

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5975

Extraktive Abtrennung von Schwermetallen aus Prozeßlösungen der Hausmüllverbrennung

Th. Kind

Institut für Technische Chemie

Juni 1997

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5975

**Extraktive Abtrennung von Schwermetallen aus
Prozeßlösungen der Hausmüllverbrennung**

Th. Kind

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät für Naturwissenschaften und Mathematik der
Technischen Universität Dresden genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1997

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Kurzfassung

Extraktive Abtrennung von Schwermetallen aus Prozeßlösungen der Hausmüllverbrennung

Bei Hausmüllverbrennungsanlagen mit nasser Rauchgasreinigung entstehen Prozeßlösungen, z.B. das saure Rauchgaswaschwasser, die Schwermetalle enthalten wie Hg(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II) und Fe(II/III). Aus der üblichen Abwasserbehandlung erhält man die Schwermetalle nur als nicht verwertbaren Rückstand. Deswegen wurde speziell für die Abtrennung und die Gewinnung von Quecksilber aus dem sauren Rauchgaswaschwasser ein Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren entwickelt. Der Prozeß zur Hg(II)-Abtrennung basiert auf der Extraktion mit dem Anionenaustauscher Aliquat 336, gelöst in einem Gemisch aus n-Paraffinen und 1-Decanol. Nach einer mehrstufigen Wäsche erfolgt die Rückextraktion mit wäßriger Ethylendiaminlösung. Das Verfahren wurde im halbtechnischen Maßstab für HCl-Konzentrationen der Speiselösung zwischen 0,5 und 5 M sowohl mit Modellösungen als auch mit realem Rauchgaswaschwasser der Versuchsanlage TAMARA getestet. Eine Gewinnung des Quecksilbers aus dem Rückextrakt ist durch elektrochemische Reduktion einfach möglich. Das beschriebene Extraktionsverfahren kann auch auf die Wiedergewinnung von Cadmium und Zink übertragen werden.

Abstract

Extractive Separation of Heavy Metals From Process Solutions of Municipal Solid Waste Incineration

Municipal solid waste incineration plants equipped with wet flue gas scrubbing generate process solutions like acid flue gas scrubbing water containing heavy metals such as Hg(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), and Fe(II/III). The specification of these heavy metals does usually prevent a utilization. Hence a special solvent extraction process has been developed for the removal and the recovery of Hg(II) from acid flue gas scrubbing solutions. The process is based upon extraction of chloromercurat complexes by means of the anionexchanger Aliquat 336 solved in a mixture of n-paraffins and 1-decanole. After multiple washing stages the mercury is stripped using an aqueous ethylenediamine solution. The process was tested on a semi-technical scale for feed solutions containing hydrochloric acid in a concentration range of 0.5 - 5 mole/l. Model solutions as well as flue gas scrubbing solutions from the TAMARA test incinerator for municipal solid waste have been used. The mercury can easily be recovered out of the stripping phase by electrolysis. The described solvent extraction process can also be applied to the recovery of cadmium and zinc.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist in Zusammenarbeit des Instituts für Technische Chemie/Bereich Thermische Abfallbehandlung des Forschungszentrums Karlsruhe und des Instituts für Anorganische Chemie der TU Dresden entstanden. Den wissenschaftlichen Betreuern Herrn Dr. Braun und Herrn Dr. Stephan danke ich sehr für die dazu gebotenen Möglichkeiten und die während der Bearbeitung vermittelten Erfahrungen.

Zu besonderem Dank bin ich gegenüber Herrn Prof. Dr. Vogg und Herrn Prof. Dr. Gloe verpflichtet. Ihr stetes Interesse begleitete den Fortgang meiner Arbeit und trug mit wertvollen Anregungen zum Gelingen bei.

Weiterhin möchte ich Herrn Dr. Zimmer vom Institut für Technische Chemie der TU Dresden für die großzügige Unterstützung bei den Untersuchungen zur elektrochemischen Metallabscheidung sehr herzlich danken.

Herzlicher Dank gebührt ebenso allen hier persönlich unerwähnt gebliebenen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Technische Chemie/Bereich Thermische Abfallbehandlung des Forschungszentrums Karlsruhe und des Instituts für Anorganische Chemie der TU Dresden, die mit ihrer Unterstützung zum Erfolg dieser Arbeit beitrugen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Zur Rolle der Schwermetalle im Prozeß der Hausmüllverbrennung	3
1.2. Möglichkeiten zur Schwermetallabtrennung bei der Hausmüllverbrennung	7
1.2.1. Verfahren zur Rauchgasreinigung mit Rückstandsbehandlung (3R-Verfahren)	7
1.2.2. Schwermetallabtrennung aus Rauchgaswaschwasser	8
1.3. Zielsetzung	12
2. Grundlagen eines Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozesses	13
2.1. Aufbau und allgemeine Gesetzmäßigkeiten	13
2.2. Extraktion von Metallspezies	21
3. Auswahl des Extraktionsmittels für die Abtrennung von Quecksilber(II), Cadmium(II), Zink(II), Blei(II), Eisen(III), Kupfer(II) und Nickel(II) aus chloridhaltigen Lösungen	25
3.1. Quecksilber(II)-Extraktion aus dem sauren Rauchgaswaschwasser	25
3.2. Extraktion von Cadmium(II), Zink(II), Blei(II), Eisen(III), Kupfer (II) und Nickel(II) aus Prozeßlösungen des 3R-Verfahrens	30
4. Modelluntersuchungen zur Quecksilber(II)-Extraktion aus Rauchgaswaschwasser mit Aliquat 336 und zur Rückextraktion mit Ethylendiamin	35
4.1. Extraktionsgleichgewicht $\text{HgCl}_2 / (\text{Na, H})\text{Cl} / \text{H}_2\text{O} - \text{Aliquat 336} / \text{Modifier} / \text{Paraffin}$	35
4.1.1. Modifiereinfluß	35
4.1.2. Chlorid- und pH-Abhängigkeit	40
4.1.3. Bromid- und Iodideinfluß	44
4.1.4. Temperatureinfluß	45
4.1.5. Bestimmung der Extraktionsisothermen	47
4.2. Quecksilber(II)-Rückextraktion mit Ethylendiamin	50
4.2.1. pH- und Chlorideinfluß	50
4.2.2. Bromid- und Iodideinfluß	52
4.2.3. Bestimmung der Rückextraktionsisothermen und Temperatureinfluß	57
4.3. Einfluß von Wasserstoffperoxid auf die Quecksilber(II)- und Iodidverteilung	58

5.	Modelluntersuchungen zur Extraktion von Cd(II), Zn(II), Pb(II), Fe(III) und Cu(II) aus chloridhaltigen Lösungen mit Aliquat 336 und zur Rückextraktion	62
5.1.	Extraktion mit Aliquat 336	62
5.2.	Rückextraktion mit Ethylendiamin und Wasser	70
6.	Bestimmung von Extraktions- und Rückextraktionsmittelverlusten im Trennprozeß	75
6.1.	Löslichkeit von Aliquat 336 in der wäßrigen Phase	75
6.2.	Löslichkeit von Ethylendiamin in der organischen Phase	78
7.	Elektrochemische Abscheidung von Quecksilber, Cadmium und Zink aus wäßriger Ethylendiaminlösung	80
8.	Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Quecksilber(II)-Extraktion mit Aliquat 336 aus Rauchgaswaschwässern	86
8.1.	Anlagenbeschreibung	86
8.2.	Kontinuierliche Extraktion von Hg(II) mit der Labor-Mixer-Settler-Anlage MSU 0,5	88
8.3.	Kontinuierliche Hg(II)-Extraktion mit der Mixer-Settler-Anlage MSU 5 bei Betrieb der Abfallverbrennungsanlage TAMARA	92
8.3.1.	Hg(II)-Extraktion	93
8.3.2.	Bromid- und Iodidverhalten bei der Hg(II)-Extraktion	103
8.3.3.	Schwermetallkoextraktion bei der Hg(II)-Extraktion	105
8.4.	Kontinuierliche Hg(II)-Extraktion mit der Mixer-Settler-Anlage MSU 5 aus einer Modellösung mit einer Salzsäurekonzentration von 5 M	107
8.5.	Verfahrensschema zur Quecksilber(II)-Abtrennung aus Rauchgaswaschwässern	112
8.5.1.	Quecksilber(II)-Abtrennung aus Rauchgaswaschwässern mit einer Salzsäurekonzentration von 0,5 - 1 M	112
8.5.2.	Quecksilber(II)-Abtrennung aus Rauchgaswaschwässern mit einer Salzsäurekonzentration von 5 M	115
9.	Entwicklung und Erprobung von Verfahren zur kontinuierlichen Extraktion von Zink(II) und Cadmium(II) aus einer Prozeßlösung des 3R-Verfahrens	117
9.2.2.	Extraktion von Zn(II) und Cd(II) in Gegenwart von Cu(II) in der Labor-Mixer-Settler-Anlage MSU 0,5 aus chloridhaltiger Modellösung	117

9.2.	Verfahrensmöglichkeiten für die Zink(II)- und Cadmium(II)-Abtrennung aus dem 3R-Filtrat	120
10.	Zusammenfassung	123
11.	Experimentelle Angaben	126
11.1.	Chemikalien	126
11.2.	Durchführung der Experimente	126
11.2.1.	Grundlagenuntersuchungen	126
11.2.2.	Mixer-Settler-Experimente	127
11.2.3.	Elektrochemische Reduktion von Hg(II), Zn(II) und Cd(II)	127
11.3.	Analytik	128
11.3.1.	Bestimmung der Metallkonzentrationen	128
11.3.2.	Bestimmung der Halogenidkonzentrationen	128
11.3.3.	pH-Messung bzw. Säure- und Basenbestimmung	129
11.3.4.	Bestimmung kleiner Aliquat 336- und Ethylendiaminkonzentrationen	129
12.	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen, Symbole und Konzentrationsangaben	131
13.	Literaturverzeichnis	134

1. Einleitung

Bei einem jährlichen Hausmüllaufkommen von ca. $35 \cdot 10^6$ Tonnen in Deutschland und dem sich immer mehr verknappenden Deponieraum stellt die Abfallverbrennung neben Müllvermeidung und Wiederverwendung die günstigste Möglichkeit zur Reduktion des Abfallvolumens dar. Etwa ein Viertel der kommunalen Abfälle wird derzeit in insgesamt 52 deutschen Verbrennungsanlagen thermisch behandelt. Der hohe Stellenwert, den die Verbrennung im Gesamtkonzept der Abfallwirtschaft für die Entsorgung des Restmülls einnimmt, ist daran zu erkennen, daß sich weitere ca. 20 Anlagen in Planung oder in Bau befinden.

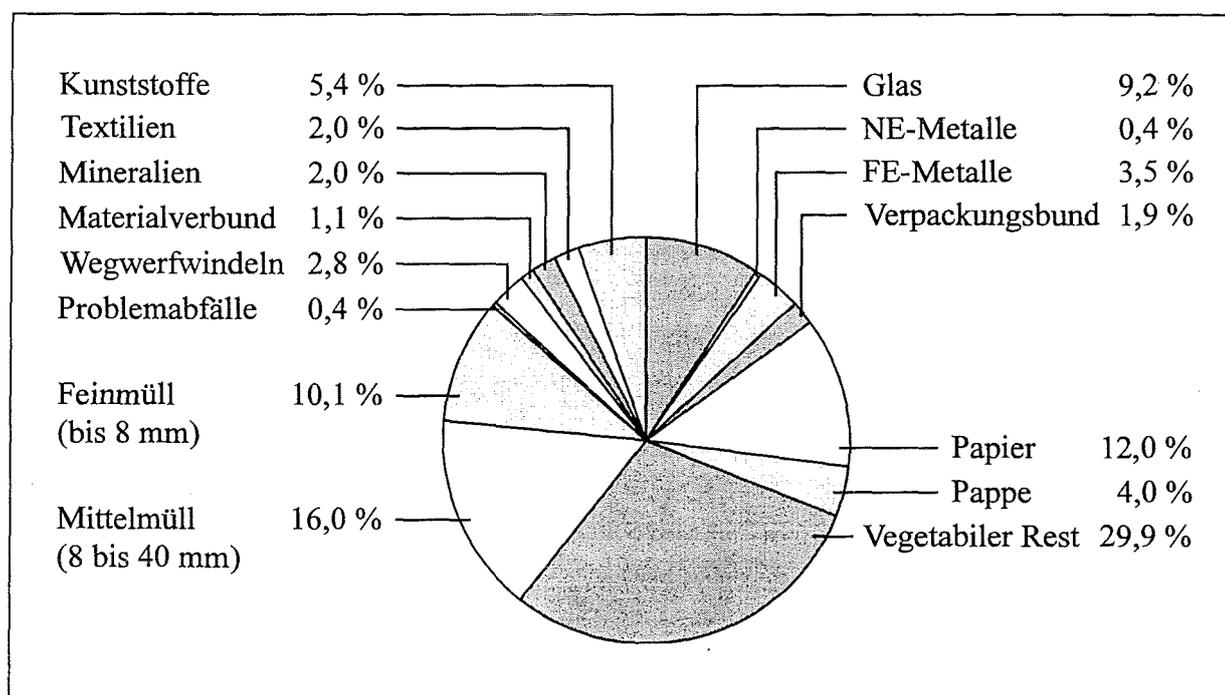


Abb. 1.1 Restmüllzusammensetzung [1.1]

Betrachtet man die Restmüllzusammensetzung [1.1] (Abb. 1.1), so besteht der Müll zu zwei Dritteln aus mineralischen Substanzen und Wasser und zu einem Drittel aus brennbarem Material mit einem hohen Gehalt an chemisch gebundener Energie. Der Energieinhalt des Mülls, ausgedrückt durch den unteren Heizwert $H_u = 8 - 12$ MJ/kg, liegt im unteren Heizwertbereich von Braunkohle. Durch eine thermische Behandlung wird so, neben der angestrebten Volumenreduktion, auch eine energetische Nutzung des Abfalls erreicht.

Ein wesentlicher Gesichtspunkt bei der thermischen Behandlung ist die Möglichkeit zur Mineralisierung des bei der Verbrennung entstehenden wichtigsten Reststoff-

stroms, der sogenannten Schlacke, mit dem durch die Technische Anleitung Siedlungsabfall [1.2] geforderten niedrigen Restkohlenstoffgehalt für Deponiegut. Dieses Ziel kann über die Wahl der Verbrennungstemperatur erreicht werden. Hohe Prozeßtemperaturen (ca. 1000°C) fördern den Ausbrand. Gleichzeitig sintert die Schlacke, und es entsteht ein Produkt mit einer hohen Auslaugstabilität [1.3], von dem kaum noch eine Gefährdung für die Umwelt ausgeht. Die Produktion einer inerten Schlacke ermöglicht somit nicht nur deren sichere Deponierung, sondern eröffnet auch Möglichkeiten zu deren Verwertung.

Tabelle 1.1 Schwermetallkonzentrationen im Hausmüll [1.4]

Element	Konzentration im Hausmüll µg/g		
Antimon	10	-	60
Arsen	3	-	9
Blei	400	-	1000
Cadmium	5	-	15
Chrom	40	-	400
Eisen	25000	-	50000
Kupfer	200	-	1000
Mangan	200	-	500
Nickel	20	-	130
Quecksilber	0,5	-	5
Zink	600	-	2000

Ein besonderes Augenmerk kommt unter dem oben genannten Gesichtspunkt den im Hausmüll enthaltenen toxischen bzw. ökotoxischen Schwermetallen und ihren Verbindungen zu (ausschnittsweise in Tabelle 1.1 wiedergegeben). Diese müssen an ihrer Verbreitung in der Umwelt gehindert werden. Im Gegensatz zu den Organika, die bei der Verbrennung zerstört werden, gelangen die Schwermetalle entweder in die Schlacke oder ins Abgas [1.4]. Die Metalle lassen sich dabei in leichter flüchtige (grau markiert in Tabelle 1.1) und schwerer flüchtige (lithophile, weißer Hintergrund in

Tabelle 1.1) einteilen. Unter den Prozeßbedingungen der Hausmüllverbrennung können durch hohe Verbrennungstemperaturen die schwerer flüchtigen Metalle fest in die Matrix eingebunden und somit fixiert werden. Die leichter flüchtigen Metalle, darunter die sehr toxischen Elemente Cadmium und Quecksilber, werden aus dem Gutbett ausgetrieben und gelangen ins Rauchgas. Durch den Einsatz moderner Rauchgasreinigungstechniken gelingt es, die verflüchtigten Schwermetalle aus dem Rohgas abzutrennen und die vom Gesetzgeber mit dem Bundesimmissionsschutzgesetz [1.5] vorgegebenen strengen Normen emissionsseitig zu erfüllen. Die Schadstoffe konzentrieren sich in den Produkten der Rauchgasreinigung vor allem im Flugstaub. Dieser im Vergleich zur ursprünglichen Abfallmenge kleine Volumenstrom kann kontrolliert endgelagert oder weiterbehandelt werden. Eine Methode zur Behandlung von Flugstaub ist das im Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) entwickelte 3R-Verfahren [1.6, 1.7]. Dabei erfolgt eine Verknüpfung von Rauchgasreinigung und Flugstaubaufarbeitung. Die Möglichkeit der Fixierung und Abtrennung von toxischen Schwermetallen in konzentrierter Form aus dem Hausmüll ist ein Gesichtspunkt von modernen Müllverbrennungsanlagen (MVA) als Schadstoffsene [1.8].

Ein Element, das insbesondere durch Batterien, Thermometer, Amalgame, Leuchtstoffröhren und elektrische Kontakte [1.4] in den Hausmüll eingetragen wird, ist Quecksilber. Dieser Schadstoff ist zwar in einem mengenmäßig geringen Anteil im Abfall enthalten, unterscheidet sich aber durch seine sehr hohe Flüchtigkeit von den anderen Schwermetallen [1.4, 1.9, 1.10, 1.11]. Diese Eigenschaft erfordert, daß für Quecksilber in der Rauchgasreinigung ein eigenes Abtrennkonzzept realisiert wird.

1.1. Zur Rolle der Schwermetalle im Prozeß der Hausmüllverbrennung

Für die Klassifizierung von MVA mit der zur Zeit in Deutschland ausschließlich betriebenen Rostfeuerung gibt es verschiedene Möglichkeiten. Es kann eine Unterteilung nach der Art der Feuerung im Gegen-, Mittel- und Gleichstrom oder nach der Rostart in Vorschub-, Rückschub- und Walzenrost vorgenommen werden. Eine weitere Variante, MVA zu klassifizieren, die hinsichtlich des hohen Stellenwertes des Umweltschutzes an Bedeutung gewinnt, ist die Art der Rauchgasreinigung. Für die Reinigung des bei der Verbrennung entstehenden Rohgases existieren drei verschiedene Konzepte: trockene, quasi trockene und nasse Rauchgasreinigungsverfahren. Der Vorteil der nassen Verfahren ist in sehr hohen Abscheidegraden (HCl, SO₂) und im Anfall geringerer Abproduktmengen durch den nahezu stöchiometrischen Chemikalienverbrauch zu sehen. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf nur auf die nasse

Rauchgasreinigung eingegangen. Als Beispiel für eine MVA mit Rostfeuerung und nasser Rauchgasreinigung wird nachfolgend die Karlsruher Versuchsanlage TAMARA näher vorgestellt (s. Abb. 1.2).

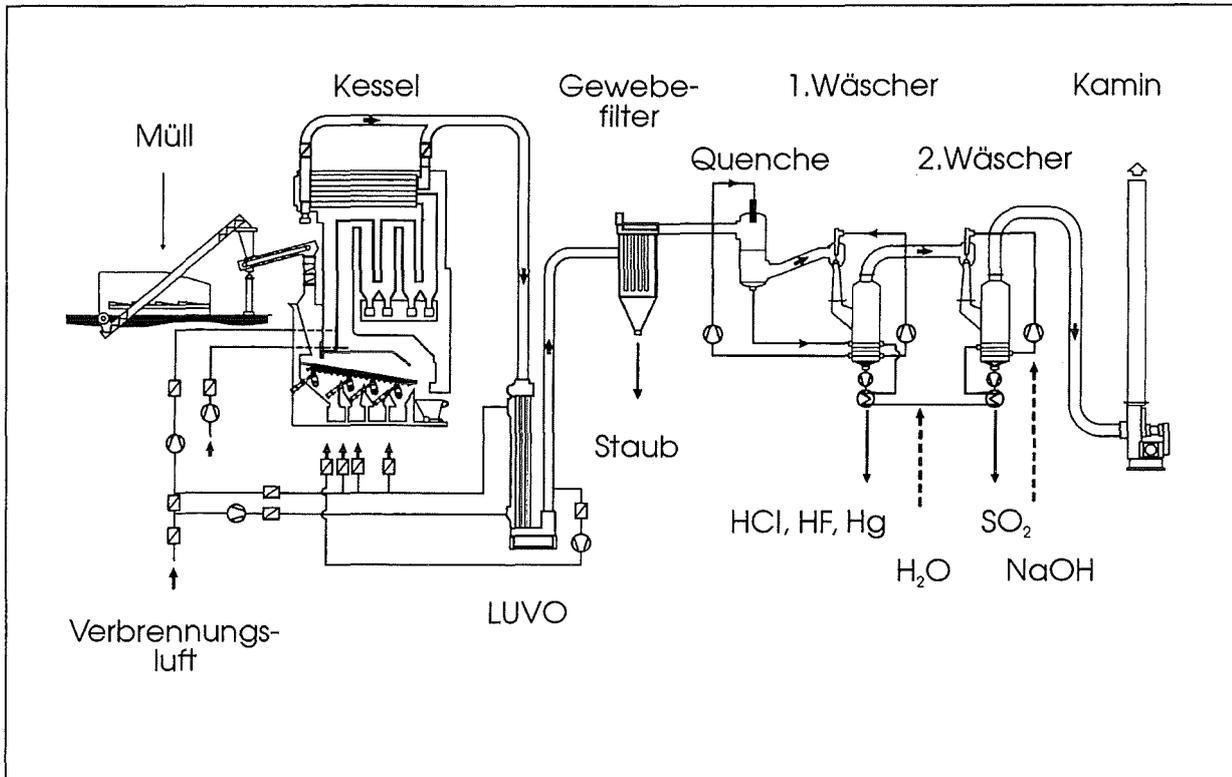


Abb. 1.2 Karlsruher Versuchsanlage zur schadstoffarmen Hausmüllverbrennung TAMARA

Der TAMARA-Ofen ermöglicht über eine veränderbare Keramikdecke eine variable Feuerraumgeometrie mit Fahrweisen im Gegen-, Mittel- oder Gleichstrom. Der Müll wird mit einer Temperatur von etwa 1000°C auf einem Vorschubrost verbrannt, wobei ca. ein Drittel der Ausgangsmasse als Schlacke anfällt. Dabei verteilen sich die Schwermetalle in Abhängigkeit von ihrer Neigung, unter den Prozeßbedingungen flüchtige Spezies (Chloride) zu bilden, anteilmäßig auf Schlacke und Gasphase [1.4]. Extremes Verhalten zeigen Quecksilber und Eisen. Während Quecksilber zu 98 % ins Rauchgas übergeht, wird Eisen in vergleichbarem Maße in die Schlacke eingebunden. Zwischen den genannten Eckpunkten stehen die Metalle Cadmium, Zink, Blei, Kupfer und Nickel, deren Flüchtigkeit in der angegebenen Reihenfolge abnimmt (vgl. Abb. 1.3). Quecksilber liegt in der Gasphase bei hohen HCl-Konzentrationen und ausreichendem Restsauerstoffgehalt fast ausschließlich als HgCl_2 vor [1.9, 1.10, 1.11].

Entsprechend Abb. 1.2 passiert das mit HCl, HF, SO_2 , HgCl_2 und Flugasche beladene Rohgas nach dem Kessel, der zur Energieauskopplung dient, eine Rauchgasreini-

gungstrecke mit Gewebefilter, Quenche und einer zweistufigen Gaswäsche aus saurem und neutralem Wäscher, bevor es als Reingas den Kamin verläßt.

Im Filter wird bei einer Betriebstemperatur von ca. 200°C die Flugasche abgetrennt, auf der die flüchtigen Schwermetalle beim Verlassen des Brennraums kondensieren. Aufgrund seines hohen Dampfdrucks verbleibt allein das Quecksilber(II)-chlorid im Rauchgas. Die Quecksilbermenge, die in Form von Hg_2Cl_2 auf den Filterstaub aufzieht, ist gering [1.9]. Der Filterstaub, der leicht abgetrennt und entsorgt werden kann, bildet somit im Prozeß keine Quecksilbersenke.

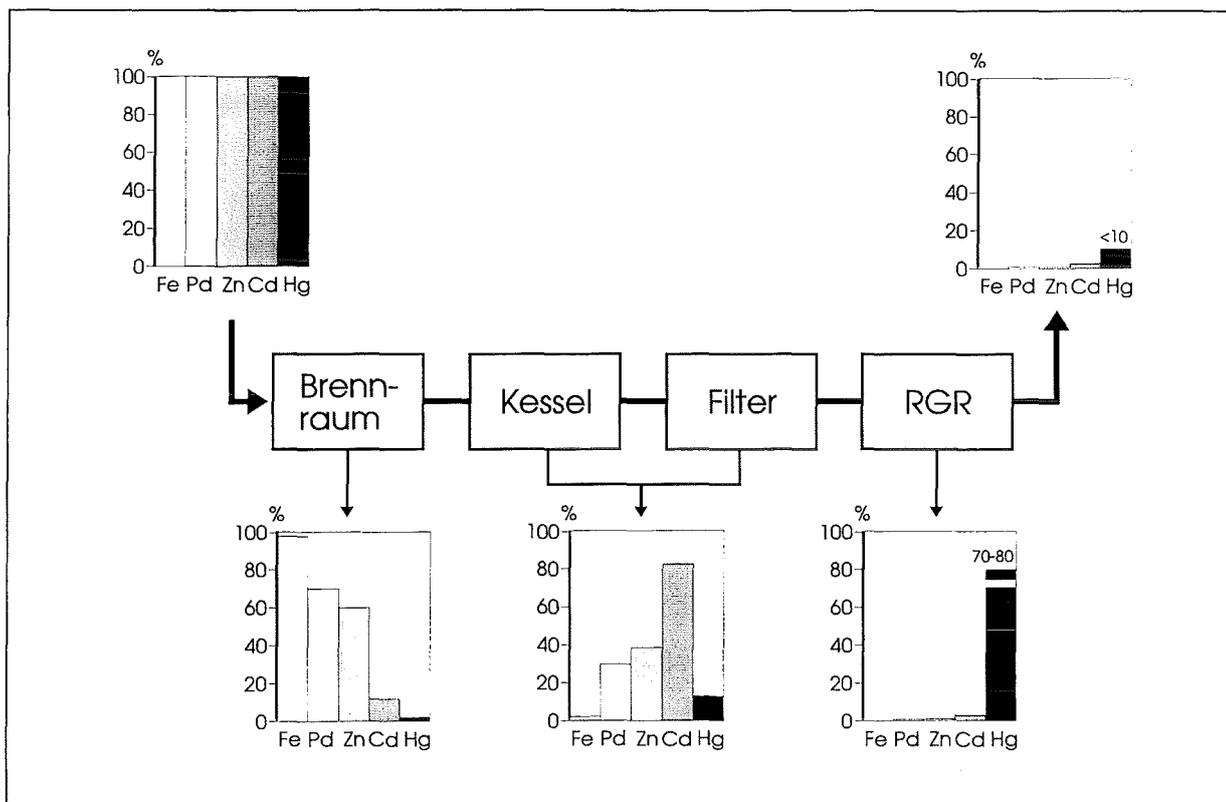


Abb. 1.3 Verteilung verschiedener Schwermetalle auf die Reststoffe bei der Rostfeuerung [1.4] (RGR = Rauchgasreinigung)

HCl und HF werden im ersten und SO_2 im zweiten Wäscher abgeschieden. HgCl_2 gelangt gasförmig mit dem Rauchgasstrom zum ersten Wäscher und wird vom salzsauren Waschwasser unter Bildung von nicht flüchtigen Chloromercurat(II)-Anionen absorbiert [1.10]. Die mögliche Abscheiderate an Quecksilber im ersten, sauren Wäscher liegt bei ca. 95 %. Eine Ursache für den Durchbruch der restlichen Menge ist neben dem Mitreißen von quecksilberhaltigen Waschwassertröpfchen durch den Gasstrom vorwiegend eine partielle Reduktion (z.B. durch SO_2) von Quecksilber(II) zu Quecksilber(I) mit anschließender Disproportionierung in Hg(II) und Hg(0) [1.10]. Das

metallische Quecksilber wird bei der Arbeitstemperatur des Wäschers (60 - 70°C) aus dem Waschwasser ausgetrieben und gelangt wieder in den Gasstrom.

In welchem Ausmaß andere Schwermetalle ins saure Rauchgaswaschwasser (RGWW) gelangen, hängt anlagenspezifisch vom eingesetzten Entstaubungsaggregat ab. Allgemein besitzen Gewebefilter im Vergleich zu Elektrofiltern eine bessere Abscheideleistung im Bereich des Feinstaubes. In Tabelle 1.2 sind Werte zur Zusammensetzung des sauren RGWW der Karlsruher Versuchsanlage TAMARA wiedergegeben, die mit einem Gewebefilter ausgerüstet ist. Die vergleichsweise dargestellten Daten des MHKW Bamberg [1.12], das mit einem Elektrofilter betrieben wird, zeigen, daß der Eintrag von Schwermetallen ins saure RGWW hier wesentlich höher ist.

Tabelle 1.2 Saures RGWW - Inhaltsstoffe der Karlsruher Versuchsanlage TAMARA und des MHKW Bamberg [1.12]

Parameter	Einheit	TAMARA			MHKW Bamberg		
		Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert
Chlorid	mol/l	0,33	0,72	0,5	0,41	0,9	0,62
Sulfat	mol/l	0,0016	0,0034	0,0024	0,0042	0,041	0,023
Fluorid	mol/l	0,0038	0,0083	0,0058	0,0042	0,034	0,014
Bromid	µmol/l	350	820	600	k.A.	k.A.	k.A.
Iodid	µmol/l	< 1,3	43	20	k.A.	k.A.	k.A.
Cyanid	µmol/l	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,11	1,8	0,65
pH		0,27	0,58	0,3	k.A.	k.A.	k.A.
Quecksilber	mg/l	1,4	7,4	3,5	1,4	23,8	6,89
Cadmium	mg/l	n.m.	n.m.	n.m.	0,34	0,99	0,59
Blei	mg/l	(5,2)	(46,9)	(20,8)	6,7	27,8	13,5
Zink	mg/l	0,39	0,73	0,54	12	63,2	38,6
Eisen	mg/l	7,8	16,2	11,1	k.A.	k.A.	k.A.
Kupfer	mg/l	< 0,05	0,2	0,07	2,6	21	6,3
Nickel	mg/l	0,22	0,87	0,59	3,0	9,6	4,51

Die Werte für TAMARA wurden aus dem Absalzwasser vor Eintritt in die Extraktionsanlage bestimmt. Der Wert für Blei ist in Klammern gesetzt, da er untypisch hoch ist. Abkürzungen: n.b. = nicht bestimmt, n.m. = nicht meßbar, k.A. = keine Angaben

Um den gesetzlichen Anforderungen zu genügen, muß das Rauchgaswaschwasser neutralisiert und die Schadstoffe, insbesondere die Schwermetalle [1.13], abgetrennt

werden. In der Versuchsanlage TAMARA wird das Rauchgaswaschwasser, nach Quecksilberabtrennung mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen, in die Kläranlage des FZK abgegeben.

1.2. Möglichkeiten zur Schwermetallabtrennung bei der Hausmüllverbrennung

1.2.1. Verfahren zur Rauchgasreinigung mit Rückstandsbehandlung (3R-Verfahren)

Eine Möglichkeit, das saure RGWW für die Behandlung von Flugstäuben auszunutzen, ist das bereits erwähnte 3R-Verfahren [1.6, 1.7]. Die Bezeichnung 3R-Verfahren steht für **R**auchgasreinigung mit **R**ückstandsbehandlung. Dabei ist es durch die Zusammenführung von Stoffströmen möglich, im Filterstaub enthaltene Schadstoffe in konzentrierter Form abzutrennen bzw. zu zerstören und so die entstehende Sonderabfallmenge zu minimieren.

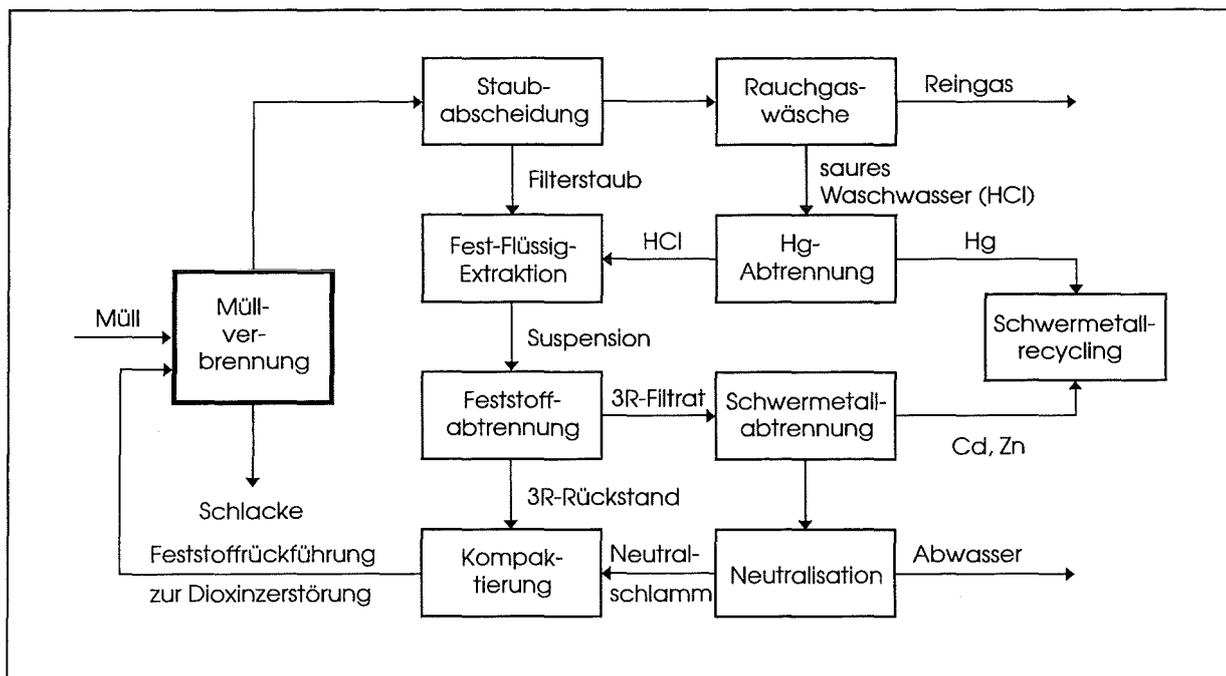


Abb. 1.4 Schema des 3R-Verfahrens - Rauchgasreinigung mit Rückstandsbehandlung

Das Schema des 3R-Verfahrens ist in Abb. 1.4 wiedergegeben. Die mit Schwermetallen und PCDD/PCDF beladenen Filterstäube werden mit einem Teil des im ersten Wäscher anfallenden salzsauren RGWW behandelt. Die Bedingungen werden dabei so gewählt, daß von den mobilisierbaren Metallen vor allem die bei der Verbrennung

leichtflüchtigen Zink und Cadmium in Lösung gehen ($\text{pH} = \text{ca. } 3$). Die sogenannten lithophilen Metalle sollen weitgehend im Feststoff verbleiben. Durch die Abtrennung der leichtflüchtigen Schwermetalle ist es möglich, den unlöslichen Anteil nach einer Fest-Flüssig-Trennung und einer Kompaktierungsstufe in den Ofen zurückzuführen. Unter den Bedingungen der Verbrennung werden die auf dem Filterstaub haftenden PCDD/PCDF zerstört und das anorganische Material, darunter Schwermetalle wie Kupfer, Blei und Nickel, in die Schlacke eingebunden. Aus der wäßrigen Lösung, dem sogenannten 3R-Filtrat (s. Tabelle 1.3), müssen die gelösten Schwermetalle abgetrennt und dabei weiter aufkonzentriert werden.

Tabelle 1.3 3R-Filtrat

Parameter	Einheit	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert
Chlorid	mol/l	0,23	0,4	0,32
Sulfat	mol/l	0,017	0,026	0,02
Cadmium	mg/l	5,4	25,8	12,2
Zink	mg/l	500	1360	690
Blei	mg/l	18,2	60	38,6
Kupfer	mg/l	2,3	10,2	5,6
Eisen	mg/l	10	405	142
Nickel	mg/l	2,5	7,9	4,4
pH		3 - 5		

Die Quecksilberabtrennung aus dem RGWW ist vor dessen Kontakt mit dem Filterstaub notwendig (vgl. Abb. 1.4), da es sonst am verbleibenden Feststoff adsorbiert wird und mit diesem zurück in die Verbrennung gelangen würde. Eine unerwünschte Erhöhung des Quecksilberniveaus im Gesamtprozeß wäre die Folge.

1.2.2. Schwermetallabtrennung aus dem Rauchgaswaschwasser der Hausmüllverbrennung

In modernen MVA mit nasser Rauchgasreinigung werden die aus den Wäschern ablaufenden Wässer prinzipiell auf einen pH-Wert von 8 - 10 eingestellt, wobei die meisten Schwermetalle schwerlösliche Hydroxide bilden. Sulfide oder Organosulfide werden zur Hg(II)-Bindung zugesetzt und die Lösung eingedampft. Saure und neutrale Waschwässer werden entweder einzeln oder getrennt behandelt.

Ein Teil der Anlagen verzichtet auf eine vorgeschaltete Schwermetallabtrennung und entsorgt das nach dem Eindampfen anfallende Salzgemisch komplett untertage als Sondermüll. Bei dieser Betriebsweise kann es im Hinblick auf die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte notwendig sein, zumindest Quecksilber vor dem Eindampfen im Sprühtrockner abzutrennen [1.14]. Entsprechend des Verwertungsgebots [1.15 - 1.17] wird in anderen Anlagen nach der Neutralisation NaCl für eine Verwendung in der Chloralkalielektrolyse gewonnen. Dieses muß den Richtwerten des Technischen Arbeitskreises Elektrolyse im Verband der kunststofferzeugenden Industrie entsprechen (z.B. Hg < 0,1 ppm; Zn, Cd und Pb < 1 ppm) [1.18]. Eine Schwermetallabtrennung aus dem Rauchgaswaschwasser ist damit vor dem Eindampfen unumgänglich und erfolgt über Hydroxid- bzw. Sulfidfällung, Flockung, Sedimentation und Filtration.

Vergleichende Untersuchungen zur Abtrennung von Quecksilber, Zink, Cadmium, Kupfer und Blei aus RGWW mittels Hydroxid-, Sulfid- und Organosulfidfällung ergaben, daß durch Hydroxidfällung nur Zink und Cadmium mit ausreichender Sicherheit abgeschieden werden können. Quecksilber wird durch eine Hydroxidfällung in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration demgegenüber nur unzureichend gefällt. Durch unterstöchiometrische Zugabe von Na₂S oder Organosulfiden (Trimercaptotriazin, Dithiocarbamate) bei der Hydroxidfällung wurden bei guten Filtrationsbedingungen für Cd, Pb und Cu Restkonzentrationen von 1 - 5 µg/l erreicht. Für Quecksilber wurden bei Verwendung der technisch gebräuchlichen Organosulfide nur Restkonzentrationen von 20 - 50 µg/l erzielt [1.19, 1.20].

Nachteilig ist bei allen Fällungsverfahren, daß der Niederschlag ein nicht verwertbares, hoch wasserhaltiges Salzgemisch mit einem nur geringen, vom Fällungstyp abhängigen Feststoffgehalt zwischen 10 - 20 % darstellt, der als Sonderabfall deponiert wird. Neben den Kosten für eine solche Deponie entstehen aber in diesem Fall auch Langzeitprobleme durch das Alterungsverhalten bzw. die Löslichkeitseigenschaften der gefällten Produkte [1.21, 1.22, 1.23].

Eine andere in der Technik verbreitete Variante zur Schwermetallabscheidung ist der Einsatz von Ionenaustauscherharzen, die z.T. großtechnisch in MVA zur Feinreinigung nach den Fällungsstufen eingesetzt werden. Für die selektive Hg-Abtrennung aus dem salzsauren RGWW wurden von *Braun* [1.24] Anionen- und Kationenaustauscher untersucht. Getestet wurden die stark basischen Anionenaustauscher mit quartären Ammoniumgruppen Amberlite IRA-400, Bio Rad AG1-X8, Dowex 21K und Dowex 1X8 sowie das mittelbasische Harz Lewatit MP 64. Die untersuchten Katio-

enaustauscher waren Lewatit TP 207 mit Imidodiessigsäuregruppen und Lewatit TP 214 mit Thioharnstoffgruppen. Mit den genannten Ionenaustauschern konnte Quecksilber aus Bamberger RGWW (vergleiche Tabelle 1.2) selektiv von 5 mg/l bis auf Restkonzentrationen $< 50 \mu\text{g/l}$ abgereichert werden. Die Konzentration der anderen untersuchten Metalle (Mn, Fe, Ni, Cu, Pb, Zn und Cd) blieb dabei nahezu unverändert. Problematisch ist allerdings die Regenerierung der untersuchten Ionenaustauscher. So konnte das Quecksilber von den stark basischen Harzen Amberlite IRA-400 und Bio Rad AG1-X8 nur mit Salpeter- oder Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumperoxodisulfat eluiert werden. Einfacher ließ sich Lewatit MP 64 mit konzentrierter Salzsäure regenerieren. Bei 90 %iger Rückgewinnung des Quecksilbers wurde eine Anreicherung des Metalls um den Faktor 250 im Vergleich zum eingesetzten RGWW erzielt. Die Regenerierung von Lewatit MP 64 ist aus wirtschaftlichen Gründen notwendig, da die Beladung des Ionenaustauschers mit 25 g Hg/l relativ niedrig ist. Eine um fast eine Größenordnung höhere Beladungskapazität wurde für den Kationenaustauscher Lewatit TP 214 gefunden. Dieses Harz besitzt eine mit der Temperatur steigende Aufnahmefähigkeit und kann bei 60°C mit bis zu ca. 200 g Hg/l beladen werden. Bei Einsatz von Lewatit TP 214 in der Karlsruher Versuchsanlage TAMARA zur Hg-Abtrennung aus dem sauren RGWW wird ein Restquecksilbergehalt von ca. 5 - 10 $\mu\text{g/l}$ erreicht [1.25]. Die hohe Beladungskapazität des Ionenaustauschers ergibt eine günstige Möglichkeit, Quecksilber in stark angereicherter Form zu deponieren. Eine vom Hersteller angegebene Regenerierung von TP 214 mit 2 M Na_2S -Lösung [1.26] bietet keine ökonomische Alternative.

Zur Abtrennung der Metalle Cd, Co, Cu, Ni, Pb und Zn aus neutralisiertem RGWW wurden acht chelatbildende, regenerierbare Ionenaustauscherharze mit Imidodiessigsäure- (Lewatit TP 207 und 208, Ionac SR-5, Amberlite IRC-718 und Wofatit MC 50), Bispicolylamin- (Dowex XFS 4195), Aminophosphonsäure- (Duolite ES 467) und Amidoximankergruppen (Duolite ES 366) getestet. Für einen Einsatz in MVA werden insbesondere Imidodiessigsäure- oder Aminophosphonsäureharze vorgeschlagen, die mit dem salzsauren RGWW regeneriert werden können [1.20].

Der Einsatz der Flüssig-Flüssig-Extraktion und Flüssigmembran-Permeation bei der Hausmüllverbrennung mit dem Ziel des Metallrecyclings wurde von *Bart et al.* untersucht [1.27, 1.28]. Die beschriebenen Extraktionsprozesse stehen im Zusammenhang mit dem MR-Verfahren der Firma SGP Wien. Da im MR-Verfahren Schlacke und Filterstaub mit dem sauren Wäscherwasser behandelt werden [1.29], ähneln die in den Extraktionsprozessen eingesetzten Speiselösungen in ihren Zusammensetzungen dem Filtrat aus dem 3R-Verfahren (s. Abschnitt 1.2.). Für die Abtrennung und Gewinnung

der Metalle Zn, Cd, Pb und Cu wurde ein Extraktionsprozeß unter Einsatz einer zwei-stufigen Extraktion mit Bis(2-ethylhexyl)monothiophosphorsäure und je einer Rück-extraktionsstufe für Zink und die restlichen Metalle entwickelt. Die Restgehalte im Raffinat (Ausgangskonzentration in der Speiselösung in Klammern) werden mit 11 (447) mg/l für Zink, < 0,2 (21) mg/l für Cadmium, < 0,5 (40) mg/l für Blei und < 0,1 (13) mg/l für Kupfer angegeben. Als Endprodukte werden nach der ersten Rückextraktion mit H_2SO_4 eine Zinklösung mit ca. 20 g/l und nach der zweiten mit HCl eine chloridhaltige Lösung mit ca. 0,15 - 1,5 g/l Zn, Cu, Pb und Cd erhalten. Das Quecksilber wurde in diesem Zusammenhang nicht betrachtet. Eine Kostenbetrachtung ergibt für den Extraktionsprozeß, bedingt durch das Metallrecycling, Vorteile gegen-über Fällung und Deponierung.

Die bisher dargelegten Verfahren und Untersuchungen bezogen sich auf saure oder neutralisierte Washwässer mit einer Chloridkonzentration von etwa 0,5 - 1 M. Eine andere Möglichkeit zur Verwertung des im Rauchgas enthaltenen Chlorwasserstoffs als die Produktion von Natriumchlorid ist die Gewinnung von technischer Salzsäure, die in Deutschland nur von einigen Anlagen z.B. nach dem Noell-KRC-Verfahren praktiziert wird [1.30]. Dabei wird bei der Rauchgaswäsche eine ca. 15 - 20 %-ige Rohsäure erzeugt, die über Extraktivdestillation zu technischer Salzsäure mit einem Gehalt von ca. 30 % aufgearbeitet wird. Die Schwermetallsalze reichern sich dabei sehr stark im Sumpf der Destillation an, aus dem sie durch Eindampfen abgetrennt werden. Für die Quecksilberabtrennung bei derartigen Verfahrenskonzepten finden sich unterschiedliche Angaben. Einmal wird mitgeteilt, daß es zusammen mit den anderen Schwermetallen nahezu quantitativ im Sumpf eines Destillationsschrittes zurückgehalten werden kann [1.31]. Im Gegensatz dazu wird aber auch berichtet, daß die Flüchtigkeit der Quecksilberspezies bei der Destillation zu hoch ist und diese z.B. auf Aktivkohle adsorbiert werden müssen [1.32], um den für das Produkt geforderten Quecksilbergehalt < 0,1 mg/l [1.33] einzuhalten.

1.3. Zielsetzung

Aus der vorangegangenen Diskussion wird deutlich, daß Quecksilber sowohl im Prozeß der Hausmüllverbrennung als auch bei der Behandlung der resultierenden Prozeßlösungen durch Fällungsverfahren, Ionenaustauscherharze oder Destillation eine Sonderstellung im Vergleich zu den anderen Schwermetallen einnimmt.

Eine zur Gewinnung von Metallen aus verdünnten Lösungen bewährte Technik ist die Flüssig-Flüssig-Extraktion. Sie gestattet, in einem kontinuierlichen und leicht automatisierbaren Prozeß Metallspezies aus großen Volumenströmen ab- und aufzutrennen. Gleichzeitig sind dabei hohe Anreicherungsfaktoren möglich, die für eine anschließende Gewinnung der Metalle günstige Voraussetzungen bieten.

Ziel dieser Arbeit ist es, als Alternative zu den diskutierten Möglichkeiten ein Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren zur Abtrennung von Hg(II) bis auf Restkonzentrationen $< 50 \mu\text{g/l}$ aus dem salzsauren Rauchgaswaschwasser zu entwickeln und hinsichtlich seiner Einsatzmöglichkeiten im halbtechnischen Maßstab an der Versuchsanlage TAMARA des Forschungszentrums Karlsruhe zu testen. Die Untersuchungen beziehen sich auf saure chloridhaltige Lösungen im Konzentrationsbereich zwischen 0,5 und 5 M HCl. Damit sollen auch die für eine Gewinnung von technischer Salzsäure günstigen hohen HCl-Konzentrationen im Wäscherwasser bearbeitet werden. Die Aufgabenstellung erfordert insgesamt die Auswahl geeigneter Extraktions- und Verdünnungsmittel, die Klärung von Einflüssen relevanter Prozeßparameter auf das Verfahren sowie die Schaffung von Möglichkeiten zur Regenerierung des Extraktionsmittels und zur Abtrennung des Quecksilbers.

Da neben dem Quecksilber im Rauchgaswaschwasser noch eine Reihe anderer Schwermetalle vorliegen, sollen auch Möglichkeiten untersucht werden, inwieweit die Flüssig-Flüssig-Extraktion zur Ab- und Auftrennung von Zink, Cadmium, Kupfer, Blei und Nickel aus derartigen Lösungen geeignet ist. Das soll am Beispiel der Prozeßlösung des 3R-Verfahrens, in dem die Schwermetalle in höheren Konzentrationen als im Rauchgaswaschwasser vorliegen, geprüft werden.

