren) analog der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen sauren Aschewäsche extrahiert.

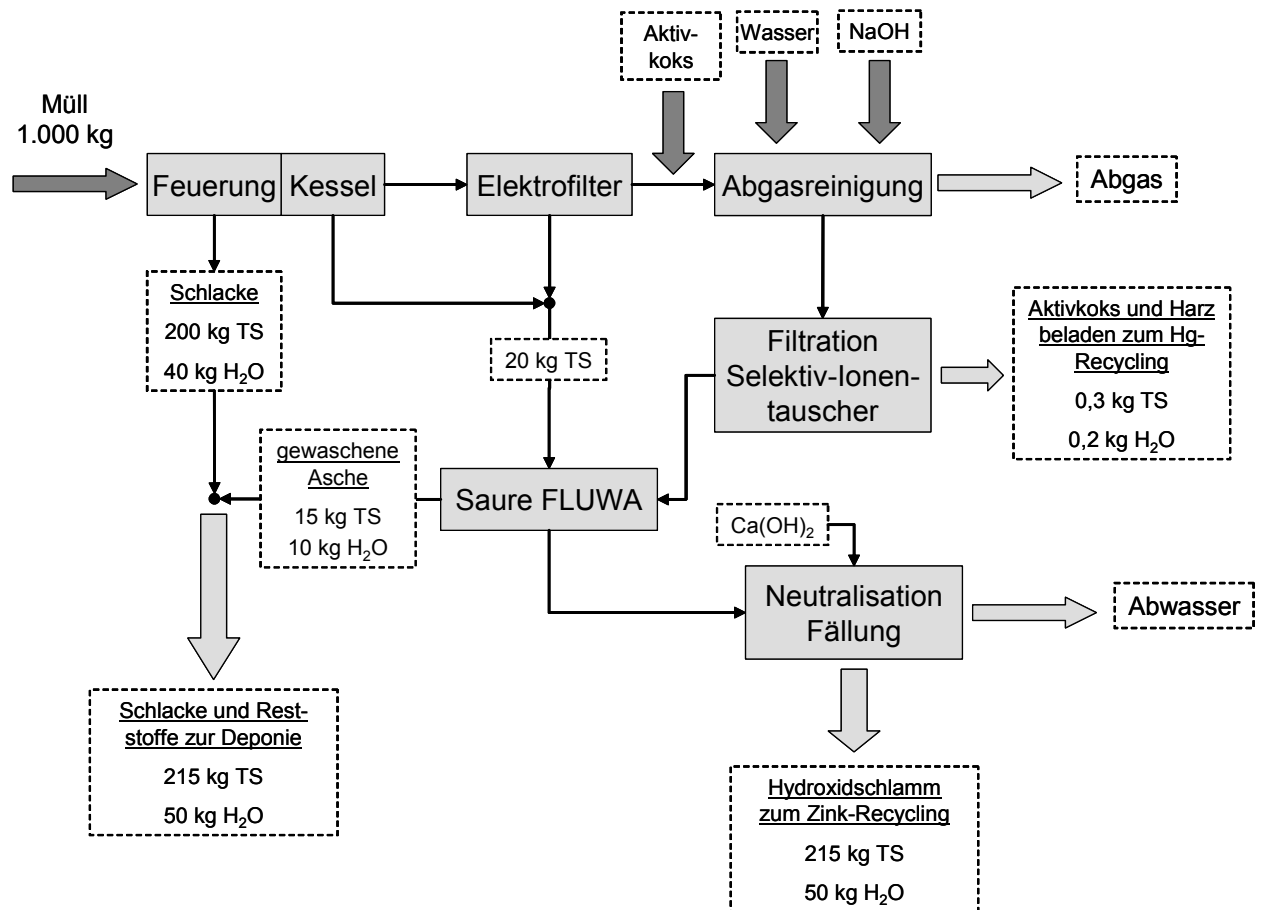


Abbildung 5 Massenbilanz der KVA Emmenspitz mit Zink-Recycling.

Durch Trocknung mit einer Filterpresse oder Vakuumfiltration kann der Zinkgehalt in den Hydroxidschlämmen auf bis zu 25 Gew.-% angereichert werden. Der auf diese Weise generierte sekundäre Rohstoff kann zur Zinkgewinnung in Wälzrohröfen eingesetzt werden^[9]. Die Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses ist stark von den jeweiligen Transport- und Energiekosten zu einer geeigneten Zink-Recycling-Anlage abhängig. Ebenfalls muss bei diesem Verfahren berücksichtigt werden, dass keine selektive Schwermetallrückgewinnung möglich ist. Alle im Mutterfiltrat vorhandenen Metalle werden auch mit dem vorgetrockneten Hydroxidschlamm ausgetragen. Die Problematik dieser Schwermetallfrachten verlagert sich somit nur von der thermischen Abfallbehandlungsanlage hin zu der Aufbereitungsanlage für Hydroxidschlämme.

In einer Recycling-Zinkhütte können aus dem anfallenden Hydroxidschlamm 78 Gew.-% der Zinkmenge zurückgewonnen werden, während die verbleibenden 22 Gew.-% auf einer Reststoffdeponie entsorgt werden müssen^[9].

3.3.2 Festbett-Ionenaustauscher

Eine neue Anwendung zur Zink-Rückgewinnung aus den Eluaten der sauren Ascheextraktion mit festen Austauscherharzen stellt der IVR-SAM-Prozess der Techform Engineering AG dar^[90]. Zur Schwermetallrückgewinnung aus den Filtratabwässern der sauren Aschewäsche wird ein Verfahren zur selektiven Anreicherung von Metallen (SAM) angewandt. Dabei erfolgt die selektive Schwermetallrückgewinnung durch den kombinierten Einsatz von selektiven Anionen- und Kationenaustauschern, die eine Aufkonzentrierung von Elektrofilterasche-Extrakten ermöglichen (Abbildung 6).

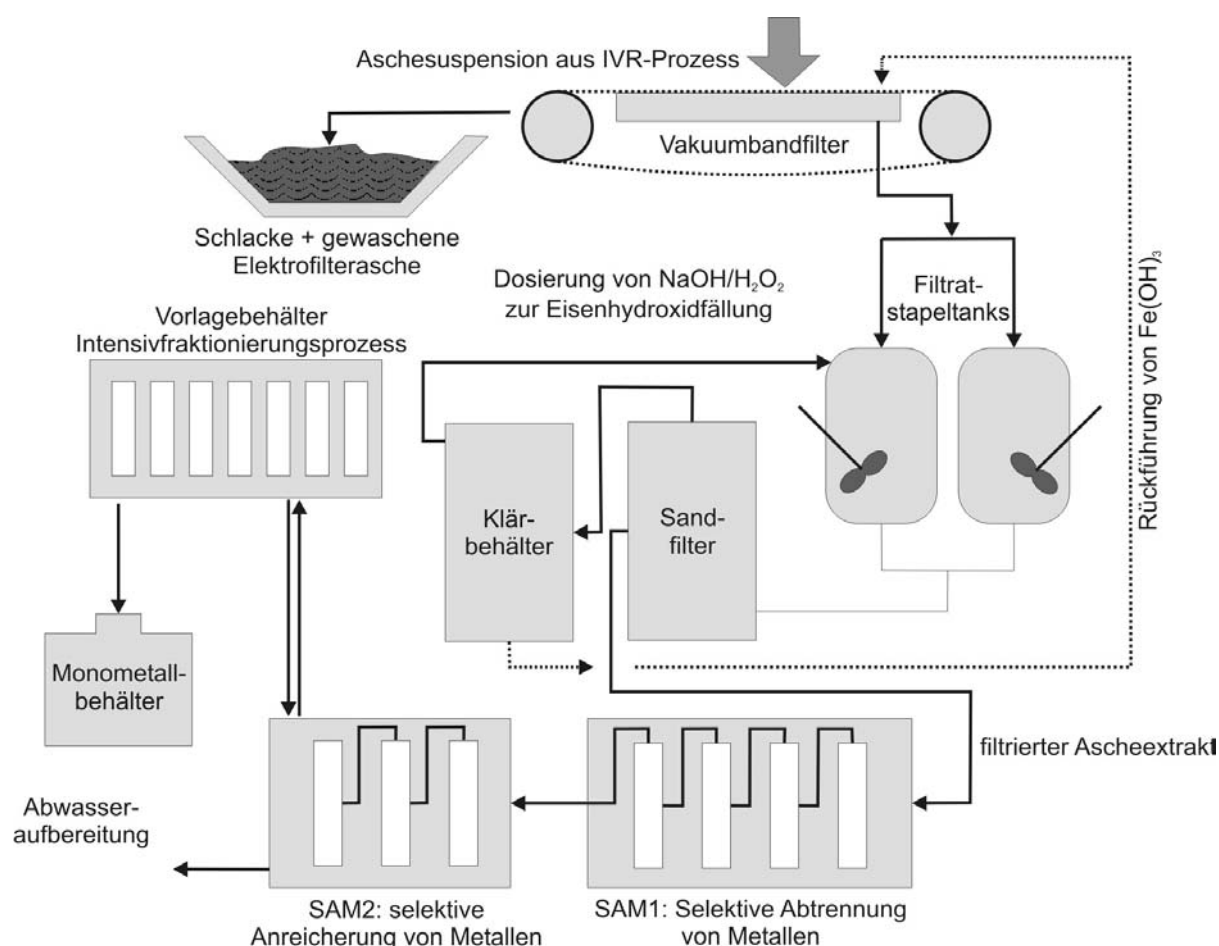


Abbildung 6 Verfahrensübersicht der „selektive Anreicherung von Metallen“ (SAM) aus dem sauren Extrakt der Elektrofilterascheextraktion^[90].

Die Aschesuspension aus der sauren Ascheextraktion (IVR-Prozess) wird mit einem Vakuumbandfilter filtriert. Nachdem störende Eisenfrachten durch Fällung als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ abgetrennt wurden, liegen in dem Mutterfiltrat vor allem Zink und Calcium vor (vgl. Tabelle 5, Kap. 3.1.3). In der Verfahrensstufe SAM-1 wird die Trennung dieser beiden Hauptbestandteile mit einem Anionenaustauscher erzielt. Dabei werden die negativ geladenen Zn-Chlorokomplexe gebunden. Calcium, das keine solchen Komplexe bildet, bleibt zurück. Der Anionentauscher wird mit Wasser regeneriert und das Eluat anschließend mit einem Kationentauscher einer fraktionierenden Regeneration mit H_2SO_4 unterworfen. Die Kombination der fraktionierenden Regeneration mit dem SAM-2 Modul dient der Aufkonzentrierung des Zielmetalls Zink. Ausgehend von Einlaufkonzentrationen im Bereich von 3 bis 5 g Zink pro Liter und bei Volumenströmen von bis zu $4 \text{ m}^3/\text{h}$ werden im schwefelsauren Regenerat Zinkgehalte von über 100 g/L erreicht^[90]. Diese Aufkonzentrierung kann jedoch nur über einen sehr aufwändigen „Intensivfraktionierungsprozess“ (IFP) realisiert werden, in dem die Regenerations-säure in einem kaskadenartigen Prozess mehrfach zur Regeneration eingesetzt und so die Zinkkonzentration über mehrere Stufen sukzessiv erhöht wird. Wie beim Betrieb von Festphasenaustauschern generell üblich, handelt es sich auch beim IFP um einen diskontinuierlichen Prozess, der zudem mit einem erheblichen apparativen und steuerungstechnischen Aufwand verbunden ist.

Aus den Erfahrungen der industriellen Anwendung an der KVA Linthgebiet (Niederurnen, CH) zeigt sich, dass das Verfahren aufgrund seiner äußerst komplexen Steuerungs- und Regeltechnik nur mit großem personellen und finanziellen Aufwand beherrschbar ist.

3.3.3 Solventextraktion

Alternativ zur selektiven Schwermetallanreicherung in Festbett-Ionenaustauschern kann die Solventextraktion mit einem selektiven Liganden zur gezielten Zinkrückgewinnung verwendet werden. Mit einem an die Prozessbedingungen optimal angepassten Komplexbildner kann das Zielmetall direkt aus den anfallenden Prozesslösungen selektiv extrahiert, aufkonzentriert und zurück gewonnen werden. Eine Vorabtrennung von Calcium ist somit bei entsprechender Wahl des Extraktionssystems nicht mehr erforderlich (vgl. Kap. 5).

Verfahrenstechnisch wurde bei dem in dieser Arbeit entwickelten Prozess besonderer Wert auf ein steuerungs- und anlagentechnisch einfaches Grundkonzept gelegt, so dass eine industrielle Anwendung mit vertretbarem Personal- und Kostenaufwand gegeben ist. Anstelle der aufwändigen Ionenaustauscher wird der Stoffaustausch in Mischer-Scheidern und Hohlfasermodule durchgeführt. Aus den Ergebnissen der Pilotierung und des Dauerbetriebs der selektiven Reaktiv-extraktions-Pilotanlage (SRE) werden neue Lösungsansätze im Hinblick auf eine spätere großindustrielle Anwendung im Bereich der Schwermetallabtrennung aus sauer extrahierter Elektrofilterasche erwartet.

4 Flüssig/Flüssig-Extraktion

4.1 Modellvorstellungen zum Stoffaustausch

Unter Extraktion versteht man das Herauslösen eines Wertstoffes aus einem Feststoff- oder Flüssigkeitsgemisch mit einem flüssigen Lösungsmittel. Das Lösungsmittel ist dabei mit dem Feststoff oder der Flüssigkeit nicht oder nur teilweise mischbar. Der Wertstoff geht dabei vom Feststoff- oder Flüssigkeitsgemisch in das Lösungsmittel über. Nach erfolgtem Stoffaustausch müssen beide Phasen wieder getrennt werden. Zur Reindarstellung des Zielstoffes und der Rückgewinnung des Lösungsmittels wird der Extrakt einem weiteren Trennprozess (Reextraktion) unterzogen.

Im Folgenden wird von der Fest/Flüssig- und Flüssig/Flüssig-Extraktion nur die letztere näher betrachtet, da diese dem hier vorgestellten Verfahren zugrunde liegt. Dabei können grundsätzlich zwei Arten unterschieden werden: physikalische Extraktion und chemische Extraktion (Reaktivextraktion). In der ersten basiert die Verteilung eines Produktes auf dessen Verteilungsverhältnis zwischen zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen. Durch die geeignete Wahl der Aufnehmerphase ist hier die Selektivität kontrollierbar. Im Gegensatz dazu findet bei der Reaktivextraktion eine chemische Reaktion der abzutrennenden Komponente mit einem in der Aufnehmerphase befindlichen Komplexbildner statt. Der gebildete Komplex ist ausschließlich in dieser löslich. Dabei bestimmt die zur Reaktion gehörige chemische Gleichgewichtskonstante die sich einstellende Verteilung. Durch die Vielfalt der chemischen Reaktionen ergeben sich bezogen auf die Selektivität größere Möglichkeiten als bei der physikalischen Extraktion. Ein Beispiel für die Reaktivextraktion ist die hydrometallurgische Gewinnung von Metallen aus wässrigen Systemen mit einem selektiven Komplexbildner, die in Kap. 4.2 näher beschrieben wird.

Damit bei der Reaktivextraktion beispielsweise ein Metallübergang aus der Wasser- in die organische Phase stattfinden kann, muss der Phasenkontakt der beiden nicht mischbaren Phasen näher betrachtet werden. Durch diesen kann der Stoffaustausch zwischen den fluiden Phasen erfolgen, der in drei aufeinander folgende Schritte unterteilt werden kann:

- Antransport der beteiligten Komponenten an die Phasengrenze
- Grenzflächenreaktion an der Phasengrenze oder Grenzschicht
- Abtransport der Produkte von der Phasengrenze.

Die Transportprozesse beim Stoffaustausch an fluiden Phasengrenzen sind von den Strömungsverhältnissen an der Phasengrenze abhängig. In bewegten fluiden Medien erfolgt der Konzentrationsausgleich durch erzwungene Konvektion, die z.B. durch Rühren hervorgerufen wird. In homogen durchmischten Phasen liegen im Inneren jeder Phase (Bulk) keine Konzentrationsgradienten vor. Die Stoffaustauschgeschwindigkeit wird durch Konzentrationsgradienten in den Phasengrenzschichten bestimmt, die sich während des Stoffaustausches zwischen diesen zwei Phasen bilden. Zur Charakterisierung des Stoffaustausches werden die Modellvorstellungen der Film-, Penetrations- und Oberflächenerneuerungstheorie herangezogen, deren Hauptmerkmale im Folgenden erläutert werden.

4.1.1 Filmtheorie

Nach der Filmtheorie von Lewis und Whitman^[91] existieren beiderseits der Phasengrenze Fluidfilme laminarer Strömung von geringer Dicke δ ($10^{-4} - 10^{-6} \text{ m}$ ^[92]). Weiter wird angenommen, dass der Stofftransport durch den Film mittels molekularer Diffusion erfolgt. Die an die Grenzschichten anschließenden Kernphasen (Bulk) sind turbulent homogen durchmischt und weisen somit keine Konzentrationsgradienten auf. Daraus resultiert ein Konzentrationsgradient zwischen der Kernphasenkonzentration und der Phasengrenzflächenkonzentration, der die Triebkraft für den Stoffübergang ist.

Da an der Grenzfläche Phasengleichgewicht vorliegt und die Konzentrationen dort im Gleichgewicht sind, gilt für den Stofftransport durch stationäre Diffusion nach dem 1. Fick'schen Gesetz (Gleichung 1) die in Gleichung 2 dargestellte Transportgleichung:

Gleichung 1 *1. Fick'sches Gesetz.*

$$j_i = -D_i \frac{d[i]}{dy} = -D_i \frac{([i] - [i]^*)}{\delta} .$$

j_i = spezifischer Stoffstrom der Komponente i

$[i]$ = Konzentration der Komponente i in der Phase

$[i]^*$ = Konzentration der Komponente i an der Phasengrenze

D_i = Diffusionskoeffizient der Komponente i

δ = Grenzschichtdicke

Gleichung 2 *Transportgleichung.*

$$j_i = \beta_i ([i] - [i]^*) .$$

Mit der Definition des Stoffübergangskoeffizienten β_i als den Quotienten aus D_i/δ , folgt aus Gleichung 1 und Gleichung 2 folgender Zusammenhang zwischen β_i und dem Diffusionskoeffizienten D_i (Gleichung 3):

Gleichung 3 *Stoffübergangskoeffizient gemäß Filmtheorie.*

$$\beta_i = \frac{D_i}{\delta}$$

Der Stoffübergangskoeffizient β_i ist somit direkt proportional zum Diffusionskoeffizienten D_i und indirekt proportional zur Grenzschichtdicke δ , die von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig ist und nur formalen Charakter als Modellparameter besitzt.

4.1.2 Penetrationstheorie

Higbie entwickelte 1935 die Penetrationstheorie^[93], in der von kleinen Volumenelementen ausgegangen wird, die aus den Kernphasen an die Phasengrenze transportiert werden. Bei diesen kleinen Volumenelementen wird das Verhalten starrer Körper vorausgesetzt und somit die gleiche Verweilzeit τ an der Phasengrenze angenommen. Der Stoffaustausch erfolgt während dieser Kontaktzeit τ durch instationäre Diffusion in das als unendlich ausgedehnte Volumenelement, das anschließend wieder in die turbulent durchmischte Kernphase zurückkehrt.

Der Stoffübergang wird gemäß Gleichung 4 durch das 2. Fick'sche Gesetz für instationäre Diffusion beschrieben.

Gleichung 4 2. Fick'sches Gesetz zur instationären Diffusion.

$$\frac{d[i]}{dt} = D_i \frac{d^2[i]}{dy^2}$$

Durch Lösung dieser Differentialgleichung und Integration über die Verweilzeit τ wird für den Stofftransportkoeffizienten D_i folgende Abhängigkeit (Gleichung 5) ermittelt.

Gleichung 5 Ermittlung des Stofftransportkoeffizienten β .

$$\beta_i = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_i}{\pi \cdot \tau}}$$

Somit ist nach der Penetrationstheorie eine Proportionalität des Stoffübergangs zur Wurzel des Diffusionskoeffizienten D_i gegeben.

4.1.3 Oberflächenerneuerungstheorie

Eine Erweiterung der Penetrationstheorie wurde von Danckwerts im Jahre 1951 eingeführt. Mit dieser Oberflächenerneuerungstheorie^[94] wird von einer statistischen Verdrängung der an der Phasengrenze befindlichen Volumenelemente durch neue Elemente aus der Kernphase ausgegangen. Daraus resultiert eine Verweilzeitverteilung $\Phi(t)$ (Gleichung 6) der einzelnen Volumenelemente an der Phasengrenze, die im Unterschied zur Penetrationstheorie somit nicht mehr als konstant betrachtet wird.

Gleichung 6 *Verweilzeitverteilung für die Volumenelemente an der Phasengrenze*

$$\Phi(t) = s \cdot e^{-st}$$

Dabei wird das Verhältnis s von pro Zeiteinheit erneuerter Fläche zur Gesamtfläche als Oberflächenerneuerungsfaktor s eingeführt. Der Kehrwert vom Oberflächenerneuerungsfaktor s entspricht der mittleren Kontaktzeit aller Volumenelemente mit der Phasengrenze. Analog zur Penetrationstheorie erfolgt auch hier der Stoffaustausch durch instationäre Diffusion. Mit der Verweilzeit nimmt der Stoffstrom für ein betrachtetes Volumenelement ab, so dass verschiedene Stoffaustauschgeschwindigkeiten für unterschiedlich lang an der Phasengrenze befindliche Volumenelemente erhalten werden. Für den zeitlich gemittelten Stoffstrom j^* gilt nach Gleichung 7:

Gleichung 7 *Bestimmung des zeitlich gemittelten Stoffstroms j^* .*

$$j^* = \int_0^{\infty} \Phi(t) j^*(t) dt = ([i] - [i]^*) \cdot \sqrt{D_i \cdot s}$$

Mit dem 1. Fick'schen Gesetz (Gleichung 1) erhält man für den Stoffübergangskoeffizienten β analog der Penetrationstheorie eine Abhängigkeit von der Wurzel des Diffusionskoeffizienten (Gleichung 8).

Gleichung 8 *Stoffübergangskoeffizient nach der Oberflächenerneuerungstheorie.*

$$\beta_i = \sqrt{D_i \cdot s}$$

Trotz der unterschiedlichen Abhängigkeiten des Stoffübergangskoeffizienten in den dargestellten Modellen führt die Anwendung der Zweifilm- und der beiden Oberflächenerneuerungstheorien für die Ermittlung der Stoffaustauschgeschwindigkeiten zu vergleichbaren Ergebnissen^[95]. In vielen Fällen wird daher die wesentlich einfacher zu handhabende Zweifilmtheorie für entsprechende Bewertungen bzw. Berechnungen zugrunde gelegt.

4.2 Reaktivextraktion von Metallen

Die Reaktivextraktion^[96,97] basiert auf der Verteilung eines Metalls zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten (meist Wasserphase und Solventphase). Als Solvent- oder Aufnehmerphase dient hier ein selektiver Komplexbildner (HX) zur Extraktion der Metallspezies aus der Wasserphase, der in einem geeigneten Solvens gelöst wird. Bei der Reaktivextraktion verwendete Ligandsysteme zeichnen sich neben der chemischen Selektivität besonders durch ihre exklusive Löslichkeit in der organischen Phase aus. Ist der gebildete Metall-Ligand-Komplex ebenfalls ausschließlich in dieser Phase löslich, ist davon auszugehen, dass die Phasengrenze als Reaktionsort herangezogen werden kann^[98].

Im Falle der hier beschriebenen chemischen Reaktivextraktion wird durch die chemische Reaktion mit einem Komplexbildner ein Phasenübergang von Metallionen aus der Wasserphase in die wasserunlösliche organische Solventphase erreicht. Im zweiten Schritt wird die selektiv mit Metall beladene organische Phase mit Mineralsäure reextrahiert und Metallionen bzw. freier Ligand zurück gewonnen (Abbildung 7).

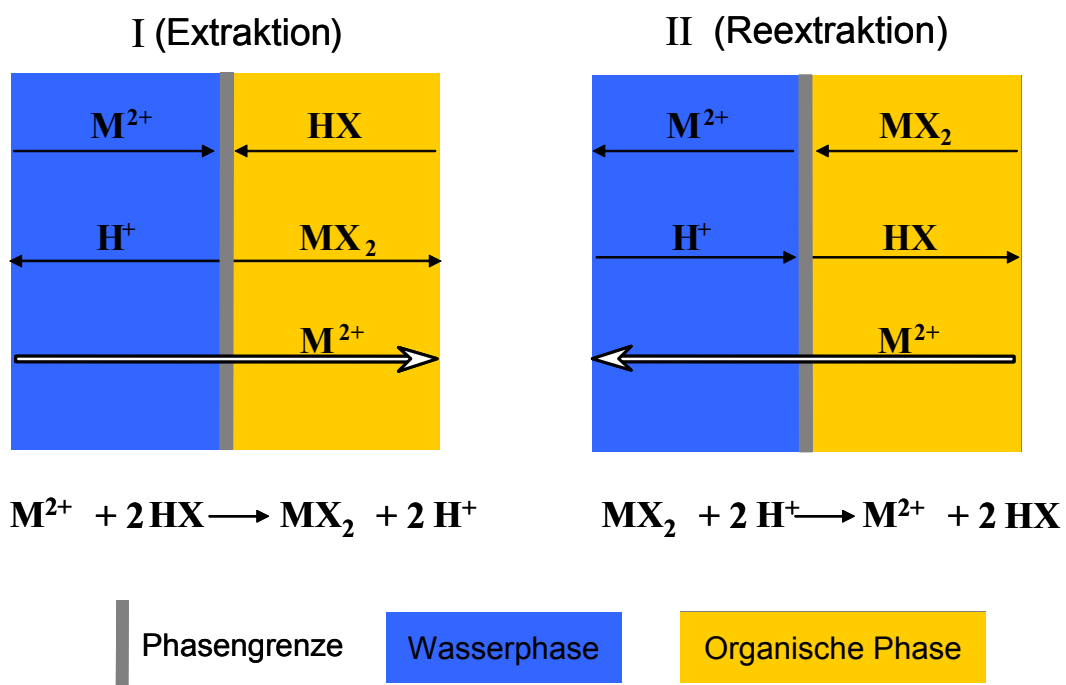


Abbildung 7 Schema der Reaktivextraktion mit Extraktion und Reextraktion eines zweiwertigen Metalls M^{2+} .

In Abhängigkeit des Lösungsmittels können Komplexbildner auch in dimerer Form vorliegen (siehe Kap. 6.2). Um den Zusammenhang mit den Kapiteln 4.1 und 4.2 zu wahren, wird deshalb im Folgenden von dieser Variante ausgegangen. Bei dem in dieser Arbeit benutzten System lässt sich die bei der Reaktivextraktion ablaufende chemische Reaktion mit der in Abbildung 8 dargestellten Gleichung für die Extraktion und Reextraktion beschreiben.

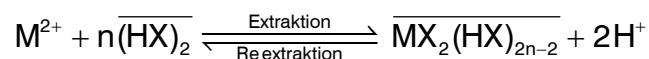


Abbildung 8 *Reaktionsgleichung der Reaktivextraktion eines zweiwertigen Metallions mit einem Komplexbildner in dimerer Form $(HX)_2$. Querbalken bezeichnen die Solventphase.*

Aus der im Gleichgewicht vorliegenden Metall- und Protonenkonzentration in der Wasserphase und der Metallkonzentration in der Komplexbildner-Phase lässt sich nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtskonstante K bestimmen. Das Verhältnis des Zinkgehalts der organischen Phase zu dem der wässrigen Phase wird als Verteilungsverhältnis D definiert. Mit diesem kann die Gleichgewichtskonstante der Extraktion (K_{Ex}) aus Gleichung 9 berechnet werden.

Gleichung 9 *Ermittlung der Extraktionsskonstante (Querbalken bezeichnen die Solventphase).*

$$K_{Ex} = \frac{[\overline{MX_2(HX)_{2n-2}}]_{eq} \cdot [H^+]_{eq}^2}{[M^{2+}]_{eq} \cdot [(HX)_2]_{eq}^n} = D \cdot \frac{[H^+]_{eq}^2}{[(HX)_2]_{eq}^n}$$

Über Gleichung 10 ist die konzentrationsabhängige Extraktionskonstante mit der thermodynamischen Extraktionskonstante verbunden.

Gleichung 10 *Thermodynamische Extraktionskonstante.*

$$K_{\text{Ex}}^* = \frac{a_{\text{MX}_2(\text{HX})_{2n-2}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{M}^{2+}} \cdot a_{(\text{HX})_2}^n} = \frac{f_{\text{MX}_2(\text{HX})_{2n-2}} \left[\overline{\text{MX}_2(\text{HX})_{2n-2}} \right] \cdot \left(f_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \right)^2}{f_{\text{M}^{2+}} [\text{M}^{2+}] \cdot \left(f_{(\text{HX})_2} \left[\overline{(\text{HX})_2} \right] \right)^n} = \frac{f_{\text{MX}_2(\text{HX})_{2n-2}} \cdot f_{\text{H}^+}^2 \cdot K_{\text{Ex}}}{f_{\text{M}^{2+}} \cdot f_{(\text{HX})_2}^n} = \Gamma \cdot K_{\text{Ex}}$$

K_{Ex}^* thermodynamische Extraktionskonstante

K_{Ex} konzentrationsabhängige Extraktionskonstante

a Aktivität der betreffenden Komponente

f Aktivitätskoeffizient der betreffenden Komponente

Γ Term aller Aktivitätskoeffizienten

(Querbalken bezeichnen die organische Phase)

Alle Aktivitätskoeffizienten in Gleichung 10 werden im Term Γ zusammengefasst, der unter folgenden Annahmen als konstant betrachtet werden kann:

- konstante Ionenstärke in der Wasserphase
- nur geringfügige Änderungen der Komplexbildnerkonzentration in der Solventphase ($\left[\overline{(\text{HX})_2} \right] \gg \left[\overline{\text{MX}_2(\text{HX})_{2n-2}} \right]$).

Unter diesen Voraussetzungen kann mit den entsprechenden Konzentrationen gemäß Gleichung 9 gearbeitet werden. Aussagen über die Zusammensetzung des extrahierten Komplexes, bzw. der Stöchiometrie der Reaktivextraktion lassen sich aus der logarithmierten Form der Gleichung 9 treffen. Bei konstantem pH-Wert und konstanter Extraktionskonstante (konstante Ionenstärke), vereinfacht sich Gleichung 11 a) zu Gleichung 11 c).

Gleichung 11 *Ermittlung der Geradengleichung zur Bestimmung des Stöchiometrie-koeffizienten n .*

$$\log K_{\text{Ex}} = \log D - 2 \cdot \text{pH} - n \cdot \log \left[\overline{(\text{HX})_2} \right] \quad (\text{a})$$

$$\log D = n \cdot \log \left[\overline{(\text{HX})_2} \right] + 2 \cdot \text{pH} + \log K_{\text{Ex}} \quad (\text{b})$$

$$\log D = n \cdot \log \left[\overline{(\text{HX})_2} \right] + \text{Konstante} \quad (\text{c})$$

Trägt man nun das Verteilungsverhältnis D gegen die Komplexbildnerkonzentration auf, kann mittels linearer Regression der Stöchiometrikoeffizient n ermittelt werden^[99].

Pro Mol Metallion in der Wasserphase werden bei der Reaktivextraktion mit einem sauren Komplexbildner zwei Mol Protonen freigesetzt (vgl. Abbildung 8). Zur effizienten Metallextraktion muss dieser pH-Abfall während der Reaktivextraktion durch Zugabe von Lauge kompensiert werden, da zur optimalen Extraktion nur ein sehr begrenzter pH-Bereich zur Verfügung steht. Andererseits ermöglicht diese pH-Abhängigkeit auch eine gezielte Steuerung der Gleichgewichtslage über die Protonenkonzentration $[H^+]$. Somit können Metallionen durch geeignete Wahl des pH-Wertes selektiv voneinander abgetrennt werden.

Ein weiterer wichtiger Parameter bei Extraktionsprozessen ist das Phasenverhältnis V der beiden nicht mischbaren Phasen. Die Anreicherung im Prozess wird durch die Phasen- bzw. Volumenstromverhältnisse in den Extraktions- und Reextraktionsstufen bestimmt (Gleichung 12).

Gleichung 12 *Phasen- und Volumenstromverhältnisse der Ex- und Reextraktionsstufe.*

$$P_{Ex} = \frac{V_{aq}}{V_{org}}, \quad \dot{V}_{Ex} = \frac{\dot{V}_{aq}}{\dot{V}_{org}}, \quad P_{Reex} = \frac{V_{org}}{V_{aq}}, \quad \dot{V}_{Reex} = \frac{\dot{V}_{org}}{\dot{V}_{aq}}$$

P_{Ex} *Phasenverhältnis der Extraktion*

P_{Reex} *Phasenverhältnis der Reextraktion*

\dot{V}_{Ex} *Volumenstromverhältnis der Extraktion*

\dot{V}_{Reex} *Volumenstromverhältnis der Reextraktion*

Große Anreicherungen der Metallspezies werden nur durch hohe Phasen- bzw. Volumenstromverhältnisse \dot{V}_{Ex} und \dot{V}_{Reex} ermöglicht.

4.3 Stoffaustauschkinetik

Neben der Kenntnis der Gleichgewichtsdaten sind für eine technische Anwendung der Reaktivextraktion auch kinetische Aspekte zu beachten. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach dem limitierenden Schritt und somit auch die Frage nach einer Methodik, die es gestattet, Limitierung durch Transportprozesse von der Limitierung durch eine chemische Reaktion zu unterscheiden. Diese beiden Fragestellungen werden im Folgenden näher betrachtet.

4.3.1 Limitierung des Stoffaustausches

Wird die Kinetik eines reaktiven Stoffaustauschprozesses untersucht, so kann zwischen Transport- und Reaktionslimitierung unterschieden werden. Dafür ist essentiell, dass Transportprozesse der an der Reaktion beteiligten Spezies strömungsabhängig sind, während limitierende chemische Reaktionen sich als strömungsunabhängig zu erkennen geben^[100,102].

Bei einem transportlimitierten Stoffaustausch ist die chemische Reaktion wesentlich schneller als die Transportvorgänge, so dass an der Phasengrenze chemisches Gleichgewicht herrscht. Folglich existieren Konzentrationsgradienten zwischen dem Kernbereich (Bulk) und der Phasengrenze. Die vorliegenden Konzentrationsverläufe sind schematisch in Abbildung 9 a) dargestellt.

Im Gegensatz dazu ist bei der Reaktionslimitierung die chemische Reaktion deutlich langsamer als die zugehörigen Transportvorgänge. Dadurch sind die Konzentrationsprofile in der Grenzschicht der Dicke δ zu vernachlässigen und die Konzentration an der Phasengrenze c_i^* entspricht der Kernkonzentration c_i (Abbildung 9 b).

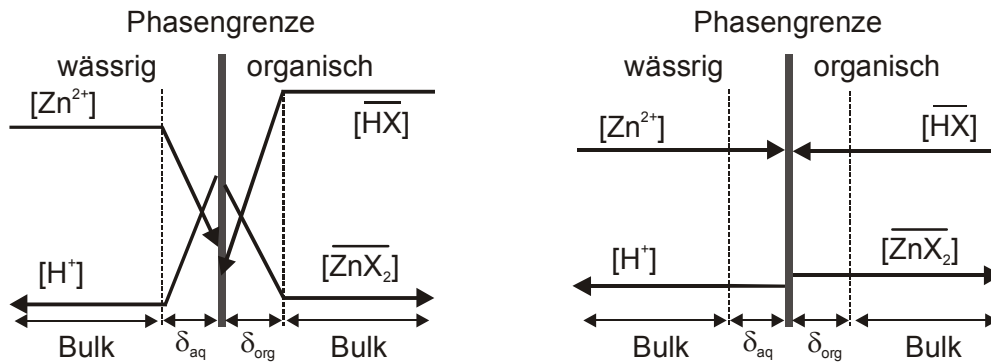


Abbildung 9 Konzentrationsprofil für a) transport- und b) reaktionslimitierten Prozess

Für einen technischen Prozess ist die Limitierung durch Transportprozesse wünschenswert, da in diesem Fall keine Reduzierung der Stoffaustauschleistung durch eine langsame chemische Reaktion erfolgt. Die benötigten Verweilzeiten und Reaktionsvolumina können daher möglichst klein gehalten werden und steigern somit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Im Folgenden wird eine Methode zur Unterscheidung zwischen vorliegender Reaktions- und Transportlimitierung der chemischen Extraktion vorgestellt.

4.3.2 Experimentelle Methodik zur Bestimmung der Limitierung

Im Jahre 1973 wurde von *Nitsch et. al.* für den Stoff- und Wärmeaustausch zwischen kontaktierten flüssigen Phasen eine Arbeit zur Erkennung und Charakterisierung limitierender Transportprozesse publiziert^[101]. Es wurde dabei eine neu konzipierte Rührzelle mit einer speziellen Strömungsführung verwendet. Abbildung 10 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Rührzelle.

Für diese durch die spezielle Strömungsführung charakterisierte Rührzelle steigen für den Fall gleicher Reynoldszahlen in beiden Phasen die Transportkoeffizienten für den Stoff- und den Wärmeaustausch zwischen den flüssigen Phasen proportional mit der eingetragenen Energie bzw. der zugrunde liegenden Rührdrehzahl^[101,102].

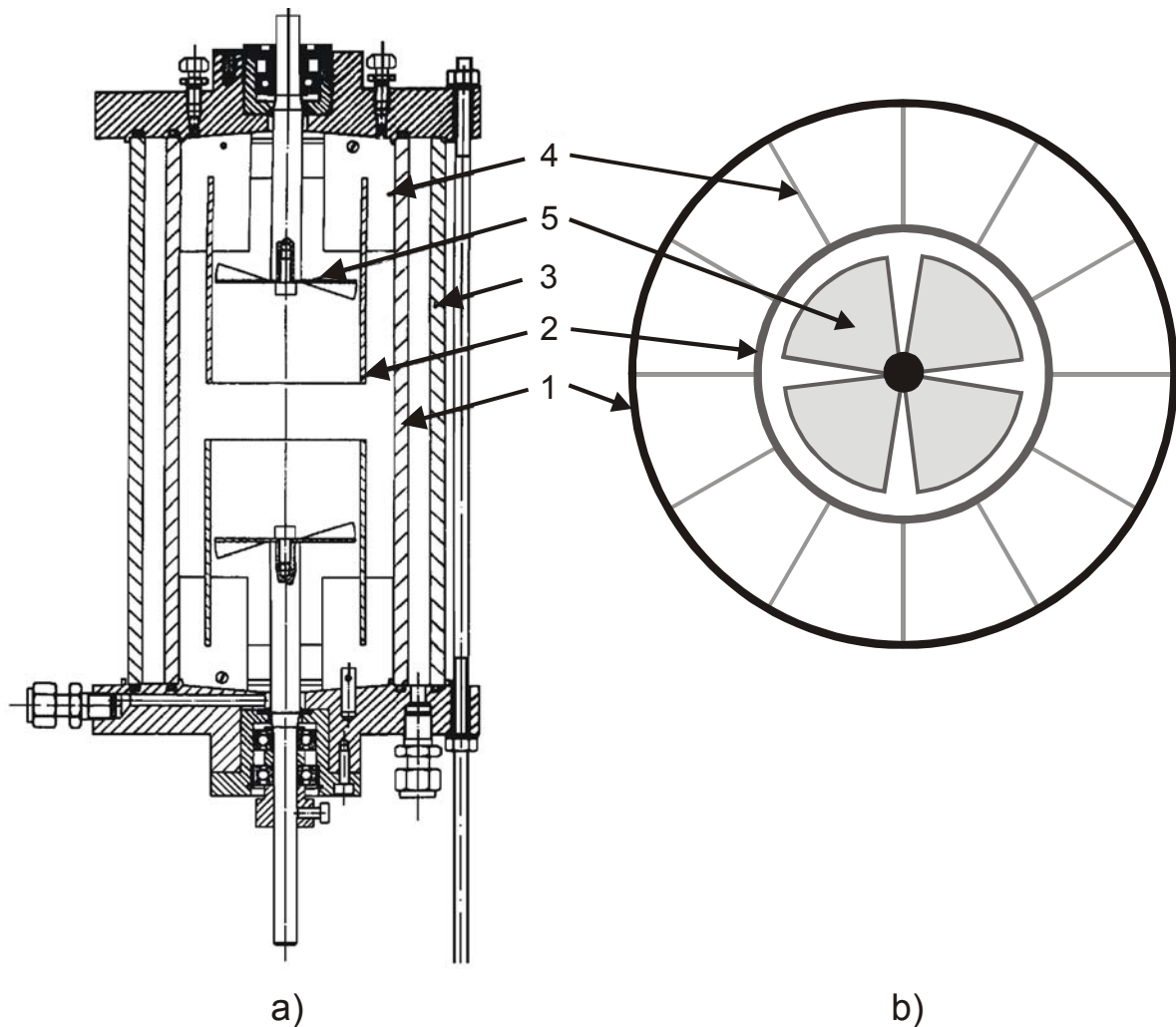


Abbildung 10 a) Längsschnitt und b) Querschnitt durch die verwendete Rührzelle, mit 1) mittlerer Glaszylinder, 2) innerer Glaszylinder, 3) äußerer Glaszylinder, 4) Strömungsleitbleche und 5) Propellerrührer.

Die schlaufenförmige Strömungsführung in der Rührzelle wird durch den inneren Glaszylinder als Leitrohr und die montierten Strömungsleitbleche erreicht, die außerdem Querströmungen verhindern. Die wässrige und organische Phase werden im Bereich der Mittelachse durch Propellerrührer von der Phasengrenze abgezogen und durch das innere Leitrohr zum oberen bzw. unteren Ende der Zelle gefördert. Von dort aus gelangen die beiden Phasen über den Mantelraum wieder radial nach innen an die Phasengrenze (Abbildung 11). Diese spezielle Geometrie der Rührzelle ermöglicht eine planare, konstante Phasengrenze mit definierter Strömung, die zu minimalen Toträumen führt und Strömungskompressionen verhindert.

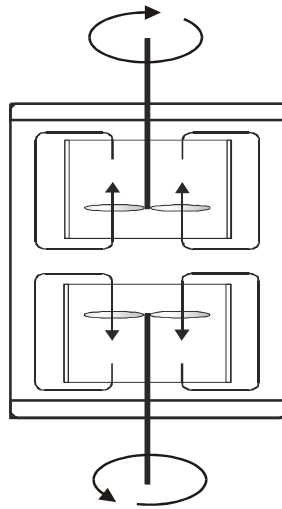


Abbildung 11 Schlaufenförmige Strömungsführung in der Rührzelle nach Nitsch^[101].

Aus Kalibriermessungen des Wärmeübergangs und des physikalischen Stoffaustausches in der Rührzelle zeigt sich ein proportionaler Zusammenhang zwischen dem Wärme- / Stoffstrom und der Rührerdrehzahl^[101,102]. Somit können die in Abbildung 12 gezeigten Fälle der Reaktions- und Transportlimitierung unterschieden werden.

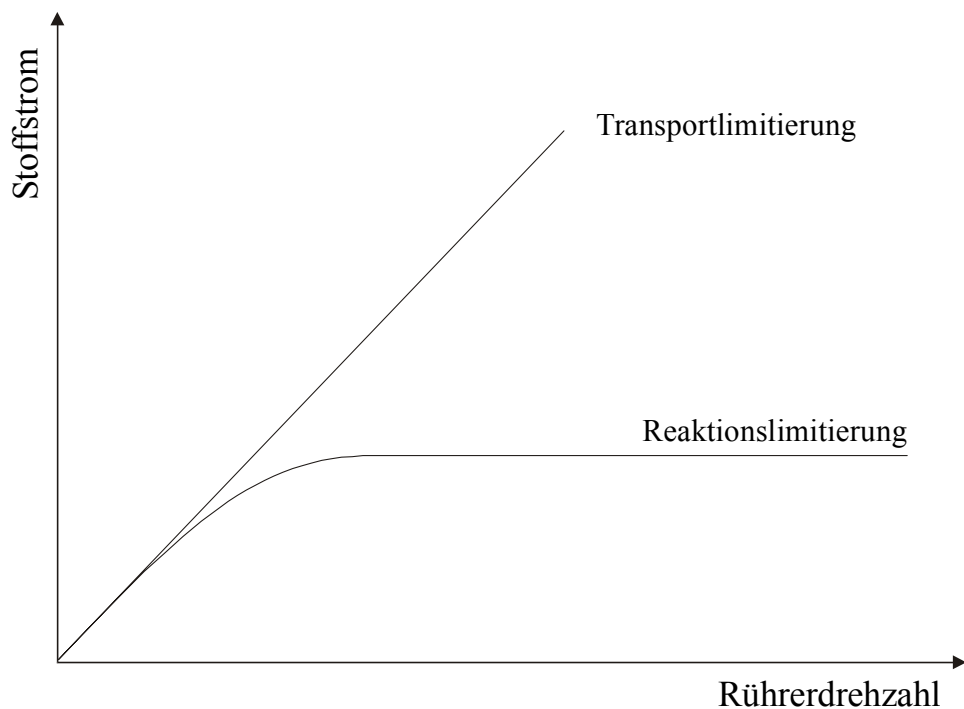


Abbildung 12 Drehzahlabhängigkeit des Stoffaustausches mit einer chemischen Reaktion.

Der Stofftransport für jede Komponente i kann gemäß Gleichung 13 beschrieben werden.

Gleichung 13 *Berechnung der Anfangsstoffströme.*

$$j_i = -\frac{V}{A_{PG}} \cdot \frac{d[i]}{dt} = \beta_i \cdot ([i] - [i]^*)$$

V *Volumen der Rührzelle*

A_{PG} *Stoffaustauschfläche*

β_i *Stoffübergangskoeffizient*

$[i]$ = *Konzentration der Komponente i in der Phase*

$[i]^*$ = *Konzentration der Komponente i an der Phasengrenze*

Konstruktiv wurde die Rührzelle so ausgelegt, dass bei reiner Transportlimitierung eine maximale Steigung und ein minimaler Achsenabschnitt aus der linearen Beziehung zwischen Stofftransport und Drehzahl resultiert ^[103].

Die Limitierung des Stoffaustausches für das in dieser Arbeit verwendete Extraktionssystem wird in Kapitel 6.4 näher beschrieben.

4.4 Apparative Techniken zur Flüssig/Flüssig-Extraktion

Bisher werden in der klassischen Solventextraktion vor allem Mischer-Scheider, Kolonnen und Zentrifugalextraktoren verwendet^[104]. Neue Methoden zur Flüssig/Flüssig-Extraktion, wie die membrangestützte Extraktion in Hohlfasermodulen (HFM), wurden Mitte der 80er Jahre erarbeitet^[105]. Im Weiteren werden die in dieser Arbeit verwendeten dispersiven und nichtdispersiven Techniken kurz vorgestellt.

4.4.1 Mischer-Scheider

In der dispersiven Solventextraktion werden zwei nichtmischbare flüssige Phasen zur Vergrößerung der Stoffaustauschfläche in einer Mischer-Kammer miteinander vermischt. Anschließend erfolgt die Trennung der zwei Phasen zur Rückgewinnung der Solventphase in der Scheidereinheit (Abbildung 13)^[106,107].

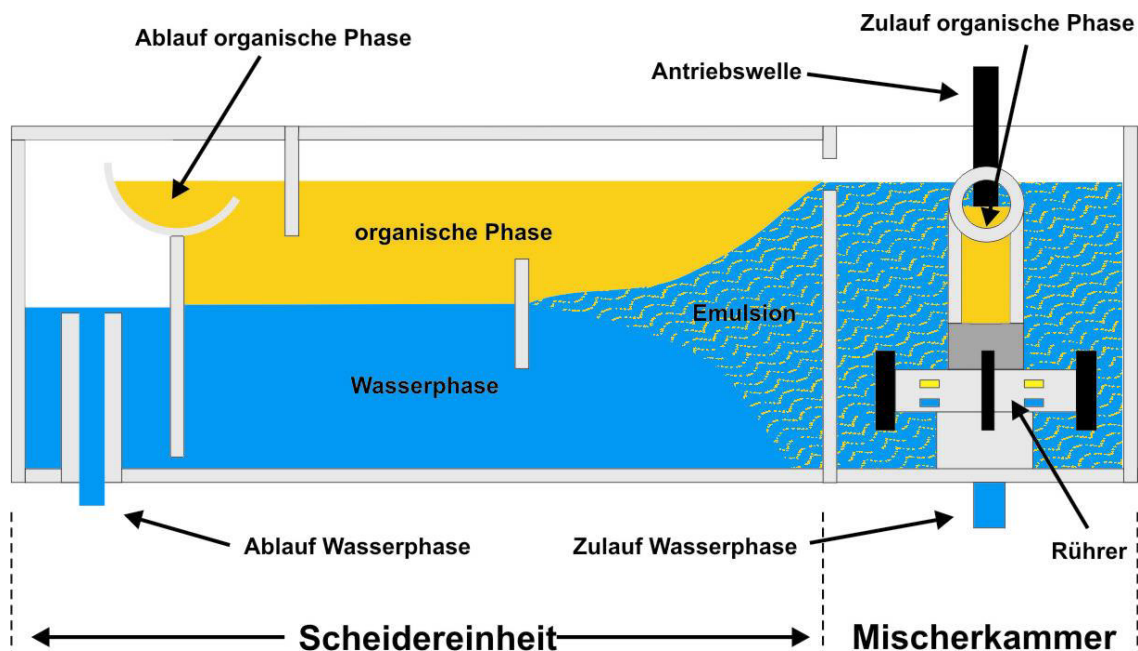


Abbildung 13 Beispiel für den Aufbau eines Mischer-Scheiders.

In der Mischkammer werden die wasser- und die wasserunlösliche organische Phase homogen durchmischt und gelangen über einen Überlauf in die Scheidereinheit der Höhe H_0 . Mit Beginn der Koaleszenz bewegen sich die organischen Tröpfchen aufwärts und bilden die in Abbildung 14 gezeigte dicht gepackte Schicht h_p . Wassertröpfchen mit größerer Dichte sinken ab, und somit steigt mit der Zeit der Anteil an klarer Wasserphase. Das Ende der Sedimentation ist zur Zeit $t = t_i$ erreicht, wenn die Sedimentationszone auf den unteren Teil der dicht gepackten Schicht trifft. Anschließend koaleszieren die Tröpfchen am oberen Ende der dicht gepackten Zone in die klare organische Phase, bis die Koaleszenzzone den unteren Rand der dicht gepackten Schicht erreicht hat. Die Höhe der Sedimentationszone h_s und der Koaleszenzzone h_c nehmen folglich ab^[108]. Mit zunehmender Trennzeit resultiert daher ein keilförmig spitz auslaufendes Koaleszenzprofil, so dass die beiden Phasen in Richtung Ablauf vollständig separiert werden können.

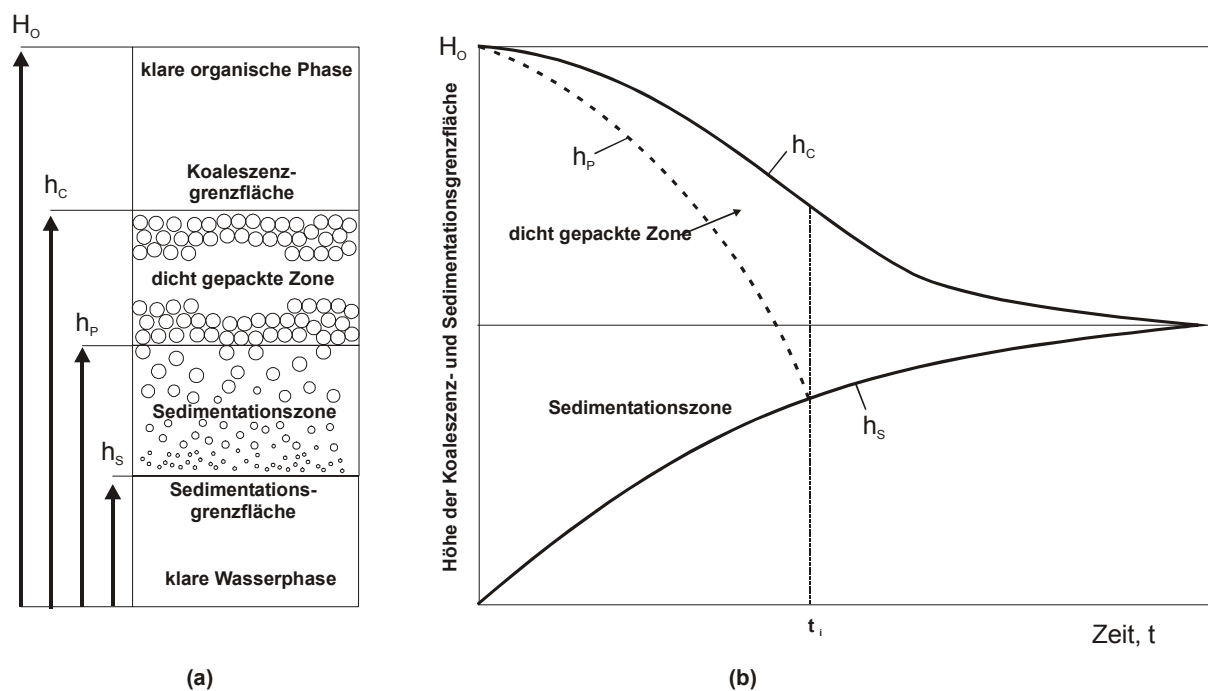


Abbildung 14 Schematische Darstellung der Phasentrennung einer O/W-Dispersion mit a) Definition der Koaleszenz- und Sedimentationsgrenzflächenhöhe und b) zeitabhängiges Sedimentations- und Koaleszenzprofil^[108].

Für eine effiziente Reaktivextraktion ist eine optimale Durchmischung bei möglichst großer Stoffaustauschfläche ausschlaggebend. Sehr kleine Tröpfchen besitzen zwar eine sehr große Stoffaustauschfläche, führen aber gelegentlich zu stabilen Emulsionen, die sich nur sehr langsam oder gar nicht mehr trennen lassen. Das Ziel einer effizienten Metallextraktion kann somit nur über die Optimierung der Emulsions- und Koaleszenzprozesse erfolgen.

4.4.2 Hohlfasermodule

Mit der Verfügbarkeit dichtest gepackter Hohlfasermodule (HFM) steht für extraktive Verfahren ein neuer Stoffaustauschapparat zur Verfügung. Im Gegensatz zu der dispersiven Extraktion im Mischer-Scheider findet in den Hohlfasermodulen der Stoffaustausch nichtdispersiv in einer Membran statt. Die getrennte Phasenführung wird durch die Verwendung von Hohlfasern aus einer mikroporösen Membran erreicht, in deren Poren der Phasenkontakt und der Stoffaustausch stattfinden. Eine der beiden Phasen durchströmt die Faser in Längsrichtung, während die andere an der Außenseite entlang geführt wird. In Abbildung 15 ist dies am Beispiel der Liqui-Cel[®]-Hohlfasermodule der Fa. Cellgard/Membrana dargestellt. Die Lage der Phasengrenze in den Poren ist von der Druckdifferenz zwischen den beiden Phasen abhängig. Werden hydrophobe Membranen verwendet, muss wegen der unterschiedlichen Benetzung stets ein höherer wasserseitiger Druck herrschen (Abbildung 15 c). Wird ein minimaler kritischer Druck unterschritten, erfolgt ein Durchbruch der organischen Phase in die Wasserphase. Im entgegengesetzten Fall findet bei der Überschreitung des kritischen Drucks ein Austrag der Wasserphase in die organische Phase statt.

Bisher wurden die Hohlfasermodule vor allem zur Gas/flüssig- und Flüssig/Flüssig-Extraktion verwendet. Die wichtigsten Anwendungsgebiete der Flüssig/Flüssig-Extraktion liegen in der Abwasserbehandlung zur Entfernung von Schwermetallen^[109-112] und der Extraktion von Aromastoffen^[113] und Aminosäuren in der Biotechnologie^[114]. Eine Übersicht über die Extraktion von Metallen in Hohlfasermodulen geben Gabelmann^[115], Daiminger^[116] und Schöner^[117].

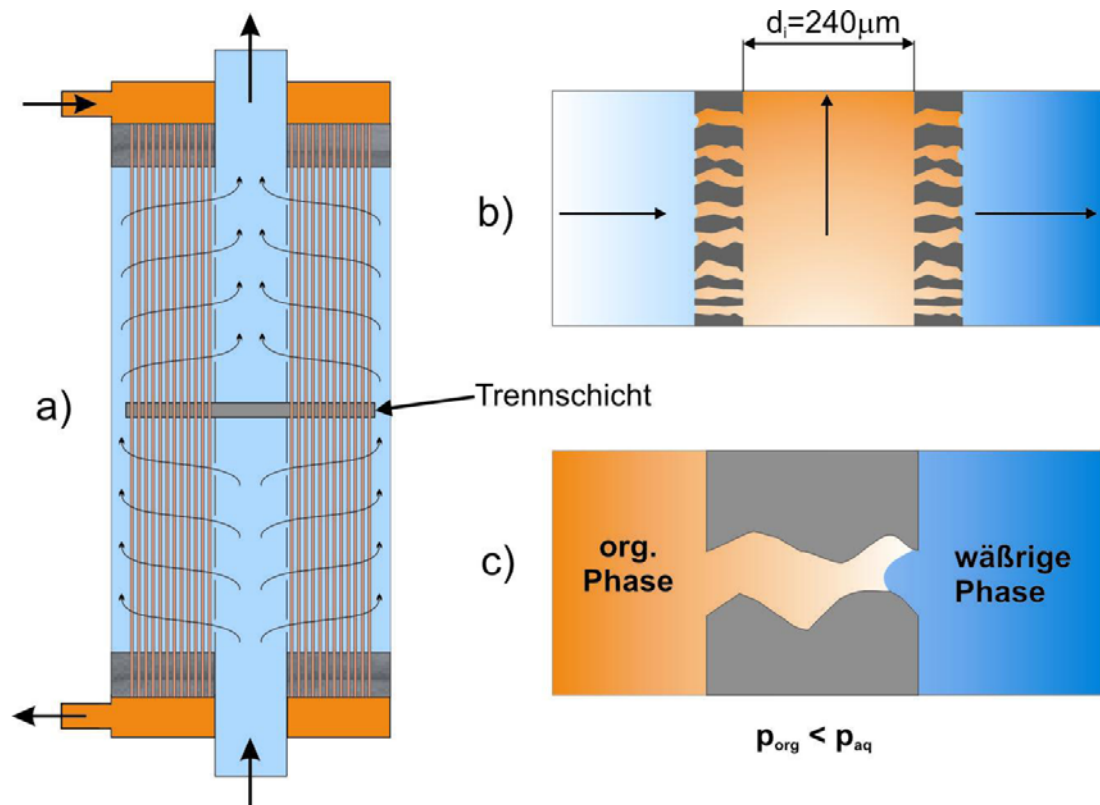


Abbildung 15 Schematische Darstellung eines Hohlfasermoduls (a) mit Ausschnittsvergrößerungen der Membran (b) und einer einzelnen Pore (c).

Aufgrund der getrennten Phasenführung können im Gegensatz zu den konventionellen Extraktionsapparaten die Volumenströme in einem sehr großen Bereich unabhängig voneinander variiert werden. Durch die dichte Packweise möglichst vieler Hohlfasern in einem Modul (ca. 500 - 700 Fasern pro cm^2) wird eine sehr große Stoffaustauschfläche bei kleiner geometrischer Abmessung erreicht. Die Kombination aus großer Stoffaustauschfläche bei stark unterschiedlichen Volumenströmen sollte eine sehr effektive Extraktion und gleichzeitig eine hohe Aufkonzentrierung in der Aufnehmerphase ermöglichen. Vor allem bei niedrigen Ausgangskonzentrationen der zu extrahierenden Spezies können die Vorteile der Hohlfasermodule gegenüber den klassischen Extraktionsapparaten genutzt werden. Einen Vergleich der klassischen, dispersiven Extraktion im Mischer-Scheider mit der nichtdispersiven Extraktion in Hohlfasermodulen geben Kapitel 7.2 und 8.4.2.

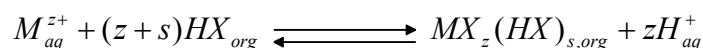
5 Auswahl des geeigneten Extraktionssystems

Die chemisch-extraktive Rückgewinnung eines Wertmetalles aus einer wässrigen Prozesslösung komplexer Zusammensetzung stellt sehr hohe Anforderungen an das verwendete Extraktionssystem aus Komplexbildner (HX) und Lösungsmittel. Das Ligandsystem zur Extraktion der gewünschten Metallspezies hat für die technische Anwendung zur Metallrückgewinnung eine essentielle Bedeutung, da vor allem die chemische Selektivität des Komplexbildners die Grundlagen für die spätere apparative Auslegung einer Extraktionsanlage bestimmt. Neben der Selektivität sind hohe Extraktionsausbeuten und Anreicherungsfaktoren bei geringer Trennstufenzahl ebenfalls von ausschlaggebender Bedeutung.

Des Weiteren muss das Extraktionssystem toxikologisch unbedenklich, ökologisch verträglich und kommerziell in großem Maßstab verfügbar sein. Im Hinblick auf die toxikologischen und ökologischen Aspekte werden heute als Lösungsmittel vor allem hochsiedende, aliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet, deren Aromatengehalt nur noch im Spurenbereich liegt. Aus wirtschaftlicher und ökologischer Sicht ist eine sehr geringe Wasserlöslichkeit des Extraktionsmittels erforderlich, da ein Austrag des teuren Komplexbildners einerseits die Prozesskosten deutlich steigert und andererseits zu einer erhöhten Umweltgefährdung beiträgt. Zur weiteren Minimierung dieser Kosten muss der Ligand zudem zu akzeptablen Preisen erhältlich sein.

Die Art des Komplexbildners, der durch Reaktion mit der Metallspezies deren Übergang aus einer wässrigen Speiselösung in eine organische Aufnehmerphase ermöglicht, hängt entscheidend von den vorliegenden Bedingungen und der Art der Metallspezies ab. Nach *Kertes* werden die Liganden in die vier Verbindungsklassen der Kationen- und Anionenaustauscher sowie Chelat- und Solvatbildner eingeteilt^[118], die im Folgenden kurz charakterisiert werden.

Beim Kationenaustausch werden die in der Wasserphase vorliegenden Metallionen durch die Bildung neutraler lipophiler Komplexe mit dem Liganden extrahiert. Dabei wird ein Proton des sauren Extraktionsmittels für jede positive Ladung des Metalls ausgetauscht (Gleichung 14). Da bei diesem Austauschmechanismus die Protonenkonzentration in der Wasserphase ansteigt, ist eine Kontrolle des pH-Wertes notwendig. Des Weiteren kann über den pH-Wert auch die Selektivität des Liganden gesteuert werden. An den gebildeten Metallkomplex werden oftmals weitere Ligandmoleküle unter Solvatation angelagert.

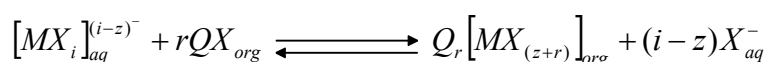
Gleichung 14 Kationenaustausch

M^{z+}	Metallion mit der Ladung z
HX	Kationenaustauscher
s	Solvatationszahl

Als Kationenaustauscher werden beispielsweise Sulfonsäuren, langkettige Carbonsäuren, saure Phosphorsäureester und alkylierte Phosphinsäurederivate verwendet.

Die Chelatbildung stellt in vielen Fällen eine Sonderform des Kationenaustausches dar. Das Proton des Liganden wird dabei ebenfalls durch ein Metallion ersetzt. Gleichzeitig wird über ein zweites Donoratom des Liganden ein Chelatrium zur Stabilisierung des Komplexes gebildet. Der Stabilitätsgewinn durch diese Chelatbildung ermöglicht im Vergleich zu reinen Kationenaustauschern bei gleichem pK_s -Wert eine Extraktion bei niedrigerem pH-Wert und veränderten Selektivitäten. Beispiele für chelatbildende Extraktionsmittel sind Hydroxyoxime, Hydroxychinoline, Diketone und Acylthioharnstoffe.

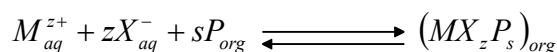
Anionenaustauscher werden dagegen zur Überführung negativ geladener Metallkomplexe in eine organische Phase genutzt (Gleichung 15).

Gleichung 15 Anionenaustausch

X^-	anionischer Ligand
QX	Extraktionsmittel, organisches Kation Q^+ mit dem Anion X^-
r	Anzahl der Extraktionsmoleküle
i	Anzahl der anionischen Liganden

Verwendung als Anionenaustauscher finden vor allem Amine und quartäre Ammoniumsalze.

Die Solvatbildung beruht auf einer Anlagerung von polaren Gruppen des neutralen Extraktionsmittels (P) an das Metallkation. Durch die lipophile Extraktionsmittelhülle ist das gebildete Solvat in der organischen Phase löslich (Gleichung 16).

Gleichung 16 Solvatbildung

P Extraktionsmittel

Solvatbildende Extraktionsmittel sind z.B. Phosphinoxide, neutrale Phosphorsäureester, Alkohole, Ether und Ketone.

Aus der Vielzahl der zuvor erwähnten Liganden ist die Auswahl des hier zu verwendenden Systems von der Zusammensetzung der wässrigen Phase abhängig. Ziel des in dieser Arbeit vorgestellten Verfahrens ist die selektive Zinkabtrennung aus den sauren Elektrofilterascheextrakten der thermischen Abfallbehandlung. Dieses Filtrat wird im Weiteren als Mutterfiltrat bezeichnet, dessen typische Metallzusammensetzung in Tabelle 5, Kapitel 3.1.3 gegeben ist. Neben den hohen Alkalichloridfrachten sind vor allem Zink und Calcium im Konzentrationsbereich von 2 – 12 g/L vorhanden. In geringeren Konzentrationen bis 500 mg/L liegen Blei und Cadmium vor. Der pH-Wert des Mutterfiltrats liegt im Bereich von 2,5 – 3,0.

Als geeignete Komplexbildner kommen Systeme in Frage, die eine einstufige selektive Extraktion des Hauptbestandteils Zink von den übrigen Metallen ermöglichen.

Die erforderliche Zink-Selektivität kann z.B. mit dem chelatisierenden Liganden N-Benzoyl-N',N'-di-n-butylthioharnstoff (BDBT) erzielt werden^[119], da Calcium nicht komplexiert in der Wasserphase zurück bleibt. Dieser Komplexbildner ist allerdings kommerziell nicht erhältlich und in aliphatischen Lösungsmitteln nur begrenzt löslich.

Eine Trennung der Hauptbestandteile Zink und Calcium über den Anionenaustauschmechanismus ist möglich. Zink bildet im Gegensatz zu Calcium negativ geladene Chlorokomplexe, die z.B. mit Methyltri(octyl/decyl)ammoniumchlorid (Alliquat 336)^[120] und Trioctylamin (TOA)^[121] abgetrennt werden können. Da Cadmium und Blei in analoger Weise negativ geladene Chlorokomplexe bilden, ist die Selektivität allerdings sehr stark eingeschränkt. Die Mitextraktion der hochtoxischen Metalle Cadmium und Blei würde zudem die ansonsten sehr sinnvolle elektrolytische Aufreinigung des Zielmetalls Zink aus den angereicherten Lösungen empfindlich stören.

Ein weiterer Vergleich der kommerziell erhältlichen Ligandsysteme zur Zinkextraktion aus chloridischen Medien zeigte, dass solvatisierende Komplexbildner wie Tri-n-butylphosphat (TBP), Di-n-pentylpentaphosphonat (DPPP) und Dibutylphosphonat (DBBP) keine ausreichende Zn-Selektivität besitzen und außerdem einen deutlichen Wassereintrag in die organische Phase bewirken^[122,123]. Der in der Hydrometallurgie weit verbreitete Ligand Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure^[124] (D2EHPA) wurde mehrfach zur Zinkextraktion aus chloridhaltigen Systemen verwendet^[125]. Mit D2EHPA kann allerdings keine extraktive Zn/Ca-Trennung erfolgen, da bei pH-Werten <2 neben dem zu 95% abgetrennten Zink auch Calcium zu 67% mitextrahiert wird^[128].

Weitere kommerziell erhältliche Phosphorsäurederivate wie Mono-2-Ethylhexylphosphorsäureester (PC88A) und (2-Ethylhexyl)phosphonsäure-mono(2-ethylhexyl)-ester (P507) ermöglichen zwar eine nahezu vollständige Zinkextraktion, verfügen aber ebenfalls über keine ausreichende Zn/Ca-Selektivität, da in beiden Fällen eine signifikante Calcium-Coextraktion (> 50%) beobachtet wird^[128,129].

Neben den Liganden auf Phosphorsäurebasis sind derivatisierte Phosphinsäuren zum Einsatz in der Reaktivextraktion von Cytec Industries, Kanada, verfügbar. Mit 2,4,4-Trimethylpentylresten dialkylierte Phosphinsäuren sind mit verschiedenen Koordinationsstellen O,O (Cyanex 272), O,S (Cyanex 302) und S,S (Cyanex 301) erhältlich. Die Acidität der jeweiligen Säure nimmt in der Reihenfolge Cyanex 272 ($pK_S = 6,4$) < Cyanex 302 ($pK_S = 5,6$) < Cyanex 301 ($pK_S = 2,1$) zu^[130]. Dadurch erfolgt die Zn-Komplexierung der Mono- und Dithiosubstituierten Liganden bereits in saurerem Milieu als mit Cyanex 272. Für Cyanex 302 und Cyanex 301 ist die Reextraktion folglich nur mit konzentrierter Mineralsäure (> 300 g/L) möglich, die im letzteren Fall zudem nur unvollständig erfolgt^[131]. Des Weiteren sind Cyanex 301 und 302 in Gegenwart von Eisenspuren an der Luft nicht oxidationsstabil und zersetzen sich zu elementarem Schwefel und Cyanex 272^[132]. Cyanex 272, bzw. dessen reaktive Komponente Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure (BTMPPA, Abbildung 16), ist dagegen äußerst oxidationsstabil, komplexiert Zink selektiv gegenüber Calcium, Blei und Cadmium im gewünschten pH-Bereich zwischen 2.0 und 3.5. Es ist in hochsiedenden aliphatischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und ökologisch unbedenklich^[133]. Die chemischen und physikalischen Spezifikationen sind in Tabelle 7 aufgelistet.

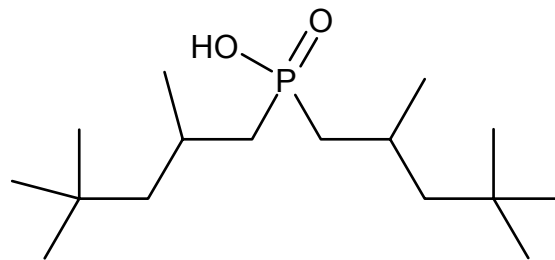


Abbildung 16 *Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure (BTMPPA).*

Tabelle 7 *Chemische und physikalische Daten von BTMPPA.*

spez. Dichte bei 25°C	0,92 ^[133]
dyn. Viskosität bei 25°C	0,142 Pa·s ^[133]
Löslichkeit in Wasser bei pH=2,6	16 mg/L ^[133]
Löslichkeit in Wasser bei pH=3,7	38 mg/L ^[133]
pK _s	6,4 ^[134]

Im industriellen Maßstab wird Bis(2,4,4-trimethylpentylsäure) (BTMPPA) seit den 80er Jahren vor allem zur Kobalt/Nickel-Trennung eingesetzt^[135-137]. Bisher sind dazu weltweit 12 industrielle Anlagen in Betrieb^[138]. Neben der Extraktion von Nebengruppenmetallen wurden in letzter Zeit immer mehr Verfahren zur Extraktion von Seltenerdmetallen mit BTMPPA bekannt, von denen nun ein Verfahren in China in die Großtechnik umgesetzt werden konnte^[139].

Aufgrund seiner hervorragenden chemischen Eigenschaften und der bereits nachgewiesenen großindustriellen Eignung wurde BTMPPA als geeigneter Komplexbildner für die weiteren Untersuchungen zur selektiven Zinkextraktion aus sauren Ascheextrakten der thermischen Abfallbehandlung ausgewählt.

6 Ermittlung der chemischen, kinetischen und thermodynamischen Basisdaten

6.1 Chemische Reinheit des Komplexbildners

Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure (BTMPPA) wird von Cytec (Kanada) als technisches Produkt mit dem Handelsnamen Cyanex 272 vermarktet. Hergestellt wird BTMPPA durch die in Abbildung 17 dargestellte Reaktion von Monophosphan mit 2,4,4,-Trimethylpenten-1 und anschließender Oxidation des Intermediates mit Wasserstoffperoxid^[131].

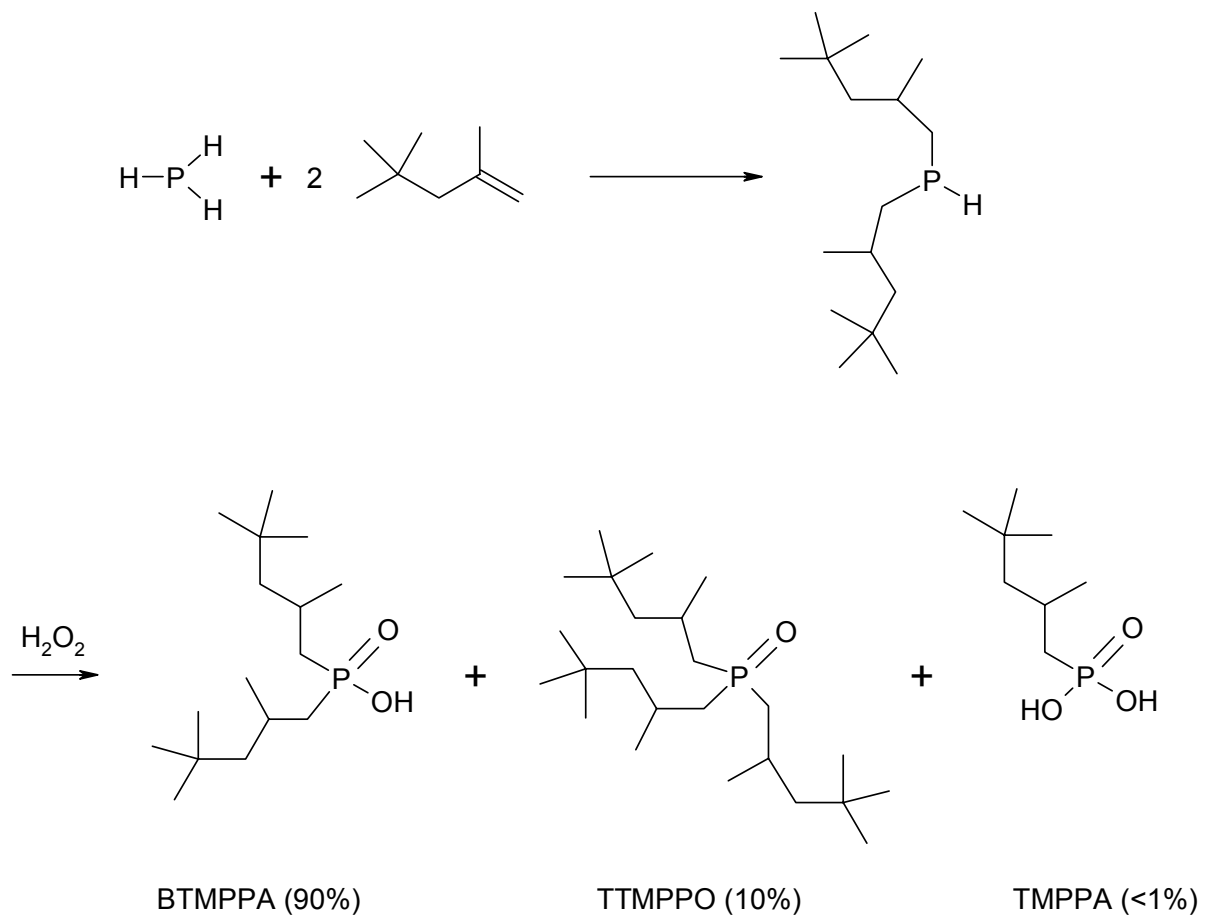


Abbildung 17 *BTMPPA-Synthese aus Monophosphan und 2,4,4-Trimethylpenten-1 mit anschließender Oxidation zu den Produkten: Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure (BTMPPA), Tris(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinoxid (TTMPPPO) und 2,4,4-Trimethylpentylphosphonsäure (TMPPA).*

In der zweistufigen Synthese wird die aktive Komponente BTMPPA mit einer Ausbeute von ca. 90% erhalten. Der Vertrieb des technischen Produktes erfolgt ohne weitere Reinigung, so dass als hauptsächlicher Nebenbestandteil das bei der BTMPPA-Synthese anfallende Tris(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinoxid (TTMPPO) mit ca. 10% enthalten ist^[136].

TTMPPO kann zu Wechselwirkungen mit dem Komplexbildner BTMPPA und der komplexierten Metallspezies führen. Erstere bewirken eine verringerte Extraktionsleistung, während die Wechselwirkungen mit dem Metallkomplex die Löslichkeit in der organischen Phase steigern und somit zu einer Verbesserung der Extrahierbarkeit beitragen kann. In diesem Fall wirkt TTMPPO unterstützend als Phasenmodifier, der die Koaleszenzeigenschaften verbessert und die Drittphasenbildung im untersuchten System verhindert^[140,141].

Paatero et. al.^[141] untersuchten den Einfluss von TTMPPO auf die Metallextraktion mit BTMPPA durch Zugabe von unterschiedlichen TTMPPO-Gehalten. Das technische BTMPPA-Produkt mit einem TTMPPO-Gehalt von 10% ergab z.B. für Kupfer eine Extraktionszunahme gegenüber der reinen BTMPPA-Lösung, während die Zugabe von unverzweigtem Tri(n-octyl)phosphinoxid (TOPO) die Extrahierbarkeit reduzierte. Dieser Befund wurde auf sterische Effekte zurückgeführt^[141].

Ein Einsatz von BTMPPA zur industriellen Reaktivextraktion von Zink ist vor allem aus ökonomischen Aspekten sinnvoll. Da TTMPPO die Phasentrennung synergistisch beschleunigt und außerdem die Drittphasenbildung im System Wasser-NaOH/BTMPPA-Shellsol verhindert, wurde das technische Produkt für alle weiteren Untersuchungen ohne Vorreinigung eingesetzt.

Neben TTMPPO kann bei der Herstellung in geringen Spuren (< 1%) die 2,4,4-Tri-methylpentylphosphonsäure (TMPPA) mit entstehen, deren Gehalt neben der BTMPPA-Konzentration durch potentiometrische Titration ermittelt werden kann. Dazu wurden die verwendeten BTMPPA-Chargen mit 0,1 molarer Natronlauge in 75 Vol.-% Isopropanol titriert (Abbildung 17).

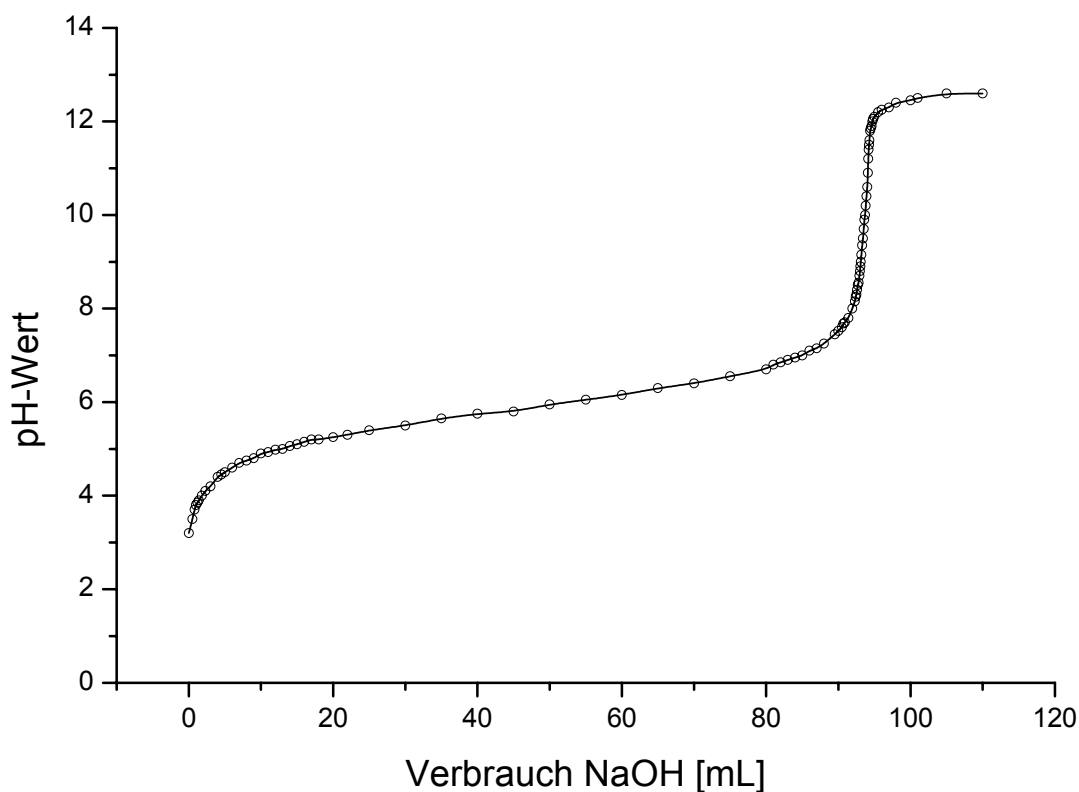


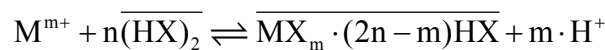
Abbildung 18 Titration von BTMPPA mit NaOH ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) in 75 Vol-% Isopropanol.

Die potentiometrische Titration des technischen Produkts zeigte nur einen Äquivalenzpunkt. Dieser wurde der Neutralisation der Bis(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinsäure zugeordnet. Der Gehalt der 2,4,4-Trimethylpentylphosphonsäure konnte nicht bestimmt werden, da diese in zu geringer Konzentration vorlag und der erwartete Äquivalenzpunkt für das zweite acide Proton bei $\text{pH} \approx 11$ ^[133] nicht beobachtet werden konnte. Die Berechnung des Gehalts an aktiver Spezies im kommerziell erhältlichen Produkt ergab eine BTMPPA-Konzentration von $c_{\text{BTMPPA}} = 870 \text{ g/L}$.

6.2 Chemische Selektivität des Komplexbildners

BTMPPA kann aufgrund seiner hohen Viskosität nicht direkt als Extraktionsmittel eingesetzt werden. Zur Aufnahme des Liganden wurde deshalb das aliphatische Lösungsmittel Shellsol D 70 ausgewählt. Es genügt allen heutigen Anforderungen an ein industrielles Lösungsmittel, wie hoher Flammpunkt und günstige toxikologische und ökologische Daten. BTMPPA liegt dort als Dimer vor^[141] und wird im Folgenden auch als $(HX)_2$ abgekürzt. Die Extraktion eines beliebigen Metalls M^{m+} mit BTMPPA ist in Gleichung 17 dargestellt (vgl. Kap. 4.2).

Gleichung 17 *Reaktivextraktion eines Metalls M^{m+} mit BTMPPA. Querbalken bezeichnen die organische Phase.*



M^{m+} Metall der Ladung m

X Ligand

n Stöchiometriefaktor

(Querbalken bezeichnen die organische Phase)

Die chemische Selektivität des Liganden ist vor allem für die vorhergesehene Zn/Ca-Trennung aus den sauren Ascheextrakten (Mutterfiltrat) der thermischen Abfallbehandlung von Bedeutung. Der $pH_{1/2}$ -Wert stellt eine übliche Schlüsselgröße zur Beurteilung der Extrahierbarkeit eines Metalls mit einem Komplexbildner dar. Er gibt den pH-Wert an, bei dem 50% des Metalls in die organische Phase extrahiert wurden. In beiden Phasen liegt somit die gleiche Metallkonzentration vor, d.h. das Verteilungsverhältnis wird zu $D = 1$. Wendet man auf Gleichung 17 das Massenwirkungsgesetz an und logarithmiert, kann der $pH_{1/2}$ -Wert nach Gleichung 18 berechnet werden.

Gleichung 18 *Berechnung des $pH_{1/2}$ -Wertes.*

$$pH_{1/2} = \frac{1}{m} \log(D) - \frac{n}{2m} \log \overline{(HX)_2} - \frac{1}{m} \log K_{Ex} \quad \text{mit } D = 1$$

$$pH_{1/2} = -\frac{n}{2m} \log \overline{(HX)_2} - \frac{1}{m} \log K_{Ex}$$

Kleine $\text{pH}_{1/2}$ -Werte bedeuten eine Extraktion bei niedrigen pH-Werten, allerdings ist für die anschließende Reextraktion des Metalls aus der organischen Phase eine hohe Säurestärke erforderlich. Die Trennbarkeit S von Metallgemischen (Metall A+B) kann aus der Differenz der Verteilungsverhältnisse bestimmt werden (Gleichung 19).

Gleichung 19 *Ermittlung des Trennfaktors S .*

$$\log S = \log D_A - \log D_B = \Delta \log D$$

$D_{A,B}$ = Verteilungsverhältnis der Komponente A bzw. B.

Trägt man das Verteilungsverhältnis D logarithmisch gegen den pH-Wert auf, entspricht die Steigung der Wertigkeit m des betrachteten Metalls. Daraus folgt für den Trennfaktor S in Abhängigkeit der $\text{pH}_{1/2}$ -Differenz (Gleichung 20):

Gleichung 20 *Trennfaktor S in Abhängigkeit der $\text{pH}_{1/2}$ -Differenzen.*

$$S = 10^{m \cdot \Delta \text{pH}_{1/2}}$$

In Abbildung 19 ist die Selektivität von BTMPPA gegenüber ausgewählten Schwermetallen in einem Modellsystem ($c_{\text{Metall}} = 0,015 \text{ mol/L}$) dargestellt. BTMPPA verfügt über eine sehr gute Zink-Selektivität bezogen auf die im Mutterfiltrat vorkommenden Schwermetalle. Entscheidend ist vor allem die Zn/Ca-Selektivität, da diese beiden Elemente in annähernd gleicher Konzentration im Mutterfiltrat der Elektrofilteraschewäsche vorliegen können. Mit BTMPPA kann eine weitreichende Zn/Ca-Trennung bei einem pH-Wert $< 3,4$ erreicht werden.

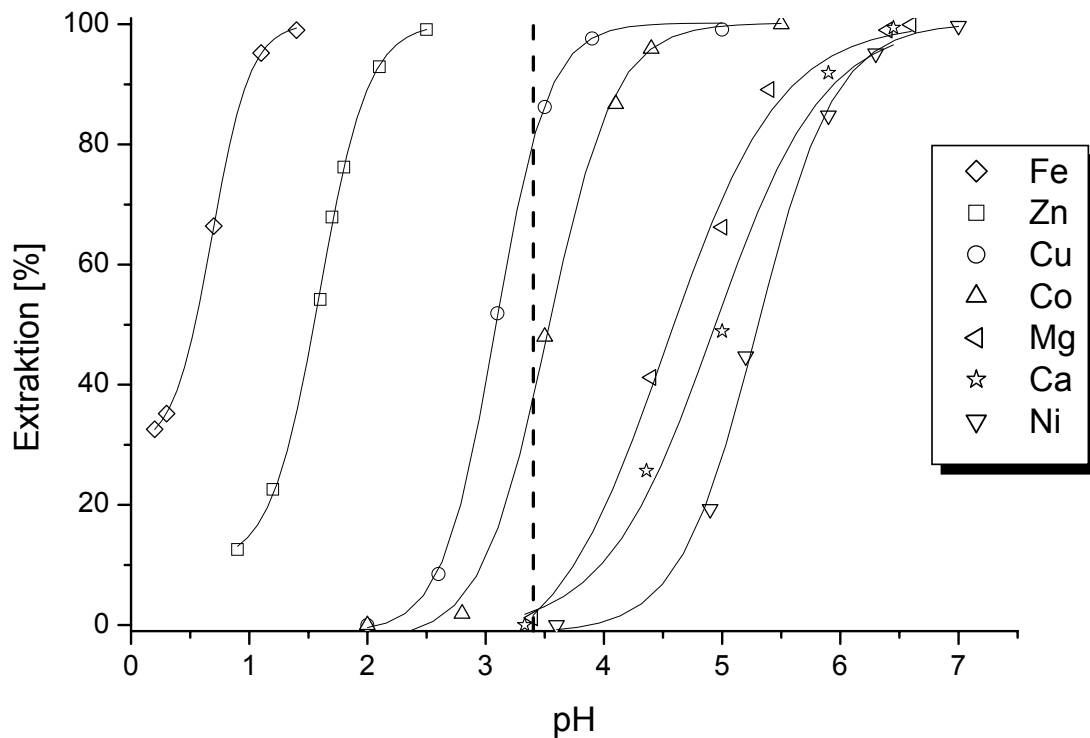


Abbildung 19 Selektivität des Komplexbildners Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure, $c_{BTMPPA} = 0,6 \text{ mol/L}$ gegenüber relevanten zweiwertigen Metallen ($c(M^{2+}) = 0,015 \text{ mol/L}$, als Chloride)^[133].

Zur Ermittlung der chemischen Selektivität des Liganden im verwendeten Real-system wurden die $\text{pH}_{1/2}$ -Kurven für die Hauptbestandteile Zink und Calcium im Mutterfiltrat der KVA Linthgebiet (Niederurnen) bestimmt (Abbildung 20).

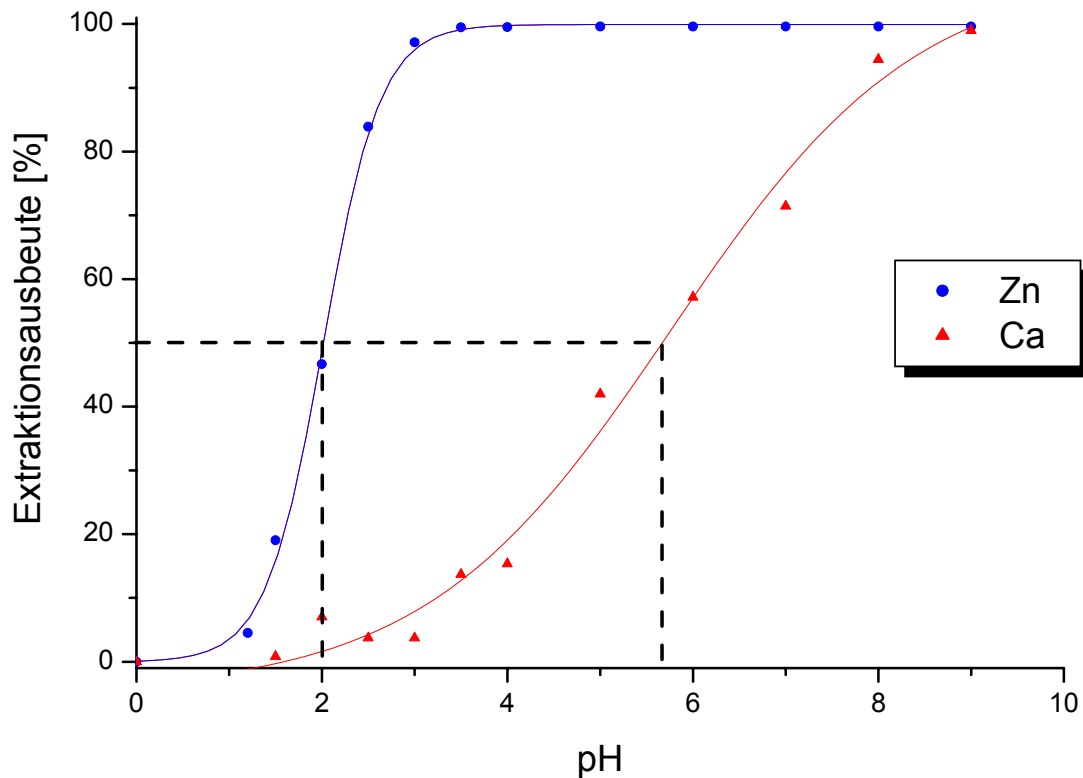


Abbildung 20 *Zn/Ca-Selektivität des Komplexbildners BTMPPA bezogen auf Zink und Calcium im Mutterfiltrat der sauren Ascheextraktion, $c_{BTMPPA} = 0,74 \text{ mol/L}$, $c_{Zn} = 0,06 \text{ mol/L}$, $c_{Ca} = 0,1 \text{ mol/L}$.*

Die ermittelten $\text{pH}_{1/2}$ -Werte für Zink und Calcium waren 2,0 bzw. 5,7. Nach Gleichung 20 konnte der Zn/Ca-Trennfaktor zu $2,5 \times 10^7$ berechnet werden. Somit ist im pH-Bereich von 3,2 bis 3,5 eine optimale Zn/Ca-Trennung möglich.

Da Eisen(II) unter diesen Bedingungen vollständig mitextrahiert würde (vgl. Abbildung 19), wird dieses durch eine Hydroxidfällung im Filtratstapeltank nach der sauren Ascheextraktion (vgl. Kap. 3.1.3) vorher abgetrennt.

Bei der Wahl der BTMPPA-Konzentration in der Aufnehmerphase musste ein Kompromiss zwischen hohem Ligandgehalt (hohe Aufkonzentrierung) und vertretbarer Viskosität im unbeladenen und beladenen Zustand gefunden werden. Zudem sollten möglichst keine Drittphasen auftreten.

Mit steigender Viskosität der organischen Phase nimmt auch die Neigung zur unerwünschten Drittphasenbildung im System Wasser/NaOH/BTMPPA zu. Dies wird besonders durch die Bildung des Natriumsalzes der Bis(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinsäure begünstigt, da dieses als grenzflächenaktiver Stoff fungiert.

Paatero et. al. untersuchten die Abhängigkeit dieser Drittphasenbildung von der BTMPPA-, TTMPPO- und NaOH-Konzentration^[141]. Diese Untersuchungen ergaben eine optimale BTMPPA-Konzentration von 30 Gew.-%, die zu keiner Drittphasenbildung führte. Zudem ermöglicht die geringe Viskosität dieser BTMPPA/Shellsol D70-Lösung im beladenen und unbeladenen Zustand (Tabelle 8) einen Einsatz in der technischen Reaktivextraktion.

Tabelle 8 *Dynamische Viskosität η von BTMPPA/Shellsol D70-Lösungen bei 20°C.*

BTMPPA [Gew.-%]	Zink [g/L]	η [mPa·s]
0	-	1,70
5	-	1,84
10	-	1,96
20	-	2,37
30	-	2,88
40	-	3,27
100	-	142,00
30	5	3,25
30	10	3,49
30	16	4,19

Alle weiteren Versuche wurden daher mit einer BTMPPA-Konzentration von 30 Gew.-% ($c_{(\text{HX})_2} = 0,37 \text{ mol/L}$) durchgeführt.

6.3 Gleichgewichtsuntersuchungen

Aus der im Gleichgewicht vorliegenden Zink- und Protonenkonzentration in der Wasserphase und der Zinkkonzentration in der Komplexbildner-Phase lässt sich nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtskonstante K bestimmen (Gleichung 21). Das Verhältnis des Zinkgehalts der organischen Phase zu dem der wässrigen Phase wird als Verteilungsverhältnis D definiert (vgl. Kap. 4.2).

Gleichung 21 Gleichgewichtskonstante der Reaktivextraktion von Metallen mit BTMPPA. Querbalken bezeichnen die Solventphase.

$$K_{\text{Ex}} = \frac{[\overline{\text{MX}}_m]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{eq}}^m}{[\text{M}^{m+}]_{\text{eq}} \cdot [(\text{HX})_2]_{\text{eq}}^n} = D \cdot \frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}}^m}{[(\text{HX})_2]_{\text{eq}}^n}$$

D	Verteilungsverhältnis
$(\text{HX})_2$	Komplexbildner in dimerer Form
M	Metall der Wertigkeit m
MX_m	Metall-Ligandkomplex
n	Stöchiometrieoeffizienten

Aus der doppelt logarithmischen Auftragung des Verteilungsverhältnisses D gegen die Komplexbildnerkonzentration bei konstantem pH-Wert kann der Stöchiometrieoeffizient n grafisch ermittelt werden (Gleichung 22 b)^[99]. Trägt man bei konstanter Ligandkonzentration $\log D$ gegen den pH-Wert auf, wird die Wertigkeit m des betreffenden Metalls (Gleichung 22 c) erhalten.

Gleichung 22 Geradengleichungen zur Ermittlung des Stöchiometrieoeffizienten n und der Wertigkeit m des eingesetzten Metalls.

$$\log D = n \cdot \log [(\text{HX})_2] + \log K_{\text{Ex}} + m \cdot \text{pH} \quad (\text{a})$$

$$\log D = n \cdot \log [(\text{HX})_2] + \text{Konstante} \quad (\text{b})$$

$$\log D = m \cdot \text{pH} + \text{Konstante} \quad (\text{c})$$

Damit die in Kapitel 4.2 getroffenen Annahmen zur experimentellen Bestimmung des Stöchiometriekoeffizienten eingehalten werden, wurde eine Metallkonzentration von 10^{-4} mol/L Zn^{2+} gewählt. Der Komplexbildner wurde im deutlichen Überschuss (0,02 - 0,4 mol/L) zugegeben. Durch die geringe Metallkonzentration in der Wasserphase kann nur ein geringer Umsatz erfolgen. Somit wurde eine nahezu konstante Komplexbildnerkonzentration während der Versuche sichergestellt. Die Extraktionskonstante wurde durch die gewählte Ionenstärke von 0,1 mol/L (Zugabe von NaCl) konstant gehalten (vgl. Kap. 4.2).

Abbildung 21 zeigt die beschriebene Auftragung von $\text{Log } D$ gegen $\left[\overline{(\text{HX})}_2 \right]$ zur Ermittlung des Stöchiometriekoeffizienten n .

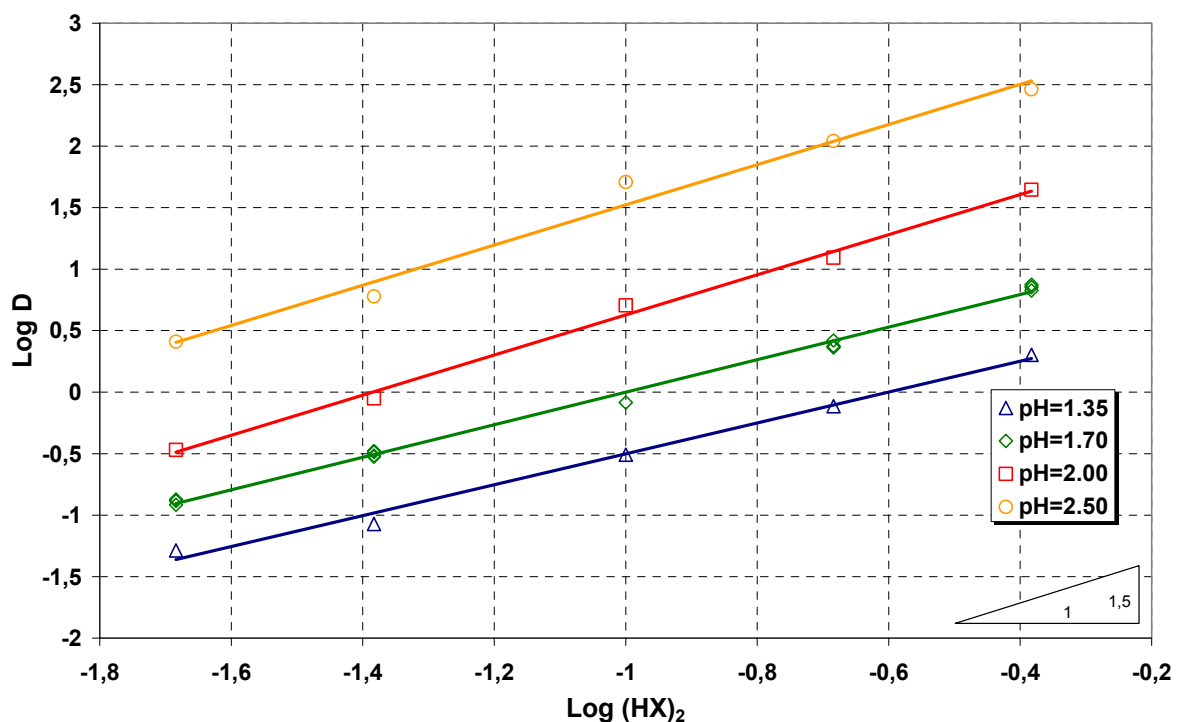


Abbildung 21 Regressionsgeraden des Verteilungsverhältnisses D ($\text{Zink}_{\text{org}} / \text{Zink}_{\text{aq}}$) in Abhängigkeit der Komplexbildnerkonzentration bei verschiedenen Gleichgewichts-pH-Werten.

Aus den Steigungen der Geraden wurde der Stöchiometriekoeffizient $n=1,5$ erhalten. Daraus resultiert folgende Reaktionsgleichung (Gleichung 23):

Gleichung 23 Stöchiometrie der Zinkextraktion mit BTMPPA.

Der ermittelte Stöchiometrikoeffizient $n = 1,5$ stimmt mit Literaturangaben zur Zinkextraktion aus chloridhaltigen Medien überein^[142,143]. Abweichend davon sind vor allem für sulfathaltige Medien in der Literatur auch Werte für $n = 1$ ^[144] und $n = 2$ ^[143-147] erwähnt, die auf die extrahierten Spezies ZnX_2 bzw. $\text{ZnX}_2(\text{HX})_2$ hindeuten. Letztere wird vor allem bei sehr hohen BTMPPA-Konzentrationen erhalten^[143].

Aus der logarithmischen Auftragung des Verteilungskoeffizienten D gegen den pH-Wert bei konstanter Komplexbildnerkonzentration konnte gemäß Gleichung 22 aus der Steigung der resultierenden Geraden die Wertigkeit des eingesetzten Metalls m ermittelt werden (Abbildung 22).

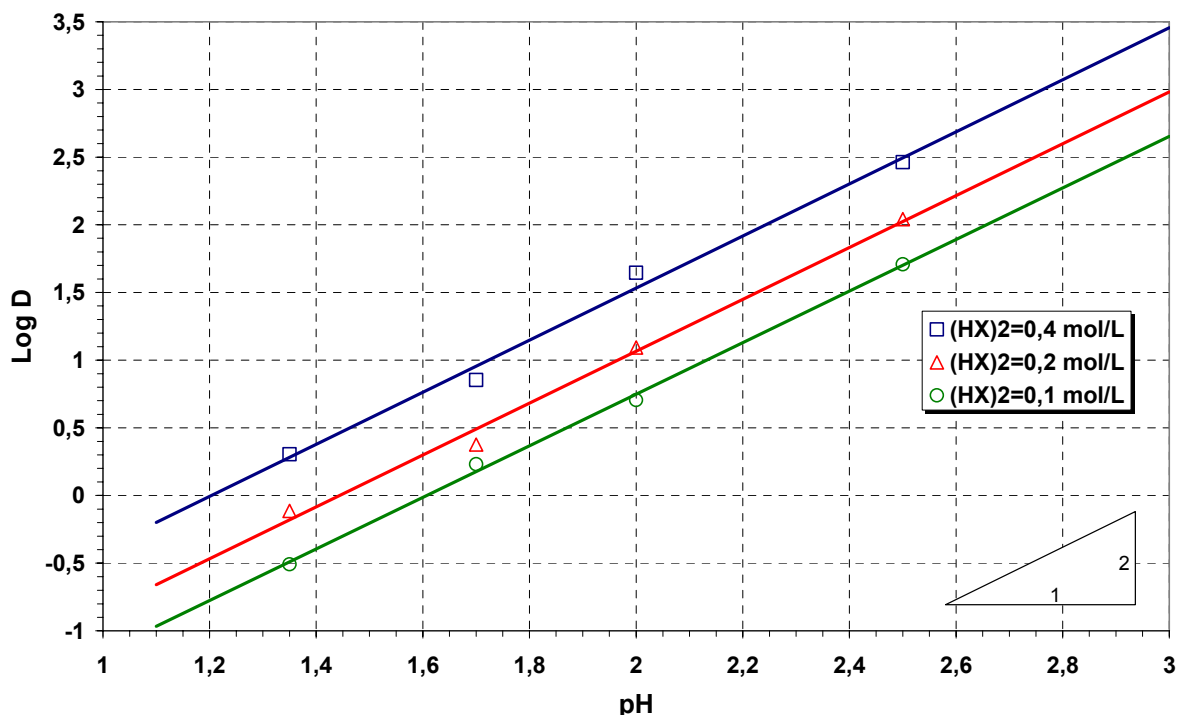


Abbildung 22 Regressionsgeraden der Auftragung von $\text{Log } D$ gegen den pH-Wert bei verschiedenen $\overline{(\text{HX})}_2$ -Konzentrationen.

Für die Steigung wurde in allen betrachteten Fällen ein Wert von $m = 2$ erhalten. Dies steht im Einklang mit der Wertigkeit des eingesetzten Metalls (Zn^{2+}) und kann somit als Kontrolle für die Zuverlässigkeit der experimentellen Arbeit angesehen werden. Unter den hier verwendeten Bedingungen wurde Zn^{2+} hauptsächlich als $\text{ZnX}_2(\text{HX})$ -Spezies in die organische Phase extrahiert.

6.4 Ermittlung der Stoffaustauschkinetik

Für das System $\text{Zn}^{2+} - \text{H}_2\text{O} / \text{BTMPPA} - \text{Shellsol}$ wurde das kinetische Regime zur Limitierung des Stoffaustausches untersucht. Die dazu verwendete kalibrierte Rührzelle^[101,102] (vgl. Kap. 4.3.2) mit konstanter Phasengrenzfläche ermöglicht die eindeutige Unterscheidung zwischen reaktions- und transportlimitierten Stoffaustauschvorgängen durch die resultierende Strömungsabhängigkeit des Stoffstroms. Für den industriellen Einsatz des Extraktionssystems ist eine Transportlimitierung bei hohen Metallkonzentrationen optimal, da somit die Verweilzeiten während der Extraktion kurz gehalten werden können. Dies ermöglicht einen höheren Volumendurchsatz bei gleichzeitig geringem Reaktionsvolumen.

Kontaktiert man in dieser Rührzelle die BTMPPA-Phase ($c_{\text{BTMPPA}} = 0,37 \text{ mol/L}$) mit einer wässrigen Zink(II)chlorid-Lösung ($c_{\text{Zn}^{2+}} = 4,0 \text{ g/L}$), so ist der Stoffaustausch nur über die konstante, definierte Phasengrenzfläche möglich. Die Wahl der unterschiedlichen Rührerdrehzahlen muss so erfolgen, dass eine gute Durchmischung der beiden Phasen gewährleistet ist. Die maximale Drehzahl ist stark von der Grenzflächenspannung des Stoffsystems abhängig, da eine stabile Phasengrenzfläche zu jedem Zeitpunkt sichergestellt werden muss. Nur so kann die Bedingung einer konstanten Stoffaustauschgrenzfläche erfüllt werden.

Durch eine Auswertung der Konzentrations-Zeit-Verläufe der Rührzellenversuche können die individuellen Stoffübergangsgeschwindigkeiten ermittelt werden. Die Anfangsstoffströme j_i wurden nach Gleichung 13 (Kap.4.3.2) berechnet.

Die differentielle Konzentrationsänderung der Komponente i mit der Zeit $\left(\frac{d[i]}{dt}\right)$ entspricht der Anfangssteigung in der Konzentrations-Zeit-Kurve in Abbildung 23. Aus Gründen der besseren Übersicht wurden hier nur exemplarisch die Daten der Versuchsreihe mit einer Drehzahl von $n = 100$ und 200 min^{-1} abgebildet.