Insgesamt wird bei den konzipierten Untersuchungen angestrebt, die Metalle entweder in einer verwertbaren oder in einer kompakten deponiefähigen Form zu erhalten.

2. Grundlagen eines Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozesses

2.1. Aufbau und allgemeine Gesetzmäßigkeiten

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion (FFE) ist ein Stoffübergangsprozeß, bei dem sich eine Substanz zwischen zwei praktisch nicht miteinander mischbaren Flüssigphasen verteilt. Sie kann zur Abtrennung einer oder mehrerer Substanzen aus einer Lösung bzw. zur Auftrennung von Substanzgemischen genutzt werden [2.1].

Ziel eines Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahrens zur Metallgewinnung ist die Abtrennung, Konzentrierung und Gewinnung einer oder mehrerer Metallspezies aus einer wäßrigen Ausgangslösung (Speiselösung). Diese Art der Metallabtrennung und -gewinnung basiert auf der Reaktivextraktion. Im Gegensatz zur rein physikalischen Verteilung von Neutralkmolekülen zwischen zwei Flüssigphasen wird der Phasenübergang von Metallspezies aus einer polaren wäßrigen Lösung in eine vergleichsweise unpolare organische Phase erst durch die chemische Reaktion mit einem Komplexbildner, dem Extraktionsmittel, ermöglicht.

Die organische Phase setzt sich in der Regel aus Extraktions- und Verdünnungsmittel zusammen. Oftmals wird außerdem ein Modifier zugesetzt, der als Lösungsvermittler für das Extraktionsmittel sowie insbesondere für die gebildeten Metallkomplexe im Verdünnungsmittel fungiert. Die Verwendung des reinen Extraktionsmittels als organische Phase ist in den meisten Fällen nicht möglich. Gründe dafür sind Viskosität, Wasserlöslichkeit oder auch der feste Aggregatzustand des Extraktionsmittels. Kriterien für die Zusammensetzung der organischen Phase ergeben sich aus der Thermodynamik und Kinetik von Extraktions- und Rückextraktionsgleichgewicht sowie aus weiteren technisch-ökonomischen Anforderungen. Hier sind insbesondere gutes Phasentrennverhalten, Langzeitstabilität, Preis, Wasserlöslichkeit, Flammpunkt, Toxizität und Umweltverträglichkeit von Extraktions- und Verdünnungsmittel sowie Modifier zu nennen.

Den prinzipiellen Aufbau eines Extraktionsverfahrens mit den Hauptprozeßschritten Extraktion und Rückextraktion sowie einer Waschstufe zeigt Abb. 2.1. Die wäßrige Speiselösung $(w)_1$ enthält die Spezies A und B. A soll dabei von B abgetrennt werden. Bei der Extraktion geht A aus der Speiselösung unter Komplexbildung mit dem Extraktionsmittel EM (Reaktionsgleichung 2.1) in die organische Phase (org) über, passiert die Waschstufe zum Abstreifen von mitgeführten Anteilen an B und wird

danach im Rückextraktionsschritt durch Reaktion mit dem Rückextraktionsmittel RM (Reaktionsgleichung 2.2) wieder in eine neue wäßrige Lösung (w_3) überführt.

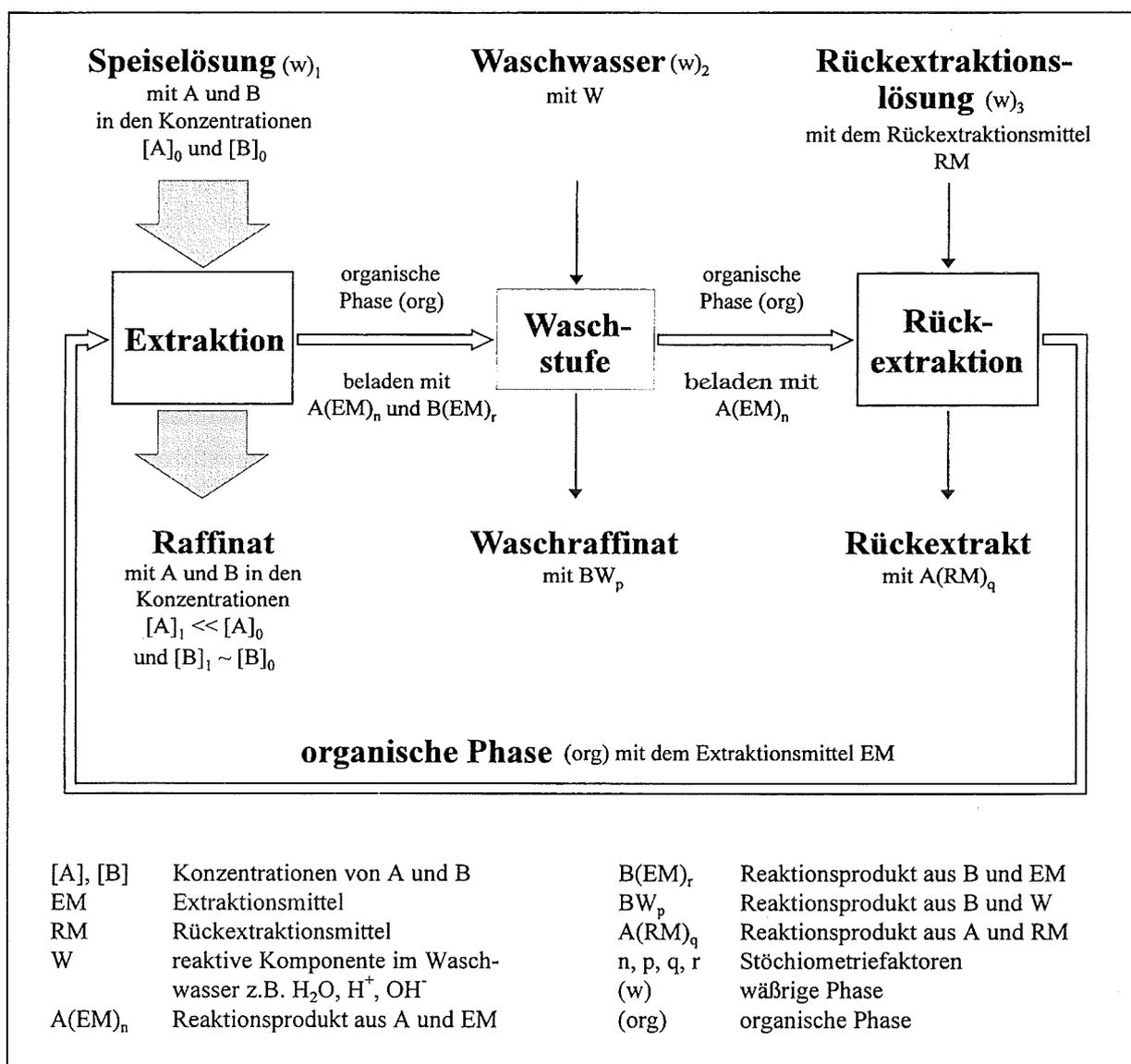
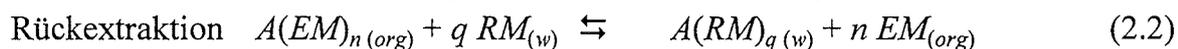
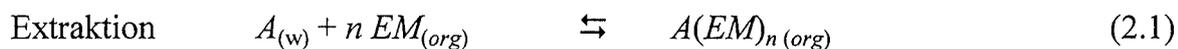


Abb. 2.1 Schema eines Extraktionsprozesses



Die regenerierte organische Phase wird danach wieder zur Extraktion eingesetzt (Kreislaufführung). Eine Anreicherung von A wird im Prozeß durch die Anzahl der Prozeßstufen sowie die Wahl des Volumenverhältnisses $V_{(w)} : V_{(org)}$ der beiden nicht-mischbaren Phasen in den einzelnen Verfahrensschritten erreicht.

Neben A wird B in Abhängigkeit vom Extraktionssystem entsprechend (2.3) partiell coextrahiert, kann aber z.B. in einer Waschstufe aus der organischen Phase durch eine Waschlösung $(w)_2$ in das Waschraffinat überführt werden (Reaktionsgleichung 2.4). Die Waschlösung richtet sich nach dem System und dient der Erhöhung des Trenneffekts.



Die mathematische Beschreibung der angegebenen chemischen Gleichgewichte in den einzelnen Prozeßstufen erfolgt mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes, beispielsweise für die Extraktion von A (Reaktionsgleichung 2.1) entsprechend Gleichung (2.5):

$$K_{Ex A} = \frac{[A(EM)_n]_{(org)}}{[A]_{(w)} [EM]_{(org)}^n} \quad (2.5)$$

$K_{Ex A}$	<i>konzentrationsabhängige Extraktionskonstante für die Extraktion von A mit EM</i>
$[A(EM)_n]_{(org)}$	<i>Konzentration des extrahierten Komplexes $A(EM)_n$ in der organischen Phase</i>
$[A]_{(w)}$	<i>Konzentration von A in der wäßrigen Phase</i>
$[EM]_{(org)}$	<i>Konzentration des Extraktionsmittels in der organischen Phase</i>

Über Gleichung (2.6) ist die konzentrationsabhängige Extraktionskonstante mit der thermodynamischen Extraktionskonstante verbunden.

$$K_{Ex A}^* = \frac{a_{A(EM)_n(org)}}{a_{A(w)} a_{EM(org)}^n} = \frac{f_{A(EM)_n(org)} [A(EM)_n]_{(org)}}{f_{A(w)} [A]_{(w)} (f_{EM(org)} [EM]_{(org)})^n} = \frac{f_{A(EM)_n(org)} K_{Ex A}}{f_{A(w)} f_{EM(org)}^n} \quad (2.6)$$

$K_{Ex A}^*$	<i>thermodynamische Extraktionskonstante</i>
$a_{A(EM)_n(org)}$	<i>Aktivität des extrahierten Komplexes $A(EM)_n$ in der organischen Phase</i>
$a_{A(w)}$	<i>Aktivität von A in der wäßrigen Phase</i>
$a_{EM(org)}$	<i>Aktivität des Extraktionsmittels in der organischen Phase</i>
$f_{A(EM)_n(org)}$	<i>Aktivitätskoeffizient des extrahierten Komplexes $A(EM)_n$ in der organischen Phase</i>
$f_{A(w)}$	<i>Aktivitätskoeffizient von A in der wäßrigen Phase</i>
$f_{EM(org)}$	<i>Aktivitätskoeffizient des Extraktionsmittels in der organischen Phase</i>

Da in den meisten Fällen die notwendigen Aktivitätskoeffizienten nicht bekannt sind, arbeitet man in der Regel mit den Konzentrationen entsprechend Gleichung (2.5). Als Meßgröße, die den Phasenübergang der interessierenden Spezies und damit deren Extraktionsverhalten charakterisiert und außerdem experimentell leicht zugänglich ist, dient das Verteilungsverhältnis D , welches sich aus dem Verhältnis der Gesamtkonzentrationen der betrachteten Spezies in organischer und wäßriger Phase ergibt.

$$D_A = \frac{[A]_{(org)}}{[A]_{(w)}} \quad (2.7)$$

D_A Verteilungsverhältnis von A
 $[A]_{(org)}$ Gesamtkonzentration von A in der organischen Phase
 $[A]_{(w)}$ Gesamtkonzentration von A in der wäßrigen Phase

Der Zusammenhang zwischen D_A und $K_{Ex A}$ für die Beispielreaktion (2.1) ergibt sich entsprechend Gleichung (2.5) zu:

$$D_A = K_{Ex A} [EM]_{(org)}^n \quad (2.8)$$

Bildet die Metallspezies A mit dem Extraktionsmittel mehrere Verbindungen, muß entsprechend Gleichung (2.9) über alle Reaktionsprodukte summiert werden.

$$D_A = \sum_{i=1}^v K_{Ex A_i} [EM]_{(org)}^{n_i} \quad (2.9)$$

n_i Stöchiometriefaktor der Einzelreaktion
 v Anzahl der Reaktionsprodukte
 $K_{Ex A_i}$ Extraktionskonstante der Einzelreaktion

Durch Logarithmieren von Gleichung (2.8) erhält man die Beziehung (2.10):

$$\lg D_A = n \lg [EM]_{(org)} + \lg K_{Ex A} \quad (2.10)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Aktivitätskoeffizienten von Edukten und Produkten näherungsweise konstant sind und die Extraktionsmittelkonzentration im Gleichgewicht nahezu gleich der Ausgangskonzentration ist ($[EM] \gg [A]_{(org)}$), können durch Slope-Analyse bzw. Regressionsrechnung der experimentell bestimmten Daten in einem $\lg D$ - $\lg [EM]$ -Diagramm Aussagen zur Zusammensetzung des extrahierten

Komplexes getroffen werden [2.2]. In Abb. 2.2 ist als Beispiel ein $\lg D$ - $\lg [EM]$ -Diagramm für die Spezies A und B mit den Anstiegen n und r dargestellt.

Der Unterschied zwischen den Verteilungsverhältnissen D_A und D_B bestimmt den erreichbaren Trenneffekt in einer Trennstufe und damit die Selektivität der Extraktion von A gegenüber B. Der Trennfaktor α_{AB} ist dabei definiert als Quotient der Verteilungsverhältnisse für A und B:

$$\alpha_{AB} = \frac{D_A}{D_B} \quad (2.11)$$

α_{AB} Trennfaktor für A und B

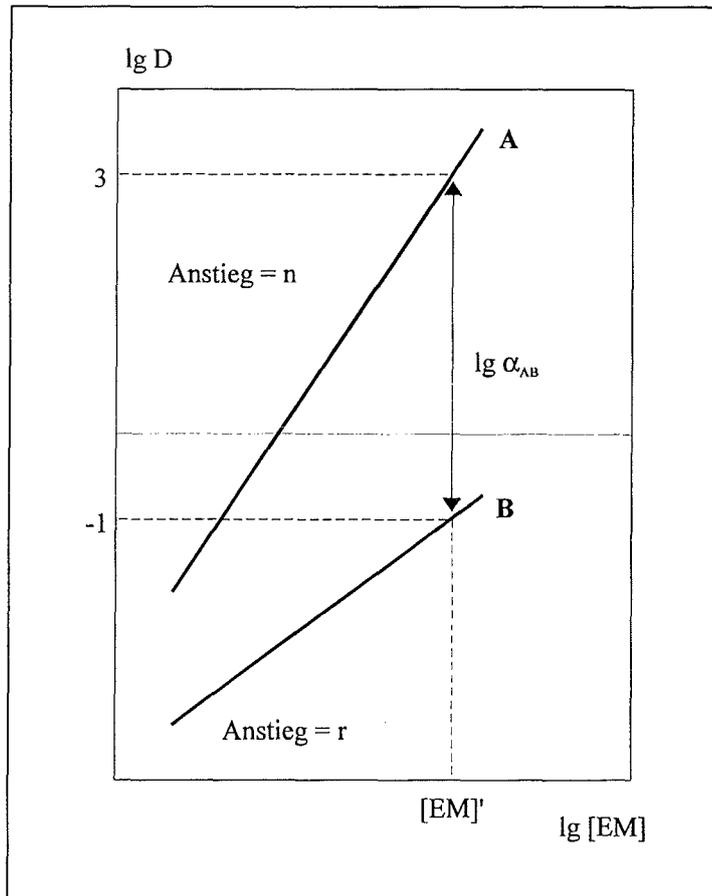


Abb. 2.2 $\lg D$ - $\lg [EM]$ -Diagramm für A und B

Die Auftrennung der Substanzen vereinfacht sich mit Zunahme des Trennfaktors. Im Beispiel von Abb. 2.2 wird bei der Extraktionsmittelkonzentration $[EM]'$ durch die Verteilungsverhältnisse $D_A = 10^3$ und $D_B = 0,1$ ein Trennfaktor $\alpha_{AB} = 10^4$ erreicht. Für

diese Verteilungsverhältnisse ist es möglich, bei gleichen Phasenvolumina in einem Extraktionsschritt von einem Konzentrationsverhältnis in der Speiselösung $[A]_{(w)} : [B]_{(w)} = 1 : 1$ zu einem Konzentrationsverhältnis $[A]_{(org)} : [B]_{(org)} = 11 : 1$ in der organischen Phase zu gelangen. Zur Abtrennung und selektiven Anreicherung von A ist es unter den diskutierten Bedingungen günstig, mit möglichst hohen Extraktionsmittelkonzentrationen zu arbeiten, da für diesen Fall $n > r$ gilt und damit der Trennfaktor α_{AB} mit zunehmender Extraktionsmittelkonzentration wächst. Andere Parameter, die die Selektivität eines Extraktionsprozesses beeinflussen können, sind neben der Zusammensetzung der organischen Phase die Zusammensetzung der wäßrigen Phase (pH-Wert, Anionen) oder die Temperatur.

Ein weiterer wichtiger Parameter bei Extraktionsprozessen ist das Phasenverhältnis V der beiden nicht mischbaren Phasen in der Extraktions- und Rückextraktionsstufe (Gleichung 2.12).

$$V_{Ex} = \frac{V_{(w)}}{V_{(org)}} \quad (2.12)$$

$$V_{REx/Wa} = \frac{V_{(org)}}{V_{(w)}} \quad (2.13)$$

V_{Ex}	<i>Phasenverhältnis bei der Extraktion</i>
$V_{REx/Wa}$	<i>Phasenverhältnis bei der Rückextraktion bzw. Waschstufe</i>
$V_{(w)}$	<i>Volumen der wäßrigen Phase</i> <i>(bei kontinuierlichem Prozeß Volumenstrom)</i>
$V_{(org)}$	<i>Volumen der organischen Phase</i> <i>(bei kontinuierlichem Prozeß Volumenstrom)</i>

Über die Einstellung der Phasenverhältnisse in beiden Schritten können die Anreicherung im Prozeß, der Metallrestgehalt im Raffinat und die Extraktionsmittelverluste gesteuert werden. Hohe Phasenverhältnisse bei Extraktion und Rückextraktion ermöglichen in jedem dieser Prozeßschritte hohe Anreicherungen der Metallspezies. Voraussetzung dafür ist eine entsprechende Lage des Extraktions- bzw. Rückextraktionsgleichgewichts.

Die Gleichgewichtslage wird über den interessierenden Konzentrationsbereich der Metallspezies in beiden Phasen durch die sogenannte Extraktions- bzw. Rückextraktionsisotherme (Gleichgewichtslinie) beschrieben. In Abb. 2.3 ist als Beispiel eine Extraktionsisotherme für A dargestellt. Für einen Extraktionsprozeß, der in der Regel mehrstufig im Gegenstromverfahren betrieben wird (s. Abb. 2.4), können die technologischen Parameter vorteilhaft mit Hilfe eines McCabe/Thiele-Diagramms (vgl. Abb. 2.3) ermittelt werden [2.1, 2.3]. Aus diesem Diagramm kann für ein gewähltes

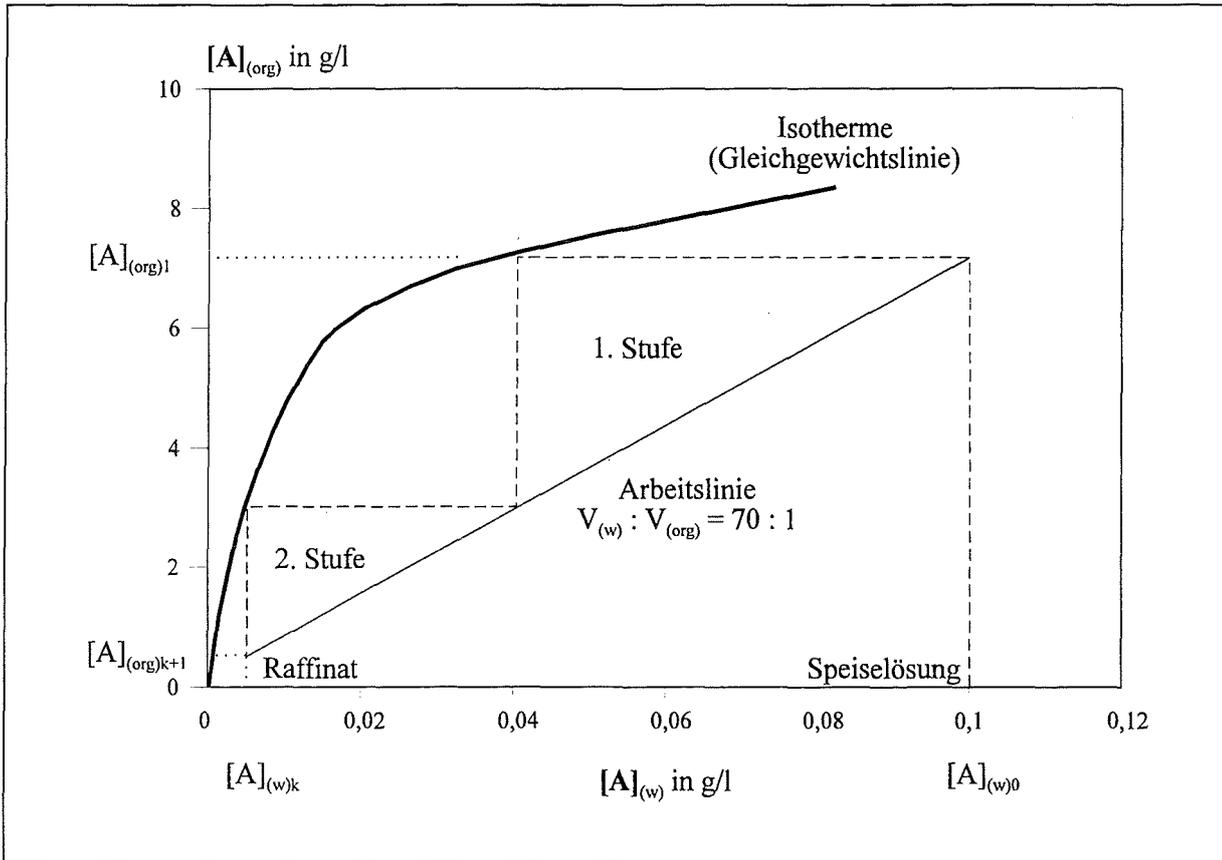


Abb. 2.3 Extraktionsisotherme für A und Bestimmung der theoretischen Trennstufenzahl für die Gegenstromextraktion nach McCabe-Thiele (McCabe-Thiele-Diagramm)

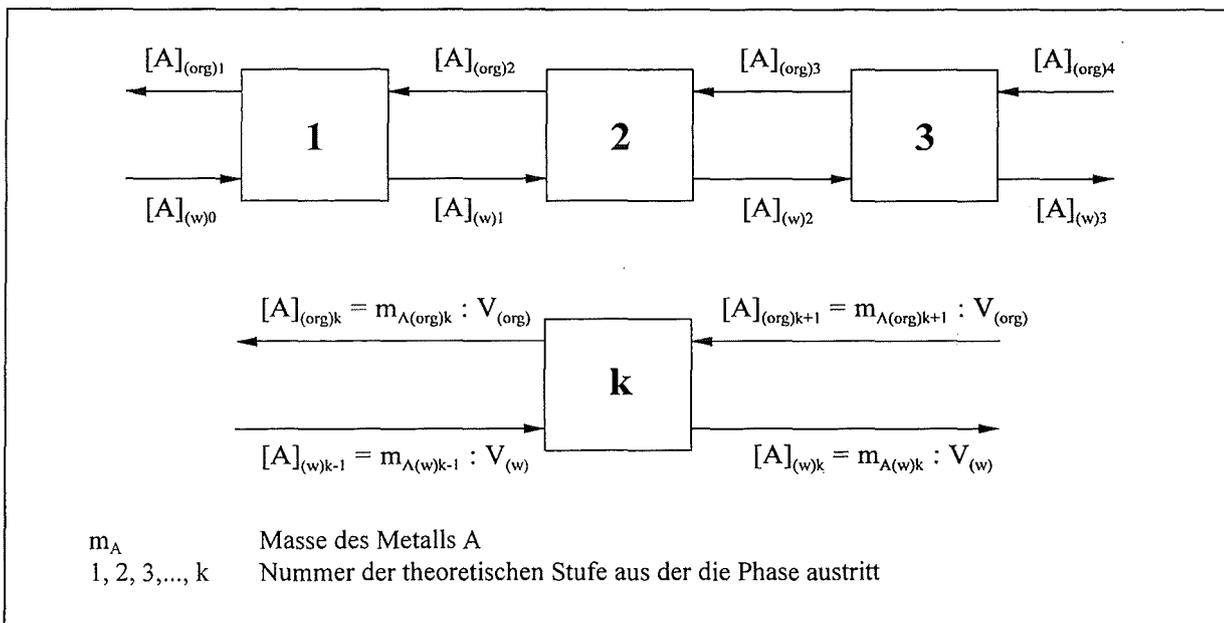


Abb. 2.4 Schema einer mehrstufigen Gegenstromextraktion

Phasenverhältnis die Anzahl der theoretischen Trennstufen bestimmt werden, die notwendig sind, um von einer gegebenen Anfangskonzentration in der Speiselösung zu der geforderten Restkonzentration der Metallspezies im Raffinat zu gelangen. Durch die üblicherweise praktizierte Kreislaufführung des Extraktionsmittels enthält die organische Phase bei Eintritt in die erste Extraktionsstufe einen Metallrestgehalt. Die Gleichung für die Arbeitslinie ergibt sich unter Berücksichtigung dieses Restgehalts in der organischen Phase zu [2.3]:

$$[A]_{(org)1} = [A]_{(org)k+1} + V_{Ex} ([A]_{(w)0} - [A]_{(w)k}) \quad (2.14)$$

Der Abstand zwischen der rechnerisch bestimmten Arbeitslinie und der vorliegenden Gleichgewichtslinie stellt die für den Stoffaustausch maßgebende Konzentrationsdifferenz dar, die die Triebkraft für den Stoffübergang zwischen beiden Phasen bildet.

In dem Beispiel (Abb. 2.3) genügen zwei theoretische Stufen, um A aus der Speiselösung zu 95 % zu extrahieren. Gleichzeitig wird A in der organischen Phase um den Faktor 66,5 im Vergleich zur Speiselösung angereichert. Für die Rückextraktion können aus einem analogen Diagramm die theoretische Stufenzahl für den erforderlichen Rückextraktionsgrad und die erzielbare Aufkonzentrierung ermittelt werden.

Zur Charakterisierung eines Extraktionsprozesses wird neben dem Verteilungsverhältnis D weiterhin die Extraktionsausbeute E verwendet, die prozentual die aus einer Speiselösung abgetrennte Stoffmenge erfaßt. Für eine einstufige Extraktion kann E ausgedrückt werden:

$$E_A = \frac{100 D_A}{D_A + V_{Ex}} \text{ in \%} \quad (2.15)$$

E_A Extraktionsausbeute von A

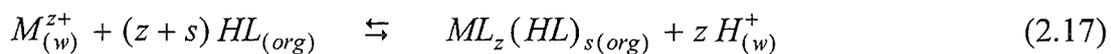
Für einen mehrstufigen Gegenstromprozeß ergibt sich die Extraktionsausbeute für A unter der Voraussetzung, daß $D_A = \text{konst.}$ und $D_A > V_{Ex}$ ist, zu [2.3]:

$$E_A = 100 \left(1 - \frac{1 - \frac{V_{Ex}}{D_A}}{\left(\frac{D_A}{V_{Ex}}\right)^k - \frac{V_{Ex}}{D_A}} \right) \text{ in \%} \quad (2.16)$$

2.2. Extraktion von Metallspezies

Zur Erzielung hoher Extraktionsausbeuten und Anreicherungsfaktoren bei geringer Trennstufenzahl ist die Auswahl eines geeigneten Extraktionsmittels für die Metallspezies von entscheidender Bedeutung. Die Art des Komplexbildners, der durch Reaktion mit der Metallspezies deren Übergang aus einer wäßrigen Speiselösung in eine organische Phase ermöglicht, ist entscheidend von den vorliegenden Bedingungen und der Art der Metallspezies abhängig. Nach *Kertes* [2.4] werden vier prinzipielle Klassen von Verbindungen unterschieden, Kationen- und Anionenaustauscher sowie Chelat- und Solvatbilder. Sie sollen im folgenden kurz charakterisiert werden.

Kationenaustausch:



M^{z+} Metallion mit der Ladung z
 HL Kationenaustauscher
 s Solvationszahl

Bei dieser Reaktion werden Protonen des sauren Extraktionsmittels gegen Metallionen ausgetauscht. An den dabei gebildeten Metallkomplex werden oftmals weitere Extraktionsmittelmoleküle unter Solvataion angelagert. Die Extraktionskonstante K_{Ex} ergibt sich entsprechend Gleichung (2.18) zu:

$$K_{Ex} = \frac{[ML_z (HL)_s]_{(org)} [H^+]_{(w)}^z}{[HL]_{(org)}^{s+z} [M^{z+}]_{(w)}} \quad (2.18)$$

Wie aus Gleichung (2.18) ersichtlich, besitzt der pH-Wert einen direkten Einfluß auf die Lage des Extraktionsgleichgewichts. Außerdem stellen alle Reaktionen unter Bildung neutraler oder anionischer Metallkomplexe in der wäßrigen Phase Konkurrenzreaktionen zur Extraktion dar, die durch die Funktion Φ berücksichtigt werden:

$$\Phi = 1 + \sum_{i=1}^y \beta_i [X^-]^i \quad (2.19)$$

$$K_{Ex} = \frac{[ML_z(HL)_s]_{(org)} [H^+]_{(w)}^z \Phi}{[HL]_{(org)}^{s+z} [M]_{(w)}} \quad (2.20)$$

β_i *Bruttostabilitätskonstante des Komplexes MX_i^{z-i}*
 $[X^-]$ *Konzentration des anionischer Liganden*
 y *maximale Ligandenanzahl*

Nach Einführung des Verteilungsverhältnisses D , Umformen und Logarithmieren erhält man aus (2.20) Gleichung (2.21):

$$\lg D = \lg K_{Ex} + (z + s) \lg [HL]_{(org)} + z \text{pH} - \lg \Phi \quad (2.21)$$

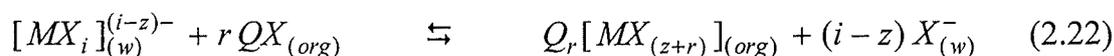
Gleichung (2.21) gestattet durch Regressionsrechnung bzw. Slope-Analysen Aussagen zur Zusammensetzung der extrahierten Komplexe in der organischen Phase. Als Kationenaustauscher finden beispielsweise langkettige Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder saure Phosphorsäureester Anwendung.

Chelatbildung:

Die Chelatbildung stellt in vielen Fällen eine spezielle Form des Kationenaustausches dar, bei der das Proton des Extraktionsmittels gleichfalls durch ein Metallion ersetzt aber gleichzeitig über ein zweites Donoratom ein Chelating ausgebildet wird, der zur Stabilisierung des Komplexes führt. Der Stabilitätsgewinn durch die Chelatbildung ermöglicht im Vergleich zu reinen Kationenaustauschern bei gleichem pK_s -Wert eine Extraktion bei niedrigerem pH und insbesondere veränderte Selektivitäten. Die mathematische Beschreibung des Gleichgewichts entspricht dem Kationenaustausch. Beispiele für chelatbildende Extraktionsmittel sind Hydroxyoxime, Hydroxychinoline und Acylthioharnstoffe.

Anionenaustausch:

Anionenaustauscher werden zur Überführung anionischer Metallkomplexe in eine organische Phase genutzt.



X^- anionischer Ligand

QX Extraktionsmittel, organisches Kation Q^+ (z.B. RH_3N^+ , $R_2H_2N^+$, R_3HN^+ oder R_4N^+ ; $R = \text{Alkylrest}$) mit dem Anion X^-

r Anzahl der Extraktionsmittelmoleküle

i Anzahl der anionischen Liganden

$$K_{Ex} = \frac{[Q_r [MX_{z+r}]_{(org)} [X^-]_{(w)}^{(i-z)}}{[QX]_{(org)}^r [[MX_i]_{(w)}^{(i-z)-}]} \quad (2.23)$$

Unter der Voraussetzung, daß im Gleichgewicht nur anionische Komplexe in der wäßrigen Phase vorliegen, erhält man nach Einführung von D , Umformen und Logarithmieren die Gleichung (2.24):

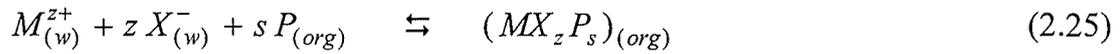
$$\lg D = \lg K_{Ex} + r \lg [QX]_{(org)} - (i-z) \lg [X^-]_{(w)} \quad (2.24)$$

Aus dieser Gleichung können analog zu Gleichung (2.21) Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe gezogen werden können.

Als Anionenaustauscher finden vor allem Amine und quartäre Ammoniumsalze Verwendung. Amine müssen zunächst protoniert werden, so daß die Extraktion durch zusätzliche Protonierungsgleichgewichte überlagert wird. Demgegenüber liegen quartäre Ammoniumsalze über den gesamten pH-Bereich als Kationen vor.

Solvatbildung:

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



P Extraktionsmittel

$$K_{Ex} = \frac{[(MX_z P_s)]_{(org)}}{[P]_{(org)}^s [M^{z+}]_{(w)} [X^{-}]_{(w)}^z} \quad (2.26)$$

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

3. Auswahl des Extraktionsmittels für die Abtrennung von Quecksilber(II), Cadmium(II), Zink(II), Blei(II), Eisen(III), Kupfer(II) und Nickel(II) aus chloridhaltigen Lösungen

3.1. Quecksilber(II)-Extraktion aus dem sauren Rauchgaswaschwasser

Ein wesentliches Kriterium bei der Auswahl eines Extraktionsmittels ist die Art der zu extrahierenden Spezies. Für Hg(II) ist es charakteristisch, daß mit Ausnahme von Fluorid in Gegenwart von Halogenid- sowie Pseudohalogenidionen stabile Komplexe mit den Koordinationszahlen 1 - 4 gebildet werden. Die Stabilität der Komplexe steigt dabei in der Reihenfolge der Liganden [3.1]: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{CN}^-$. Die Komplexbildungskonstanten für die Halogenomercurat(II)-Komplexe sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1 Komplexbildungskonstanten der Halogenomercurate(II) für 25°C und $I = 0,5$ (NaClO_4) [3.1]

Anion	lg K_1	lg K_2	lg K_3	lg K_4
Chlorid	6,74	6,48	0,95	1,05
Bromid	9,05	8,28	2,41	1,26
Iodid	12,87	10,95	3,67	2,39

Die Abbildungen 3.1 - 3.3 zeigen die Speziesverteilungen für $1 \cdot 10^{-4}$ M Hg(II) in Abhängigkeit von der Chlorid-, Bromid- und Iodidionenkonzentration. Der Anstieg der Komplexstabilitäten vom Chlorid zum Iodid wird durch die schärferen Abgrenzungen der Existenzbereiche der einzelnen Spezies Hg^{2+} , HgX^+ , HgX_2 , HgX_3^- und HgX_4^{2-} ($X = \text{Chlorid, Bromid oder Iodid}$) deutlich. Im RGWW wird die Quecksilber(II)-Speziesverteilung wesentlich durch die Chloridkonzentration bestimmt, die zwischen 0,3 und 1 M liegt (vgl. Tabelle 1.2). Bei diesem Chloridgehalt bildet Quecksilber(II) überwiegend anionische Komplexe der Form HgCl_4^{2-} , daneben aber auch HgCl_3^- - und HgCl_2 -Spezies. Der Gehalt an kationischen Spezies Hg^{2+} und HgCl^+ liegt um Größenordnungen niedriger. In einer ca. 5 M Salzsäure, die unter speziellen Bedingungen bei der Rauchgasreinigung als Waschlösung anfällt, ist Quecksilber(II) praktisch quantitativ in Form von Tetrachloromercurat(II) vorhanden.

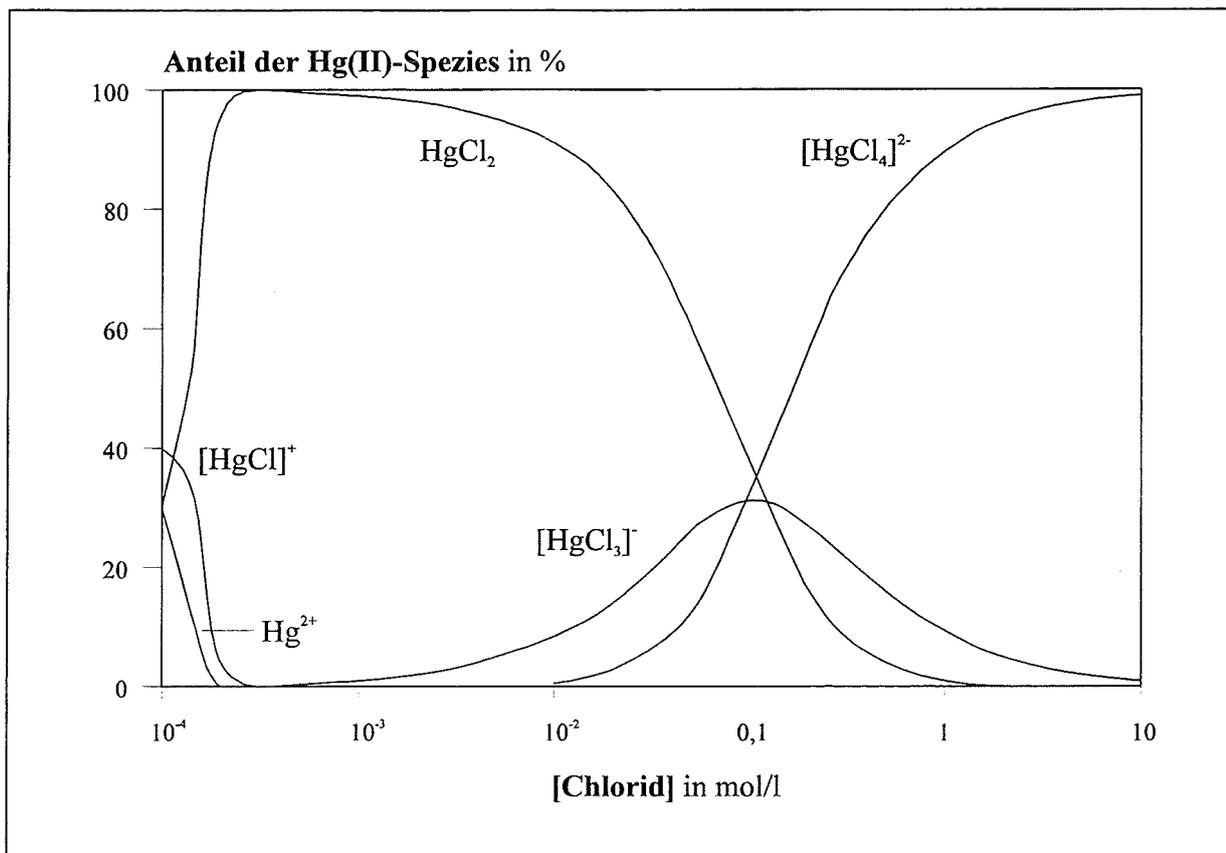


Abb. 3.1 Speziesverteilung für Hg(II) und Chlorid

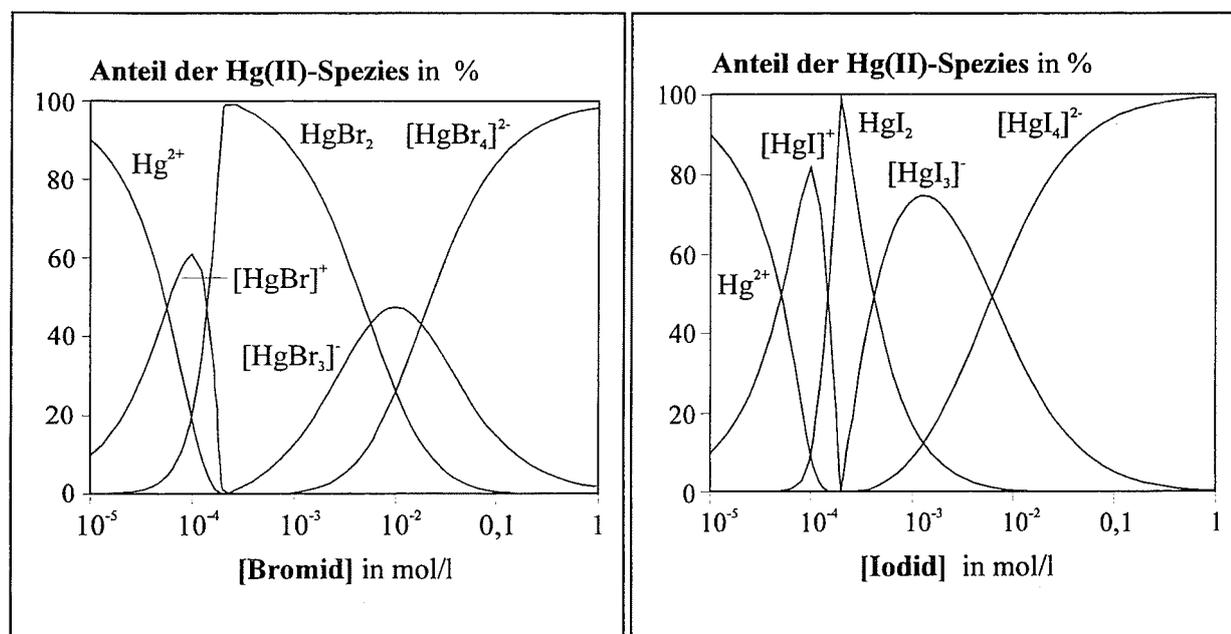


Abb. 3.2 Speziesverteilung für Hg(II) und Bromid

Abb. 3.3 Speziesverteilung für Hg(II) und Iodid

Für alle Speziesverteilungen gilt $[\text{Hg}] = 1 \cdot 10^{-4}$ M.

Die Konzentrationen an Bromid und Iodid im RGWW sind um Faktoren von etwa 1000 bzw. 25000 kleiner als die Chloridkonzentration. Die wesentlich höheren Komplexbildungskonstanten der beiden schweren Halogenidionen lassen aber neben den Chlorokomplexen auch das Vorliegen von gemischten Halogenomercurat(II)-Anionen mit Chlorid, Bromid und Iodid im RGWW erwarten.

Unter den diskutierten Bedingungen bieten sich für Quecksilber(II) als Extraktionsmittel Anionenaustauscher, wie tertiäre Amine oder quartäre Ammoniumsalze an [3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7]. Eine Alternative zum Anionenaustausch könnte der Einsatz von Chelatbildnern wie N-Acylthioharnstoffen sein, die hohe Komplexstabilitätskonstanten ($\lg \beta_2$ für Hg(II) > 30) aufweisen [3.8] und die erfolgreich zur Extraktion von Schwer- und Edelmetallen eingesetzt werden können [3.9, 3.10].

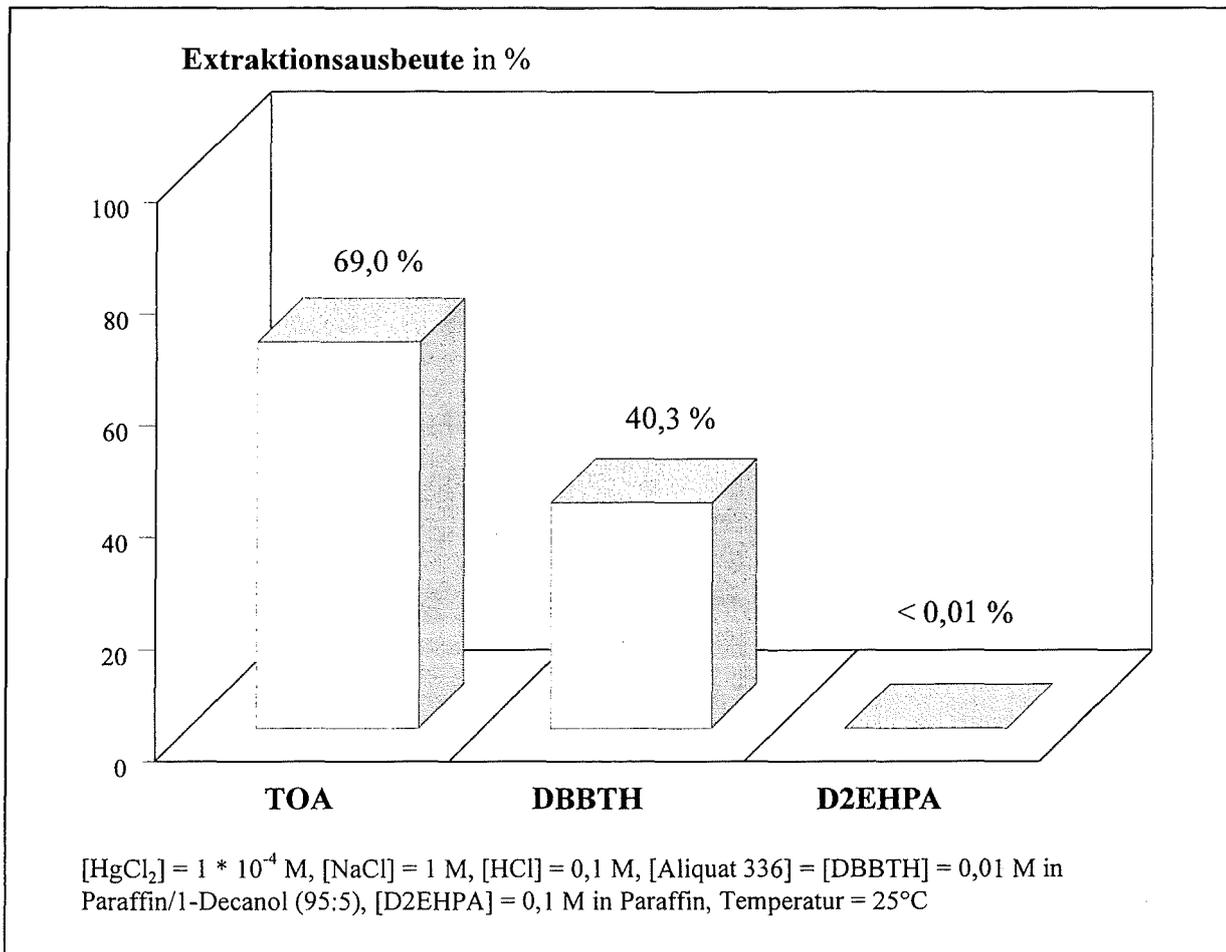


Abb. 3.4 Extrahierbarkeit von Quecksilber(II) mit TOA, D2EHPA, DBBTH

Ein Vergleich der Extrahierbarkeiten für Hg(II) aus 1,1 M Chloridlösung mit dem Anionenaustauscher Trioctylamin (TOA), dem Chelatbildner N,N-Dibutyl-N'-benzoylthioharnstoff (DBBTH) und dem Kationenaustauscher Bis(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (D2EHPA) ist in Abb. 3.4 dargestellt (Formeln der Extraktionsmittel siehe Abb. 3.5). Während unter den gewählten Bedingungen mit TOA der Hauptteil von Hg(II) in die organische Phase übergeht, extrahiert DBBTH signifikant geringer. Mit D2EHPA kann erwartungsgemäß trotz zehnfach höherer Extraktionsmittelkonzentration praktisch kein Quecksilber(II) in die organische Phase überführt werden. Damit scheiden einfache Kationenaustauscher und auch Chelatbildner für ein Extraktionsverfahren unter den hier betrachteten Bedingungen aus.