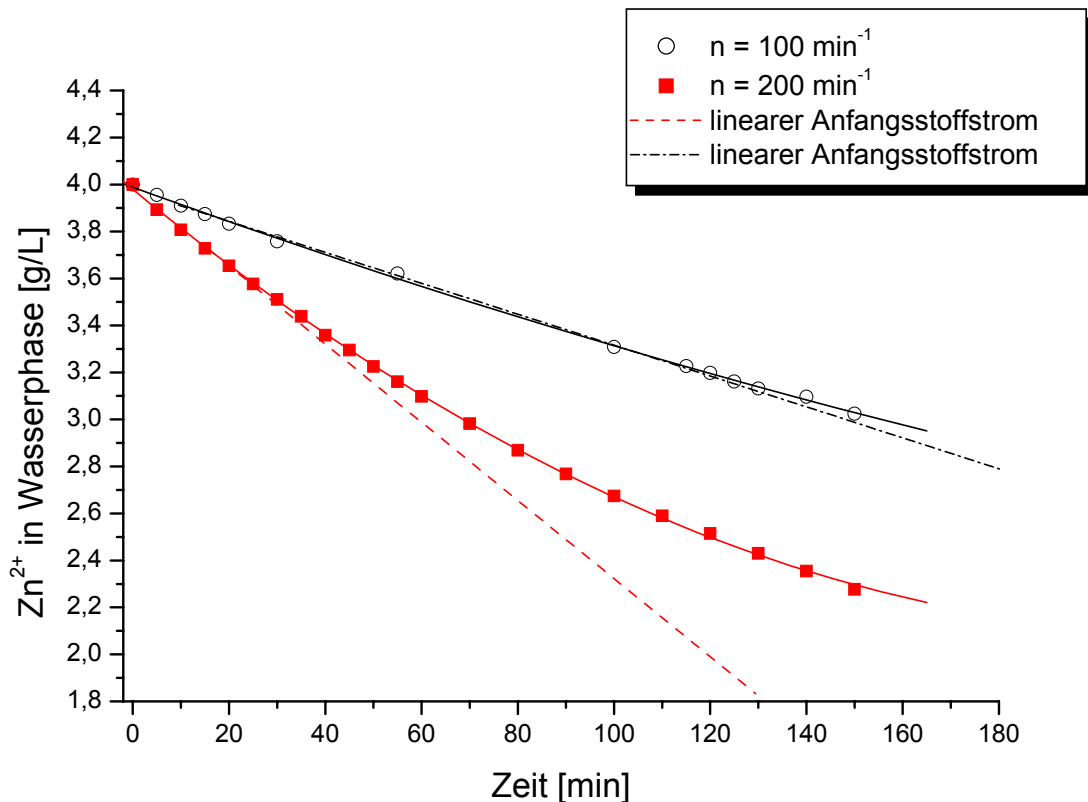


Abbildung 23 Zinkkonzentrationsverlauf in der wässrigen Phase bei einer Rührerdrehzahl von 100 und 200 min^{-1} , $[\text{Zn}^{2+}]_{t=0} = 4 \text{ g/L}$ Zink.

Die Abnahme der Zinkkonzentration war im Anfangszeitraum der Experimente linear von der Extraktionszeit abhängig. Dieser Bereich des linearen Anfangsstoffstroms ist bei hoher Rührerdrehzahl und somit auch bei großem Stoffaustausch zeitlich am geringsten. Zur Auswertung der linearen Anfangsstoffströme wurden daher nur die ersten 30 Minuten herangezogen, die einem maximalen Umsatz von 13% bei einer Drehzahl von $n = 200 \text{ min}^{-1}$ entsprachen.

Aus den Anfangssteigungen konnten nach Gleichung 13 (Kap.4.3.2) die verschiedenen Anfangsstoffströme bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen ermittelt werden. Die Auftragung dieser Anfangsstoffströme gegen die Rührerdrehzahl (Abbildung 24) ermöglicht eine Einteilung des untersuchten Systems nach Transport- oder Reaktionslimitierung (vgl. Kap. 4.3.2).

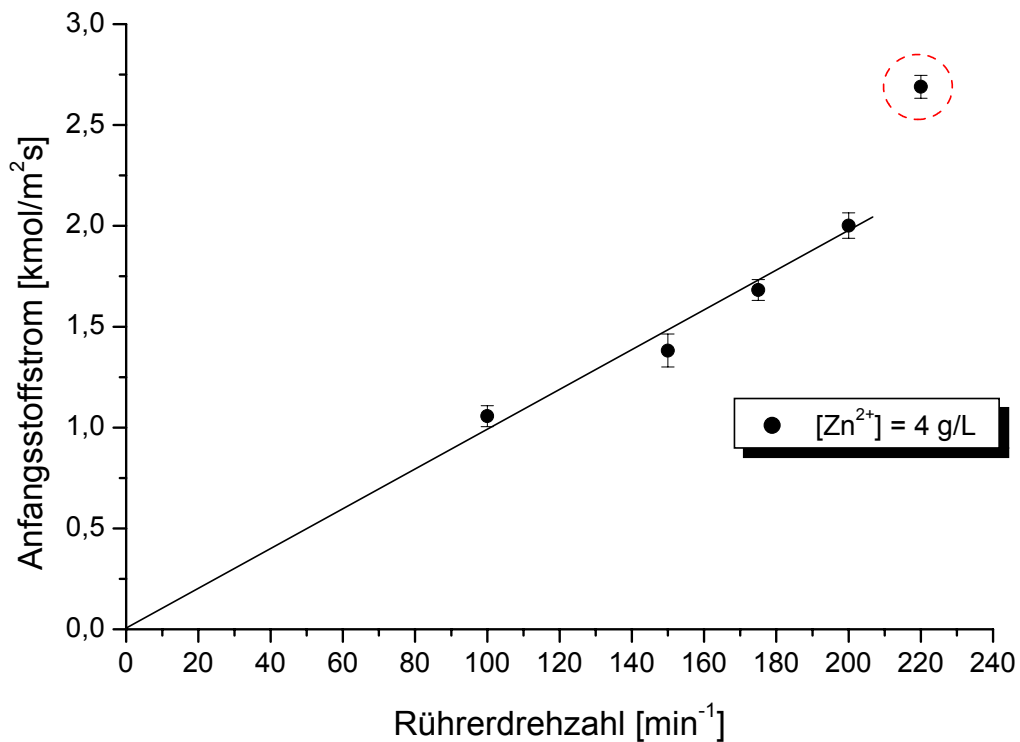


Abbildung 24 Drehzahlabhängigkeit des Anfangsstoffstroms bei der Extraktion.

Der lineare Anstieg des Stoffstromes mit der Rührerdrehzahl zeigt, dass es sich in dem verwendeten System um einen transportlimitierten Austauschprozess handelt. Unterhalb einer Drehzahl von 100 min^{-1} waren die beiden Phasen noch unvollständig durchmischt und oberhalb von 200 min^{-1} wurden bereits feinste Tröpfchen von der Phasengrenze abgelöst. Dies führte zu einer vergrößerten Stoffaustauschfläche und somit auch zu einem sprunghaften Anstieg des Stoffstromes. Abbildung 24 zeigt dies bei einer Drehzahl von 220 min^{-1} . Für das untersuchte Ligandsystem konnte daher die Voraussetzung einer konstanten Phasengrenzfläche nur im Drehzahlbereich zwischen 100 und 200 min^{-1} erfüllt werden.

7 Laborversuche zur Auslegung einer Extraktionsanlage

7.1 Auslegung der Mischer-Scheider Einheit

Ausschlaggebend für die Auslegung von Mischer-Scheidern sind die Phasentrennzeiten, die Rührwerksgeometrie und die Drehzahl des Rührwerks, die letztlich das Verweilzeitverhalten der eingesetzten Komponenten maßgeblich bestimmen. Zu kleine Tröpfchen bilden Feinstemulsionen, die sich nur sehr langsam trennen oder gar Mikroemulsionen, die als stabile dritte Phase vorliegen und das System blockieren.

Neben der Tröpfchengröße ist auch eine homogene Durchmischung innerhalb des Reaktionsraumes erforderlich. Die bei der Reaktivextraktion frei werdenden Protonen erzeugen einen schnellen pH-Abfall, der durch Neutralisation mit Natronlauge kompensiert werden muss. Bei unzureichender Durchmischung können an der Zudosierstelle der Natronlauge lokale Zonen mit großen pH-Gradienten entstehen, in denen Metallhydroxid-Ausfällungen auftreten können. Nur eine schnelle Laugendosierung mit guter Verteilung und präziser Steuerung kann den für die Zinkextraktion erforderlichen pH-Bereich von 3,2 – 3,5 gewährleisten.

Im Folgenden werden die zur Entwicklung des kontinuierlichen Betriebs einer Mischer-Scheider-Anlage erforderlichen Basisuntersuchungen ausführlich beschrieben.

7.1.1 Diskontinuierliche Zinkextraktion

Bei der Auslegung einer Mischer-Scheider-Einheit muss das Auftreten einer Drittphasenbildung verhindert werden. In dem verwendeten System Zink-H₂O/BTMPPA-Shellsol D70 kann durch die erforderliche Natronlaugendosierung zur pH-Anpassung grundsätzlich eine solche Drittphasenbildung auftreten (vgl. Kap. 6.2). Aus Untersuchungen dazu ist bekannt^[141], dass bei der hier verwendeten BTMPPA- bzw. Laugenkonzentration von 0,37 mol/L bzw. 1 mol/L keine Drittphasenbildung auftreten sollte. Die Tendenz dazu wurde bei einfachen Extraktionsversuchen im Becherglas untersucht.

Wasser- und organische Phase wurden dabei mit einem Magnetrührer homogen durchmischt. Das Phasenverhältnis von Wasserphase (A) zu organischer Phase (O) betrug 10/6. Somit wurde der Komplexbildner im Überschuss bezogen auf die Zinkkonzentration von 7,8 g/L in der Wasserphase zugegeben. Der pH-Wert wurde während der Extraktion durch kontinuierliche manuelle Natronlaugenzugabe ($c_{\text{NaOH}} = 1 \text{ mol/L}$) im pH-Bereich von 3,2 bis 3,5 stabilisiert. Nach dem Erreichen eines konstanten pH-Endwertes wurde die Extraktion gestoppt und die Zinkkonzentration in der wässrigen Phase bestimmt. Dabei wurde eine Abreicherung von 7.800 mg/L auf 29 mg/L und somit eine Zink-Extraktionsausbeute von 99,6% erzielt. Es trat keine Drittphasenbildung oder Ausfällung von Metallhydroxiden auf.

Die grundsätzliche Eignung des Extraktionssystems zur problemlosen und nahezu vollständigen Zinkentfernung durch die Zugabe von Natronlauge konnte somit auf einfache Weise gezeigt werden. Die in Kap.6.2 getroffenen Annahmen zur Auswahl der maximalen BTMPPA-Konzentration konnten somit bestätigt werden, da keine Drittphasenbildung mit Laugenkonzentrationen $< 1 \text{ mol/L}$ auftrat.

Bei den einfachen Versuchen wurde eine Betrachtung der Verweilzeit außer Acht gelassen. Dieser Fragestellung wird in Kapitel 7.1.3 mit einer kontinuierlich arbeitenden Mischer-Scheider-Anlage nachgegangen.

7.1.2 Bestimmung der Phasentrennzeiten

Die Phasentrenngeschwindigkeit beeinflusst maßgeblich die Dimensionierung eines Scheiderbehälters. Für das Systems Zn/H₂O(H₂SO₄)/BTMPPA/Shellsol wurde sie für die Extraktion und Reextraktion in einem skalierten Glaszylinder bestimmt. Durch die angebrachte Skalierung ist der Abstand des Koaleszenzbereiches von der Phasengrenze gut ablesbar. Nach vollständiger Durchmischung beider Phasen mit einem Propellerrührer wurde der zeitliche Verlauf der Sedimentations- und Koaleszenzkurve bis zum Erreichen der Phasengrenze (± 5 mm) ermittelt. Die Drehzahl wurde so gewählt, dass eine mittlere Tröpfchengröße von 1 - 2 mm auftrat. Unter diesen Bedingungen war die Phasentrenngeschwindigkeit immer > 2 m/s.

7.1.3 Laboranlage zur pH-gesteuerten Flüssig/Flüssig-Extraktion

Der Übergang vom diskontinuierlichen zum kontinuierlichen Prozess wurde erstmals während einer Pilotierung bei der Firma Metall Extracting AB (MEAB, Aachen) untersucht. Hierbei sollte die Funktionalität der direkten pH-Anpassung im kontinuierlichen Prozess im Hinblick auf eine vollständige Zinkabtrennung aus der Wasserphase ermittelt werden.

Es wurde eine dreistufige Mischer-Scheider-Anlage mit pH-Anpassung im ersten Mischer betrieben (Abbildung 25). Die Natronlauge ($c_{\text{NaOH}} = 1$ mol/L) wurde dem Extraktionsprozess über eine Dosierpumpe kontinuierlich zugegeben. Das Mischer-Volumen der MSU-2,5-Einheit (Mischer-Scheider-Unit) beträgt ca. 1,1 L, das Scheider-Volumen 2,5 L. Zur Gewährleistung einer ausreichenden Verweilzeit in der Mischer-Kammer wurden zwei Kammern in Serie geschaltet. Den Versuchsaufbau zeigt Abbildung 25.

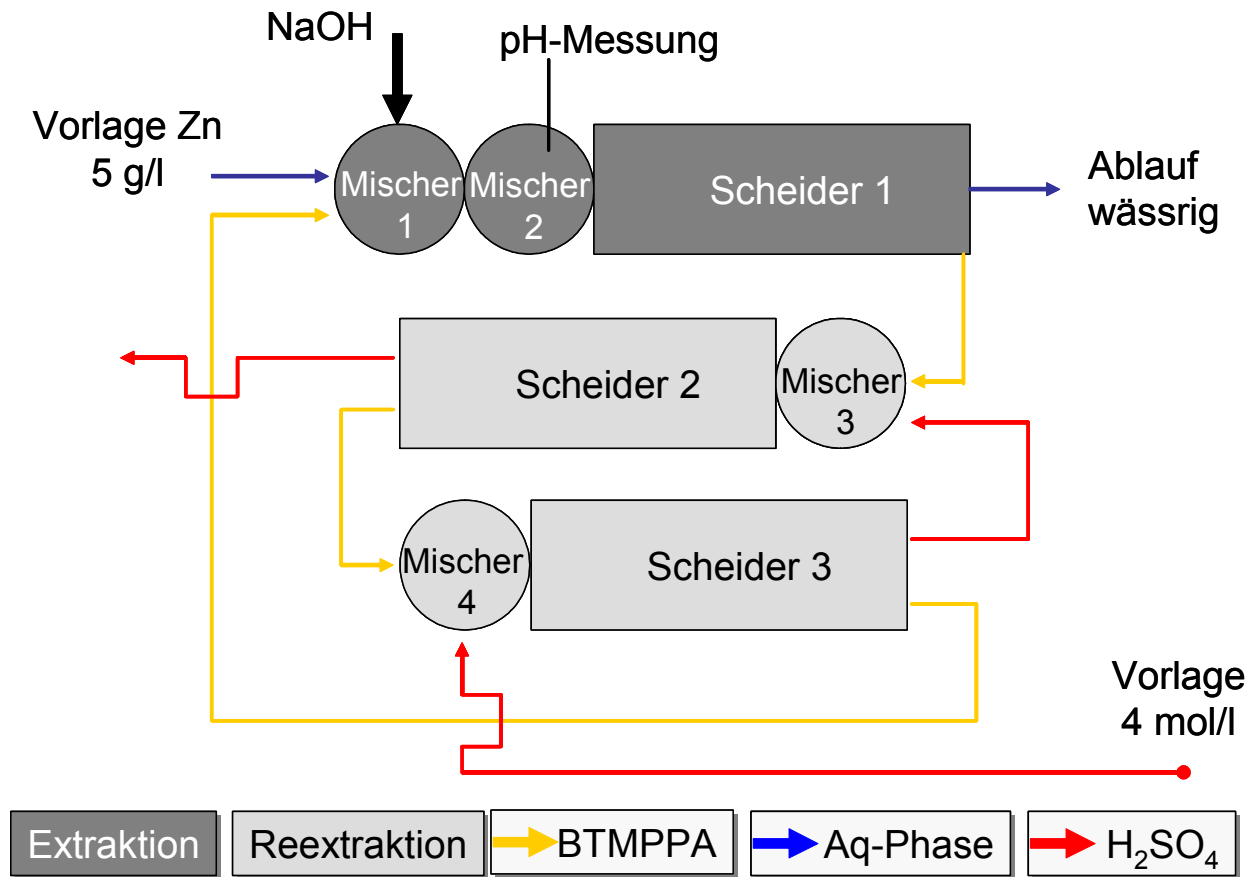


Abbildung 25 Versuchsaufbau der pH-kontrollierten MSU-2,5 Anlage zur Pilotierung des kontinuierlichen Betriebs mit pH-Anpassung in der Mischerkammer 1.

In der MSU-2,5 Pilotanlage der Firma MEAB (Aachen) wurde ein Mutterfiltrat der KVA Linthgebiet (Niederurnen) mit einer Zink-Konzentration von 5 g/L eingesetzt und im Betrieb die in Tabelle 9 aufgeführten Volumenströme untersucht:

Tabelle 9 Betriebsparameter der MSU-2,5 Pilotanlage.

Mutterfiltrat	10 L/h
BTMPPA-Phase	6 L/h
NaOH	2 L/h
H ₂ SO ₄ für die Reextraktion	2 L/h

Bezogen auf Zink betrug die wässrige Ablaufkonzentration nach erreichter Stationarität 15 mg/L. Es konnte somit eine Extraktionsausbeute von 99,7% erreicht werden, die damit der Ausbeute bei den diskontinuierlichen Versuchen entsprach (vgl. Kap. 7.1.1). Die gewählte Verweilzeit von $\tau = 7,3$ Minuten war damit für eine maximale Zinkextraktion ausreichend. Neben der sehr effizienten Zinkabtrennung war die beobachtete Phasentrennung im Hinblick auf eine spätere Maßstabsvergrößerung der Anlage ausreichend schnell. Die Reextraktion erfolgte in zwei im Gegenstrom betriebenen Mischer-Scheidern. Bei einem wasserseitigen Gesamtdurchsatz von 100 L konnte keine unvollständige Regenerierung der beladenen organischen Phase beobachtet werden.

Die Calciumkonzentration im Mutterfiltrat betrug 7000 mg/L, wobei nach der Reextraktion mit H_2SO_4 ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4 \text{ mol/L}$) ein Ca-Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze (Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie, FAAS) von 10 mg/L in der schwefelsauren Zinkphase bestimmt wurde. Dies bestätigte nochmals die hervorragende Zn/Ca-Selektivität des Extraktionssystems.

Für den pH-kontrollierten Mischer-Scheider stellen Konzentrationsschwankungen im wässrigen Zinkzulauf kein Problem dar, da der Komplexbildner nicht stöchiometrisch, sondern stets im Überschuss zugegeben wird. Der Solventvolumenstrom kann hier gegebenenfalls auf bis zu 10 L/h angehoben werden, da dann das maximal mögliche Volumenstromverhältnis von $A/O = 1$ erreicht wird. Werte von $A/O < 1$, in denen die organische Phase als kontinuierliche vorliegt, verschlechtern die Trenneigenschaften des verwendeten Systems deutlich und sind daher zu vermeiden. Dadurch wäre theoretisch eine maximale Zinkkonzentration von 18 g/L aus der Wasserphase extrahierbar. Des Weiteren ist die erzielte Abreicherung im unteren Konzentrationsbereich nicht zwingend erforderlich, da für die Endabreicherung Hohlfasermodule aufgrund ihrer großen Stoffaustauschfläche vorgesehen sind (vgl. Kap. 4.4.2). Dabei kann die wässrige Zulaufkonzentration ohne weiteres 200 - 300 mg/L betragen. Durch diesen großen Konzentrations-Arbeitsbereich des Mischer-Scheiders wird in der Anlage eine möglichst hohe Flexibilität hinsichtlich der Zink-Ausgangskonzentrationen sichergestellt.

7.1.4 Optimierung der Rührwerksgeometrie

Ziel der Optimierung des Rührwerks ist die Erzeugung einer möglichst homogenen Suspension mit enger Tröpfchenverteilung im Größenbereich von 0,6 bis 1 mm (Dispersionsbildung vgl. Abbildung 13). Diese kleinen Tröpfchen ergeben eine große Stoffaustauschfläche, die für eine effektive Zinkabtrennung aus der Wasserphase in die organische Phase ausschlaggebend ist. Rührwerke mit hohen Scherkräften erzeugen noch kleinere Tröpfchen, die aber im vorliegenden Fall schlecht oder nur sehr langsam trennbar sind und deshalb nicht auftreten sollten.

Zur Optimierung der Rührwerksgeometrie wurde eine Mischer-Scheider-Einheit aus Plexiglas zur besseren optischen Verfolgbarkeit der ablaufenden Prozesse angefertigt (Abbildung 26). Das Extraktionsvolumen der Mischerkammer beträgt 8 L, zur Trennung der Phasen steht eine Scheiderkammer mit 32 L zur Verfügung.

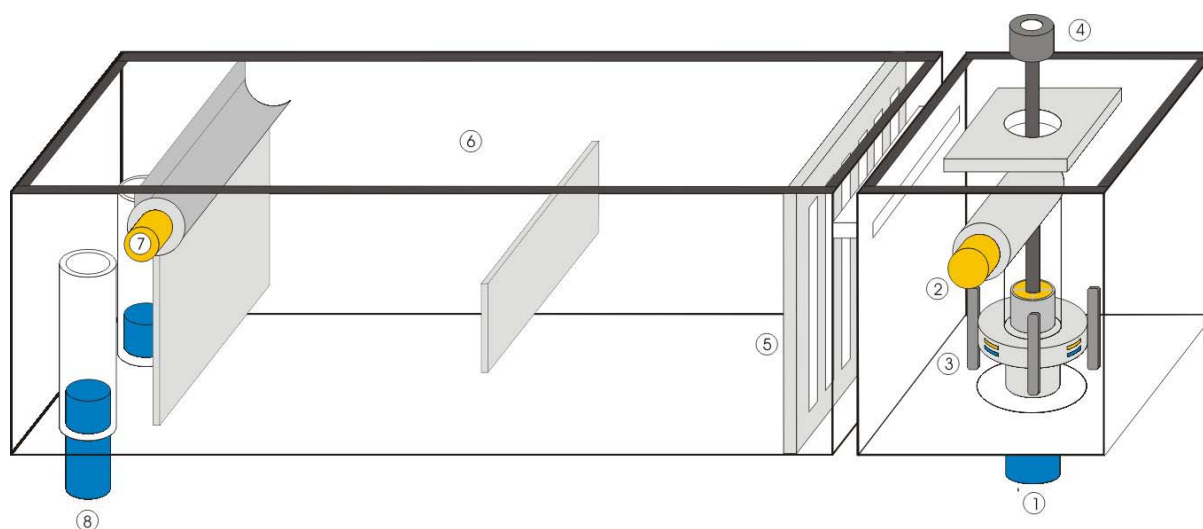


Abbildung 26 Schematischer Aufbau der Mischer-Scheider-Einheit: 1) Zulauf Wasserphase, 2) Zulauf organische Phase, 3) Rührwerk, 4) Kupplung für Getriebemotor, 5) Trennfenster, 6) Scheiderkammer, 7) Ablauf organische Phase und 8) Ablauf Wasserphase.

Das in Abbildung 27 gezeigte Rührwerk der Fa. MEAB (Aachen) wurde mit austauschbaren, an den Kanten abgerundeten Rührblättern verschiedener Größe (Tabelle 10) modifiziert, deren Form ein möglichst scherkräftefreies Rühren sicherstellt. Wasser- und organische Phase treten räumlich voneinander getrennt seitlich

an der unteren bzw. oberen Hälfte des Rührkörpers aus. Durch die resultierende Zentrifugalkraft bei hohen Drehzahlen erfolgt der Antransport der Medien in den Rührkopf selbstansaugend.

Tabelle 10 Übersicht der eingesetzten Rührblätter.

Rührblatt	Fläche [cm ²]
A (klein)	4,15
B (mittel)	7,20
C (groß)	13,20

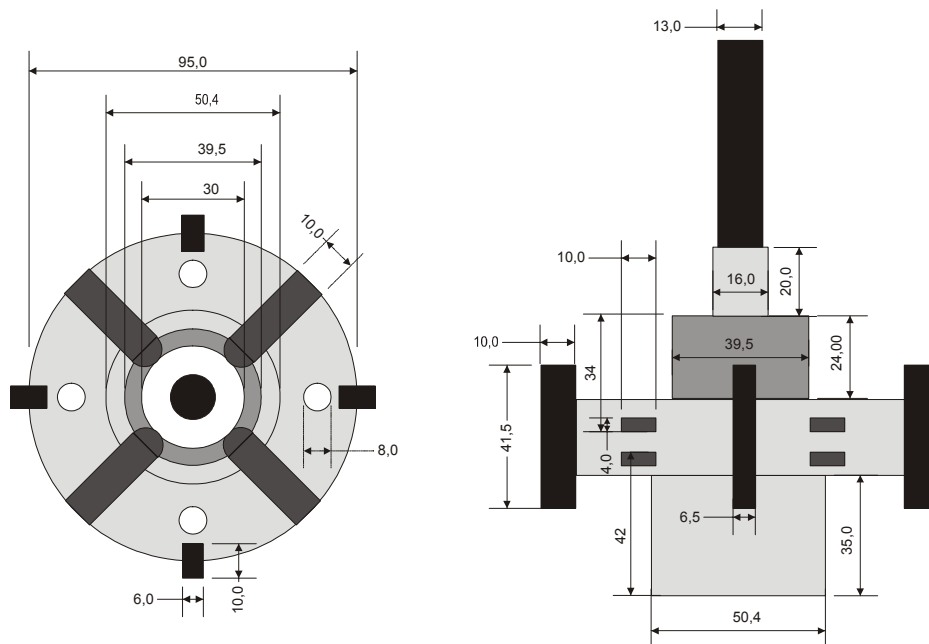


Abbildung 27 Konstruktionszeichnung des Rührwerks mit austauschbaren Rührblättern (dargestellt mit Rührblatt A, 4,15 cm²). Längenangaben sind in mm dargestellt.

Zur Auswahl des am besten geeigneten Rührblattes wurde das Emulsions- und Phasentrennverhalten in der Mischerkammer mit Wasser und komplexbildnerhaltiger organischer Phase im Verhältnis A/O = 5,3/1 untersucht. Dieses Verhältnis resultiert aus der Annahme einer mittleren Zinkkonzentration im Mutterfiltrat von 4 g/L.

Die beste Durchmischung der organischen und wässrigen Phase bei gleichzeitig optimaler Phasentrennung wurde mit dem Rührwerkseinsatz C erreicht. Sehr kurze Phasentrennzeiten (< 15 s für $A/O = 5,3/1$) und eine homogene Tröpfchengrößenverteilung waren so möglich. Die Hauptfraktion der Tröpfchen hatte einen Durchmesser von ca. 0,8 mm (siehe Kap. 7.1.5). Eine weitere Vergrößerung der Rührblätter war aufgrund der geometrischen Anordnung in der Mischerkammer nicht mehr möglich. Andererseits führt die weitere Vergrößerung der Rührblätter bei gleich bleibender Drehzahl zu einem Lufteintrag durch zu starke Durchmischung innerhalb der Mischerkammer. Daraus resultiert ein sehr stabiles Dreiphasensystem, das sich nur sehr schlecht trennen lässt.

7.1.5 Ermittlung der optimalen Rührerdrehzahl

Das Zusammenspiel zwischen Rührwerksgeometrie und Drehzahl ist essentiell für eine optimale Funktionsweise der Mischer-Scheider-Apparatur. Zur Ermittlung der geeigneten Drehzahl für die Extraktion in der Mischerkammer wurde Natronlauge ($C_{\text{NaOH}} = 1$ mol/l) zu dem ruhenden 2-Phasensystem ($A/O = 5,3/1$) gegeben und die Zeit bis zur Gleichgewichts-pH-Einstellung aufgenommen (Abbildung 28). Eine schnelle Gleichgewichtseinstellung bei homogener Tröpfchenverteilung im gewünschten Bereich (0,6 – 1 mm) ist die Voraussetzung für einen optimalen Stoffaustausch.

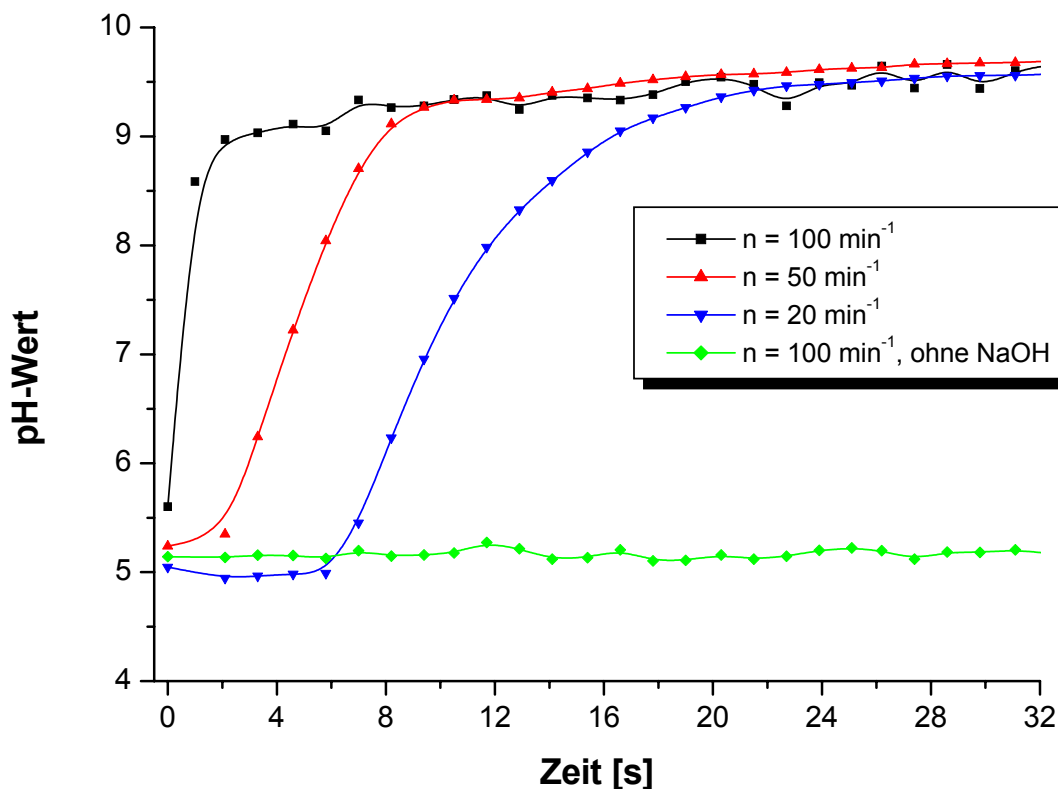


Abbildung 28 *pH-Verlauf im Mischer-Scheider bei unterschiedlichen Drehzahlen.*

Abbildung 28 zeigt, dass ab einer Drehzahl von 100 min^{-1} eine hinreichend gute Durchmischung gegeben ist. Bereits innerhalb von zwei Minuten steigt der pH-Wert steil an. Unterhalb einer Drehzahl von 50 min^{-1} vergingen mehr als 2 Minuten, bis die erste Änderung des pH-Werts erfasst wurde. Diese Vorlaufzeit ist für eine kontinuierliche Anwendung in einer technischen Anlage zu lang. Kurzfristig auftretende pH-Schwankungen können somit nicht schnell genug kompensiert werden. Die Folge ist eine signifikante Mitextraktion unerwünschter Metalle, da die Selektivität des Komplexbildners ausschließlich über den pH-Wert gesteuert wird (vgl. Kap. 6.2).

Die höchstmögliche Drehzahl wurde anhand der Auswertung der Tröpfchengrößenverteilungen bei verschiedenen Drehzahlen ermittelt. Dabei wurde direkt aus der homogen durchmischten Mischerkammer 1 mL der Lösung entnommen. Zur Auswertung wurde die Probe in ein mit 10%iger Polyvinylalkohollösung (Mowiol 18-88) gefülltes Uhrglas gegeben und auf Millimeterpapier als Skalierung fotografiert. Die Mowiol-Lösung stabilisiert dabei die organischen Tröpfchen in der Wasserphase^[148], so dass eine fotografische Charakterisierung der Probe möglich

wurde. In Abbildung 29 und Abbildung 30 ist dies exemplarisch für eine Drehzahl von 220 bzw. 280 min^{-1} dargestellt.

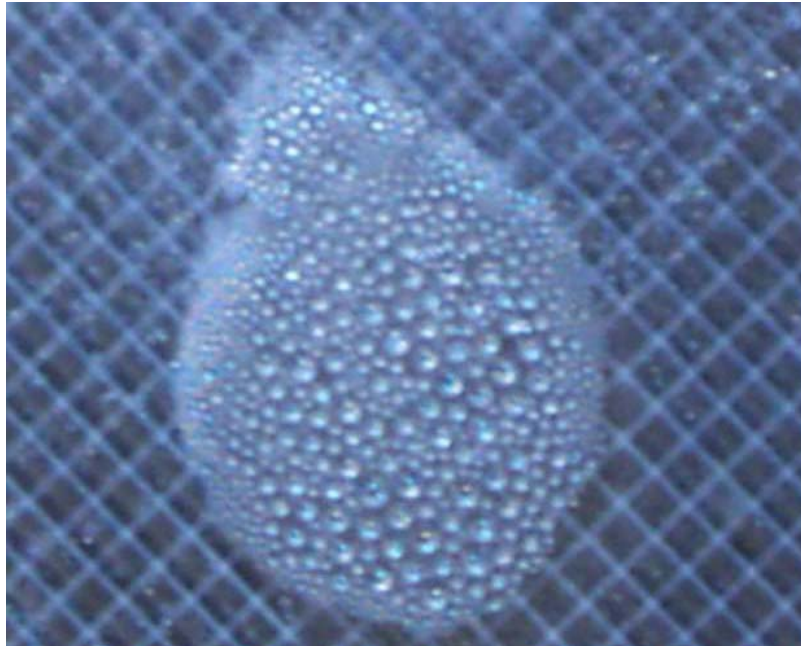


Abbildung 29 *Fotografie der stabilisierten Tröpfchen bei $n_1 = 220 \text{ min}^{-1}$.*

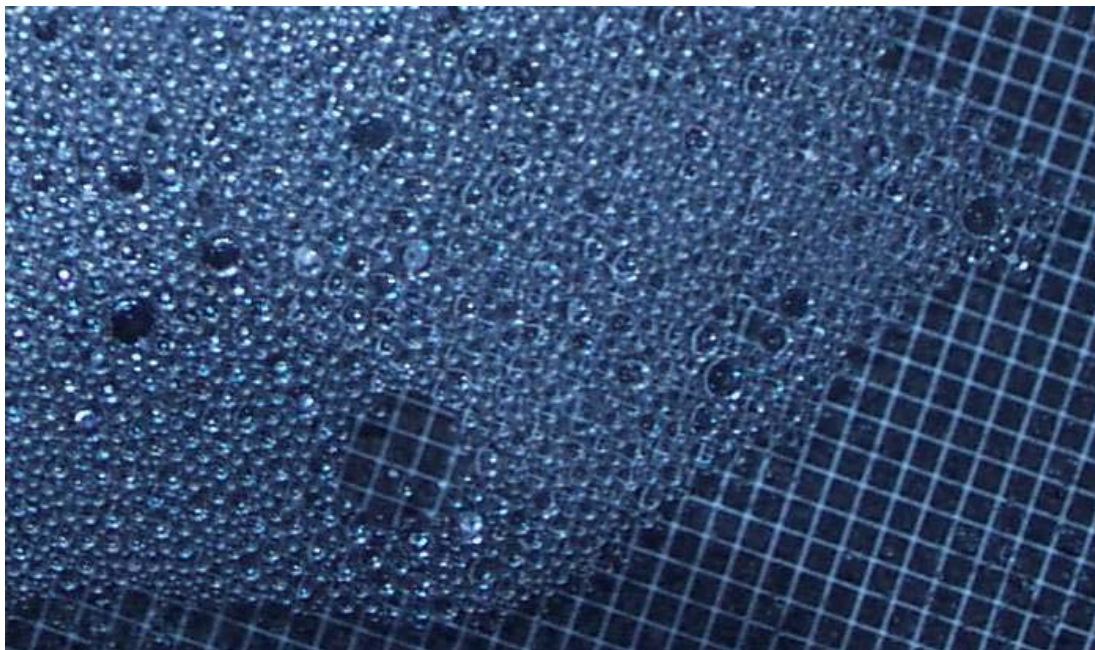


Abbildung 30 *Fotografie der stabilisierten Tröpfchen bei $n_2 = 280 \text{ min}^{-1}$.*

In beiden Fällen war eine sehr gleichmäßige Tröpfchengrößenverteilung erkennbar, wobei bei der höheren Drehzahl von 280 min^{-1} der Feinsttröpfchenanteil ($< 0,1 \text{ mm}$)

bereits merklich zunahm und die durchschnittliche Tröpfchengröße unter 0,5 mm lag. Somit ergab sich ein idealer Drehzahlbereich von 190 - 230 min⁻¹ für die Extraktion im Mischer-Scheider, der einheitliche, optimal große Tröpfchen und sehr schnelle Phasentrennzeiten ermöglichte. Dabei konnte die selbstansaugende Wirkung des Rührwerks nicht genutzt werden, da dieser Drehzahlbereich zu geringe Zentrifugalkräfte erzeugte. Für die weitere Verwendung der Mischer-Einheiten erfolgte der Antransport der organischen- und wässrigen Phase in den Rührkopf über separate Dosierpumpen, die eine von der Drehzahl des Rührwerks unabhängige Förderleistung gewährleisteten.

7.1.6 Einfluss von CO₂-Absorption auf die pH-Messung

Zur Beurteilung der CO₂-Absorption aus der Umgebungsluft auf die pH-Messgenauigkeit wurden Versuchsreihen mit unterschiedlichen Dispersionsgraden aufgenommen (Abbildung 31). Die Drehzahlen wurden hierbei solange variiert, bis sich eine organische, nicht durchmischte Schicht über der turbulent durchmischten Zone bildete, die in der gewählten Versuchsanordnung einen Phasenkontakt der emulgierten Phase mit CO₂ der Umgebungsluft ausschließt.

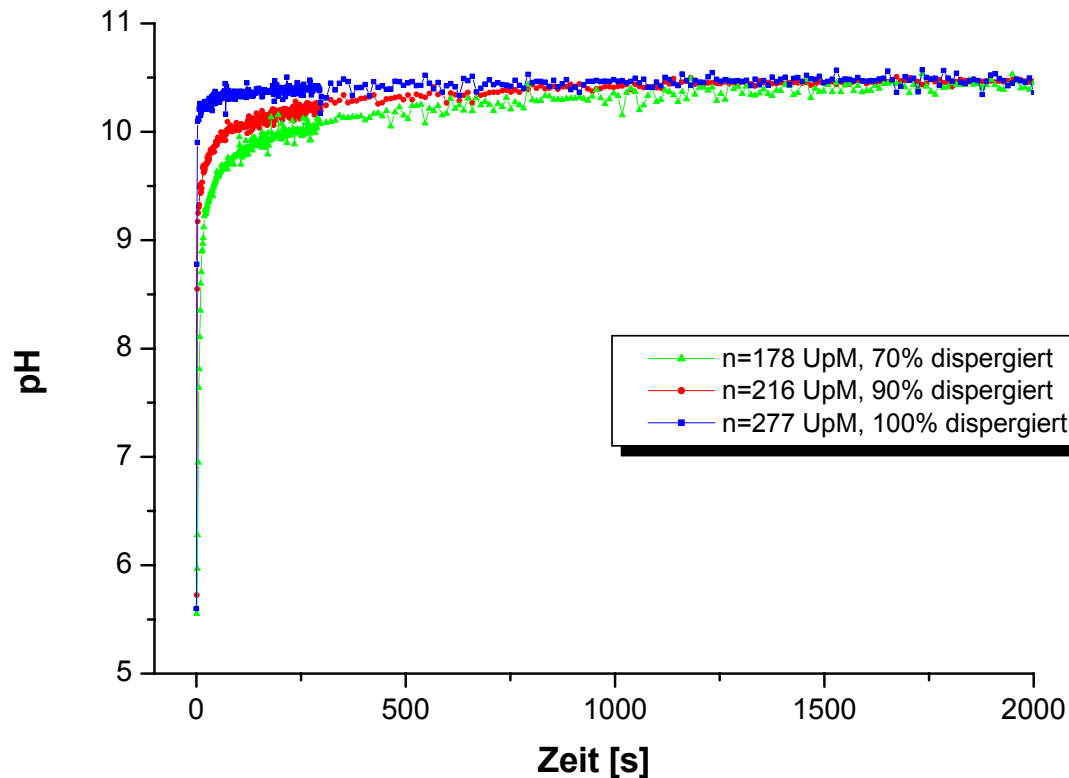


Abbildung 31 *CO₂-Absorptionsverhalten bei verschiedenen Drehzahlen.*

Abbildung 31 zeigt, dass für Dispersionsgrade > 70% kein Eintrag von CO₂ auftrat. Bis zur homogenen Durchmischung der zugegebenen Laugenmenge konnte für alle weiteren Dispersionsgrade keine Abweichung vom pH-Endwert festgestellt werden. Der berechnete Endwert $pH_E = 10,5$ konnte experimentell sehr gut bestätigt werden. Somit spielte der Absorptionseffekt von CO₂ aus der Umgebungsluft bei turbulent durchmischten Systemen hier keine Rolle und trug zu keiner Verfälschung der pH-Messung bei.

7.2 Extraktion in Hohlfasermodulen

Neben der dispersiven Extraktion im Mischer-Scheider soll in dieser Arbeit die Eignung von Hohlfasermodulen (HFM) zur nichtdispersiven Flüssig/Flüssig-Extraktion im großtechnischen Maßstab beurteilt werden. Dies erfolgte anhand von Laborversuchen, die im Folgenden näher betrachtet werden. Die technische Umsetzung ist in Kap. 8 gegeben.

In einer HFM-Laboranlage (vgl. Abbildung 32) wurde die Eignung eines Kreuzgegenstrom-Hohlfasermoduls der Fa. Liquicel®/Membrana (Norderstedt) mit einer effektiven Stoffaustauschfläche von 0,56 m² (vgl. Tabelle 11) zur Zinkextraktion mit BTMPPA getestet. Durch die große effektive Stoffaustauschfläche sollte ausgehend von 200 mg/L eine Zinkabtrennung unterhalb des Einleitgrenzwertes von 2 mg/L^[149] erreicht werden.

Tabelle 11 Technische Daten des verwendeten Labor-Kreuzgegenstrom-Hohlfasermoduls.

Abmessungen	Durchmesser HF _{innen} [μm]	effektive Stoffaus- tauschfläche [m ²]	Membran
2,5" x 8"	240	0,56	X30

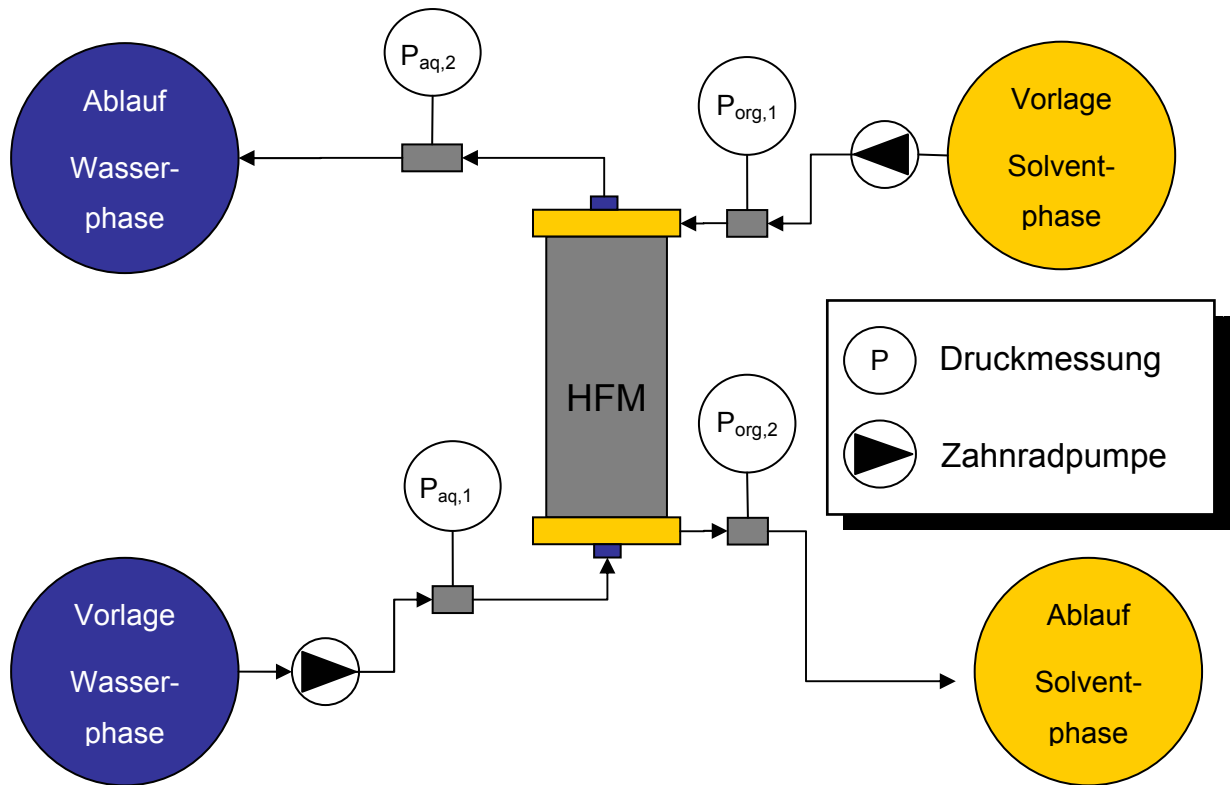


Abbildung 32 Laboranlage zur Zinkextraktion mit BTMPPA in einem Kreuzgegenstrom-Hohlfasermodul (HFM).

Die Zinkextraktion wurde in Abhängigkeit des wasserseitigen Volumenstroms bei verschiedenen Volumenströmen im HFM mit einer Zinkkonzentration von $c_{\text{Zn}} = 200 \text{ mg/L}$ und einem pH-Wert von 3,5 durchgeführt. Wird die Wasserphase in einem HFM im Mantelraum, bzw. die organische Phase im Inneren der Hohlfasern geführt, kann ein höherer Durchsatz und ein höherer Stoffaustausch erzielt werden^[110]. Diese Phasenführung wurde daher bei allen in dieser Arbeit durchgeführten HFM-Versuchen angewendet.

Die Solventphase ($c_{\text{BTMPPA}} = 0,37 \text{ mol/L}$) wurde mit einem konstanten Volumenstrom von 2 L/h durch das Modul gefördert. Die Phasengrenzfläche wird durch geeignete Druckwahl innerhalb einer Pore stabilisiert. Dazu wird ein um ein bar höherer Druck auf der Wasserseite ($p_{\text{aq}} > p_{\text{org}}$) des Systems angelegt, die Wasserphase in die hydrophobe Membran gedrückt und so ein Austritt der organischen Phase verhindert. Die im Hohlfasermodul vorliegenden Druckverhältnisse wurden durch die vier eingebauten Druckmessstellen jeweils an der Zu- und Ablaufseite der wässrigen ($p_{\text{aq},1}$ und $p_{\text{aq},2}$) und organischen ($p_{\text{org},1}$ und $p_{\text{org},2}$) Phase kontinuierlich bestimmt.

Im wasserseitigen Ablauf der Hohlfasermodule wurde nach einer Einlaufzeit die Zinkkonzentrationen mittels FAAS-Messung bestimmt. Die in Tabelle 12 dargestellten Ablaufkonzentrationen entsprechen den Werten nach erreichter Stationarität im Modul, d.h., die Ablaufkonzentration blieb nach dieser Zeit konstant.

Tabelle 12 *Abhängigkeit der Zinkkonzentration im wässrigen Ablauf vom wasserseitigen, zinkhaltigen Volumenstrom ($c_{Zn} = 200 \text{ mg/L}$) im Hohlfasermodule.*

Ablaufkonzentration Zink [mg/L]	Volumenstrom wasserseitig [L/h]
26	5
46	10
56	20

Ein Volumenstromverhältnis von $\frac{\dot{V}_{BTMPPA}}{\dot{V}_{aq}} = \frac{2}{20}$ ermöglicht eine Zink-Aufkonzentrierung um den Faktor 10. Die hier experimentell erreichte Abreicherung von 200 mg/L auf 56 mg/L zeigt, dass mit einem Kreuzgegenstrom-Hohlfasermodule des Typs 2,5 x 8-Zoll eine Abreicherung von 72% erreicht werden kann. 144 mg/L Zink wurden dabei aus der Wasserphase extrahiert. Damit verbunden ist eine Verringerung des pH-Wertes von 3,5 auf 2,3. Da in den Hohlfasermodule keine Korrektur des pH-Wertes erfolgen kann, sank in diesem Fall die Extraktionsleistung des Ligandsystems auf 73%. Die berechnete pH-Abnahme konnte im wasserseitigen Ablauf des Hohlfasermodule mit einem pH-Wert von 2,30 experimentell bestätigt werden.

Durch das Volumenstromverhältnis von A/O = 10/1 betrug die Zinkkonzentration in der Komplexbildnerphase bereits 1.440 mg/L. Da die maximale Beladungskonzentration der HX-Phase 24 g/L Zink beträgt, kann die vorbeladene organische Phase zur Extraktion im nächsten Hohlfasermodule weiter eingesetzt werden, bis die maximale Beladung erreicht ist.

Eine Variation des Solvent-Volumenstroms ergab keine nennenswerte Verbesserung der Zinkextraktion. Durch Verringerung dieses Volumenstroms auf 1 L/h wurde bei einem wasserseitigen Volumenstrom von 20 L/h eine Zinkablaufkonzentration von 54 mg/L erreicht. Das resultierende Volumenstromverhältnis A/O von 20/1 ermöglichte eine höhere Zink-Aufkonzentrierung in der organischen Phase. Der Zinkgehalt betrug 2850 mg/L. Eine Erhöhung des Solventvolumenstroms bis zu einem Volumenstromverhältnis von $\dot{V}_A/\dot{V}_O=1$ führte zu keiner weiteren Reduktion des Zinkgehalts in der Wasserphase.

Bei den beschriebenen Strömungs- und Konzentrationsbedingungen gewährleistete die Kopplung von zwei Modulen des Typs 2,5 x 8-Zoll den gesetzlich geforderten Zink-Einleitgrenzwert von 2 mg/L^[149]. Da durch die Reaktivextraktion pro Mol umgesetzten Metalls zwei Mol Protonen freigesetzt werden, führt diese pH-Abnahme von 3,5 auf 2,3 zu einer geringeren Extraktionsausbeute. Zur optimalen Zinkextraktion wurde der pH-Wert der Wasserphase nach jedem Extraktionszyklus in einem Hohlfasermodule neu eingestellt.

7.3 Zusammenfassung

Die Eignung des Extraktionssystems BTMPPA/Shellsol D70 zur Zinkextraktion im Labormaßstab konnte sowohl in einer kontinuierlich betriebenen Mischer-Scheider-Einheit als auch in einem Hohlfasermodule gezeigt werden.

Eine in die Mischerkammer integrierte Dosiermöglichkeit für Natronlauge ermöglichte eine nahezu vollständige Zinkabtrennung bereits in der Mischer-Scheider-Stufe. Durch die permanente Neutralisierung der bei der Reaktivextraktion frei werdenden Protonen wurde die Extraktion im optimalen Arbeitsbereich zwischen $\text{pH} = 3.2 - 3.5$ betrieben. Die Extraktionsausbeuten für Zink lagen in diesem pH-Bereich bei 97 – 99%. Ausschlaggebend zur selektiven Extraktion ist eine homogene Durchmischung der zudosierten Natronlauge mit der BTMPPA/MF-Phase. Bei schlechter Durchmischung können lokale Bereiche mit hohen pH-Gradienten entstehen, die im ungünstigsten Fall zu Schwermetall-Hydroxidausfällungen führen können, bzw. die erhebliche Mitextraktion von Calcium bewirken.

Hinsichtlich der Rührwerksgeometrie und Rührblattgröße ergab sich eine ideale Betriebsweise bei einer Drehzahl von $190 - 230 \text{ min}^{-1}$ mit dem Rührblatt C. Innerhalb dieses Bereiches tritt ein homogenes Tröpfchenspektrum mit einer ausreichend schnellen Koaleszenz auf.

Ein wichtiger Vorteil der Hohlfasermodule ist die nichtdispersive Extraktion. Solvent- und Wasserphase werden nicht emulgiert, es kommt daher zu keinem Austrag der organischen Phase durch Feinsttröpfchen, der bei der Extraktion im Mischer-Scheider immer zu beobachten ist.

Mit einem Liquicel[®]/Membrana-Hohlfasermodule der Größe 2,5 x 8-Zoll wurde eine Zinkanreicherung von 200 mg/L auf 56 mg/L bei einem Volumenstromverhältnis von $A/O = 20/2$ erreicht. Gleichzeitig ergab sich eine Aufkonzentrierung des Zielmetalls Zink in der Solventphase um den Faktor 10. Durch Reduzierung des wasserseitigen Volumenstroms konnte eine Anreicherung bis auf 26 mg/L realisiert werden. Die Anreicherung auf Zinkkonzentrationen $< 2 \text{ mg/L}$ wurde durch die Kopplung zweier Hohlfasermodule erreicht.

8 Pilotanlage zur selektiven Reaktivextraktion

8.1 Allgemeines

Basierend auf den Laborversuchen wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Techform (Embrach, CH) eine industrielle Pilotanlage zur selektiven Zinkextraktion erstellt. Sie wurde für einen maximalen wasserseitigen Filtratvolumenstrom von 150 L/h ausgelegt, so dass die bei der sauren Elektrofilterascheextraktion einer mittleren Müllverbrennungsanlage (9 – 10 Mg Mülldurchsatz pro Stunde) anfallende Mutterfiltratmenge vollständig aufgearbeitet werden kann.

Die Pilotanlage ist in acht Untergruppen aufgeteilt (Tabelle 13), die nach dem in Kapitel 8.1.2 dargestellten Regelschema untereinander kombinierbar sind. Gesteuert werden alle Funktionsgruppen über eine Simatec S7[®] Benutzeroberfläche, die Eingaben von Prozessrandbedingungen und ein Auslesen von Fehlermeldungen ermöglicht.

Tabelle 13 Funktionsgruppen der SRE-Pilotanlage.

Nr.	Bezeichnung
1	Sandfilter
2	Mischer-Scheider-Einheit zur Extraktion
3	Vorlage Solventphase
4	Chemikalienversorgung
5	Mischer-Scheider-Einheit zur Reextraktion
6	Hohlfasermodule-Einheit
7	Vorlage beladene Solventphase
8	Vorlage Wasserphase für HFM

In einer vorgeschalteten Sandfiltration werden in der 1. Funktionsgruppe störende Feststoffpartikel aus der Wasserphase vor einem Eintritt in die Extraktion abgetrennt. Die Extraktion der Zinkhauptfracht erfolgt in Gruppe 2 mit einer pH-gesteuerten Mischer-Scheider-Einheit. Der wässrige Ablauf mit geringen Zinkkonzentrationen wird in einem 100 L-Vorlagebehälter (Gruppe 8) zur Speisung der Hohlfasermodule

gesammelt. Die Abtrennung der verbleibenden Zinkmenge erfolgt in vier gekoppelten Hohlfasermodulen der Funktionsgruppe 6.

Die Beladung der Solventphase mit Zink erfolgte während der Extraktion im Mischer-Scheider und den HFM kontinuierlich. Zur Reextraktion der beladenen organischen Phase mit Schwefelsäure sind zwei gekoppelte Mischer-Scheider-Einheiten im Gegenstrombetrieb in Gruppe 5 vorgesehen.

Die benötigten Chemikalien werden in der Vorlagestation (Gruppe 4) mit Membrandosierpumpen in der gewünschten Konzentration aus technischen Gebinden durch Verdünnung mit VE-Wasser hergestellt. Details zur Kalibrierung der Pumpen, Durchflussmesser und Rührwerke sind dem Anhang, Kapitel 12.4.3 zu entnehmen.

8.1.1 Verfahrensübersicht der Pilotanlage zur selektiven Zinkextraktion

Aus der Kombination der zuvor erläuterten Teilbereiche wurde das in Abbildung 33 dargestellte Verfahrenskonzept zur Zinkextraktion entwickelt. Die zuvor beschriebenen Funktionsgruppen können zu drei Haupteinheiten zusammengefasst werden, in denen der chemische Stoffübergang stattfindet:

- Extraktion im Mischer-Scheider
- Extraktion in den Hohlfasermodulen
- Reextraktion in zwei gekoppelten Mischer-Scheidern.

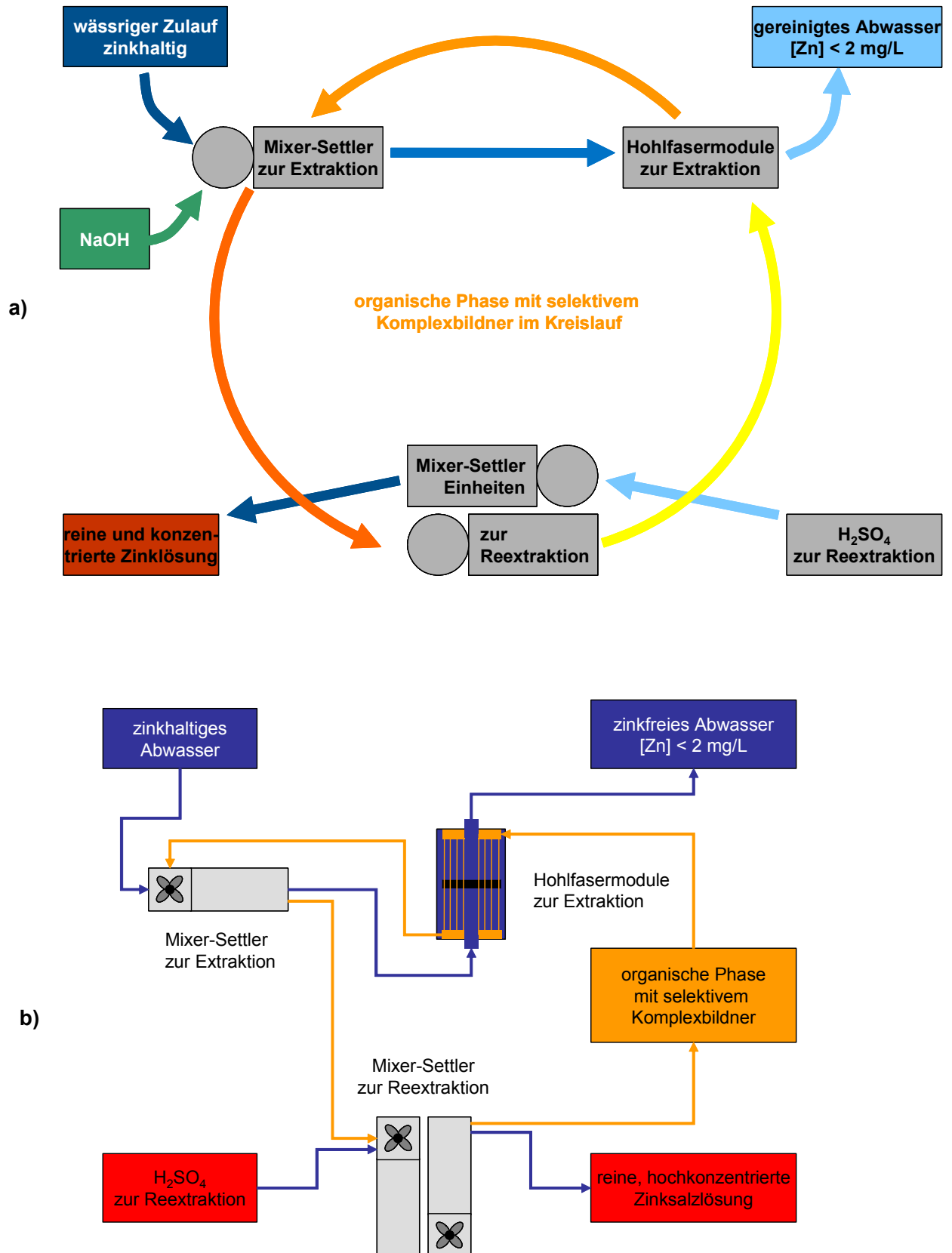


Abbildung 33 a) Verfahrensschema und b) Fließbild der Pilotanlage zur selektiven Reaktivextraktion (SRE).

In den Extraktionseinheiten wird eine Zinkanreicherung unterhalb des Einleitgrenzwertes von 2 mg/L angestrebt. Dabei soll die Zink-Hauptabtrennung in der 1. Extraktionseinheit (Mischer-Scheider) mit BTMPPA erfolgen. Die bei der Reaktivextraktion freigesetzten Protonen werden mit Natronlauge in der Mischerkammer neutralisiert. Die chemische Selektivität kann dabei durch die Wahl des pH-Wertes gesteuert werden. In Abbildung 34 ist das Verfahrensschema der 1. Extraktionsstufe mit Vorfiltration des Mutterfiltrates in einer Sandfiltrationseinheit dargestellt. Pulsationsdämpfer (PSD) wurden nach allen medienfördernden Membranpumpen zur Erzielung eines gleichmäßigen Volumenstroms integriert. Zur Aufrechterhaltung des notwendigen Drucks im System wurde für mediendosierende Membranpumpen eine Ringleitung vorgesehen, in der ein hoher Volumenstromanteil der zu fördernden Lösung direkt über ein einstellbares Druckhalteventil nach der Pumpe in den Vorlagebehälter zurückgeführt wird. Bei jeder Betriebsweise der Pilotanlage konnte folglich ein über das Druckhalteventil einzustellender minimaler Systemdruck nicht unterschritten werden. Für den Medienbezug aus dieser Ringleitung resultierten daher keine signifikanten Druck- und Volumenstromänderungen des Gesamtsystems.

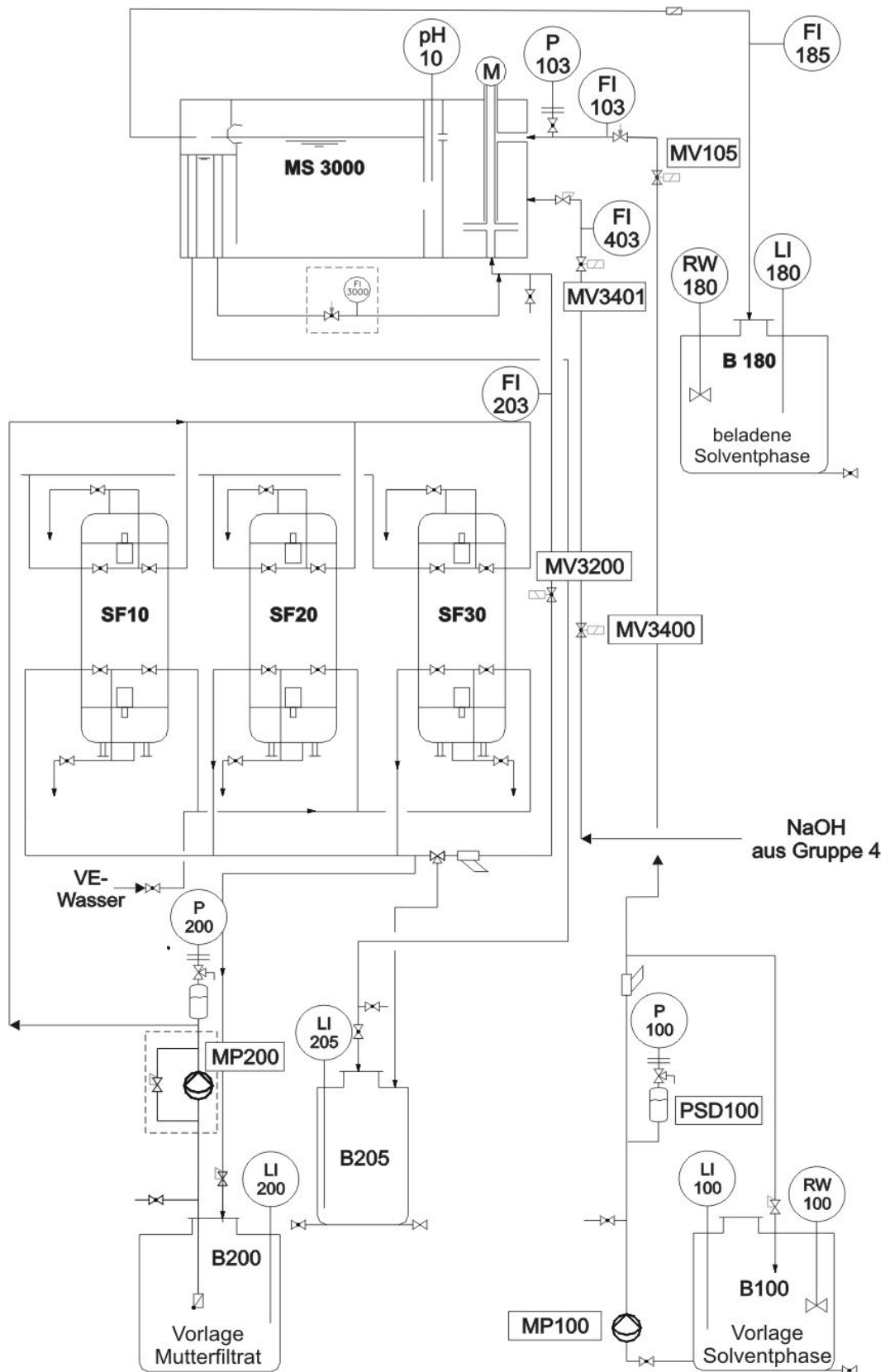


Abbildung 34 R&I-Schema der Extraktion im Mischer-Scheider.

<i>B</i>	<i>Behälter</i>	<i>MP</i>	<i>Membranpumpe</i>	<i>P</i>	<i>Druckmessung</i>
<i>FI</i>	<i>Durchflussmessung</i>	<i>MS</i>	<i>Mischer-Scheider</i>	<i>pH</i>	<i>pH-Messung</i>
<i>LI</i>	<i>Niveaumessung</i>	<i>MV</i>	<i>Magnetventil</i>	<i>RW</i>	<i>Rührwerk</i>
<i>M</i>	<i>Motor</i>	<i>PSD</i>	<i>Pulsationsdämpfer</i>	<i>SF</i>	<i>Sandfilter</i>

In der 2. Extraktionsstufe wird die in der Wasserphase verbleibende Zinkmenge durch nichtdispersive Extraktion in Hohlfasermodulen abgetrennt (Abbildung 35). Eine detaillierte Beschreibung dieser Einheit befindet sich im Anhang, Kapitel 12.4.5.

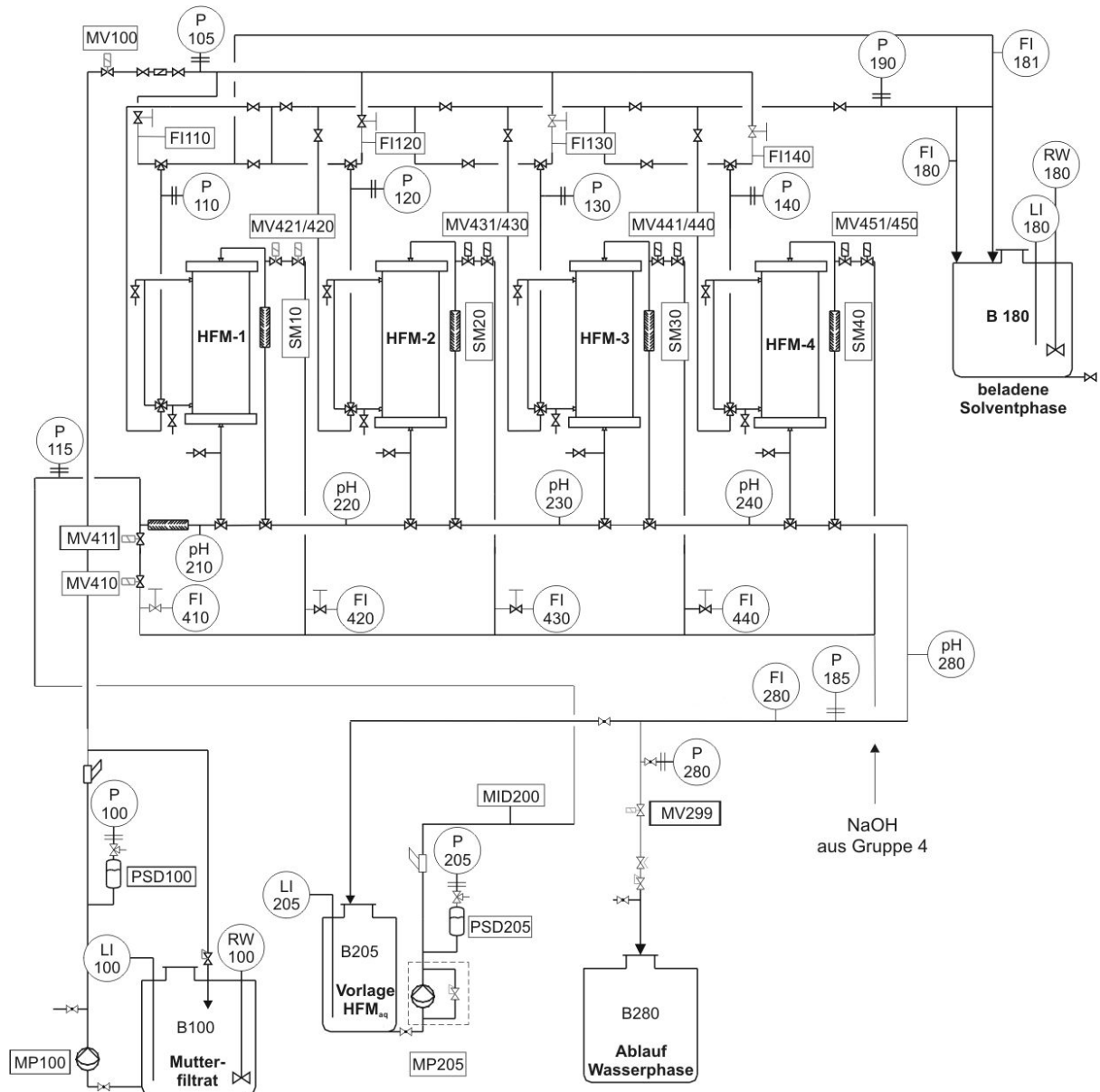


Abbildung 35 R&I-Schema der Extraktion in den Hohlfasermodulen.

<i>B</i>	Behälter	<i>MID</i>	Durchflussmessung	<i>pH</i>	pH-Messung
<i>FI</i>	Durchflussmessung	<i>MP</i>	Membranpumpe	<i>PSD</i>	Pulsationsdämpfer
<i>HFM</i>	Hohlfasermodul	<i>MV</i>	Magnetventil	<i>RW</i>	Rührwerk
<i>LI</i>	Niveaumessung	<i>P</i>	Druckmessung	<i>SM</i>	Statischer Mischer

Nach der Extraktion im Hohlfasermodule verbleiben die nicht extrahierten Metalle und Salzfrachten in der Wasserphase und werden im Sammelbehälter B280 zur weiteren Entsorgung in die Abwasseraufbereitungsanlage der Müllverbrennungsanlage gegeben.

Zur Reextraktion der mit Zink beladenen organischen Phase wird eine zweistufige Gegenstrom-Mischer-Scheider-Einheit mit Schwefelsäure verwendet. Die reine, hochkonzentrierte, schwefelsaure Zinksulfatlösung kann anschließend einer elektrolytischen Aufbereitung zugeführt werden (Abbildung 36). Die regenerierte, schwermetallfreie Solventphase wird für einen weiteren Extraktionszyklus verwendet.

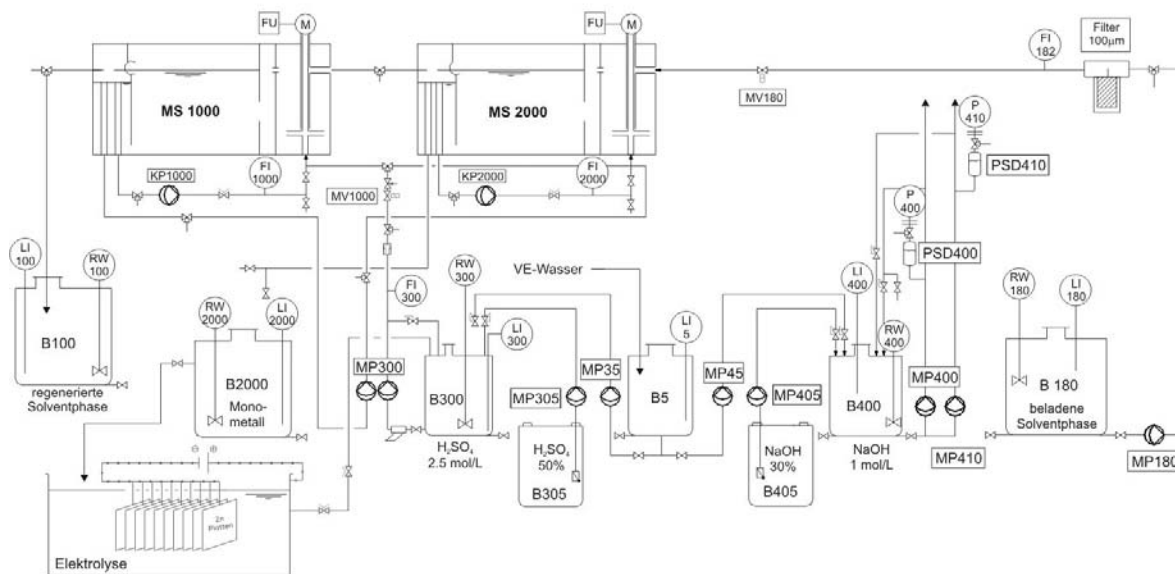


Abbildung 36 R&I-Schema der Reextraktion und Chemikalienversorgung

<i>B</i>	<i>Behälter</i>	<i>LI</i>	<i>Niveaumessung</i>	<i>P</i>	<i>Druckmessung</i>
<i>FI</i>	<i>Durchflussmessung</i>	<i>MP</i>	<i>Membranpumpe</i>	<i>pH</i>	<i>pH-Messung</i>
<i>FU</i>	<i>Frequenzumformer</i>	<i>MS</i>	<i>Mischer-Scheider</i>	<i>PSD</i>	<i>Pulsationsdämpfer</i>
<i>KP</i>	<i>Kreiselpumpe</i>	<i>MV</i>	<i>Magnetventil</i>	<i>RW</i>	<i>Rührwerk</i>

8.1.2 Steuer- und Regelparameter

Für den sicheren Anlagenbetrieb wurde ein Steuerkonzept erarbeitet, das eine automatische Abschaltung der Anlage bei entsprechenden Störmeldungen der einzelnen Steuer- und Regelelemente bewirkt. Somit werden Fehlfunktionen und Schädigungen einzelner Baugruppen ausgeschlossen. Pumpen sind durch entsprechende Niveaumessungen in den Vorlagebehältern gegen ein Trockenlaufen gesichert. Ein Überlauf der Stapelbehälter wird durch automatische Abschaltung der medienfördernden Gruppen bei Überschreitung eines entsprechenden Niveaus erreicht. Neben der automatischen Abschaltung der zugrunde liegenden Funktionsgruppen erfolgt bei den Störmeldungen ein akustischer und optischer Warnhinweis. Eine Textbeschreibung basierend auf der auslösenden Baugruppe dient zur Behebung der jeweiligen Störung. Eine zweite Ebene der Störmeldungen wurde als Warnmeldung eingeführt. Diese verursachen keinen automatischen Eingriff in den Verfahrensbetrieb, sondern signalisieren über ein optisches Signal die entsprechende Abweichung vom Normalbetrieb. Eine genaue Beschreibung der Fehlermeldung erfolgt als Textmeldung über ein Display am Schaltschrank. Somit können während des Betriebs der Pilotanlage auftretende Warnmeldungen analysiert und der Anlagenbetrieb gegebenenfalls angepasst werden.

Wenn anliegende Warnungen über einen längeren Zeitraum nicht behoben werden, kann dies zu einer Störmeldung mit automatischer Abschaltung der Betriebsgruppe führen. Wird z.B. der für die selektive Zinkextraktion einstellbare pH-Bereich durch eine Fehlfunktion der Natronlaugendosierung nicht eingehalten, so führt dies bei einer definierten Über- und Unterschreitung erst zu einer Warnmeldung, die bei größerer Abweichung zur Störmeldung wird. Somit kann eine signifikante Mitextraktion unerwünschter Schwermetalle verhindert werden.

Neben diesen Warn- und Störmeldungen sind auch zum An- und Abschalten einer Gruppe Sperrungen oder notwendige Vorbelegungen zu berücksichtigen, so dass eine fehlerhafte Betriebsführung der Anlage nicht möglich ist. Basisgruppen, die lediglich der Medienförderung dienen, können unabhängig von den komplexen Prozessgruppen (Gruppe 2, 5 und 6) gestartet werden. Die Start- und Abschaltkriterien der betreffenden Gruppen sind im Anhang, Kap 12.4.2 dargestellt.

8.2 Testbetrieb der Pilotanlage

Nach der Fertigstellung der SRE-Pilotanlage wurden erste Versuche zur Charakterisierung der drei Hauptprozesse

- Extraktion im Mischer-Scheider,
- Extraktion im Hohlfasermodul,
- Reextraktion in zwei gekoppelten Mischer-Scheider-Einheiten

durchgeführt, die im Folgenden vorgestellt werden. Die Pilotanlage (Abbildung 37) wurde mit saurem Filtratabwasser aus der Elektrofilterascheextraktion der Kehricht-Verbrennungsanlage (KVA) Linthgebiet (Niederurnen, CH) betrieben. Die Zusammensetzung dieses Mutterfiltrates ist in Kapitel 3.1.3 aufgeführt.

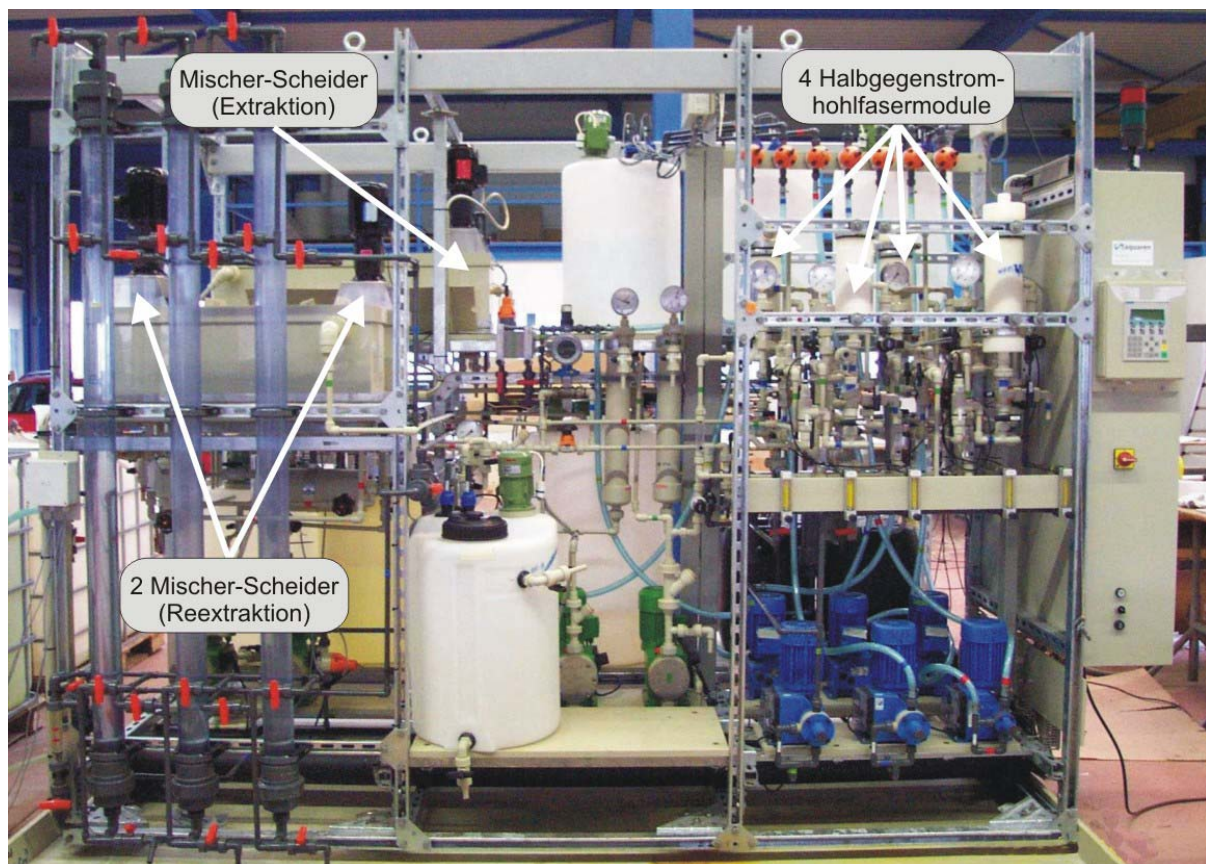


Abbildung 37 Bild der SRE-Pilotanlage.

Ziel der durchgeführten Versuche war eine möglichst vollständige und selektive Zinkabtrennung aus der Wasserphase unterhalb des Einleitgrenzwerts von 2 mg/L bei gleichzeitiger maximaler Zink-Aufkonzentrierung nach der Reextraktion. Zur anschließenden elektrolytischen Verwertung muss dabei eine Zinkkonzentration von ca. 30 g/L in der schwefelsauren Regeneratlösung (Monometall) erreicht werden. Die Reinheit und Qualität des erzielten Zink-Monometalls ist der Schlüsselschritt für eine wirtschaftliche Gesamtbetrachtung der Schwermetallrückgewinnung. Daher sind vor allem die chemischen Eigenschaften des Komplexbildners und die anlagentechnische Umsetzung der Extraktion ausschlaggebend.

8.2.1 Extraktion im Mischer-Scheider

Zur Beurteilung der Selektivität des Komplexbildners bezogen auf das Zielmetall Zink wurden erste Extraktionsversuche mit Filtratabwässern im industriellen Maßstab durchgeführt. Der hier durchgeführte Praxistest sollte neben der möglichst quantitativen Zinkabtrennung die Funktionalität des pH-Regelkreises mit einem zeitlich getakteten Magnetventil zur Dosierung der benötigten Natronlaugenmenge überprüfen.

In der ersten Extraktionsstufe wurde die Pilotanlage mit einem wässrigen Volumenstrom von 150 L/h und einem organischen Volumenstrom von 56 L/h betrieben. Der Volumenstrom der organischen Phase wurde für eine Zinkkonzentration von bis zu 10 g/L im Mutterfiltrat ausgelegt. Die Selektivität des Komplexbildners ist in Bezug auf die Trennung von Zink und Calcium sehr stark von der Empfindlichkeit und dem Ansprechverhalten des automatischen pH-Regelkreises abhängig. Der pH-Wert wurde zur optimalen Zinkextraktion durch Zugabe von NaOH ($c_{\text{NaOH}} = 1 \text{ mol/L}$, $V = 12 \text{ L/h}$) konstant auf einem Wert von 3,5 gehalten.

In Abbildung 38 ist der Extraktionsverlauf für Zink, Calcium, Blei und Cadmium in der Mischer-Scheider-Einheit dargestellt.

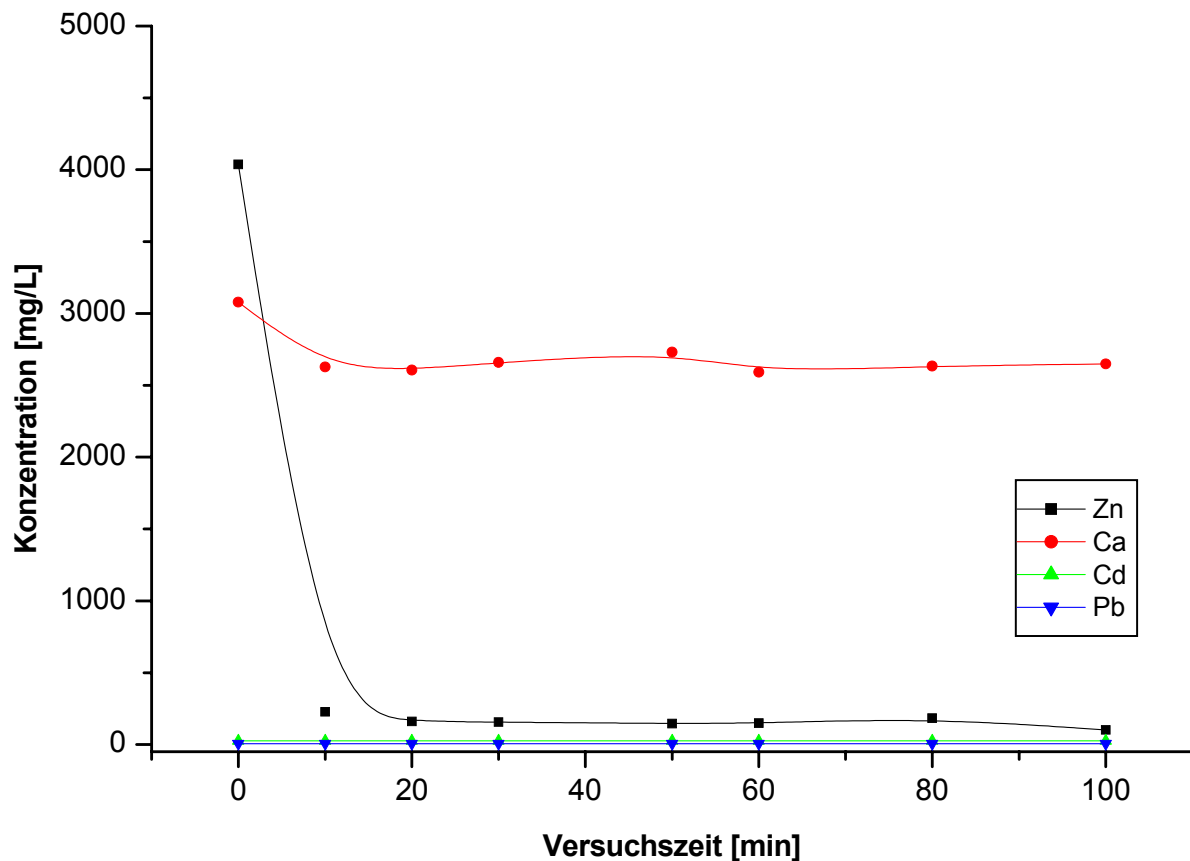


Abbildung 38 Konzentrationsverlauf der relevanten Schwermetalle im Mischer-Scheider.

Abbildung 38 zeigt, dass nach ca. 20 Minuten Stationarität und somit konstante Ablaufkonzentrationen im Mischer-Scheider erreicht wurden. Die Abnahme der Calciumkonzentration von anfänglich 3.100 mg/L auf 2.700 mg/L resultierte aus der Ca-Mitextraktion, verursacht durch starke Schwankungen des pH-Werts während der Extraktion. Es wurden pH-Werte bis 10 erreicht, die aufgrund der begrenzten Regelmöglichkeit des hierfür eingesetzten Magnetventils auftraten. Dieses konnte bedingt durch die einfache Schaltungsmöglichkeit (Ventilstellung „0“ oder „1“; entspricht geschlossen oder offen) nicht hinreichend genau angesteuert werden. Es wurde daher später durch ein feindosierendes Regelventil ersetzt (siehe Kap. 8.3.1).

Für das Wertmetall Zink konnte im Mischer-Scheider eine sehr gute Abreicherung von 4.100 mg/L auf bis zu 150 mg/L erzielt werden, die einen Betrieb der nachfolgenden Hohlfasermodule im optimalen Konzentrationsbereich gewährleistete. Niedrigere Ablaufkonzentrationen können durch eine längere Verweilzeit in der Mischerkammer, also durch geringere Volumenströme oder ein größeres Mischervolumen bei gleich bleibenden Stoffströmen realisiert werden. Einer

Vergrößerung der Mischer- und Scheiderkammer steht aber die gewünschte großindustrielle Anwendung gegenüber, bei der für eine weitergehende Abreicherung enorm vergrößerte Mischerkammern zum Einsatz kommen müssten. Neben höheren Material- und Fertigungskosten bedeutet dies auch den kostspieligeren Einsatz von höheren Komplexbildner- und Solventvolumina. Alternativ dazu wurde im weiteren Verlauf der Pilotierungsversuche die Effizienz einer zweiten in Serie geschalteten Mischer-Scheider-Einheit zur Extraktion überprüft (siehe Kap. 8.4.1).

Da eine Mitextraktion der anderen im Mutterfiltrat vorhandenen Schwermetalle wie Cadmium oder Blei nicht beobachtet wurde, zeigte sich schon nach den ersten Versuchen die zu erwartende Qualität des Monometalls.

8.2.2 Extraktion in den Hohlfasermodulen

Der Einsatz der Hohlfasermodule dient vor allem zur Abreicherung der nach der Extraktion im Mischer-Scheider verbleibenden Restzinkkonzentration (ca. 100 – 200 mg/L Zink). Letztlich soll damit eine den Einleitbedingungen entsprechende Ablaufkonzentration kleiner 2 mg/L erreicht werden.

In der Pilotanlage wurden die in Abbildung 39 dargestellten verschiedenen Modultypen der Firma Liquicel[®]/Membrana (Norderstedt) verwendet. Das Kreuzgegenstrommodul (Abbildung 39 a) wird im Folgenden als HFM-I bezeichnet, die Halbgegenstrommodule als HFM-II (Abbildung 39 b), bzw. HFM-III (Abbildung 39 c), je nach horizontaler oder vertikaler Betriebsweise. Die technischen Daten der eingesetzten Hohlfasermodule sind in Tabelle 14 gegeben.

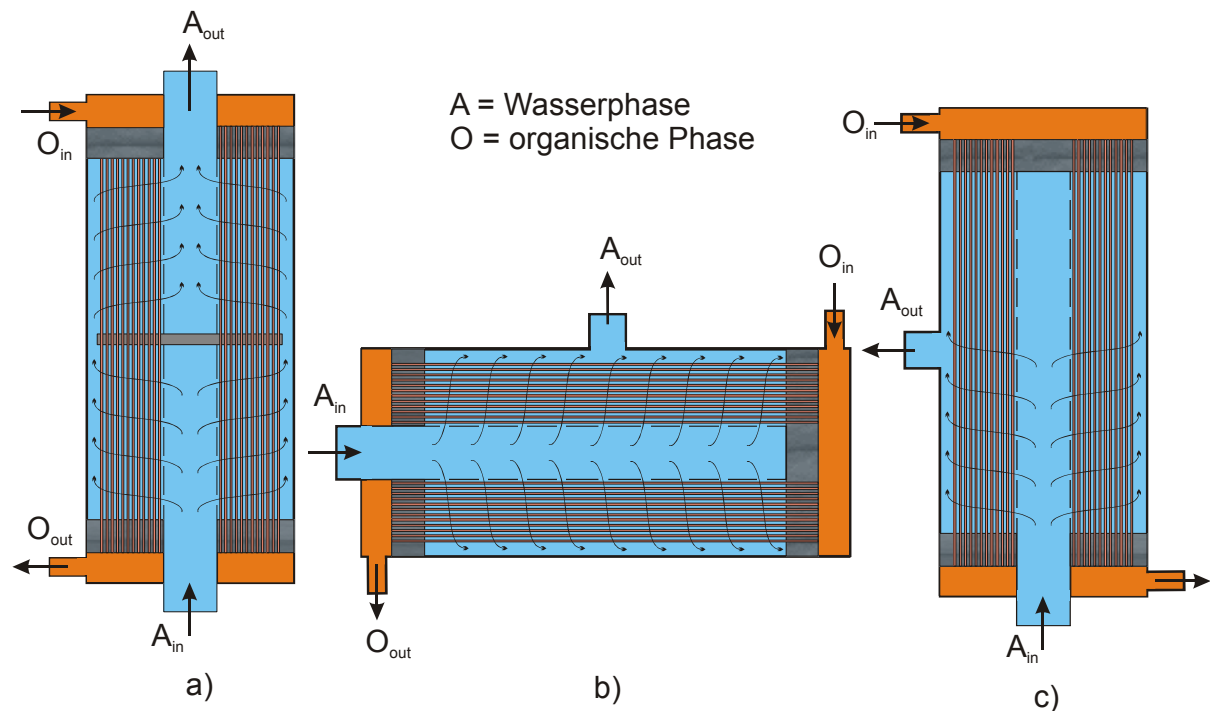


Abbildung 39 Übersicht der verwendeten Hohlfasermode: a) Kreuzgegenstrom-HFM (HFM-I), b) horizontal betriebenes Halbgegenstrom-HFM (HFM-II) und c) vertikal betriebenes Halbgegenstrom-HFM (HFM-III).

Tabelle 14 Übersicht der verwendeten Hohlfasermodule in der Pilotanlage.

HFM	Typ	Abmessungen	Durchmesser HF _{innen} [µm]	effektive Stoffaustauschfläche [m ²]	Membran
I	a	4" x 28"	240	6,02	X10
II	b	4" x 13"	240	2,23	X10
III	c	4" x 13"	240	2,23	X10

Das Kreuzgegenstrommodul HFM-I weist eine mittig angeordnete Trennschicht auf. Durch diese spezielle Strömungsführung wird eine größere Stoffaustauschleistung im Modul erzielt, da jedes Volumenelement der Wasserphase die Querschnittsfläche der gesamten Hohlfaserpackung zweimal passieren muss.

Der verwendete Modultyp HFM-II und HFM-III entspricht einer Hälfte des HFM-I bis zur Trennschicht. Durch die kleinere Länge des Moduls ist die effektive Stoffaustauschfläche deutlich geringer als die des HFM-I.

Während des Betriebs der Extraktion im Mischer-Scheider wurde der wasserseitige Ablauf in einem Vorlagebehälter für die Hohlfasermodule-Extraktion gesammelt.

Somit ergab sich ein mittlerer Zinkgehalt von 163 mg/L als Zulaufkonzentration für das erste Hohlfasermodul. Verwendet wurden vier Module des Typs HFM-III mit einer effektiven Stoffaustauschfläche von je 2,23 m². Der HFM-Anlagenteil der Pilotanlage wurde diskontinuierlich betrieben, d.h., der wässrige Ablauf nach der Extraktion im ersten Modul (HFM-1) wurde wieder gesammelt und zur weiteren Extraktion im jeweils folgenden HFM genutzt. Im wasserseitigen Ablauf der Module wurde der pH-Abfall durch die Zinkextraktion (vgl. Kap. 4.2) mit NaOH ($c_{\text{NaOH}} = 1 \text{ mol/L}$) kompensiert. Wie aus Abbildung 40 ersichtlich, lagen die Zulaufkonzentrationen somit immer über den tiefsten Ablaufkonzentrationen des vorherigen Moduls, da über den Versuchszeitraum von 40 Minuten gemittelt wurde. Die Zulaufkonzentrationen für das nachfolgende HFM waren durch den diskontinuierlichen Betrieb der Module immer höher als die Ablaufkonzentrationen des vorherigen Moduls, da die mit höheren Zinkkonzentrationen belasteten Abwässer des Anfahrvorgangs auch mit berücksichtigt wurden.

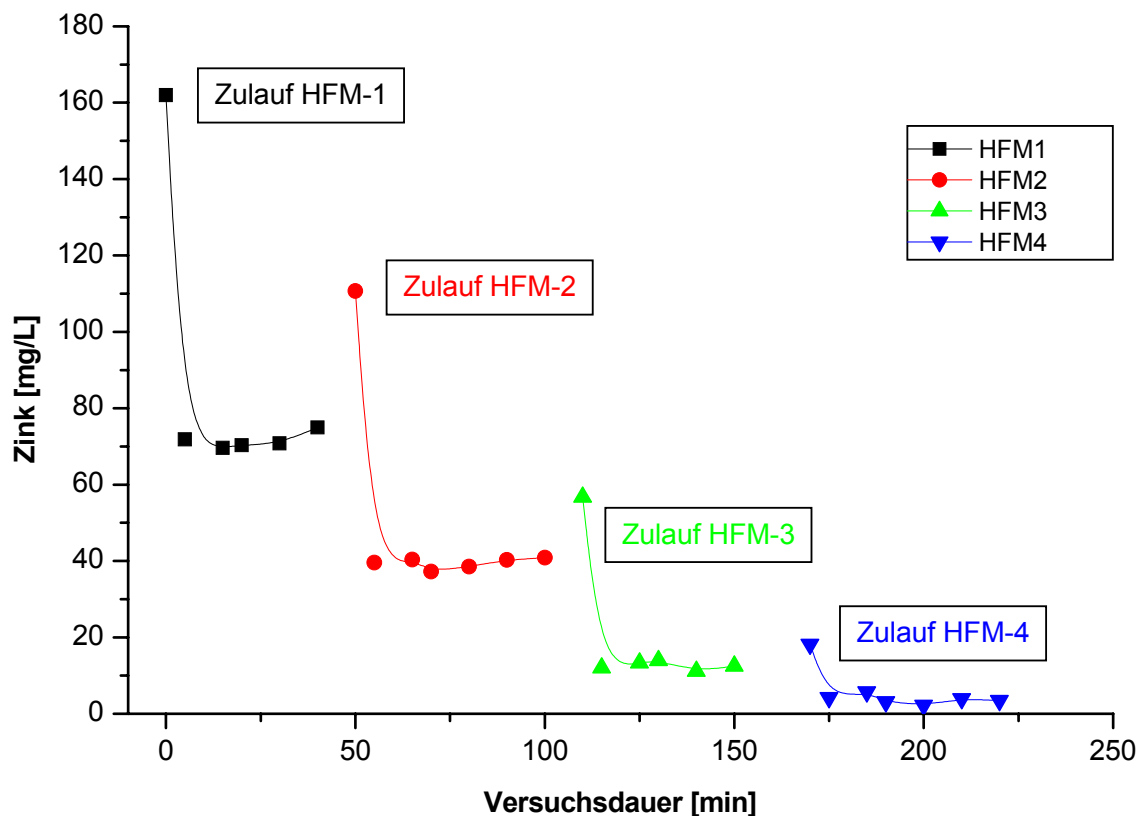


Abbildung 40 Zink-Konzentrationsverlauf in den vier verwendeten Hohlfasermodulen des Typs (HFM-III).

Die Konzentrationsverlaufskurve des vierten Hohlmoduls zeigt, dass der vom Gesetzgeber vorgeschriebene Einleitgrenzwert von 2 mg/L für Zink in der Praxis erreicht werden kann. Vergleicht man allerdings die hier erzielte prozentuale Abreicherung mit der Laboranlage (siehe Kap. 7.2), so stellt man eine geringere Abreicherung bei gleichem Volumenstrom- und Austauschflächenverhältnis fest. Die Ursache hierfür kann in der vertikalen Anordnung der Hohlmodulmodule liegen, die nicht die Nutzung der gesamten Modullänge für die Metallextraktion erlaubt. Die daraus resultierenden Totvolumina schränken die Effizienz der Hohlmodulmodule erheblich ein. Des Weiteren wurden die Labor-HFM-Untersuchungen mit einem Kreuzgegenstrom-HFM durchgeführt, während im Testbetrieb der Pilotanlage nur Halbgegenstrommodule eingesetzt wurden. Für weitere Forschungsarbeiten mit der Pilotanlage wurde daher die Einbaulage der Hohlmodulmodule variabel gestaltet, so dass ein Auftreten von Totvolumina ausgeschlossen werden kann. Zum direkten Vergleich der verschiedenen Modultypen wurde ein Modul des Typs HFM-III gegen ein Kreuzgegenstrommodul HFM-I ausgetauscht (siehe Kap. 8.4.2).

Zusammenfassend gibt Abbildung 41 eine Übersicht der einzelnen Extraktionsschritte (Mischer-Scheider und vier Hohlmodulmodule) mit den resultierenden Schwermetallgehalten in der Wasserphase.

Zulauf (MF KVA Niederurnen)

Metall	c [mg/L]
Zink	4.030
Calcium	3.100
Cadmium	25,9
Blei	6,5
Eisen	<1

Ablauf (zur ABA)

Metall	c [mg/L]
Zink	1,5
Calcium	2.700
Cadmium	25,7
Blei	6,3
Eisen	<1

**Extraktion im
Mischer-Scheider**

Metall	c [mg/L]
Zink	150
Calcium	2.900
Cadmium	25,9
Blei	6,5
Eisen	<1

**Extraktion in
4 Hohlmodulmodulen**

Abbildung 41 Wasserseitiger Konzentrationsverlauf relevanter Metalle während der Extraktion im Mischer-Scheider und den vier Hohlmodulmodulen.

Ausgehend von einer Zinkkonzentration von 4 g/L im Mutterfiltratgehalt der KVA Linthgebiet (Niederurnen, CH) konnte eine Abreicherung auf 1,5 mg/L nach den Hohlfasermodule erreicht werden. Die geforderte Einhaltung des Einleitgrenzwertes wurde somit erfüllt. Zink wurde somit mit einer Ausbeute von 99,96% aus der Wasserphase extrahiert. Lediglich die beobachtete Mitextraktion von Calcium stellte eine ungewünschte Verunreinigung der resultierenden Monometalllösung dar. Zur Beseitigung dieser Mitextraktion wurden die in Kap. 8.3.1 gegebenen Optimierungsarbeiten durchgeführt.

8.2.3 Reextraktion in zwei gekoppelten Mischer-Scheider-Einheiten

Aus den Extraktionsstufen wurde die erhaltene beladene organische Phase in einer zweistufigen Gegenstrom-Reextraktion mit Schwefelsäure ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,7 \text{ mol/l}$) kontaktiert. Die extrahierten Metalle werden dabei in die Säurephase abgegeben. Die regenerierte Solventphase kann für einen weiteren Extraktionszyklus verwendet werden. Von besonderem Interesse war hierbei die Qualität der erzielten zinkhaltigen Monometalllösung. In Abbildung 42 ist der Konzentrationsverlauf der relevanten Schwermetalle während eines kompletten Extraktions- und Reextraktionszyklus dargestellt.

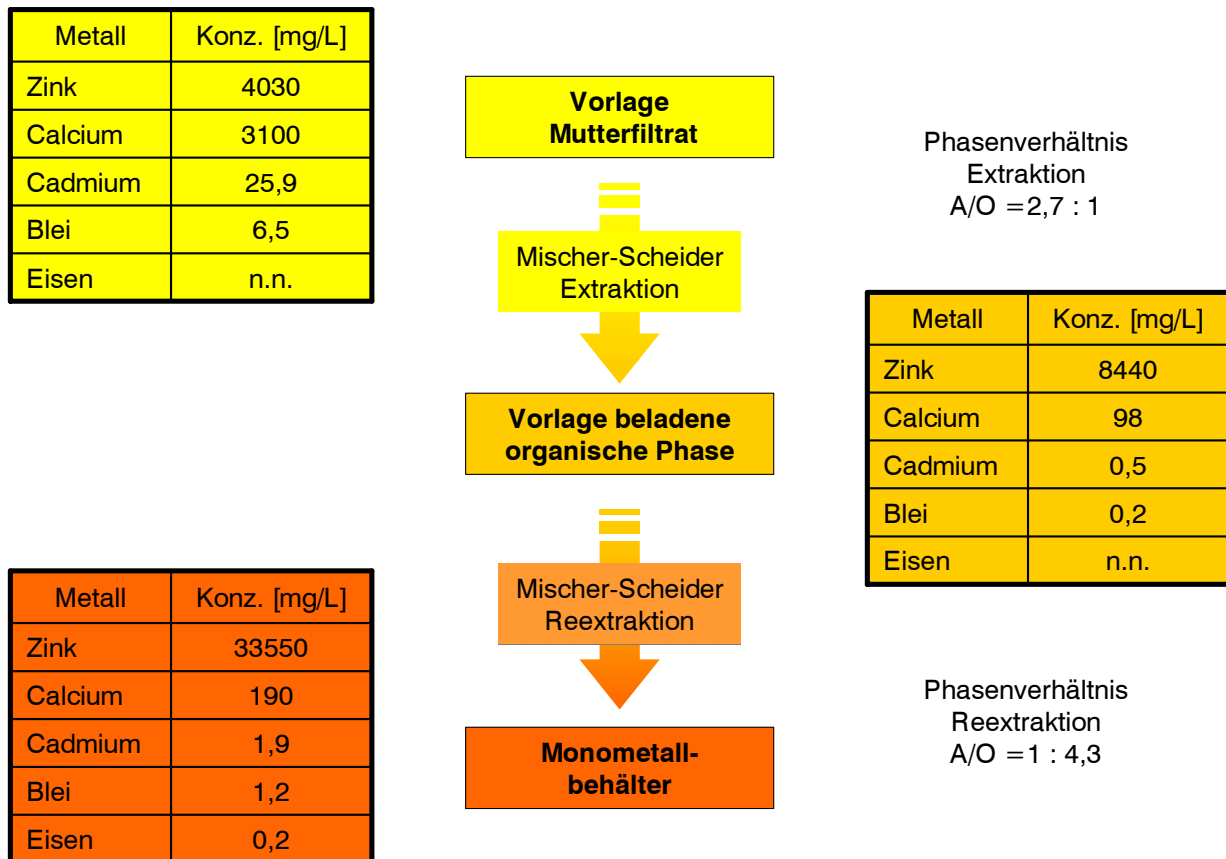


Abbildung 42 Aufkonzentrierung der relevanten Schwermetalle im Verlauf der Extraktion und Reextraktion.

Während der Extraktion könnte bei dem gewählten Phasenverhältnis von $A/O = 2,7/1$ ein theoretisch möglicher Aufkonzentrierungsfaktor von 2,7 erreicht werden. Experimentell ergab sich für die Zinkaufkonzentrierung von 4,03 g/L auf 8,4 g/L ein Faktor von 2,1, der den Erwartungen entsprach. Abweichungen von der theoretisch möglichen Aufkonzentrierung sind vor allem in der bauartbedingten Ungenauigkeit der Volumenstrombestimmung zu sehen.

Aus wirtschaftlicher Sicht besonders interessant ist die Zusammensetzung des Monometalls nach der Reextraktion. Es wurde ein Zinkgehalt von 33,6 g/L bzw. ein Aufkonzentrierungsfaktor von 4,0 für die Reextraktionsstufen erzielt. Das gewählte Volumenstromverhältnis von $A/O = 1 / 4,3$ ermöglicht einen theoretischen Aufkonzentrierungsfaktor von 4,3, der experimentell sehr gut erreicht werden konnte.

Unter den beschriebenen Volumenstromverhältnissen lag die organische Phase bei der Reextraktion als kontinuierliche Phase ($A/O < 1$) vor. Liegt dagegen die Wasserphase als kontinuierliche vor ($A/O > 1$), erfolgte die Phasentrennung deutlich

schneller. Nachdem die Hauptzielsetzung der Reextraktion in der Zinkaufkonzentrierung liegt, sind Phasenverhältnisse mit einem höheren Volumenstrom der organischen Phase unverzichtbar. Da die Säurephase somit als diskontinuierliche Phase vorliegt, führt dies zu einer schlechteren Phasentrennung. Zur Verbesserung der Trenneigenschaften wurde eine Rezirkulierung der Säurephase innerhalb einer Mischer-Scheider-Einheit zur Anhebung der Volumenstromverhältnisse auf Werte $A/O > 1$ verwendet (siehe Kap. 8.3.3)

Die hervorragende Selektivität des Komplexbildners spiegelte sich vor allem in den vernachlässigbaren Schwermetallgehalten an Eisen, Cadmium und Blei (jeweils unter 2 mg/L) des Zinkkonzentrats wieder. Der Calciumwert von 190 mg/L kann durch die bereits erwähnte Optimierung der ungenauen pH-Steuerung in der Extraktion noch deutlich gesenkt werden (Kap. 8.3.1). Eine technische Verwertung des Monometalls durch elektrolytische Zinkrückgewinnung ist mit der hier erzielten Reinheit bereits gegeben.