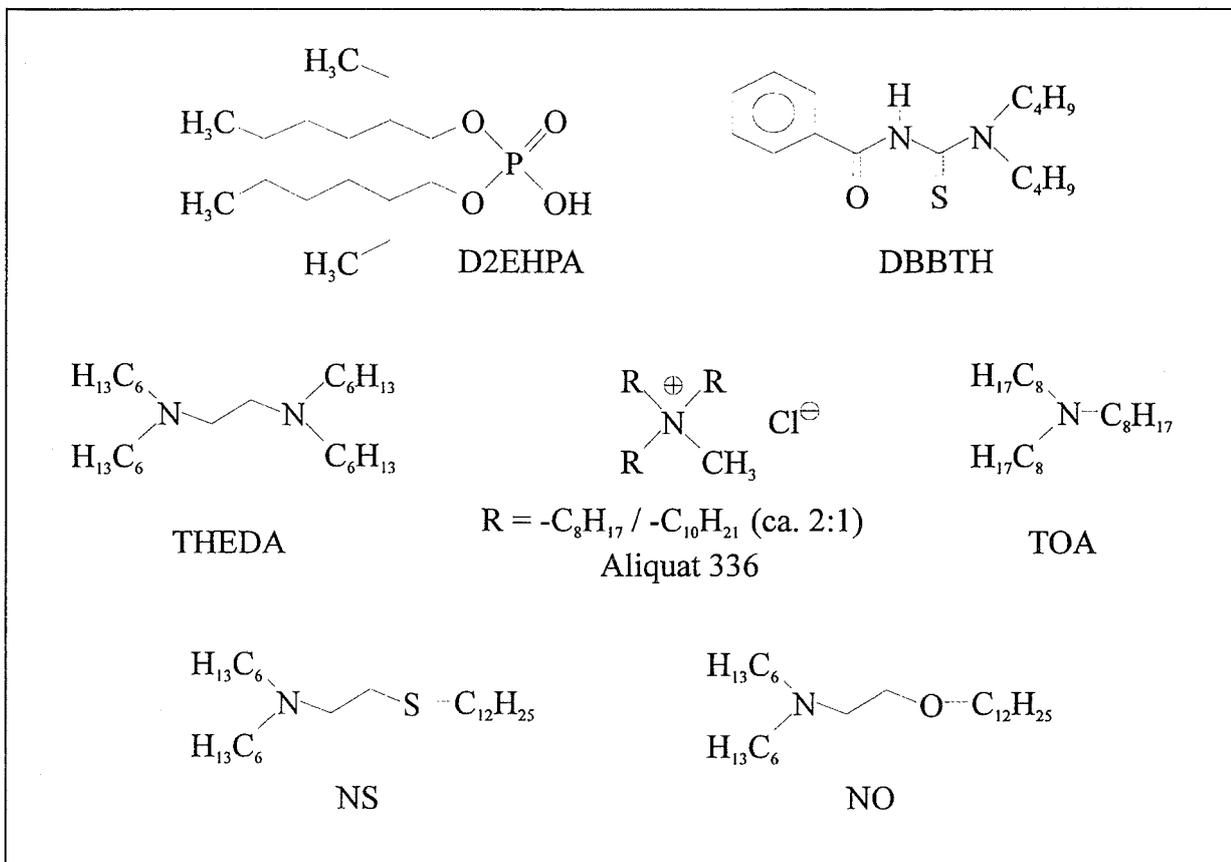


Abb. 3.5 Formeln der verwendeten Extraktionsmittel

Für Testuntersuchungen zur weiteren Einschätzung des Extraktionsvermögens von Anionenaustauschern unterschiedlicher Struktur wurden das quartäre Ammoniumsalz Methyltri(octyl/decyl)ammoniumchlorid (Aliquat 336) und die tertiären Amine Trioctylamin (TOA), 7-Aza-7-hexyl-10-oxadoeicosan (NO), 7-Aza-7-hexyl-10-thia-doeicosan (NS) und N,N,N',N'-Tetrahexylethylenediamin (THEDA) verwendet. Die letzten drei Verbindungen haben prinzipiell durch das zusätzliche zweite Ligatoratom und die daraus resultierende mögliche Chelatbildung ein höheres Komplexbildungs-

vermögen für Quecksilber(II) als einfache Amine, was zu höheren Extraktionsausbeuten führt [3.11]. Im stark sauren Milieu dominiert aber durch die Protonierung des Stickstoffatoms die Anionenaustauscherfunktion. Auf den Test von primären und sekundären Aminen wurde verzichtet, da von ihnen kein höheres Extraktionsvermögen für Quecksilber(II)-Spezies im Vergleich zu tertiären Aminen und quartären Ammoniumsalzen erwartet werden konnte [3.2, 3.12, 3.13].

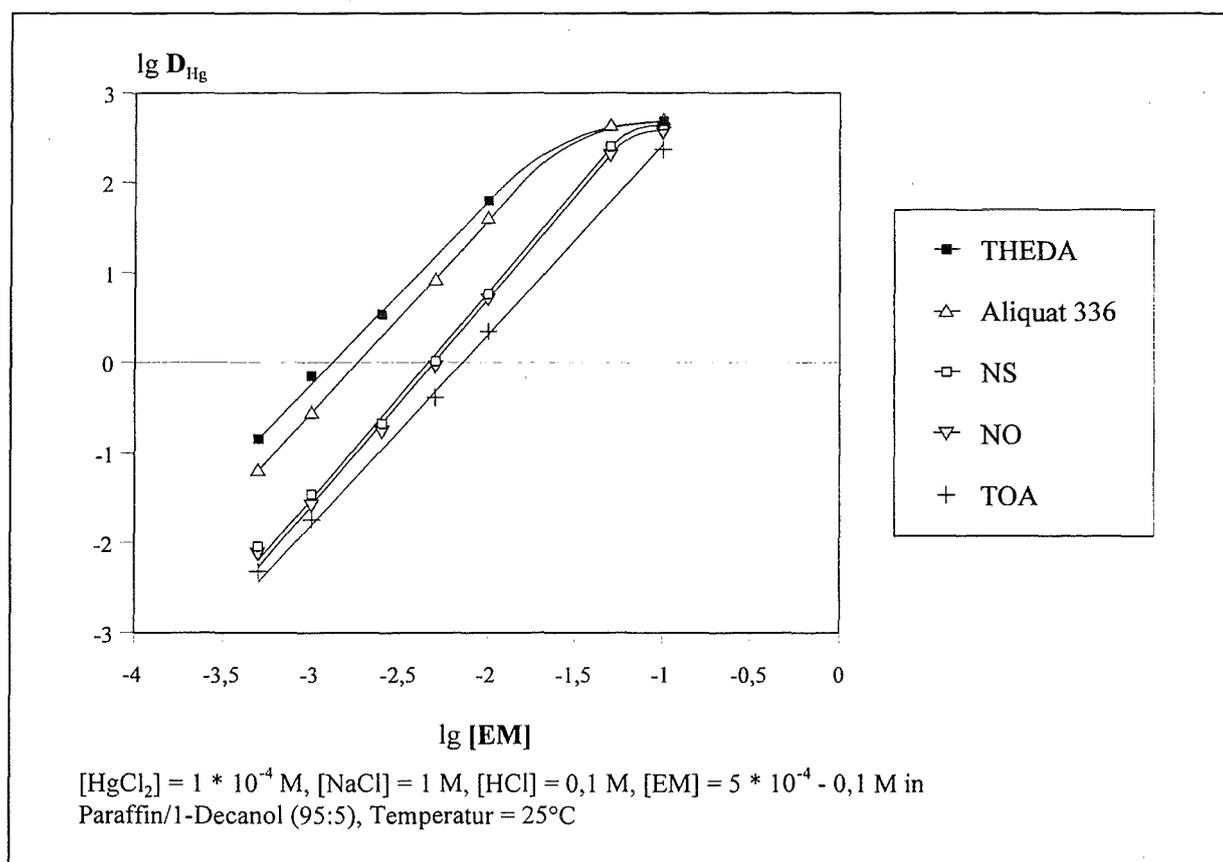


Abb. 3.6 Extraktion von Hg(II) mit Aliquat 336, TOA, THEDA, NS und NO in Abhängigkeit von der Extraktionsmittelkonzentration

Der in Abb. 3.6 dargestellte Vergleich der Hg(II)-Verteilung in Abhängigkeit von der Extraktionsmittelkonzentration ergibt abgestufte Unterschiede im Extraktionsvermögen zwischen den Verbindungen in der Reihe THEDA > Aliquat 336 >> NS \approx NO > TOA. Die mit Schwefel- bzw. Sauerstoffdonoratomen substituierten Verbindungen NS und NO weisen ein geringfügig besseres Extraktionsvermögen auf als TOA. Die höchsten Verteilungsverhältnisse werden mit dem Diamin THEDA und dem Quartärsalz Aliquat 336 erzielt.

Das höhere Extraktionsvermögen von Aliquat 336 für Quecksilber(II) gegenüber tertiären Aminen ist in der Literatur für einige Systeme beschrieben [3.13, 3.14]. Eine

vergleichbare Abstufung der Extraktionsausbeuten wird auch bei der Cu(II)-, Co(II)-, Pt(II)- und Pd(II)-Extraktion aus salzsauren Lösungen für ein tetraalkyliertes Etylendiamin, Aliquat 336 und das tertiäre Amin Alamine 336 gefunden [3.15, 3.16].

Als Anstieg im $\lg D_{\text{Hg}}\text{-lg [EM]}$ -Diagramm wurde für alle Extraktionsmittel zwei ermittelt, was entsprechend Gleichung (2.24) auf ein Verhältnis Ammoniumkation zu Tetrachloromercurat(II)-Anion von 2 : 1 im extrahierten Komplex hinweist.

Prinzipiell können alle untersuchten Anionenaustauscher für die Quecksilber(II)-Extraktion aus saurem RGWW eingesetzt werden. Für die weiteren Untersuchungen wurde allerdings das quartäre Ammoniumsalz Aliquat 336 ausgewählt. Diese kommerziell erhältliche Verbindung ist chemisch sehr stabil und zeigt ein hohes Extraktionsvermögen für anionische Quecksilber(II)-Spezies. Sie ist im Hinblick auf die Anforderungen, die an ein Extraktionsmittel in technischen Prozessen gestellt werden, schon weitgehend optimiert und wird in industriellen Extraktionsprozessen erfolgreich eingesetzt [3.17].

3.2. Extraktion von Cadmium(II), Zink(II), Blei(II), Eisen(III), Kupfer (II) und Nickel(II) aus dem 3R-Filtrat

Geht man von der Zielsetzung des 3R-Verfahrens aus, vor allem Zink und Cadmium aus den Filterstäuben zu entfernen, so sollte diese Aufgabe auch durch einen Extraktionsprozeß für das 3R-Filtrat zu lösen sein. Dabei erscheint es sinnvoll, nur die beiden im Verbrennungsprozeß sehr flüchtigen Elemente weitgehend extraktiv abzutrennen, während die verbleibenden Metalle in den Verbrennungsprozeß zurückgeführt und in die Schlacke eingebunden werden. Betrachtet man weiterhin den Gehalt an Schwermetallen im 3R-Filtrat (vgl. Tabelle 1.3), so liegt die Zink(II)-Konzentration um ca. zwei Größenordnungen höher als die der anderen Metallionen. Damit sollte bei einem Extraktionsprozeß im Sinne eines Metallrecyclings eine Abtrennung und Anreicherung von Zink im Vordergrund stehen.

Für die Auswahl des Extraktionsmittels ist wie bei Quecksilber(II) die Art der Spezies von Bedeutung, die die Metalle in der wäßrigen Phase bilden. Da für die Laugung der Schwermetalle im 3R-Verfahren RGWW der Anlage TAMARA genutzt wird, erreicht die Chloridkonzentration vergleichbare Werte zwischen 0,2 und 0,4 M. Der eingestellte pH-Wert ist allerdings im Gegensatz zum RGWW mit 3 - 4 wesentlich höher. Um die mögliche Speziesverteilung in derartigen Laugungslösungen abschätzen zu

können, wurden die Stabilitätskonstanten der entsprechenden Chlorokomplexe herangezogen. Diese sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

Tabelle 3.2 Stabilitätskonstanten für Chlorokomplexe von Cd(II), Cu(II), Fe(III), Pb(II) und Zn(II)

Verbindung	lg K ₁	lg K ₂	lg K ₃	lg K ₄	Bemerkung
[CdCl _i] ⁽ⁱ⁻²⁾⁻	1,46	0,75	0,15	-0,097	25°C, I = 0 [3.18]
	1,77	1,45	-0,25	-0,05	25°C, I = 2,1 (KNO ₃) [3.19]
	1,77	0,7	0,64	-0,56	25°C, I = 4 (LiClO ₄) [3.20]
	1,84	0,59	0,69	-0,58	25°C, I = 4 (NaClO ₄) [3.21]
[CuCl _i] ⁽ⁱ⁻²⁾⁻	1,78	1,15	0,59	-0,27	25°C, I = 0 [3.18]
	0,93	-0,14	-0,33	-0,45	20°C, I = 0,69 (HClO ₄) [3.20]
	1,06	-0,57	-0,49	-0,3	20°C, (HCl) [3.22]
[FeCl _i] ⁽ⁱ⁻³⁾⁻	0,85	0,38	-0,66	-2	25°C, I = 0 [3.18]
[PbCl _i] ⁽ⁱ⁻²⁾⁻	1,31	0,18	-0,82	-0,49	25°C [3.18]
	1,48	0,6	-0,27	-0,91	25°C, I = 0 [3.20]
[ZnCl _i] ⁽ⁱ⁻²⁾⁻	-0,48	0,28	-0,25	0,15	25°C, I = 0 [3.18]
	0,49	-0,48	0,91	-0,9	20°C, (HCl) [3.23]
	0,73	-0,29	-0,41	-0,6	20°C, (HCl) [3.22]
	-0,3	0,3	-1,7	0,4	25°C, I = 4 (NaClO ₄) [3.21]

Die Angaben in der Literatur für derartige Stabilitätskonstanten unterscheiden sich teilweise stark. Trotzdem kann aus den vorhandenen Datenmaterial abgeleitet werden, daß Cadmium(II) von den diskutierten Metallionen die stabilsten Chlorokomplexe bildet. Allerdings sind auch diese wesentlich instabiler als die entsprechenden Chloromercurate(II) (vgl. Tabelle 3.1). Für Ni(II) werden in wäßrigen Lösungen nur NiCl⁺-Spezies beschrieben [3.24]. Nach den angegebenen Werten liegen die interessierenden Metalle im 3R-Filtrat als Gemisch kationischer, neutraler und anionischer Spezies vor, wobei der Anteil an Kationen und Neutralmolekülen im Gegensatz zum Hg(II) überwiegt. Deshalb ist zu erwarten, daß sich die Metalle entsprechend den im Abschnitt 2.2. diskutierten Möglichkeiten durch Kationenaustausch extrahieren lassen. Zn(II) sollte dabei im allgemeinen besser als Cd(II) in die organische Phase übergehen [3.21]. Durch Anionenaustauscher ist unter den diskutierten Bedingungen vor allem Cadmium(II) und mit Einschränkungen Zink(II) extrahierbar [3.12, 3.25].

Abb. 3.7 zeigt die Extraktionsausbeuten für Cd(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) und Zn(II) mit D2EHPA, Aliquat 336 und DBBTH. Mit dem Kationenaustauscher D2EHPA können erwartungsgemäß alle genannten Metallionen extrahiert werden, wobei sich eine Abstufung der Extraktionsausbeuten in der Reihe Ni(II) \approx Zn(II) \approx Fe(III) > Pb(II) >> Cu(II) > Cd(II) ergibt. Für Nickel(II) und Zink(II) ist die Extraktion nahezu quantitativ. Eisen(III) und Blei(II) gehen ebenfalls zu mehr als 90 % in die organische Phase über. Die Extraktionsausbeuten für Kupfer(II) und Cadmium(II) liegen bei etwa 60 % und sind damit deutlich niedriger als für die anderen Metalle. Mit D2EHPA bietet sich prinzipiell die Möglichkeit, alle betrachteten Metallionen gemeinsam aus dem 3R-Filtrat abzutrennen.

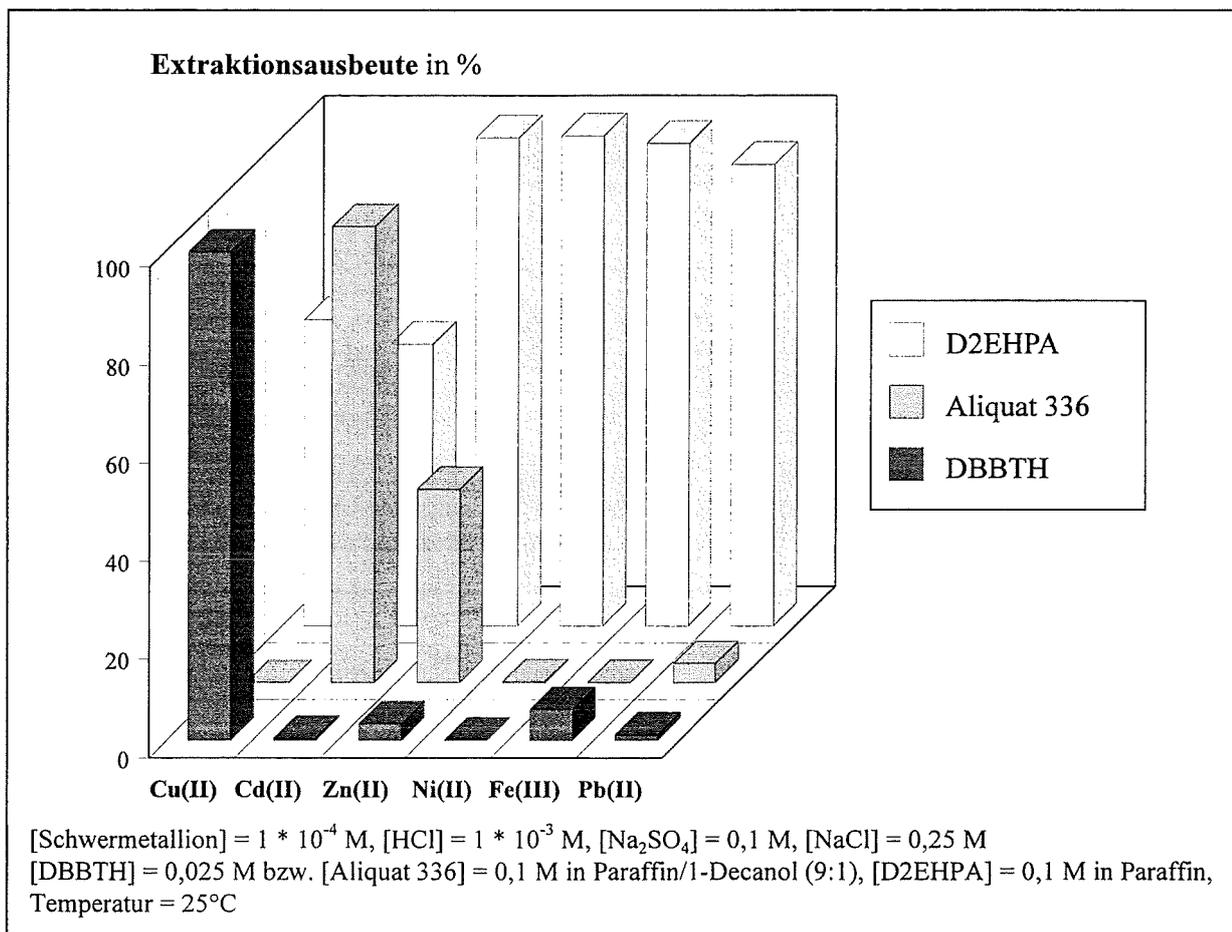


Abb. 3.7 Extrahierbarkeit von Cd(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) und Zn(II) mit DBBTH, D2EHPA und Aliquat 336

Mit dem Chelatbildner DBBTH wird unter vergleichbaren Bedingungen nur Kupfer(II) extrahiert. Die Trennfaktoren, die sich gegenüber den anderen Metallen ergeben, liegen zwischen $5 \cdot 10^3$ und $2,8 \cdot 10^5$. DBBTH kann damit für eine selektive Kupfer(II)-Abtrennung und Anreicherung genutzt werden. Diese Möglichkeit ist aber aufgrund

der geringen Konzentrationen dieses Schwermetalls im 3R-Filtrat (2 - 10 mg/l) nur von untergeordneter Bedeutung.

Durch den Anionenaustauscher Aliquat 336 wird unter den gewählten Bedingungen Cadmium(II) zu 93 % und Zink(II) zu 40 % in die organische Phase überführt. Die anderen Metalle verbleiben praktisch vollständig in der wässrigen Lösung.

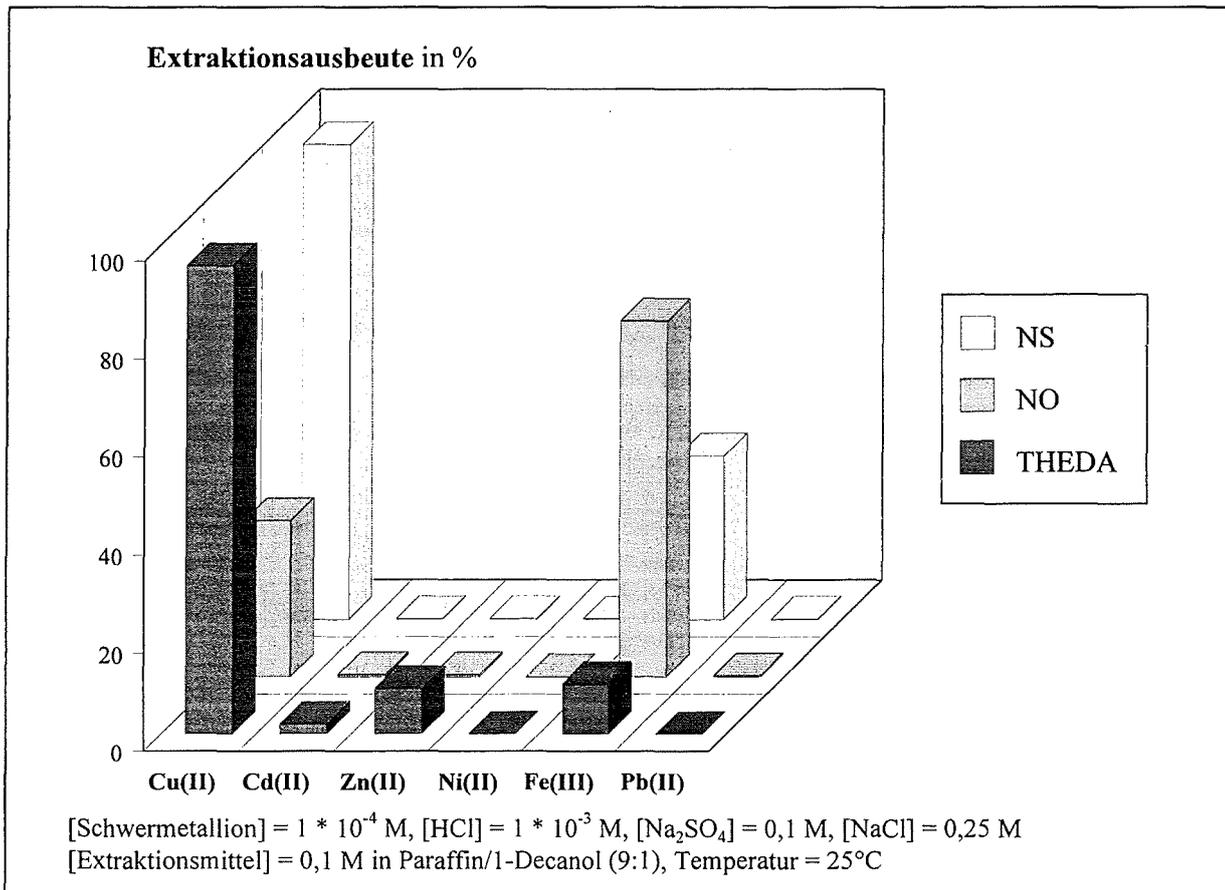


Abb. 3.8 Extrahierbarkeit von Cd(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) und Zn(II) mit NO, NS und THEDA

Der Vergleich der Extrahierbarkeiten für Cd(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) und Zn(II) mit den tertiären Aminen NS, NO und THEDA ist in Abb. 3.8 dargestellt. Vergleicht man die dabei erzielten Extraktionsausbeuten der Metalle, mit denen von Aliquat 336, so ist ein deutlicher Unterschied sichtbar. Bei dem geringen Salzsäuregehalt in der wässrigen Phase von $\leq 0,001$ M sind die Amine nur zu einem geringen Prozentsatz protoniert und die Extraktion erfolgt nicht durch Anionenaustausch sondern unter Solvatbildung. Unter diesen Bedingungen werden durch die Amine lediglich Kupfer(II) und Eisen(III) extrahiert. Zink(II) wird nur durch THEDA zu ca. 10 % in die Extraktphase aufgenommen.

Für Kupfer(II) ergibt sich die Reihe abnehmender Extrahierbarkeit zu $NS \approx THEDA \gg NO$ und für Eisen(III) zu $NO > NS > THEDA$. Die beobachtete Abstufung der Extraktionsausbeuten ist dabei durch die unterschiedliche Stabilität der gebildeten Chelatkomplexe bedingt, die durch die Affinität des Zentralions gegenüber Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelligatoratomen bestimmt wird.

Die diskutierten Ergebnisse zeigen, daß unter den gegebenen Bedingungen tertiäre Amine für die Zink(II)- und Cadmium(II)-Abtrennung ungeeignet sind. Auch Verbindungen mit einem zweiten Ligatortom im Molekül, wie NS, NO und THEDA, besitzen nur ein geringes Extraktionsvermögen. Allerdings können beide Metalle durch Anionenaustausch mit dem Quartärsalz Aliquat 336 extrahiert und dabei von Fe(III), Pb(II), Cu(II) und Ni(II) abgetrennt werden. Der Unterschied in der Extraktionsausbeute zwischen Zink(II) und Cadmium(II) bietet auch Möglichkeiten für ihre Trennung.

4. Modelluntersuchungen zur Quecksilber(II)-Extraktion aus Rauchgaswaschwasser mit Aliquat 336 und zur Rückextraktion mit Ethylendiamin

Die im vorigen Abschnitt dargelegten Untersuchungsergebnisse zeigen, daß Anionenaustauscher und speziell das quartäre Ammoniumsalz Aliquat 336 günstige Voraussetzungen zur Quecksilber(II)-Extraktion aus salzsauren Lösungen besitzen. Die weiteren Untersuchungen konzentrierten sich somit auf Aliquat 336 als Extraktionsmittel. Hinsichtlich der Salzsäurekonzentration war nicht nur der untere Bereich von Interesse, der typisch für das TAMARA Rauchgaswaschwasser ist, sondern auch der höhere, da sich Waschwasser mit HCl-Gehalten ≥ 5 M zur Gewinnung technischer Salzsäure eignet. Deshalb wurde die Hg(II)-Extraktion bei HCl-Gehalten zwischen 0,1 und 7 M untersucht und der Einfluß der Zusammensetzung der organischen Phase, von Temperatur, pH-Wert und Anionenkonzentration auf die Extraktion und Rückextraktion sowie die Coextraktion von HCl betrachtet.

4.1. Extraktionsgleichgewicht $\text{HgCl}_2 / (\text{Na, H})\text{Cl} / \text{H}_2\text{O} - \text{Aliquat 336} / \text{Modifier} / \text{Paraffin}$

4.1.1. Modifiereinfluß

Bei den bekannten Arbeiten zur Extraktion von Quecksilber(II) mit Anionenaustauschern (vgl. Abschnitt 3.), wurden ausnahmslos aromatische Lösungsmittel eingesetzt. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es unter anderem auch, aus Umweltschutzgründen die Aromaten durch Paraffine als Verdünnungsmittel zu ersetzen. Da quartäre Ammoniumsalze aber in aliphatischen Kohlenwasserstoffen in der Regel schwerlöslich sind, ist es erforderlich, in diesem Fall Lösungsvermittler, sogenannte Modifier, zuzusetzen.

Als Lösungsvermittler wurden langkettige Alkohole mit verzweigter und unverzweigter Kette sowie einer C-Zahl zwischen 7 und 14 getestet. Wie in Abb. 4.1 zu erkennen ist, sind die Auswirkungen des Alkohols auf das Verteilungsverhältnis D_{Hg} nur geringfügig von der Kettenlänge abhängig. Der Abfall von D_{Hg} mit steigender Kettenlänge der 1-Alkohole ist gering und praktisch unbedeutend. Demgegenüber wird das Verteilungsverhältnis D_{Hg} entscheidend durch die Struktur des Alkohols beeinflusst. So ergibt sich eine starke Zunahme der Quecksilber(II)-Extraktion mit dem Verzweigungsgrad

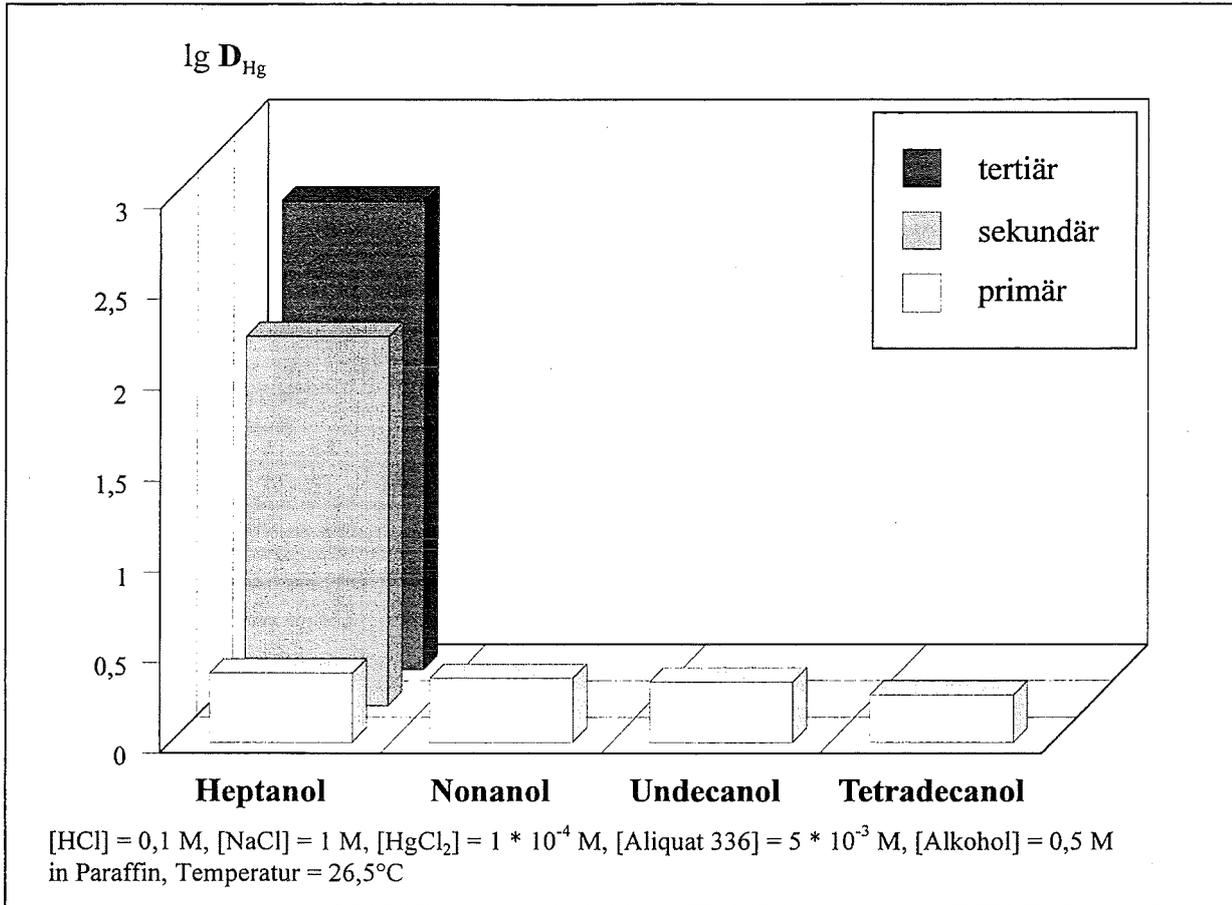


Abb. 4.1 Einfluß von Struktur und Kettenlänge des Alkohols auf die Hg(II)-Extraktion mit Aliquat 336

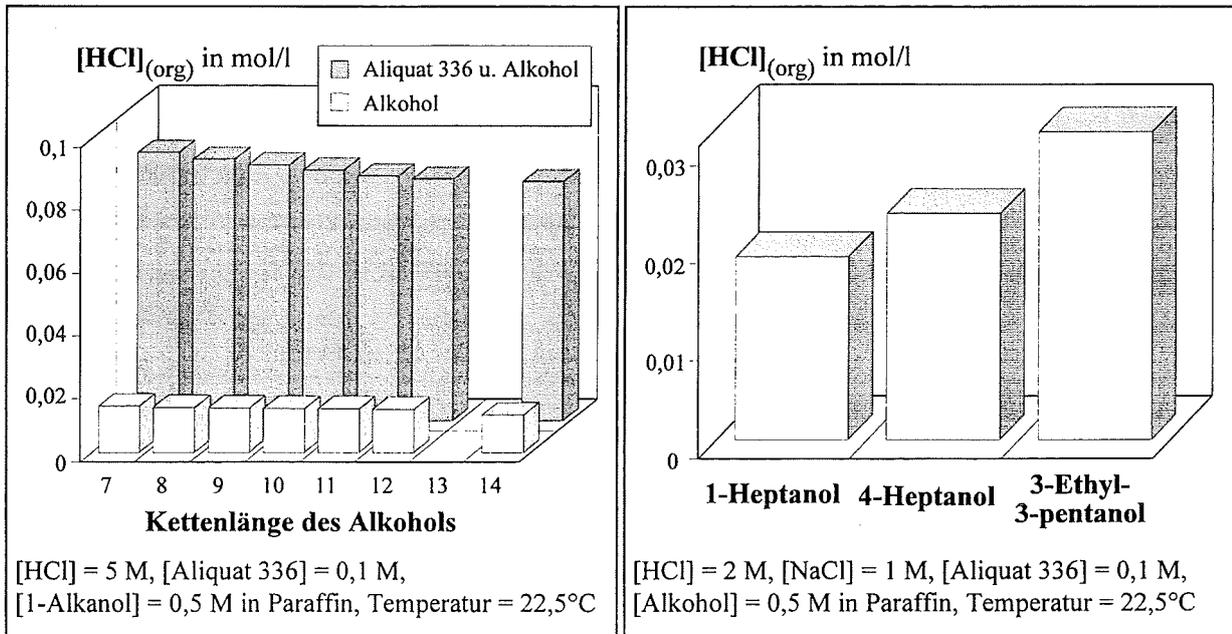


Abb. 4.2 HCl-Aufnahme in die organische Phase in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Alkohols

Abb. 4.3 HCl-Aufnahme in die organische Phase in Abhängigkeit von der Struktur des Alkohols

am C-Atom der Hydroxylgruppe in der Reihe 1-Heptanol < 4-Heptanol < 3-Ethyl-3-pentanol.

Neben der Beeinflussung der Quecksilber(II)-Verteilung mußte jedoch für eine Modifiersauswahl eine mögliche unterschiedliche Coextraktion von Salzsäure, dem Hauptinhaltsstoff des Rauchgaswaschwassers, berücksichtigt werden. Betrachtet man den Einfluß von Kettenlänge (s. Abb. 4.2) und Struktur (s. Abb. 4.3) des Alkohols auf die HCl-Extraktion, so ergeben sich vergleichbare Abstufungen, wie sie für die Quecksilber(II)-Extraktion gefunden wurden. Die Extraktion sinkt geringfügig mit steigender Kettenlänge und erhöht sich vom primären zum tertiären Alkohol. Allerdings wird der Hauptteil der Salzsäure in der organischen Phase an Aliquat 336 gebunden, wie aus den stark unterschiedlichen HCl-Konzentrationen in der organischen Phase mit und ohne Quartärsalz hervorgeht (vgl. Abb. 4.2).

Obwohl es für die Quecksilber(II)-Extraktion günstig erscheint, einen sekundären bzw. tertiären Alkohol als Modifier zu verwenden, da die Extraktionsausbeuten im Vergleich zum primären Alkohol wesentlich höher liegen, wurde auf ihre Anwendung verzichtet. Mögliche Nebenreaktionen dieser Alkohole [4.1] und die Tatsache, daß sich eher Dreiphasensysteme bilden, begrenzen ihre Einsatzmöglichkeiten. So ergaben sich insbesondere bei höheren HCl-Konzentrationen für 3-Ethyl-3-pentanol Hinweise auf eine Reaktion mit Salzsäure, die zu Veränderungen in der organischen Phase führt. Deshalb wurde der primäre Alkohol 1-Decanol als Modifier ausgewählt. Dieser hat außerdem den Vorteil der geringeren Wasserlöslichkeit sowie des günstigeren Preises.

Um die geeignete Modifierskonzentration zu ermitteln, wurden die Hg(II)- und die HCl-Extraktion in Abhängigkeit von der 1-Decanolkonzentration untersucht. Wie Abb. 4.4 zeigt, ist ein starker Einfluß der 1-Decanolkonzentration auf die Hg(II)-Extraktion zu erkennen. Dabei ist offensichtlich das Verhältnis Extraktionsmittel- zu Hg(II)-Konzentration von ausschlaggebender Bedeutung. Bei einem Konzentrationsverhältnis $[EM] : [Hg] = 50 : 1$, das heißt bei hohem Extraktionsmittelüberschuß, sinkt die Quecksilber(II)-Extraktion mit steigender Alkoholkonzentration stark ab. Demgegenüber findet man bei Sättigung der organischen Phase mit Quecksilber(II) ($[EM] : [Hg] = 1,33 : 1$) eine Zunahme von D_{Hg} insbesondere im Bereich geringer 1-Decanolkonzentrationen (≤ 15 Vol.-%).

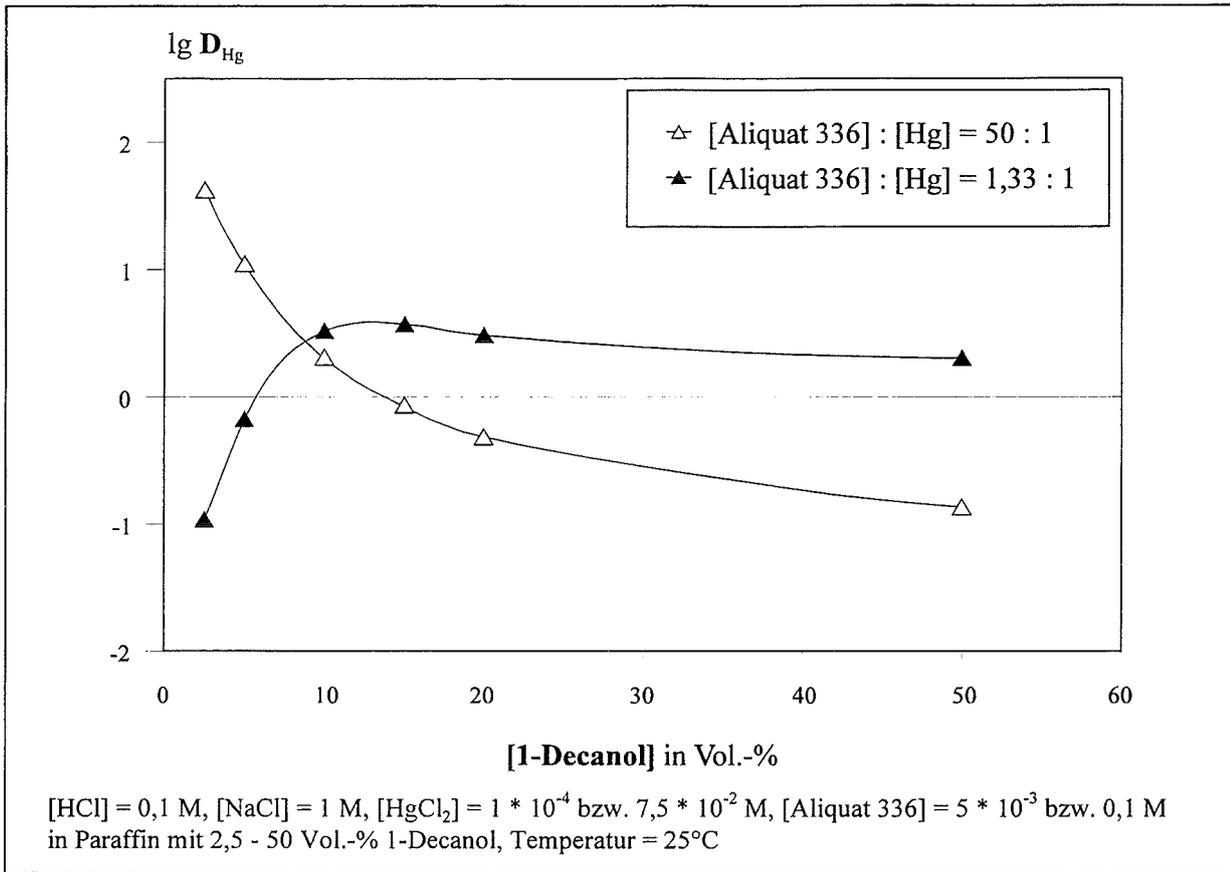


Abb. 4.4 Einfluß der 1-Decanolkonzentration auf die Hg(II)-Extraktion mit Aliquat 336

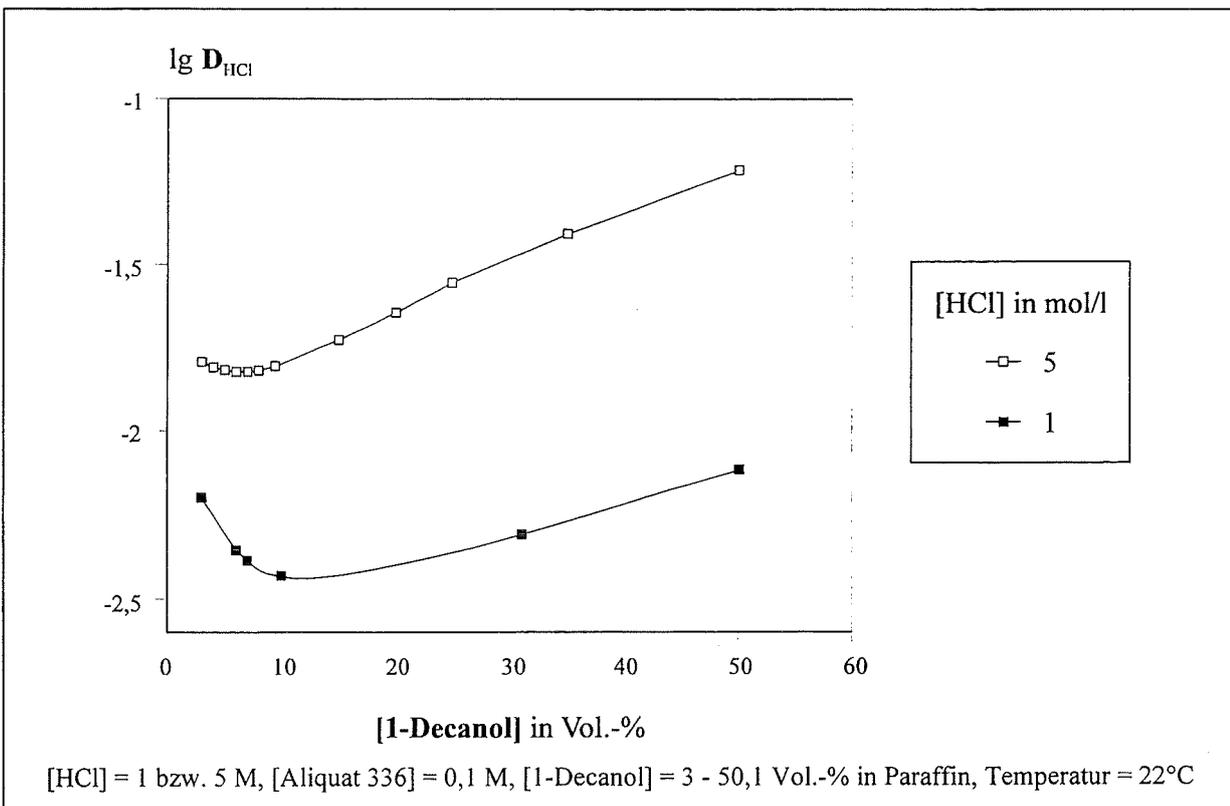


Abb. 4.5 HCl-Extraktion in Abhängigkeit von der 1-Decanolkonzentration

Oberhalb von 15 Vol.-% an 1-Decanol fällt in diesem Fall das Verteilungsverhältnis für Quecksilber(II) geringfügig ab. Gleichzeitig wird in der organischen Phase ein Extraktionsmittel/Quecksilber-Konzentrationsverhältnis kleiner als 2 erhalten. Ein derartiges Verhältnis deutet auf das Vorliegen von Trichloromercurat(II) HgCl_3^- in der organischen Phase hin. Daneben kann aber auch die Bildung von Mehrkernkomplexen, wie sie für wäßrige Lösungen in bestimmten Konzentrationsbereichen beschrieben sind (z.B. $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, $[\text{Hg}_2\text{Cl}_5]^-$) [4.2], nicht ausgeschlossen werden.

Den Einfluß der Modifikonzentration auf die HCl-Extraktion aus 1 M und 5 M Salzsäure zeigt Abb. 4.5. Für beide untersuchte Salzsäurekonzentrationen sind die Kurvenverläufe ähnlich. Ein Minimum der D_{HCl} -Werte und damit die geringste Coextraktion beobachtet man für eine Salzsäureausgangskonzentration von 1 M bei ca. 10 Vol.-% und für 5 M bei ca. 6 Vol.-% 1-Decanol.

Der diskutierte Konzentrations- und Struktureinfluß auf die Verteilungsgleichgewichte von Hg(II) und HCl ist offensichtlich auf Wechselwirkungen der Alkohole mit den extrahierten Spezies zurückzuführen. Aus der Literatur ist bekannt, daß Alkohole im unpolaren Medium mit Ionenpaaren Solvate bilden. So beschreiben beispielsweise *Frolov et al.* $2 \text{ TOA} * \text{H}_2\text{SO}_4 * 2 \text{ ROH}$ [4.3], *Schmidt et al.* $\text{TOA} * \text{HNO}_3 * 2-3 \text{ ROH}$ [4.4, 4.5], *Muhammed* $\text{TLA} * \text{HCl} * \text{ROH}$ (TLA = Trilaurylamin) [4.6] und *Bufalini* und *Stern* $\text{Bu}_4\text{NX} * \text{ROH}$ (X = Chlorid oder Bromid) [4.7]. Es ist daher naheliegend, daß auch unter den vorliegenden Bedingungen die extrahierten Ionenpaare Solvate mit Alkoholmolekülen bilden. Die Ursache für den Einfluß des Modifiers auf die Extraktion von Hg(II) und HCl ist dann in der Konkurrenz der Wechselwirkungen von Alkoholmolekülen mit dem Extraktionsmittel und der extrahierten Verbindung zu suchen. Dabei tritt entweder eine Erhöhung oder Senkung der Verteilungsverhältnisse ein, je nach dem ob die Wechselwirkungen mit der extrahierten Spezies oder mit dem Extraktionsmittel überwiegen. Weiterhin muß in Betracht gezogen werden, daß natürlich auch andere Parameter, wie z.B. der Wassergehalt der organischen Phase bzw. die Selbstassoziation der Alkohole [4.8, 4.9, 4.10, 4.11], auf das beobachtete Ergebnis Einfluß nehmen.

Für die weiteren Untersuchungen erwiesen sich Modifikonzentrationen zwischen 5 und 10 Vol.-% als günstig. Bei diesen Konzentrationen kann die organische Phase hoch mit Quecksilber beladen werden, und die gleichzeitige HCl-Coextraktion ist gering. Außerdem ist gewährleistet, daß sich unter Prozeßbedingungen kein Dreiphasensystem ausbildet.

4.1.2. Chlorid- und pH-Abhängigkeit

Wichtige experimentelle Parameter im vorliegenden Extraktionssystem sind die Chloridkonzentration und der pH-Wert. Im Waschwasser der Versuchsanlage TAMARA schwankt die Chloridkonzentration zwischen 0,3 und 0,7 M, und der pH-Wert liegt zwischen 0,3 und 0,6 (vgl. Tabelle 1.2). Beide Parameter sind über den HCl-Eintrag ins Waschwasser gekoppelt. Über größere Konzentrationsbereiche können deshalb Chlorid- und Wasserstoffionenkonzentration im Zusammenhang als Salzsäurekonzentration betrachtet werden. Stärkere Abweichungen ergeben sich nur, sofern prozeßbedingt eine pH-Einstellung im Waschwasser über Basenzusatz erfolgt.

Die Abhängigkeit der Quecksilber(II)-Extraktion von der Chloridkonzentration ist in Abb. 4.6 und die vom pH-Wert in Abb. 4.7 dargestellt. Die Abbildungen zeigen, daß das Verteilungsverhältnis D_{Hg} mit steigender Chloridionenkonzentration in der wäßrigen Lösung stark absinkt. Dagegen ist die Extraktion im untersuchten Bereich praktisch pH-unabhängig. Beide Sachverhalte stehen in Übereinstimmung mit dem diskutierten Extraktionsgleichgewicht für Anionenaustauscher (s. Gleichung 2.24). Quecksilber(II) liegt, wie bereits im Abschnitt 3. dargelegt, im untersuchten Bereich fast quantitativ in Form anionischer Spezies vor. Bei der Reaktion der Chloromercurat-anionen mit dem Extraktionsmittel werden Chloridionen freigesetzt. Damit führt eine Erhöhung der Chloridkonzentration entsprechend dem Massenwirkungsgesetz zu einem Absinken der Extraktionsausbeute.