8.3 Optimierungsarbeiten

Resultierend aus dem Testbetrieb ergaben sich Optimierungsmöglichkeiten in der Prozessführung, die zur Steigerung der Metallendkonzentration und Reinheit entscheidend beitragen können. Im Folgenden wird dies anhand der drei Hauptprozesse

- Extraktion im Mischer-Scheider,
- Extraktion in den Hohlfasermodule,
- Reextraktion in zwei gekoppelten Mischer-Scheidern

gezeigt.

8.3.1 Extraktion im Mischer-Scheider

Hinsichtlich der Extraktion im Mischer-Scheider wurden an der SRE-Pilotanlage folgende Parameter optimiert:

- pH-Steuerung in der Mischerkammer,
- Volumenströme (Filtrat, organische Phase und Natronlauge),
- Entfernung von Gipsfällungen durch den Einbau von Filterelementen.

Eine Steigerung der chemischen Selektivität des BTMPPA-Systems ist nur durch die exakte Einhaltung des pH-Wertes möglich. Maximale Zinkextraktion bei minimaler Calciumextraktion wurde bei einem pH-Wert von 3,5 erreicht. Die exakte Einhaltung dieses Zielwertes ist die Hauptanforderung an den Regelmechanismus zur automatischen Dosierung der Natronlauge. Das zunächst eingesetzte zeitlich getaktete Magnetventil ermöglichte keine genaue Regelung, da die Impulse zur

Dosierung der Lauge nicht beliebig kurz gewählt werden konnten. Alternativ dazu wurde ein elektronisches Dosierventil eingebaut, mit dem eine variable und kontinuierliche Natronlaugendosierung möglich war. Zur Verifizierung der Funktionsweise des Regelventils wurden die in Kapitel 8.4.1 dargestellten Versuche durchgeführt.

Neben der chemischen Selektivität konnte der Calciumgehalt der beladenen organischen Phase durch den Einbau von Filterelementen reduziert werden. Sehr hohe Calciumgehalte in den wässrigen Mutterfiltratlösungen können bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sulfationen zu einer Gipsausfällung durch lokale Überschreitung des Löslichkeitsproduktes führen. Dieser Befund zeigte sich auch mit den zur SRE-Pilotierung eingesetzten Filtratabwässern der KVA Linthgebiet. Diese spontane Gipsbildung fand bereits in den Vorlagebehältern und der Mischer-Scheider-Extraktionseinheit statt. Der voluminöse Niederschlag wurde durch den Mischer hauptsächlich in der organischen Phase sehr fein verteilt und mit dieser ausgetragen. Durch diesen Austrag gelangte die Suspension aus Gips und organischer Phase über einen Stapelbehälter in die Reextraktion, bei der es zur Auflösung des Gipsniederschlags durch Schwefelsäure kam. Dadurch fand ein stetiger Calcium-Eintrag in die Monometalllösung statt, der nicht auf der chemischen Mitextraktion durch pH-Schwankungen in der Extraktion basierte.

Zur Reduzierung dieses Feststoffeintrags wurde in die druckseitige Zulaufleitung der organischen Phase in die Reextraktionseinheit eine Polypropylen(PP)-Filterkerze eingebaut. Sie besteht aus einem gelochten Zentralrohr, um das ein PP-Tuch mit einem Porendurchmesser von 100 μm gewickelt wird. Die somit erreichte Wandstärke der Filterkerze beträgt ca. 40 mm. In Abbildung 43 ist die schematische Funktionsweise des Filterelements dargestellt. An der Fotografie erkennt man deutlich die weiße Gipsabscheidung an der Außenseite der Membran. Der notwendige Austausch der Filterkerze ist von der ausgetragenen Gipsmenge abhängig. Dies konnte durch einen Druckanstieg auf der Zulaufseite und eine Erniedrigung des austretenden gereinigten Volumenstroms der organischen Phase erkannt bzw. automatisch überwacht werden.

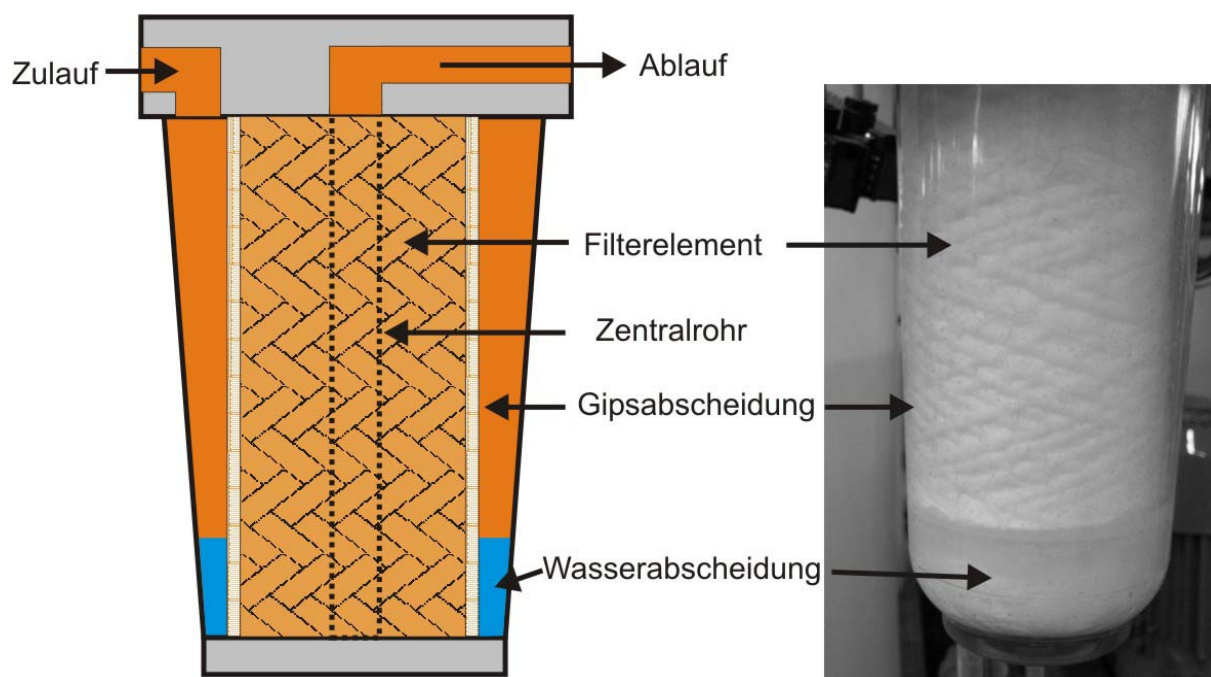


Abbildung 43 Längsschnitt und Fotografie des PP-Rundfilterelements zur Gips- und Koaleszenzabscheidung in der organischen Phase.

Die gipshaltige Suspension ist durch den Gewebefilter gedrückt, Gips scheidet sich an der Außenwand des Filterelements ab und die gereinigte organische Phase wird im Inneren der Filterkerze durch ein Zentralrohr abgeleitet. Die Effizienz des eingebauten Filterelements wird in Kapitel 8.4.3 näher erläutert.

Ein weiterer positiver Effekt der verwendeten hydrophoben PP-Membran ist die Koaleszenzförderung^[150]. Wasser, das in Form emulgierter Feinsttröpfchen mit der organischen Phase aus der Extraktion ausgetragen wird, koalesziert an der Außenseite der hydrophoben Membran. Sind die abgeschiedenen Tröpfchen groß genug, sinken sie aufgrund der höheren Dichte entlang der Filterkerze nach unten. Dort kann die gesammelte Wasserphase dann abgetrennt werden. Auf diesem Weg wurde der Calciumeintrag in die Reextraktion weiter reduziert. Die Monometallqualität konnte somit zusätzlich gesteigert werden (siehe Kap. 8.4.3).

Die Optimierung des solventseitigen Volumenstroms bietet die Möglichkeit, die Zinkkonzentration in der beladenen organischen Phase zu erhöhen. Wird dieser Volumenstrom bei gleich bleibendem wasserseitigen Volumenstrom möglichst gering gewählt, findet eine maximale Zink-Aufkonzentrierung statt. Für den industriellen Einsatz wurde ein maximaler wasserseitiger Volumenstrom von 150 L/h festgelegt

(vgl. Kap. 8.1). Die aus der Stöchiometrie zur quantitativen Zinkabtrennung benötigte Komplexbildnermenge lässt sich über den Volumenstrom der organischen Phase steuern. Da die Zinkkonzentrationen im Filtratabwasser größeren Schwankungen unterliegen können, wurde zur Berechnung zunächst eine Zinkkonzentration von 8 g/L angenommen. Bis zu diesem Zeitpunkt traten in der Praxis keine höheren Zinkkonzentrationen auf, so dass damit eine Reserve für höhere Zinkkonzentrationen im Mutterfiltrat gegeben war. Werden stark metallhaltige Abfälle mit verbrannt, treten in Sonderfällen im Mutterfiltrat auch Zinkkonzentrationen > 8 g/L auf. Die Zinkanreicherung unterhalb des Einleitgrenzwertes von 2 mg/L kann in diesem Fall nur durch eine Erhöhung der Verweilzeit bzw. eine Reduktion der Volumenströme erreicht werden.

Die Versuchsreihen mit der SRE-Pilotanlage wurden bei einem organischen Volumenstrom von 56 L/h durchgeführt. Die zur Einhaltung des pH-Werts von 3,5 benötigte Menge an Natronlauge wurde über den automatischen pH-Regelkreis kontinuierlich gesteuert. Der durchschnittliche Natronlaugenverbrauch zur Neutralisation der pro Mol Zink freigesetzten Protonen liegt bei ca. 12 L/h ($c_{\text{NaOH}} = 1$ mol/L). Mit den zuvor beschriebenen Volumenstromverhältnissen lag die Verweilzeit in der Mischkammer bei $\tau = 2,2$ min. Eine Zusammenstellung der Experimente zur Zinkextraktion im Mischer-Scheider enthält Kapitel 8.4.1.

8.3.2 Hohlfasermodule-Einheit

Bei den Voruntersuchungen mit den Hohlfasermodulen der SRE-Pilotanlage wurde im Vergleich zu den Laborexperimenten eine wesentlich geringere Zinkanreicherung erzielt. Aufgrund der senkrechten Einbaulage der Halbgegenstrommodule (vgl. Abbildung 39) konnte der oberhalb der wässrigen Ablauföffnung befindliche Teil der Modulfläche trotz erhöhten Gegendrucks ($p_{\text{aq}} > p_{\text{org.}}$) nicht optimal zur Zinkextraktion genutzt werden, so dass eine neue flexible Anordnung der Module realisiert wurde.

Alle Hohlfasermodule wurden deshalb rotierbar angebracht, damit ein Betrieb in vertikaler und horizontaler Position gewährleistet wurde. Somit war eine Verifizierung der im Vergleich zu den Labor-HFM-Experimenten erzielten geringeren

Abreicherung möglich. Zur einfacheren Montage wurden flexible, transparente PE-Schläuche, Swagelok®-Verschraubungen und Hähne aus Edelstahl eingesetzt, die eine größere Variabilität und leichtere Anpassungs- und Erweiterungsmöglichkeit boten (Abbildung 44). Mögliche Phasendurchbrüche durch eine Hydrophilisierung der hydrophoben Hohlfasermembran durch grenzflächenaktive Stoffe (Komplexbildner) konnten durch die transparenten Leitungen und Kappen der Module visuell überwacht und kontrolliert werden.

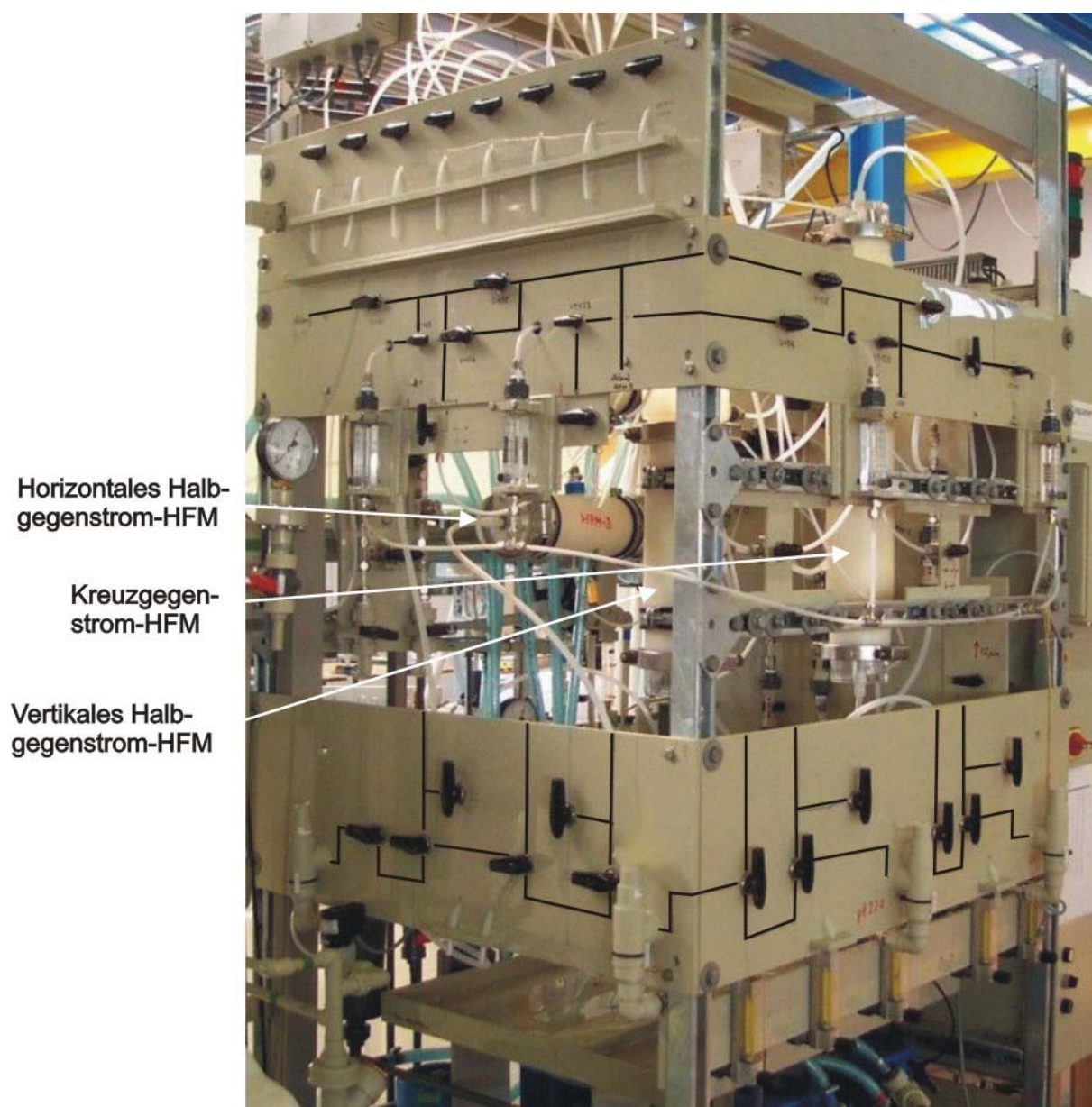


Abbildung 44 Umbau der Hohlfasermoduleinheit mit transparenten PE-Schläuchen und Blindschaltbild (aufgedruckte Leitungen).

Zur einfacheren Bedienung der Pilotanlage wurden die benötigten Steuer- und Regelarmaturen auf einem Blindschaltbild installiert. Ebenso wurde zur besseren direkten Vergleichbarkeit mit den Versuchen der Kreuzgegenstrom-Laborhohlfasermodule ein Halbgegenstrom-HFM durch ein Kreuzgegenstrom-HFM (HFM-I) ersetzt.

8.3.3 Reextraktion

In der Reextraktion wird durch eine günstige Wahl des Volumenstromverhältnisses die größte Zink-Aufkonzentrierung bei maximalem organischen Volumenstrom und minimalem Säurevolumenstrom erreicht. Im bisherigen Anlagenkonzept wurden für die Reextraktion zwei in Serie betriebene Mischer-Scheider verwendet. Zur Optimierung wurden diese zwei Mischer-Scheider-Stufen für einen Einzel- und Parallelbetrieb entkoppelt. Somit können beide Reextraktionsstufen separat optimiert und höhere Zinkkonzentrationen erzielt werden.

Zur guten Phasentrennung muss das Volumenstromverhältnis von wässriger zu organischer Phase ≥ 1 sein, da bei $A/O < 1$ die organische Phase als kontinuierliche Phase vorliegt und es somit zur Bildung stabiler 3-Phasensysteme mit sehr langen Phasentrennzeiten kommt. Durch diese Einschränkung konnte die zuvor beschriebene Aufkonzentrierung durch das Volumenstromverhältnis nicht ohne weiteres erfolgen. Daher wurde ein Teil des Säurevolumenstroms aus dem Scheiderbehälter in die Mischerkammer zurückgeführt, um dadurch ein Volumenstromverhältnis A/O auf einen Wert > 1 einzustellen, ohne die Aufkonzentrierung einzuschränken. Durch diese interne Rezirkulierung der Säurephase konnte ein effektives Volumenstromverhältnis im Bereich von $A/O = 10/1$ bis $20/1$ erreicht werden. Dies entspricht einer 10 - 20 fachen Aufkonzentrierung für die Reextraktionsstufe. Im Folgenden wird der Prozess der internen Säurereizirkulierung anhand einer Mischer-Scheider-Stufe erläutert (Abbildung 45).

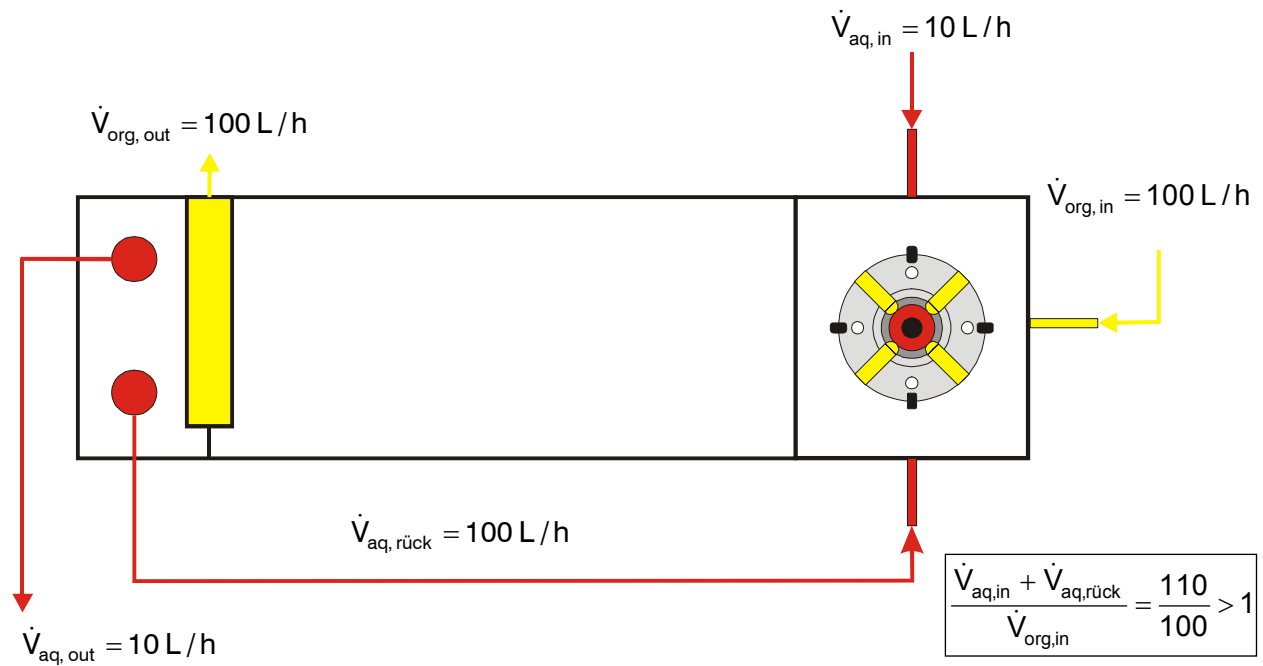


Abbildung 45 *Interne Rezirkulierung Säurephase(aq) im Mischer-Scheider (Reextraktion) zur Anpassung des Volumenstromverhältnisses $A/O > 1$.*

Wird die Extraktion mit 150 L/h wasserseitig betrieben, so fallen pro Stunde maximal 100 L beladene organische Phase zur Reextraktion an. Da für eine gute Phasentrennung das Volumenstromverhältnis $A/O \geq 1$ sein muss, ergibt sich bei einer gewünschten Aufkonzentrierung um den Faktor 10 ein effektiver säureseitiger Volumenstrom von 10 L/h. Da somit ein Verhältnis $A/O < 1$ erreicht wäre, muss ein Säure-Volumenstrom von 100 L/h in die Mischerkammer zur Anhebung des Volumenstromverhältnis A/O auf einen Wert > 1 rezirkuliert werden. Die Ergebnisse der Reextraktionsversuche mit integrierter Rezirkulierung der Säurephase in beiden gekoppelten Mischer-Scheider-Einheiten der Reextraktion sind in Kapitel 8.4.3 aufgeführt.

8.4 Dauerbetrieb der Pilotanlage

Anschließend an die Optimierungsarbeiten sollte die Extraktion und Reextraktion im Dauerbetrieb charakterisiert werden. Eine mögliche Aufkonzentrierung von Spurenelementen in der organischen Phase oder eine unvollständig ablaufende Reextraktion ist nur bei ausreichend langen Betriebszeiten der Anlage erkennbar.

Für den Dauerbetrieb der SRE-Pilotanlage wurden sechs Stapeltanks à 1 m³ Mutterfiltrat der KVA Linthgebiet (Niederurnen, CH) zur Zinkextraktion verwendet. In zwei Stapeltanks betrug die Zinkkonzentration ca. 4 g/L, während in den restlichen vier Behältern mit ca. 11 g/L eine deutlich höhere Zinkkonzentration vorlag. Blei, Calcium, Eisen und Kupfer lagen in allen Behältern in vergleichbarer Konzentration vor (vgl. Kap. 3.1.3). Die Zunahme der Zinkkonzentration resultiert aus der Mitverbrennung von stark metallhaltigen Reststoffen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die Einzelschritte der Pilotierung (Extraktion im MS, Extraktion im HFM, Reextraktion) separat beschrieben.

8.4.1 Extraktion im Mischer-Scheider

In den Vorlagebehältern zur Extraktion wurde der pH-Wert des Mutterfiltrats von anfänglich 2,0 auf einen Wert von 3,5 durch Zugabe von Natronlauge ($c_{\text{NaOH}} = 30\%$) eingestellt. Somit war die pH-Anpassung in der Mischerkammer lediglich für die Neutralisation der momentan frei werdenden Protonen zuständig und nicht für eine Erhöhung des pH-Werts der zulaufenden Mutterfiltratlösung. Da es wie in Kapitel 8.3.1 beschrieben zur spontanen Gipsausfällung im wässrigen Medium kommen kann, wurde das Mutterfiltrat vor der Extraktion zur Abtrennung des Niederschlags über einen Sandfilter vorfiltriert.

Die Extraktionsversuche wurden bei einem Phasenverhältnis von $A/O = 2/1$ und einem Filtratvolumenstrom von anfänglich 150 L/h durchgeführt. In Abbildung 46 ist der Konzentrationsverlauf in der Extraktionseinheit Mischer-Scheider für Zink und Calcium dargestellt.

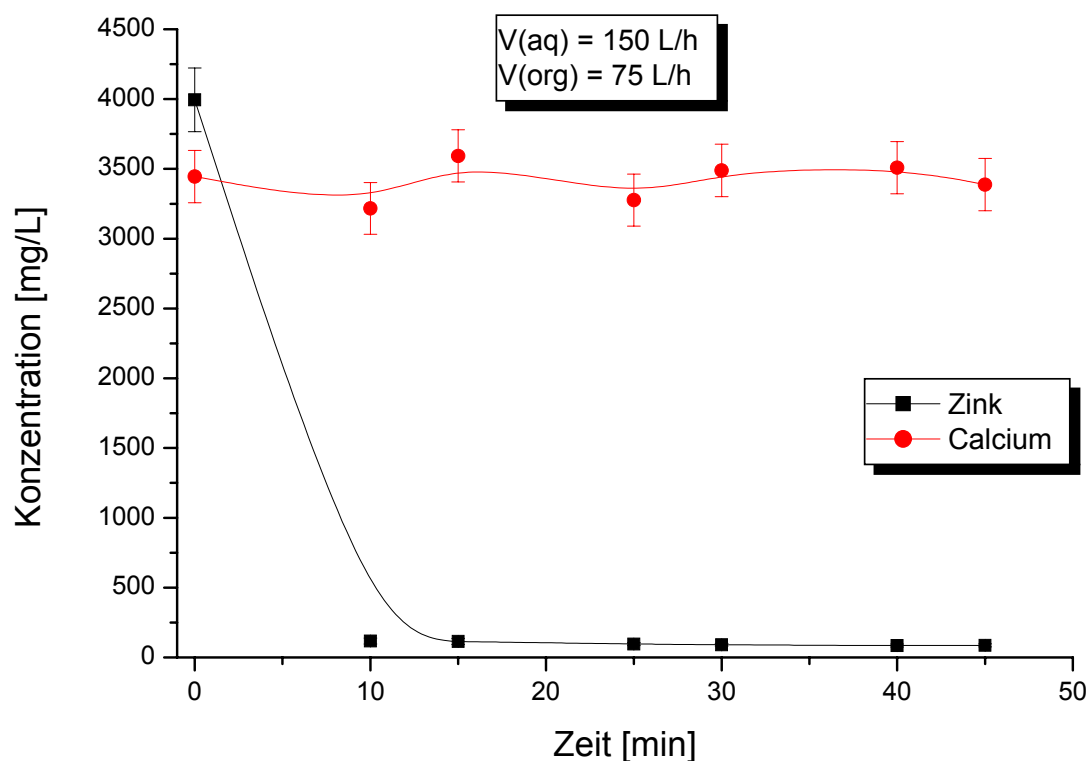


Abbildung 46 *Zn/Ca-Selektivität in der Mischer-Scheider Extraktionseinheit.*

Nach 15 Minuten Betriebszeit wurde unter obigen Bedingungen Stationarität im Ablauf des Scheiders erreicht. Bezogen auf die Zink/Calcium-Selektivität wurde keine Mitextraktion von Calcium festgestellt. Die Messwerte der Calciumkonzentrationen unterlagen aufgrund der hohen Analytkonzentration und der damit verbundenen hohen Verdünnung größeren Schwankungen. Betrachtet man allerdings den gesamten Versuchszeitraum, war keine nennenswerte Abnahme der Calciumkonzentration zu beobachten.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde bei gleichen Bedingungen die Abhängigkeit der Zinkextraktion von der gewählten Drehzahl untersucht. Für Zink ist die Abreicherung von einer Ausgangskonzentration von 4 g/L in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15 *Abhängigkeit der Zinkablaufkonzentration des Mischer-Scheiders von der Rührerdrehzahl. Zinkkonzentration im Zulauf: 4 g/L.*

Drehzahl [min ⁻¹]	Zinkkonzentration im Ablauf [mg/L]
210	115 ± 22
220	91 ± 11
230	85 ± 11

Für die Drehzahlabhängigkeit wurde zur Einstellung der Stationarität jeweils 20 Minuten gewartet. Drehzahlen > 230 min⁻¹ wurden vermieden, um einen größeren Feinsttröpfchenausstrag bzw. eine langsamere Phasentrennung auszuschließen (siehe Kapitel 7.1.5). Bei 230 min⁻¹ wurde somit die größtmögliche Stoffaustauschfläche erzielt und die maximale Zinkextraktion aus der Wasserphase erzielt.

Eine nennenswerte Mitextraktion (> 5 mg/L) der in geringeren Spuren im Mutterfiltrat vorhandenen Elemente Cd, Pb, Fe und Cu konnte nicht beobachtet werden.

Aufgrund der höheren Zinkkonzentration von 11 g/L in den weiteren vier zur Pilotierung verfügbaren Mutterfiltrat-Stapeltanks (vgl. Kap. 8.4) wurde der wasserseitige Volumenstrom zur Erhöhung der Verweilzeit reduziert.

Durch die Variation der Solvent- und Filtratvolumenströme bei unterschiedlichen Zulaufkonzentrationen wurde die in Tabelle 16 dargestellte Zinkextraktion erzielt. Der Übersicht halber wurde in dieser Aufstellung der Mischer-Scheider-Versuche nur die Zinkkonzentration wiedergegeben. Die zuvor gezeigte Selektivität bezüglich Ca, Cd, Cu und Pb galt hier analog für die durchgeführten Versuche.

Tabelle 16 *Übersicht der Mischer-Scheider Versuche bei unterschiedlichen Volumenströmen und Zulaufkonzentrationen.*

Volumenströme [L/h]			Zinkkonzentration [mg/L]	
\dot{V} (aq)	\dot{V} (org)	\dot{V} (org*)	Zulauf	Ablauf
150	50	20	4.000	91
100	80	56	11.000	1.405
100	70	56	11.000	840
100	50	56	11.000	1.700
60	60	45	11.000	700
60	40	34	11.000	340

^{*)}Theoretisch benötigter Volumenstrom für 100% Extraktionsausbeute

Durch einen Vergleich der Tabelle 16 dargestellten unterschiedlichen Zulaufbedingungen ist die enorme Variabilität der Mischer-Scheider-Einheit erkennbar. Bei einer Zulaufkonzentration von 11 g/L Zink konnte in Abhängigkeit der Volumenstromverhältnisse eine Ablaufkonzentration im Bereich von 340 bis 1.700 mg/L bzw. eine Extraktionsausbeute zwischen 85% und 97% erzielt werden. Betrachtet man des Weiteren die Versuchsreihen bei einem wässrigen Volumenstrom von 100 L/h näher, so fällt auf, dass bei einem organischen Volumenstrom von 70 L/h eine minimale Ablaufkonzentration von 840 mg/L erreichbar ist. Der Komplexbildnergehalt im Solventvolumenstrom lag bei diesem Versuch geringfügig über der theoretisch erforderlichen Menge von 56 L/h, so dass noch ausreichend freier Ligand zur Extraktion verfügbar war. Erhöht man den Solventvolumenstrom weiter, so steigt die Ablaufkonzentration durch die daraus resultierende Verweilzeitverkürzung auf 1.405 mg/L. Wurde stattdessen der Volumenstrom reduziert, lag der Komplexbildner unterhalb der laut Stöchiometrie geforderten Konzentration vor, so dass nicht mehr genügend freie Ligand-Moleküle zur Extraktion vorhanden waren. Daraus resultierte eine Zunahme der Ablaufkonzentration auf 1.700 mg/L. Optimale Betriebsbedingungen konnten bei einer Zulaufkonzentration von 11 g/L Zink mit einem wässrigen Volumenstrom von 100 L/h und einem organischen Volumenstrom von 70 L/h gefunden werden. Die Verweilzeit in der Mischerkammer betrug dabei 2,5 Minuten.

Bei einer Zink-Zulaufkonzentration von 4 g/L, konnte so eine Abreicherung bis auf 91 mg/L erreicht werden. Bei dem gewählten Volumenstromverhältnis $A/O = 2/1$ betrug die Verweilzeit im Mischer 3 Minuten. Die erzielte Extraktionsausbeute von 97,5% lag in der selben Größenordnung wie bei den Laborversuche mit der MSU-2,5 Anlage (vgl. Kap. 7.1.3). Allerdings muss bei diesem Vergleich die längere Verweilzeit von 7,3 Minuten in der MSU-2,5-Laboranlage mit berücksichtigt werden. Die signifikante Reduktion der Verweilzeit bei gleich bleibenden Extraktionsergebnissen zeigte sehr deutlich die optimierte Betriebsweise der SRE-Pilotanlage gegenüber der kommerziell erhältlichen MEAB-Laboranlage.

Für einen industriellen Einsatz ist die Steuerung des Solventvolumenstroms über eine permanente Analytik des Zinkgehalts im Mutterfiltrat mit geringem Kosten- und Personalaufwand nicht praktikierbar. Da allerdings die Zusammensetzung des Mutterfiltrats in der Praxis starken Schwankungen unterliegt, muss eine SRE-Anlage mit größtmöglichen Sicherheitsreserven auf mögliche Konzentrationsspitzen im wasserseitigen Zulauf konzipiert werden.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Verfahrenssicherheit stellte eine zweite in Serie geschaltete Mischer-Scheider-Einheit zur Extraktion dar. Diese konnte, wie aus Tabelle 17 ersichtlich, Zulaufkonzentrationen im Bereich von 2.400 bis 740 mg/L problemlos auf Ablaufwerte in der Größenordnung des Einleitgrenzwerts abreichern. Für den Betrieb der SRE-Pilotanlage mit einem Mutterfiltratgehalt von 11 g/L Zink, mit einem Filtratvolumenstrom von 100 L/h und einem Phasenverhältnis von $A/O = 2/1$ konnte durch die Kombination der zwei Mischer-Scheider-Stufen eine Abreicherung auf 25 mg/L erzielt werden. Die erreichbare Extraktionsausbeute für Zink betrug somit 99,8%.

Tabelle 17 *Ergebnisse der Zinkextraktion in der zweiten Mischer-Scheider-Stufe.*

Volumenströme [L/h]			Zinkkonzentration [mg/L]	
\dot{V} (aq)	\dot{V} (org)	\dot{V} (org*)	Zulauf	Ablauf
100	50	13	2.400	25
150	50	6	740	5

^{*)}Theoretisch benötigter Volumenstrom für 100% Extraktionsausbeute

In Abbildung 47 ist der Konzentrationsverlauf der zweiten Mischer-Scheider Stufe für den Betrieb mit einem wässrigen Volumenstrom von 150 L/h, einer anfänglichen Zulaufkonzentration von 4 g/L Zink und einem Phasenverhältnis von $A/O = 3/1$ dargestellt.

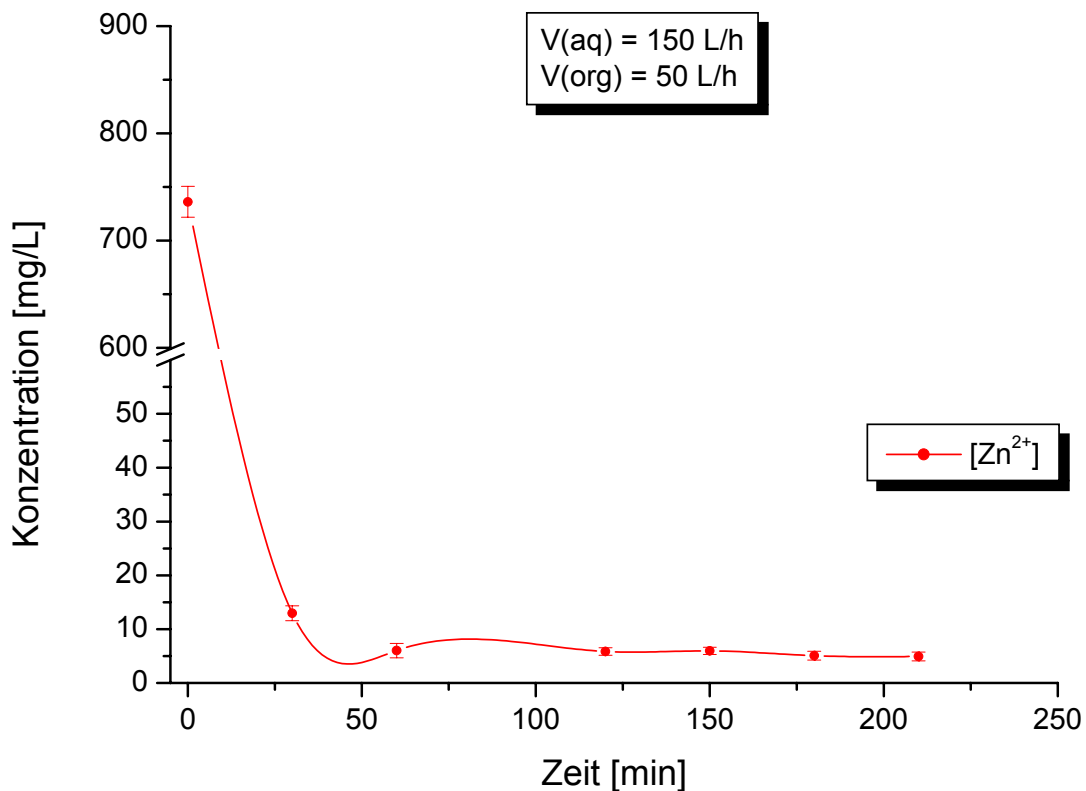


Abbildung 47 Zink-Konzentrationsverlauf in der 2. Mischer-Scheider Stufe.

Nach erreichter Stationarität in der zweiten Mischer-Scheider-Stufe betrug die Ablaufkonzentration lediglich 5 mg/L. Dies entsprach einer Extraktionsausbeute für Zink von 99,9%, bezogen auf die Zulaufkonzentration von 4 g/L.

Durch diese Kombination von zwei in Reihe betriebenen Mischer-Scheidern mit pH-Anpassung konnten ohne weitere Vorkenntnis der Mutterfiltratzusammensetzung Extrakte mit einem Zinkgehalt von bis zu 11 g/L vollständig extrahiert werden. In einem nachfolgenden Hohlfasermodule wurde die verbleibende Zinkkonzentration problemlos unterhalb des Einleitgrenzwertes abgereichert. Im folgenden Kapitel werden die unterschiedlichen Betriebsweisen der Hohlfasermodule in Bezug auf die Metallextraktion gegenübergestellt und diskutiert.

8.4.2 Extraktion in den Hohlfasermodulen

Eine Übersicht der zur Pilotierung verwendeten Hohlfasermodule wurde bereits in Kapitel 8.2.2 gegeben. Im Folgenden werden die durchgeführten Pilotversuche mit den verschiedenen Hohlfasermodulen dargestellt. Die Zinkextraktion wurde dabei mit verschiedenen Volumenströmen und Zulaufkonzentrationen im Gleich- und Gegenstrom-Prinzip betrieben. Im Mantelraum der Module wurde jeweils die Wasserphase und innerhalb der Hohlfaser die organische Phase gefördert. Durch die variable Einbaulage der Halbgegenstrommodule sollte der Unterschied zwischen einem vertikalen und horizontalen Betrieb ermittelt werden. Des Weiteren sollte ein Vergleich des 4 x 26-Zoll Kreuzgegenstrom-Hohlfasermoduls mit zwei kombinierten 4 x 13-Zoll Halbgegenstrom-Hohlfasermodulen eine Beurteilung der unterschiedlichen Extraktionseigenschaften ermöglichen. Der pH-Wert der Wasserphase wurde nach jedem Durchlauf eines Hohlfasermoduls wieder auf einen optimalen Extraktions-pH von 3,5 angepasst.

Damit eine möglichst hohe Zink-Aufkonzentrierung auch in der Extraktion im Hohlfasermodul stattfinden konnte, wurde bei den meisten Versuchen ein Phasenverhältnis A/O von 10/1 gewählt. Eine Ausnahme stellten die Versuchsreihen zur Bestimmung der Extraktionsausbeute in Abhängigkeit des organischen Volumenstroms dar. Dieser wurde auf ein Verhältnis A/O = 10/7 erhöht, bzw. auf 17/1 verringert. Im ersteren Fall wurde lediglich eine um 9 mg/L bessere Zink-Abreicherung erzielt. Durch die Reduktion des organischen Volumenstroms konnte keine Steigerung der Extraktionsausbeute erzielt werden. Eine Änderung des organischen Volumenstroms bei gleich bleibendem wasserseitigen Volumenstrom hat somit auf die Extraktionsausbeute einen zu vernachlässigenden Einfluss, sofern die BTMPPA-Konzentration bezogen auf die Zinkkonzentration in der Wasserphase, einen deutlichen Ligandüberschuss bereitstellte. Alle weiteren Versuche wurden daher bei einem Volumenstromverhältnis A/O = 10/1 durchgeführt.

In Tabelle 18 sind in Abhängigkeit von der Zulaufkonzentration und der Volumenströme die resultierenden Ablaufkonzentrationen der durchgeführten Versuche mit dem Halbgegenstrom-HFM in horizontaler Betriebsweise aufgeführt. Dieses Modul wird im Folgenden auch als HFM-3 bezeichnet.

Tabelle 18 *Zinkextraktion im horizontal betriebenen Halbgegenstrom-HFM (HFM-3) bei verschiedenen Volumenströmen und Zulaufkonzentrationen.*

Zinkkonzentration im Zulauf [mg/L]	Zinkkonzentration im Ablauf [mg/L]	\dot{V}_{aq} [L/h]	\dot{V}_{org} [L/h]
685 ± 19	477,0 ± 5	100	10
478 ± 5	315,0 ± 5	100	10
348 ± 5	200,0 ± 2	100	10
348 ± 5	173,0 ± 2	60	10
211 ± 3	98,0 ± 3	100	10
211 ± 3	81,0 ± 3	60	10
109 ± 6	31,5 ± 2	100	10
109 ± 6	28,5 ± 2	60	10
49 ± 1	11,5 ± 0,5	100	10
20 ± 2	1,3 ± 0,2	100	10

Vergleicht man die aus obiger Tabelle erhaltenen Ablaufwerte mit denen aus dem Betrieb des Moduls in vertikaler Einbaulage (siehe Kap. 8.2.2), so kann die erwartete Extraktionszunahme aufgrund der horizontalen Einbaulage und der damit besser nutzbaren Modulfläche experimentell bestätigt werden.

Durch eine Reduzierung des wässrigen Volumenstroms von 100 auf 60 L/h wurde die Verweilzeit im HFM-3 erhöht und demzufolge auch die Extraktionsausbeute um ca. 8% gesteigert. Lediglich bei einer Zulaufkonzentration von 109 mg/L betrug die beobachtete Zunahme nur 4%. Dies steht grundsätzlich im Widerspruch zu der erwarteten guten Extraktionsleistung der Hohlfasermodule bei niedrigen Schwermetallgehalten. Dieser Befund zeigte sich aber ebenfalls sehr deutlich, wenn man die weiteren Versuchsreihen mit einer Zulaufkonzentration < 100 mg/L betrachtet. Ausgehend von einem Zinkgehalt von 50 mg/L wurde innerhalb eines Halbgegenstrommoduls nur eine Abreicherung auf 12 mg/L erzielt. Da zur Aufarbeitung der im Mischer-Scheider anfallenden Abwassermenge von 100 L/h mit den Modulen keine

Verringerung des wasserseitigen Volumenstroms möglich war, kann die Effizienz des Halbgegenstrommoduls durch Verweilzeitverlängerung nicht weiter gesteigert werden. Die Anzahl der benötigten Hohlfasermodule zur Unterschreitung des Einleitgrenzwertes von 2 mg/L in Abhängigkeit der Zulaufkonzentration ist in Abbildung 48 für die verwendeten Modultypen wiedergegeben.

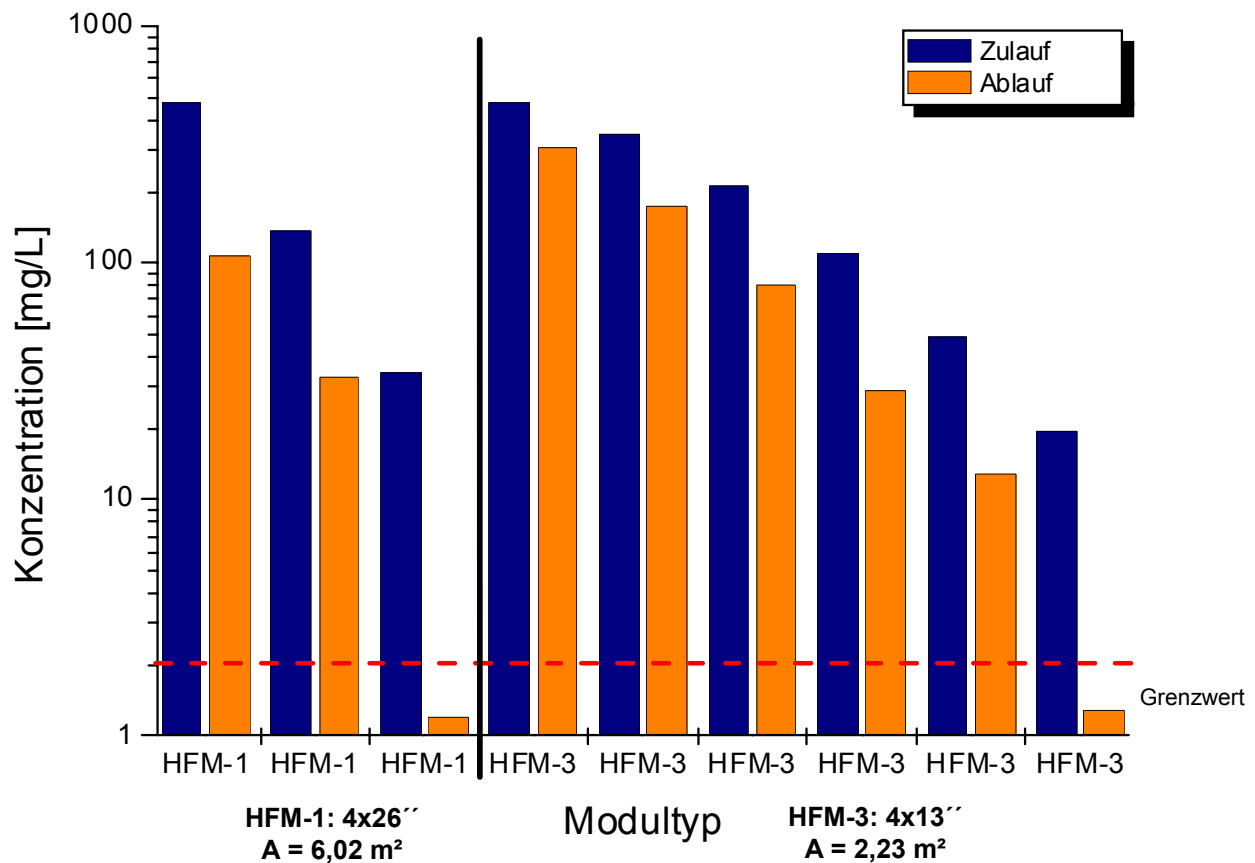


Abbildung 48 Extraktionsverläufe im Kreuzgegenstrom-HFM (1) und horizontal betriebenen Halbgegenstrom-HFM (3) zur Zinkextraktion unter den Einleitgrenzwert von 2 mg/L.

Mit einer Zinkkonzentration von 478 mg/L in der Wasserphase wurden für das zuvor beschriebene HFM-3 sechs Extraktionszyklen zur Einhaltung des Grenzwertes benötigt.

Betrachtet man nun das doppelt so große 4 x 26-Zoll Kreuzgegenstrom-HFM, waren lediglich drei Extraktionszyklen zur Unterschreitung des Grenzwerts notwendig. Eine Verdoppelung der Modulgröße ermöglichte somit eine Halbierung der erforderlichen Anzahl der Module. Somit entsprach ein 4 x 13-Zoll Halbgegenstrom-HFM einer Hälfte des 4 x 26-Zoll Kreuzgegenstrommoduls. Die Kombination mehrerer

4 x 13-Zoll Module mit pH-Anpassung nach jedem Modul ergab keine Steigerung der Extraktionsleistung. Zur Aufarbeitung der nach der zweiten Mischer-Scheider-Einheit noch in der Wasserphase befindlichen 5 - 25 mg/L Zink waren beide Modultypen gleichermaßen geeignet.

Anhand der Stoffaustauschflächen des Labor-Kreuzgegenstrommoduls (2,5 x 8-Zoll, 0,56 m²) und des 4 x 26-Zoll Moduls mit 6 m² ergab sich eine Austauschflächenvergrößerung um den Faktor 10. Durch eine Erhöhung der Volumenströme im Vergleich zu den Laboruntersuchungen (siehe Kap. 7.2) um den gleichen Faktor wurde die gleiche Abreicherung beobachtet. Somit konnten anhand der Laboruntersuchungen effektiv richtige Aussagen über die 10-fach größeren baugleichen Hohlfasermodule getroffen werden.

Neben der Stoffaustauschfläche zur Steigerung der Extraktionsausbeute ist die chemische Limitierung der Zinkextraktion durch pH-Werte < 3,5 zu beachten (vgl. Kap. 4.2). Bedingt durch den apparativen Aufbau der Module ist eine pH-Anpassung nur im Zu- bzw. Ablauf der Module möglich. Bei einer Zink-Zulaufkonzentration von 480 mg/L erfolgt durch die frei werdenden Protonen ein pH-Abfall von 3,5 auf 1,8. Damit verbunden ist eine deutliche Reduktion der Extraktionsausbeute von 100% auf 30%. Unabhängig von der Stoffaustauschfläche kann somit eine nahezu quantitative Zinkextraktion nur durch sehr hohe Verweilzeiten ermöglicht werden. Alternativ dazu wäre die Kombination vieler kleiner Module mit entsprechender pH-Anpassung (Sollwert = 3,5) im wasserseitigen Ablauf möglich. Dies bedeutet allerdings einen deutlichen steuerungs- und regeltechnischen Mehraufwand gegenüber der zweistufigen Mischer-Scheider-Extraktionseinheit (vgl. Kap. 8.4.1). Verglichen mit dieser waren bei einer Zink-Zulaufkonzentration von 480 mg/L zur Erzielung einer vergleichbaren Ablaufkonzentration (2 – 5 mg/L) sechs 4 x 13-Zoll bzw. drei 4 x 26-Zoll-Module notwendig.

Einen weiteren Effekt neben der zuvor besprochenen Schwermetallextraktion im HFM stellte die Wasserabscheidung am Ablauf der organischen Phase des horizontal betriebenen Moduls dar (Abbildung 49).

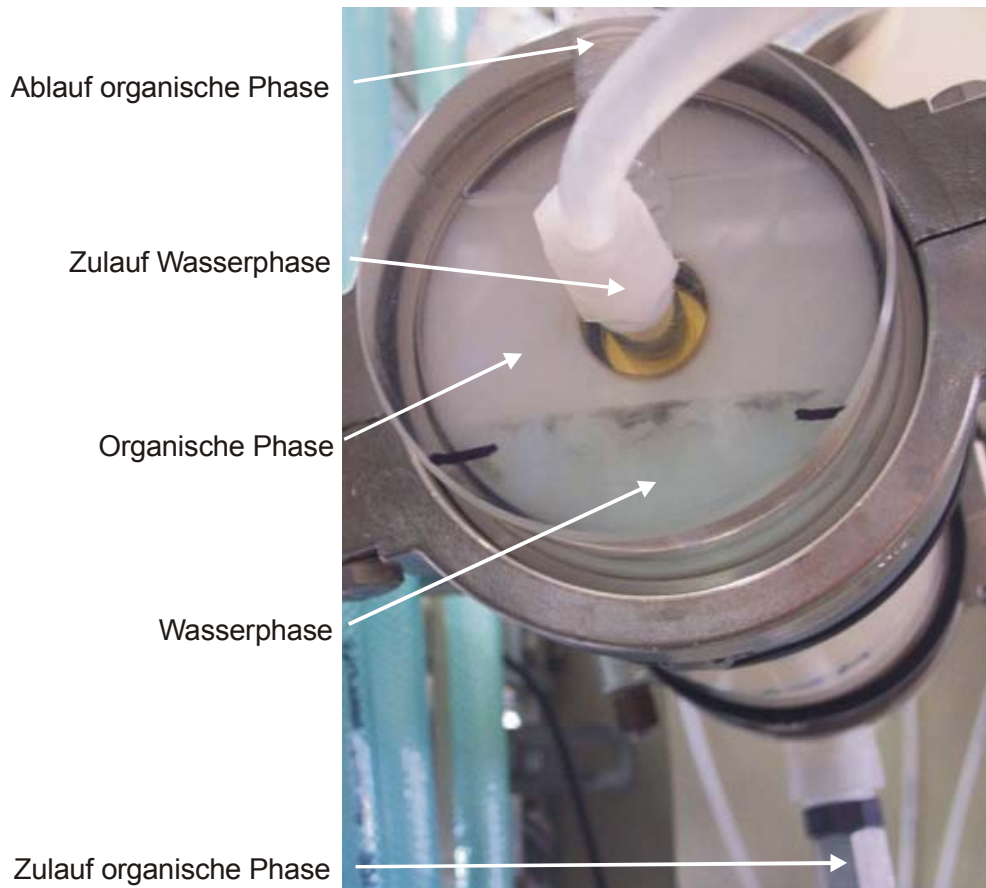


Abbildung 49 *Abtrennung der als Emulsion in der organischen Phase vorliegenden Wasserphase im HFM.*

In der hier angewendeten nichtdispersiven Extraktion in Hohlfasermodulen ist ein Eintrag von Wassertröpfchen in die Hohlfaser und somit in die organische Phase nur durch einen Phasendurchbruch (Hydrophilisierung) oder durch Verschleppung von Emulsionen aus der vorangehenden Mischer-Scheider-Stufe möglich. Da das Phänomen der Hydrophilisierung der Hohlfasermembran bereits bekannt ist^[117], stellte sich nun die Frage, ob hier ebenfalls eine durch grenzflächenaktive Stoffe (z.B. Komplexbildner) vermittelte Benetzung der hydrophoben Membran mit der Wasserphase gegeben ist. Der Vorgang der Hydrophilisierung ist schematisch in Abbildung 50 dargestellt.

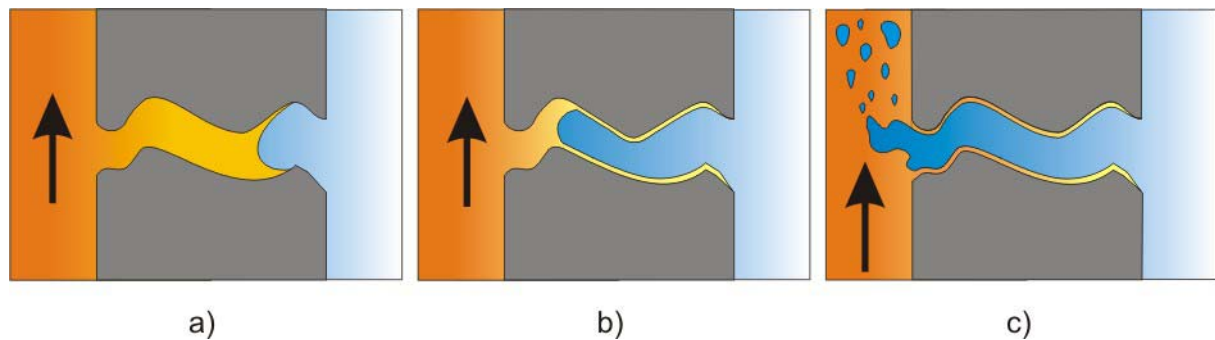


Abbildung 50 *Hydrophilisierung einer hydrophoben Polypropylenmembran durch Benetzung, dargestellt an einer einzelnen Hohlfaser (Wasserphase = blau, Solventphase = orange). a) Normalbetrieb mit $p_{aq} > p_{org}$, b) fortgeschrittene Benetzung der Membran und c) Phasendurchbruch in der organischen Phase.*

Liegt die Membran in den Hohlfasern hydrophob vor, so ist ein Kontakt mit der Wasserphase nur durch einen höheren wasserseitigen Druck möglich. Dieser Effekt wird zur Lokalisierung der Phasengrenze innerhalb einer Pore in den Hohlfasern bei der Solventextraktion genutzt (Abbildung 50 a). Sind in der Solvent- oder Wasserphase grenzflächenaktive Substanzen vorhanden, kann es zur Benetzung der hydrophoben Porenoberfläche mit der Wasserphase kommen (Abbildung 50 b), bis ein Phasendurchbruch in die organische Phase erfolgt (Abbildung 50 c). Die Wassermenge in der organischen Phase steigt somit mit zunehmendem Grad der Hydrophilisierung an. Die Benetzung kann nur durch eine Reinigung der Hohlfasermodule rückgängig gemacht werden.

Zur Verifizierung dieses Befundes wurde die transparente Ablaufkappe des Moduls mit einem Kugelhahn zur Abtrennung der abgeschiedenen Wasserphase versehen. Die anfallende Wassermenge konnte nun einfach quantifiziert werden. Wenn eine Hydrophilisierung auftritt, steigt mit der Betriebsdauer des Hohlfasermoduls auch der Wasseraustrag an.

In Abbildung 51 ist der experimentell bestimmte Austrag der Wasserphase gegen die Betriebszeit des Hohlfasermoduls aufgetragen.

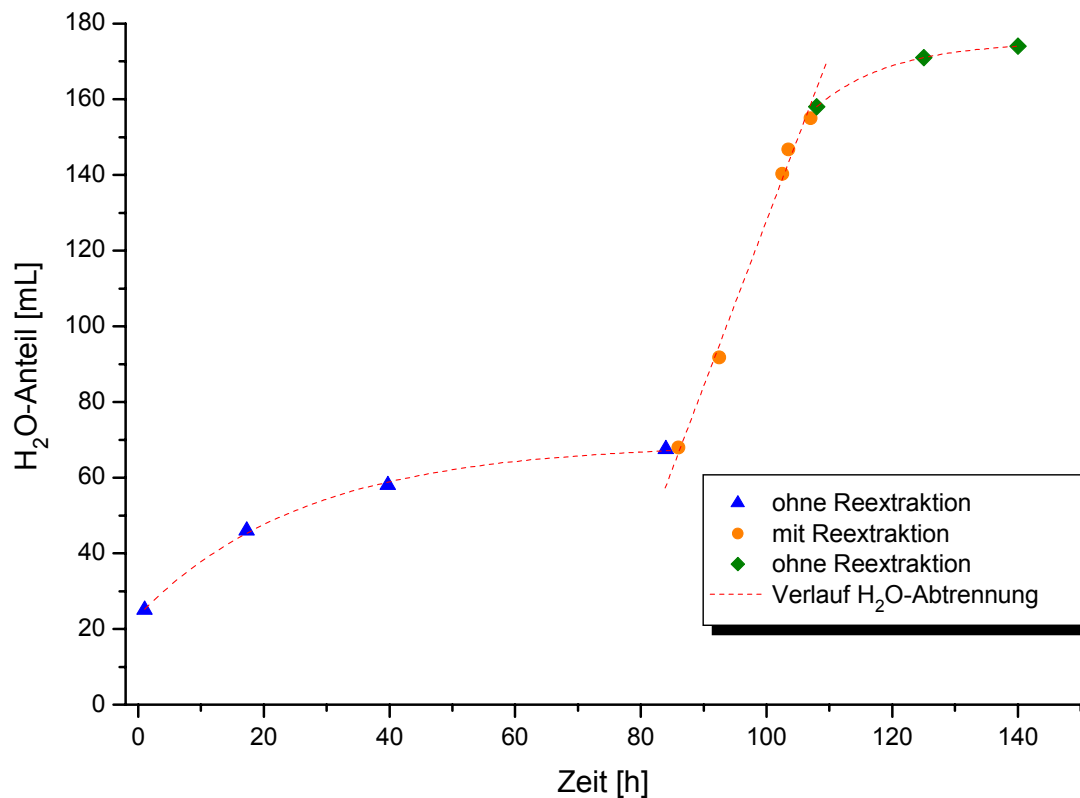


Abbildung 51 *Abtrennung der in der organischen Phase emulgierten Wasserphase während der Extraktion im HFM mit und ohne parallelen Betrieb der Reextraktion.*

Während der ersten 80 Stunden konnte eine kontinuierliche Abnahme der Wassermenge beobachtet werden. Daraus folgt, dass es sich nicht um einen Phasendurchbruch der Wasserphase handeln kann. Bestätigt wurde dieser Befund durch die Ergebnisse während des parallelen Betriebs der Reextraktion und des Hohlfasermoduls zur Extraktion. Durch die mechanische Emulsionsbildung aus Wasser- und organischer Phase in den Mischerkammern der Reextraktion wurde ein Wasseranteil als Feinstemulsion mit der organischen Phase ausgetragen. Nach Beendigung der Reextraktion nahm die kontinuierlich ausgetragene Wassermenge wieder ab. Der hier beobachtete Effekt der Koaleszenzförderung entspricht der Phasenseparation von O/W-Emulsionen durch Koaleszenz in hydrophoben, durchströmten Membranen^[150]. In Abbildung 52 ist die in Längsrichtung einer Hohlfaser erfolgte Koaleszenz der Wassertröpfchen bis zu ihrer Abtrennung in der Ablaufkappe dargestellt.

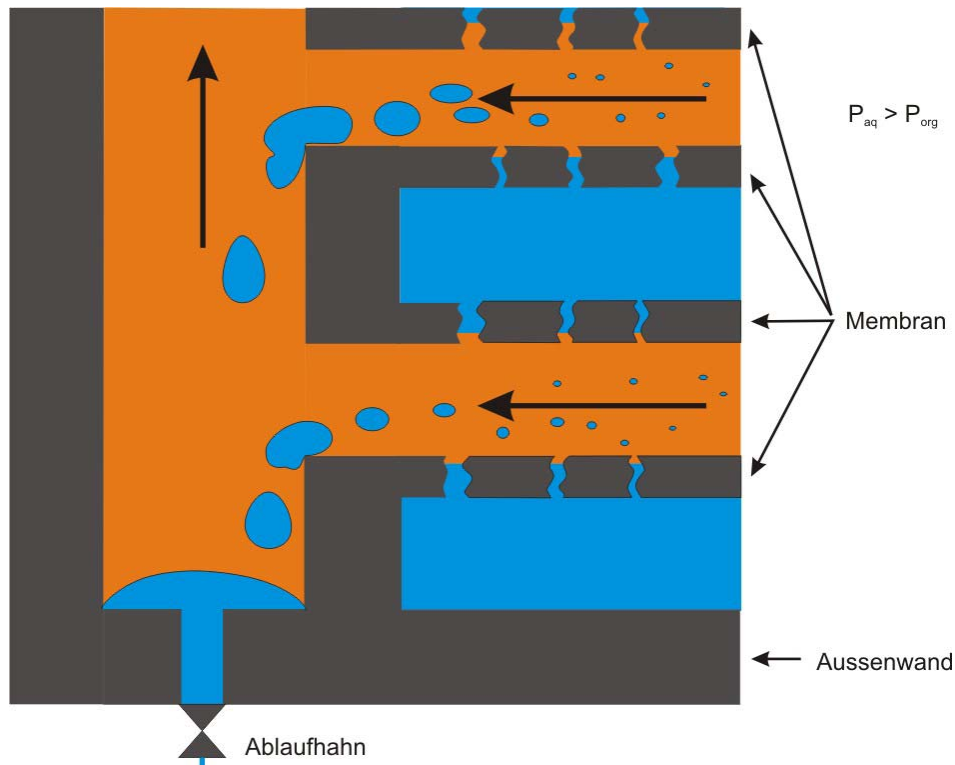


Abbildung 52 *Koaleszenz und Abtrennung einer W/O-Emulsion entlang einer hydrophoben Hohlfaser.*

Die beschriebene Reinigung der organischen Phase nach der Reextraktion in einem horizontal betriebenen Hohlfasermodule reduzierte den wässrigen Monometallanteil, der in der BTMPPA-Phase emulgiert vorlag. Analog zur Koaleszenzabscheidung nach der Extraktion im Mischer-Scheider (vgl. Kap. 8.3.1) wurde die Abtrennung der wässrigen Einschlüsse der regenerierten organischen Phase durch einen hydrophoben PP-Filter erreicht.

Eine Reinigung der Module nach erfolgter Extraktion war nicht erforderlich. Es konnte über den Versuchszeitraum von zwei Jahren keine Abnahme der Extraktionsleistung in den betrachteten Hohlfasermodule beobachtet werden.

8.4.3 Reextraktion

Durch die in Kapitel 8.3.3 beschriebene Optimierung der Reextraktion konnten die im Folgenden dargestellten Versuche bei höherer effektiver Aufkonzentrierung durchgeführt werden. Alle Reextraktionsversuche wurden bei einem Phasenverhältnis A/O von ca. 10/1 (10-fache Aufkonzentrierung) durchgeführt. In Abbildung 53 ist eine Übersicht der daraus resultierenden Metallgehalte im Monometall bzw. der regenerierten organischen Phase gegeben. Die dargestellten Werte entsprechen einer Zusammenfassung der während der Pilotierung erzielten Metallgehalte. Die chemische Zusammensetzung der betrachteten Prozesslösungen lag immer innerhalb der angegebenen Konzentrationsbereiche.

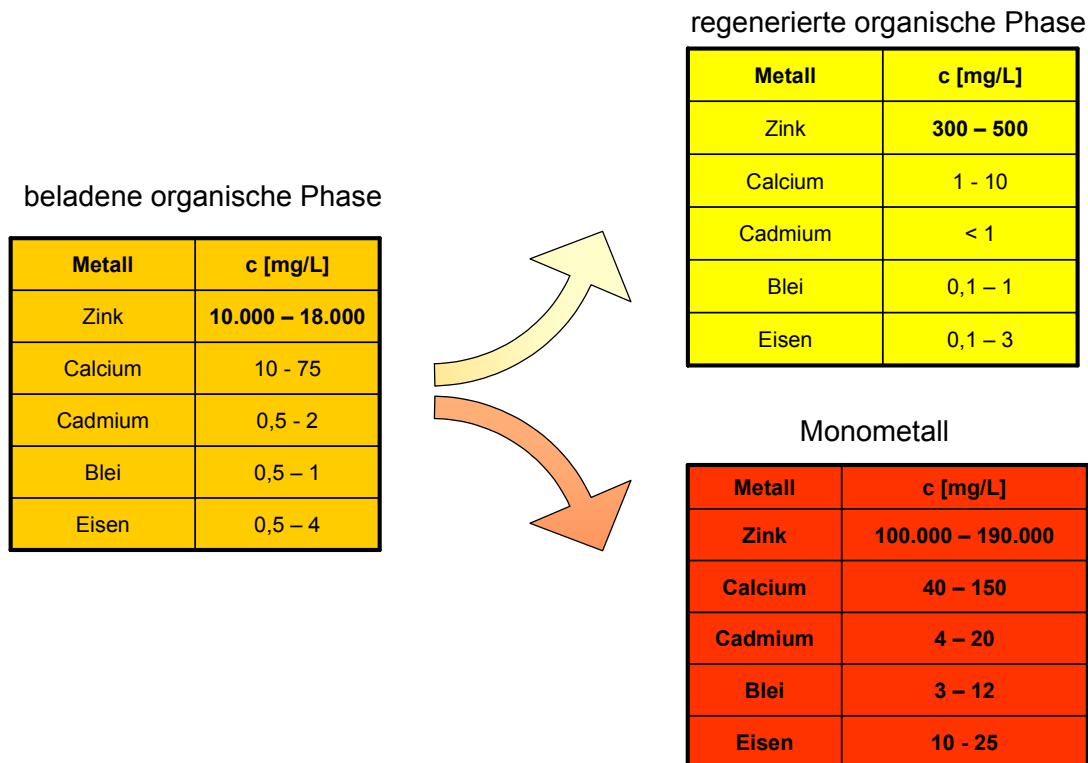


Abbildung 53 Durch Reextraktion der beladenen organischen Phase erhaltene Metallgehalte (Monometall und regenerierte organische Phase).

Ausgehend von einer mit 10 – 18 g/L Zink beladenen organischen Phase wurde in der Reextraktion eine Zinkkonzentration von bis zu 190 g/L erzielt. Bezogen auf den

Zulauf von 4 – 11 g/L Zink entsprach dies einer maximal 48-fachen Gesamtaufkonzentrierung. Gegenüber den vorherigen Reextraktionsversuchen mit einer Zinkkonzentration von 33 g/L konnte durch die interne Rezirkulierung der Säurephase eine deutliche Steigerung der Zinkkonzentration erreicht werden.

Beachtlich war ebenfalls die schon mehrfach erwähnte Zn/Ca-Selektivität des Komplexbildners. Bezogen auf Calcium, das in vergleichbarer Konzentration zu Zink im Mutterfiltrat vorlag, wurden im Monometall allerdings nur bis zu 150 mg/L wieder gefunden. Die spezifische Selektivität für Zink im Verhältnis zu Calcium betrug 1300:1.

Der geringe Calciumgehalt wurde neben der Selektivität des Komplexbildners durch die eingebaute Filterkerze zur Gipsabscheidung maßgeblich beeinflusst. Der hier erzielte geringe Calciumgehalt entsprach dem des Testbetriebs mit einer Zinkkonzentration von 34 g/L (vgl. Kap. 8.2.3). Somit konnte bei gleich bleibender Mutterfiltratzusammensetzung im Monometall eine deutliche Reduktion des Calciumgehalts von 190 auf 40 mg/L erzielt werden.

Neben der maximalen Aufkonzentrierung des Zielmetalls Zink ist die Regenerierung der organischen Phase ein ebenso wichtiger Aspekt der Reextraktion. Die Regeneration der beladenen organischen Phase erfolgte nie zu 100%, da dafür sehr lange Verweilzeiten bzw. noch weitere Mischer-Scheider-Einheiten verwendet werden müssten. Es wurde bei allen Reextraktionszyklen einen Zinkrestgehalt von 300 – 500 mg/L in der Solventphase ermittelt. Die Einstellung dieses Gleichgewichtes erwies sich für die Durchführung mehrerer Extraktions- und Reextraktionszyklen als ausreichend. Diese Vorbeladung der BTMPPA-Phase mit Zink stellte für die Extraktion im Mischer-Scheider keine Beeinträchtigung dar, da der Komplexbildner immer im Überschuss vorhanden war. Eine Aufkonzentrierung anderer im Mutterfiltrat vorliegender Elemente konnte während 100 Extraktions- und Reextraktionszyklen nicht beobachtet werden.

Die sehr reine, hochkonzentrierte schwefelsaure Zinksulfatlösung ist für eine elektrolytische Zinkrückgewinnung bestens geeignet.

8.4.4 Simultanbetrieb aller Anlageneinheiten

Nachdem in den vorherigen Kapiteln jeweils nur ein Teilbereich der Schwermetallrückgewinnung genauer beschrieben wurde, ist in nachfolgender Abbildung 54 der Gesamtprozess der Zinkrückgewinnung mit allen Einzelstoffströmen eines typischen Versuchstags aufgeführt. Aufgrund der hohen Zinkkonzentration im Zulauf von 11 g/L wurde die Pilotanlage mit einem reduzierten wasserseitigen Volumenstrom von 60 L/h betrieben. Durch diese Verweilzeitverlängerung konnte die Einhaltung des Einleitgrenzwertes sichergestellt werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur die Konzentrationsabhängigkeit für das Zielelement Zink dargestellt. In Bezug auf die restlichen Schwermetalle sei an dieser Stelle auf die Kapitel 8.4.1, 8.4.2 und 8.4.3 zu den Einzelprozessen verwiesen.

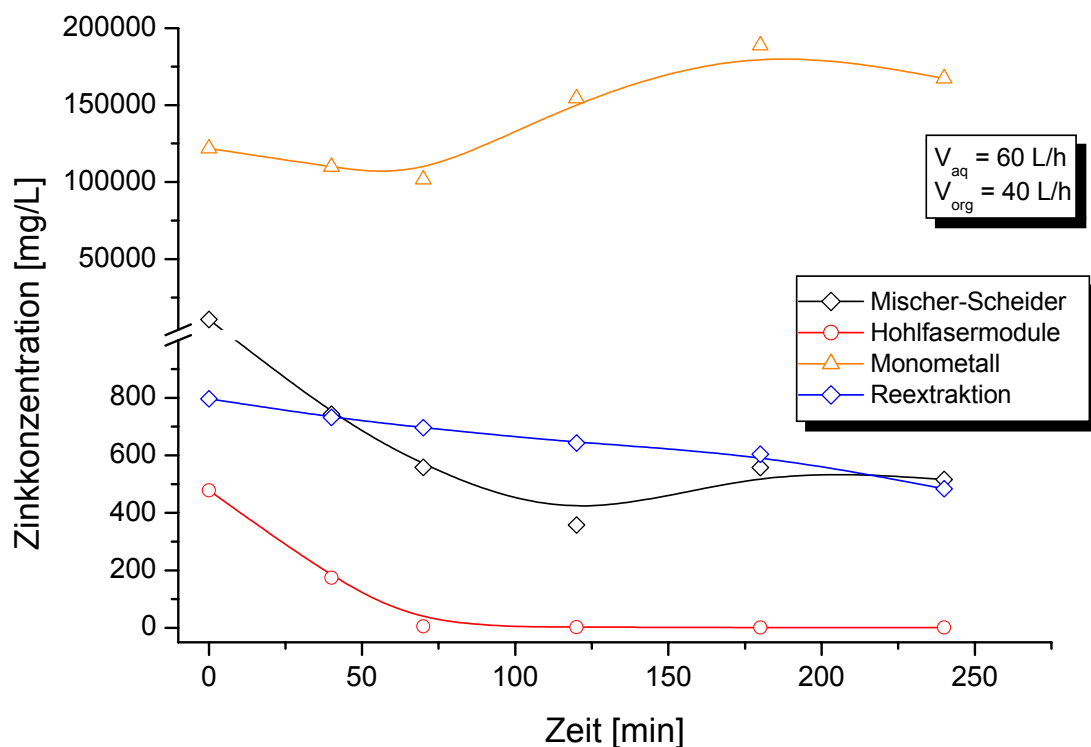


Abbildung 54 Konzentrationsverlauf im Mischer-Scheider und in den Hohlfasermodulen. Zinkkonzentration im Monometall und in der regenerierten organischen Phase.

In der Mischer-Scheider-Einheit erfolgte die Abtrennung der Hauptmenge an Zink von 11 g/L auf 0,5 g/L. In den nachfolgenden Hohlfasermodulen erfolgte die weitere

Abreicherung von 500 auf 1,5 mg/L. Nach einer Anfahrzeit von 70 Minuten wurde der Einleitgrenzwert ständig unterschritten und somit eine Zinkabreicherung von 99,99% erreicht.

Aus dem in der Extraktion gewählten Phasenverhältnis A/O von 3/2 ergab sich eine 1,5-fache Aufkonzentrierung in der beladenen organischen Phase und somit eine Zinkbeladung von ca. 20 g/L. In der anschließenden Reextraktion erfolgte eine theoretische Aufkonzentrierung durch das Phasenverhältnis A/O von 1/10 um den Faktor 10. Erwartet wurde daher eine Monometallkonzentration im Bereich von 200 g/L. Experimentell konnte eine Zinkkonzentration von 189 g/L im Monometall erreicht werden. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem theoretisch maximal möglichen Wert und verdeutlicht die optimale Betriebsweise der Anlage. Die hochkonzentrierte schwefelsaure Zinkphase war nur mit Spuren anderer Metalle verunreinigt (< 150 mg/L).

Betrachtet man den Konzentrationsverlauf der regenerierten organischen Phase mit dem Verlauf der Monometallkonzentration, so zeigt sich, dass trotz steigender Monometallkonzentration eine bessere Zink-Abreicherung in der regenerierten organischen Phase stattfindet. Eine Zinkaufkonzentrierung in der organischen Phase durch unvollständige Reextraktion war in dieser Betriebsweise nicht feststellbar. Es stellte sich immer ein neuer Gleichgewichtszustand ein, so dass von einem mittleren Zink-Restgehalt in der organischen Phase von 300 – 500 mg/L ausgegangen werden konnte. Durch den im Überschuss vorliegenden Solventvolumenstrom führte die Vorbeladung mit Zink zu keiner Verschlechterung des Extraktionsverhaltens.

Die bei der Auslegung der Pilotanlage zugrunde gelegten Bedingungen mit einer Zinkaufkonzentrierung auf ca. 30 g/L und einer Ablaufkonzentration < 2 mg/L, konnten somit insbesondere hinsichtlich der Monometallqualität sehr deutlich übertroffen werden. Als besonders viel versprechend stellte sich das Verfahren mit zwei Mischer-Scheider-Einheiten zur Extraktion dar, da der Einleitgrenzwert so bereits annähernd erreicht wurde. Das Gesamtanlagenkonzept zur Behandlung der sauren Ascheextrakte sieht für die Abtrennung der in geringen Spuren vorliegenden nicht extrahierten Metalle wie Blei, Cadmium, Kupfer, etc. eine Abscheidung mittels Ionenaustauscher zur Sicherung der Abwasserqualität vor. Eine Erhöhung dieser zu extrahierenden Schwermetallmenge um die in den zwei Mischer-Scheider-Einheiten nicht extrahierte Zinkkonzentration von 5 mg/L stellt keine signifikante Mehr-

belastung für den Ionenaustauscher dar und führt auch zu keiner signifikanten Reduktion der Standzeit.

Da mit der Mischer-Scheider Technologie bereits 99,95% der enthaltenen Zinkmenge zurück gewonnen werden kann, steht die Verwendung von Hohlfasermodulen aufgrund der hohen Kapitalinvestition in komplexe Steuer- und Regeltechnik in keinem Verhältnis zur wirtschaftlichen Rentabilität der zusätzlichen Extraktion von 0,01% der Gesamtzinkmenge.

8.5 Bilanz der benötigten Betriebsmittel

In den vorangegangenen Betrachtungen wurde die Frage nach einem Verlust des Komplexbildners durch

- Löslichkeit in der Wasserphase,
- Oxidative Zerstörung,
- Verlust durch Feinsttröpfchenausstrag (Emulsion)

nicht berücksichtigt. Zur kompletten wirtschaftlichen und technischen Beurteilung des hier beschriebenen Verfahrens werden im Folgenden alle verwendeten Betriebsmittel und deren Verbrauch während der Extraktion näher erläutert.

Zur Beurteilung des möglichen Ligandverlustes wurden während der Pilotversuche Rückstellproben der organischen Phase genommen, die eine Bestimmung des Komplexbildnergehalts durch Titration mit Natronlauge ($C_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol/L}$, in 75 Vol-% Isopropanol) ermöglichten.

Tabelle 19 zeigt eine Übersicht der Komplexbildnerkonzentration im Zeitraum der durchgeführten Pilotierung.

Tabelle 19 *Konzentration des Komplexbildners im Verlauf der Pilotversuche.*

Jahr	2002	2003	2004
Konzentration [mol/L]	0,746	0,745	0,742

Die Abnahme der Komplexbildnerkonzentration betrug innerhalb von zwei Jahren 0,004 mol/L und ist daher zu vernachlässigen. Somit ist von keiner nennenswerten Löslichkeit des Liganden in der Wasserphase auszugehen, da dies eine deutlichere Reduktion der Komplexbildnerkonzentration mit der Zeit hervorgerufen hätte.

Eine weitere Möglichkeit für Verluste der BTMPPA-Phase stellt der schon mehrfach erwähnte mechanische Austrag als Feinsttröpfchen dar. Zur Bestimmung des Austrags durch Emulsionsbildung in der Wasserphase wurden Messungen des TOC-Gehalts nach der Mischer-Scheider-Einheit zur Extraktion, dem Vorlagebehälter der Hohlfasermodule (B 205) und dem wässrigen Ablauf nach der Extraktion im HFM durchgeführt. Die erhaltenen TOC-Messwerte wurden auf einen Komplexbildner- bzw. Komplexbildner/Solvent-Gehalt umgerechnet und sind in Tabelle 20 wiedergegeben. Der TOC-Wert des Mutterfiltrats (4 mg/L) wurde bei der Bestimmung des Gehalts an organischem Kohlenstoff in der Wasserphase mit berücksichtigt.

Tabelle 20 *TOC-Analytik zur Bestimmung des Austrags an organischer Phase bzw. Komplexbildner.*

	Gehalt in der Wasserphase [mg/L]	
	organische Phase	Komplexbildner
Mischer-Scheider	36,78	11,03
Vorlagebehälter HFM	33,18	9,95
Hohlfasermodule	26,61	7,98

Im Ablauf des Mischer-Scheiders war mit 11 mg/L an ausgetragenen Komplexbildner ein höherer Gehalt als im Vorlagebehälter zu finden. In diesem Stapelbehälter wurde der wässrige Ablauf aus der Mischer-Scheider-Einheit zur Versorgung der Hohlfasermodule gesammelt. Nach dem wässrigen Ablauf der Hohlfasermodule wurde mit 8 mg/L ein deutlich geringerer TOC-Gehalt in der Wasserphase gefunden. Diese deutliche Abnahme des TOC-Wertes von der Mischer-Scheider-Einheit hin zu den Hohlfasermodule deutete auf eine teilweise stattgefundenen Koaleszenz und Abscheidung der organischen Feinsttröpfchen hin.

Die erste Abtrennung (ca. 1 mg/L Ligand) der organischen Phase erfolgte im Vorlagebehälter, da aus der ruhenden Wasserphase eine Koaleszenz der Tröpfchen stattgefunden hatte. Die experimentell beobachtete Reduktion des BTMPPA-Gehaltes von 11,03 auf 9,95 mg/L in der Wasserphase belegt dies. Eine weitere Reduktion des Komplexbildneraustrags erfolgt in den Hohlfasermodule. Hier konnte ebenfalls ca. 1 mg/L des Liganden aus der Wasserphase separiert werden. Zur vollständigen Abscheidung der organischen Phase aus dem Abwasserstrom ist für eine industrielle Anwendung der Einsatz eines Aktivkohlefilters oder einer analogen Abscheidereinheit vor der Einleitung in die Abwasseraufbereitungsanlage notwendig.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt ist die Frage nach der Wasserlöslichkeit der toxischen Dioxine und Furane, die in den Filteraschen in größeren Mengen vorliegen^[151-155]. Durch die in Kapitel 3.1.3 beschriebene saure Ascheextraktion kann theoretisch ein Austrag toxischer Organika aus den belasteten Elektrofilteraschen in den Mutterfiltratstrom stattfinden. Dies setzt eine minimale Restlöslichkeit der Dioxine und Furane unter den gewählten Bedingungen bzw. einen partikelgebundenen Austrag voraus. Daher wurden Mutterfiltrat- und Monometallproben zur Dioxin- und Furananalytik vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz (LfU) nach DIN 38407 – F 33 untersucht. Die Messergebnisse sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Tabelle 21 *PCDD/F-Analytik der Wasserphasen (Mutterfiltrat und Monometall).*

Probe	Mutterfiltrat KVA Linthgebiet	Monometall 1	Monometall 2
	[pg/L]	[pg/L]	[pg/L]
2,3,7,8-TCDD	< 1	< 1	< 1
1,2,3,7,8-PeCDD	< 2	< 1	< 1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	< 2	< 1	< 1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	< 2	< 1	< 1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	< 2	< 1	< 1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	< 1	< 1	< 1
OCDD	< 7	< 10	< 6
2,3,7,8-TCDF	< 1	1	4
1,2,3,7,8-PeCDF	< 1	< 1	1
2,3,4,7,8-PeCDF	1	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	< 1	< 1	< 1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	< 1	< 1	< 1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	< 1	< 1	< 1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	< 1	< 1	< 1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	< 1	< 1	< 2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	< 1	< 1	< 1
OCDF	< 1	< 1	< 1
I-TEQ	0,3	0,4	0,9
I-TEQ (mit halber NG)	0,8	0,7	1,2

Bei nicht messbaren Gehalten wurde die Bestimmungsgrenze angegeben. In den Proben waren außer sehr geringen Mengen tetra- und penta-chlorierten Dioxinen/Furanen keine PCDD und PCDF nachweisbar. Da bei allen Proben die meisten Kongenere unterhalb der Bestimmungsgrenzen lagen, wurde die

Ergebnisunsicherheit der I-TEQ-Werte entsprechend erhöht. Die Unterschiede der I-TEQ-Werte sind deshalb als nicht signifikant einzustufen.

Aufgrund ihres lipophilen Charakters können mit der Wasserphase eingetragene Dioxine und Furane in der organischen Phase aufkonzentriert werden. Das hoch toxische 2,3,7,8-Tetrachlorordibenzodioxin (2,3,7,8-TCDD) lag in der Wasserphase unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 pg/L vor. Von einer signifikanten Aufkonzentrierung in der organischen Phase ist daher nicht auszugehen.

Mit der Elektrofilterasche in die saure Extraktion eingebrachte Dioxine und Furane waren demzufolge unter den Bedingungen der sauren Ascheextraktion nicht transportfähig und blieben vollständig im Filteraschekuchen.

Neben BTMPPA wurde Natronlauge zur pH-Korrektur in der Mischer-Scheider-Einheit und Schwefelsäure zur Reextraktion der organischen Phase verwendet. Der Verbrauch an Natronlauge war vom Metallgehalt im Mutterfiltrat abhängig. Über die Versuchsdauer wurde ein durchschnittlicher Natronlaugenbedarf ($c_{\text{NaOH}} = 1 \text{ mol/L}$) von 23 L/h ermittelt. Der mittlere Verbrauch an Schwefelsäure ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,5 \text{ mol/L}$) betrug 6 L/h.

Die Bilanz der benötigten Betriebsmittel pro 1000 kg Flugasche wird im nachfolgenden Kapitel gegeben.

8.6 Massenbilanz der Zinkrückgewinnung aus Filteraschen

Bisher wurde die Zinkrückgewinnung aus den Extrakten der sauren Ascheextraktion als optionaler Modulbaustein für eine thermische Abfallbehandlungsanlage mit nasser Abgasreinigung dargestellt. Die Integration in eine bestehende Anlage soll anhand der hier dargestellten Massenbilanz verdeutlicht werden.

Für die Rückgewinnung des Zielmetalls Zink ergab sich die in Abbildung 55 dargestellte Verteilung auf die jeweiligen Stoffströme.

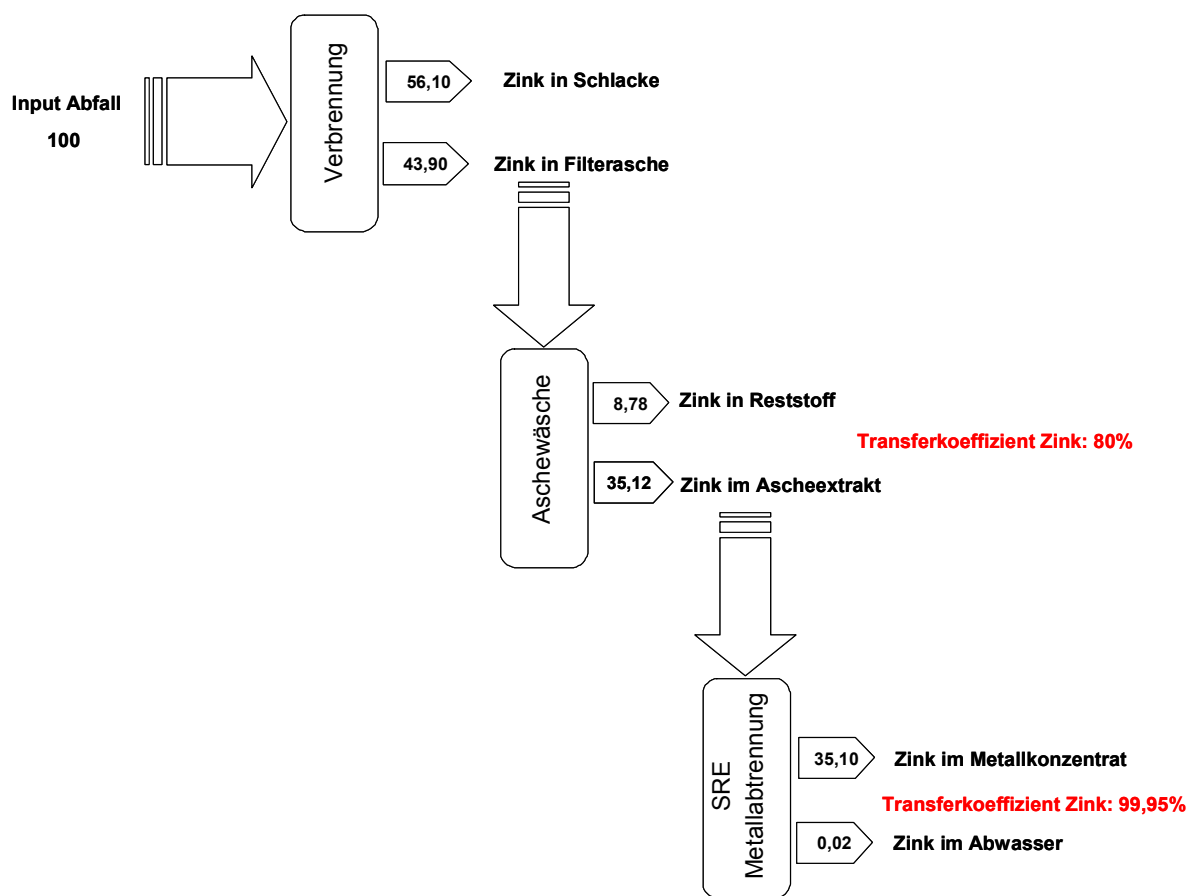


Abbildung 55 Prozentuale Stoffstrombilanz für die Zinkextraktion aus den Extrakten der sauren Ascheextraktion einer thermischen Abfallbehandlungsanlage.

Von der über den Müll eingetragenen Zinkmenge gelangen ca. 44% in die Elektrofilterasche. Die verbleibenden 56% werden mit der Schlacke ausgetragen und einer gemeinsamen Verwertung zugeführt (vgl. Kap. 2.2.1). Aus den vorliegenden Filteraschen kann Zink unter den gewählten sauren Extraktionsbedingungen zu 80%

extrahiert werden. Der Restanteil von 20% liegt als nicht extrahierbares Zn_2SiO_4 und ZnAl_2O_4 [69] vor, das fest in der Matrix des Filterkuchens immobilisiert ist. In der selektiven Reaktivextraktion konnte Zink nahezu vollständig zu 99,95% entfernt und zurück gewonnen werden.

In der nachfolgenden Abbildung 56 ist die aus den Daten der Pilotierung ermittelte Stoffstrombilanz einer mittleren MVA mit einem Mülldurchsatz von 9 Mg/h mit saurer Aschewäsche dargestellt. Dabei fallen anteilig Kesselasche und Elektrofilterasche zu 18 und 13 kg pro Tonne Müll an, die nachfolgend als Flugasche zusammengefasst werden.

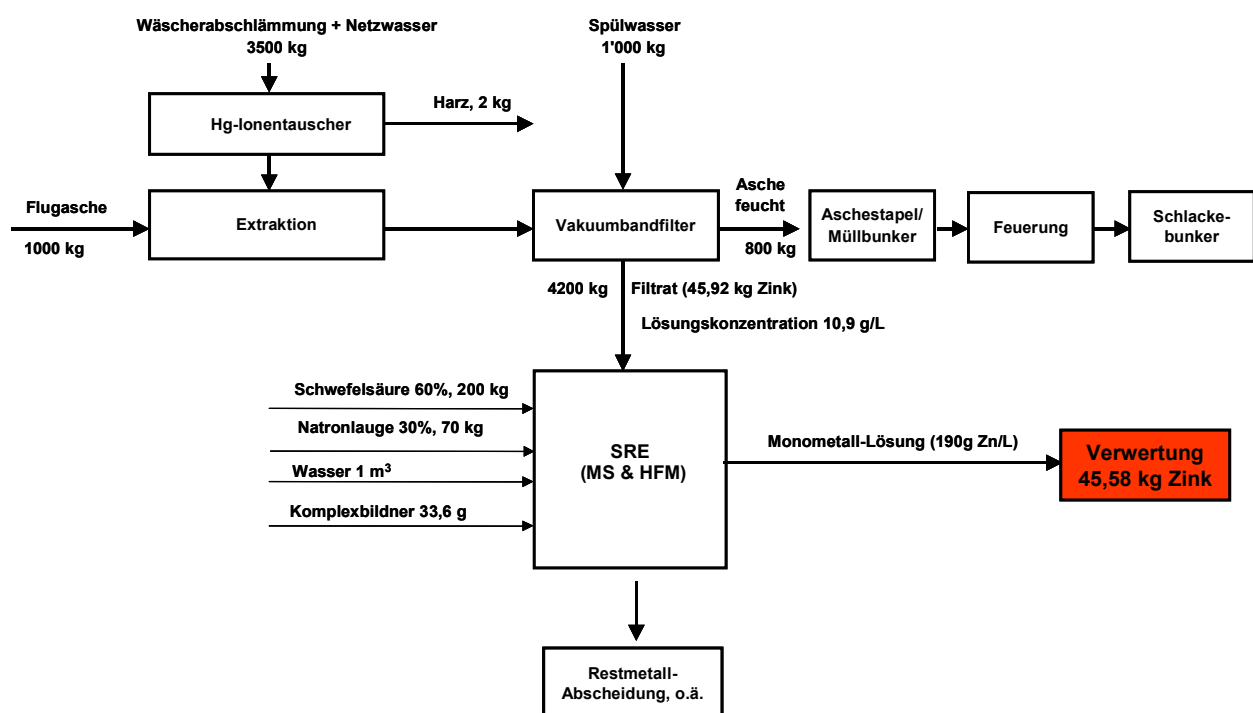


Abbildung 56 Aus bisherigen Versuchen hochgerechnete Massenbilanz der sauren Schwermetallextraktion bezogen auf 1000 kg Elektrofilterasche.

Pro Tonne Elektrofilterasche können aus der resultierenden Zink-Monometalllösung 48 kg Zink elektrolytisch wieder gewonnen und in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden. Eine Abscheidung der in geringer Konzentration vorliegenden restlichen Schwermetalle erfolgt über einen Ionenaustauscher. Die nach der Regeneration des Ionenaustauschers erhaltenen Schwermetallkonzentrate können z.B. durch Zementierung in eine immobilisierbare Form überführt und verwertet werden.

8.7 Zusammenfassung

Den entscheidenden Verfahrensschritt zur Herstellung einer verwertbaren, konzentrierten und hochreinen Zinksalzlösung („Monometall“) stellte die selektive Zinkabtrennung aus den Elektrofilterascheextrakten dar, die neben Zink jedoch eine Vielzahl weiterer Schwermetalle (insbesondere Cu, Pb, Cd) sowie hohe Frachten an Alkali- und Erdalkalisalzen enthielten.

Das aus den Ergebnissen der Laboruntersuchungen resultierende Anlagenkonzept für die Pilotanlage zur selektiven Zinkabtrennung gliedert sich in drei Stufen. Die Zinkhauptfracht wurde in einem Mischer-Scheider mit pH-Korrektur abgetrennt, die Extraktion bis auf eine Zinkkonzentration unterhalb des Grenzwertes erfolgte schließlich in den Hohlfasermodule. Eine gekoppelte zweistufige Mischer-Scheider-Einheit wurde im dritten Abschnitt zur Regeneration der Solvent-Phase mit H_2SO_4 verwendet.

Im Rahmen des Testbetriebs der SRE-Pilotanlage konnte gezeigt werden, dass die Kombination der Reaktivextraktion im Mischer-Scheider mit der Extraktion im Hohlfasermodule hinsichtlich der technischen Umsetzbarkeit ein gutes Anlagenkonzept darstellt. Die starken Konzentrationsschwankungen und -spitzen in den Zulaufösungen mit einem Zinkgehalt von bis zu 11 g/L konnten so optimal aufgefangen werden. Der starke pH-Abfall während der Reaktivextraktion wurde kontinuierlich durch NaOH-Zudosierung kompensiert. So erfolgte die Abtrennung der Zinkhauptfracht aus der wässrigen Phase mit Hilfe der Mischer-Scheider-Einheit von 4 g/L auf zunächst 150 mg/L.

Eine anschließende Zinkanreicherung unter den gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwert von 2 mg/L wurde bei einer Zink-Zulaufkonzentration von 150 mg/L durch die darauf folgende Extraktion in vier Halbgegenstrom-Hohlfasermodule des Typs 4 x 13-Zoll erreicht. Bedingt durch einen schnellen pH-Abfall trotz geringen Stoffaustauschs wurde die Extraktionsausbeute in den Hohlfasermodule limitiert. Des Weiteren wurde die zur Verfügung stehende Stoffaustauschfläche durch den vertikalen Betrieb der Halbgegenstrommodule nicht effizient genutzt. Somit lag die Anzahl der benötigten Module deutlich höher als erwartet. Der generelle Vorteil der Hohlfasermodule liegt in der großen Stoffaustauschfläche und der Möglichkeit, im Vergleich zum Mischer-Scheider die beiden Volumenströme der Solvent- und

Wasserphase weitestgehend unabhängig voneinander zu variieren. Das Ergebnis wäre eine maximale Zinkanreicherung in der Solvent-Phase. Bedingt durch die Limitierung der Extraktionsausbeute auf unter 50% bei pH-Werten < 2 konnte eine effektive Zinkabtrennung aus der Wasserphase durch den geringen Gesamtstoffaustausch in den Hohlfasermodule nicht erreicht werden.

Bei der anschließenden Reextraktion der mit Zink beladenen organischen Phase wurde ein sehr reines Zinkkonzentrat ($c_{\text{Zink}} = 33 \text{ g/l}$) erhalten, das den Anforderungen zur wirtschaftlichen Nutzung durch Elektrolyse entspricht.

Aufgrund dieser ersten Praxiserfahrungen mit der SRE-Pilotanlage wurden weiterführende verfahrenstechnische Optimierungen im Bereich der Extraktion und Reextraktion zur Vereinfachung des Gesamtverfahrens vorgenommen. Dabei wurden die optimalen Betriebsbedingungen der Mischer-Scheider-Einheiten hinsichtlich Tröpfchengröße und Phasentrenneigenschaften ermittelt. Für die in der Pilotanlage eingesetzten Hohlfasermodule ergab sich verglichen mit den durchgeführten Laborexperimenten eine geringere Zinkabtrennung. Zur Optimierung dieser Anlageneinheit wurde ein Kreuzgegenstrom-Hohlfasermodule statt des verwendeten Halbgegenstrom-Moduls zur Charakterisierung der unterschiedlichen Modultypen eingebaut und die Einbaulage der Module zur Vermeidung von Totvolumina variabel gestaltet.

Zur Beseitigung der Gipsausfällungen, die durch den hohen Calcium- und Sulfatanteil des Mutterfiltrates hervorgerufen werden, wurde ein Filterelement nach der Mischer-Scheider-Einheit eingebaut. Somit konnte ein Austrag von Gips als Emulsion in der organischen Phase verhindert und die Optimierung der Monometallqualität nach der Reextraktion gesteigert werden. Zur weiteren Erhöhung der Monometallkonzentration trug die interne Rezirkulierung der Säurephase bei. Die Reextraktion konnte so mit einem effektiven Phasenverhältnis von $A/O = 1/10$ betrieben werden, da die Anpassung dieses Verhältnisses auf $A/O = 1/1$ zur optimalen Phasentrennung durch die Rezirkulierung der Säurephase von maximal 100 L/h erreicht wurde.

Der im Anschluss an die Optimierungsarbeiten durchgeführte Dauerbetrieb der SRE-Pilotanlage mit Mutterfiltrat der KVA Linthgebiet (Niederurnen, CH) zeigte eine deutliche Verbesserung der einzelnen Anlageneinheiten. So konnte in der Mischer-Scheider-Einheit bei einer Zulaufkonzentration von 4 g/L eine Abreicherung auf

Zinkwerte < 91 mg/L realisiert werden. Höhere Mutterfiltratkonzentrationen bis zu 11 g/L Zink konnten bis auf 340 mg/L in einer Mischer-Scheider-Stufe abgereichert werden. Calcium wurde unter den gewählten pH-Bedingungen nur in Spuren mitextrahiert.

Der variable Einbau der Hohlfasermodule ermöglichte eine effektivere Zinkanreicherung gegenüber dem senkrecht betriebenen Halbgegenstrommodul. Während der Pilotierung konnte die Ablaufkonzentration bis auf 1,3 mg/L mit vier Halbgegenstrommodulen (4 x 13-Zoll) bzw. zwei Kreuzgegenstrommodulen (4 x 26-Zoll) reduziert werden. Während des Dauerbetriebs zeigten sich im Ablauf der organischen Phase der Module Wasserablagerungen. Unter den hier gewählten Versuchsbedingungen lag kein Phasendurchbruch, sondern eine Abscheidung der als Feinsttröpfchen in der organischen Phase vorliegenden Wassertröpfchen vor. Der Wassereintrag in die organische Phase erfolgte in den Mischerkammern durch den direkten Kontakt beider Phasen durch die mechanische Durchmischung. Eine Reinigung der organischen Phase erfolgte somit durch den Einbau eines Kugelhahnes auf der Ablaufseite des Moduls, da die emulgierte Wasserphase aus der organischen Phase kontinuierlich abgetrennt werden konnte.

Durch die Rezirkulierung der Säurephase in der Reextraktion konnten Monometallkonzentrationen von bis zu 190 g/L Zink erzielt werden. Das entsprach einer enormen Steigerung gegenüber den 33 g/L Zink nach dem Testbetrieb der Pilotanlage. Besonders bemerkenswert war darüber hinaus, dass der Calciumgehalt sogar noch weiter auf 40 mg/L reduziert werden konnte. Somit betrug die spezifische Selektivität für Zink im Verhältnis zu Calcium 1300:1. Cadmium, Eisen, Kupfer und Blei waren im Monometall nur in geringen Konzentrationen < 25 mg/L enthalten. Die Voraussetzungen für eine effektive elektrolytische Zinkrückgewinnung sind damit bestens erfüllt.

Da die Einhaltung des pH-Wertes die Extraktionsausbeute maßgeblich beeinflusst, war die direkte Neutralisierung der bei der Reaktivextraktion frei werdenden Protonen in der Mischerkammer effektiver gegenüber der Anpassung im Ablauf eines Hohlfasermoduls. Innerhalb eines Moduls kann der pH-Wert konstruktionsbedingt nicht angepasst werden, und somit ergab sich eine schlechtere Extraktionsleistung trotz der großen Stoffaustauschfläche. Im weiteren Verlauf wurde deshalb der Einsatz einer zweiten Mischer-Scheider-Einheit anstelle der HFM-

Einheit zur Extraktion überprüft. In Abhängigkeit der Zulaufkonzentration konnte eine Ablaufkonzentration von 5 mg/L Zink erzielt werden. Mit zwei Mischer-Scheider-Extraktionsstufen betrug die erzielte Extraktionsausbeute für Zink demnach 99,95%.

Es konnte somit gezeigt werden, dass BTMPPA als selektiver Komplexbildner hervorragend zur Zinkextraktion aus den sauren Filtraten der Elektrofilterascheextraktion geeignet ist. Neben der schnell ablaufenden Extraktion war vor allem die hohe Selektivität für das resultierende, apparativ einfache Anlagenkonzept ausschlaggebend.

Mit einer Zinkkonzentration von 60 mg/kg Filterasche können pro Tonne eingesetzter Flugasche 48 kg Zink zurück gewonnen werden. Bezogen auf den eingebrachten Müll zur thermischen Verwertung entspricht dies einer Menge von 33.000 kg.

Für eine großtechnische Anwendung ist der Einsatz der Mischer-Scheider-Technologie aufgrund der steuerungs- und regeltechnisch einfacheren Betriebsweise zu bevorzugen. Die Einhaltung der jeweiligen vom Gesetzgeber vorgeschriebenen Einleitgrenzwerte kann problemlos mit einem nachgeschalteten Schwermetall-Ionenaustauscher, der ohnehin zur Sicherung der Abwasserqualität an Müllverbrennungsanlagen mit saurer Aschewäsche integriert ist, erzielt werden. Die abzutrennende Zinkmenge nach den Mischer-Scheider-Einheiten von 5 mg/L trägt nur unwesentlich zur Verkürzung der Standzeit eines Ionenaustauschers bei.

9 Ein neues Anlagenkonzept zur Inertisierung aller in der Filterasche vorkommenden Schadstoffe

9.1 Verfahrensübersicht

Die anfallenden Reststoffe der thermischen Abfallbehandlung sind bisher separat zu entsorgen, da diese hohe Kontaminationen an toxischen anorganischen und organischen Schadstoffen aufweisen (vgl. Kap. 2.2). Aufgrund der hohen Schadstoffkonzentration sind dabei die Elektrofilteraschen besonders hervorzuheben. Dieser Stoffstrom muss zum heutigen Stand der Technik kostenintensiv entsorgt werden (vgl. Kap. 2.2.4). Eine Alternative dazu stellen Verfahren dar, die eine nachhaltige Verwertung ermöglichen. Einen ökologisch und ökonomisch höheren Stellenwert haben dabei vor allem Verwertungsverfahren, die eine Rückgewinnung von Wertstoffen und eine langfristige Inertisierung der verbleibenden Reststoffe gewährleisten.

Im Folgenden wird ein neues Verfahren zur nachhaltigen Verwertung der toxischen Elektrofilteraschen der thermischen Abfallbehandlung vorgestellt. Die Schwermetallgehalte der Filteraschen werden in einer sauren Ascheextraktion weitgehend in die Wasserphase überführt. Aus dieser wird Zink mittels Reaktivextraktion selektiv zurück gewonnen und dem Wertstoffkreislauf wieder zugeführt (vgl. Kap. 8). Die thermische Zerstörung der verbleibenden organischen Schadstoffe wird durch die Rückführung des extrahierten Filteraschekuchens in die Feuerung der Abfallbehandlungsanlage erreicht. Anschließend wird der somit inertisierte Teil des Filteraschekuchens gemeinsam mit der Rostschlacke verwertet.

Die Integration der Schwermetallrückgewinnung und Rückführung des Filteraschekuchens in den Prozess einer thermischen Abfallbehandlungsanlage ist in Abbildung 57 dargestellt. Ausschlaggebend für die Zinkrückgewinnung ist die Existenz einer nassen Abgasreinigungsanlage. Dort fällt die zur Extraktion benötigte Salzsäure als Reststoff an, die sonst einer gesonderten Entsorgung bzw. Verwertung zugeführt werden müsste (vgl. Kap. 2.2.5). Durch die synergistische Kombination der Reststoffströme „Filterasche“ und „Salzsäure“ erfolgt hier die Rückgewinnung eines Wertmetalls und die Inertisierung eines Reststoffes.

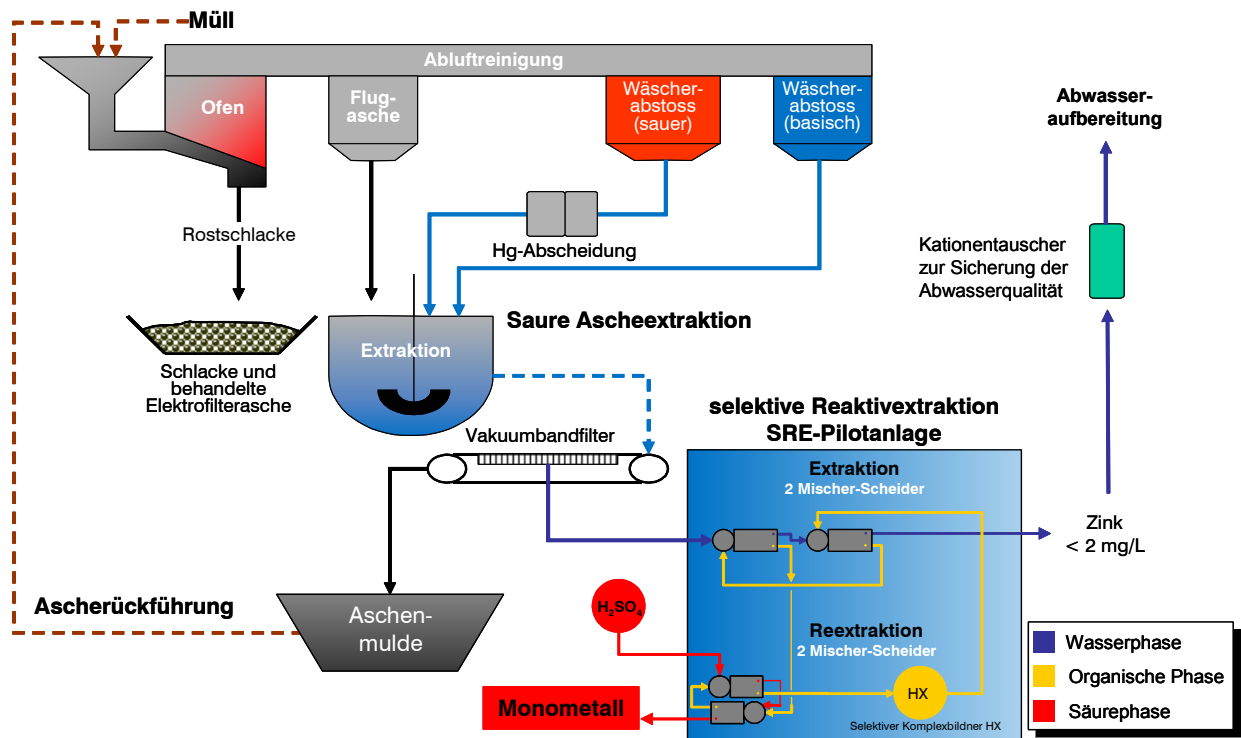


Abbildung 57 Prozessschema der integrierten Zinkrückgewinnung und Inertisierung des extrahierten Filteraschekuchens an einer thermischen Abfallbehandlungsanlage.