Die Abhängigkeit der Quecksilber(II)-Extraktion von der Salzsäurekonzentration zeigt Abb. 4.8. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Verteilungsverhältnisse D_{Hg} mit steigender HCl-Konzentration infolge der Erhöhung des Chloridgehalts fallen. Allerdings verlaufen die erhaltenen Kurven im $\lg D_{\text{Hg}}-\lg [\text{EM}]$ -Diagramm nicht parallel. Für Salzsäurekonzentrationen ≤ 3 M ergeben sich Werte für den Anstieg der Geraden nach Gleichung (2.24) zwischen 1,9 und 2,1. Die beobachteten Anstiege sprechen damit für das Vorliegen von $(\text{R}_4\text{N})_2\text{HgCl}_4$ in der organischen Phase. Entsprechende Ergebnisse für die Hg(II)-Extraktion mit Ammoniumsalzen werden in der Literatur beschrieben [3.3, 3.13]. Für Salzsäurekonzentrationen > 3 M sinken die Anstiege deutlich unter 2 ab (für $[\text{HCl}] = 5$ M $r \approx 1,4$ und für $[\text{HCl}] = 7$ M $r \approx 1,2$). Das läßt auf die zunehmende Bildung extrahierter Spezies mit einem Verhältnis $\text{EM} : \text{Hg} = 1 : 1$ schließen.

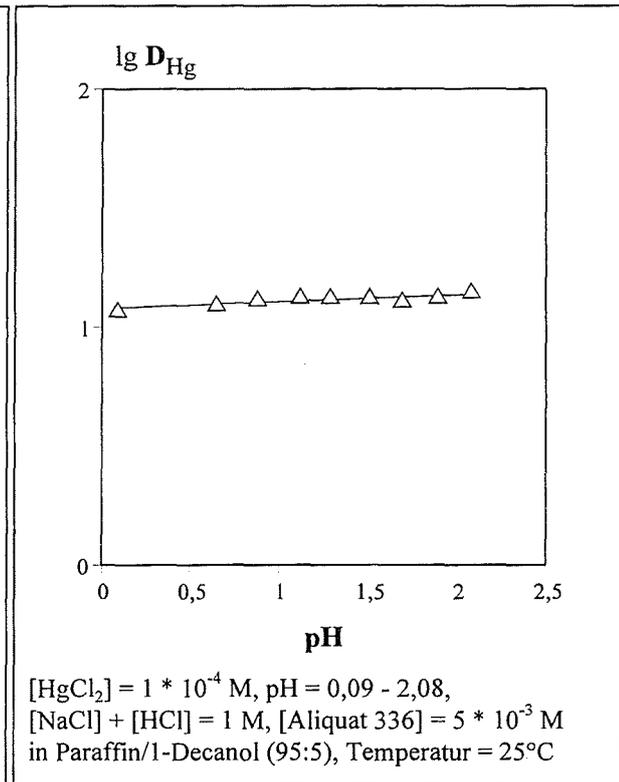
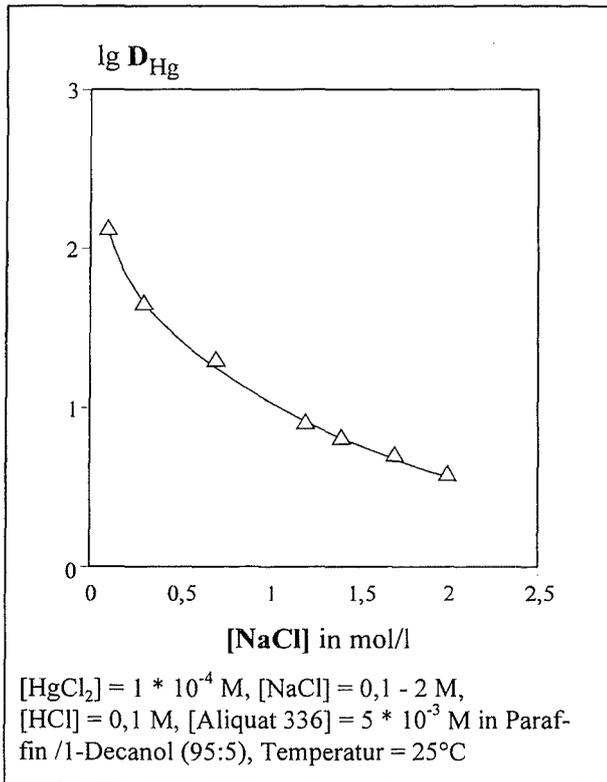


Abb. 4.6 Chloridabhängigkeit der Hg(II)-
Extraktion mit Aliquat 336

Abb. 4.7 pH-Abhängigkeit der Hg(II)-
Extraktion mit Aliquat 336

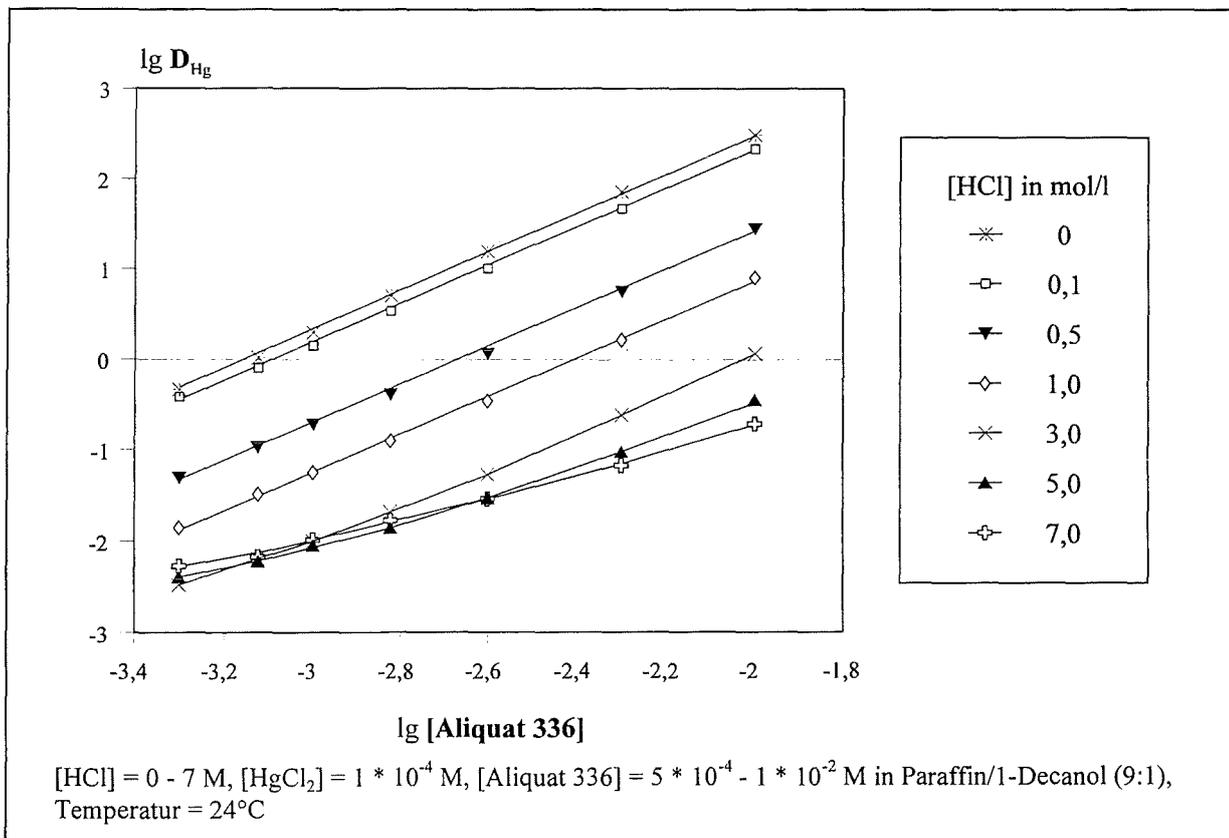


Abb. 4.8 Extraktion von Hg(II) mit Aliquat 336 aus salzsaurer Lösung

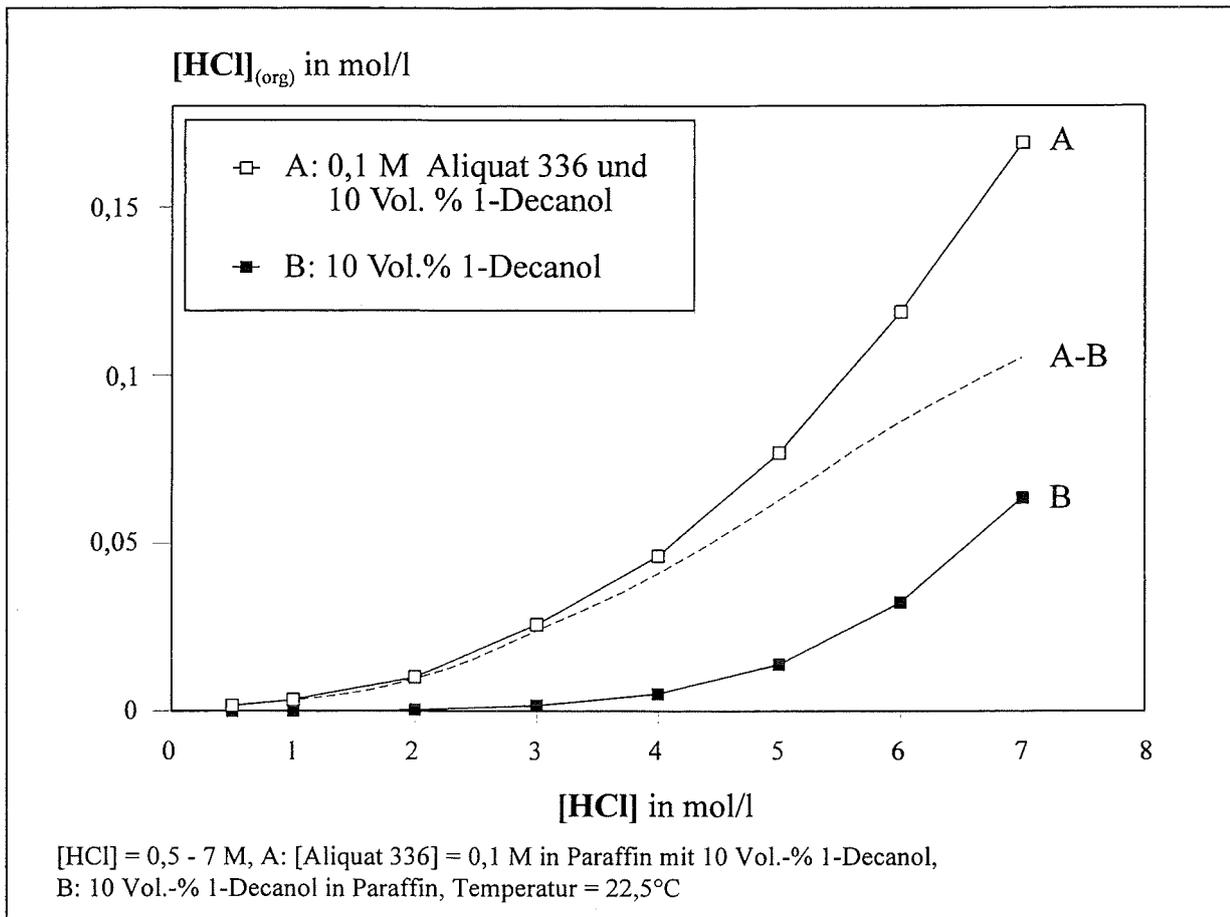


Abb. 4.9 HCl-Extraktion in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration an Salzsäure (Vergleich 10 %-ige 1-Decanollösung)

Für die Wertung der diskutierten Anstiege bei der Quecksilber(II)-Extraktion in Abb. 4.8 muß besonders bei hohen Salzsäurekonzentrationen eine mögliche Coextraktion von HCl in Betracht gezogen werden. In Abb. 4.9 sind experimentelle Ergebnisse zur HCl-Extraktion in eine organische Phase, bestehend aus 0,1 M Aliquat 336 und 10 Vol.-% 1-Decanol in Paraffin (Kurve A) und in eine Paraffinlösung mit dem gleichen Prozentsatz an 1-Decanol (Kurve B) in Abhängigkeit von der wässrigen Ausgangskonzentration an HCl dargestellt. In beiden organischen Phasen steigt die HCl-Konzentration mit wachsender Ausgangskonzentration stark an. Im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,5 - 7 M Salzsäure wird der Hauptteil des Chlorwasserstoffs dabei durch Aliquat 336 extrahiert, wie aus der Differenz der beiden Kurven A-B in Abb. 4.9 ersichtlich ist. Allerdings erhöht sich mit steigender Säurekonzentration der Beitrag des 1-Decanols zur HCl-Coextraktion in die organische Phase beträchtlich.

Um Aussagen zur Zusammensetzung der extrahierten HCl-Spezies mit Aliquat 336 bzw. 1-Decanol in der organischen Phase treffen zu können, wurden für beide Verbindungen die Verteilungsverhältnisse D_{HCl} in Abhängigkeit von der Quartärsalz- und

Modifikonzentration bestimmt (Abb. 4.10). Für die Untersuchungen des Verhältnisses Aliquat 336 zu HCl wurde eine niedrige Salzsäurekonzentration (0,5 M) gewählt, bei der die Extraktion durch den Modifier vernachlässigt werden kann.

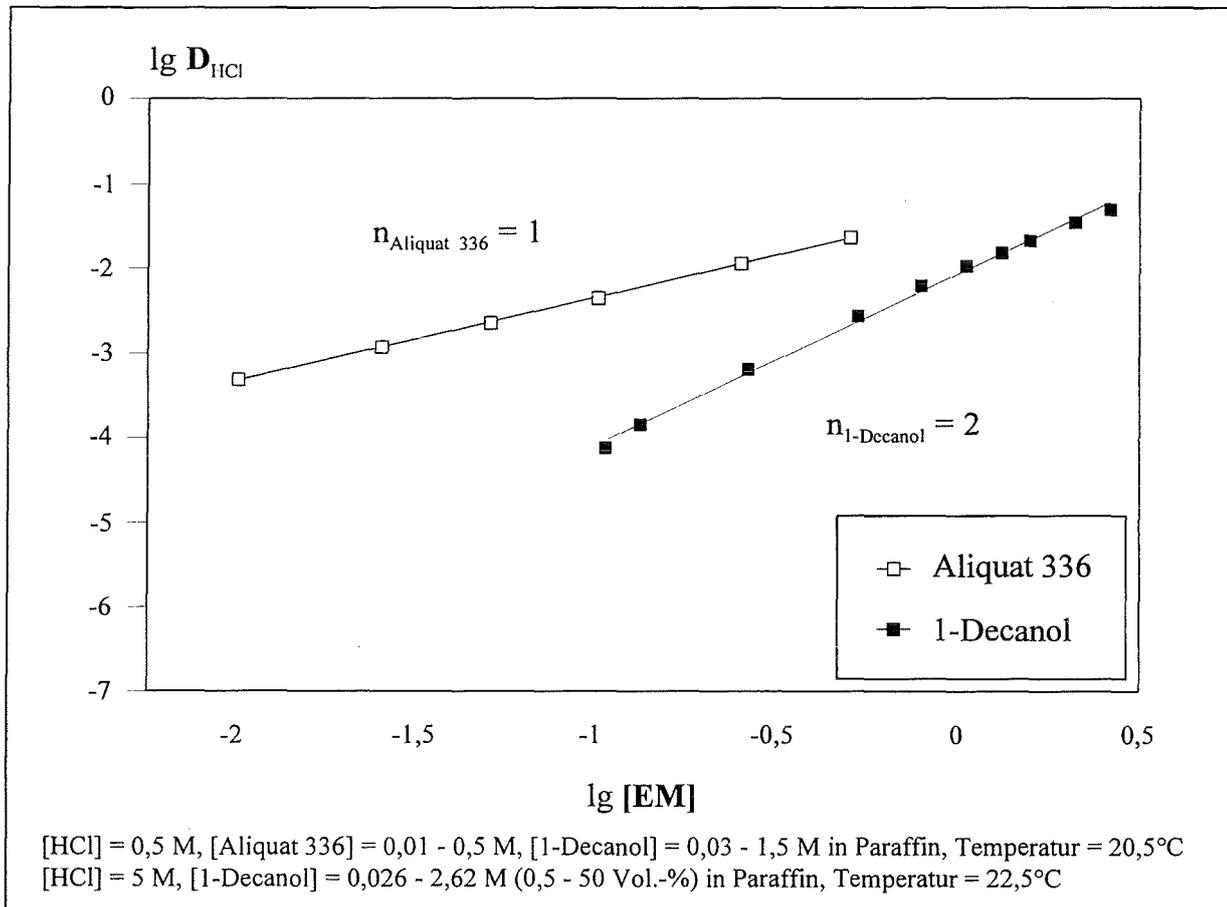


Abb. 4.10 HCl-Extraktion in Abhängigkeit von der Aliquat 336- bzw. 1-Decanolkonzentration

Eine Abschätzung der Anstiege im $\lg D_{\text{HCl}}\text{-}\lg [\text{EM}]$ -Diagramm nach Gleichung (2.10) ergibt eine Zusammensetzung der extrahierten Spezies von 1 : 1. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der in der Literatur für ähnliche Systeme beschriebenen Bildung des Ions HCl_2^- [4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16]. Die Existenz von HCl_2^- in organischen Lösungen von Alkylammoniumchloriden und dessen Konkurrenz mit komplexen Metallanionen um das Kation in der organischen Phase wird als Ursache für sinkende Verteilungsverhältnisse der Metallspezies bei Ersatz von Chlorid durch Salzsäure betrachtet [4.13]. Für die Extraktion von HCl durch 1-Decanol kann im untersuchten Konzentrationsbereich keine exakte Aussage zur Art der vorliegenden Spezies getroffen werden. Die Ursache liegt in der konzentrationsabhängigen Selbstassoziation des Alkohols im unpolaren Medium [4.8, 4.9, 4.10] begründet. Die experimentell erhaltene

Kurve deutet auf die Bildung komplexer Spezies mit einer Zusammensetzung von 1-Decanol : HCl \cong 2 : 1 hin.

Aufgrund der diskutierten Ergebnisse liegen in der organischen Phase neben extrahierten Quecksilber(II)-Spezies auch HCl-Spezies mit dem Extraktionsmittel und dem Modifier vor, deren Konzentration mit der Salzsäurekonzentration stark zunimmt. Die Tatsache, daß Quecksilber(II) bei hohen Salzsäurekonzentrationen in Form von Spezies der Zusammensetzung EM : Hg < 2 : 1 extrahiert wird, könnte demnach so interpretiert werden, daß in der organischen Phase das Hydrogentetrachloromercurat(II)-Anion $[\text{HHgCl}_4]$ vorliegt. Ein derartiges Anion wird beispielsweise für hohe Salzsäurekonzentrationen bei der Betrachtung von Ionenaustauschergleichgewichten diskutiert [4.17]. Ähnliche Vorstellungen gibt es auch zur Cadmium(II)-, Zink(II)- und Cobalt(II)-Extraktion mit Anionenaustauschern aus stark salzsauren Medien [4.18, 4.12, 4.19].

4.1.3. Bromid- und Iodideinfluß

Einen weiteren Einflußfaktor auf das betrachtete Extraktionsgleichgewicht stellen der Bromid- und Iodidgehalt in der Speiselösung dar. Wie in Abschnitt 3. beschrieben, nimmt die Stabilität der Halogenomercurate von Chlorid über Bromid zu Iodid zu. Das bedeutet, in Anwesenheit von Bromid und Iodid können Bromo- und Iodokomplexe des Quecksilbers bei der Extraktion in die organische Phase überführt werden. Um diesen Einfluß zu klären, wurde die Quecksilber(II)-Extraktion in Abhängigkeit von der Bromid- und Iodidkonzentration untersucht. In Abb. 4.11 sind die Ergebnisse der Hg(II)-Extraktion aus salzsaurer Lösung in Anwesenheit von Bromid bzw. Iodid dargestellt. Zusätzlich ist für Iodid das Verteilungsverhältnis D_{Iodid} wiedergegeben, das sich bei der Quecksilber(II)-Extraktion einstellt.

Obwohl ein hoher Chloridüberschuß vorliegt, führt die Gegenwart beider Anionen zu einer Zunahme des Verteilungsverhältnisses D_{Hg} . Entsprechend der größeren Stabilitätskonstanten ist der Einfluß für Iodid stärker ausgeprägt als für Bromid. Für Iodid wird bei einem Konzentrationsverhältnis in der Speiselösung Iodid : Hg = 10 : 1 ($[\text{Iodid}] = 1 \text{ mmol/l}$) ein Maximum der D_{Hg} -Werte erreicht, das um fast drei Größenordnungen über den Werten für eine rein chloridhaltige Lösung liegt. Offensichtlich wird dann die Extraktion im wesentlichen durch die Spezies HgI_4^{2-} bestimmt. In Gegenwart von Bromidionen ist demgegenüber auch bei einem großen Überschuß an Bromid nur eine geringe Erhöhung von D_{Hg} zu beobachten.

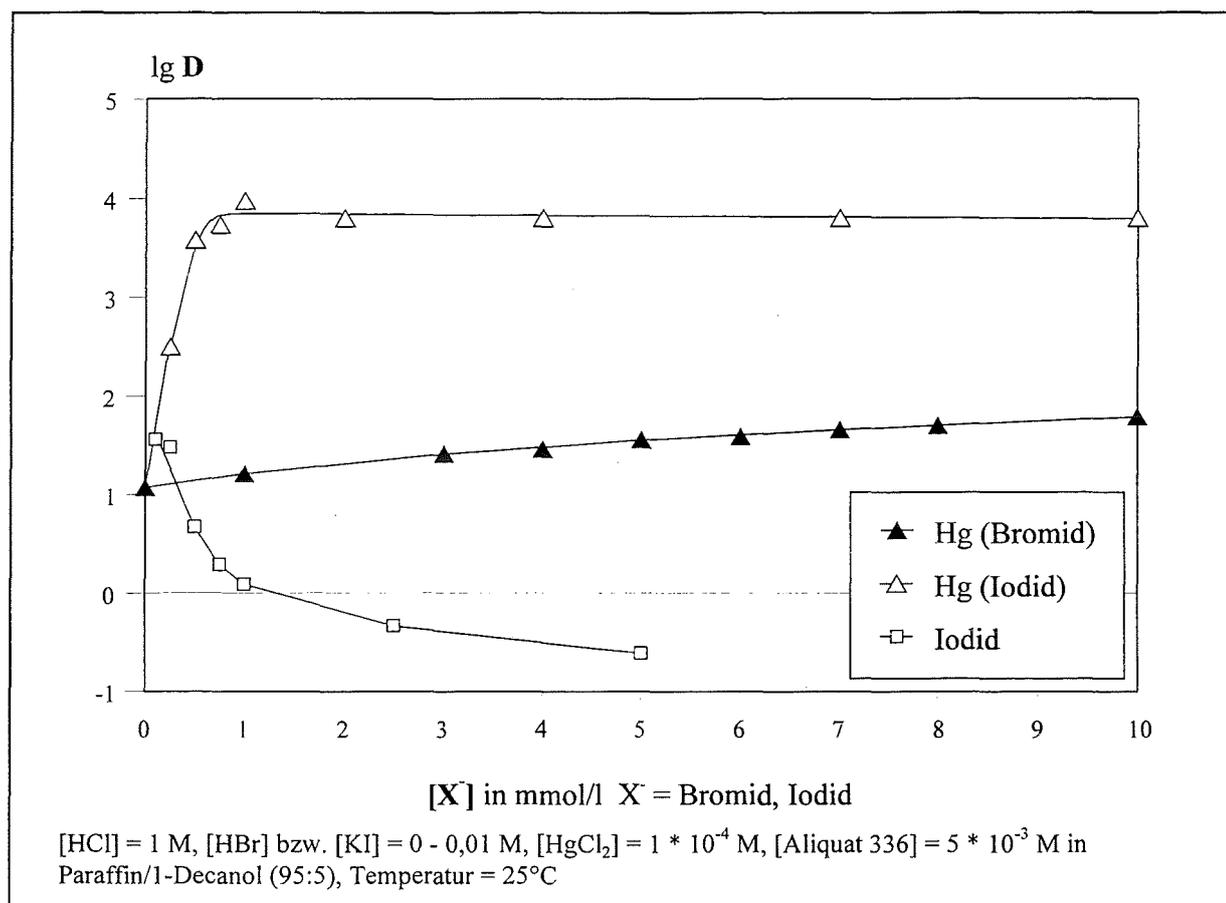


Abb. 4.11 Einfluß der Bromid- und Iodidkonzentration auf die Hg(II)-Extraktion mit Aliquat 336 aus salzsaurer Lösung

Im RGWW liegen Quecksilber(II) und Iodid in vergleichbaren Konzentrationen vor. Für diese Konzentrationsverhältnisse erhöht sich D_{Hg} um etwa eine halbe bis eine Zehnerpotenz im Vergleich zum reinen Chloridsystem. Gleichzeitig geht Iodid nahezu quantitativ mit Hg(II) in die organische Phase über.

4.1.4. Temperatureinfluß

Zu den wichtigen Einflußparametern auf ein Extraktionsgleichgewicht zählt auch die Temperatur, die sowohl die Effektivität als auch die Selektivität eines Extraktionsprozesses entscheidend beeinflussen kann. Da das RGWW beim Austritt aus dem Wäscher eine Temperatur von 50 - 60°C hat, war zu prüfen, inwieweit die Quecksilber(II)-Extraktion mit Aliquat 336 durch die Temperatur beeinflusst wird. Die Ergebnisse für zwei unterschiedliche Extraktionsmittelkonzentrationen zeigt Abb. 4.12. Der Temperatureinfluß zwischen 25°C und 70°C ist danach insgesamt

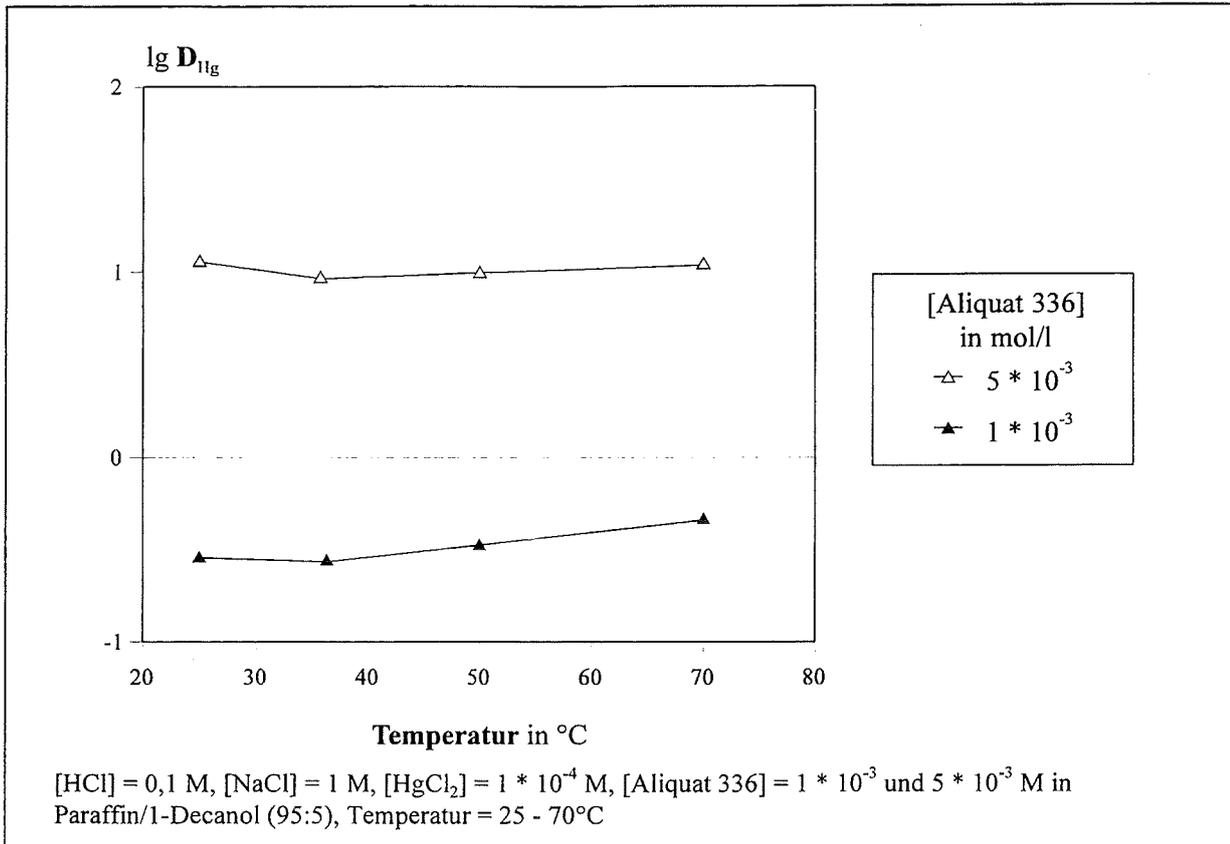


Abb. 4.12 Temperaturabhängigkeit der Hg(II)-Extraktion mit Aliquat 336

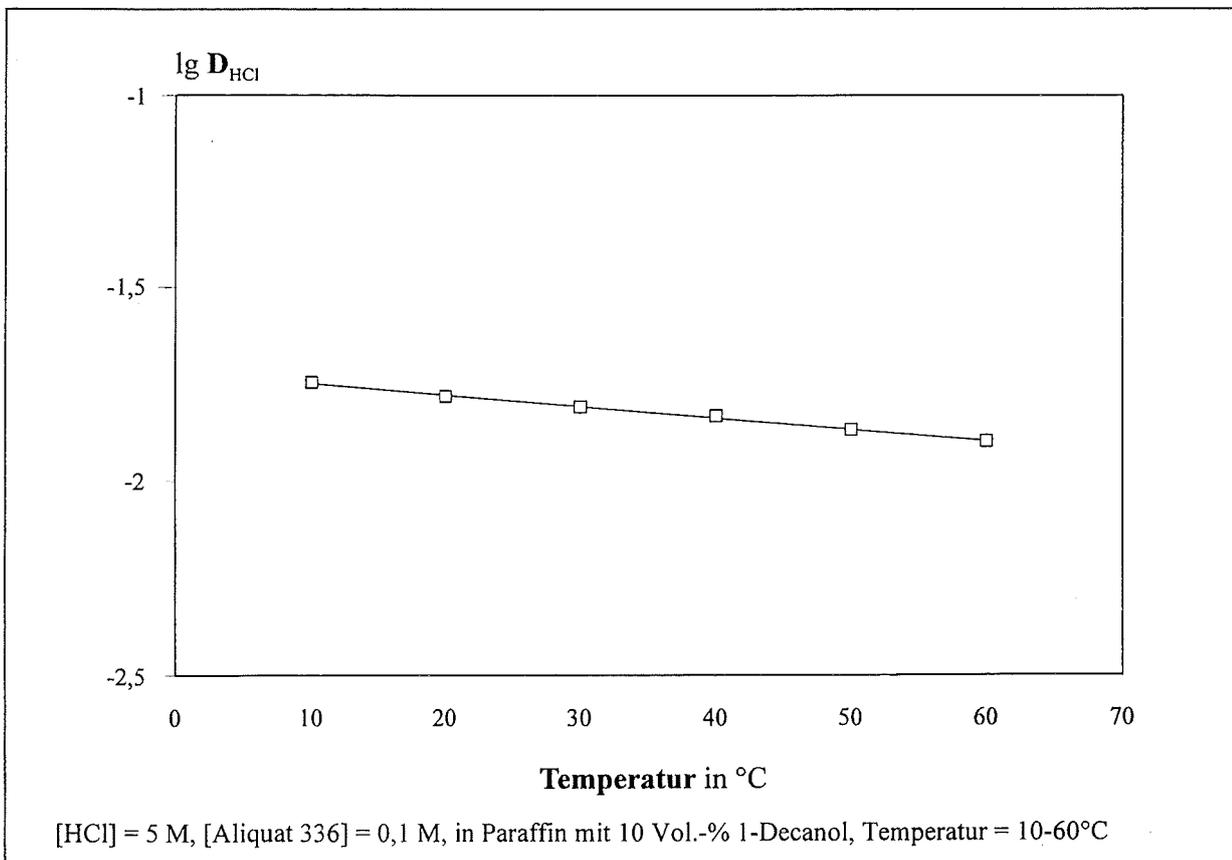


Abb. 4.13 Temperaturabhängigkeit der HCl-Coextraktion

gering. Für die niedrige Extraktionsmittelkonzentration ($1 \cdot 10^{-3}$ M) findet sich bei Temperaturerhöhung ein leichter Anstieg der D_{Hg} -Werte.

Die Temperaturabhängigkeit der HCl-Extraktion aus 5 M Salzsäure ist in Abb. 4.13 dargestellt. Im Gegensatz zum Quecksilber(II) fällt das Verteilungsverhältnis D_{HCl} mit steigender Temperatur leicht ab. Die Salzsäureextraktion besitzt einen negativen Temperaturkoeffizienten. Eine hohe Prozeßtemperatur verringert demnach die HCl-Coextraktion in die organische Phase. Ein Temperaturanstieg von 20 auf 60°C führt unter den getesteten Bedingungen zu einer Abnahme um etwa 20 %.

4.1.5. Bestimmung der Extraktionsisothermen

Bei Kenntnis der Extraktionsisotherme für einen Extraktionsvorgang kann nach McCabe-Thiele für eine Gegenstromextraktion der Zusammenhang zwischen Ausgangskonzentration in der Speiselösung, Restgehalt im Raffinat, Phasenverhältnis und der notwendigen Anzahl der theoretischen Trennstufen hergestellt werden. Für Hg(II) wurde je eine Isotherme bei einem Chloridgehalt der Speiselösung von 1,1 M (s. Abb. 4.14) und bei einer Salzsäurekonzentration von 5 M (s. Abb. 4.15) experimentell ermittelt, um für einen breiten Konzentrationsbereich Aussagen zur Trennstufenzahl treffen zu können.

In Abb. 4.14 sind die Isotherme für die Quecksilber(II)-Extraktion aus 1,1 M Chloridlösung und das McCabe-Thiele-Diagramm mit einer Arbeitslinie für das Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 20$ dargestellt. Aus der Lage der Isotherme ergibt sich unter den experimentellen Bedingungen, daß mit zwei theoretischen Stufen der Quecksilber(II)-Gehalt von 10 mg/l in der Speiselösung auf 6 µg/l im Raffinat abgesenkt werden kann. Gleichzeitig wird in der organischen Phase eine Quecksilber(II)-Konzentration von 0,2 g/l erreicht.

Der im Durchschnitt niedrigere Chloridgehalt (0,5 M) sowie die geringe Bromid- und Iodidkonzentration im RGWW begünstigen die Extraktion im Vergleich zum diskutierten Modellsystem. Die Einhaltung des Abwassergrenzwerts von 50 µg/l sollte so auch im realen System sicher möglich sein.

Aus den Untersuchungen zur HCl-Coextraktion kann abgeleitet werden (vgl. Abb. 4.9), daß bei den niedrigen Salzsäurekonzentrationen im RGWW in der organischen Phase HCl im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ M vorliegt. Diese Menge kann in

einer Waschstufe mit einem geringen Waschwasservolumenstrom sicher abgetrennt werden. Bei einem Phasenverhältnis für die Wäsche von $V_{(\text{org})} : V_{(\text{w})} = 10 : 1$ ist die Chloridkonzentration im Waschraffinat mit ca. $2 \cdot 10^{-2}$ M gering, so daß der D_{Hg} -Wert höher liegt als bei der Extraktion (vgl. Abb. 4.8). Daraus resultiert ein minimaler Eintrag von Quecksilber(II) in diese Lösung.

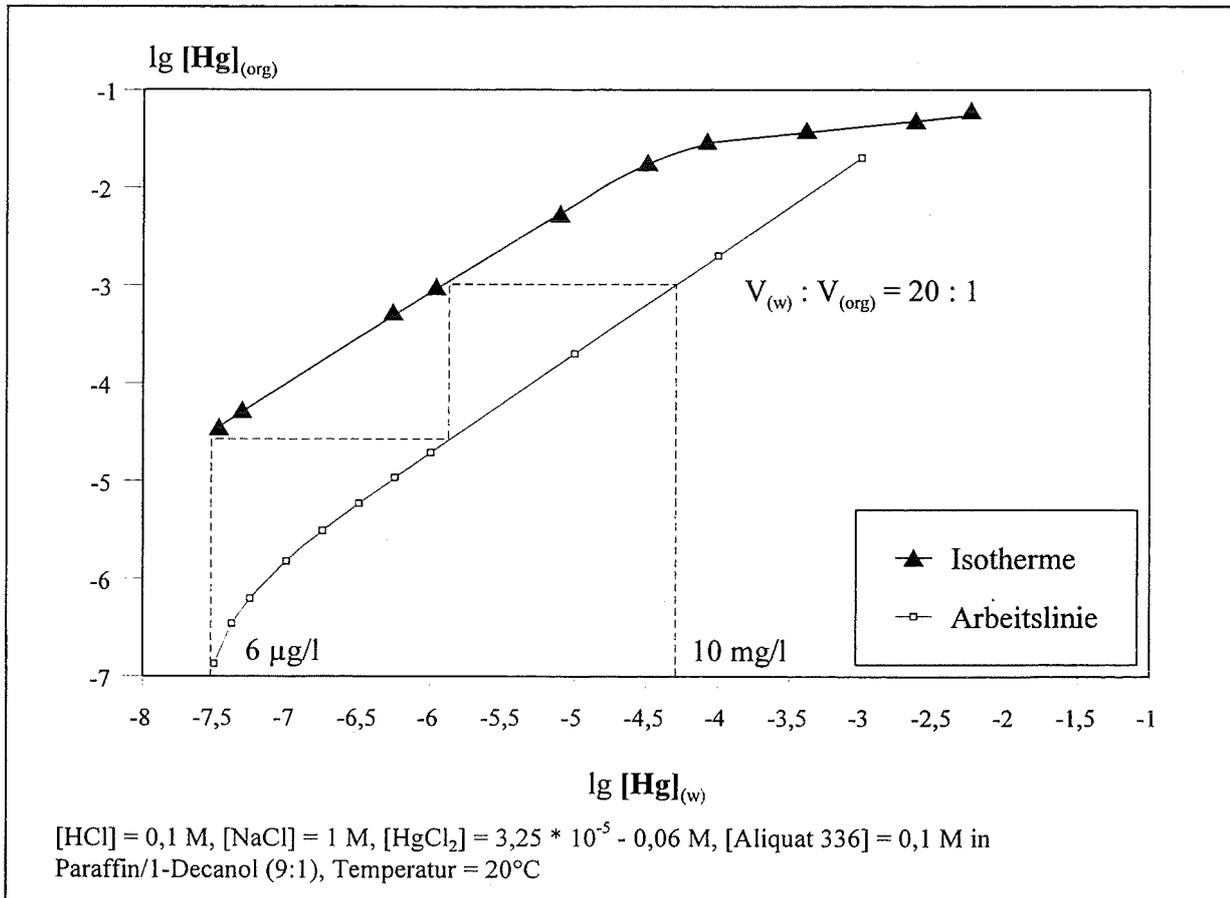


Abb. 4.14 Isotherme für die Hg(II)-Extraktion mit Aliquat 336 aus 1,1 M Chloridlösung und Bestimmung der theoretischen Trennstufenzahl nach McCabe-Thiele (McCabe-Thiele-Diagramm)

Aus dem im Abschnitt 4.1.2. dargelegten Einfluß der Salzsäurekonzentration auf die Quecksilber(II)-Extraktion folgt, daß die Isotherme bei einer HCl-Konzentration von 5 M insgesamt ungünstiger liegt, wie das Abb. 4.15 zeigt. Prozeßbedingt erhöht sich mit der Salzsäurekonzentration auch der Quecksilber(II)-Gehalt im RGWW. Geht man deshalb von einer Hg(II)-Konzentration von 50 mg/l in der Speiselösung aus, so ist für eine Restkonzentration im Raffinat $< 50 \text{ µg/l}$ ein größerer Trennaufwand notwendig. Um Quecksilber(II), wie beim niedrigen Chloridgehalt, in der organischen Phase auf 0,2 g/l anzureichern, kann im Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 4$ extrahiert werden. Der erforderliche Restgehalt im Raffinat würde mit drei theoretischen Stufen erreicht. Unter

Einsatz von vier Trennstufen kann über ein Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 10$ eine Quecksilber(II)-Konzentration in der organischen Phase von 0,5 g/l erzielt werden.

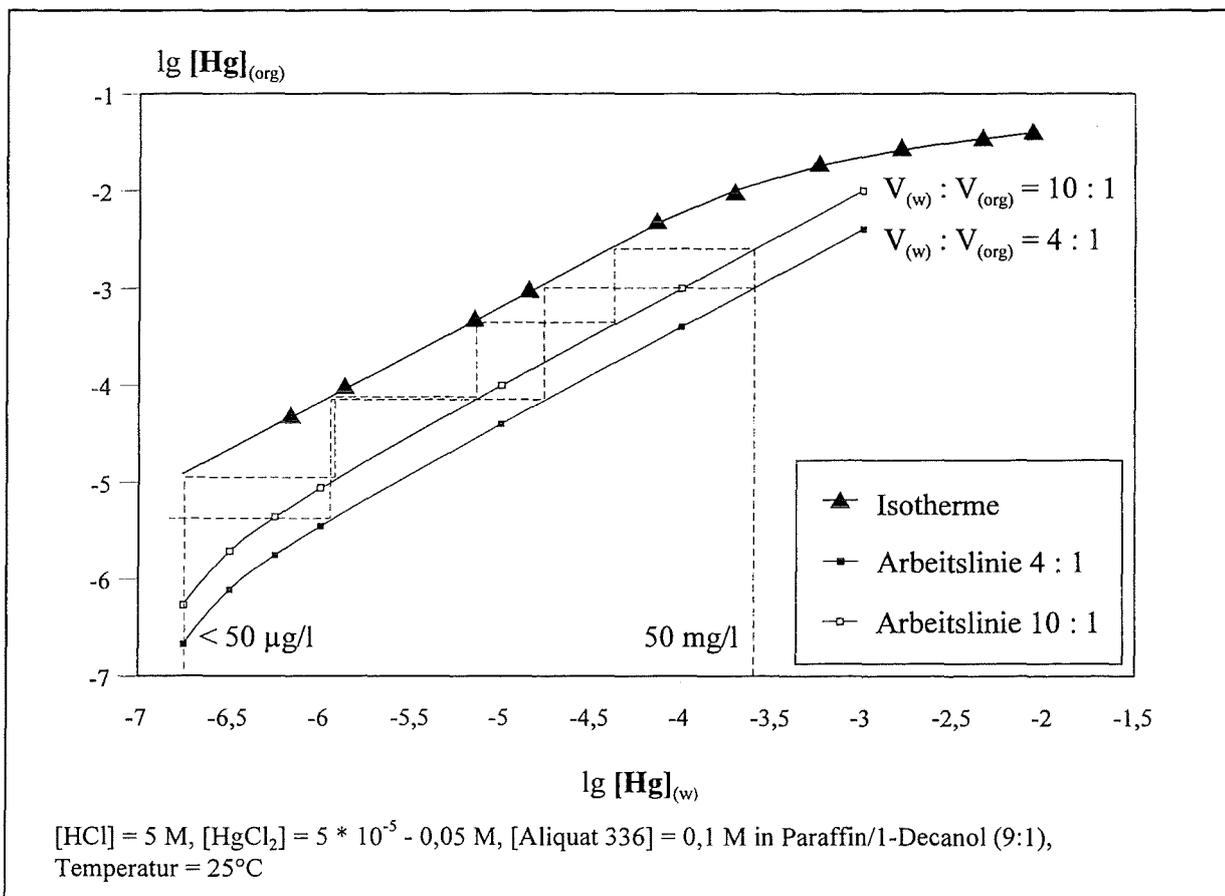


Abb. 4.15 Isotherme für die Hg(II)-Extraktion mit Aliquat 336 aus einer Lösung mit einer Salzsäurekonzentration von 5 M und Bestimmung der theoretischen Trennstufenzahl nach McCabe-Thiele (McCabe-Thiele-Diagramm)

Betrachtet man die koextrahierte HCl-Menge, die durch die Extraktion aus einer Speiselösung mit einer Salzsäurekonzentration von 5 M in die organische Phase gelangt, so liegt diese bei etwa 0,08 M. Dieser Wert wird durch Phasenverhältnis und Stufenzahl nur geringfügig beeinflusst, da $D_{\text{HCl}} \ll 1$ ist. Durch die Wahl eines hohen Phasenverhältnisses steigt zwar die HCl-Konzentration in der organischen Phase geringfügig an, aber die Gesamtmenge, die aus der Speiselösung abgetrennt wird, sinkt. Damit vermindert sich auch der Aufwand in einer Waschstufe hinsichtlich Waschwasserbedarf bzw. Trennstufenzahl.

Unter den dargelegten Gesichtspunkten erscheint es günstiger, mit einem hohen Phasenverhältnis zu extrahieren. Damit wird der Aufwand hinsichtlich Trennstufenzahl im Extraktions- anstatt im Waschschrift vergrößert, gleichzeitig aber eine für weitere

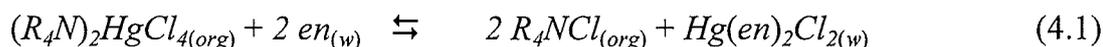
Prozeßschritte günstige höhere Quecksilber(II)-Anreicherung in der organischen Phase erzielt.

4.2. Quecksilber(II)-Rückextraktion mit Ethylendiamin

Möglichkeiten zur Rückextraktion von Quecksilber(II) aus Extrakten von Aliquat 336 in Xylen wurden von *Moore* [3.2] beschrieben. Er untersuchte sowohl die reduktive Abtrennung mit Aluminium, als auch die Rückextraktion mit sauren und basischen Reagenzien. Als geeignete Rückextraktionsmittel werden konzentrierte Salpetersäure sowie wäßrige Lösungen von Ethylen- und Propylendiamin diskutiert.

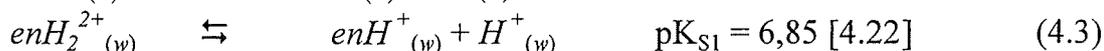
Ethylendiamin (en) bildet im stöchiometrischen Verhältnis mit HgCl_2 einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag [4.20]. Bei Ligandenüberschuß entsteht allerdings vorzugsweise das gut wasserlösliche Dichlorobis(ethylendiamin)quecksilber(II) [4.20] mit einzähliger Anordnung der Ethylendiaminmoleküle [4.21]. Für den Komplex $[\text{Hg}(\text{en})_2]^{2+}$ wird eine Bruttostabilitätskonstante $\lg \beta_2 = 23,4$ angegeben [4.21].

Die Reaktionsgleichung für die Rückextraktion von Hg(II) mit Ethylendiamin kann wie folgt formuliert werden:



4.2.1. pH- und Chlorideinfluß

Nach Gleichung (4.1) ist die Rückextraktion von Hg(II) pH-unabhängig. Allerdings muß man berücksichtigen, daß mögliche Protonierungsgleichgewichte des Ethylendiamins die Rückextraktion beeinflussen sollten. Die entsprechenden Gleichungen sind im folgenden angegeben:



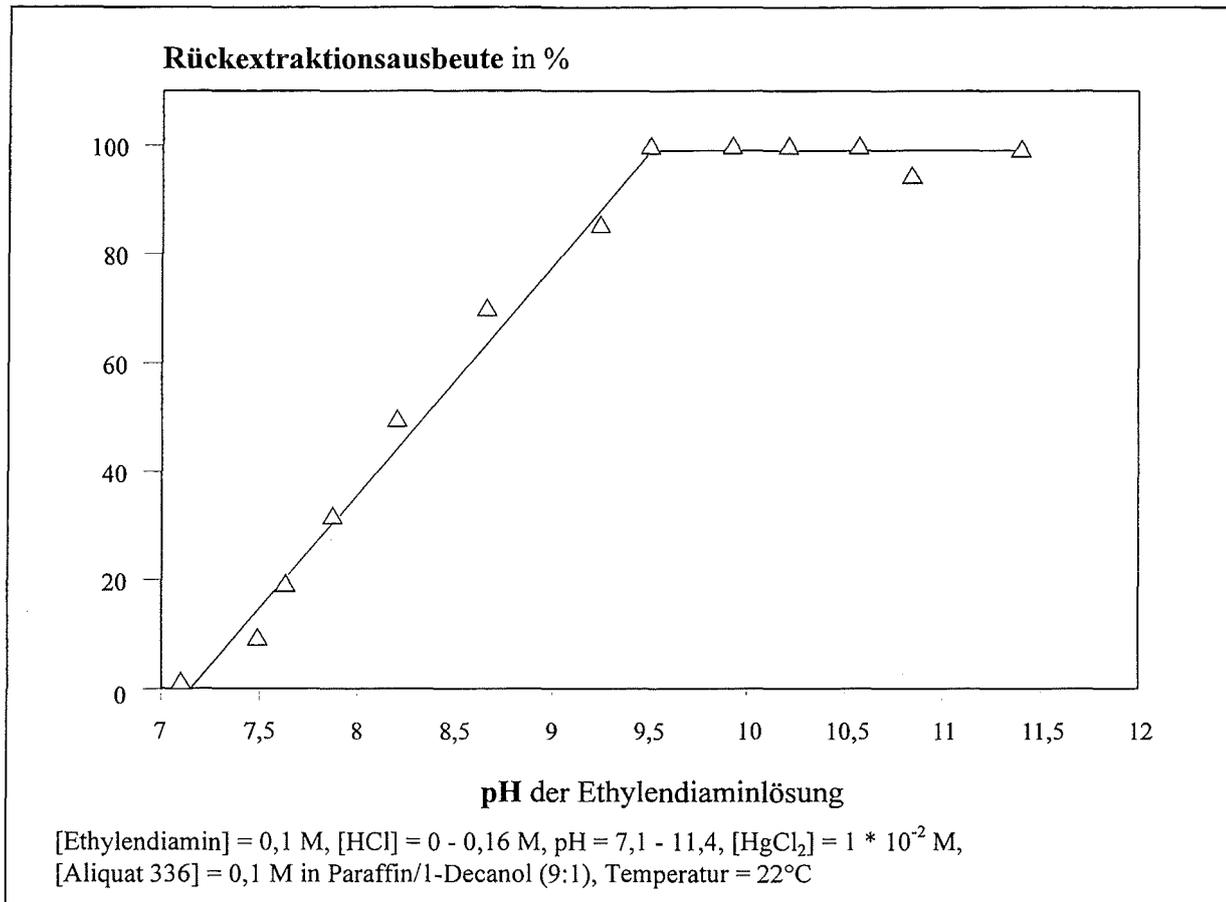


Abb. 4.16 Einfluß des pH-Wertes auf die Rückextraktion von Hg(II) mit Ethylendiamin

Deshalb wurde der Einfluß des pH-Wertes einer 0,1 M Ethylendiaminlösung auf die Rückextraktionsausbeute von Hg(II) untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 4.16 dargestellt. Unter den Versuchsbedingungen geht bei einem pH-Wert zwischen 9,5 und 11,5 nahezu 100% des Quecksilbers(II) in die wäßrige Lösung über. Bei einem pH-Wert unter 9,5 fällt die Rückextraktionsausbeute durch die zunehmende Protonierung des Ethylendiamins entsprechend den Gleichungen (4.2) und (4.3) stark ab. Für $\text{pH} < 8,5$ ist praktisch keine effektive Rückextraktion mehr möglich.