Zur vollständigen Inertisierung der Filteraschen wird im Folgenden die Zerstörung der toxischen Organika gezeigt. Diese verbleiben nach der Ascheextraktion am Feststoff adsorbiert und können durch eine Rückführung in die Feuerung thermisch zerstört werden.

9.2 Ascherückführung an einer thermischen Abfallbehandlungsanlage

In einer zweiwöchigen Messkampagne wurden an einer thermischen Abfallbehandlungsanlage vergleichende Untersuchungen zwischen Normal- und Versuchsbetrieb bei der Mitaufgabe von feuchtem Filteraschekuchen durchgeführt. Während dieser Messkampagne wurden der Feuerung 41,12 t eines Gemisches aus extrahierter Kessel- und Elektrofilterasche zugeführt. Kontinuierlich wurden dabei ca. 400 kg/h feuchter Filteraschekuchen zugegeben. Bei dem vorliegenden Mülldurchsatz entsprach dies einer Zugabemenge von ca. 4,4% (Tabelle 22). Die Menge des zurückgeführten Filterkuchens wurde gegenüber der bei Normalbetrieb anfallenden 240 kg/h um 70% auf 408 kg/h deutlich erhöht. Eine Pelletierung zur Ascherückführung war nicht erforderlich, da durch die Lagerung der behandelten Asche eine ausreichende Kompaktierung erfolgte. Die behandelte Asche wurde gemeinsam mit dem Hausmüll aus dem Müllbunker zugegeben. Das angewandte Verfahren zur Ascherückführung konnte problemlos durchgeführt werden und ist bei entsprechendem Bunkermanagement in jeder Müllverbrennungsanlage umsetzbar.

Tabelle 22 *Rückführung des sauer extrahierten Filteraschekuchens.*

Menge Filteraschekuchen	[Mg]	41,12
Datum Mischung Müll	--	12. – 15.09.03
Zugabemenge zum Müll	[%]	4,44
Zeitraum Rückführung	--	13. – 17.09.03
Menge Müll bei Rückführung	[Mg]	464,64
	[Mg/h]	9,10
Rückführung Filteraschekuchen	[kg/h]	403, f. / 282, tr.
	[kg/Mg Müll]	44, f. / 31, tr.
Filterasche vor Wäsche	[kg/h]	408, tr.

Die thermische Zerstörung der organischen Schadstoffe wurde durch die repräsentative Beprobung der in Tabelle 23 gegebenen Stoffströme beurteilt. Eine detaillierte Übersicht der einzelnen Probenahmen ist im Anhang, Kapitel 12.5 gegeben.

Tabelle 23 *Beprobte Stoffströme.*

Feststoffe			Gase		
Rostschlacke	Kesselasche	Elektrofilterasche	Rohgas am Kesselende	Rohgas nach Elektrofilter	Reingas (Kamin)

Zur Auswertung wurden neben dem Gehalt an polychlorierten Dioxin- und Furanverbindungen (PCDD/F) auch der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC), adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX) und eluierbaren, organisch gebundenen Halogenen (EOX) herangezogen. Die analytische Auswertung der beprobten Reststoffe und Gasströme erfolgte durch das Bayerische Landesamt für Umweltschutz.

Beim Vergleich wesentlicher Messungen am Kamin war kein signifikanter Unterschied zwischen dem Normal- und Versuchsbetrieb festzustellen (Abbildung 58). Dies zeigte sich ebenso bei den IR-Kameramessungen und den Messungen von Roststabtemperaturen in der Feuerung. Die Staubmenge bzw. die Menge der anfallenden Reststoffe blieben während des Vergleichs unverändert. Im Versuchsbetrieb wurde am Kesselende keine Zunahme des Gesamtstaubgehalts beobachtet. Der Anlagenbetrieb wurde somit durch die Rückführung des Filteraschekuchens nicht beeinflusst.

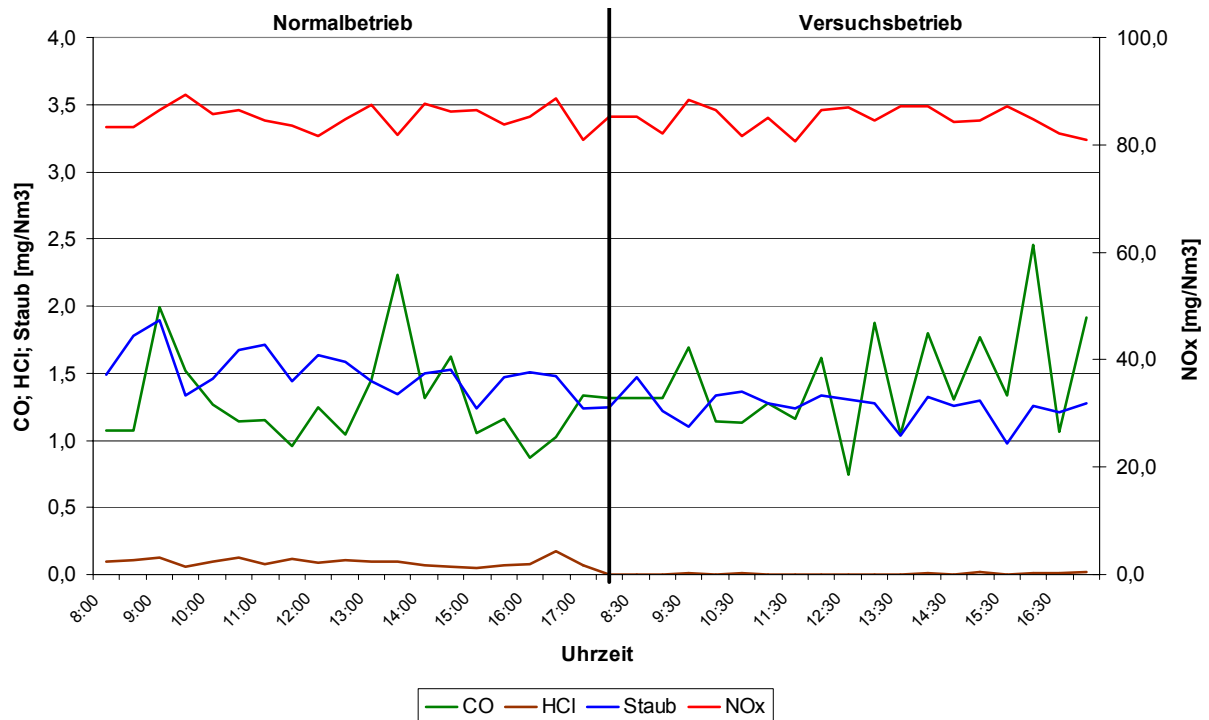


Abbildung 58 Abgasmessung am Kamin.

Neben der Gesamtstaubmenge sind vor allem die PCDD/F-Gehalte in den Rückständen der Rauchgasreinigung von großer Bedeutung. Dabei trägt vor allem der Elektrofilter mit Betriebstemperaturen im Bereich von 200 – 400°C zur Neubildung von polychlorierten Dioxinen und Furanen bei (vgl. Kap. 2.1). Zur Charakterisierung der gaseitigen Stoffströme wurden daher Proben am Kesselende und nach dem Elektrofilter genommen. Deren PCDD/F-Gehalt wurde als Summenwert von 17 PCDD/F-Kongeneren, gewichtet mit den Toxizitätsäquivalenzfaktoren (I-TEQ) nach NATO/CCMS ^[156], dargestellt (Abbildung 59).

In den kontinuierlich erfassten Abgasparametern ergab ein Vergleich der PCDD/F-Gehalte jeweils am Kesselende bzw. nach dem E-Filter eine Konzentrationsabnahme während des Versuchsbetriebs. Ein Austrag der lose zugegebenen extrahierten Filteraschen führte zu keiner gaseitigen Erhöhung der PCDD/F-Konzentration. Hiermit wurde der Nachweis dafür erbracht, dass eine Kompaktierung der Filteraschen zur Steigerung des Ausbrandes nicht erforderlich ist. Die Reduktion des gaseitigen PCDD/F-Gehalts durch die Ascherückführung konnte somit eindeutig gezeigt werden.

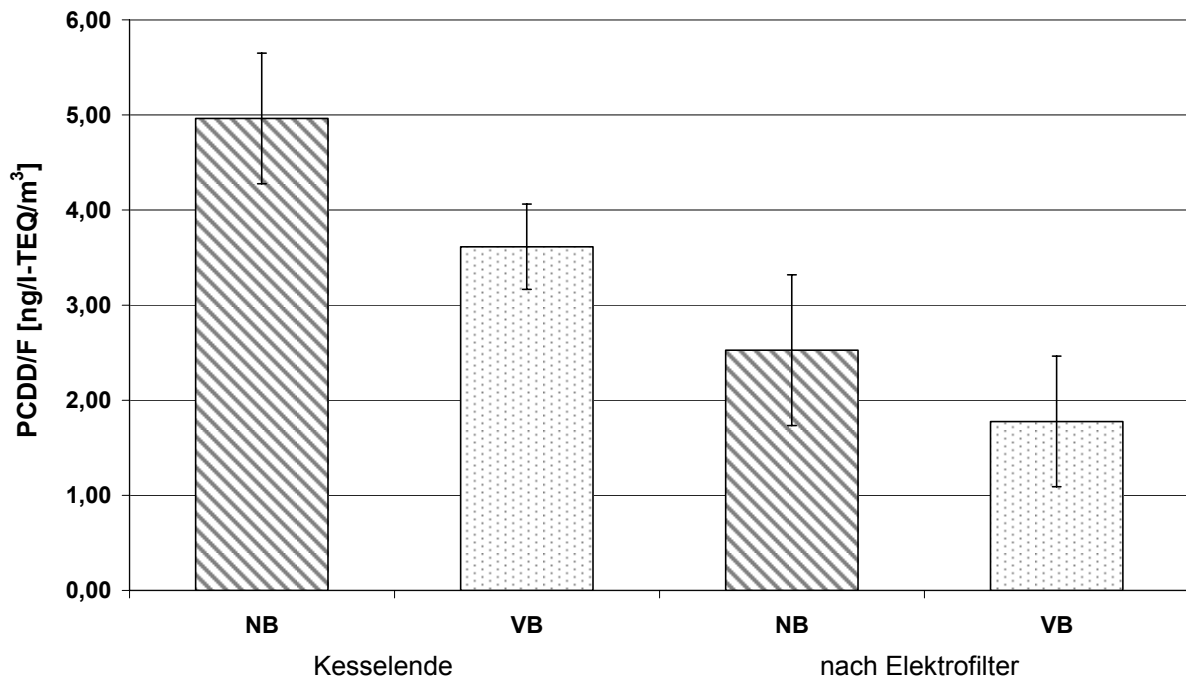


Abbildung 59 Mittelwerte der staubgebundenen und filtergängigen PCDD/F-Gehalte während des Normal- und Versuchbetriebs am Kesselende und nach dem Elektrofilter.

Die Abscheidung der staubgebundenen Dioxin- und Furanfrachten erfolgt hauptsächlich in den Kessel- und Elektrofilteraschen. Nur sehr geringe Mengen werden mit der Rostschlacke ausgetragen, da die hohen Temperaturen in der Feuerung eine weitgehende Zerstörung der organischen Schadstoffe bewirken. Aufgrund der größeren anfallenden Kesselaschemenge und der damit verbundenen Verdünnung weisen die Kesselaschen gegenüber den Elektrofilteraschen eine deutlich geringere Belastung an PCDD/F auf. In der sauren Ascheextraktion bleiben die lipophilen PCDD/F am Feststoff adsorbiert. Mit der Rückführung der extrahierten Aschen in die Feuerung wird die eingetragene Menge an PCDD/F erhöht. Die Beurteilung der thermischen Zerstörung dieser PCDD/F erfolgte anhand der Beprobung der festen Reststoffe Rostschlacke, Kessel- und Elektrofilterasche.

Ein Vergleich der ungealterten Rostschlacken sowie der Kessel- und Elektrofilteraschen zeigte hinsichtlich der Feststoffzusammensetzung eine deutliche Abnahme des TOC-Gehalts (Abbildung 60 a). In allen Feststofffraktionen konnte durch die Ascherückführung dieser Teil der organischen Schadstoffe signifikant reduziert werden. Neben der TOC-Bestimmung wurden die Dioxin- (PCDD) und Furankonzentrationen (PCDF) der Reststoffe untersucht. Diese blieben unter Berücksichtigung

der abfallinput- und prozessbedingten Schwankungen im Versuchsbetrieb konstant (Abbildung 60 b).

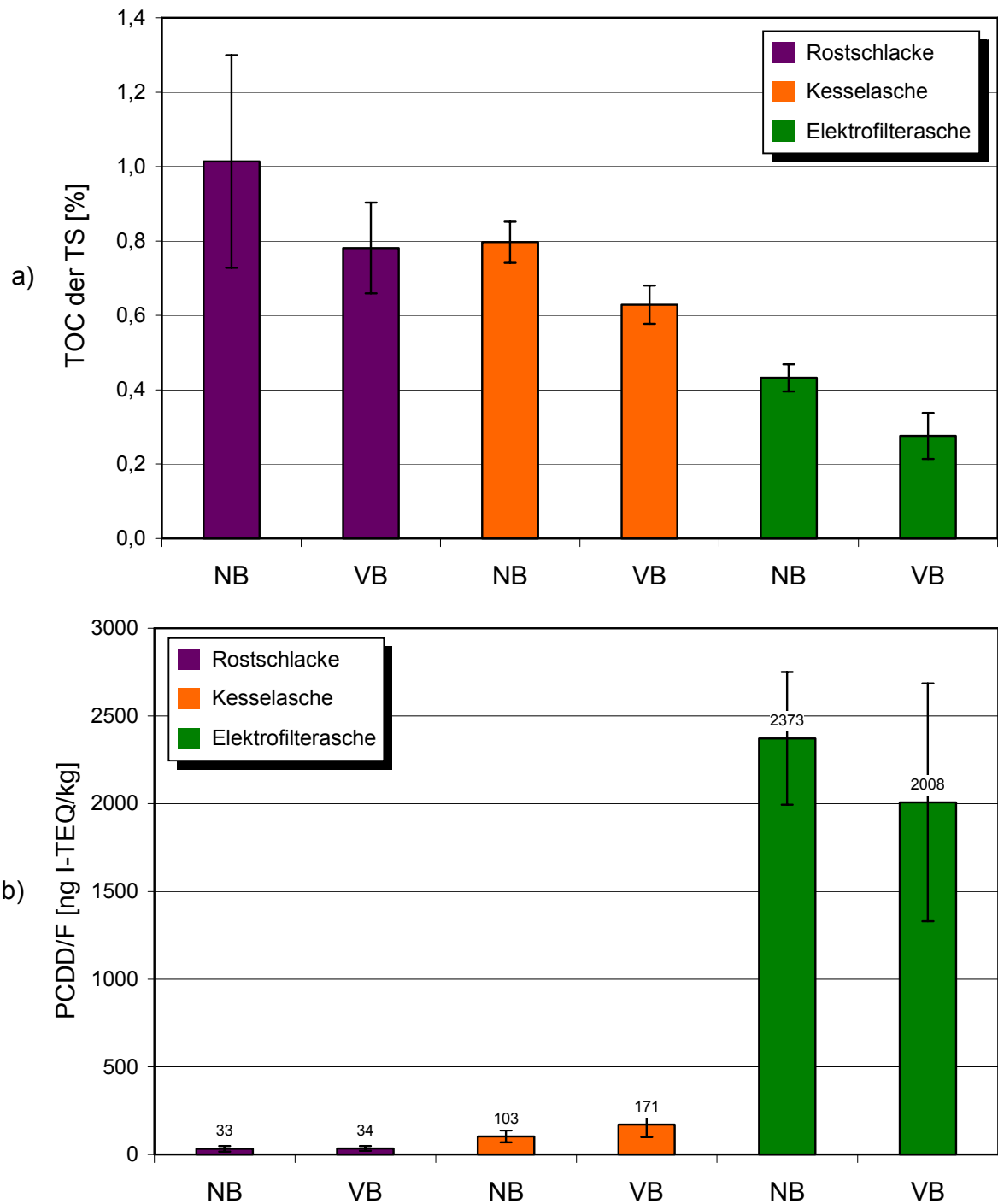


Abbildung 60 Mittelwerte der TOC-Gehalte (a) und PCDD/F-Gehalte (b) der Rostschlacken, Kesselaschen und Elektrofilteraschen während des Normalbetriebs (NB) und Versuchsbetriebs mit Rückführung (VB).

Besonders relevant ist dies für die Rostschlacke. Mit dieser werden die inertisierten Rückstände des Filteraschekuchens verwertet. Im Versuchsbetrieb zeigte sich deutlich, dass dort trotz erhöhter zurückgeführter Aschemenge kein Anstieg der Dioxin- und Furankonzentration erfolgte. Aufgrund des lipophilen Charakters der PCDD/F werden diese bei der Extraktion mit saurem Wäscherwasser nicht eluiert. Sie verblieben vollständig im Filteraschekuchen (vgl. Kap. 8.5) und werden in der Feuerung zerstört. Die resultierende Schlacke wird in ihrer Qualität gegenüber dem Normalbetrieb nicht beeinträchtigt und entspricht den Kriterien zur gefahrlosen Verwertung (vgl. Kap. 2.2.1).

9.3 Wirtschaftliche Betrachtung des Verfahrens

Die Funktionalität und somit auch der ökologische Nutzen des entwickelten Verfahrens konnte im Zuge der durchgeführten Forschungsarbeiten eindrücklich gezeigt werden. Sowohl die Wertstoffrückgewinnung (Zink) als auch die Zerstörung der Organika in den verbleibenden Reststofffraktionen sind technisch realisierbar. Für eine erfolgreiche großtechnische Umsetzung sollte aber auch die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrenskonzepts im Vergleich zu am Markt etablierten Verfahren gegeben sein.

Gegenwärtig wird im europäischen Raum kein Verfahren mit dem Ziel einer Rückgewinnung von Wertstoffen aus Elektrofilteraschen großtechnisch betrieben. Eine Ausnahme stellt die Schweiz dar, in der Verfahren zur Zinkrückgewinnung realisiert wurden. Daher wird das hier beschriebene neue SRE-Verfahren zunächst mit den auf dem schweizerischen Markt befindlichen Technologien verglichen.

Anschließend erfolgt eine Diskussion der Wirtschaftlichkeit unter Berücksichtigung der in Deutschland und anderen europäischen Ländern gegebenen Rahmenbedingungen.

In der Schweiz werden folgende Verfahren zur Behandlung von Filterstäuben angewandt:

- Verfestigung mit Zement und Deponierung auf einer Reaktordeponie (CH).
- Export der unbehandelten Filterstäube auf eine Untertagedeponie (UTD) in Deutschland.
- IVR: Saure Extraktion der Filterstäube mit Rückvermischung des Filterkuchens zur Schlacke, gemeinsame Deponierung auf Reaktordeponie (CH) und Export der Hydroxidschlammmenge aus der Abwasserreinigungsanlage zum Bergwerksversatz.
- IVR-SAM: wie IVR, nur zusätzliche Zinkrückgewinnung mittels SAM-Technologie als wässriges Zinksulfat-Konzentrat (vgl. Kap. 3.3.2), Export nach Deutschland zur Zinkrückgewinnung und Restmetallabtrennung der übrigen Metalle als Hydroxidschlamm in der Abwasserreinigungsanlage, mit Export nach Deutschland zum Bergwerksversatz.

In Abbildung 61 ist zu den in der Schweiz angewandten Verfahren das hier vorgestellte SRE-Verfahren und die Untertagedeponie der anfallenden Filteraschen in Deutschland als Bergwerksversatz mit abgebildet.

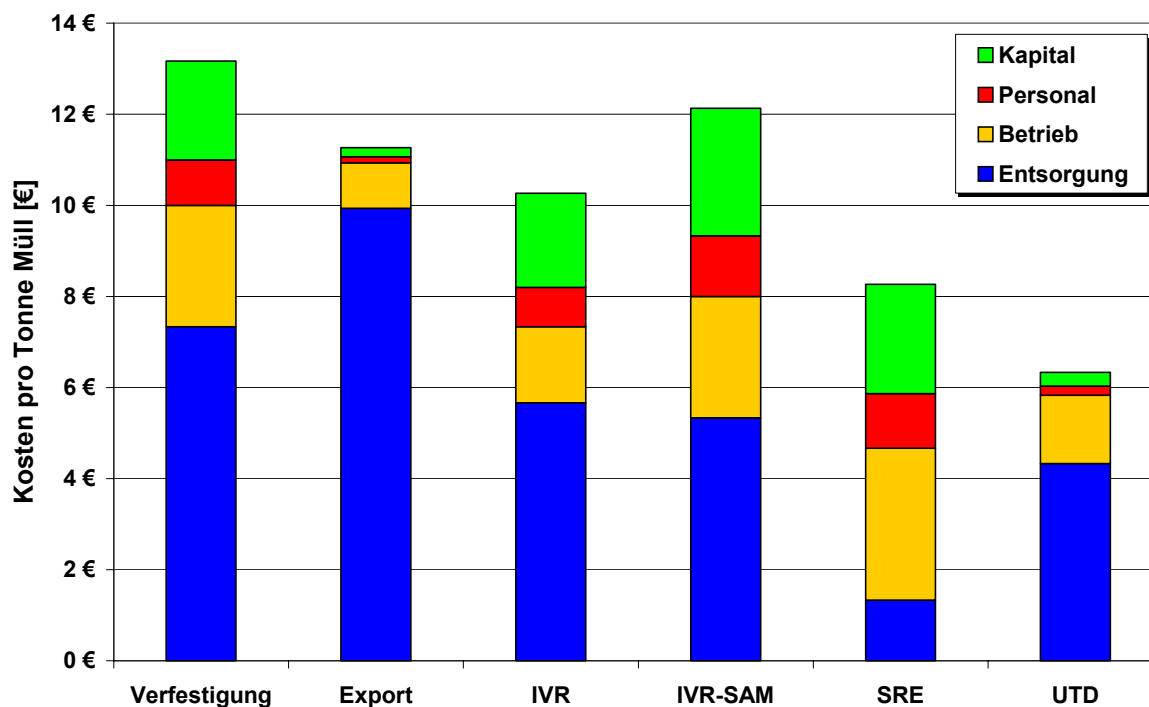


Abbildung 61 *Kostenvergleich verschiedener Entsorgungs- bzw. Verwertungsverfahren für Elektrofilteraschen in der Schweiz.*

Die Kosten zur Entsorgung der Filteraschen pro Tonne behandelten Mülls sind für den Bergwerksversatz bzw. die Untertagedeponie in Deutschland (UTD) am geringsten. Daher wird derzeit in Deutschland auch keine Alternative zur nachhaltigen Entsorgung der Filteraschen industriell umgesetzt. Im Rahmen der Technischen Anleitung (TA) Siedlungsabfall wurde festgelegt, dass ab dem 1. Juni 2005 keine unbehandelten Abfälle mehr deponiert werden dürfen. Das hat zur Folge, dass lediglich mit der thermischen und biologisch-mechanischen Abfallbehandlung die in der TA Siedlungsabfall festgelegten Grenzwerte erreicht werden können. Somit wird in Deutschland die Menge der anfallenden Filteraschen kontinuierlich zunehmen, da besonders im Osten Deutschlands bisher kaum Anlagen zur thermischen oder mechanisch-biologischen Abfallbehandlung existieren, die diesen Anforderungen entsprechen. Durch eine Anpassung der gesetzlichen Rahmen-

bedingungen könnte in Deutschland der nachhaltigen Verwertung eine größere Bedeutung eingeräumt werden.

Durch die Möglichkeit der direkten Einleitung von ökologisch unbedenklichen Alkali- und Erdalkalichloridfrachten in Fließgewässer ist die Wirtschaftlichkeit der sauren Aschewäsche in der Schweiz deutlich verbessert. Besonders diese geringeren Abwasseraufbereitungskosten tragen gegenüber der Situation in Deutschland zu deutlichen Einsparungen bei.

In der Schweiz sind Verfahren, die eine Rückgewinnung eines vermarktbaren Rohstoffes erzielen, durch geringere Kosten bei der Entsorgung positiver zu bewerten. Sie sind verglichen mit der Verfestigung und dem Export nach Deutschland günstiger, da durch eine höhere Wertschöpfung aus dem erhaltenen Rohstoff die Kosten weiter gesenkt werden können. Bei der Kostenrechnung des SAM-Verfahrens wurde die Vermarktung einer hochkonzentrierten, wässrigen Zinksulfatlösung zugrunde gelegt. Gegenüber dem in dieser Arbeit vorgestellten SRE-Verfahren ist das SAM-Verfahren mit dem Einsatz von Ionenaustauschern zur Zinkabtrennung und Aufkonzentrierung aufgrund der höheren Kapital- und Betriebskosten als weniger wirtschaftlich einzustufen. Eine elektrolytische Zinkrückgewinnung trägt zur erwähnten Reduktion der Entsorgungskosten bei, so dass das hier vorgestellte Verfahren eine deutliche Verbesserung der auf dem Markt befindlichen Technologien darstellt. Bei den in Abbildung 61 dargestellten Verfahren ist zu berücksichtigen, dass die Kostenberechnung des SRE-Verfahrens auf den Daten der Pilotierung basiert, da eine industrielle Anlage noch nicht umgesetzt wurde.

9.4 Zusammenfassung

Das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren kombiniert die Vorteile der Wertstoffrückgewinnung (Zink) mit einer nachhaltigen Inertisierung der verbleibenden Reststoffe. Neben der Rückgewinnung des sekundären Rohstoffs Zink können mit diesem Verfahren die gas- und feststoffseitigen Emissionen thermischer Abfallbehandlungsanlagen signifikant reduziert werden.

Die Zerstörung der organischen Schadstoffe, insbesondere der Dioxine und Furane, wurde durch eine Rückführung der extrahierten Flugasche in die Feuerung erreicht. Dieses Verfahren konnte problemlos durchgeführt werden und ist bei entsprechendem Bunkermanagement in jeder Hausmüllverbrennungsanlage umsetzbar.

Der Anlagenbetrieb wurde durch die Rückführung des Filteraschekuchens nicht beeinflusst. Bezogen auf die gaseitigen Emissionen ergaben Messungen am Kamin keinen signifikanten Unterschied zwischen dem Normal- und Versuchsbetrieb.

Die Qualität der nicht gealterten Rostschlacke sowie der Kessel- und Elektrofilteraschen ist hinsichtlich der Feststoffzusammensetzung und der Elutionseigenschaften im Versuchs-/Normalbetrieb als gleichwertig einzustufen. In den TOC-Gehalten der Reststoffe konnte während des Versuchsbetriebs sogar eine Konzentrationsabnahme gegenüber dem Normalbetrieb erzielt werden. Ebenso nahm die PCDD/F-Konzentration in den anfallenden Filteraschen während der Ascherückführung ab. Die Rückmischung des extrahierten Filterkuchens nach einer thermischen Zerstörung der Organika zur Rostschlacke ergab keinen negativen Einfluss auf die resultierende Schlackequalität, die somit der herkömmlichen Verwertung zugeführt werden kann.

Die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses ergibt sich kombinativ aus der wertschöpfenden Rückgewinnung von Metallen sowie aus Kosteneinsparungen bei der Abwasserbehandlung und Deponierung der bei der Hausmüllverbrennung anfallenden Reststoffe, da das verbleibende Filterkuchen/Schlacke-Gemisch einer gemeinsamen Verwertung zugeführt werden kann. Dieses Verfahren stellt somit für alle thermischen Abfallbehandlungsanlagen mit nasser Abgasreinigung eine ökologisch und ökonomisch interessante Alternative gegenüber einer Deponierung der Reststoffe dar.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Das in dieser Arbeit vorgestellte Pilotverfahren zur selektiven Zink-Reaktivextraktion aus Flugascheextrakten der thermischen Abfallverwertung ist ein aktuelles Beispiel für die Wiedergewinnung eines wirtschaftlich interessanten Schwermetalls. Neben der Schwermetallrückgewinnung erfolgt dabei eine Inertisierung des verbleibenden Reststoffs. Die toxischen organischen Bestandteile (Dioxine, Furane) der extrahierten Flugaschen werden durch eine Rückführung in die Feuerung thermisch zerstört und anschließend gemeinsam mit der Schlacke verwertet bzw. entsorgt.

Mit Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure (BTMPPA) wurde ein äußerst selektiver Komplexbildner gefunden, der hervorragend zur Zinkextraktion geeignet ist. Besonders hervorzuheben ist dabei die ausgezeichnete Zn/Ca-Selektivität bei einem pH-Wert von 3,5, die eine Gipsbildung bei dem nachfolgenden Verfahrensschritt der Reextraktion mit H_2SO_4 verhindert.

Das Verfahrenskonzept der Pilotanlage zur selektiven Zinkextraktion kann in die Extraktions- und Reextraktionsstufen unterteilt werden. In ersterer erfolgt die Zinkabtrennung in zwei Mischer-Scheidern mit pH-Korrektur. Eine weitere, zweistufige Mischer-Scheider-Einheit wird zur Reextraktion der organischen Phase verwendet. Dort wird der regenerierte Komplexbildner bzw. Zink als Konzentrat zurückgewonnen.

Eine nahezu vollständige Zink-Abtrennung aus der Wasserphase wurde mit den zwei im Gegenstrom betriebenen Mischer-Scheider-Einheiten erzielt. Ausgehend von einer Zinkkonzentration von 4 – 11 g/L im Mutterfiltrat wurde eine Abreicherung auf 5 mg/L, bzw. eine Zinkextraktionsausbeute von 99,95% erreicht. Die verbleibende Zink-Restkonzentration von 5 mg/L kann auf dem üblichen Wege der Abwasseraufbereitung in Müllverbrennungsanlagen mittels Ionenaustauscher abgetrennt werden. Der Einsatz von Hohlfasermodule zur Einhaltung des Einleitgrenzwertes wurde zugunsten einer Verfahrensvereinfachung nicht weiter verfolgt, da die Mischer-Scheider-Technologie aufgrund der steuerungs- und regeltechnisch einfacheren Betriebsweise bevorzugt ist.

In der nachfolgenden Reextraktion wurde ein schwefelsaures Zinkkonzentrat (Monometall) mit 190 g/L Zink erhalten, das lediglich 40 mg/L Calcium enthielt. Die spezifische Zink/Calcium-Selektivität beträgt somit 1300 : 1. Neben Calcium lagen

alle anderen Schwermetalle in Konzentrationen < 25 mg/L vor, so dass das Monometall für eine elektrolytische Zinkgewinnung hervorragend geeignet ist. Die hier beschriebene Pilotanlage ist bereits so ausgelegt, dass damit die anfallenden Filtrate einer mittleren Verbrennungsanlage (60.000 t/a) aufgearbeitet werden können.

Neben der Beseitigung der anorganischen Schadstoffe wurde die Zerstörung der toxischen Organika durch eine Rückführung des sauer extrahierten Filteraschenkuchens in die Feuerung erreicht. Während des Versuchsbetriebs an einer bayerischen Müllverbrennungsanlage wurde zur Verifizierung der Verfahrenssicherheit eine um 150% erhöhte Filterkuchenmenge bezogen auf die im Normalbetrieb anfallende Menge zurückgeführt. In keinem Reststoffstrom traten gegenüber dem Normalbetrieb erhöhte Dioxin- und Furankonzentrationen auf.

Zur derzeitigen Situation ist hierzulande ein wirtschaftlich rentabler Einsatz des Verfahrens bisher nicht gegeben, da die Filteraschen kostengünstiger zur Füllung von Hohlräumen in Salzbergwerken verwendet werden können. Diese Situation könnte sich in Deutschland allerdings ändern, da gemäß der Technischen Anleitung für Siedlungsabfälle ab dem 1. Juni 2005 keine Abfälle mehr unbehandelt deponiert werden dürfen. Da nur thermische und mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlagen die dort geforderten Grenzwerte erreichen, wird die Zahl der Müllverbrennungsanlagen und somit auch die anfallende Filteraschemenge in den nächsten Jahren weiter steigen. Spätestens wenn die Kapazität der Bergwerksstollen zur Verfüllung erschöpft ist, werden in Deutschland Alternativen zu dieser Verwertungsmethode benötigt.

Große Marktchancen besitzt das Verfahren dagegen vor allem im weiteren europäischen und asiatischen Raum, vor allem an bestehenden Anlagen mit saurer Flugascheextraktion. In der Schweiz existieren davon bisher 7 Verbrennungsanlagen. Dort können durch den Einsatz des hier entwickelten Verfahrens deutliche Kosteneinsparungen erreicht werden. Letzte Schritte zur großtechnischen Umsetzbarkeit werden in Kombination mit einer elektrolytischen Zinkrückgewinnung in der Schweiz untersucht. Dabei sollen vor allem Stoffkreisläufe geschlossen und eine Wertsteigerung des Zielmetalls Zink erreicht werden. Nach erfolgreichem Abschluss dieser Arbeiten kann das ökologisch und ökonomisch rentable Verfahren großtechnisch angewendet werden.

11 Summary

Presented here in this work is a new pilot-plant-scale process for the recovery of an economically interesting heavy metal. As a requirement for obtaining the desired heavy metal, a selective solvent extraction process for recovering zinc from an acidic extraction solution of municipal solid waste incineration fly ash was developed. The aim of this process is the recovery of zinc and the detoxification of the remaining residue. This is then recycled into the incinerator to destroy attached organic pollutants. Afterwards, this residue is utilized or disposed of together with the remaining slag.

Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid offers outstanding zinc-selectivity and was chosen as the complexing agent. Especially at a pH value of 3,5, its excellent zinc/calcium-selectivity avoids the formation of gypsum during the re-extraction process using sulphuric acid.

This pilot-plant-scale process can be subdivided into extraction- and re-extraction-stages. Zinc separation is obtained by the former two-stage counter-current mixer-settler unit with internal dosage of sodium hydroxide solution. Re-extraction of the organic phase is performed by an additional two-stage counter-current mixer-settler unit. As a result of this process, the recovery of a highly concentrated zinc-solution and respective regeneration of the complexing-agent is achieved.

An almost complete separation of zinc from the aqueous phase was obtained by the extraction stage. Starting with an aqueous zinc concentration of between 4 and 11 g/L, a high-yield extraction of 99,95% was attained. In the aqueous phase remains a concentration of 5 mg/L zinc. Separation of the remaining zinc-residual concentration (5 mg/L) was achieved by ion-exchanger in the usual plant waste water treatment system. Application of hollow fibre modules to observe the discharge limits was no longer pursued in favour of simplifying the process. Because a simple method of operation and control is required, the common mixer-settler technology is therefore preferable to hollow fibre modules.

In re-extraction, a highly selective zinc-concentrate (190 g/L) was achieved with almost no calcium impurities (< 40 mg/L). The specific selectivity for zinc is 1300 times greater than for calcium. Apart from calcium, the concentrations of other heavy metals were below 25 mg/L; this demonstrates that electrolytic zinc-recovery is

ideally suited for obtaining the desired metal. The amount of acidic extract that can be treated with this pilot plant is equivalent to an annual amount of 60,000 tonnes of solid waste that would normally be incinerated.

Beside the removal of inorganic pollutants, the thermal destruction of toxically organic compounds was achieved by recycling the extracted ash into the combustion chamber. During a test run, the recycled amount of extracted filter ash was increased to 150% of the normal operating amount for the plant. Compared to the normal operation mode, neither an increase in dioxin- nor furan-concentration in the residues was observed.

The economic value of this process is derived from the combination of cost savings through reduced waste water treatment, the recovery of a valuable metal, and due to the combination of the ash and slag residuals, disposal is made easier, since the remaining ash / slag mixture can always be further exploited.

A cost-effective use of this method has up to now not been available in Germany, because it is both permitted and cheaper to landfill. This situation could however change as new rules coming into effect from the 1st of June 2005 will not permit the disposal of untreated waste. The limiting values can only be obtained by the use of incineration or biomechanical treatment. These limiting values will increase the amount of waste to be treated and therefore the number of incineration plants. As the landfill sites become full, alternatives will need to be investigated.

Business opportunities are available for plants with existing acidic fly ash treatment; especially in Switzerland, where seven existing plants are able to utilise this technology to save money. In Switzerland, the remaining technical steps before the implementation will be undertaken in combination with the electrolytical recovery of zinc. Along with the recycling of materials, an increase in value of the electrolytically deposited zinc is obtained. When these investigations have been successfully concluded, the ecological and economical benefits can be realized.

12 Anhang

12.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

12.1.1 *Metallanalytik*

Metallfreies Wasser wird aus entionisiertem Wasser durch Reinigung in einer Reinstwasseranlage (Fa. Purita, Leverkusen) mit Ionenaustauscherharz Lewatit (Fa. Bayer, Leverkusen) erhalten.

Glasgefäße werden vor Gebrauch in einer Ausdampfapparatur (Fa. H. Kürner Analystechnik, Rosenheim) mit kondensierendem Salpetersäuredampf gereinigt und mit Reinstwasser Wasser gespült.

Der Metallgehalt von wässrigen Proben wurde direkt mittels FAAS oder ICP-OES Messung ermittelt. Zur Bestimmung des Metallgehalts in der organischen Phase wurde diese mit Schwefelsäure ($c = 4 \text{ mol/L}$) im Verhältnis 1:1 extrahiert. Der Zinkgehalt wurde nach entsprechender Verdünnung direkt in der Säurephase bestimmt.

Salpeter- und Schwefelsäurelösungen, die als Matrix für ICP- und FAAS-Messungen dienen, werden aus Reinstwasser und hochreiner Salpeter- bzw. Schwefelsäure hergestellt.

12.1.2 *Titration von Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure*

Der BTMPPA-Gehalt in der organischen Phase kann durch Titration der Phosphinsäure mit Natronlauge bekannter Konzentration bestimmt werden.

50 ml der zu analysierenden BTMPPA-Lösung werden mit 50 mL 100 g/L H_2SO_4 für 5 Minuten bei 50°C gerührt. Die beiden Phasen werden in einem Scheidetrichter getrennt und für 30 Minuten stehen gelassen. Die Solventphase wird bei 20°C für 10 Minuten und 10.000 UpM zentrifugiert, um Wassereinschlüsse abzutrennen.

Zur Vorbereitung der Analytlösung werden 25 mL der Solventphase auf 200 mL mit einer 75%igen Isopropanollösung aufgefüllt. Von dieser Analytlösung werden 25 mL

in ein 250 mL Becherglas gefüllt und auf ca. 50 mL mit der Isopropanollösung aufgefüllt und gerührt. Die pH-Elektrode wird eingesetzt und der Anfangs-pH-Wert notiert. Zur Titration wird eine NaOH-Lösung der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/L}$ in 75%iger Isopropanollösung verwendet.

12.2 Bestimmung der kinetischen und thermodynamischen Daten

12.2.1 Bestimmung der Reaktionslimitierung

Die Versuche zur Bestimmung des limitierenden Schritts wurden in einer Rührzelle nach *Nitsch et. al.*^[101] mit einer Komplexbildnerkonzentration von $[\text{HX}]_2 = 0,37 \text{ mol/L}$, einer Zinkkonzentration von $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 4,0 \text{ g/L}$, einem Drehzahlverhältnis von $n_{\text{org}}/n_{\text{aq}} = 1$ und einer Temperatur von 20°C durchgeführt.

Die beiden flüssigen Phasen können in dem zylindrischen Glasgefäß ($V = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ pro Phase) übereinander geschichtet und getrennt gerührt werden. Sie bilden eine exakt definierte Phasengrenzfläche, die der Querschnittsfläche $A_{\text{PG}} = 3,8510^{-3} \text{ m}^2$ ($38,5 \text{ cm}^2$) des Zylinders entspricht.

Die wässrige Phase wurde als erstes in die Rührzelle gegeben. Die BTMPPA / Shellsol-Phase wurde bei geringer Drehzahl des oberen Rührers langsam überschichtet. An den Rührern wurde die gewünschte Drehzahl eingestellt und in der Wasserphase die Zinkkonzentration von 4 g/L durch Injektion von 1 mL entsprechendem Zinkkonzentrat (ZnCl_2) hergestellt. Der pH-Wert der wässrigen Phase wurde durch die automatische NaOH-Zugabe ($c_{\text{NaOH}} = 1 \text{ mol/L}$) mit dem TitroLine Alpha der Fa. Schott auf einen pH-Wert von $3,5$ konstant gehalten.

Nach einer Extraktionszeit von 300 Minuten wurde der Versuch abgebrochen und je 5 mL Probe aus beiden Phasen entnommen um den Zinkgehalt mittels FAAS zu untersuchen.

Zur Reinigung wurden die Phasen abgelassen, die Rührzelle mit Aceton, Wasser und nochmals Aceton gespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet.

12.2.2 Gleichgewichtsuntersuchungen

Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstante und der Stöchiometrie der Reaktivextraktion wurden in 10 mL Schraubdeckelgläsern Schüttelversuche durchgeführt. Jeweils 5 mL der organischen und wässrigen Phase wurden bei 250 min^{-1} für 120 Minuten geschüttelt. Für die wässrige Phase wurde eine Zink(II)chloridlösung der Konzentration $c_{\text{Zn}} = 0,1 \text{ mmol/L}$ verwendet, die gewünschten pH-Werte durch Zugabe von konz. H_2SO_4 eingestellt und mit einer pH-Elektrode überprüft. Eine konstante Ionenstärke von $0,1 \text{ mol/L}$ wurde durch die Zugabe von NaCl erreicht.

Die Ermittlung der Zinkkonzentration konnte in der wässrigen Phase direkt mittels FAAS bestimmt werden. Zur Bestimmung der Zinkkonzentration in der organischen Phase wurden davon 4 mL mit 4 mL H_2SO_4 der Konzentration $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4 \text{ mol/L}$ reextrahiert und der Gehalt in der Schwefelsäurephase bestimmt.

12.3 Experimentelle Durchführung der Versuche mit der Labor-HFM-Anlage

12.3.1 Inbetriebnahme der Anlage

Für den Betrieb der HFM-Laboranlage wird das entsprechende Hohlfasermodule stets von unten mit der nicht benetzenden Wasserphase im Mantelraum über eine Zahnradpumpe befüllt. Zur Verdrängung der vorhandenen Luft sind die Hähne an der Moduloberseite zu öffnen. Die Steuerung des Volumenstroms erfolgt durch Regelung der Pumpe. Über ein Stellventil wird der wasserseitige Druck eingestellt.

Anschließend wird der Volumenstrom der organischen Phase mit einer Zahnradpumpe in den Fasern eingestellt. Für das Druckverhältnis von $p_{\text{aq}}/p_{\text{org}}$ wird mit Stellventilen ein Wert $p_{\text{aq}} > p_{\text{org}}$ gewählt. Nachdem die restliche Luft aus dem Modul verdrängt ist, kann die Durchflussrichtung der organischen Phase in Gleichstrom- oder Gegenstrombetrieb bestimmt werden.

12.3.2 *Abfahren und Reinigen der Anlage*

Nach Beendigung der Versuche wird die Anlage in folgender Weise heruntergefahren. Die Pumpe der organischen Phase wird gestoppt und zum Entleeren des Moduls die Ablaufleitung öffnen. Mit Druckluft kann die organische Phase vollständig entleert werden. Durch Umstellung des Dreiwegehahns in der Zulaufleitung des Moduls wird Reinstwasser zur Spülung durch das Modul gefördert und anschließend nach unten aus dem Modul entleert.

Zur Reinigung wird das Modul mantel- und faserseitig im Aufstrom mit Isopropanol gespült, bis der Ablauf keine Schlieren von ausgewaschener Solventphase mehr aufweist. Anschließend wird Isopropanol durch das Modul zirkuliert und durch entsprechende Ventilstellung auch durch die Membran gepresst. Der maximale Druck beträgt hierbei ca. 1 bar. Anschließend wird das Modul mit Stickstoff getrocknet.

12.4 Experimentelle Durchführung der Zinkextraktion mit der SRE-Pilotanlage

12.4.1 *Inbetriebnahme der Pilotanlage*

Vor dem ersten Betrieb der Anlage müssen alle Mischer-Scheider-Einheiten bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt werden, damit keine organische Phase über den wasserseitigen Ablauf austritt.

Anschließend wird die Pilotanlage über den Hauptschalter am Schaltschrank in Betriebsbereitschaft gebracht. Die Anwahl der einzelnen Funktionsgruppen erfolgt über einen Vorwahl- und Startschalter. Die Funktion der Gruppe wird durch ein grünes Signallicht angezeigt. Die betreffenden Funktionsgruppen können anhand des im Folgenden dargestellten Regelschema ausgewählt werden.

12.4.2 Steuer- und Regelparameter

Die Verknüpfung der einzelnen Funktionsgruppen ist in Tabelle 24 gegeben. Dabei ist zu beachten, dass für den Start einer Gruppe notwendige Vorbelegungen erfüllt sind. So müssen entweder gesamte Funktionsgruppen oder nur einzelne Regelkomponenten als Vorbelegung zwingend aktiviert sein. Regelkomponenten, die einen Start einer Gruppe nicht ermöglichen, sind Niveauüberwachungen (LI) der Vorlagebehälter (B). Genaue Bezeichnungen der verwendeten Komponenten sind Kapitel 12.4.4 zu entnehmen. Die Niveaumessung erfolgt an vier Schaltpunkten:

- LI++ : Überlaufschutz, Behälter voll, Störung der Gruppe wird ausgelöst
- LI+ : Niveaumeldung Behälter fast voll, Warnmeldung wird ausgegeben
- LI- : Niveaumeldung Behälter fast leer, Warnmeldung wird ausgegeben
- LI-- : Trockenlaufschutz für Pumpe, Behälter leer, Störung wird ausgelöst.

Ein Start kann somit nur erfolgen, wenn keine Störung einer Regel- und Steuerkomponente ausgelöst wird.

Tabelle 24 Start- bzw. Abschaltkriterien sind für die einzelnen Betriebsgruppen der SRE-Pilotanlage (horizontal bzw. vertikal eingetragen). Bedeutung der Symbole: *x* = keine direkten Ein- bzw. Abschaltbedingungen, *1* = Gruppe muss eingeschaltet sein, bevor betreffende Gruppe gestartet wird, *0* = Gruppe muss ausgeschaltet sein, bevor betreffende Gruppe gestoppt wird.

		Startbedingungen für die Funktionsgruppen							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Abschaltbedingungen für die Gruppen	1	1	0	x	x	x	x	x	LI 205++ /1
	2	1	1	1	1	x	x	LI 180++ /1	L205++/ 1
	3	x	0	1	x	x	0	x	x
	4	x	0	x	1	0	0	x	x
	5	x	x	LI 100++ /1	1	1	x	1	x
	6	x	x	1	1	x	1	LI 180++ /1	1
	7	x	0	x	x	0	0	1	x
	8	x	0	x	x	x	0	x	1

Druck-, Durchfluss- und pH-Messungen werden in analoger Weise durch vier Schaltpunkte kontrolliert.

Die Festlegung der einzelnen Schaltpunkte kann direkt am Schaltschrank über die Steuerung mit einem Tastenfeld erfolgen.

12.4.3 Kalibrierung der Pumpen und Durchflussmesser

Alle verwendeten Pumpen und Durchflussmesser wurden vor dem Betrieb der Anlage mit den jeweiligen Medien über den gesamten Funktionsbereich kalibriert. In Abbildung 62 sind die Förderleistungen der Membrandosierpumpen zur Herstellung der verdünnten Natronlauge und Schwefelsäure dargestellt.

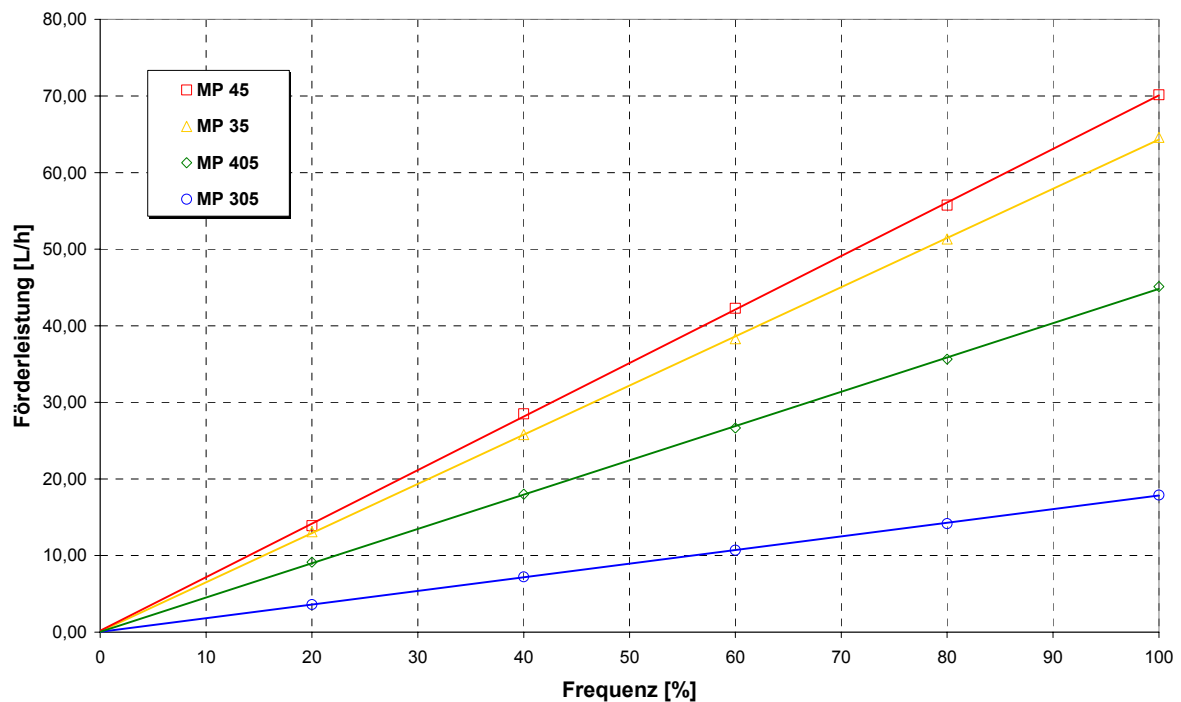


Abbildung 62 Förderleistung der Membrandosierpumpen, Funktionsgruppe Chemikalienversorgung.

12.4.4 Extraktion im Mischer-Scheider

Das Prozessschema für die Extraktion im Mischer-Scheider (MS3000) ist in Abbildung 34, Kapitel 8.1.1 gegeben. Zur Durchführung der Extraktionsversuche im Mischer-Scheider wurde das vorliegende Mutterfiltrat (B200) über einen Sandfilter (SF1-SF3) vorfiltriert. Durch Starten der Funktionsgruppe 2 und den gemäß Vorbelegungen erforderlichen anderen Gruppen werden automatisch die Pumpen der organischen- und wässrigen Phase (MP100, MP200) gestartet. Die Anpassung der Volumenströme erfolgte über die Durchflussmesser (FI103, FI203, FI403) bzw. durch Regelung der entsprechenden Förderpumpen (MP100, MP200). Die zu dosierende Laugenmenge wurde direkt über das elektrische Dosierventil (MV3401) in Kombination mit der pH-Messung (pH10) geregelt. Eine Einstellung der zur Extraktion gewünschten Rührerdrehzahl im Mischer (M) erfolgte über einen Frequenzumformer mit einer Display-Anzeige der eingestellten Drehzahl am Schaltschrank. Nach der Extraktion wurde die ablaufende Wasserphase im Vorlagebehälter B205 zur Speisung der Hohlfasermodule gesammelt.

Die Proben zur Charakterisierung des Extraktionsprozesses wurden aus den Probenahmehähnen der organischen- und wässrigen Ablaufleitungen des Scheiders entnommen.

12.4.5 Extraktion in den Hohlfasermodulen

In Abbildung 35, Kapitel 8.1.1 ist die schematische Prozessführung für den Betrieb der Hohlfasermoduleinheit dargestellt. Die Befüllung der Module mit wässriger und organischer Phase erfolgt analog Kapitel 12.2. Aus dem Vorlagebehälter für die Solventphase (B100) wurden über die Membranpumpe MP100 die Module mit der BTMPPA-Phase versorgt. Eine Einstellung der Volumenströme erfolgte in der Zulaufleitung der Solventphase mit den Durchflussreglern FI110 – FI140. Eine Filtration der beiden Phasen erfolgte vor dem Eintritt in das Modul mit einem 100µm Filterelement. Die Pulsationsdämpfer PSD100 und PSD205 dienten zur Kompensation der Druckstöße durch die Membranpumpen. Zur pH-Anpassung zwischen den Hohlfasermodulen wurde ein statischer Mischer (SM) mit Dosierung von Natronlauge über die Regelventile MV420/21, MV430/31, MV 440/41 und MV450/51 betrieben. Die Beschickung der Module mit der wässrigen Phase erfolgte aus dem Vorlagebehälter B205 über die Membranpumpe MP205. Die Druckverhältnisse konnten über die Druckmessungen P100 – P190 kontrolliert und mit Membranventilen angepasst werden. Zinkfreies Abwasser wurde nach den Modulen im Stapelbehälter B280 gesammelt. Zum batchweisen Betrieb der Module wurde das Magnetventil MV299 geschlossen und die Wasserphase wahlweise in einen externen Behälter oder in B205 zurückgeführt. Die beladene organische Phase wurde nach der Extraktion in den Vorlagebehälter zur Reextraktion (B180) gesammelt. Die Niveauüberwachung der jeweiligen Behältnisse erfolgte mit den Niveaumeldern LI100, LI180 und LI205.

Nach jedem Versuchstag wurden die organische und wässrige Phase im Modul belassen. Durch Absperrhähne konnte der wasserseitige Überdruck aufrechterhalten werden. Bei längeren Standzeiten wurde die organische Phase abgelassen. Es erfolgte keine weitere Reinigung der Module nach einem Betriebstag.

Eine Beprobung der beiden Phasen erfolgte jeweils an der Zulauf- und Ablaufseite eines jeden Hohlfasermoduls. Zwischen der Gegenstrom- und Gleichstrombetriebsweise konnte durch einen Vierwegehahn variiert werden.

12.4.6 Reextraktion der mit Zink beladenen Komplexbildnerphase

Schematisch ist die Prozessführung der Reextraktion und der Betrieb der Chemikalienversorgung in Abbildung 36, Kapitel 8.1.1 gegeben. Die mit Zink beladene Komplexbildnerphase wurde aus dem Vorlagebehälter B180 mit der Membranpumpe MP180 in den Mischer-Scheider MS2000 zur Reextraktion gefördert. In der Filtrationseinheit erfolgte eine Abtrennung von emulgiertem Gips und Mutterfiltratfeinsttröpfchen aus der Extraktionseinheit. Die Säurephase wurde im Gegenstrom geführt (MP300). Die Verdünnung der Betriebschemikalien NaOH und H₂SO₄ mit Wasser erfolgte in der Chemikalienversorgung mit den Pumpen MP305/MP35 und MP405/MP45. Eine Einstellung der Volumenströme zur internen Rezirkulierung der Säurephase konnte durch die Durchflussmesser FI1000 und FI2000 vorgenommen werden. Die Drehzahlen der Mischer wurden am Schaltschrank geregelt. Das resultierende Monometall wurde im Behälter B2000 gesammelt.

12.5 Beprobung der gasförmigen und festen Reststoffe einer Abfallbehandlungsanlage

Die Abgasmessungen am Kesselende und nach dem Elektrofilter wurden vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz (LfU) durchgeführt. Zur kontinuierlichen Bestimmung der Feuchte, Temperatur und des Volumenstroms sowie der Gehalte an CO, CO₂, O₂, SO₂, NO und NO₂ wurde nach Kesselende ein tragbarer Gasanalysator testo 360/1 (Testo AG, Lenzkirch) eingesetzt. Die diskontinuierlichen Probenahmen zur Bestimmung der Gesamtstaubgehalte und der relevanten anorganischen und organischen Komponenten in der Gasphase erfolgten durch isokinetische Absaugung.

Die Ermittlung der Abgasvolumenströme erfolgte mit Hilfe eines Prandtl'schen Staurohrs in Verbindung mit einem Differenzdruck-Messmodul A622 M1K und einem Messdatenerfassungsgerät Almemo 2290-8 (Ahlborn, Holzkirchen).

Zur Untersuchung der Reststoffe ohne und mit Rückführung der behandelten Asche wurden repräsentative Probenahmen von Rostschlacke, Kesselasche und Elektrofilterasche an der Kompaktofenlinie durchgeführt. In Tabelle 25 sind die Probenahmestellen der Reststoffe aufgelistet. Außerdem wurden der sauer extrahierte Filteraschekuchen in den Mulden beprobt.

Tabelle 25 *Probenahmestellen der Reststoffe.*

Reststoff	Entnahmestelle	Abbildung
Rostschlacke	Abwurfkante Förderband nach Entschlacker	
Kesselasche	Stutzen unter letzter Förderschnecke vor Verteiler	
Elektrofilterasche	Stutzen unter letzter Förderschnecke vor den Entsendegefäßen	

Die Rostschlacken wurden in vier 20 l-Eimern stündlich über die gesamte Breite des Förderbandes beprobt. Diese Probemenge wurde gewogen und anschließend gesiebt, aufbereitet, gemischt und mit einem Riffelteiler geteilt. Die 9 h-Mischprobe wurde anschließend in 10 l-Behältnisse mit luftdichtem Schraubdeckel verpackt und analysiert.

Von den Kessel- und Elektrofilteraschen wurden täglich 3 mal 0,5 l als Stichprobe beprobt und gemischt. Alle Teilproben aus der Grundgesamtheit wurden sofort in luftdichten Behältern verpackt und bis zur Analyse gekühlt gelagert. Dabei wurde ein Anteil in einen PE-Behälter gefüllt. Der Probenanteil zur Bestimmung der Organika in ein separates Braunglasgefäß überführt.

Von den Filteraschekuchen wurden direkt aus allen Mulden mit der Normschaufel repräsentative Stichproben gezogen, zu einer Mischprobe vereinigt und eine

Teilprobe davon in PE-Behältern sowie Braunglasgefäßen verpackt. Tabelle 26 listet die Probenmengen aller Reststoffe auf.

Tabelle 26 *Analyseprobenmengen der Reststoffe Rostschlacke, Kesselasche, Elektrofilterasche und Filteraschekuchen.*

Versuch	Rostschlacke	Kesselasche		E-Filterasche		Filteraschekuchen	
	PE [kg]	PE [kg]	Glas [kg]	PE [kg]	Glas [kg]	PE [kg]	Glas [kg]
Normalbetrieb	450 ¹⁾ / 31,80	0,65	0,70	0,15	0,15	--	--
	439 ¹⁾ / 29,05	0,85	0,65	0,40	0,15	--	--
	469 ¹⁾ / 28,40	0,65	0,75	0,25	0,30	--	--
Muldenanlieferung	--	--	--	--	--	1,75	1,55
	--	--	--	--	--	1,50	1,50
Versuchsbetrieb	435 ¹⁾ / 26,90	0,85	0,75	0,15	0,15	--	--
	436 ¹⁾ / 27,10	0,90	1,05	0,20	0,15	--	--
	491 ¹⁾ / 31,10	0,90	0,90	0,30	0,35	--	--

¹⁾ beprobte Gesamtmenge

Zur Bestimmung der Kesselaschemenge wurde an der Probenahmestelle (vgl. Tabelle 25) über 1 h der gesamte anfallende Stoffstrom in Wannen aufgefangen und gewogen. Während der Beprobung wurde lediglich der Rüttler im 3. Zug betrieben. Klopfung und Rußblasen wurden nicht genutzt. Somit konnte eine repräsentative Beprobung der kontinuierlich anfallenden Kesselaschemenge gewährleistet werden.

12.6 Statistische Grundlagen zur Bewertung analytischer Ergebnisse

Zur Unterscheidung der grundsätzlich fehlerbehafteten analytischen Messungen werden systematische und statistische Fehler herangezogen. Letztere beeinflussen die Präzision der Ergebnisse und können höchstens minimiert, aber nie ganz ausgeschlossen werden. Mit Hilfe statistischer Methoden kann diese Streuung mathematisch erfasst werden und ermöglicht somit eine Abschätzung der Unsicherheit des letztendlichen Ergebnisses eines Analysenverfahrens. Aussagen zur Präzision eines Verfahrens lassen sich nur durch Mehrfachbestimmungen einzelner Proben erhalten. Zur Erkennung von systematischen Fehlern sind verschiedene Methoden anwendbar, die Aussagen über die Richtigkeit der erhaltenen Ergebnisse ermöglichen. Zusammen mit der Präzision ergibt sich dann eine Abschätzung über die Genauigkeit der Bestimmung. Die in dieser Arbeit verwendeten statistischen Methoden zur Bewertung der Analysenergebnisse sind im Folgenden aufgeführt.

12.6.1 Statistische Fehler

Die Bewertung der Messunsicherheit eines mehrfach bestimmten Wertes kann über die Anwendung einer Verteilung auf die statistisch streuenden Messdaten und den daraus gewonnenen Parameter erfolgen. Eine Möglichkeit, den Datensatz mit Hilfe einer Verteilungsfunktion zu beschreiben, ist die Normalverteilung, deren Dichtefunktion Gleichung 24 zeigt.

Gleichung 24 Dichtefunktion der Normalverteilung.

$$y = h(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

σ : Standardabweichung

x : Wert

μ : Mittelwert der Grundgesamtheit

Streng genommen gilt diese Verteilung nur für unendlich viele Wiederholungsmessungen eines Wertes, die Standardabweichung σ der Normalverteilung wird für $n < \infty$ nach Gleichung 25 angenähert.

Gleichung 25 Standardabweichung.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

- n: Anzahl der Messwerte x_i
 \bar{x} : Mittelwert der Messwerte x_i
 x_i : einzelner Messwert

Mit Hilfe der Standardabweichung s kann die Streuung der Messwerte erfasst werden. Für rein qualitative Betrachtungen im Rahmen von Untersuchungen, die keine weiteren Auswertungen der Mehrfachmessungen erforderten, wurde die Standardabweichung als Fehlerbalken eingezeichnet. Sofern die dargestellten Mittelwerte durch mathematische Operationen aus verschiedenen Mittelwerten hervorgegangen sind, wurde die resultierende Standardabweichung aus den Einzelstandardabweichungen nach den Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzen berechnet. Allgemein kann dieses Verfahren wie in Gleichung 26 angegeben formuliert werden.

Gleichung 26 Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gauß.

$$s_u = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[s_i^2 \cdot \left(\frac{\partial u(\mathbf{x})}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i}^2 \right]}$$

- s_u : Standardabweichung von $u(\mathbf{x})$
n: Anzahl der Einzelwerte
 s_i : Standardabweichung des Einzelwertes x_i
 $u(\mathbf{x})$: funktioneller Zusammenhang zwischen den Einzelwerten x_i
 x_i : Einzelwert (mit Index i bzw. j)

Für eine genauere statistische Abschätzung einer Unsicherheit kann die Normalverteilung aufgrund der Forderung nach unendlich vielen Wiederholungs-

messungen nicht eingesetzt werden. Für statistische Auswertungen wird daher die sog. *Student-t-Verteilung* angewendet, die auch die Anzahl der durchgeführten Wiederholungen berücksichtigt ^[157,158].

Für kalibrierbedürftige Verfahren genügt für eine detaillierte Betrachtung der Ergebnisunsicherheiten die statistische Auswertung der Kalibrierdaten, da hier bereits Informationen über den gesamten möglichen Konzentrationsbereich vorhanden sind. Die lineare Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aller zum Kalibrierexperiment gehörenden Messdaten liefert die beiden Parameter Steigung b und Achsenabschnitt a einer linearen Kalibrierfunktion (Gleichung 27 und Gleichung 28).

Gleichung 27 Steigung einer linearen Kalibrierfunktion berechnet aus den Kalibrierdaten mit Hilfe der linearen Regression.

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

- b: Steigung der Kalibrierfunktion
- x_i : Konzentration des i-ten Kalibrierstandards
- y_i : Messwert des i-ten Kalibrierstandards
- \bar{x} : Mittelwert aller Konzentrationen
- \bar{y} : Mittelwert aller Messwerte

Gleichung 28 Achsenabschnitt einer linearen Kalibrierfunktion berechnet aus den Kalibrierdaten mit Hilfe der linearen Regression.

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x}$$

- a: Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion
- b: Steigung der Kalibrierfunktion
- \bar{x} : Mittelwert aller Konzentrationen
- \bar{y} : Mittelwert aller Messwerte

Daneben liefert die lineare Regression noch eine statistische Information über die Streuung der Messwerte des Kalibrierexperiments um die erhaltene Gerade. Diese Reststandardabweichung s_y ist ein Maß für die Präzision des Analysenverfahrens. Zusammen mit der Steigung b , die ein Maß für die Empfindlichkeit ist, gibt die

Verfahrensstandardabweichung s_{x0} die Güte des Verfahrens an (Gleichung 29 und Gleichung 30).

Gleichung 29 Reststandardabweichung einer linearen Kalibrierfunktion.

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_c} (y_i - \hat{y}_i)^2}{N_c - 2}}$$

- s_y : Reststandardabweichung
 N_c : Anzahl der Kalibrierpunkte
 y_i : Messwert des i-ten Kalibrierstandards
 \hat{y}_i : aus der Kalibrierfunktion berechneter Ordinatenwert zur Konzentration x_i

Gleichung 30 Verfahrensstandardabweichung einer linearen Kalibrierfunktion.

$$s_{x0} = \frac{s_y}{b}$$

- s_{x0} : Verfahrensstandardabweichung
 s_y : Reststandardabweichung
 b : Steigung der Kalibrierfunktion

Mit Hilfe der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung können aus den Parametern a und b und der Reststandardabweichung s_y die Unsicherheiten von Steigung und Achsenabschnitt berechnet werden (Gleichung 31 und Gleichung 32).

Gleichung 31 Unsicherheit des Achsenabschnitts einer linearen Kalibrierfunktion.

$$\Delta a = t(P, f) \cdot s_y \cdot \sqrt{\frac{1}{N_c} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^{N_c} (x_i - \bar{x})^2}}$$

- Δa : Unsicherheit des Achsenabschnitts der Kalibrierfunktion
 $t(P; f)$: Quantile der t-Verteilung
 P : statistische Sicherheit
 f : Freiheitsgrad (hier: $n-1$)
 s_y : Reststandardabweichung
 N_c : Anzahl der Kalibrierpunkte
 \bar{x} : Mittelwert aller Konzentrationen
 x_i : Konzentration des i-ten Kalibrierstandards

Gleichung 32 *Unsicherheit der Steigung einer linearen Kalibrierfunktion.*

$$\Delta b = t(P, f) \cdot s_y \cdot \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^{N_c} (x_i - \bar{x})^2}}$$

Δb :	Unsicherheit der Steigung der Kalibrierfunktion
$t(P;f)$:	Quantile der t-Verteilung
P :	statistische Sicherheit
f :	Freiheitsgrad (hier: $n-1$)
s_y :	Reststandardabweichung
N_c :	Anzahl der Kalibrierpunkte
\bar{x} :	Mittelwert aller Konzentrationen
x_i :	Konzentration des i -ten Kalibrierstandards

Ähnlich den Unsicherheiten der beiden Parameter a und b lässt sich auch für jeden einzelnen Punkt der Kalibriergeraden ein Intervall angeben, in dem der wahre Ordinatenwert mit einer vorgegebenen statistischen Sicherheit P liegt. Führt man diese Berechnung nach Gleichung 33 für den gesamten Kalibrierbereich durch ergibt sich der Vertrauensbereich der Kalibrierfunktion.

Gleichung 33 *Vertrauensbereich der Kalibrierfunktion.*

$$\Delta y_{\text{Kalib}} = \sqrt{2 \cdot F(P, 2, N_c - 2)} \cdot s_y \cdot \sqrt{\frac{1}{N_c} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^{N_c} (x_i - \bar{x})^2}}$$

Δy_{Kalib} :	Vertrauensbereich der Kalibrierfunktion
$F(P, 2, N_c - 2)$:	Tabellenwert des F-Tests
P :	statistische Sicherheit
N_c :	Anzahl der Kalibrierpunkte
\bar{x} :	Mittelwert aller Konzentrationen
x_i :	Konzentration des i -ten Kalibrierstandards

Die Auswertung von Messdaten unbekannter Proben erfolgt schließlich mit Hilfe der aufgestellten Kalibrierfunktion. Für das erhaltene Ergebnis kann ebenso mit Hilfe Gauß'scher Fehlerfortpflanzung eine Unsicherheit angegeben werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass bei der Analyse unbekannter Proben die gleichen statistischen Schwankungen auftreten wie beim Kalibrierexperiment. Auf diese Weise kann nun aus den Kalibrierdaten erneut für jeden Punkt der Kalibrierfunktion das Prognose-

intervall angegeben werden, das der Unsicherheit eines Messwerts einer unbekannt Probe entspricht (Gleichung 34).

Gleichung 34 *Unsicherheit eines Messwerts einer unbekannt Probe.*

$$\Delta y_M = t(P, f) \cdot s_y \cdot \sqrt{\frac{1}{N_M} + \frac{1}{N_c} + \frac{(x_M - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^{N_c} (x_i - \bar{x})^2}}$$

Δy_M :	Unsicherheit eines Messwert einer unbekannt Probe
$t(P, f)$:	Quantile der t-Verteilung
P:	statistische Sicherheit
f:	Freiheitsgrad (hier: n-1)
s_y :	Reststandardabweichung
N_M :	Anzahl der Mehrfachmessungen einer unbekannt Probe
N_c :	Anzahl der Kalibrierpunkte
x_M :	berechnete Konzentration einer unbekannt Probe
\bar{x} :	Mittelwert aller Konzentrationen
x_i :	Konzentration des i-ten Kalibrierstandards

Interessant für die Bewertung eines Verfahrens ist schließlich noch die untere Grenze des Nachweisvermögens. Dabei unterscheidet man:

- (1) rein qualitative Unterscheidung, ob Analyt in der Probe enthalten ist.
- (2) kleinste, vom Bildwert unterscheidbare Konzentration des Analyten.
- (3) kleinste Konzentration des Analyten, bei deren Bestimmung eine vorgegebene Unsicherheit nicht überschritten wird.

Quantitative Untersuchungen können erst ab Grenze (2) erfolgen, weshalb für die in dieser Arbeit angegebenen Kalibrierfunktionen die nach Gleichung 35 definierte Nachweisgrenze^[158] berechnet wurde. Diese entspricht der bei (2) angeführten Definition, die auch nach DIN als Erfassungsgrenze^[159] bzw. nach IUPAC als Detection Limit^[160] bezeichnet wird.

Gleichung 35 Nachweisgrenze, berechnet aus der Kalibrierfunktion (nach ^[158]).

$$NG = 2 \cdot t(P;f) \cdot \frac{s_y}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_M} + \frac{1}{N_c} + \frac{(y_c - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^{N_c} (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$\text{mit } y_c = a + t(P;f) \cdot s_y \cdot \sqrt{\frac{1}{N_M} + \frac{1}{N_c} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}$$

t(P;f):	Quantile der t-Verteilung
P:	statistische Sicherheit
f:	Freiheitsgrad (hier: n-1)
s _y :	Reststandardabweichung
b:	Steigung der Kalibrierfunktion
N _M :	Anzahl der Mehrfachmessungen einer unbekannt Probe
N _c :	Anzahl der Kalibrierpunkte
y _c :	Hilfswert
\bar{y} :	Mittelwert aller Messwerte der Kalibrierfunktion
x _M :	berechnete Konzentration einer unbekannt Probe
\bar{x} :	Mittelwert aller Konzentrationen der Kalibrierfunktion
x _i :	Konzentration des i-ten Kalibrierstandards
a:	Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion

12.6.2 Systematische Fehler

Die neben den statistischen Fehlern auftretenden systematischen Fehler in einem Messverfahren beeinflussen das Messergebnis in eine bestimmte Richtung. Sie entstehen durch Matrix- oder Verfahrenseinflüsse und werden in konstant-systematisch oder proportional-systematisch unterteilt. Ein proportional-systematischer Fehler ist dabei im Gegensatz zum konstant-systematischen Fehler abhängig von der Analytkonzentration.

Die Erkennung und letztendlich die Vermeidung systematischer Fehler in einem Verfahren ist hauptsächliches Ziel bei der Charakterisierung einer neuen Analysenmethode. Die Aufnahme einer Wiederfindungsfunktion ermöglicht es, störende Effekte zunächst zu erkennen und zwischen konstant- und proportional-systematischen Fehlern zu unterscheiden. Hierbei wird zuerst die Kalibrierfunktion des analytischen Grundverfahrens mit wässrigen Standardlösungen ermittelt (Gleichung 36).

Gleichung 36 *Lineare Kalibrierfunktion.*

$$y_c = a_c + b_c \cdot x_c$$

y_c	Messwerte des Kalibrierexperiments
a_c	Achsenabschnitt der Kalibriergeraden
b_c	Steigung der Kalibriergeraden
x_c	Konzentrationen der Kalibrierungslösungen

Anschließend werden Analytstandards der Konzentration x_e in der entsprechenden Matrix hergestellt und analog unbekanntem Proben gemessen. Aus den erhaltenen Messwerten y_f werden mit Hilfe der Kalibrierfunktion die Konzentrationen x_f dieser Matrixlösungen errechnet. Durch Auftragen der berechneten Konzentrationen x_f gegen die eingesetzten Konzentrationen x_e und lineare Regression erhält man die Wiederfindungsfunktion (siehe Gleichung 37).

Gleichung 37 *Wiederfindungsfunktion.*

$$x_f = a_f + b_f \cdot x_e$$

x_f	berechnete Konzentrationen der Matrixlösungen
a_f	Achsenabschnitt der Wiederfindungsfunktion
b_f	Steigung der Wiederfindungsfunktion
x_e	eingesetzte Konzentrationen

Schließt der Vertrauensbereich der Steigung b_f den Wert eins ein, können proportional-systematische Fehler ausgeschlossen werden. Wenn der Vertrauensbereich des Achsenabschnitts a_f den Wert Null enthält, sind auch konstant-systematische Fehler ausgeschlossen. Wichtige Voraussetzung für die Durchführbarkeit dieses Verfahrens ist die Vergleichbarkeit der Verfahrensstandardabweichung der Kalibrierfunktion mit der Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion, die mit einem F -Test auf einem Konfidenzniveau von 99 % bewiesen werden muss ^[158]. Die Steigung der Wiederfindungsfunktion wird als Wiederfindungsrate bezeichnet.

Liegt ein konstant-systematischer Fehler vor, kann dieser evtl. mit einer Matrixanpassung der Kalibrierlösungen vermieden werden. Proportional-systematische Fehler werden üblicherweise mit Hilfe der sehr aufwendigen Standardadditionsmethode ausgeglichen. Dabei muss jedoch jede Probe aufgeteilt und separat untersucht werden.

12.7 Eingesetzte Geräte

12.7.1 Labor-Anlagen

Hamilton pH-Einstabmesskette, Schott, Hofheim

Hohlfasermodule 2,5 x 8-Zoll, Liqui-Cel[®]/Membrana, Norderstedt

pH-Meter QpH 70 mit Standard-pH-Elektrode, VWR, Darmstadt

Rührer mit Drehzahlsteuerung der, Heidolph, Schwabach

Schütteltisch KS 501 digital, IKA[®] Labortechnik, Staufen

TitroLine Alpha, Schott, Hofheim

Ubbelohde-Vikosimeter, Schott, Hofheim

12.7.2 SRE-Pilotanlage

SRE-Pilotanlage, Techform Engineering, Embrach (Schweiz)

Glaselektrode CPS 91	Endress+Hauser	Weil am Rhein
Hohlfasermodule 4 x 13-Zoll	Liqui-Cel [®] /Membrana	Norderstedt
Hohlfasermodule 4 x 26-Zoll	Liqui-Cel [®] /Membrana	Norderstedt
Mixer-Settler-Unit MSU 25	MEAB AG	Aachen
Mixer-Settler-Unit MSU 40	MEAB AG	Aachen
Magnetventile	Gemü GmbH	Rotkreuz (CH)
Membrandosierpumpen	Alldos International AG	Reinach (CH)
Membrandosierpumpen	Seybert & Rahier GmbH + Co. Betriebs-KG	Immenhausen
Durchflussmesser	Krohne AG	Basel (CH)
Durchflussmesser	Gemü GmbH	Rotkreuz (CH)
Durchflussmesser	SV Stübbe GmbH & Co. KG	Vlotho
Pulsationsdämpfer	ASV Stübbe GmbH & Co. KG	Vlotho

12.7.3 *Elementanalytik*

FAAS SP 9	Unicam	Kassel
ICP-OES 400	Perkin Elmer	Rodgau
ICP-OES Modula 6260	Spectro	Kleve

12.8 **Verwendete Chemikalien**

Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure	Cytec, Canada
Calcium-Standardlösung (1000 mg/L)	Merck, Darmstadt
Multielementstandard IV, (1000 mg/L)	Merck, Darmstadt
Natriumchlorid (p. a.)	Merck, Darmstadt
Natriumhydroxid (p. a.)	Merck, Darmstadt
Natrium-Standardlösung (1000 mg/L)	Merck, Darmstadt
Natronlauge (1 mol/L)	Merck, Darmstadt
Salpetersäure (Suprapur)	Merck, Darmstadt
Salzsäure (1 mol/L)	Merck, Darmstadt
Schwefelsäure (p. a., 98%)	Merck, Darmstadt
Shellsol D70	Shell, Eschborn
Zinkchlorid (p. a.)	Merck, Darmstadt
Zink-Standardlösung (1000 mg/L)	Merck, Darmstadt

13 Literatur

- [1] B. Bilitewski, G. Härdtle, K. Marek, *Abfallwirtschaft*, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, **2000**.
- [2] G. Hösel, *Unser Abfall aller Zeiten*, Ihle Verlag, München **1990**.
- [3] *Jahresbericht 1987*, UBA-Eigenverlag, Berlin **1988**.
- [4] Übersicht des Bundesumweltamtes: *Anlagen zur thermischen Behandlung von Restsiedlungsabfällen in Deutschland*, VKS-News, 12/**2002**, 69, 5.
- [5] Statistisches Bundesamt, *Abfallaufkommen*, August, Wiesbaden, **2004**.
- [6] Abwassertechnische Vereinigung (ATV): *Stellungnahme zur TA Siedlungsabfall vom 14.2.1992*, St. Augustin **1992**.
- [7] K.K. Thomé-Kozmiensky, *Abfallbehandlung mit Verbrennung und mit mechanisch-biologischen Verfahren*, *Optimierung der Abfallverbrennung*, TK Verlag, Neuruppin, **2004**.
- [8] P.H. Brunner, *Proceedings DAKA-Dialog*, Alpbach, **2002**.
- [9] R. Frey, M. Brunner, *Rückgewinnung von Schwermetallen aus Flugaschen*, In: K.J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.), *Optimierung der Abfallverbrennung*, TK-Verlag, Neuruppin, **2004**, 443-77.
- [10] T. Sabbas, A. Poletini, T. Astrup, O. Hjelmar, P. Mostbauer, G. Cappai, G. Magel, S. Salhofer, C. Speiser, S. Heuss-Assbichler, R. Klein, P. Lechner, *Waste Management*, **2003**, 23, 61-88.
- [11] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 28. August **1974** (GMBl. S. 425).
- [12] K.J. Thomé-Kozmiensky, *Rauchgasreinigung nach der Abfallverbrennung*, TU-Eigenverlag, Berlin **1981**.

- [13] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz TA Luft - Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft vom 27. Februar **1986** (GMBL. S. 95, ber. S. 202).
- [14] J. Obst, Was bringt die TA Abfall, *Umweltmagazin* **1989**, 7, 22-24.
- [15] Bundesregierung, *17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes* (17. BImSchV) - Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe, 23. November **1990**, Bundesgesetzblatt I, p. 2545.
- [16] H. Huang, A. Buekens, On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes, *Chemosphere* **1995**, 31, 4099-4117.
- [17] L. Stieglitz, Selected topics on the De Novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash, *Environ. Eng. Sci.* **1998**, 15, 5-18.
- [18] K. B. Carlsson, Dioxin destruction in catalysts for nitrogen oxide (NO_x)-reduction (SCR-DENOX), *Chemosphere* **1992**, 25, 135-138.
- [19] G. Mittelbach, Abatement of nitrogen oxide (NO_x) emissions by using the selective noncatalytic reduction (SNCR) process, *Technische Mitteilungen* **1987**, 80, 576-581.
- [20] H. Hartl, T. Angerer, *Erfahrungen mit SCR-Anlagen nach der Abfallverbrennung*, In: K.J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.), *Optimierung der Abfallverbrennung*, TK-Verlag, Neuruppin, **2004**, 443-77.
- [21] D. Menke, H. Fiedler, H. Zwahr, *PVC-Abfälle thermisch und stofflich verwerten statt PVC-Verzicht*, In: K.J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.) *Optimierungspotential der Abfallverbrennung*, TK-Verlag, Neuruppin, **2003**, 447-475.
- [22] L.-P. Nethe, *Der Einsatz von Sorbentien im gesamten Betrieb von Abgasreinigungsanlagen*, In: K.J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.), *Optimierungspotential der Abfallverbrennung*, TK-Verlag, Neuruppin, **2003**, 351-370.
- [23] O. Gohlke, M. Busch, Reduction of combustion by-products in WTE plants: O₂ enrichment of underfire air in the MARTIN SYNCOM process, *Chemosphere* **2001**, 42, 545-550.
- [24] P.H. Brunner, W. R. Ernst, Alternative methods for the analysis of municipal solid waste, *Waste Manag. Res.* **1986**, 4, 147-160.

- [25] P. H. Brunner, H. Mönch, The flux of metals through municipal solid waste incinerators, *Waste Manag. Res.* **1986**, 4, 105-119.
- [26] D. O. Reimann, Heavy metals in domestic refuse and their distribution in incinerator residues, *Waste Manag. Res.* **1989**, 7, 57-62.
- [27] F. J. Angenend, L. Trondt, Input and output of toxic materials. Material balancing in waste incineration exemplified by the waste incineration district heating power plant at Essen-Karnap, Germany, *VGB Kraftwerkstechnik* **1990**, 1, 36-42.
- [28] E. Schachermeyer, G. Bauer, E. Ritter, P.H. Brunner, *Messung der Güter- und Stoffbilanz einer Müllverbrennungsanlage*, Monographien Bd. 56, Bundesministerium für Umwelt: Wien, Österreich, **1993**.
- [29] L. S. Morf, P.H. Brunner, The MSW Incinerator as a Monitoring Tool for Waste Management, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 1825-1831.
- [30] A.J. Chandler, T.T. Eighmy, J. Hartlén, O. Hjelm, D. Kosson, S.E. Sawell, H.A. van der Sloot, J. Vehlow, International Ash Working Group (IAWG), In: Municipal Solid Waste Incinerator Residues, *Studies in Environmental Sciences* 67, Elsevier Sci., Amsterdam, **1997**.
- [31] Bund/Länder-AG DIOXINE: *Richtwerte zur Bodennutzung und -sanierung*, **1991**.
- [32] LAGA: Stoffliche Verwertung von Abfällen in und auf Böden, Stand 6. November **1997**.
- [33] U. Lahl, Utilization of refuse incineration slags after conventional processing. Part 2, *Müll und Abfall* **1992**, 24, 619-633.
- [34] J.J.E. Martin, O. Gohlke, *Energie und Inertstoffe aus Abfall*, In: K.J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.), *Optimierung der Abfallverbrennung*, TK-Verlag, Neuruppin, **2004**, 601-19.
- [35] U. Förster, G. Hirschmann, *Langfristiges Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacken*, UBA-FB 1460799A, Juni **1997**.
- [36] K. Wang, K. Chiang, J. Perng, C. Sun, The characteristics study on sintering of municipal solid waste incinerator ashes, *J. Hazard. Mater.* **1998**, 59, 201-210.

- [37] T. Mangialardi, Sintering of MSW fly ash for reuse as a concrete aggregate , *J. Hazard. Mater.* **2001**, *87*, 225-239.
- [38] L. Oden, W. O'Connor, *Vitrification of Residues (Ash) from Municipal Waste Combustion Systems*, The American Society of Mechanical Engineers, New York, **1994**.
- [39] I. Tadashi, Vitrification of fly ash by swirling-flow furnace, *Waste Management* **1996**, *16*, 453-460.
- [40] S. Sakai, M. Hiraoka, Leaching behavior of PCBs and PCDDs/DFs from some waste materials, *Waste Management* **2000**, *20*, 241-247.
- [41] J.R. Conner, *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*, Van Nostrand-Reinhold, New York, **1990**.
- [42] K.Y. Cheng, P.L. Bishop, Sorption, important in stabilized/solidified waste forms, *Hazardous Wastes & Hazardous Materials*. **1992**, *9*, 289-296.
- [43] M. Andac, F. P. Glasser, Long-term Leaching Mechanisms of Portland cement-stabilized municipal solid waste fly ash in carbonated water, *Cement and Concrete Research* **1999**, *29*, 179-186.
- [44] R. Derie, A new way to stabilize fly ash from municipal incinerators, *Waste Management (Oxford)* **1996**, *16*, 711.
- [45] B. Zeschmar-Lahl, *Die Senkenfunktion der Müllverbrennung*, In: K.J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.), *Optimierung der Abfallverbrennung*, TK-Verlag, Neuruppin, **2004**, 119-144.
- [46] J. Vehlow, H. Braun, K. Horch, A. Merz, J. Schneider, L. Stieglitz, H. Vogg, Semi-Technical demonstration of the 3-R process, *Waste Manage. Res.* **1990**, *8*, 461-472.
- [47] P. Baccini, P.H. Brunner, *Metabolism of the Anthroposphere*, Springer Verlag, New York, **2001**.
- [48] G. Döberl, P.H. Brunner, *Sächsische Abfalltage – Stilllegung und Nachsorge von Deponien*, 1.-2. März 2001, Hrsg. SIDAF – Sächsisches Informations- und Demonstrationszentrum, Abfallbehandlungsstrategien, Freiberg, **8**, **2001**.

- [49] K. Bosecker, Bioleaching: metal solubilization by microorganisms, *FEMS Microbiol. Rev.* **1997**, *20*, 591-604.
- [50] C.L. Brierley, Bacterial leaching, *Crit. Rev. Microbiol.* **1978**, *6*, 207-261.
- [51] A.E. Torma, I.G. Banhegyi, Biotechnology in hydrometallurgical processes, *Trends in Biotechnol.* **1984**, *2*, 13-15.
- [52] R.M. Atlas, R. Bartha, *Microbial ecology – Fundamentals and applications*, 4. Auflage, M. Park (Hrsg.), Addison Wesley Longman, **1997**.
- [53] S.P. Parker, *Concise Encyclopedia of Science and Technology*, Mc Graw-Hill, New York, **1992**.
- [54] S. Nagib, K. Inoue, Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching, *Hydrometallurgy* **2000**, *56*, 269-292.
- [55] S. Nagib, K. Inoue, Recovery of lead and zinc from a leach liquor produced from alkaline leaching of secondary fly ash from municipal incineration plants by means of liquid-liquid extraction using Kelex100 and D2EHPA, *Solvent Extraction Research and Development, Japan* **2000**, *7*, 55-67.
- [56] X. Querol, J.C. Umaña, A. Alastuey, C. Ayora, A. Lopez-Soler, F. Plana, Extraction of soluble major and trace elements from fly ash in open and closed leaching systems, *Fuel* **2001**, *80*, 801-813.
- [57] Z. Cai, D.H. Bager, T.H. Christensen, Leaching from solid waste incineration ashes used in cement-treated base layers for pavements, *Waste Management* **2004**, *24*, 603–612.
- [58] M. Toshihisa, S. Kazumasa, T. Hiroaki, Functions of solid waste landfill sites and quality of landfill waste, *J. Jpn. Waste Manage. Assoc.* **1998**, *51*, 557-561.
- [59] C.-C. Goh, K.-Y. Show, H.-K. Cheong, Municipal solid waste by fly ash as a blended cement material, *Journal of materials in civil Engineering* **2003**, *15*, 513-23.
- [60] K.-S. Wang, K.-Y. Chiang, K.-L. Lin, C.J. Sun, Effects of a water-extraction process on heavy metal behavior in municipal solid waste incinerator fly ash, *Hydrometallurgy* **2001**, *62*, 73-81.

- [61] N. Alba, S. Gasso, T. Lancorte, J.M. Baldasano, Characterization of municipal solid waste incineration residues from facilities with different air pollution control systems, *J. Air Waste Manage. Assoc.* **1997**, *47*, 1170-1179.
- [62] T.T. Eighmy, J.D. Eusden, J.E. Krzanowski, D.S. Domiango, D. Stampfli, P.M. Martin, P.M. Erickson, Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behaviour in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 629-646.
- [63] Y. Gong, D.W. Kirk, Behavior of municipal solid waste incinerator fly ash: I. General leaching study, *J. Hazard. Mater.* **1994**, *36*, 249-264.
- [64] C.S. Kirby, J.D. Rimstidt, Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ashes, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 652-660.
- [65] K. Sreenivasarao, G.W. Warren, M.D. McKinley, G. Gao, Hydrometallurgical treatment of municipal solid waste fly ash for simultaneous detoxification and metal recovery, *J. Environ. Sci. Health, Part A* **1997**, *32*, 1225-1245.
- [66] B.J. Stuart, D.S. Kosson, Characterization of municipal waste combustion air pollution control residues as a function of particle size, *Combust. Sci. Technol.* **1994**, *101*, 527-561.
- [67] C. Kersch, G.F. Woerlee, G.J. Witkamp, Supercritical Fluid Extraction of HM from fly ash, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 190-196.
- [68] T. Kind, Extraktive Abtrennung von Schwermetallen aus Prozeßlösungen der Hausmüllverbrennung, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, **1997**.
- [69] R.P.W.J. Struis, C. Ludwig, H. Lutz, A.M. Scheidegger, Speciation of Zinc in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash after Heat Treatment: An X-ray Absorption Spectroscopy Study, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 3760 – 3767.
- [70] A. Kida, Y. Noma, T. Imada, Chemical speciation and leaching properties of elements in municipal incinerator ashes, *Waste Management* **1996**, *16*, 527-536.
- [71] G.C.C. Yang, C.-M. Tsai, A study on heavy metal extractability and subsequent recovery by electrolysis for a municipal incinerator fly ash, *Journal of Hazardous Materials* **1998**, *58*, 103-120.

- [72] W.W. Reid, J.L. Young, Microbial oxidation process for recovering mineral values, *Int. Pat. Appl. WO 91/14008*, **1991**.
- [73] S. Bröer, R. Krämer, Lysine uptake and exchange in *Corynebacterium glutamicum*, *J. Bacteriol.* **1990**, *172*, 7241-7248.
- [74] W. Krebs, C. Brombacher, P.P. Bosshard, R. Bachofen, H. Brandl, Microbial recovery of metals from solids, *FEMS Microbiol. Rev.* **1997**, *20*, 605-617.
- [75] H.J. Rehm, *Biotechnology*, Vol. 10, II, Wiley Verlag, Weinheim, **2001**.
- [76] M. Riekkola-Vanhanen, S. Heimala, Electrochemical control in the biological leaching of sulfidic ores, *Biohydrometallurgical Technologies* **1993**, 561-570.
- [77] W. Sand, R. Hallmann, K. Rohde, B. Sobotke, S. Wentzien, Controlled microbiological in-situ stope leaching of a sulfidic ore, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1993**, *40*, 421-426.
- [78] R. Poulin, R.W. Lawrence, Economic and environmental niches of biohydro-metallurgy, *Min. Eng.* **1996**, *9*, 799-810.
- [79] A. Mayer, T. Rey, Innovative HSR Process to Transform Waste Incinerator Slag into Useful Mineral Additives, *Waste Management* **1996**, *16*, 27-33.
- [80] H. Ecke, H. Sakanakura, N. Tanaka, Lagerkvist A, State-of-the-art treatment processes for municipal solid waste incineration residues in Japan, *Waste Manage. Res.* **2000**, *18*, 41-51.
- [81] T. Fujimoto, E. Tanaka, Melting treatment for incinerated residue of municipal waste, *Proceedings from the Pacific Basin Conference on Hazardous Waste*, Singapore, 1989.
- [82] A. Jakob, S. Stucki, P. Kuhn, Evaporation of Heavy Metals during Heat Treatment of Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 2429-2436.
- [83] H. Lutz, Detoxification of filter ashes from waste incinerators, *Dissertation*, ETH Zürich, **2002**.

- [84] A. Jakob, S. Stucki, R.P.W.J. Struis, Complete Heavy Metal Removal from Fly Ash by Heat Treatment: Influence of Chlorides on Evaporation Rate, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 3275- und F3283.
- [85] Bundesamt für Umwelt Wald und Landschaft, Die Rückstände der Verbrennung, Flugasche und Filterkuchen, *Umwelt-Materialien Nr. 100*, Bern, **1998**.
- [86] Conzepte Technik Umwelt AG: „Der RESHMENT-Prozess“, Firmenschrift, Winterthur, Januar **2002**.
- [87] P. Gemperli, *Stiftung Auto-Recycling Schweiz* **2004**, *9*, 1-4.
- [88] D.O. Reimann, Use of TMT 15 for the removal of heavy metals in waste water from flue gas scrubbing, *Proc. Nat. Conf. Hazard. Wastes Hazard. Mater.* **1990**, *7*, 352-358.
- [89] D.O. Reimann, Schwermetallabtrennung aus Rauchgaswaschwässern mit TMT 15 – Erfahrungen des MHKW Bamberg, *Müllverbrennung Rauchgasreinigung.* **1983**, 897-914.
- [90] S. Hörler, Verfahren zur Aufbereitung von Elektrofilteraschen aus Müllverbrennungsanlagen, Abschlussbericht, *Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL, CH)* **2001**.
- [91] W.K. Lewis, W. G. Whitman, Principles of gas absorption, *Ind. Eng. Chem.* **1924**, *16*, 1215-20.
- [92] P.R. Danesi, *Principles and Practices of Solvent Extraktion*, Verlag Marcel Dekker, New York, **1992**.
- [93] R. Higbie, The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure, *Trans. Amer. Inst. Chem.* **1935**, *31*, 365-389.
- [94] P. V. Danckwerts, Significance of liquid-film coefficients in gas absorption, *Ind. Eng. Chem.* **1951**, *43*, 1460.
- [95] P. Trambouze, in *Multiphase Chemical Reactors*, A.E. Rodrigues, J.M. Calo, N.H. Sweed (Hrsg.), Sijthoff & Nordhoff, Rockville, Maryland, USA, **1981**.

- [96] F. Baumgärtner, L. Finsterwalder, Transfer mechanism of uranium(VI) and plutonium(IV) nitrate in the system nitric acid-water/tributylphosphate-dodecane, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 108-112.
- [97] G. M. Ritcey, A. W. Ashbrook, *Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy, Part I* **1984**, Elsevier, Amsterdam.
- [98] A. von Imhof, Zur Kinetik der Kobaltdithizonatbildung im System Wasser-Tetrachlorkohlenstoff als homogene und heterogene Reaktion, *Dissertation* **1987**, Technische Universität München.
- [99] Y. Marcus, A.S. Kertes, *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, J. Wiley & Sons, London **1969**
- [100] W. Nitsch, The concept of interfacial reactions for mass transfer in liquid/liquid systems, *Faraday Disc. Chem. Soc.* **1984**, *77*, 85.
- [101] W. Nitsch, M. Raab, R. Wiedholz, Zum Transportmechanismus der Wärme- und Stoffübertragung zwischen turbulenten bewegten flüssigen Phasen, *Chem. Ing. Tech.* **1973**, *16*, 1026-1032.
- [102] W. Nitsch, B. Kruis, The influence of flow and concentration on the mass transfer mechanism in chelating liquid/liquid-extractions, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 857-864.
- [103] W. Nitsch, G. J. Kähni, The flow dependence of material- and heat transfer between liquid phases in stirring cells, *Chem. Ing. Tech.* **1979**, *51*, 890-891.
- [104] C.J. Mumford, Advances in equipment for liquid-liquid extraction, *Br. Chem. Eng.* **1968**, *13*, 981-986.
- [105] B.M. Kim, Membrane-based solvent extraction for selective removal and recovery of metals, *J. Membrane Sci.* **1984**, *21*, 5-19.
- [106] M. Cox, Solvent extraction in hydrometallurgy, Editor: J. Rydberg, *Solvent Extraction Principles and Practice* (2nd Edition), Marcel Dekker (Hrsg.), New York, **2004**, 455-505.

- [107] H.J. Bart, R. Berger, T. Misek, M.J. Slater, J. Schröter, B. Wachter, Recommended systems for liquid extraction studies, J.C. Godfrey, M.J. Slater (Hrsg.), *Liq.-Liq. Extr. Equip.*, Wiley-Verlag, Chichester, UK, **1994**, 15-43.
- [108] S.A.K. Jeelani, S. Hartland, Effect of dispersion properties on the separation of batch liquid-liquid dispersions, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 547-554.
- [109] M. Torz, K. Alejski, J. Szymanowski, Extraction of zinc(II) in hollow fiber modules, *Polish Journal of Chemical Technology* **2003**, *5*, 65-66.
- [110] U.A. Daiminger, A.G. Geist, W. Nitsch, P.K. Plucinski, Efficiency of hollow fibre modules for nondispersive chemical extraction, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 184-191.
- [111] K.A. Schimmel, S. Ilias, S. Akella, Nondispersive liquid-liquid extraction of Zn(II), Cu(II), Co(II), and Cd(II) from dilute solution with DEHPA in a hollow-fiber membrane module, *Sep. Sci. Tec.* **2001**, *36*, 805-821.
- [112] F. Luo, D.Q. Li, Y.L. Wu, Extraction and separation of cadmium(II), iron(III), zinc(II), and europium(III) by Cyanex 302 solutions using hollow fiber membrane modules, *Solv. Extr. Ion Exch.* **2004**, *22*, 105-120.
- [113] A. Baudot, J. Floury, H.E. Smorenburg, Liquid-liquid Extraction of aroma compounds with hollow fibre contactor, *AIChE Journal* **2001**, *47*, 1780-93.
- [114] B. Saikia, N.N. Dutta, N.N. Dass, Extraction of L-Phenylalanine in hollow fibre membrane, *J. Membrane Sci.* **2003**, *225*, 1-13.
- [115] A. Gabelmann, S.-T. Hwang, Hollow fibre membrane contactors, *J. Membrane Sci.* **1999**, *159*, 61-106.
- [116] U. Daiminger, Reaktivextraktion in Hohlfasermodule: Möglichkeiten und Grenzen einer neuen Trenntechnik, *Dissertation*, TU München, **1996**.
- [117] P.M. Schöner, Chemisch gesteuerte Flüssig/Flüssig Extraktion in Hohlfasermodule: Modellierung und Verifizierung, *Dissertation*, TU München, **2001**.
- [118] A.S. Kertes, Der Chemismus des Solventextraktion, in C. Hanson (Hrsg.), *Neuere Fortschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion*, Sauerländer, Aarau und Frankfurt am Main, **1974**, 31-102.

- [119] M. Schuster, N-Acylthioharnstoffe – Selektive Liganden für die Komplexierung von Schwer- und Edelmetallen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 682-691.
- [120] O.V. Singh, S.N. Tondon, Extraction of Cadmium als Chloride by High Molecular Weight Amines and Quaternary Ammonium Salt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 607-612.
- [121] F. Xun, L. Huan, C. Hui, H. Zhengshui, W. Debao, Three Phase Extraction Study of the TOA-Alkane/HCl (Zn^{2+} or Fe^{3+}) Systems, *Solv. Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 1281-1293.
- [122] J. Niemczewska, R. Cierpiszewski, J. Szymanowski, Mass transer of zinc(II) extraction from hydrochloric acid solution in the Lewis cell, *Desalination* **2004**, *162*, 169-77.
- [123] R. Cierpiszewski, I. Miesia, M. Regel-Rosocka, A.M. Sastre, J. Szymanowski, Removal of zinc(II) from spent hydrochloric acid solutions from hot galvanizing plants, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 598-603.
- [124] Bayer AG, *Baysolvex[®] D2EHPA für die Flüssig/Flüssig-Extraktion*, Produktinformation.
- [125] R. Grimm, Z. Kolarik, Acidic organophosphorus extractants, XXV. Properties of complexes formed by copper(II), cobalt(II), nickel(II), zinc(II), and cadmium(II) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in organic solvents, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 1493-1500.
- [126] A.M. Sastre, M. Muhammed, The Extraction of Zinc(II) from Sulphate and Perchlorate Solutions by Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid Dissolved in Isopar-H, *Hydrometallurgy* **1984**, *12*, 177-193.
- [127] Z.C. Li, W. Furst, H. Renon, Extraction of Zinc(II) from Chloride and Perchlorate Aqueous Solutions by Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid in Escaid 100: Experimental Equilibrium Study, *Hydrometallurgy* **1986**, *16*, 231-241.
- [128] A.M.M. Daudinot, E.G. Liranza, Cation Separation Sulphate Medium Using Solvent Extraction, Solvent Extraction for the 21st Century, Volume 1., Proceedings of International Solvent Extraction Conference (ISEC'99), Barcelona, **1999**, 753-758.

- [129] E.G.Liranza, A.M.M. Daudinot, R.V. Martinez, B.R. Barzaga, Solvent Extraction Studies from Cobalt and Nickel Separation from the Proceedings of Ammonium Carbonate Mixed Sulfides, Solvent Extraction for the 21st Century, Volume 1., Proceedings of International Solvent Extraction Conference (ISEC'99), Barcelona, **1999**, 735-740.
- [130] K.C. Sole, J.B. Hiskey, Solvent Extraktion of Copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301, *Hydrometallurgy* **1995**, 37, 129-147.
- [131] W.A. Rickelton, R.J. Boyle, The selective recovery of zinc with new thiophosphinic acids, *Solv. Extr. Ion Exch.* **1990**, 8, 783-797.
- [132] D.S. Flett, New reagents or new ways with old reagents, *J. Chem. Tech. Biotech.* **1999**, 74, 99-05.
- [133] Cytec, *Cyanex 272 Extractant*, Produktinformation **1994**.
- [134] X. Fu, X. Yahong; X. Shuyun; S. Zhang, Z. Hu, Study on the thiophosphinic extractants. I. The basic properties of the extractants and the phase behavior in their saponified systems, *Solv. Extr. Ion Exch.* **2002**, 20, 331-344.
- [135] W.A. Rickelton, A.J. Robertson, D.R. Burley, *Selective Removal of Cobalt (II) from Aqueous Solutions with Phosphinic Extractants* **1982**, U.S. Patent 4, 348, 367.
- [136] W.A. Rickelton, D.S. Flett, D.W. West, Cobalt-nickel separation by solvent extraction with bis(2,4,4 trimethylpentyl)phosphinic acid, *Solv. Extr. Ion Exch.* **1984**, 2, 815-838.
- [137] P.R. Danesi, L. Reichley-Yinger, C. Cianetti, P. G. Rickert, Selectivity-structure trends in the extraction of Co(II) and Ni(II) by dialkyl phosphoric, alkyl alkylphosphonic, and dialkylphosphonic acids, *Solv. Extr. Ion Exch.* **1984**, 2, 781-814.
- [138] W.A. Rickelton, D. Nucciarone, The treatment of cobalt/nickel solutions using Cyanex extractants, in *Nickel Cobalt 97 Vol 1 Hydrometallurgy and Refining of Nickel and Cobalt*, W.C. Cooper, I. Mihaylov (Hrsg.), The Metallurgical Society of CIM, Montreal, **1997**, 275-292.

- [139] C. Yuan, H. Ma, C. Pan, W.A. Rickelton, Synergistic extraction of rare earths based on Cyanex 272, in *Value Adding Through Solvent Extraction, Proc. ISEC'96*, D.C. Shallcross, R. Paimin, L.M. Prvcic (Hrsg.), Universität Melbourne, **1996**, 1, 733-738.
- [140] G.M. Ritcey, W.A. Ashbrook, *Solvent Extraction: Principles and applications to process metallurgy*, Elsevier, Amsterdam **1979**.
- [141] E. Paatero, T. Lantto, P. Ernola, Effect of trioctylphosphine oxide on phase and extraction equilibria in systems containing Cyanex 272, *Solv. Extr. Ion Exch.* **1990**, 8, 371-388.
- [142] K.C. Sole, J.B. Hiskey, Solvent extraction characteristics of thiosubstituted organophosphinic acid extractants, *Hydrometallurgy* **1992**, 30, 345-365.
- [143] A.M. Sastre, N. Miralles, E. Figuerola, Extraction of divalent metals with Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid, *Solv. Extr. Ion Exch.* **1990**, 8, 597-614.
- [144] M.S. Shamsul, M.K.H. Talukder, Cyanex-272 complexes of some first transition metal ions, *Journal of Bangladesh Chemical Society.* **1995**, 8, 105-110.
- [145] A.L. Salgado, A.M.O. Veloso, D.D. Pereira, G.S. Gontijo, A. Salum, M.B. Mansur, Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272, *Journal of Power Sources* **2003**, 115, 367-373.
- [146] Y.G Wang, L.G. Wang, D.Q. Li, Synergistic extraction of zinc(II) with mixtures of CA-100 and Cyanex 272, *Sep. Sci. Tec.* **2003**, 38, 2291-2306.
- [147] Q. Jia, D. Li, C. Niu, Synergistic extraction of zinc(II) by mixtures of primary amine N1923 and Cyanex 272, *Solv. Extr. Ion Exch.* **2002**, 20, 751-764.
- [148] A. Van Schoor, *Diplomarbeit*, TU München **1978**.
- [149] Bundesumweltministerium, *Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen vom 14. Mai 1993, aktualisiert März 2001*.
- [150] S. Hoffmann, Phasenseparation von O/W-Emulsionen durch Koaleszenz in durchströmten, hydrophoben Membranen, *Dissertation*, TU München, **1999**.

- [151] R.R. Bumb, W.B. Crummett, S.S. Cutie, J.R. Gledhill, R.H. Hummel, R.O. Kagel, L.L. Lamparski, E.V. Luoma, D.L. Miller, T.J. Nestruck, L.A. Shadoff, R.H. Stehl, J.S. Woods, Trace chemistries of fire: a source of chlorinated dioxins, *Science* **1980**, *210*, 385-390.
- [152] W. B. Crummett, D.I. Townsend, The trace chemistries of fire hypothesis: review and update, *Chemosphere* **1984**, *13*, 777-788.
- [153] H. Fiedler, Formation and sources of PCDD/PCDF, *Organohalogen Compounds* **1993**, *11*, 221-228.
- [154] M. Ragazzi, N. Sibisi, PCDD/F emissions from municipal solid waste and RDF combustion facilities: a comparison, *Organohalogen Compounds* **2003**, *63*, 138-141.
- [155] K. Everaert, J. Baeyens, The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes, *Chemosphere* **2002**, *46*, 439-448.
- [156] North Atlantic Treaty Organization/Committee on the Challenges of Modern Society, Report Number 176: *International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds*, August **1988**.
- [157] W. S. Gosset (Student), The probable error of mean, *Biometrika* **1908**, *6*, 1-25.
- [158] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, VCH, Weinheim **1992**.
- [159] Deutsches Institut für Normung e. V., *DIN 32 645 Mai 1994*, Beuth Verlag, Berlin **1994**.
- [160] L. A. Currie, G. Svehla, Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis, *Pure and Applied. Chemistry*. **1994**, *66*, 595-608.