Veränderungen des pH-Wertes bei der Rückextraktion können entstehen, wenn durch die diskutierte Coextraktion von HCl (s. Abschnitt 4.1.2.) Wasserstoffionen über die organische Phase in die Rückextraktionslösung eingetragen werden bzw. durch mögliche nachfolgende Prozeßschritte. Im Fall einer signifikanten Erniedrigung des pH-Wertes muß dann eine Korrektur erfolgen. Das kann beispielsweise mit Ethylendiamin geschehen. Billiger ist die Verwendung von Natronlauge. Allerdings steigt dann infolge der Neutralisationsreaktion im Kreislauf der Rückextraktionslösung deren Natriumchloridkonzentration an. Aus diesem Grund wurde auch die Abhängigkeit des Vertei-

ungsverhältnisses D_{Hg} von der Natriumchloridkonzentration in einer 0,1 M Ethylendiaminlösung untersucht. Wie aus Abb. 4.17 hervorgeht, fallen die D_{Hg} -Werte schon durch den Gehalt an kleinen NaCl-Mengen fast um eine Größenordnung und begünstigen damit die Rückextraktion. Zusätzlich wirkt der Salzgehalt vorteilhaft auf die Phasentrennung.

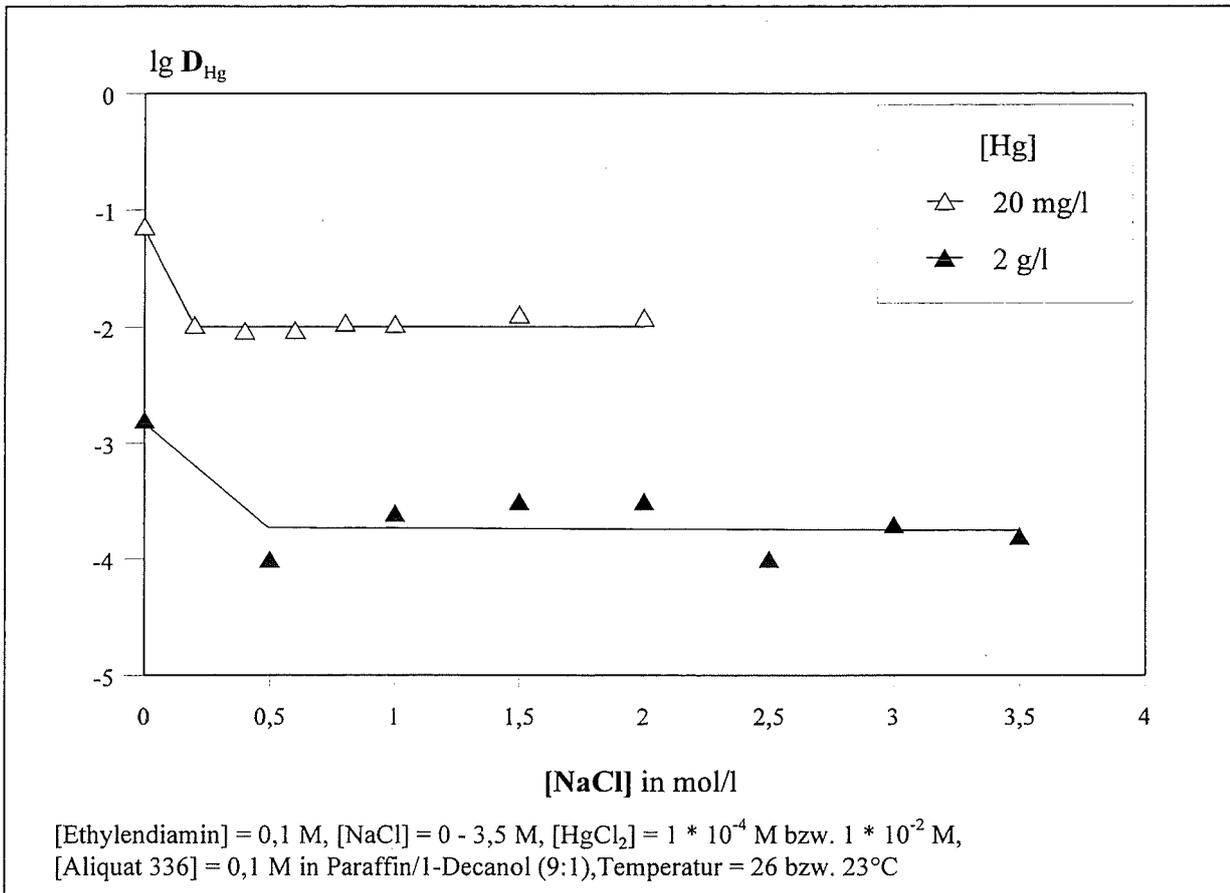


Abb. 4.17 Einfluß der Natriumchloridkonzentration in einer wäßrigen Ethylendiaminlösung auf die Rückextraktion von Hg(II)

4.2.2. Bromid- und Iodideinfluß

Für die Hg(II)-Extraktion wurde eine Erhöhung des Verteilungsverhältnis D_{Hg} in Anwesenheit von Bromid und Iodid gefunden (Abschnitt 4.1.3.), wobei es zum Übergang der beiden Halogenide in die organische Phase kommt. Deshalb wurde untersucht, ob die Anwesenheit von Bromid und Iodid in der organischen Phase zu einer Beeinflussung der Rückextraktion von Quecksilber(II) mit Ethylendiamin führt.

Abb. 4.18 zeigt die D_{Hg} -Werte in Abhängigkeit von der Zeit für die Rückextraktion von Quecksilber(II) aus einer organischen Phase, die nur Chlorid enthält (Kurve A)

und einer mit Chlorid und Bromid (Kurve B). Im gemischten System liegen die D_{Hg} -Werte höher. Die Anwesenheit von Bromid verschlechtert demnach die Rückextraktionsausbeute, was offensichtlich durch die höhere Stabilität der Bromokomplexe bedingt ist. Die Zeiten für die Gleichgewichtseinstellung sind in beiden Systemen ähnlich. Sowohl in Ab- als auch in Anwesenheit von Bromid wird die Hauptmenge an Quecksilber(II) schnell in die wäßrige Phase überführt. Etwa 96 % des Gleichgewichtswertes sind nach 1 min erreicht. Bis zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung werden allerdings ca. 30 min benötigt. Die beobachtete Zeitabhängigkeit ist möglicherweise ein Hinweis auf kinetische Probleme bei der Rückextraktion des Hg(II).

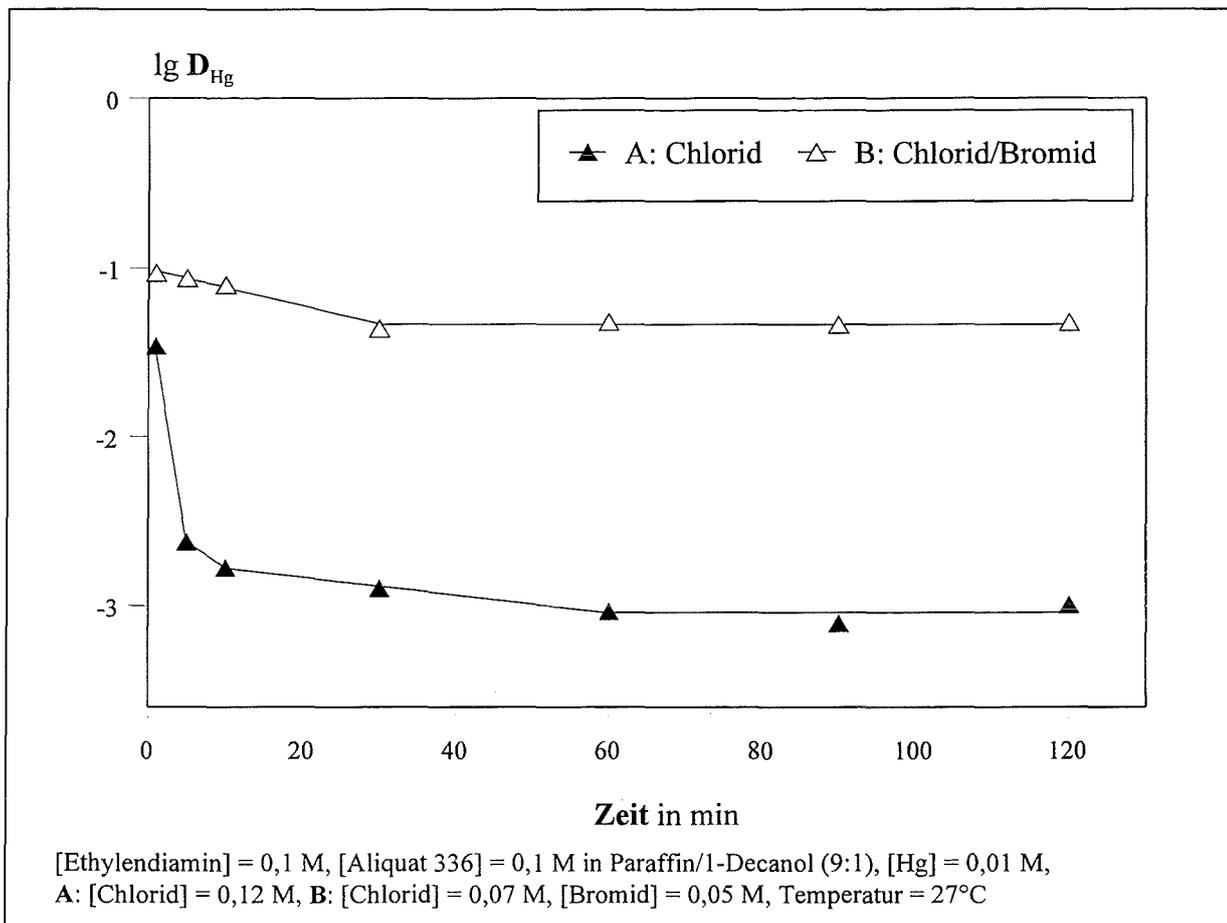


Abb. 4.18 Hg(II)-Rückextraktion in Ab- und Anwesenheit von Bromid

Weitere Untersuchungen betrafen den Einfluß der Bromidkonzentration in der organischen Phase auf die Rückextraktionsausbeute in Abhängigkeit von der Quecksilber(II)-Konzentration. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.19 wiedergegeben. Es zeigte sich, daß sich der Einfluß insbesondere bei höheren Quecksilber(II)- und Bromidkonzentrationen entscheidend auswirkt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß bei geringen Quecksilber(II)-Konzentrationen der Überschuß des Rückextraktionsmittels Ethylen-

diamin bezogen auf Hg(II) größer ist und damit das Rückextraktionsgleichgewicht stärker beeinflusst wird. Insgesamt läßt sich aus den Ergebnissen aber schlußfolgern, daß für den kontinuierlichen Extraktionsprozeß aus RGWW kein wesentlicher Einfluß zu erwarten ist, da Bromid in den Modellsystemen erst bei hohen, in der Praxis nicht zu erwartenden, Konzentrationen die Hg(II)-Rückextraktionsausbeute merklich senkt. Wie die Ergebnisse weiterhin zeigen, wird der Bromideinfluß mit abnehmendem Quecksilber(II)-Gehalt in der organischen Phase geringer. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, durch Erhöhung der Trennstufenanzahl die erforderliche Hg(II)-Rückextraktionsausbeute auch bei hohen Bromidkonzentrationen zu erreichen.

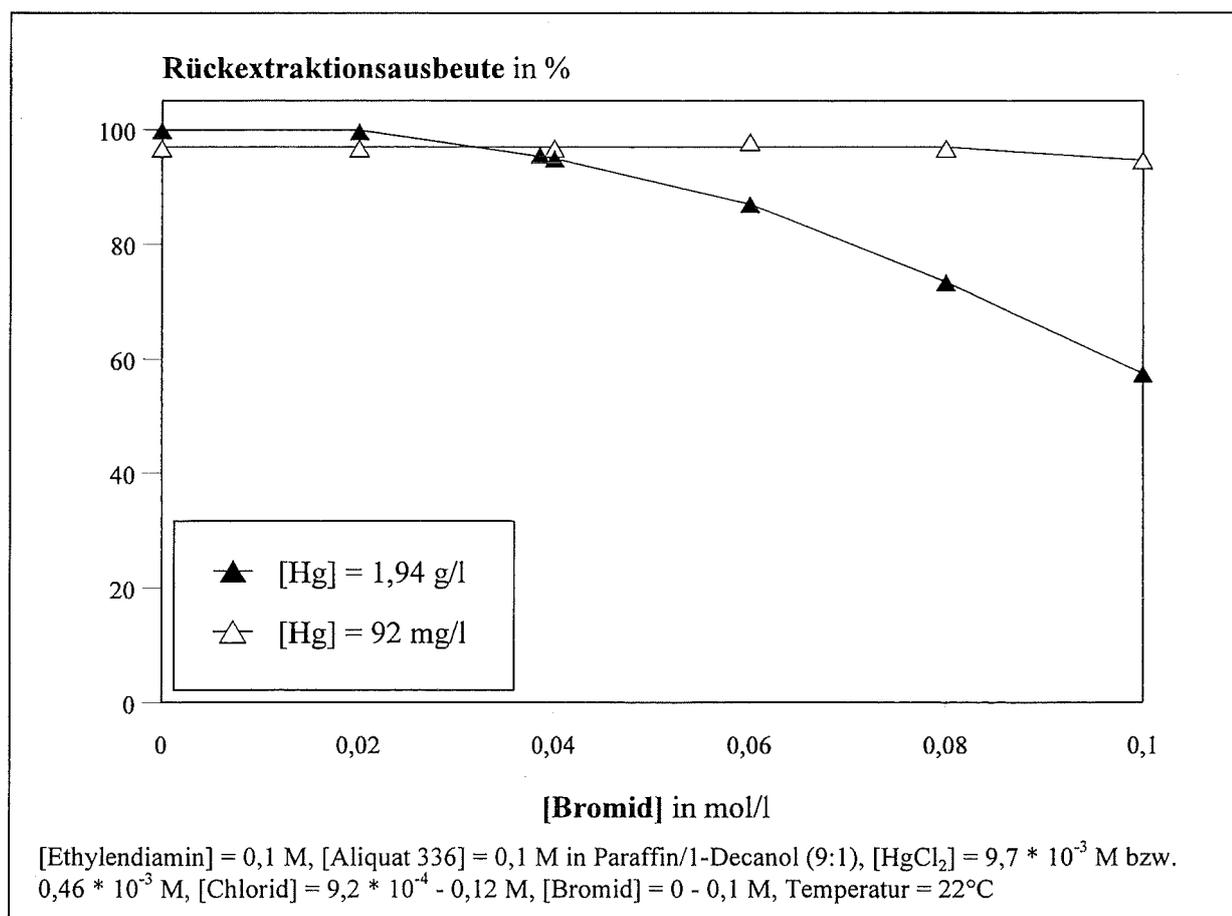


Abb. 4.19 Hg(II)-Rückextraktion in Abhängigkeit von der Bromidkonzentration in der organischen Phase

Da Iodid auf die Quecksilber(II)-Extraktion eine wesentlich stärkere Wirkung ausübt als Bromid, war auch ein größerer Einfluß auf die Rückextraktion zu erwarten. Die Hg(II)-Konzentrationen in wäßriger und organischer Phase sind für die Rückextraktion mit 0,1 M Ethyldiaminlösung in Abhängigkeit von der Iodidkonzentration in der organischen Phase in Abb. 4.20 wiedergegeben. Es ist ein starker Abfall der Hg(II)-Konzentration in der wäßrigen Phase mit Zunahme der Iodidkonzentration zu erken-

nen. Eine Rückextraktion wird schon bei Konzentrationen $> 0,02$ M unmöglich. Mit steigender Iodidkonzentration nimmt der Quecksilber(II)-Gehalt in der organischen Phase zu. Lediglich bei Konzentrationen zwischen $0,02$ und $0,05$ M ist ein Abfall zu beobachten, der durch Niederschlagsbildung im System bedingt ist. Diese Fällung setzt bei Iodidkonzentrationen von ca. $0,02$ M ein und tritt bis zum Ende des untersuchten Bereichs auf. Der Niederschlag enthält bei einer Iodidkonzentration von $0,05$ M die Hauptmenge des Quecksilbers im System.

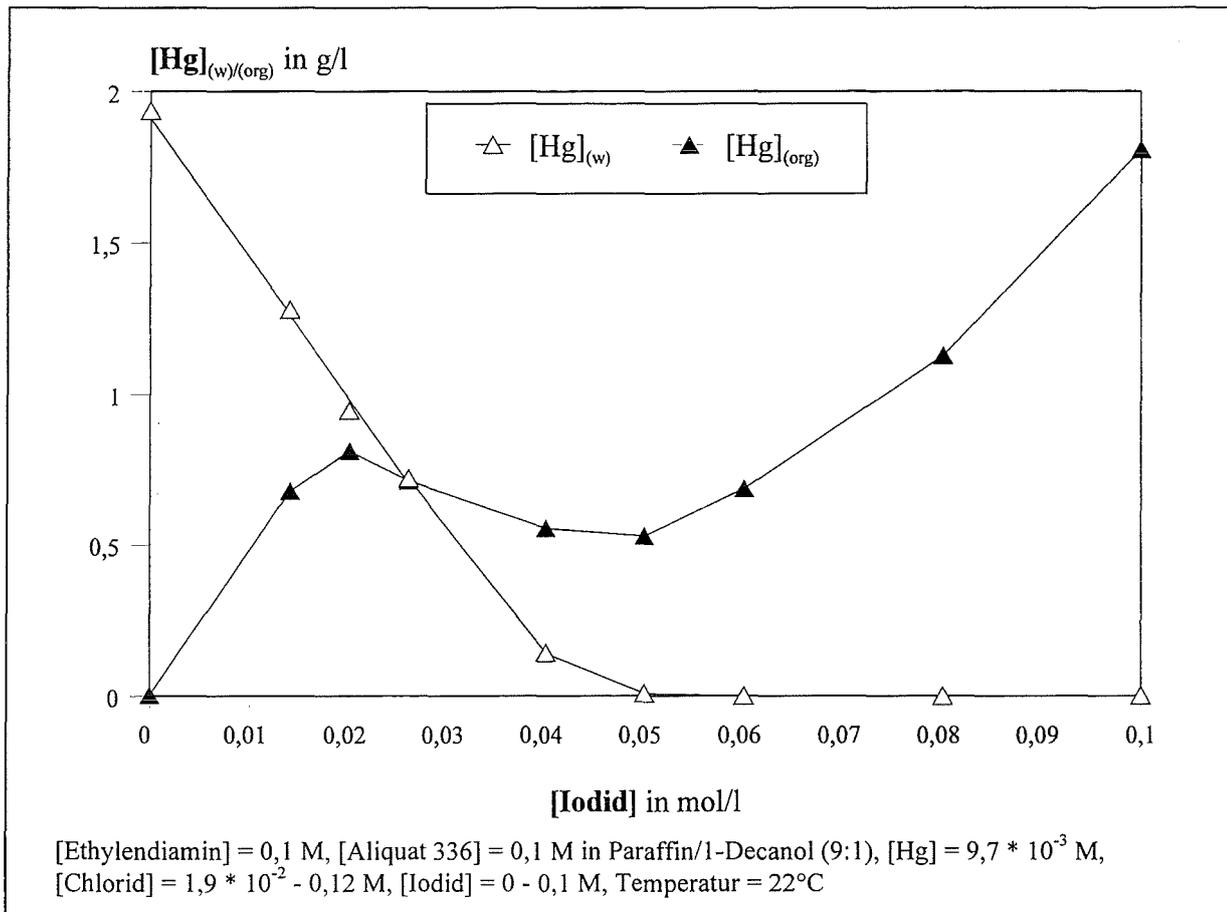


Abb. 4.20 Hg(II)-Rückextraktion mit wäßriger Ethyldiaminlösung in Abhängigkeit von der Iodidkonzentration in der organischen Phase

Da im RGWW Quecksilber(II) und Iodid in vergleichbaren Konzentrationen vorliegen (s. Tabelle 1.2) und unter diesen Bedingungen im Verhältnis 1 : 1 in die organische Phase übergehen, ergibt sich aus der Untersuchung die Schlußfolgerung, daß sich die Rückextraktion zwar verschlechtert aber nicht unterbunden wird. Auf die in Abb. 4.20 wiedergegebenen experimentellen Bedingungen bezogen, sollte sich bei der Extraktion etwa eine Iodidkonzentration von $0,01$ M in der organischen Phase einstellen und damit eine einstufige Rückextraktionsausbeute von ca. 80 % erreicht werden können.

Zu einer wesentlichen Verschlechterung der Rückextraktion bzw. zur Niederschlagsbildung kommt es nur, wenn sich Iodid bei der Kreislaufführung des Extraktionsmittels in der organischen Phase anreichert. Diese Anreicherung des Iodids ist zu erwarten, wenn bei der Rückextraktion $D_{\text{Iodid}} > D_{\text{Hg}}$ ist. Deshalb wurden die Verteilungsverhältnisse von Hg(II) und Iodid bei der Rückextraktion für Iodidkonzentrationen zwischen 0,001 M und 0,015 M in der Extraktphase untersucht. Daraus ergaben sich Konzentrationsverhältnisse Iodid : Hg zwischen 0,1 : 1 bis 1,5 : 1. Das Ergebnis der Untersuchung ist in Abb. 4.21 dargestellt. Es wurde sowohl für Quecksilber(II) als auch Iodid ein Anstieg der Verteilungsverhältnisse D_{Hg} und D_{Iodid} mit Anwachsen der Iodidkonzentration gefunden. Dabei ist unter den Versuchsbedingungen stets $D_{\text{Iodid}} \gg D_{\text{Hg}}$. Iodid reichert sich also bei der Rückextraktion in der organischen Phase an.

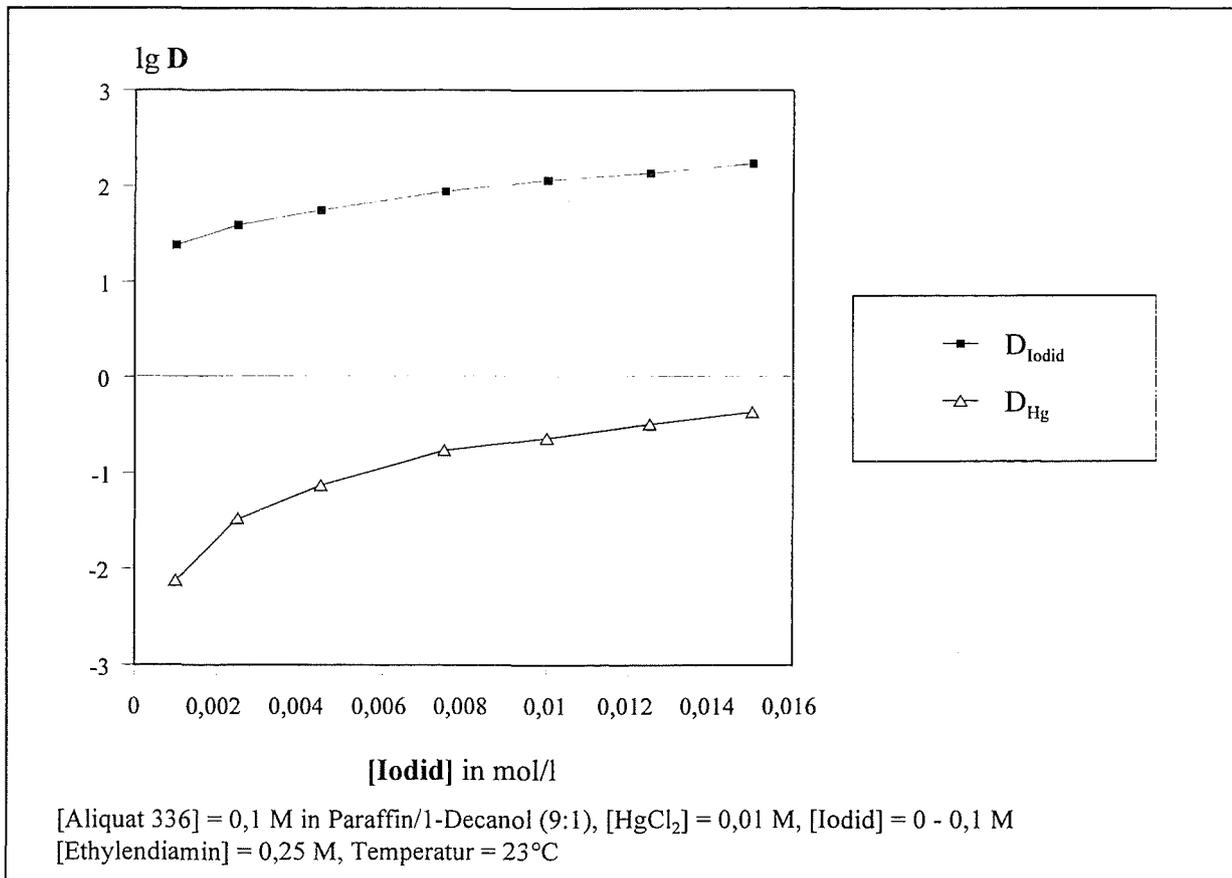


Abb. 4.21 Iodideinfluß auf die Verteilungsverhältnisse D_{Hg} und D_{Iodid} bei der Rückextraktion von Quecksilber(II) mit Ethylendiamin

Da bei der Rückextraktion kaum Iodid in die wäßrige Phase eingetragen wird, hängt die Höhe der Iodidkonzentration in der organischen Phase bei Kreislaufführung des Extraktionsmittels vom Verteilungsverhältnis D_{Iodid} bei der Extraktion ab. Eine Anreicherung von Iodid in der organischen Phase ist zu erwarten, die die Rückextraktion des

Hg(II) entscheidend behindert. Diese Tatsache macht im kontinuierlichen Prozeß u.U. den Einsatz von zusätzlichen Maßnahmen (z.B. Oxidation) zur Unterbindung dieses Effekts notwendig.

4.2.3. Bestimmung der Rückextraktionsisothermen und Temperatureinfluß

Abb. 4.22 zeigt drei Isothermen für die Rückextraktion von Hg(II) mit Ethylendiaminlösungen von 0,1 bzw. 0,5 M und einer Temperatur von 25 sowie 50°C. Die Rückextraktion von 0,5 g/l Quecksilber(II) mit einer 0,1 M Ethylendiaminlösung bei einem Phasenverhältnis $V_{\text{REX}} = 10$ ist mit einer theoretischen Stufe zu 98,4 % möglich.

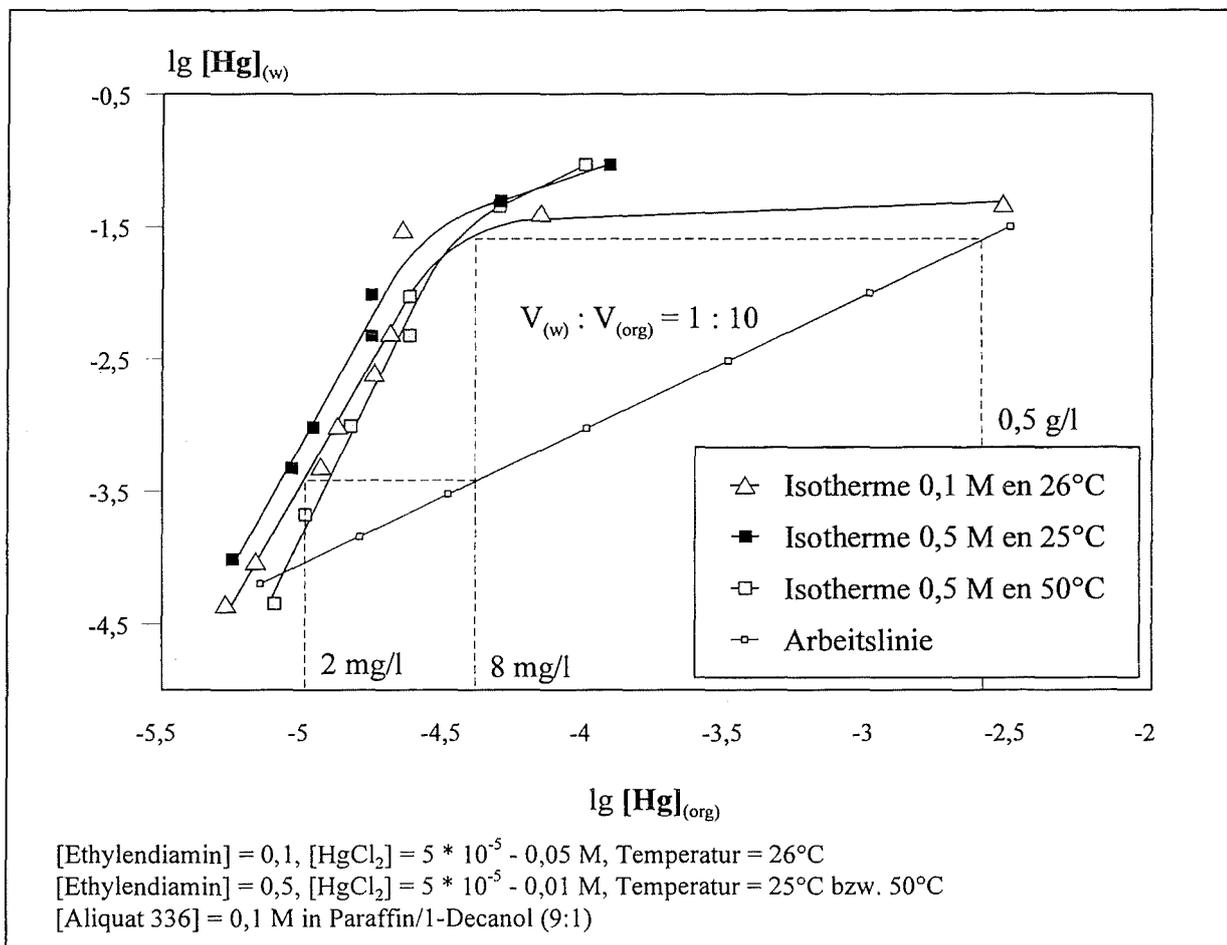


Abb. 4.22 Isothermen für die Rückextraktion von Hg(II) mit Ethylendiamin und Bestimmung der theoretischen Trennstufenzahl nach McCabe-Thiele (McCabe-Thiele-Diagramm)

Zwei theoretische Stufen erhöhen die Rückextraktionsausbeute auf 99,6 %. Dabei wird eine Anreicherung im Rückextrakt auf ca. 5 g/l erzielt. Die Verwendung höherer Ethylendiaminkonzentrationen (z.B. 0,5 M, vgl. Abb. 4.23) erhöht zwar das Aufnah-

mevermögen der wäßrigen Phase für Quecksilber(II), bringt aber für die Rückextraktion in diesem Fall keine Vorteile.

Aus der Lage der beiden Isothermen für eine Ethylendiaminkonzentration von 0,5 M bei 25 und 50°C ergibt sich, daß die Rückextraktion einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt, aber der Temperatureinfluß ist nur gering. Ein Anstieg der Prozeßtemperatur von 25°C auf 50°C vermindert bei zwei theoretischen Stufen die Rückextraktionsausbeute lediglich um 0,2 %.

Im kontinuierlichen Extraktionsprozeß können sich aufgrund der dargelegten Einflüsse von pH-Wert, NaCl-Konzentration, Kinetik sowie von Bromid und Iodid Abweichungen zu den diskutierten Trennstufenzahlen ergeben. Sofern vor der Rückextraktion keine Abtrennung des Iodids aus dem System erfolgt, stellt die Iodidkonzentration in der organischen Phase aber den Haupteinflußfaktor dar. Im Extraktionsprozeß ist dann mit dem Auftreten von höheren Restkonzentrationen an Quecksilber(II) in der organischen Phase zu rechnen.

4.3. Einfluß von Wasserstoffperoxid auf die Quecksilber(II)- und Iodverteilung

Eine Möglichkeit zur Zerstörung der sehr stabilen Iodomercuratkomplexe und damit zur vollständigen Rückextraktion von Hg(II) ist die Oxidation des Iodids. So läßt sich Quecksilber(II) in Gegenwart von Iodid mit konzentrierter Salpetersäure aus einer beladenen organischen Phase quantitativ rückextrahieren. Salpetersäure kann aber wegen der Bildung eines Dreiphasensystems, der stark korrodierenden Wirkung und der Stickoxidbildung in einem Extraktionsprozeß nicht eingesetzt werden. Als starkes Oxidationsmittel sowohl im sauren als auch im basischen Milieu bietet sich Wasserstoffperoxid an, welches außerdem bei der Redoxreaktion nur Wasser als Reaktionsprodukt ergibt.

Der Einsatz dieses Oxidationsmittels im basischen pH-Bereich, z.B. durch Zugabe von ca. 3 % H₂O₂ zur Ethylendiaminlösung bei der Quecksilber(II)-Rückextraktion in Anwesenheit von Iodid, führte allerdings nicht zum Erfolg. Aus diesem Grund wurde die Wirkung verschiedener H₂O₂-Konzentrationen in verdünnter Salzsäure getestet. Abb. 4.23 zeigt den Einfluß von Wasserstoffperoxid zwischen 0,25 und 10 mmol/l auf die Hg(II)-Extraktion aus salzsaurer Lösung. Die Menge an oxidiertem Iodid in der Gegenwart von Quecksilber(II) wurde indirekt über das Verteilungsverhältnis D_{Hg}

bestimmt. Um bei den hohen Verteilungsverhältnissen meßbare Quecksilber(II)-Restkonzentrationen in der wäßrigen Lösung zu erhalten und den Versuch den praktischen Bedingungen anzunähern, wurde mit einem Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 50$ gearbeitet. Die wäßrige Phase wurde 40 min vor dem Phasenkontakt im Schütteltrichter mit Wasserstoffperoxid versetzt und im Anschluß 30 min extrahiert.

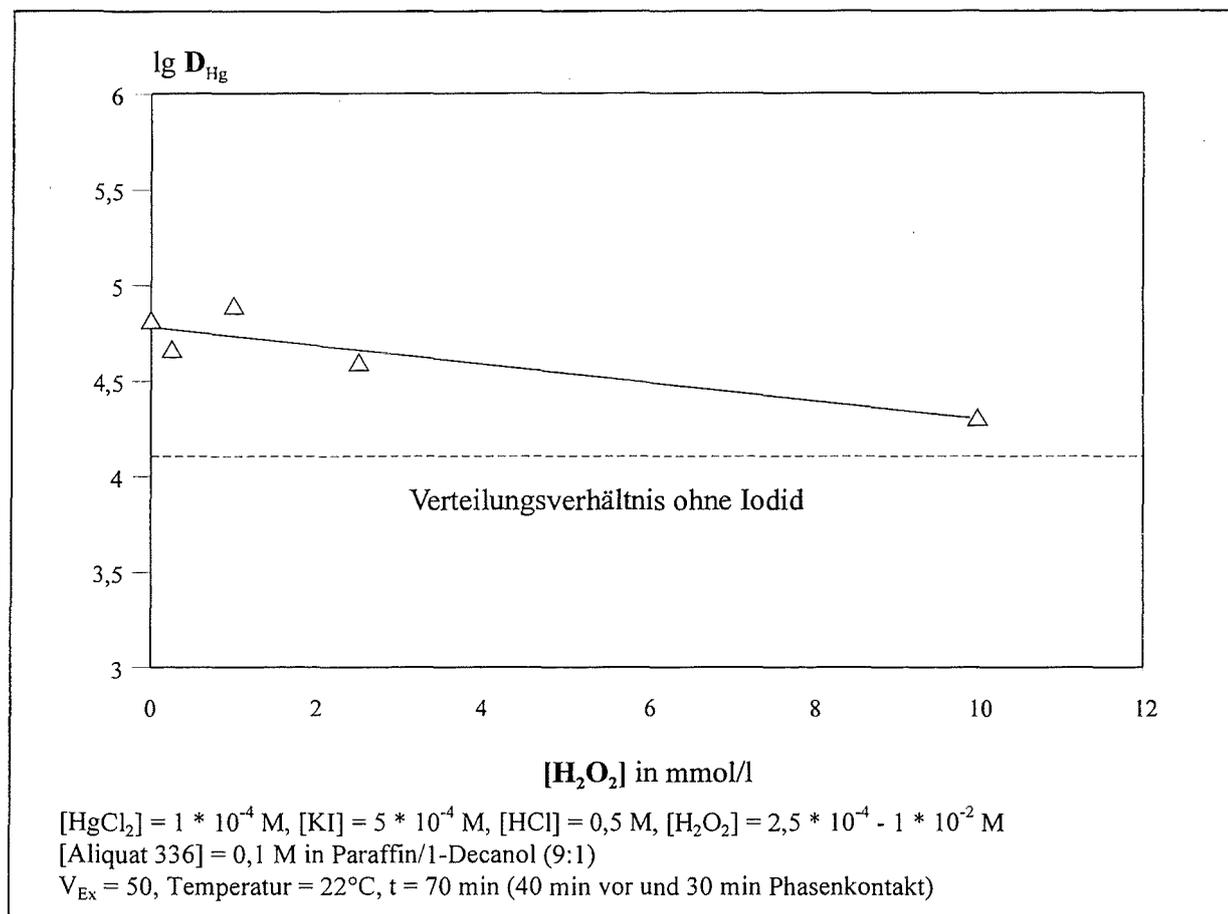


Abb. 4.23 Quecksilber(II)-Extraktion aus verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Iodid in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxidkonzentration

Es ergab sich mit steigender Wasserstoffperoxidkonzentration eine zunehmende Braunfärbung der organischen Phase. Wie Abb. 4.23 zeigt, nähert sich das Verteilungsverhältnis D_{Hg} bei einer H_2O_2 -Konzentration von 10 mmol/l dem Ergebnis in Abwesenheit von Iodid. Um Iodid bei Konzentrationsschwankungen stets vollständig oxidieren zu können, sollte mit einem H_2O_2 -Überschuß gearbeitet werden.

Bei den weiteren Untersuchungen wurden Wasserstoffperoxidgehalte zwischen 1 und 5 Masse-% in der Speiselösung eingesetzt und die Verteilungsverhältnisse von Iodspezies und Quecksilber(II) nach Extraktion mit Aliquat 336 und der folgenden Rückextraktion mit Ethylendiaminlösung gemessen. Es zeigte sich, daß die Vertei-

ungsverhältnisse für Hg(II) bei der Extraktion und anschließender Rückextraktion konstant blieben (s. Abb. 4.24). Die erhaltenen Werte sind größenordnungsmäßig mit denen zu vergleichen, die in Abwesenheit von Iodid erhalten wurden.

Für die Iodspezies wurde bei der Extraktion ein deutlicher Anstieg mit zunehmender Wasserstoffperoxidkonzentration gefunden (vgl. Abb. 4.24). Aus der Beobachtung, daß sich die organische Phase während der Extraktion nach einer kurzen Braunfärbung wieder entfärbte, muß auf eine stufenweise Oxidation des Iodid über Iod zu Iodat und einen quantitativen Übergang in die organische Phase geschlossen werden. Die Daten zu den Rückextraktionsversuchen zeigen, daß die Iodspezies praktisch nicht rückextrahiert werden.

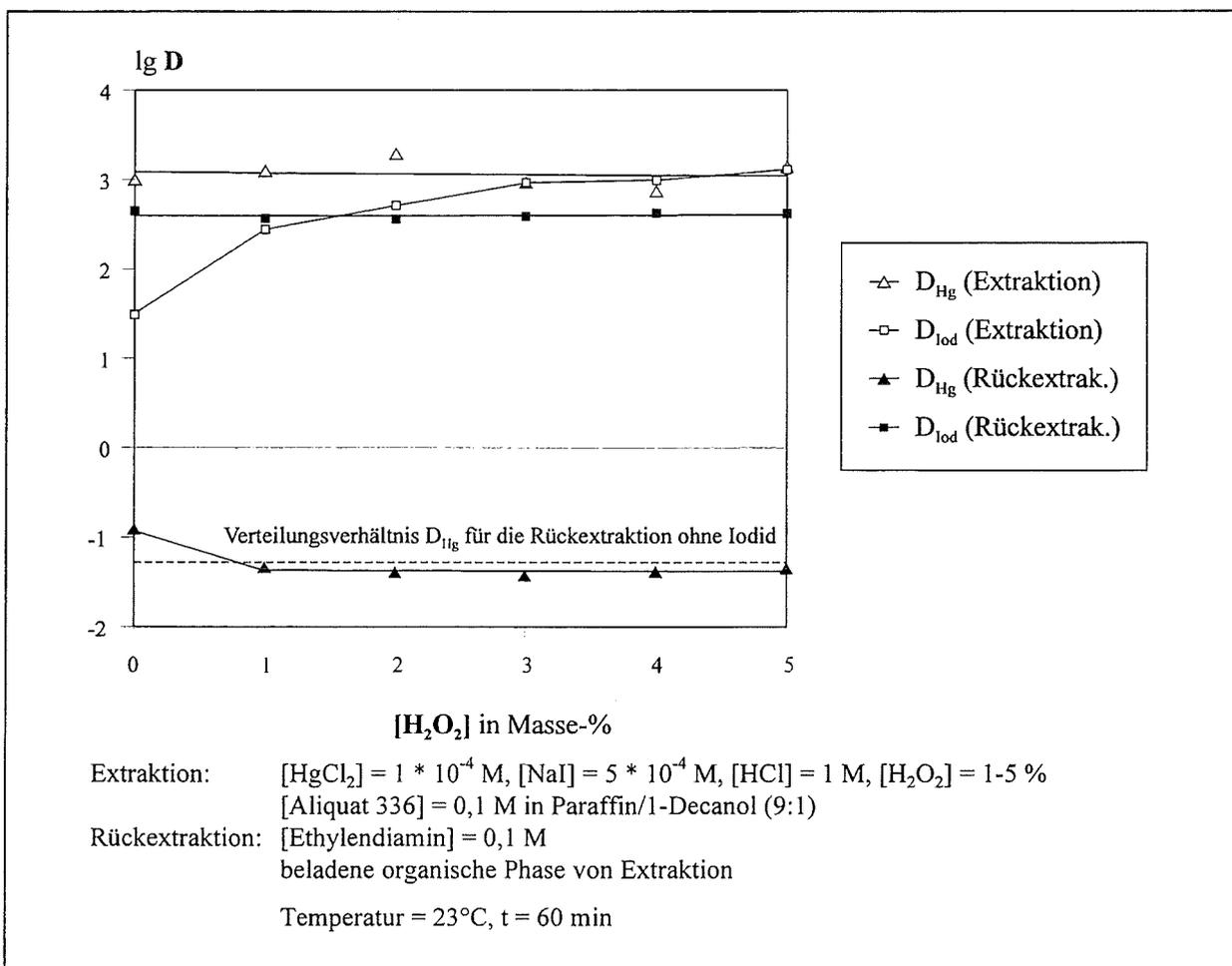


Abb. 4.24 Einfluß der Wasserstoffperoxidkonzentration in salzsaurer Lösung auf die Verteilungsverhältnisse von Quecksilber(II) und Iodspezies

Damit ist eine Möglichkeit zur Lösung der Iodidproblematik bei dem entwickelten Extraktionsprozeß gegeben. Allerdings ist der Zusatz von Wasserstoffperoxid in der Größenordnung von 1 Masse-% zur Speiselösung eines Extraktionsprozesses bei hohen Volumenströmen ökonomisch nicht sinnvoll. Als Variante bietet sich hier der Einsatz einer Waschstufe nach der Extraktion mit einer salzsauren ca. 5 %-igen H_2O_2 -Waschlösung und einem Phasenverhältnis $V_{\text{wa}} \geq 10$ an. Als Waschlösung kann RGWW eingesetzt werden, dem Wasserstoffperoxid zugesetzt wird.

5. Modelluntersuchungen zur Extraktion von Cd(II), Zn(II), Pb(II), Fe(III) und Cu(II) aus chloridhaltigen Lösungen mit Aliquat 336 und zur Rückextraktion

Für die weiteren Untersuchungen zur extraktiven Auftrennung des Schwermetallgemisches im 3R-Filtrat wurde der Anionenaustauscher Aliquat 336 ausgewählt, um eine selektive Abtrennung von Zink(II) und Cadmium(II) aus der Lösung zu erreichen. Cd(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II) und Fe(III) liegen neben Quecksilber(II) auch im RGWW vor. Ihre Konzentrationen hängen dabei, wie im Abschnitt 1.1. bereits erwähnt, von der Qualität der Entstaubung ab. So ist z.B. die Zink(II)-Konzentration im Wäscherwasser von TAMARA um fast zwei Zehnerpotenzen niedriger als im Bamberger Waschwasser (vgl. Tabelle 1.2). Neben der Möglichkeit zur extraktiven Ab- und Auftrennung von Cd(II), Zn(II), Pb(II), Fe(III), Ni(II) und Cu(II) aus dem 3R-Filtrat ist es deshalb von Interesse, welches Verhalten von den genannten Metallspezies in einem Prozeß zur kontinuierlichen Quecksilber(II)-Extraktion aus dem RGWW zu erwarten ist.

5.1. Extraktion mit Aliquat 336

Wie bereits für Hg(II) diskutiert, ist bei der Extraktion von Chlorometallaten mit Anionenaustauschern die Konzentration der Chloridionen in der Speiselösung ein entscheidender Einflußfaktor. Abb. 5.1. gibt die Verteilungsverhältnisse von Cd(II), Cu(II), Fe(III), Pb(II) und Zn(II) in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration bei der Extraktion mit Aliquat 336 wieder. Ni(II) wird unter diesen Bedingungen praktisch nicht extrahiert [3.24, 3.12]. Im Gegensatz zu Hg(II) wird für alle untersuchten Metalle ein Anstieg der Verteilungsverhältnisse D bei Chloridkonzentrationen zwischen 0,1 und 1 M gefunden. Der Gang der Extraktionsausbeuten in der Reihe Cd(II) > Zn(II) > Pb(II) > Fe(III) > Cu(II) bleibt dabei bestehen. Für Eisen(III) und Kupfer(II) steigt die Extraktion auch bei höheren Chloridkonzentrationen weiter an, während sie für Blei(II) absinkt und der D_{Pb} -Wert dann unter dem Wert für Fe(III) liegt.

Der beobachtete Verlauf der Verteilungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration steht im Einklang mit aus der Literatur bekannten Daten für die Extraktion von Cd(II), Cu(II), Fe(III), Pb(II) und Zn(II) mit Anionenaustauschern [3.12, 3.21 - 3.23, 3.25, 4.19, 5.1 - 5.10]. Die Unterschiede im Vergleich zu Quecksilber(II) sind bedingt durch die um Größenordnungen kleineren Stabilitäten der entsprechenden

Chlorokomplexe. Mit steigender Chloridkonzentration nimmt dabei der Anteil der extrahierbaren Spezies in der Speiselösung zu. Dabei handelt es sich sowohl um neutrale Metallsalzspezies als auch um anionische Komplexe [5.7, 5.11, 5.12]. Erst wenn die Bildung der anionischen Komplexe in der wäßrigen Phase dominiert, sinken die D-Werte beim weiteren Anstieg der Chloridkonzentration wie beim Quecksilber(II) entsprechend Gleichung (2.24). Dabei muß allerdings zwischen schwach sauren Lösungen und hohen Säurekonzentrationen unterschieden werden, da bei letzteren, wie bereits im Abschnitt 4.1.2. diskutiert, die Coextraktion von HCl die Lage des Gleichgewichts beeinflusst. So ist ein Maximum der Extraktion bei Salzsäurekonzentrationen zwischen 2 und 4 M für Zink(II), zwischen 3 und 4 M für Cd(II), zwischen 6 und 7 M für Cu(II) und ca. 8 M für Fe(III) zu erwarten [3.12, 3.25, 5.3, 5.4, 5.9, 5.10].

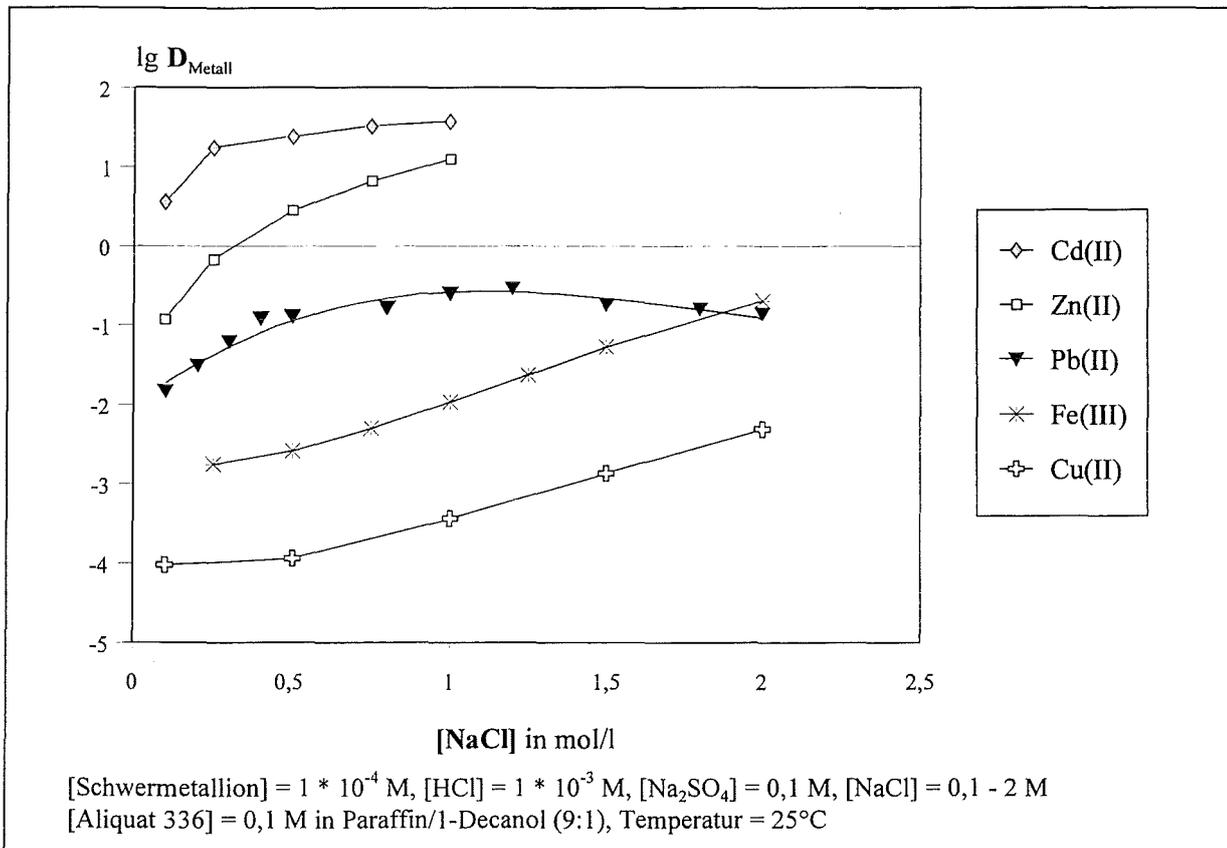


Abb. 5.1. Extrahierbarkeit von Cd(II), Cu(II), Fe(III), Pb(II) und Zn(II) mit Aliquat 336 in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration

Da der Verlauf der Kurven in Abb. 5.1 für die untersuchten Metallionen unterschiedlich ist, ergeben sich Veränderungen der Trennfaktoren in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration. Insbesondere für Zink(II) resultiert daraus eine Verbesserung der Trenneffektivität mit steigendem Chloridgehalt in der Speiselösung.

Ein anderer wichtiger Parameter, über den die Extraktionsausbeute und gegebenenfalls auch die Selektivität gesteuert werden kann, ist die Konzentration des Extraktionsmittels in der organischen Phase. Die Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse für Cd(II), Cu(II), Fe(III), Pb(II) und Zn(II) von der Aliquat 336-Konzentration ist in Abb. 5.2 wiedergegeben. Für alle Metalle steigen die D-Werte mit der Quartärsalzkonzentration an. Dabei ist der Anstieg r der Kurven, der nach Gleichung (2.24) einen Hinweis auf das Verhältnis von Extraktionsmittel zu Metall im extrahierten Komplex gibt, teilweise nicht konstant. So ergeben sich bei kleinen Extraktionsmittelkonzentrationen für Zn(II), Fe(III) und Pb(II) Werte für $r < 2$. Bei höheren Aliquat 336-Konzentrationen erreichen aber alle Metalle einen Anstieg von ca. 2. Man kann deshalb davon ausgehen, daß mit steigender Extraktionsmittelkonzentration zunehmend zweifach negativ geladene Anionen extrahiert werden.

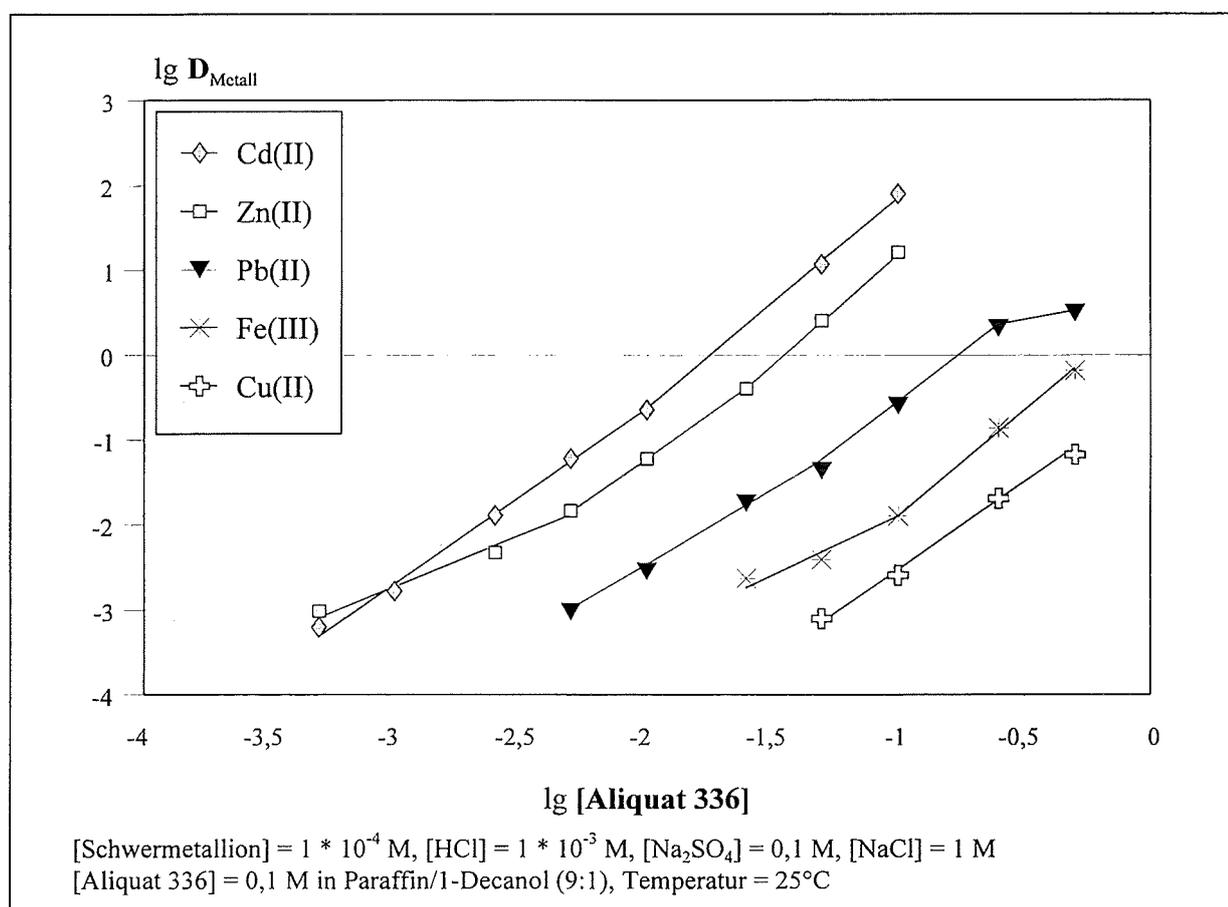


Abb. 5.2 Extrahierbarkeit von Cd(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) und Zn(II) mit Aliquat 336 in Abhängigkeit von der Extraktionsmittelkonzentration

In der Literatur finden sich für die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe von Cadmium (II), Zink(II), Kupfer(II), Eisen(III) und Blei(II) mit Anionenaustauschern Werte für das Verhältnis EM : Metall von 1 : 1 und 2 : 1 [4.18, 4.19, 5.6, 5.13]. Ange-

merkt sei, daß mit sekundären und tertiären Aminen für Zink(II) und Blei(II) auch Zusammensetzungen $> 2 : 1$ [5.7, 5.14 - 5.16] und für Zn(II) und Fe(III) auch Mehrkernkomplexe beschrieben werden [5.14, 5.17].

Insgesamt zeigen die durchgeführten Untersuchungen, daß eine Selektivitätssteigerung für Zn(II) und Cd(II) gegenüber den anderen Schwermetallen durch geänderte Aliquat 336-Konzentration praktisch nicht zu erreichen ist.

Um Aussagen zu den Möglichkeiten der Zn(II)- und Cd(II)-Abtrennung aus dem 3R-Filtrat treffen zu können, wurden für beide Metalle Isothermen bei Chloridkonzentrationen von 0,5 M (A) bzw. 0,1 M (B) und einer Extraktionsmittelkonzentration von 0,5 M Aliquat 336 in Paraffin/1-Decanol (9:1) aufgenommen. Die Isothermen für die Zink(II)-Extraktion sind in Abb. 5.3, die für die Cadmium(II)-Extraktion in Abb. 5.4 dargestellt.

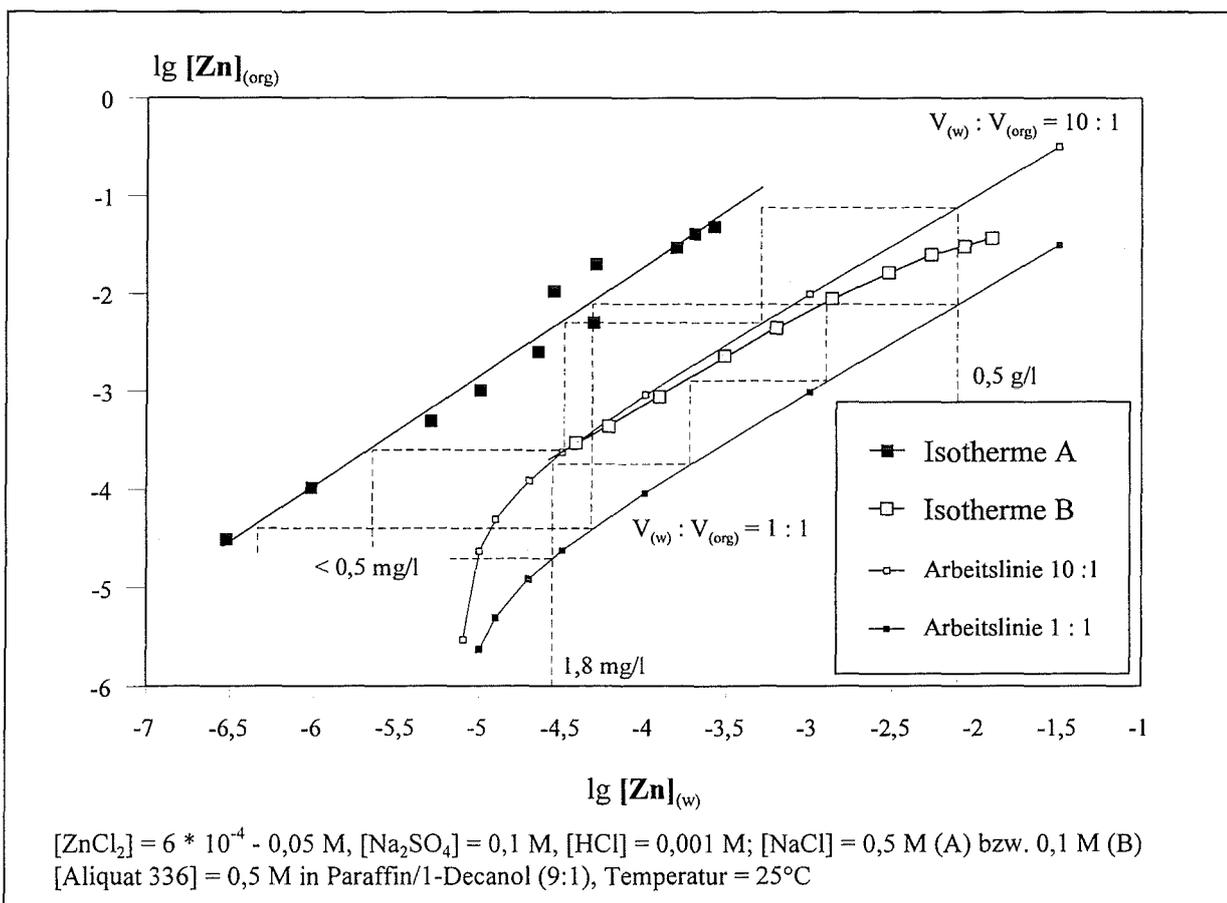


Abb.5.3 Isothermen für die Extraktion von Zink(II) mit 0,5 M Aliquat 336 und Bestimmung der theoretischen Trennstufenzahl nach McCabe-Thiele (McCabe-Thiele-Diagramm)

Die Lage der beiden Gleichgewichtslinien für Zn(II) unterscheidet sich deutlich. Geht man von einem Zink(II)-Gehalt der Speiselösung von 0,5 g/l aus, so sind bei einer Chloridkonzentration von 0,1 M und einem Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 1$ vier theoretische Stufen erforderlich, um einen Zink(II)-Restgehalt $< 0,5$ mg/l zu erzielen. Eine Konzentrierung des Zinks(II) in der organischen Phase gegenüber der Konzentration in der Speiselösung bei der Extraktion ist praktisch nicht möglich. Steigt die Chloridkonzentration auf 0,5 M in der Speiselösung an, so kann bei gleichem Phasenverhältnis zweistufig eine Abreicherung $< 0,5$ mg/l erreicht werden. In diesem Fall ist bei der Extraktion eine Anreicherung des Zinks(II) durch ein Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 10$ möglich. Dabei sind drei theoretische Stufen notwendig, um Zink(II) in der wäßrigen Phase von 0,5 g/l auf $< 0,5$ mg/l abzureichern.

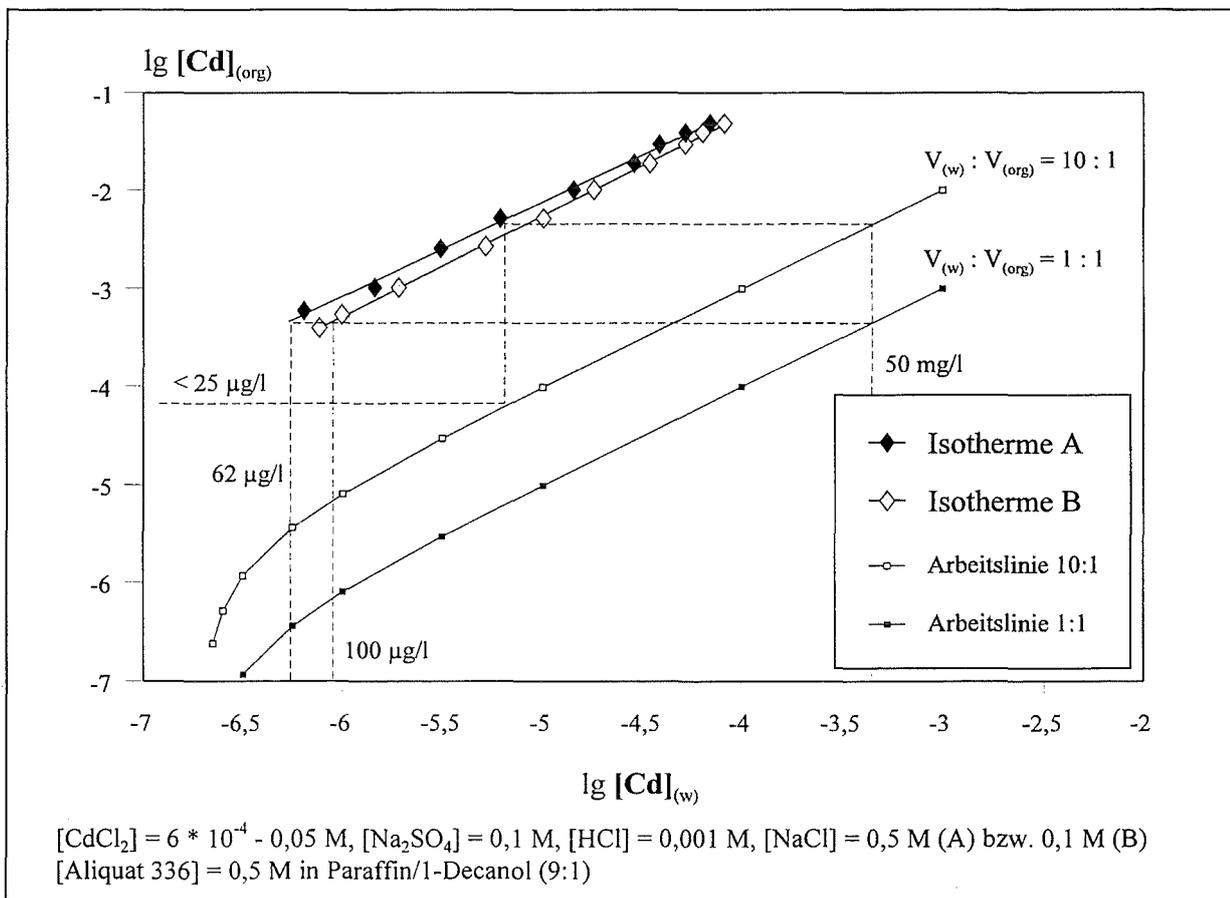


Abb. 5.4 Isothermen für die Extraktion von Cadmium(II) mit 0,5 M Aliquat 336 und Bestimmung der theoretischen Trennstufenzahl nach McCabe-Thiele (McCabe-Thiele-Diagramm)

Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die beiden Isothermen für Cadmium(II) kaum (s. Abb. 5.4). Der Einfluß der Chloridkonzentration im betrachteten Bereich ist unwesentlich. Eine Cadmium(II)-Menge von 50 mg/l in der Speiselösung sollte schon einstufig beim Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 1$ auf Restgehalte von 60 bzw. 100 $\mu\text{g/l}$ gesenkt

werden können. Bei einem Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 10$ ergibt sich nach McCabe-Thiele mit der Isotherme A bereits nach zwei Stufen eine Abreicherung des Cadmiums(II) von 50 mg/l in der Speiselösung auf $< 25 \mu\text{g/l}$ im Raffinat.

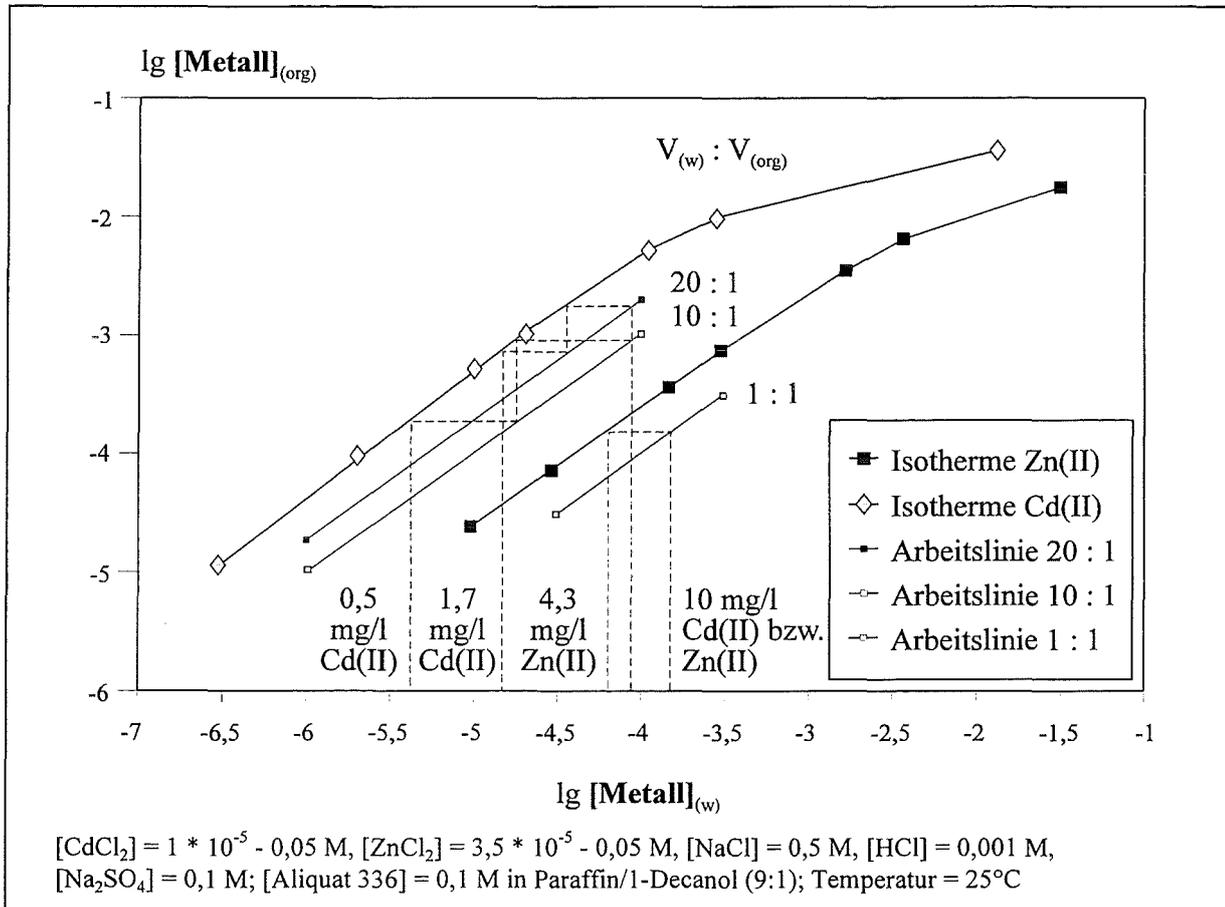


Abb. 5.5 Extraktionsisothermen von Zink(II) und Cadmium(II) mit 0,1 M Aliquat 336 und Bestimmung der theoretischen Trennstufenzahl nach McCabe-Thiele (McCabe-Thiele-Diagramm)

Um das Verhalten von Zink(II) und Cadmium(II) bei der Quecksilber(II)-Extraktion einzuschätzen, können die Isothermen herangezogen werden, die bei einer mittleren Chloridkonzentration des RGWW von 0,5 M und einer Extraktionsmittelkonzentration von 0,1 M ermittelt wurden (s. Abb. 5.5). Betrachtet man die Extraktionsisothermen für Cadmium(II) und Zink(II), so liegt die Gleichgewichtslinie für Cadmium(II) wesentlich höher als die für Zink(II). Bei einem Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 1$ würden bei einer Zn(II)-Konzentration in der Speiselösung von 10 mg/l davon 57 % einstufig extrahiert. Bei hohen Phasenverhältnissen von $V_{\text{Ex}} = 10$ oder 20, wie sie für die Quecksilber(II)-Extraktion angestrebt werden, liegt die Arbeitslinie über der Zink(II)-Isotherme. Das bedeutet, Zink(II) wird unter diesen Bedingungen bei der Extraktion in der organischen Phase nicht angereichert. Bei $V_{\text{Ex}} = 10$ gehen nur ca. 12 % und bei

$V_{\text{Ex}} = 20$ etwa 6 % des Zinks(II) in die organische Phase über. Eine Coextraktion dieses Metalls kann demnach durch die Wahl eines hohen Phasenverhältnisses unterdrückt werden. Das gilt natürlich unter diesen Bedingungen auch für Pb(II), Fe(III) und Cu(II), die noch kleinere D-Werte als Zink(II) aufweisen.

Im Gegensatz dazu befindet sich die Cadmium(II)-Isotherme über der Arbeitslinie für $V_{\text{Ex}} = 20$ (vgl. Abb. 5.5). Cadmium(II) wird deshalb bei einer Extraktion in der organischen Phase angereichert. Geht man von einer Cadmium(II)-Konzentration in der Speiselösung von 10 mg/l aus, so wird diese Menge bei $V_{\text{Ex}} = 10$ und zwei theoretischen Stufen zu 95 % extrahiert. Bei einer Erhöhung des Phasenverhältnisses auf 20 reduziert sich die Menge auf 83 %. Eine weitgehende Trennung von Cd(II) und Hg(II) ist zwar unter diesen Bedingungen theoretisch über sehr hohe Phasenverhältnisse möglich aber praktisch mit einem großen Aufwand verbunden.

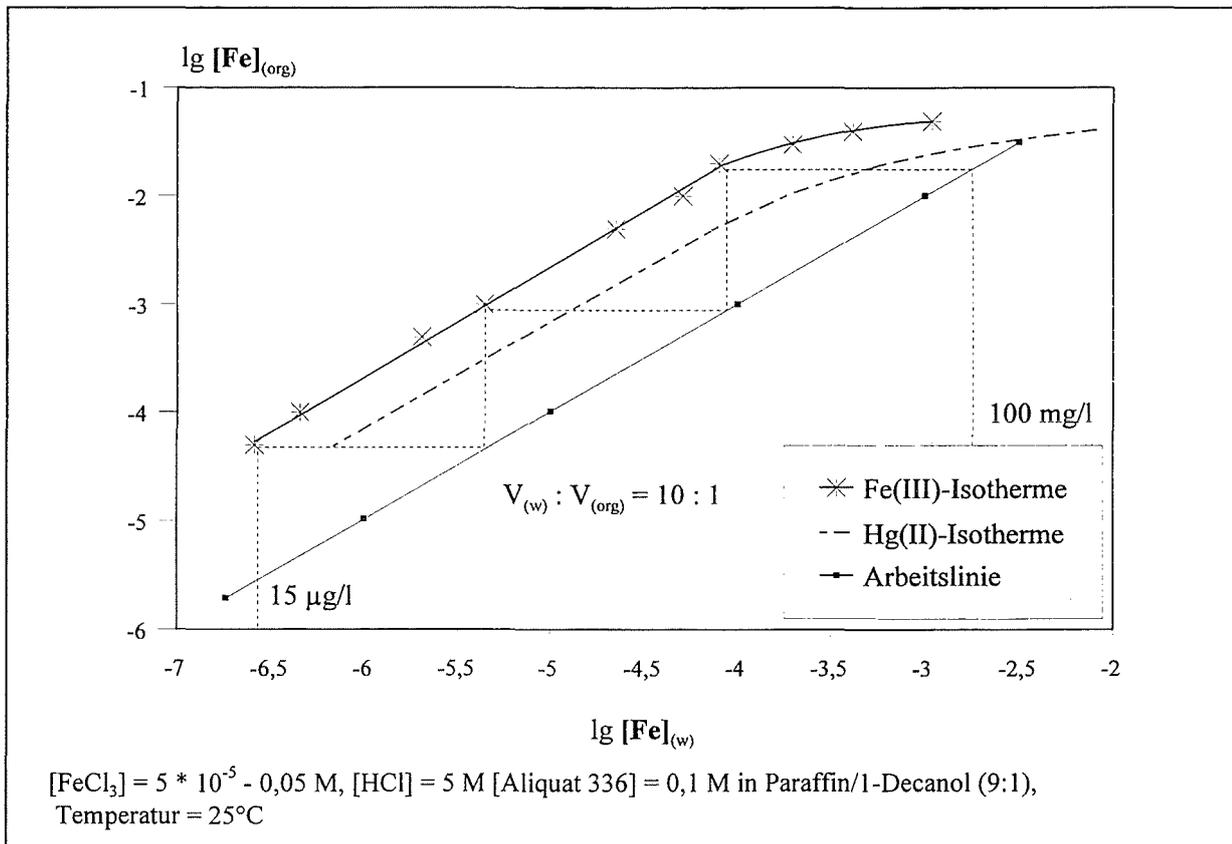


Abb. 5.6 Isotherme für die Extraktion von Eisen(III) mit Aliquat 336 aus einer Lösung mit einer Salzsäurekonzentration von 5 M und Bestimmung der theoretischen Trennstufenzahl nach McCabe-Thiele (McCabe-Thiele-Diagramm)

Bei der Quecksilber(II)-Abtrennung aus einer Speiselösung mit einer Salzsäurekonzentration von 5 M kann als Trend aus den eigenen Untersuchungen und aus der bereits

zitierten Literatur von einer verstärkten Coextraktion der betrachteten Metalle mit Ausnahme von Pb(II) ausgegangen werden. Dabei sind für Cd(II), Zn(II) und Fe(III) Verteilungsverhältnisse in der Größenordnung des Quecksilbers(II) zu erwarten. Unter diesem Gesichtspunkt ist insbesondere die Eisen(III)-Extraktion zu beachten, da Eisen(III) auch bei guter Staubabscheidung im RGWW von TAMARA mit etwa $2 \cdot 10^{-4}$ M in einer höheren Konzentration als alle anderen Schwermetalle einschließlich Quecksilber(II) vorliegt. Außerdem bildet es bei der Rückextraktion von Hg(II) mit Ethylendiamin einen Niederschlag von Eisen(III)-oxidhydraten, der zu technologischen Problemen im Extraktionsprozeß führen kann.

Abb. 5.6 gibt die Isotherme für die Eisen(III)-Extraktion bei einer Salzsäurekonzentration von 5 M wieder. Die Isotherme liegt etwas höher als die des Quecksilbers(II). Eisen(III) wird also unter diesen Bedingungen besser extrahiert als Quecksilber(II). Aus dem McCabe-Thiele-Diagramm in Abb. 5.6 kann abgeleitet werden, daß bei einem Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 10$ eine Eisen(III)-Menge von 100 mg/l bei drei Trennstufen quantitativ coextrahiert wird.

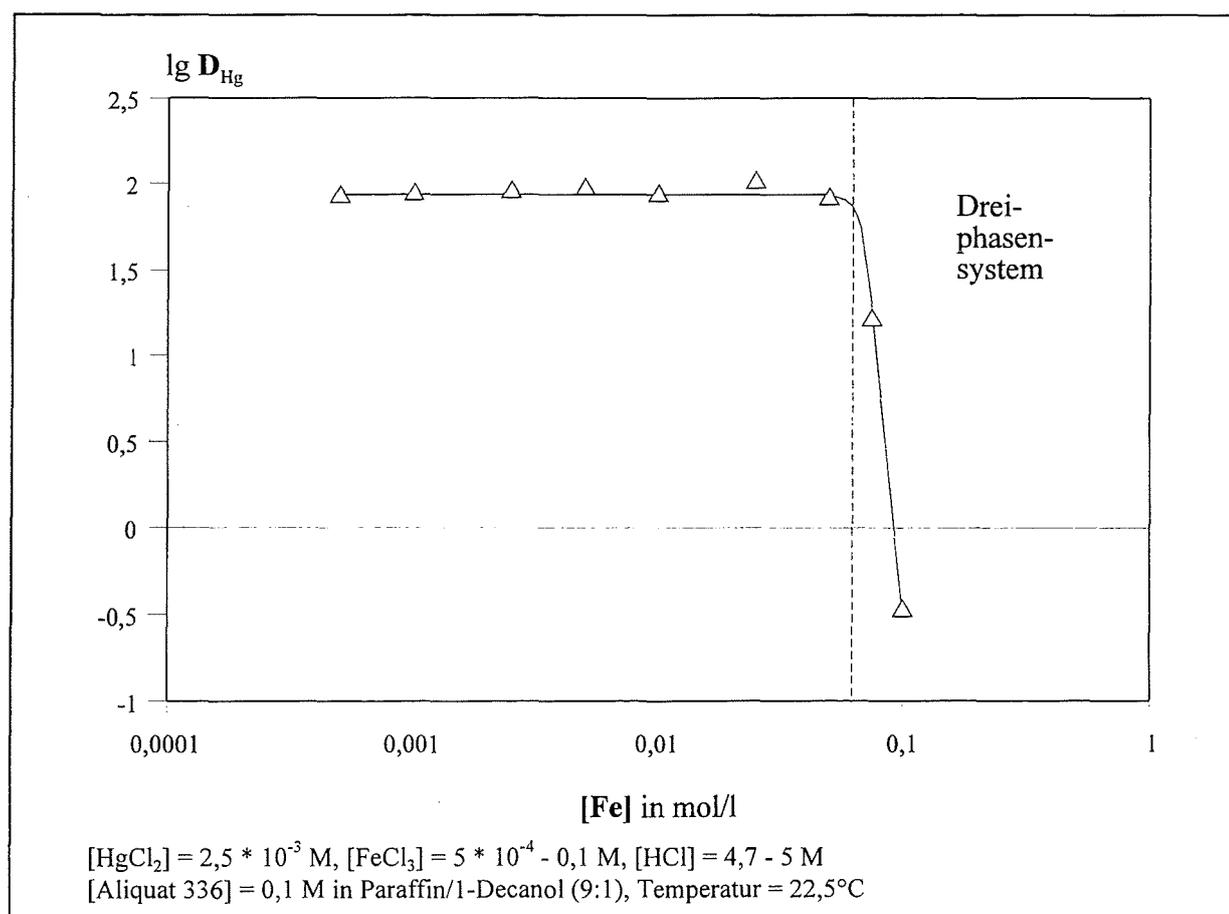


Abb. 5.7 Einfluß der Fe(III)-Konzentration auf die Hg(II)-Extraktion mit Aliquat 336 aus salzsaurer Lösung bei einer Chloridkonzentration von 5 M

Aufgrund der hohen Extraktionsausbeuten für Fe(III) gegenüber Hg(II) stellt sich in diesem Fall die Frage, inwieweit die Coextraktion von Eisen(III) die Extraktion des Hg(II) beeinflusst. Abb. 5.7 zeigt den Einfluß der Konzentrationen von Fe(III) in der Speiselösung auf das Verteilungsverhältnis D_{Hg} für eine salzsaure Lösung mit einer konstanten Chloridkonzentration von 5 M. Für Fe(III)-Konzentrationen in der Speiselösung $< 0,05$ M ist kein negativer Einfluß auf die Quecksilber(II)-Extraktion zu finden. Erst bei höheren Konzentrationen kommt es zu einer starken Abnahme der Quecksilber(II)-Extraktion. Gleichzeitig bildet sich eine zweite organische Phase. In der Literatur werden ähnliche Ergebnisse für andere Metallionenpaare beschrieben [5.1, 5.18].

Da sich die Werte in Abb. 5.7 auf ein Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 1$ beziehen, bedeutet das für höhere Volumenverhältnisse von Wäscherwasser zu organischer Phase in einem Prozeß, daß eine gewisse Eisen(III)-konzentration in der Speiselösung nicht überschritten werden darf, da es sonst zur Dreiphasenbildung und zu Schwierigkeiten beim Betrieb der Extraktionsanlage kommt.

5.2. Rückextraktion mit Ethylendiamin und Wasser

Um Zn(II) und Cd(II) aus einer Extraktphase abzutrennen, wurde, wie für Hg(II), die Rückextraktion mit wäßriger Ethylendiaminlösung untersucht. In Abb. 5.10 sind die Rückextraktionsisothermen für Zn(II) und Cd(II) mit 0,5 M Ethylendiaminlösung aus einer organischen Phase, die durch Extraktion mit 0,5 M Aliquat 336 in Paraffin/1-Decanol (9:1) erhalten wurde, dargestellt. Die beiden Isothermen unterscheiden sich in ihrem Verlauf von den Rückextraktionsisothermen des Quecksilbers(II). Während die Hg(II)-Isothermen von der Arbeitslinie bei kleinen Metallkonzentrationen geschnitten werden (vgl. Abb.4.23), verlaufen die Gleichgewichtslinien für Zn(II) und Cd(II) nahezu parallel zur Arbeitslinie. Diese Tatsache führt dazu, daß sich Zn(II) und Cd(II) im Gegensatz zu Hg(II) mit steigender Trennstufenzahl bis zu beliebig kleinen Restkonzentrationen aus der organischen Phase abtrennen lassen. Aus der Lage der Zn(II)-Isotherme zur Arbeitslinie für ein Phasenverhältnis $V_{\text{REX}} = 10$ ergibt sich, daß eine theoretische Stufe ausreicht, um von einer Ausgangskonzentration in der organischen Phase von 0,5 g/l zu einer Restkonzentration von 0,9 mg/l zu gelangen. Nach einer zweiten theoretischen Trennstufe beträgt die Restkonzentration 2 µg/l.

Für Cd(II) liegt die Isotherme noch etwas günstiger als für Zn(II). Eine Cd(II)-Menge von 50 mg/l in der organischen Phase läßt sich einstufig bei $V_{\text{REX}} = 10$ auf eine Rest-

konzentration von 20 µg/l abreichern. Diese Ergebnisse verdeutlichen, daß es möglich sein sollte, beide Metalle mit relativ geringem technischen Aufwand rückzuextrahieren und im Rückextrakt zu konzentrieren. Dadurch werden außerdem günstige Voraussetzungen für anschließende Verfahrensschritte, wie z.B. eine Elektrolyse, geschaffen.

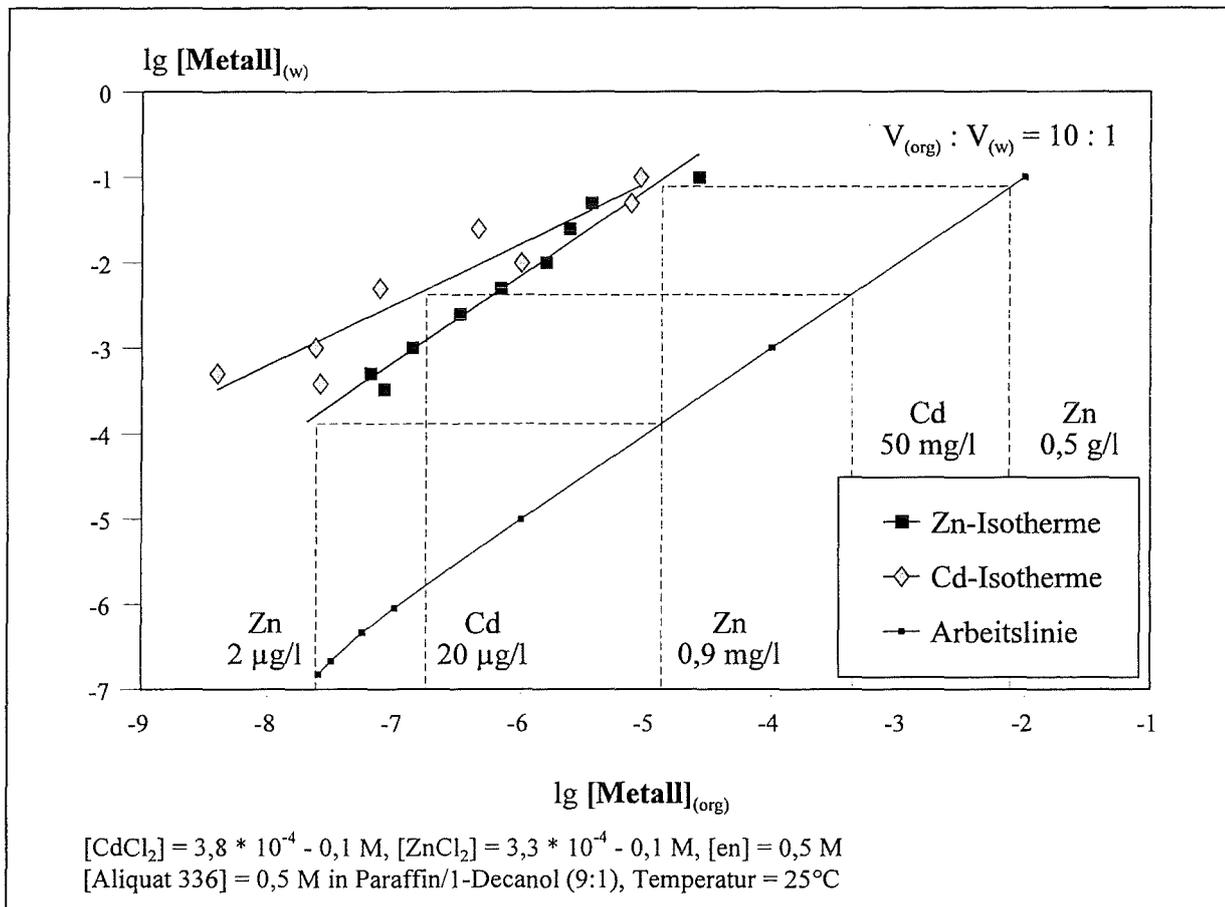


Abb. 5.8 Rückextraktionsisothermen für Cd(II) und Zn(II) mit Ethylendiaminlösung sowie Bestimmung der theoretischen Trennstufenzahl nach McCabe-Thiele (McCabe-Thiele-Diagramm)

Neben Ethylendiamin wurde zur Rückextraktion auch Wasser getestet. Hierbei zeigt sich, daß nur Zn(II) rückextrahiert wird. Für Cd(II) liegen die Verteilungsverhältnisse auch bei kleinen Chloridkonzentrationen zu hoch, um auf diesem Wege eine vollständige Abtrennung aus der organischen Phase zu erreichen.

Die Rückextraktion mit Wasser ist unter zwei Gesichtspunkten interessant. Sie kann einerseits als Waschstufe nach der Hg(II)-Extraktion aus RGWW mit hoher Salzsäurekonzentration dienen, um die Selektivität des Prozesses für Quecksilber(II) zu steigern. Dabei müssen vor allem Eisen(III) und Zink(II) abgetrennt werden. Andererseits ist

damit eine Trennung von Cd(II) und Zn(II) nach der Extraktion aus dem 3R-Filtrat möglich.

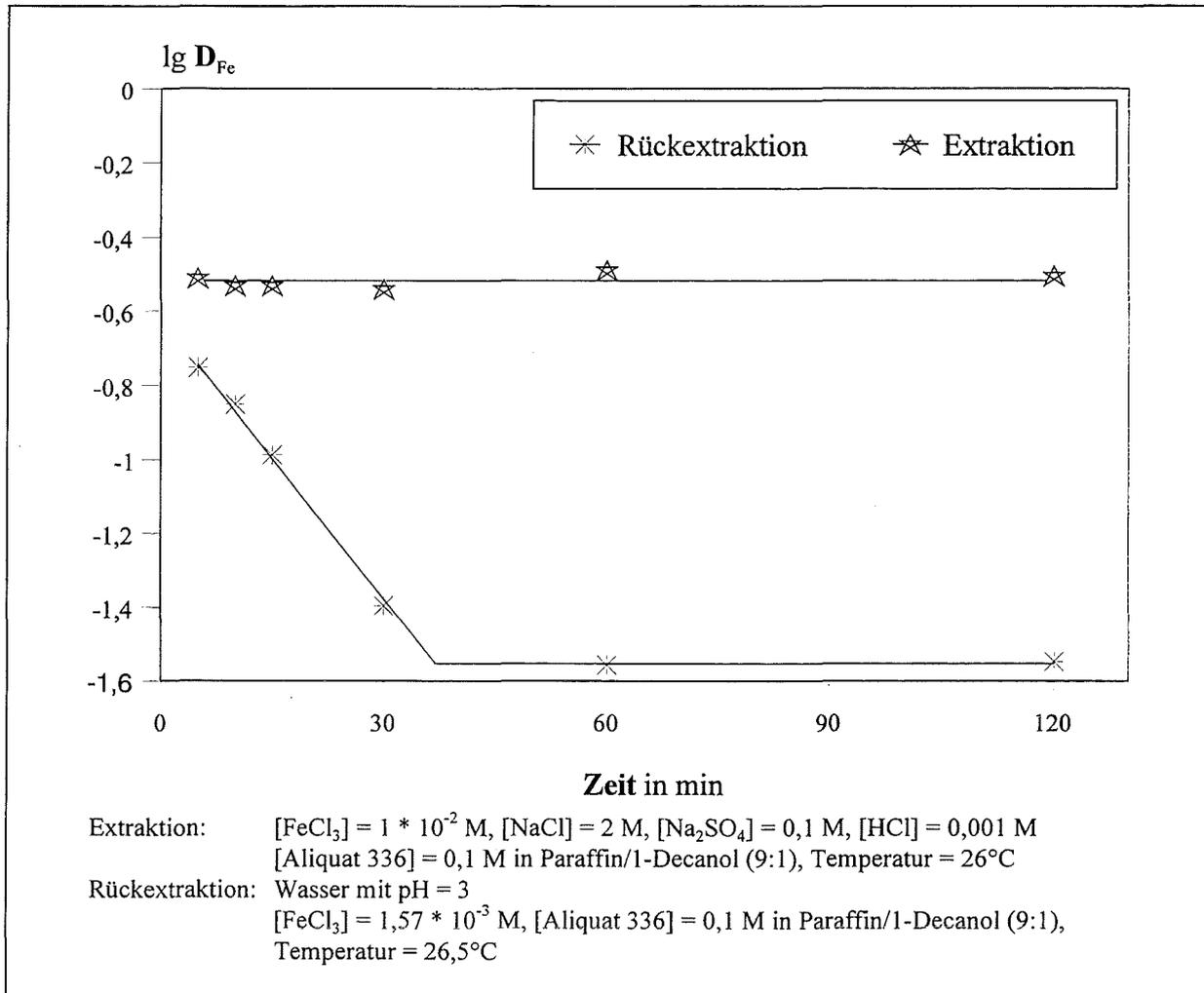


Abb. 5.9 Zeitabhängigkeit der Extraktion und Rückextraktion von Eisen(III)

Aus diesen Gründen wurde für Zn(II) und Fe(III) die Rückextraktion mit Wasser aus beladenen organischen Phasen detailliert untersucht. Die zuerst durchgeführten Versuche zur Abhängigkeit der Verteilung von der Zeit ergaben für Zn(II) eine schnelle Gleichgewichtseinstellung ($t \leq 3 \text{ min}$). Die Ergebnisse zur Zeitabhängigkeit der Rückextraktion von Eisen(III) mit Wasser sind in Abb. 5.8 dargestellt. Zum Vergleich ist außerdem der Einfluß der Zeit auf die Extraktion angegeben. Während der Phasenübergang bei der Extraktion schnell ist und sich das Gleichgewicht in einer Zeit $t \leq 5 \text{ min}$ einstellt, erfolgt die Gleichgewichtseinstellung bei der Rückextraktion wesentlich langsamer. Die Rückextraktion ist kinetisch gehemmt. Zwar sind nach 5 min 85 % des Eisens(III) aus der organischen in die wäßrige Phase überführt, aber die Gleichgewichtseinstellung wird erst nach ca. 40 Min erreicht. Diese Tatsache muß

bei der Auslegung der Rückextraktion bzw. Waschstufe berücksichtigt werden, um die notwendige Trenneffektivität zu erreichen.

In Abb. 5.9 sind die Rückextraktionsisothermen für Fe(III) und Zn(II) dargestellt. Die Lage der Rückextraktionsisotherme für Eisen(III) verdeutlicht, daß das Verteilungsgleichgewicht beim Kontakt einer beladenen organischen Phase mit Wasser weitgehend auf Seiten der wäßrigen Phase liegt. Bei einem Verhältnis Wasser zu organischer Phase von 1 : 1 ($V_{\text{REX}} = 1$) kann ein Eisen(III)-Gehalt von 100 mg/l einstufig zu 99,9 % aus der Extraktphase in den Rückextrakt bzw. das Waschraffinat überführt werden. Bei Verwendung von zwei theoretischen Stufen wird die gleiche Rückextraktionsausbeute von Eisen(III) mit einem Zehntel der Wassermenge im Phasenverhältnis $V_{\text{REX}} = 10$ erzielt.

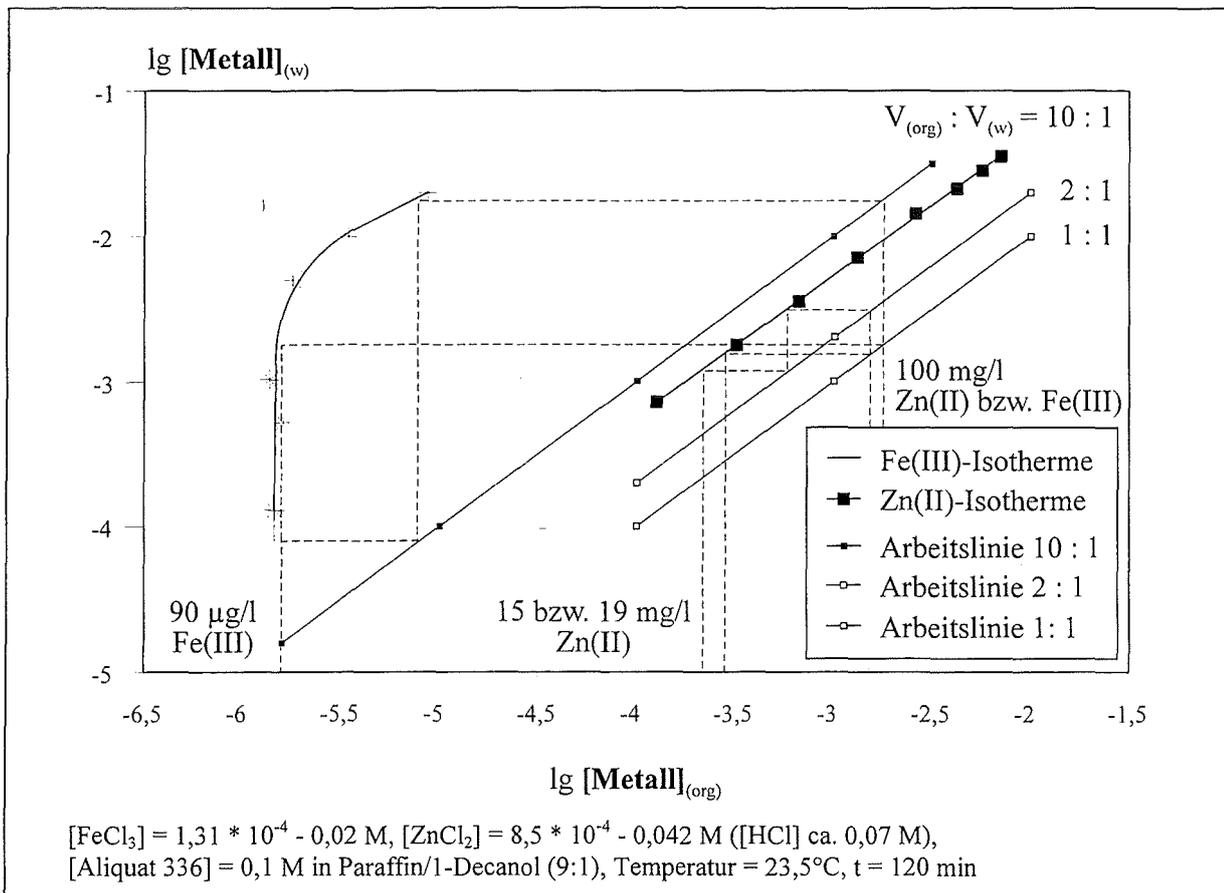


Abb. 5.10 Rückextraktionsisothermen für Eisen(III) und Zn(II) mit Wasser sowie Bestimmung der theoretischen Trennstufenzahl nach McCabe-Thiele (McCabe-Thiele-Diagramm)

Die Isotherme für die Rückextraktion von Zn(II) mit Wasser liegt im Vergleich zu Eisen(III) wesentlich ungünstiger (s. Abb. 5.9). Im Phasenverhältnis $V_{\text{REX}} = 1$ können

mit einer theoretischen Stufe ca. 82 % aus der organischen Phase abgetrennt werden. Bei Halbierung der Wassermenge können mit zwei Trennstufen ca. 85 % des Zinks in die wäßrige Phase überführt werden. Eine Anreicherung um den Faktor 10 im Rückextrakt bzw. Waschraffinat durch $V_{\text{REX}} = 10$ wie beim Eisen(III) kann nicht erzielt werden, da die Isotherme unterhalb der Arbeitslinie liegt.

Bei der Bewertung dieser Ergebnisse muß berücksichtigt werden, daß die organische Phase neben den Chlorokomplexen HCl enthielt (ca. 0,07 M), die zu einer Erhöhung der Chloridkonzentration in der wäßrigen Phase führt, was vor allem zur Steigerung der D_{Zn} -Werte führt. Für die Abtrennung von Zn(II) aus einer HCl-freien organischen Phase sind höhere Rückextraktionsausbeuten zu erwarten und es können dann auch höhere Phasenverhältnisse eingestellt werden. Im Fall der Rückextraktion von Zink(II) nach Extraktion mit 0,5 M Aliquat 336 kann entsprechend der Abhängigkeit der Verteilung von der Extraktionsmittelkonzentration (vgl. Abb. 5.2) abgeschätzt werden, daß die Bedingungen ungünstiger werden und Phasenverhältnisse $V_{\text{REX}} \leq 1$ notwendig sind.

6. Bestimmung von Extraktions- und Rückextraktionsmittelverlusten im Trennprozeß

6.1 Löslichkeit von Aliquat 336 in der wäßrigen Phase

Ein Kriterium für die Beurteilung eines Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozesses sowohl in ökonomischer Hinsicht als auch im Sinne des Umweltschutzes ist der Eintrag von organischen Komponenten des Extraktionssystems ins Raffinat. Die Hauptquelle für diese sogenannten Extraktionsmittelverluste liegt im Mitreißen von Tröpfchen aus der organischen in die wäßrige Phase. Diese Art des Eintrags kann allerdings durch eine gute Phasentrennung in den Prozeßstufen weitestgehend minimiert werden. Weiterhin ist aber auch die physikalische Löslichkeit der Komponenten Extraktionsmittel, Verdünnungsmittel und Modifier in der wäßrigen Phase als Verlustquelle zu berücksichtigen. Im vorliegenden Extraktionssystem ist die Löslichkeit der reinen Verbindungen in Wasser recht unterschiedlich. Während das Verdünnungsmittel in Wasser praktisch unlöslich ist, löst sich der Modifier 1-Decanol zu 0,02 Masse-% (25°C) [6.1] und das Extraktionsmittel Aliquat 336 zu 0,12 Masse-% (30°C) [6.2]. Allerdings beziehen sich diese Angaben auf die reinen Verbindungen. In einem wäßrig-organischen Zweiphasensystem ist der in der wäßrigen Phase gelöste Anteil deutlich geringer.

Zur Klärung der diskutierten Gegebenheiten im vorliegenden Extraktionssystem erfolgten Verteilungsuntersuchungen für Aliquat 336 (QCl) in Abhängigkeit vom Chloridgehalt in der wäßrigen Phase, von der Anzahl der Kontakte sowie von der 1-Decanolkonzentration in der organischen Phase. Die Ergebnisse sind den Abbildungen 6.1 - 6.3 zusammengefaßt.

In Abb. 6.1 ist das Verteilungsverhältnis D_{QCl} in Abhängigkeit von der Natriumchlorid- bzw. Salzsäurekonzentration wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die wäßrige Elektrolytkonzentration ein wesentlicher Einflußfaktor auf die Höhe der Extraktionsmittelverluste ist. In beiden Fällen erhöht sich das Verteilungsverhältnis mit dem Ansteigen der Elektrolytkonzentration, daß heißt der Verlust an Extraktionsmittel sinkt. Die Wirkung ist dabei für NaCl etwas größer als für HCl.

Bei der Diskussion der Ergebnisse muß man berücksichtigen, daß Aliquat 336 ein technisches Produkt ist, das neben Methyltri(octyl/decyl)ammoniumchlorid auch kürzerkettige Quartärsalze und Amine enthält [6.2, 6.3], die leichter wasserlöslich sind. Diese Verbindungen werden zunächst bevorzugt ausgewaschen. Deshalb erhöhen sich die D_{QCl} -Werte nach den ersten Kontakten stark (s. Abb. 6.2). Bezogen auf die mittlere

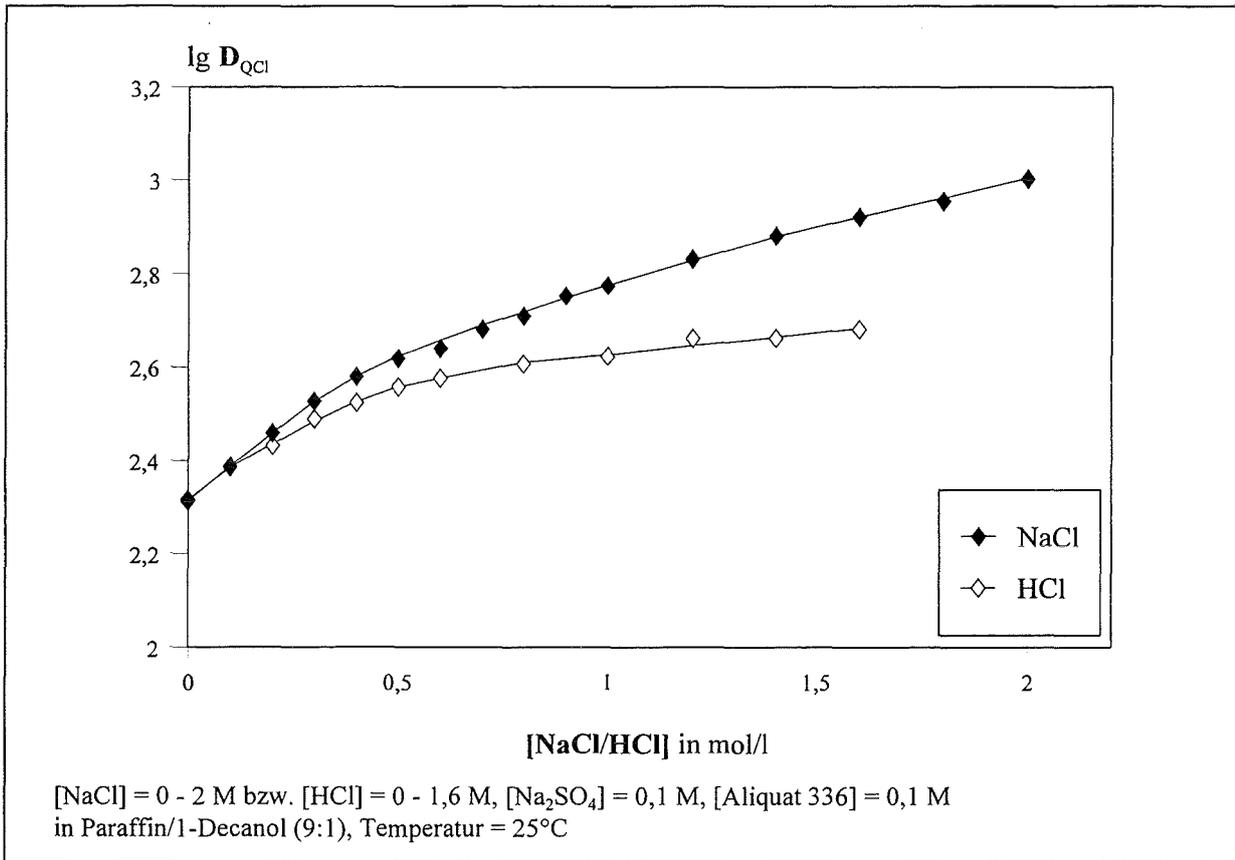


Abb. 6.1 Aliquat 336-Verteilung in Abhängigkeit von der NaCl- bzw. HCl-Konzentration

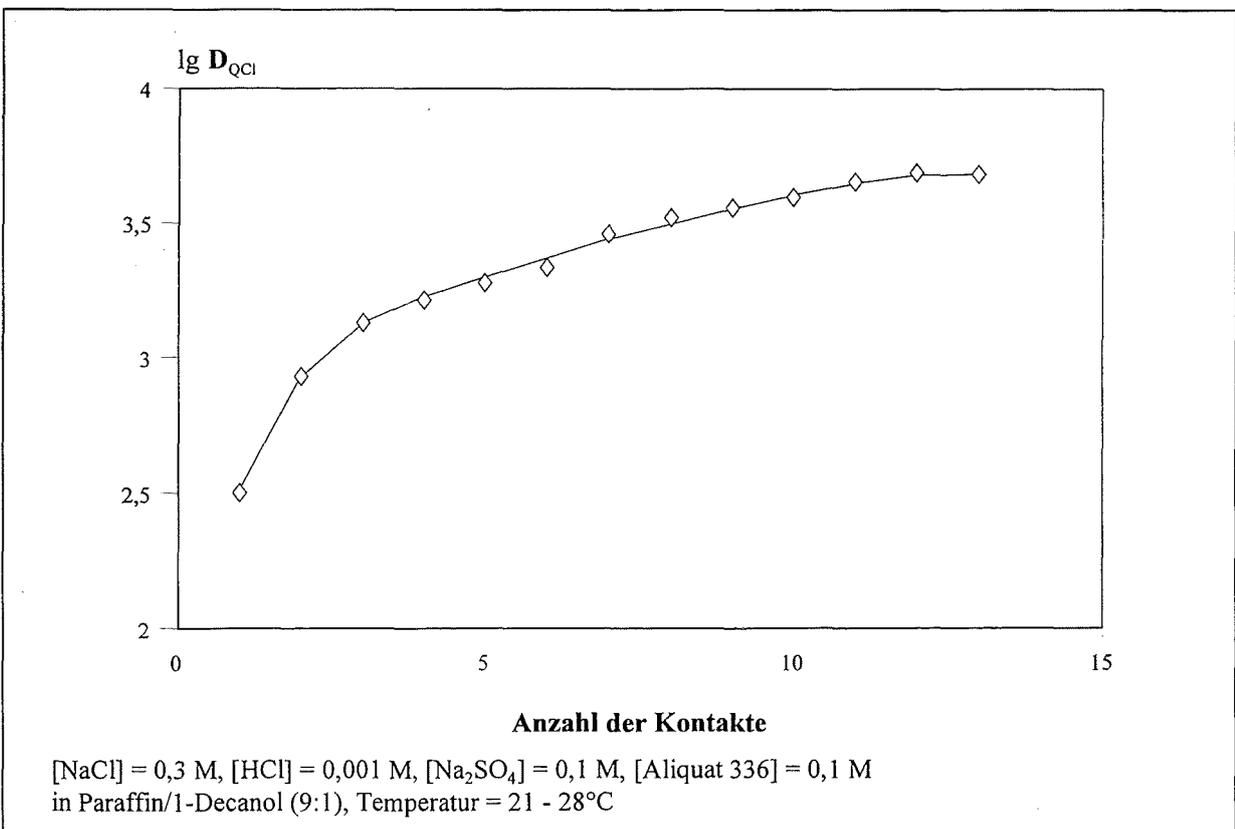


Abb. 6.2 Aliquat 336-Verteilung in Abhängigkeit von der Anzahl der Phasenkontakte

Molmasse des technischen Produkts sank die Extraktionsmittelkonzentration im Raffinat von anfänglich 140 mg/l schließlich auf 9 mg/l ab. Es zeigte sich damit ein ähnlicher Kurvenverlauf wie für andere technische Anionenaustauscher [6.1]. Bei den ersten Phasenkontakten werden die leichter löslichen Verbindungen ausgewaschen, deren Anteil liegt bei etwa 0,5 % der eingesetzten Extraktionsmittelmenge. Danach sinkt der Verlust auf Werte $< 0,02$ % pro Kontakt. Die Extraktionsmittelverluste erreichen damit bei Kreislaufführung der organischen Phase nach den ersten Prozeßzyklen vertretbare Größenordnungen.

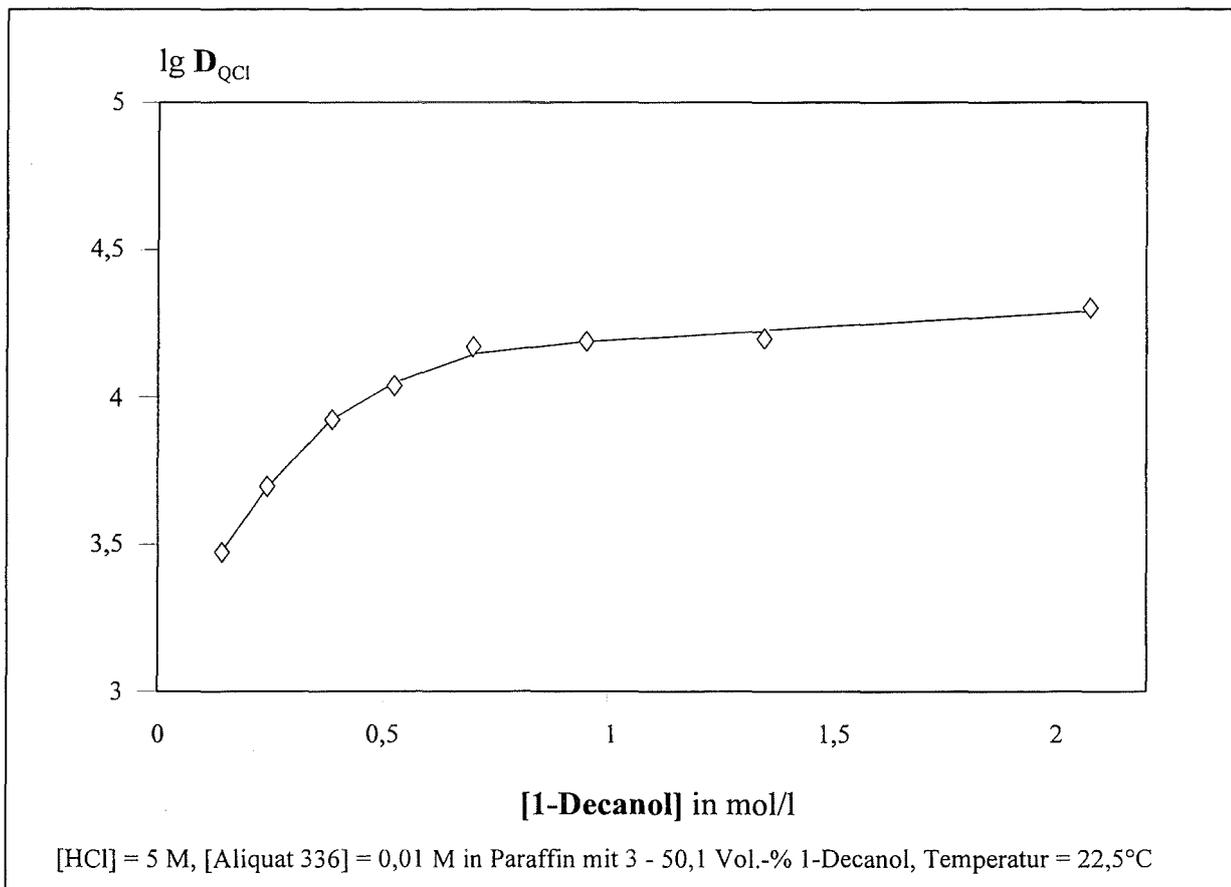


Abb. 6.3 Aliquat 336-Verteilung in Abhängigkeit von der 1-Decanolkonzentration

Ergebnisse zum Einfluß der 1-Decanolkonzentration auf die Aliquat 336-Verteilung - leichtlösliche Anteile wurden vorher ausgewaschen - sind in Abb. 6.3 dargestellt. Das Verteilungsverhältnis steigt bei kleinen Konzentrationen an Alkohol bis zu ca. 0,7 M 1-Decanol (ca. 15 Vol.-%) stark an. Bei weiterer Erhöhung des Modifiziergehalts ist der Anstieg dann nur noch gering. Im Hinblick auf niedrige Extraktionsmittelverluste wirken sich somit Modifizierkonzentrationen über 15 Vol.-% günstig aus. Gegen eine Steigerung auf Werte über 10 Vol.-% spricht aber das Absinken der Quecksilber(II)-

extraktion, der Anstieg der HCl-Coextraktion sowie die Erhöhung der Viskosität der organischen Phase.

Für einen kontinuierlichen Extraktionsprozeß kann aus den Ergebnissen geschlossen werden, daß die zu erwartenden Extraktionsmittelverluste bei guter Phasentrennung gering sein werden. Unter dem Gesichtspunkt einer optimalen Hg(II)-Extraktion bei gleichzeitig nur geringem Eintrag von Aliquat 336 ins Raffinat im Falle der Extraktion aus Lösungen hoher HCl-Konzentration bietet es sich an, die Modifizierkonzentration unter 10 Vol.-% zu senken. Damit kompensiert der hohe Elektrolytgehalt in der wäßrigen Phase die „fehlende“ Modifiziermenge.

6.2. Löslichkeit von Ethylendiamin in der organischen Phase

Im Extraktionsprozeß sind Extraktion und Rückextraktion räumlich getrennt und nur über die organische Phase miteinander verbunden. Der Eintrag des Rückextraktionsmittels Ethylendiamin ins Raffinat kann demzufolge nur über den Transport durch die organische Phase erfolgen. Für diesen Transport sind, wie bereits diskutiert, zwei Wege möglich. Ein Weg stellt die Verschleppung von Feinsttröpfchen des Rückextrakts dar, was sich aber durch gute Phasentrennung unterbinden läßt. Die zweite Möglichkeit ist der Transport über in der organischen Phase gelöstem Ethylendiamin.

Abb. 6.4 zeigt den Ethylendiamingehalt in der organischen Phase in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration in der wäßrigen Rückextraktionslösung. Für eine Rückextraktionslösung mit einer Konzentration an Ethylendiamin von 0,1 M ergibt sich bei einem Phasenverhältnis $V_{\text{REX}} = 10$ ein Ethylendiaminverlust von ca. 4 %. Bei einem Phasenverhältnis für die Extraktion von $V_{\text{EX}} = 20$ führt diese in der organischen Phase gelöste Menge zu einer Ethylendiaminkonzentration von ca. 1 mg/l im Raffinat. Damit ist der zu erwartende Eintrag an organischem Kohlenstoff durch das Rückextraktionsmittel signifikant kleiner als durch das Extraktionsmittel.

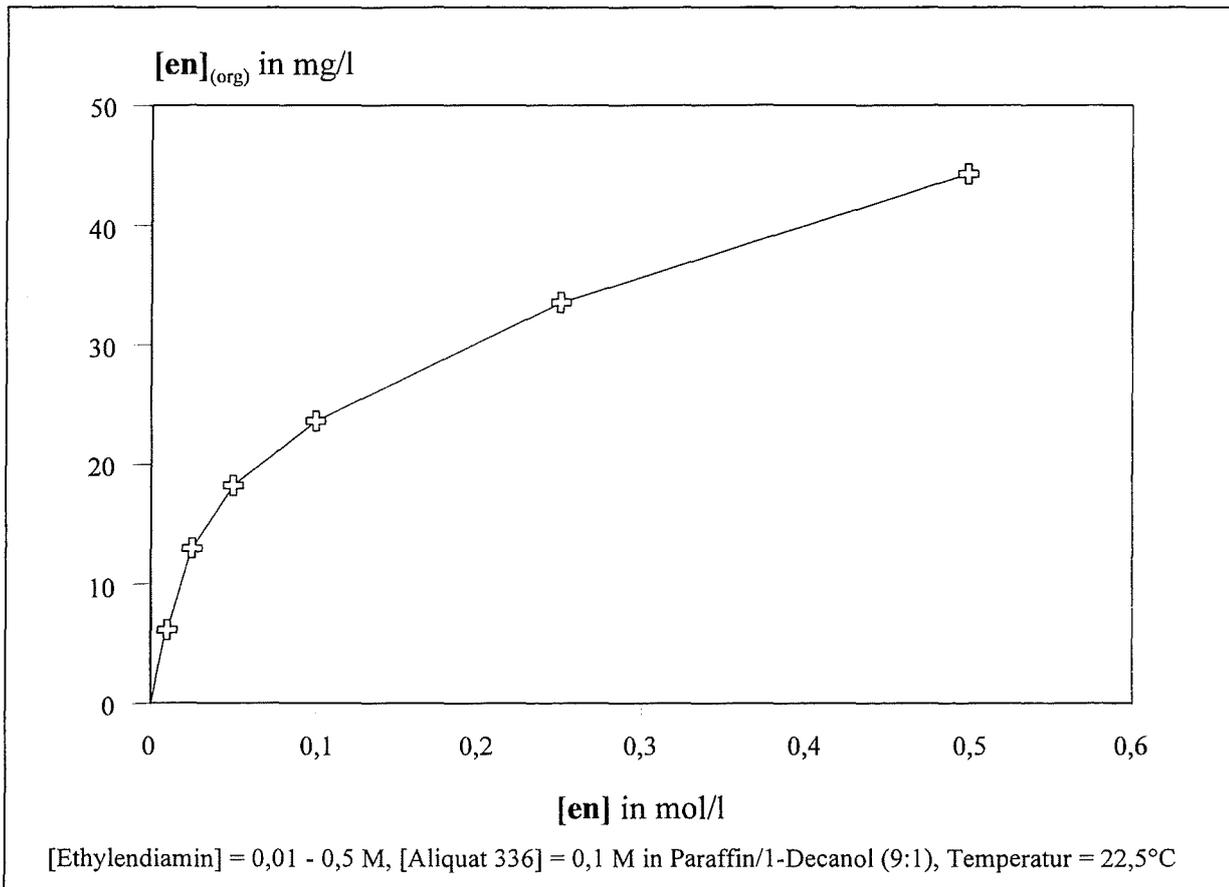


Abb. 6.4 Ethylendiaminaufnahme in die organische Phase in Abhängigkeit von der wäßrigen Ausgangskonzentration

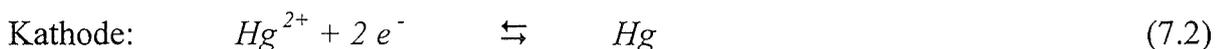
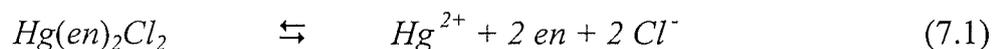
7. Elektrochemische Abscheidung von Quecksilber(II), Zink(II) und Cadmium(II) aus wäßriger Ethylendiaminlösung

Eine Möglichkeit zur Abtrennung des Quecksilbers(II) aus der wäßrigen Rückextraktionslösung und damit aus dem Gesamtprozeß stellt die elektrochemische Reduktion von Hg(II) zu Hg(0) dar. Dabei kann Quecksilber in metallischer Form erhalten werden. Daneben ist auch von Interesse, ob sich Zink und Cadmium auf diesem Weg aus einer wäßrigen Ethylendiaminlösung nach der Rückextraktion abscheiden lassen. In Tabelle 7.1 sind die Standardelektrodenpotentiale der Schwermetalle aufgeführt. Diese unterscheiden sich für die drei Metalle deutlich.

Tabelle 7.1 Standardelektrodenpotentiale für Quecksilber, Cadmium und Zink [7.1]

Redoxpaar	Standardelektrodenpotential in V
Hg / Hg ²⁺	0,852
Cd / Cd ²⁺	-0,402
Zn / Zn ²⁺	-0,7628

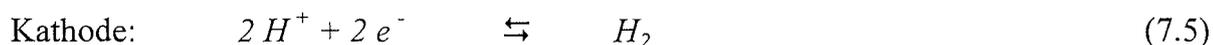
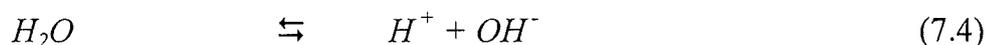
Für den Extraktionsprozeß ist wichtig, daß bei der Kathodenreaktion neben der Quecksilberabscheidung das Rückextraktionsmittel Ethylendiamin regeneriert und damit eine Kreislaufführung der Rückextraktionslösung ermöglicht wird. Die Gesamtreaktion der Elektrolyse für Dichlorobis(ethylendiamin)quecksilber(II) setzt sich prinzipiell entsprechend den Reaktionsgleichungen (7.2) und (7.3) aus kathodischer Reduktion des Quecksilbers(II) und anodischer Oxidation des Chlorids zusammen.



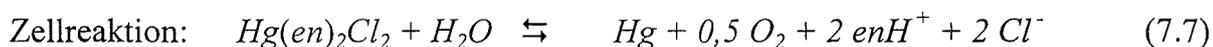
Die Konzentration der freien Quecksilber(II)- und Chloridionen, die über die *Nernstsche* Gleichung [7.2] Einfluß auf die Lage der Gleichgewichtspotentiale der Redoxreaktionen haben, wird dabei vom Komplexbildungsgleichgewicht nach Reaktionsgleichung (7.1) bestimmt. Aus den Gleichgewichtspotentialen der Anoden- und

Kathodenreaktion ergibt sich die Zersetzungsspannung, die den thermodynamischen Mindestwert darstellt, unterhalb dessen keine Elektrodenreaktion abläuft [7.2].

Eine Oxidation des Chlorids an der Anode unter Bildung von Chlor bzw. Folgereaktionen müssen vermieden werden, um mögliche Nebenreaktionen zu unterdrücken. Durch die Wahl eines geeigneten Anodenmaterials, an dem die Chlorbildung kinetisch gehemmt ist, kann die Reaktion nach Gleichung (7.3) unterdrückt werden. Diese kinetische Hemmung drückt sich in einer hohen Überspannung der Chlorabscheidung aus [7.2]. Ein geeignetes Material stellt eine mit $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ (3/7) beschichtete Ti-Anode dar [7.3]. An dieser Anode wird entsprechend Gleichung (7.6) durch Wasserspaltung Sauerstoff abgeschieden.



Die Zellreaktion für die Quecksilberabscheidung setzt sich insgesamt aus den Gleichungen (7.1), (7.2), (7.4) und (7.6) zusammen und kann summarisch durch Reaktionsgleichung (7.7) beschrieben werden.



Entsprechend dieser Gesamtreaktion kommt es zur Protonierung des Ethylendiamins sowie gleichzeitig zur Senkung des pH-Werts. Das bedeutet aber, daß bei einer Kreislaufführung der Rückextraktionslösung der Zusatz von Laugen erforderlich wird, um den optimalen pH-Wert einzustellen (s. Abschnitt 4.2.1).

Die kathodische Wasserstoffentwicklung nach Gleichung (7.5) ist eine Nebenreaktion, die die Stromausbeute senkt und je nach Ausmaß Sicherheitsvorkehrungen erfordert. Die Stromausbeute gibt entsprechend Gleichung (7.8) prozentual die Strommenge vom Gesamtstrom an, die zur Abscheidung des Metalls benötigt wird, und ist somit ein Maß für die Selektivität der Abscheidung.

$$\text{Stromausbeute} = \frac{n_{\text{abgeschieden}} z F}{I t} 100 \% \quad (7.8)$$

$n_{\text{abgeschieden}}$	abgeschiedene Stoffmenge
z	Ladungszahl des Metalls
F	Faraday-Konstante
I	Stromstärke
t	Zeit

Eine Möglichkeit, die diskutierte Wasserstoffentwicklung zu unterdrücken, besteht in der Wahl des Kathodenmaterials. Günstig für die Quecksilberabscheidung wäre Quecksilber selbst als Material, da es eine sehr hohe Überspannung für die Wasserstoffabscheidung besitzt und somit diese Nebenreaktion (7.5) unterdrückt [7.2]. Ein ähnlicher Effekt wird erzielt, wenn sich die Elektrodenoberfläche vollständig mit Quecksilber überzieht. Das tritt z.B. bei einer Kupferkathode ein. Allerdings würde sich diese Elektrode langsam unter Amalgambildung auflösen, so daß sie für den praktischen Einsatz ungeeignet ist. Ein Material, welches mit Quecksilber keine Amalgame bildet und zudem kostengünstig ist, ist Eisen.

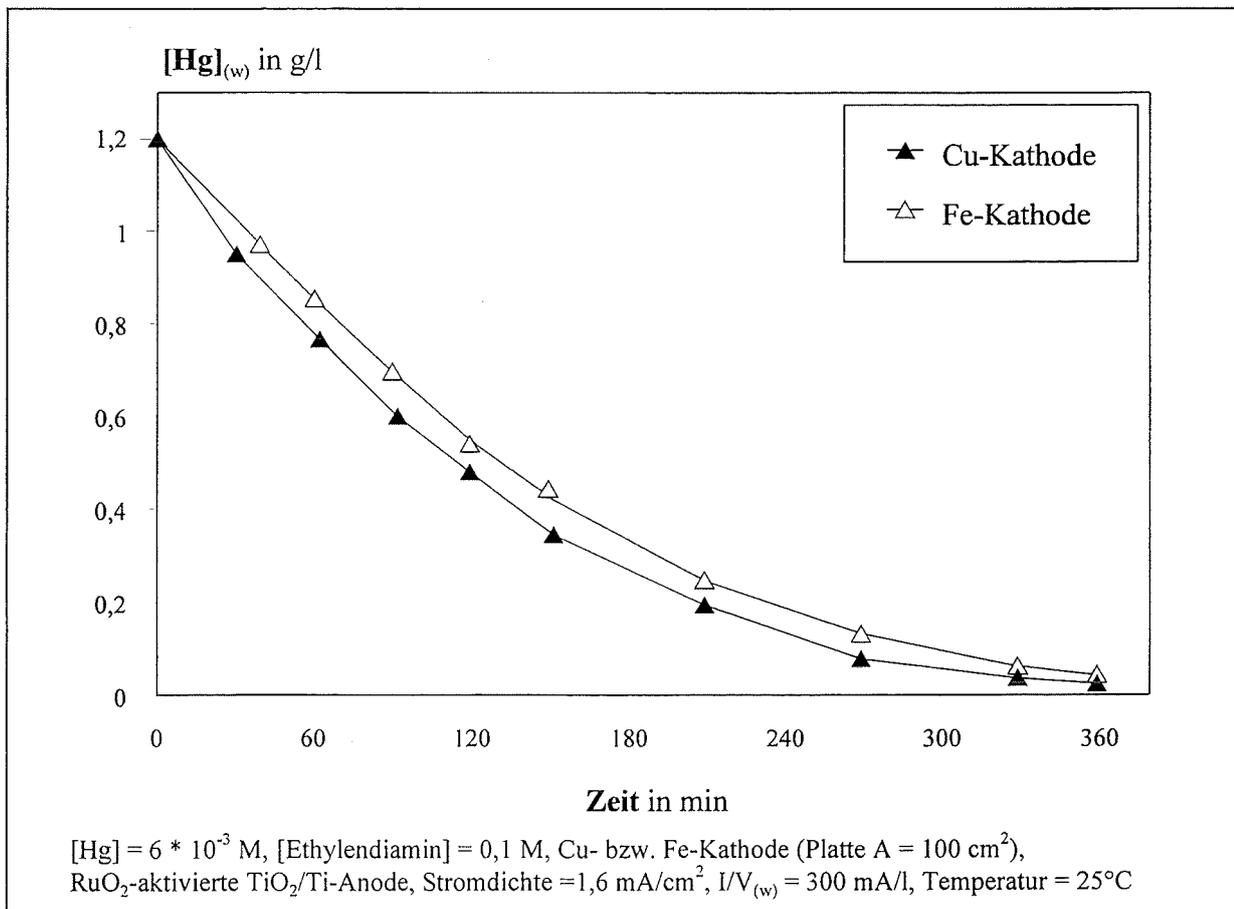


Abb. 7.1 Elektrochemische Quecksilberabscheidung aus wäßriger Ethylendiaminlösung an Kupfer- und Eisenkathode in Abhängigkeit von der Zeit

In Abb. 7.1 sind die Ergebnisse für die elektrochemische Abscheidung von Quecksilber(II) aus einer 0,1 M Ethylendiaminlösung bei konstanter Stromstärke an einer Cu- und einer Fe-Kathode in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Wie die Untersuchungen zeigen, ist die Effektivität der Hg-Abscheidung an der Cu-Kathode etwas höher als an der Fe-Kathode. Die Ursache dafür ist offensichtlich der schlechtere Überzug der Fe-Kathode mit Quecksilber. Es wird demnach bei gleichen Bedingungen für den gleichen Abscheidegrad an Quecksilber eine längere Zeit benötigt. Die damit verbundene geringere Stromausbeute liegt für eine Stoffausbeute von 95 % bei einer Ausgangskonzentration von 1,2 g/l allerdings nur um 2,3 % niedriger als für die Cu-Kathode.

Beide Kurven in Abbildung 7.1 flachen mit steigender Elektrolysedauer und somit mit sinkender Quecksilber(II)-Konzentration in der Lösung immer mehr ab. Für eine konstante Stromstärke bedeutet das, daß sich die Reaktion an der Kathode von der Quecksilberabscheidung zur Wasserstoffentwicklung hin verschiebt. So werden bei Einsatz einer Cu-Kathode zur Abscheidung von 0,5 g/l Quecksilber(II) aus der wäßrigen Lösung bei einer Ausgangskonzentration an Hg(II) von 1,2 g/l 74 min benötigt, die Stromausbeute beträgt 36,1 %. Für eine vergleichbare Abscheidung werden bei einem Hg(II)-Anfangsgehalt von 0,6 g/l allerdings 178 min zur Elektrolyse benötigt, und die Stromausbeute liegt bei nur 15 %. Stromausbeute und Zeitbedarf hängen danach wesentlich stärker von der Hg(II)-Konzentration in der Lösung ab als vom Elektrodenmaterial.

Tabelle 7.2 Stoff- und Stromausbeute für die elektrochemische Quecksilberabscheidung aus dem wäßrig-organischen Zweiphasensystem

Stromdichte in mA/cm ²	Stoffausbeute in %	Stromausbeute in %
0,484	70	42
1,613	92	16,5

[Hg]_(org) = 0,02 M, [Aliquat 336] = 0,1 M in Paraffin/1-Decanol (9:1), V_(org) = 50 ml; [Ethylendiamin] = 0,1 M in Wasser, V_(w) = 250 ml; Cu-Kathode (spiralförmiger Draht, A = 31 cm²), RuO₂-aktivierte TiO₂/Ti-Anode, Temperatur = 25°C, Zeit = 6h,

Wie die Untersuchungen weiterhin zeigen, kann die Elektrolyse auch in Gegenwart der organischen Phase im wäßrig-organischen Zweiphasensystem durchgeführt werden

(s. Tabelle 7.2). Unter vergleichbaren Elektrolysebedingungen wird die gleiche Stromausbeute in An- und in Abwesenheit der organischen Phase erzielt.

Ein weiteres Kriterium bei der elektrochemischen Metallabscheidung ist die Stromdichte an der Kathode. Die Stromdichte ist der Quotient aus Stromstärke und Elektrodenfläche (7.9). Sie ist direkt proportional zur angelegten Spannung.

$$j = \frac{I}{A} \text{ mA/cm}^2 \quad (7.9)$$

A wirksame Elektrodenfläche

Aus Tabelle 7.2 ist ersichtlich, daß sich mit steigender Stromdichte an der Kathode Stoff- und Stromausbeute entgegengesetzt entwickeln. Prinzipiell werden mit steigender Stromdichte die Kathodenreaktionen beschleunigt. Dabei ist jedoch die Geschwindigkeitssteigerung für die Wasserstoffentwicklung größer als für die Reduktion von Hg(II) zu Hg(0). Deutlich wird diese Tatsache, wenn man die Stromausbeuten für gleiche Stoffausbeuten bei einer Hg(II)-Anfangskonzentration von 0,8 g/l vergleicht. Bei einer Stoffausbeute von 70 % wird für eine Stromdichte $j = 0,484 \text{ mA/cm}^2$ eine Stromausbeute von 42 % erreicht. Dagegen sinkt bei $j = 1,6 \text{ mA/cm}^2$ die Stromausbeute auf 22 % ab. Mit steigender Stromdichte an der Kathode wird der Anteil des Quecksilbers am Gesamtstromtransport geringer. Es empfiehlt sich demnach, Quecksilber bei geringen Stromdichten abzuscheiden und den notwendigen Umsatz pro Zeit über die Größe der Kathodenfläche einzustellen.

Neben der Quecksilber(II)-Abscheidung wurde auch die elektrochemische Reduktion von Zink(II) und Cadmium(II) aus wäßriger Ethylendiaminlösung getestet. Die Ergebnisse zur Reduktion von Zink(II) und Cadmium(II) bei konstanter Stromdichte an einer Zn-Kathode sind in Tabelle 7.3 wiedergegeben. Prinzipiell können beide Metalle auf diesem Weg aus der Ethylendiaminlösung abgetrennt werden. Obwohl Zink ein negativeres Standardelektrodenpotential besitzt als Cadmium, wurde unter den Versuchsbedingungen Zn(II) besser abgeschieden als Cd(II). Die Stromausbeute liegt zwar für eine 80 %-ige Zink(II)-Abscheidung nur bei 22,5 %, allerdings wurden für die Versuche mit 0,01 M auch nur kleine Ausgangskonzentrationen gewählt. Für eine elektrochemische Zinkgewinnung im Anschluß an die Extraktion aus dem 3R-Filtrat kann aber ein höherer Zink(II)-Gehalt im Rückextrakt eingestellt werden. Durch Erhöhung der Stromdichte ist ebenfalls eine Steigerung der Stromausbeute zu

erwarten [7.4]. Eine Trennung von Zink und Cadmium erscheint bei der elektrochemischen Reduktion unwahrscheinlich, weil die Abscheidungsraten zu ähnlich sind.

Tabelle 7.3 Stoff und Stromausbeuten für die elektrochemische Abscheidung von Cadmium, Zink aus einer wäßrigen Ethylendiaminlösung

Metall	$I / V_{(w)}$ in mA/l	U_{Kathode} in mV	Zeit in h	Stromausbeute in %	Stoffausbeute in %
Zink	200	-1220	120	33,6	25
			240	34,4	51,4
			360	31,8	71,2
			570	22,5	79,8
Cadmium	400	-1160	120	20,8	31
			240	12,8	38,1

[Metall] = 0,01 M, [Ethylendiamin] = 0,1 M in Wasser, Stromdichte = 2 mA/cm², Temperatur = 25°C,
Zn-Kathode, RuO₂-aktivierte TiO₂/Ti-Anode

Für den Prozeß zur Quecksilberabtrennung aus dem RGWW kann erwartet werden, daß sich geringe Mengen an Zink und Cadmium, die in den Rückextrakt gelangen, zusammen mit dem Quecksilber an der Kathode abscheiden lassen, zumal ihre Reduktionspotentiale bei Amalgambildung in Richtung positiverer Werte verschoben werden [7.2].

8. Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Quecksilber(II)-Extraktion mit Aliquat 336 aus Rauchgaswaschwässern

Auf der Basis der Grundlagenuntersuchungen kann für die Quecksilber(II)-Abtrennung aus RGWW folgendes Verfahrensschema aufgestellt werden. Es besteht aus Extraktion mit Aliquat 336 gelöst in Paraffin/1-Decanol, Waschen der organischen Phase zum Abtrennen von coextrahierten Verbindungen und u.U. zur Oxidation von Iodid sowie Rückextraktion mit wäßriger Ethylendiaminlösung. Eine anschließende elektrochemische Quecksilberabscheidung aus dem Rückextrakt ermöglicht die Kreislaufführung sowohl der organischen Phase als auch der Rückextraktionslösung.

Zur Untersuchung der kontinuierlichen Extraktion wurden für die einzelnen Prozeßschritte Mixer-Settler-Einheiten verwendet. Entsprechend den experimentellen Bedingungen sowie den Erfordernissen hinsichtlich der Prozeßparameter wie Restmetallgehalt des Raffinats, Metallkonzentration der Konzentrate und Abtrennung von störenden Verbindungen wurden die Prozesse in Stufenzahl und Phasenverhältnissen für Extraktion, Wäsche und Rückextraktion variiert. Dabei entspricht eine Mixer-Settler-Einheit etwa einer theoretischen Trennstufe im kontinuierlichen Gegenstromprozeß, wie sie sich aus dem McCabe-Thiele-Diagramm ableiten läßt.

8.1. Anlagenbeschreibung

Für die Erprobung wurden zwei Mixer-Settler-Anlagen unterschiedlicher Größe eingesetzt. Die Laboruntersuchungen wurden in der Anlage MSU 0,5 durchgeführt. Um die Quecksilberextraktion im Pilotmaßstab zu testen, wurde die Anlage MSU 5 als Prozeßstufe an der Versuchsanlage TAMARA des Forschungszentrums Karlsruhe aufgebaut. Die Daten zu den Mixer-Settler-Anlagen sind in Tabelle 8.1 aufgeführt.

Den prinzipiellen Aufbau und die Funktionsweise einer verwendeten Mixer-Settler-Zelle gibt Abb. 8.1 wieder. Die Einheit besteht aus einer Mischkammer (Mixer) und einer Absetzkammer (Settler). Der Mixer stellt prinzipiell einen kontinuierlichen Rührkessel dar, in dem organische und wäßrige Phase gemischt werden. Dabei wird die organische Phase von oben und die wäßrige Phase von unten durch den Rührer (s. Abb. 8.1) in den Mixer geleitet. Das Gemisch aus beiden Phasen läuft im oberen Teil des Mixers (bei MSU 0,5 im mittleren Teil) in den Settler ab. Im Settler erfolgt die

Phasenkoaleszenz. Organische und wäßrige Phase werden danach getrennt aus dem Behälter geleitet. Der Transport der Volumenströme in der Mixer-Settler-Anlage erfolgt durch Pumpen sowie die Zentrifugalkraft im Mixer.

Tabelle 8.1 Angaben zu den verwendeten Mixer-Settler-Einheiten

Bezeichnung	MSU 0,5	MSU 5
Hersteller	MEAB Metallextraktions AB (Schweden)	
aktives Mixervolumen	0,1 l	1 l
Settlervolumen	0,5 l	5,5 l
maximaler Gesamtvolumenstrom pro Zelle	8 l/h	100 l/h
Material		
Gehäuse und Einbauten	PVDF	PVDF
Metallteile innen	Edelstahl (V2A)	Titan

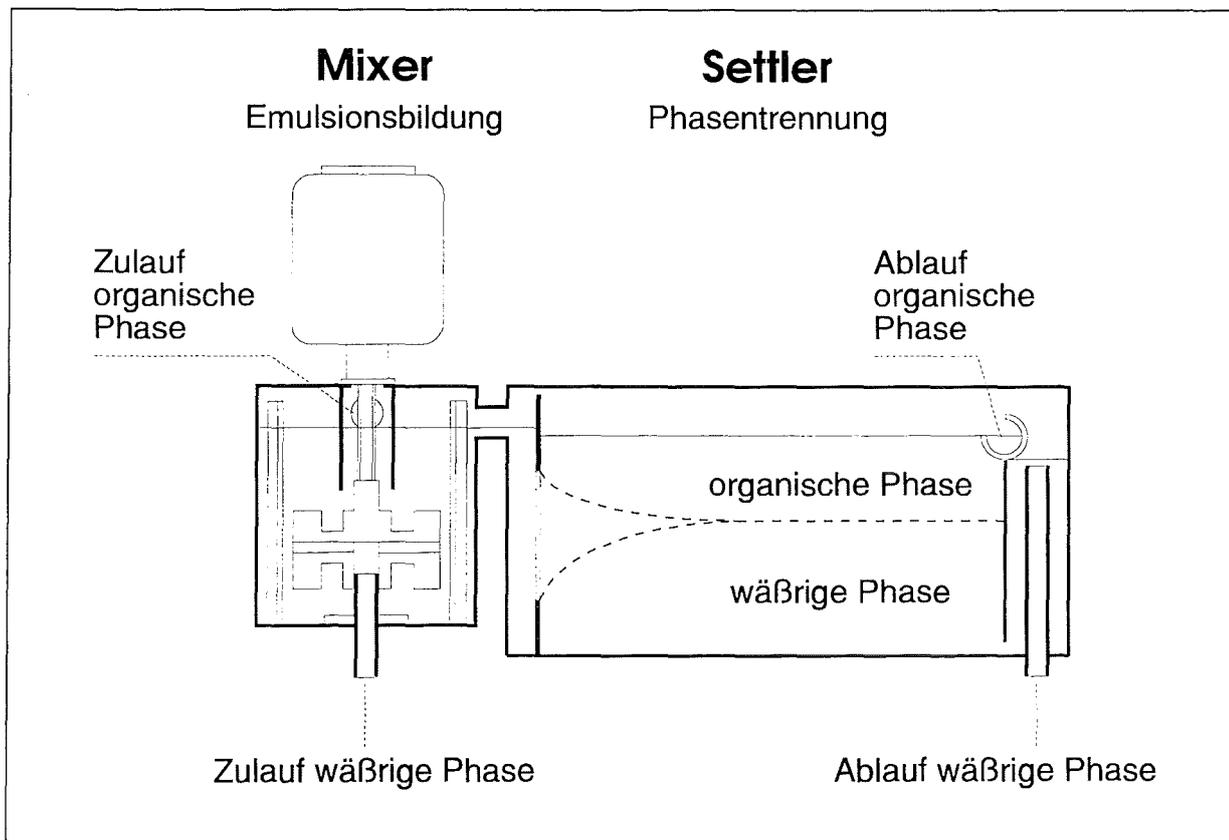


Abb. 8.1 Schema einer Mixer-Settler-Einheit (MSU 5)

Das Volumenverhältnis der beiden Phasen im Settler kann über die Füllhöhe der wäßrigen Phase geregelt werden und wird so eingestellt, daß der Anteil der kontinuierlichen Phase am Gesamtvolumen größer ist (ca. 65 - 75 % des Settlervolumens). Damit wird eine vollständige Abtrennung der dispersen Phase vor Austritt erreicht.

8.2. Kontinuierliche Extraktion von Hg(II) mit der Labor-Mixer-Settler-Anlage MSU 0,5 aus salzsaurer Modellösung

Um die Übertragbarkeit der in den Verteilungsuntersuchungen ermittelten Prozeßparameter für Extraktion und Rückextraktion auf einen kontinuierlichen Prozeß zu testen, erfolgten Modelluntersuchungen zur Quecksilber(II)-Extraktion in der beschriebenen Mixer-Settleranlage MSU 0,5.

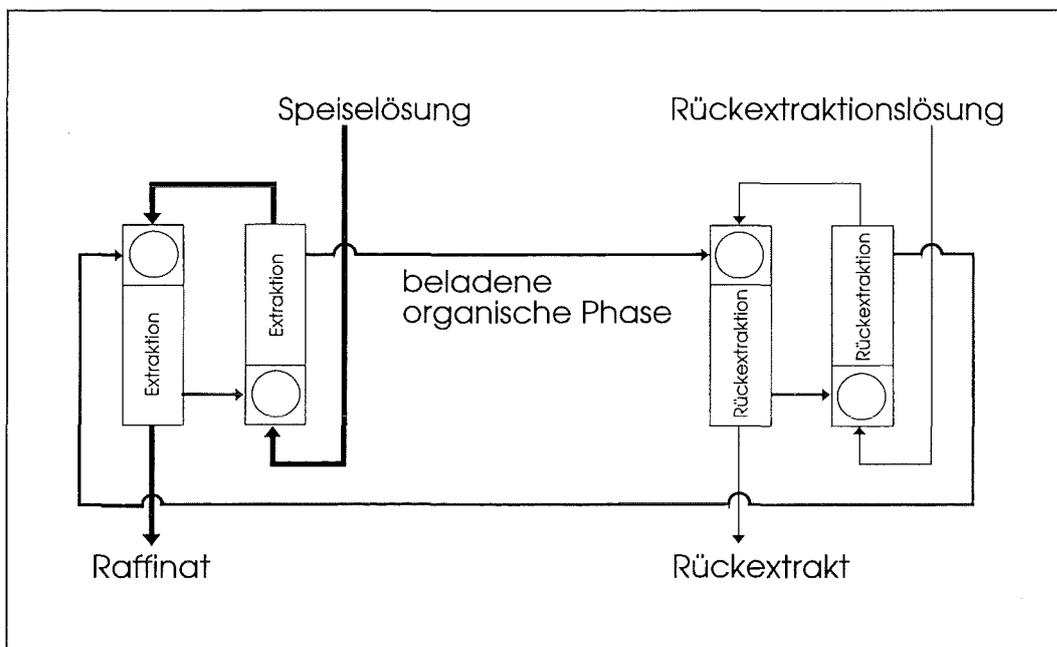


Abb. 8.2 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 0,5 - Versuchsaufbau

Dazu wurde eine Modellösung eingesetzt, die mit einer Salzsäurekonzentration von 0,67 M etwa dem RGWW entsprach. Allerdings wurde die Quecksilber(II)-Konzentration mit 15 mg/l bewußt erhöht, um die prinzipielle Leistungsfähigkeit des Verfahrens grundsätzlich einschätzen zu können. Im Rückextrakt war eine Hg(II)-Anreicherung um den Faktor 100 im Vergleich zur Speiselösung vorgesehen. An Hand der Isothermen für die Extraktion mit 0,1 M Aliquat 336 gelöst in Paraffin/1-Decanol (9:1) (Abb. 4.14) und die Rückextraktion mit 0,1 M Ethylendiaminlösung (Abb. 4.22) wurde die notwendige Anzahl der Trennstufen für die Phasenverhältnisse

$V_{\text{Ex}} = V_{\text{REx}} = 10$ bei einer Kreislaufführung der organische Phase ermittelt. Die Anlage wurde daraufhin mit je zweistufiger Extraktion und Rückextraktion betrieben. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 8.2 dargestellt. Zusammensetzungen, Volumenströme und Hg(II)-Konzentrationen der Lösungen sind in Tabelle 8.2 aufgeführt. Dabei sind die experimentell gefundenen Werte den berechneten gegenübergestellt. Die abweichenden Phasenverhältnisse ergaben sich durch die Toleranzen der verwendeten Dosierpumpen.

Tabelle 8.2 Hg(II)-Extraktion in der MSU 0,5 - Volumenströme, Phasenverhältnisse und Hg(II)-Konzentrationen

Parameter	experimentelle Werte Mittelwerte im stationären Zustand (Minimal- und Maximalwerte)	berechnete Werte
Volumenströme in l/h (Zusammensetzung)		
Speiselösung/Raffinat ([HCl] = 0,67 M in dest. Wasser)	1,83 (1,53 - 2)	2
organische Phase ([Aliquat 336] = 0,1 M in Paraffin/1-Decanol (9:1))	0,2	0,2
Rückextraktionslösung/Rückextrakt ([en] = 0,1 M in dest. Wasser)	0,022 (0,01 - 0,027)	0,02
Phasenverhältnisse		
V_{Ex}	9,1	10
V_{REx}	9,1	10
Hg(II)-Konzentrationen in mg/l		
Speiselösung	14,9	15
Raffinat	0,02 (0,014 - 0,043)	< 0,005
Rückextrakt	1200 (1100 - 1230)	ca. 1500
organische Phase (im Vorratsbehälter nach 4 Kreisläufen)	15	2

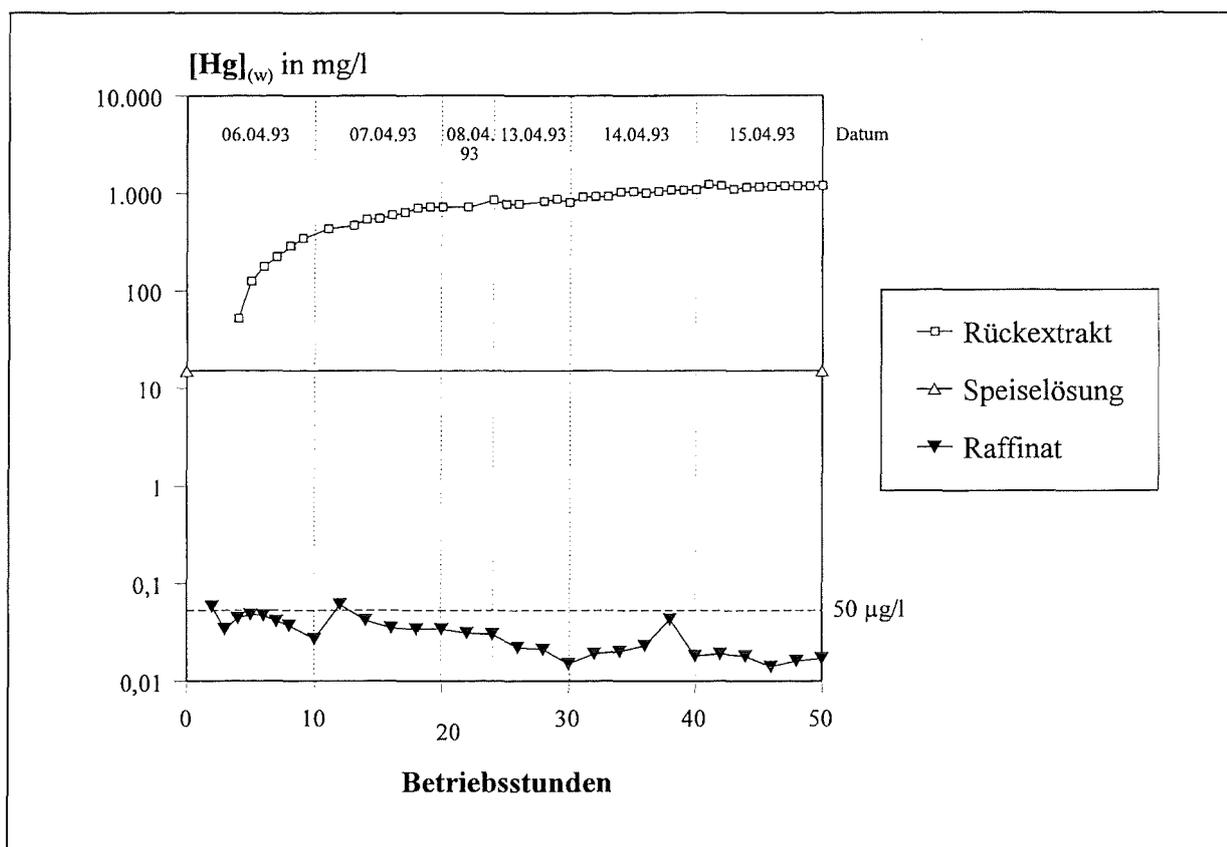


Abb. 8.3 Hg(II)-Extraktion in der MSU 0,5 - Hg(II)-Konzentrationen in der Speiselösung, im Raffinat und im Rückextrakt

Nach einer Einstellzeit für den stationären Zustand (Austausch der Phasenvolumina in der Anlage) auf der Extraktionsseite (26 h) wurde im Raffinat eine mittlere Quecksilber(II)-Restkonzentration von 20 $\mu\text{g/l}$ erreicht (s. Tabelle 8.2 und Abb. 8.3). Dieser Wert liegt deutlich unter den 50 $\mu\text{g/l}$ aber etwas über dem aus dem McCabe-Thiele-Diagramm abgeleiteten von < 5 $\mu\text{g/l}$. Berücksichtigt man in einem entsprechenden Diagramm aber die gefundene Hg(II)-Konzentration in der regenerierten organischen Phase von 15 mg/l , so ergeben sich ca. 20 $\mu\text{g/l}$ als minimal erreichbare Restkonzentration im Raffinat. Für die Extraktion stimmt demnach theoretische und praktische Trennstufenzahl gut überein.

Die Rückextraktionslösung benötigte aufgrund des geringeren Volumenstroms und dem damit verbundenen langsameren Austausch der Lösung in den Mixern und Settlern bis zum Erreichen der maximalen Quecksilber(II)-Konzentration 40 h (s. Tabelle 8.2 und Abb. 8.3). Im Rückextrakt wurde danach Hg(II) entsprechend der Phasenverhältnisse auf ca. 1,2 g/l angereichert. Bei der Rückextraktion blieb aber mit 15 statt 2 mg/l wesentlich mehr Quecksilber(II) in der regenerierten organischen Phase zurück als erwartet. Die zwei praktischen Trennstufen entsprachen damit unter den gegebenen Bedingungen etwa einer theoretischen Stufe. Als Ursachen dafür können die schwan-

kende Dosierung der Rückextraktionslösung sowie die in den Grundlagenuntersuchungen gefundene, kinetische Hemmung beim Phasenübergang kleiner Quecksilber(II)-Mengen angenommen werden.

Neben der Quecksilber(II)-Extraktion wurden auch die Extraktionsmittelverluste untersucht. Die Aliquat 336-Konzentrationen im Raffinat sind in Abb. 8.4 wiedergegeben. Da die organische Phase im Kreislauf gefahren wurde (4 Extraktions-Rückextraktionszyklen), zeigte sich, wie aus den vorangegangenen Untersuchungen erwartet (Abschnitt 5.4.1.), ein Rückgang der Extraktionsmittelverluste mit steigender Versuchsdauer durch das Auswaschen von leicht löslichen Anteilen im Extraktionsmittel. Der Mittelwert für die letzten sieben Versuchsstunden von 2,4 mg/l entspricht einem Extraktionsmittelverlust von 0,05 % pro Phasenkontakt.

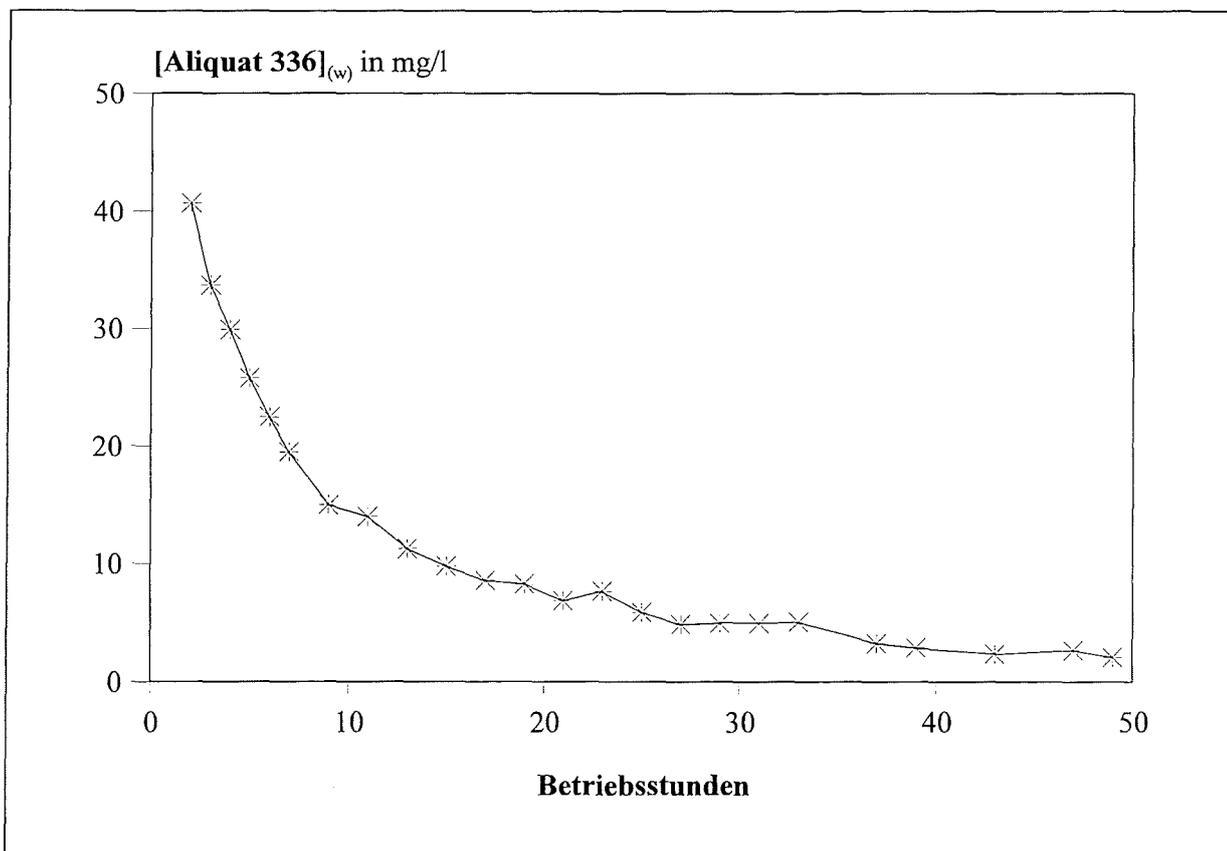


Abb. 8.4 Hg(II)-Extraktion in der MSU 0,5 - Aliquat 336-Konzentrationen im Raffinat

Insgesamt hat der Versuch gezeigt, daß sich die Ergebnisse aus den Grundlagenuntersuchungen für Hg(II) gut auf den kontinuierlichen Extraktionsprozeß in der Mixer-Settler-Anlage übertragen lassen. Quecksilber(II) kann mit einer einfachen Extraktionsanlage aus salzsaurer Lösung bei nur minimalen Verlusten an Extraktionsmittel fast vollständig abgetrennt werden.

8.3. Kontinuierliche Hg(II)-Extraktion mit der Mixer-Settler-Anlage MSU 5 beim Betrieb der Abfallverbrennungsanlage TAMARA

Um das entwickelte Verfahrenskonzept für die Hg(II)-Extraktion mit realem RGWW im halbertechnischen Maßstab zu testen, wurde die Mixer-Settler-Anlage MSU 5 (s. Tabelle 8.1) an der Versuchsanlage TAMARA aufgebaut. Die insgesamt zur Verfügung stehenden sechs Einheiten wurden entsprechend den experimentellen Erfordernissen unterschiedlich geschaltet. Die Anzahl der verwendeten Mixer-Settler-Zellen pro Verfahrensschritt ist bei den jeweiligen Versuchen angegeben.

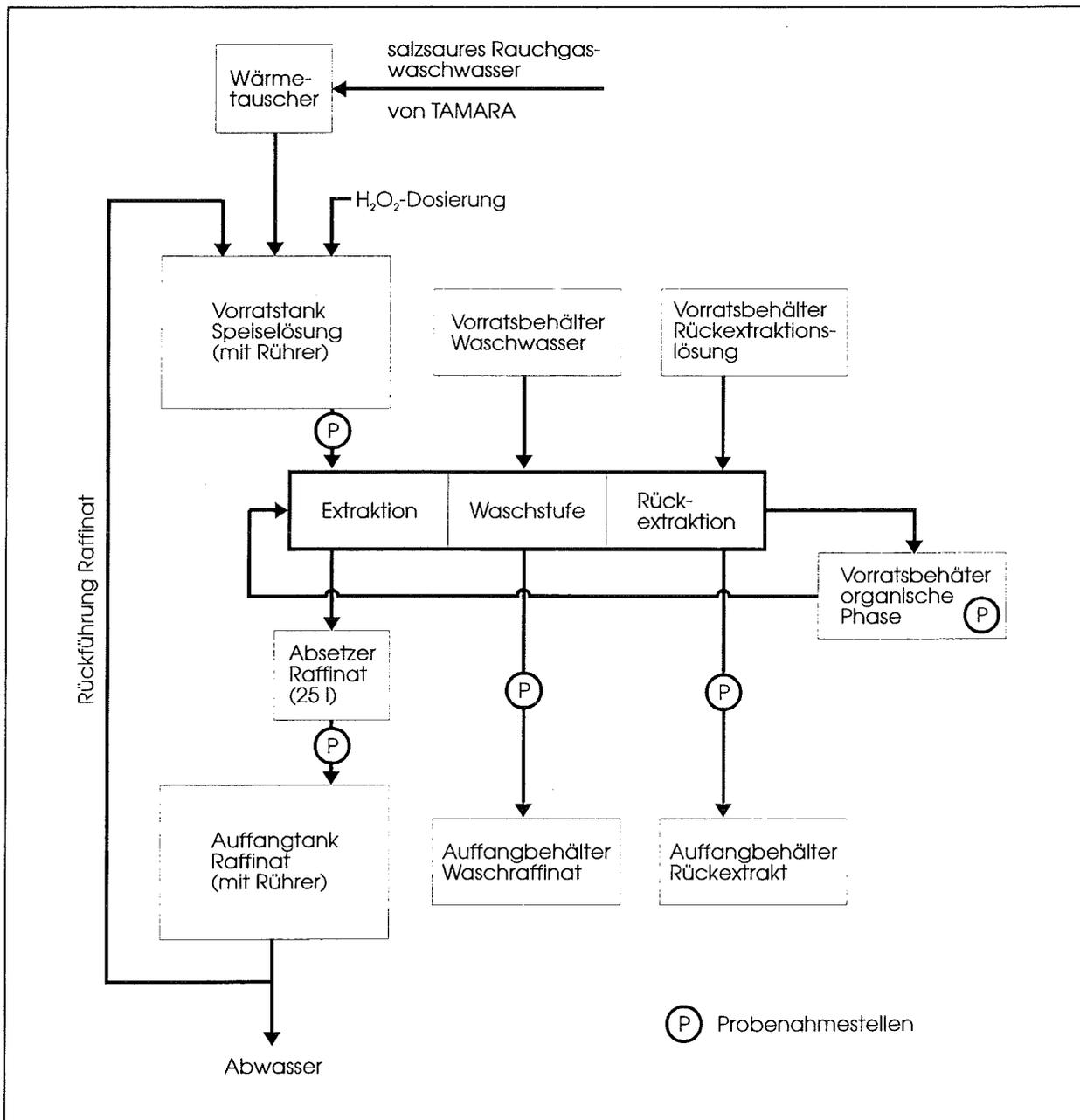


Abb. 8.5 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 - Schema des Gesamtaufbaus

Den Gesamtaufbau der Versuchsanlage mit Angabe der Probenahmestellen zeigt schematisch Abb. 8.5. Das gesamte ablaufende RGWW aus dem sauren Wäscher gelangte über einen Wärmetauscher, der die Temperatur von 60 - 70°C auf etwa 25°C reduzierte, in den Vorratstank für die Speiselösung. Über ein Puffervolumen im Tank von 150 - 300 l wurde es der Extraktionsanlage als Speiselösung kontinuierlich zugeführt. Nach der Extraktion floß das Raffinat in einen Absetzbehälter, um mitgerissene Feintröpfchen von organischer Phase abzutrennen. Im Anschluß wurde das Raffinat in einem Tank aufgefangen. Aus diesem Auffangtank konnte es entweder in die Kläranlage des FZK abgegeben oder zurück in den Vorratstank für die Speiselösung gepumpt werden. Die Probenahmestellen lagen für die Speiselösung direkt vor deren Eintritt in die Extraktionsanlage, für das Raffinat nach dem Absetzbehälter. Waschwasser und Rückextraktionslösung wurden aus Vorratsbehältern zudosiert und Waschraffinat und Rückextrakt direkt bei Austritt aus der Extraktionsanlage beprobt. Die organische Phase wurde über den Vorratsbehälter im Kreislauf gefahren und die Proben aus dem Vorratsbehälter entnommen. Um während der Betriebszeiten mehrere Extraktions-Rückextraktionszyklen zu realisieren, wurde ein möglichst geringes Gesamtvolumen an organischer Phase eingesetzt (ca. 20 l). Das steht im Zusammenhang mit dem Untersuchungsziel, ob eine stabile Prozeßführung auch ohne eine separate Waschstufe zur Oxidation von Iodid möglich ist und sich somit ein Verfahrensschritt einsparen läßt. Neben der Quecksilberabtrennung aus dem RGWW auf Werte $< 50 \mu\text{g/l}$ war auch die Coextraktion der anderen Schwermetalle und damit die Selektivität des Prozesses für Quecksilber von Interesse. Da es während der Betriebszeiten zu Störungen an der Müllverbrennungsanlage kam und dann kein RGWW verfügbar war, wurde auch Raffinat nach Zusatz der erforderlichen Verbindungen als Speiselösung eingesetzt, um die angestrebten Versuchsziele zu erreichen. Die insgesamt ca. 190 Betriebsstunden der organischen Phase wurden aufgrund der variierten Versuchsbedingungen in die Abschnitte I - VI unterteilt.

8.3.1. Hg(II)-Extraktion

Der prinzipielle Versuchsaufbau bestand entsprechend Abb. 8.5 aus Extraktionsschritt, Waschstufe und Rückextraktion. Die in den einzelnen Abschnitten verwendete Anzahl von Trennstufen ist in Tabelle 8.4 und die Zusammensetzung, Volumenströme sowie Phasenverhältnisse der Lösungen in Tabelle 8.5 aufgeführt.

Tabelle 8.4 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 - Trennstufenzahl

	Extraktion	Waschstufe	Rückextraktion
Abschnitt I	3	1	1
Abschnitt II	3	1	2
Abschnitt III - VI	2	1	3

Tabelle 8.5 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 - Ausgangslösungen

Lösung	Abschnitt					
	I	II	III	IV	V	VI
Speiselösung	RGWW	Raffinat mit HgCl ₂ und ZnCl ₂	RGWW	Raffinat mit HgCl ₂	Raffinat mit HgCl ₂ und H ₂ O ₂	RGWW mit und ohne H ₂ O ₂
Rückextraktionslösung	[en] = 0,1 M in dest. Wasser		[en] = 0,25 M, [NaCl] = 0,2 M in dest. Wasser			
organische Phase	[Aliquat 336] = 0,1 M in Paraffin/1-Decanol (9:1)					
Waschwasser	Stadtwasser					

Tabelle 8.6 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 - Volumenströme und Phasenverhältnisse

Parameter		Abschnitt					
		I	II	III	IV	V	VI
Volumenstrom in l/h							
	Speiselösung/Raffinat	50	50	50	50	50	50
	organische Phase	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45
	Waschwasser/Waschraffinat	0,1	0,15	0,33	0,33	0,31	0,34
	Rückextraktionslösung/Rückextrakt	0,15	0,18	0,23	0,24	0,25	0,22
Phasenverhältnisse	V _{Ex}	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4
	V _{Wa}	24,5	16,3	7,4	7,4	7,9	7,2
	V _{REx}	16,3	13,6	10,7	10,2	9,8	11,1

Im ersten Abschnitt wurde als Speiselösung frisches RGWW verwendet. Die Phasenverhältnisse betragen für die Extraktion $V_{\text{Ex}} = 20,4$, die Rückextraktion $V_{\text{REx}} = 16,3$ und die Waschstufen $V_{\text{wa}} = 15,8$ (vgl. Tabelle 8.6). Da bei einem Volumenstrom der Speiselösung von 50 l/h die mittlere Verweilzeit der Phasen im Mixer bei der Extraktion wesentlich kürzer war als im Versuch mit der Labor-Mixer-Settler-Anlage MSU 0,5, kamen statt zwei drei praktische Trennstufen zum Einsatz. Waschstufe und Rückextraktion wurden je einstufig betrieben (vgl. Tabelle 8.4).

Tabelle 8.7 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 - Abschnitt I
- Quecksilberkonzentrationen in der Speiselösung, im Raffinat, im Waschraffinat und im Rückextrakt

Quecksilberkonzentrationen in mg/l			
Speiselösung	Raffinat	Waschraffinat	Rückextrakt
1,43 - 4,19	0,0023 - 0,0481	0,004 - 0,0097	0 - 685

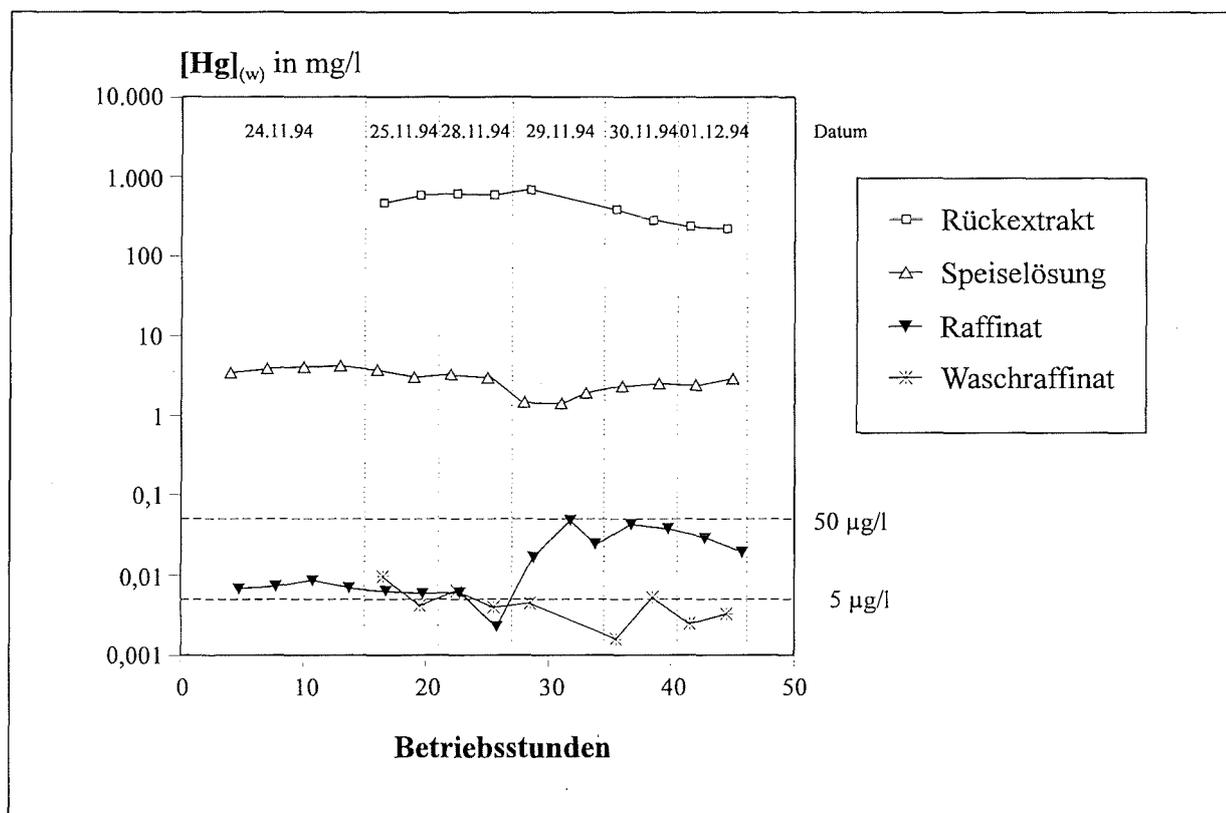


Abb. 8.6 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 - Abschnitt I
Hg-Konzentrationen in der Speiselösung, im Raffinat, im Waschraffinat und im Rückextrakt

Die Versuchsergebnisse zur Quecksilber(II)-Extraktion sind in Tabelle 8.7 wiedergegeben. Der zeitliche Verlauf der Quecksilberkonzentrationen in den Prozeßlösungen ist in Abb. 8.6 dargestellt. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, lag die Quecksilberrestkonzentration im Raffinat in den ersten 25 Betriebsstunden bei etwa 7 µg/l. Danach kam es zu einem plötzlichen Anstieg der Werte bis auf etwa 50 µg/l.

Für die weiteren Untersuchungen wurde daraufhin der Versuchsaufbau geändert und eine zweite Rückextraktionsstufe eingesetzt sowie die Phasenverhältnisse von Waschstufe und Rückextraktion erniedrigt, um die Rückextraktion zu erhöhen und den Hg(II)-Restgehalt in der organischen Phase zu senken. Damit sollte eine Verbesserung der Quecksilberabtrennung aus dem RGWW erreicht werden. Nach diesem Umbau der Anlage (vgl. Tabelle 8.4) wurde im Abschnitt II der Versuch mit den gleichen Volumenströmen an Speiselösung und organischer Phase wie im Abschnitt I weitergeführt (vgl. Tabelle 8.6). Da aus technischen Gründen kein RGWW mehr zur Verfügung stand, mußte als Speiselösung Raffinat verwendet werden, dem HgCl₂ und ZnCl₂ zugesetzt wurden. Die nahezu konstante Quecksilberkonzentration in der Speiselösung von 4,7 mg/l erleichterte die Auswertung hinsichtlich Extraktionsausbeute, Restgehalt und Anreicherungsfaktor. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 8.7 und Tabelle 8.8 wiedergegeben. Über einen Zeitraum von 60 h konnte eine mittlere Extraktionsausbeute von 99,83 % erzielt werden, die einer durchschnittlichen Restkonzentration im Raffinat von 8 µg/l entspricht. Hg-Messungen in den Settlern der Extraktionsstufen ergaben, daß dieses Ergebnis schon nach zwei Trennstufen erreicht wurde und die dritte Stufe überflüssig war.

Tabelle 8.8 Hg(II)-Extraktion in der MSU 5 - Abschnitt II
- Quecksilberkonzentrationen in der Speiselösung, im Raffinat, im Waschraffinat und im Rückextrakt

Quecksilberkonzentrationen in mg/l Mittelwert im stationären Zustand (Minimal- und Maximalwert)			
Speiselösung	Raffinat	Waschraffinat	Rückextrakt
4,7 (4,26 - 4,9)	0,008 (0,006 - 0,0096)	0,0045 (0,0016 - 0,0084)	1250 (1190 - 1300)

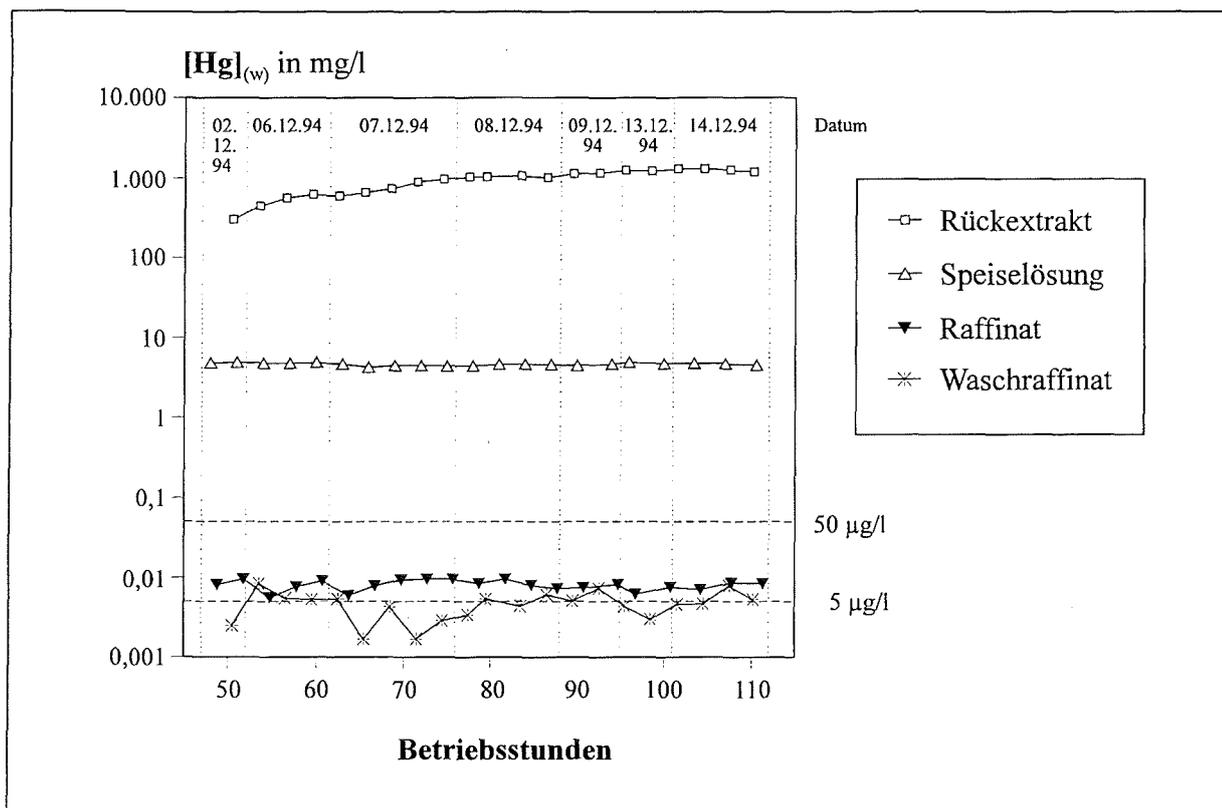


Abb. 8.7 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 - Abschnitt II
Hg-Konzentrationen in der Speiselösung, im Raffinat, im Waschraffinat
und im Rückextrakt

Im Rückextrakt konnte gleichzeitig nach einer Einstellzeit von ca. 50 h das Quecksilber um den Faktor 267 im Vergleich zur Speiselösung angereichert werden. Dieser Wert entsprach innerhalb der Fehlergrenzen für die Volumen- und Quecksilbermessung der durch die Phasenverhältnisse vorgegebenen Konzentrationssteigerung. Quecksilber wurde also auch unter praxisnahen Bedingungen im gleichen Ausmaß, wie es extrahiert wurde, in den Rückextrakt überführt - eine für den kontinuierlichen Prozeß wichtige Voraussetzung. Die Quecksilbermenge, die in der Waschstufe mit dem Waschraffinat ausgetragen wurde, ist mit $3 \cdot 10^{-4} \%$ der Gesamtmenge minimal.

In den Abschnitten III - V wurde die Anzahl der Extraktionsstufen auf zwei verringert und nach einer Waschstufe dafür mit einer dreistufigen Rückextraktion gearbeitet. Als Speiselösung kam im Abschnitt III frisches RGWW zum Einsatz. In den Abschnitten IV und V mußte wie in Abschnitt II Raffinat unter Zusatz von HgCl_2 verwendet werden. Im Vergleich zu den vorigen Abschnitten wurde das Phasenverhältnis für die Extraktion $V_{\text{Ex}} = 20,4$ beibehalten aber Phasenverhältnisse für Waschstufe auf $V_{\text{wa}} = 7,66$ sowie Rückextraktion auf $V_{\text{REX}} = 10,2$ verringert. Weiterhin wurde in der Rückextraktionslösung mit 0,25 M Ethylendiamin und 0,2 M Natriumchlorid gefahren, um die Quecksilberabtrennung aus der organischen Phase zu verbessern.

Tabelle 8.9 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 - Abschnitt III - V
- Quecksilberkonzentrationen in der Speiselösung, im Raffinat, im Waschraffinat, im Rückextrakt und in der organischen Phase

Quecksilberkonzentrationen in mg/l Mittelwerte, für Raffinat 3 h nach Umstellen der Speiselösung (Minimal- und Maximalwerte)					
Abschnitt	Speiselösung	Raffinat	Waschraffinat	Rückextrakt	organische Phase, Tank
III	6,12 (5,26 - 7,36)	0,0617 (0,0462 - 0,076)	0,0139 (0,0162 - 0,0122)	(0 - 429)	35,1 (27 - 42,2)
IV	6,46 (6,33 - 6,56)	0,0101 (0,0081 - 0,0122)	0,0093 (0,0077 - 0,0111)	(482 - 977)	
V	7,3 (6,54 - 8,49)	0,0056 (0,0052 - 0,0058)	0,009 (0,0077 - 0,0112)	(936 - 1050)	

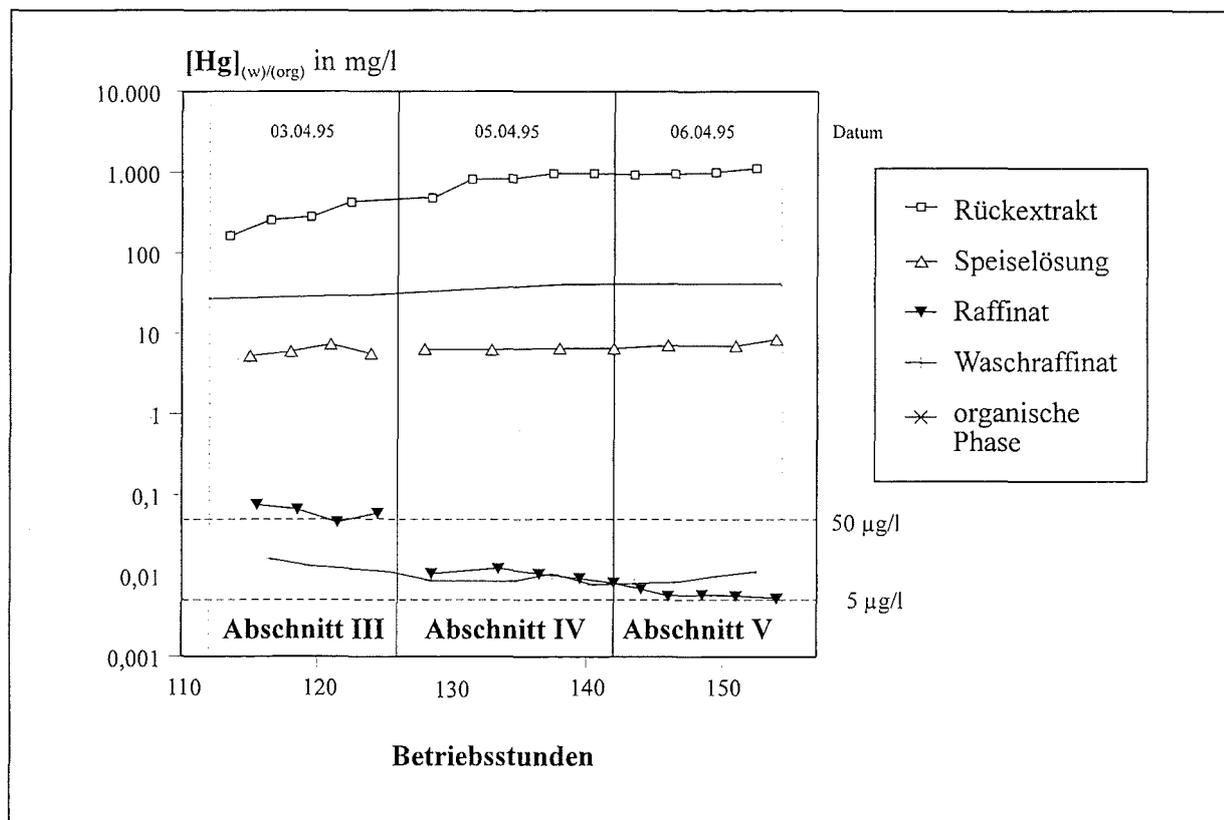


Abb. 8.8 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 - Abschnitt III - V
Hg-Konzentrationen in der Speiselösung, im Raffinat, im Waschraffinat, im Rückextrakt und in der organischen Phase

Die Ergebnisse sind in Form der Quecksilberkonzentration in den wäßrigen Lösungen sowie in der organischen Phase in Abhängigkeit von der Betriebszeit in Abb. 8.8 dargestellt und in Tabelle 8.9 zusammengefaßt.

Beim erneuten Einsatz von frischem RGWW aus dem Wäscher wurde wieder mit $61,7 \mu\text{g/l}$ eine relativ hohe Quecksilberkonzentration im Raffinat erhalten, und die Extraktionsausbeute lag nur bei 98,99 %. Im Abschnitt IV, in dem das Raffinat aus Abschnitt III nach Lagerung in einem Vorrattank und Zusatz von HgCl_2 als Speiselösung verwendet wurde, fiel die Restkonzentration im Raffinat auf $10 \mu\text{g/l}$ ab, und die Extraktionsausbeute verbesserte sich auf 99,84 %. Diese Werte für die Abschnitte III und IV entsprachen denen aus den ersten beiden Abschnitten. Der Zusatz von $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Wasserstoffperoxid zur Speiselösung im Abschnitt V verbesserte die Extraktionsausbeute auf 99,92 %, was einer Quecksilberrestkonzentration von $5,6 \mu\text{g/l}$ entsprach.

Die Ergebnisse ließen die Annahme zu, daß im realen RGWW eine Quecksilberspezies vorliegt, die durch Anionenaustauscher nicht extrahierbar ist, sich aber in Gegenwart oxidierender Reagenzien wie H_2O_2 in eine extrahierbare Spezies umwandelt. Außerdem verringert sich die Konzentration dieser Spezies mit der Zeit, wenn die Lösung in einem Tank gelagert wird. Naheliegend ist die Anwesenheit von Quecksilber(I), welches keine anionischen Chlorokomplexe bildet und durch Oxidationsmittel in Quecksilber(II) überführt wird. Ein weiterer Hinweis darauf ist die Tatsache, daß die Quecksilberkonzentration in der Speiselösung nach der Wasserstoffperoxid dosierung im Abschnitt V höher lag als im Abschnitt IV, obwohl jeweils beim Ansetzen der Lösung im Vorrattank dem gleichen Flüssigkeitsvolumen die gleiche Menge HgCl_2 zugesetzt wurde. Das kann über die Auflösung von im Tank ausgefälltem Hg_2Cl_2 im oxidierenden Milieu erklärt werden.

Die zweite Beobachtung, die gemacht wurde, war ein Anstieg des Quecksilber(II)-Gehalts in der organischen Phase nach der Rückextraktion von anfänglich 27 auf $42,2 \text{ mg/l}$ am Ende der Versuche (s. Abb. 8.8). Um sicher zu gehen, daß die Ursache nicht kinetisch bedingt ist, wurde beladene organische Phase aus dem Settler entnommen und mit der Rückextraktionslösung im Schütteltrichter 1 h lang in Kontakt gebracht. Das Ergebnis ist in Abb. 8.9 wiedergegeben. Es zeigte sich, daß im Phasenverhältnis $V_{\text{REX}} = 10$ nur 55 % des Quecksilbers(II) in die wäßrige Ethylendiaminlösung überführt werden konnten. Die Ursache der unvollständigen Rückextraktion ist demnach erwartungsgemäß thermodynamisch bedingt und im Iodideinfluß zu suchen.

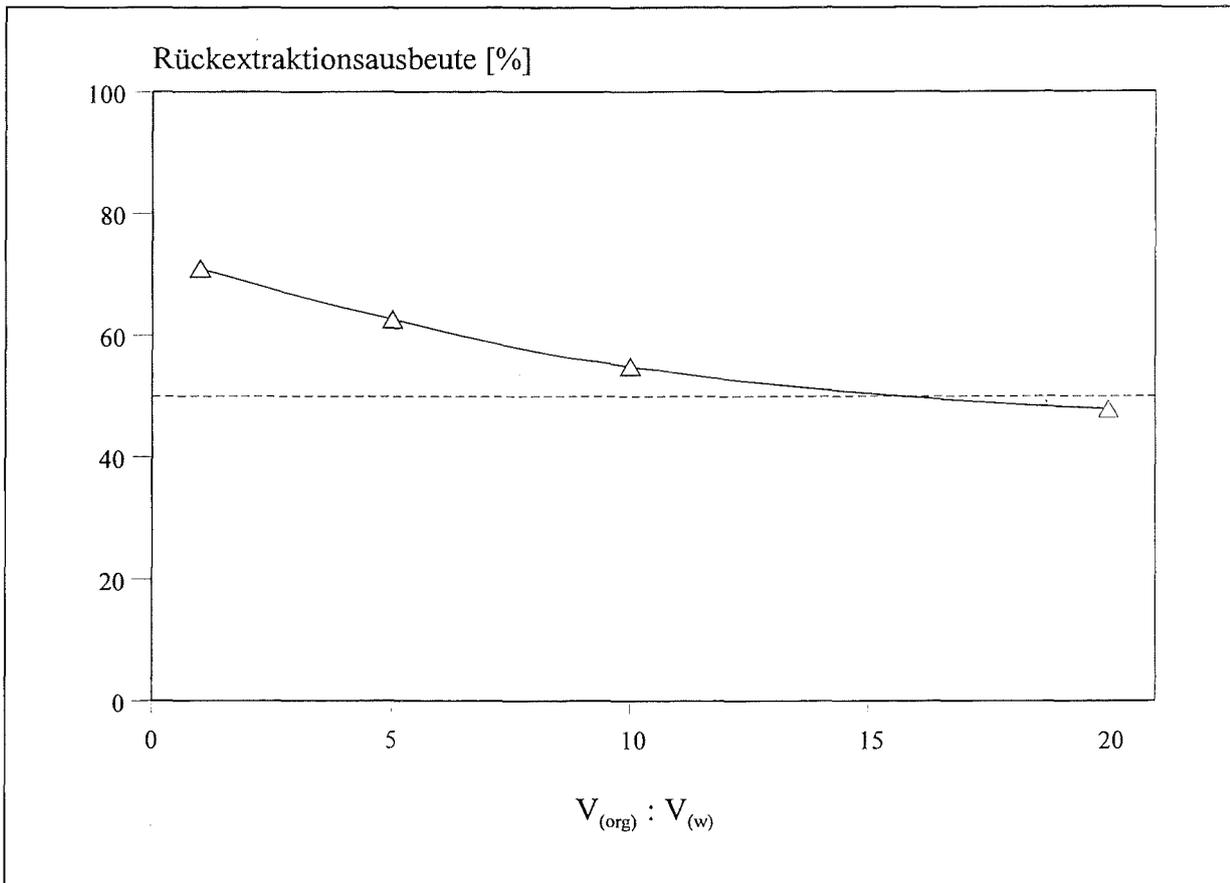


Abb. 8.9 Bestimmung der Hg(II)-Rückextraktionsausbeute mit organischer Phase und Rückextraktionslösung aus dem Abschnitt V in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis (Schütteltrichter)

Die Untersuchung im Abschnitt VI hatte das Ziel, den Einfluß kleiner H_2O_2 -Konzentrationen in der Speiselösung auf die Hg-Abtrennung aus RGWW zu testen. Der verwendete Versuchsaufbau und die Phasenverhältnisse entsprachen denen des vorigen Abschnittes. Es wurde ausschließlich mit frischem RGWW gearbeitet, das ohne Zusatz von Wasserstoffperoxid und nach Zugabe von $2 \cdot 10^{-3} \text{ M } H_2O_2$ - entspricht $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ Masse-\%}$ - in die Extraktionsanlage geleitet wurde. Um den Effekt des Wasserstoffperoxideinflusses auf die Extraktionsausbeute von Quecksilber sicherzustellen, wurde die Dosierung an- und abgestellt.

Tabelle 8.11 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 - Abschnitt VI
 - Quecksilberkonzentrationen in der Speiselösung, im Raffinat, im Waschraffinat, im Rückextrakt und in der organischen Phase

Quecksilberkonzentrationen in mg/l Mittelwerte, für Raffinat 3h nach Beginn bzw. Ende der H ₂ O ₂ -Dosierung (Minimal- und Maximalwerte)					
	Speiselösung	Raffinat	Waschraffinat	Rückextrakt	organische Phase, Tank
	2,85 (1,42 - 5,37)	0,0482 (0,036 - 0,059)			
mit H ₂ O ₂	2,42 (1,56 - 3,06)	0,0064 (0,0048 - 0,0083)	0,0045 (0,0034 - 0,0057)	(649 - 1410)	57,6 (55,3 - 59,2)
	2,3 (1,77 - 2,94)	0,0296 (0,027 - 0,033)			
mit H ₂ O ₂	2,9 (1,45 - 4,35)	0,0055 (0,0037 - 0,008)			

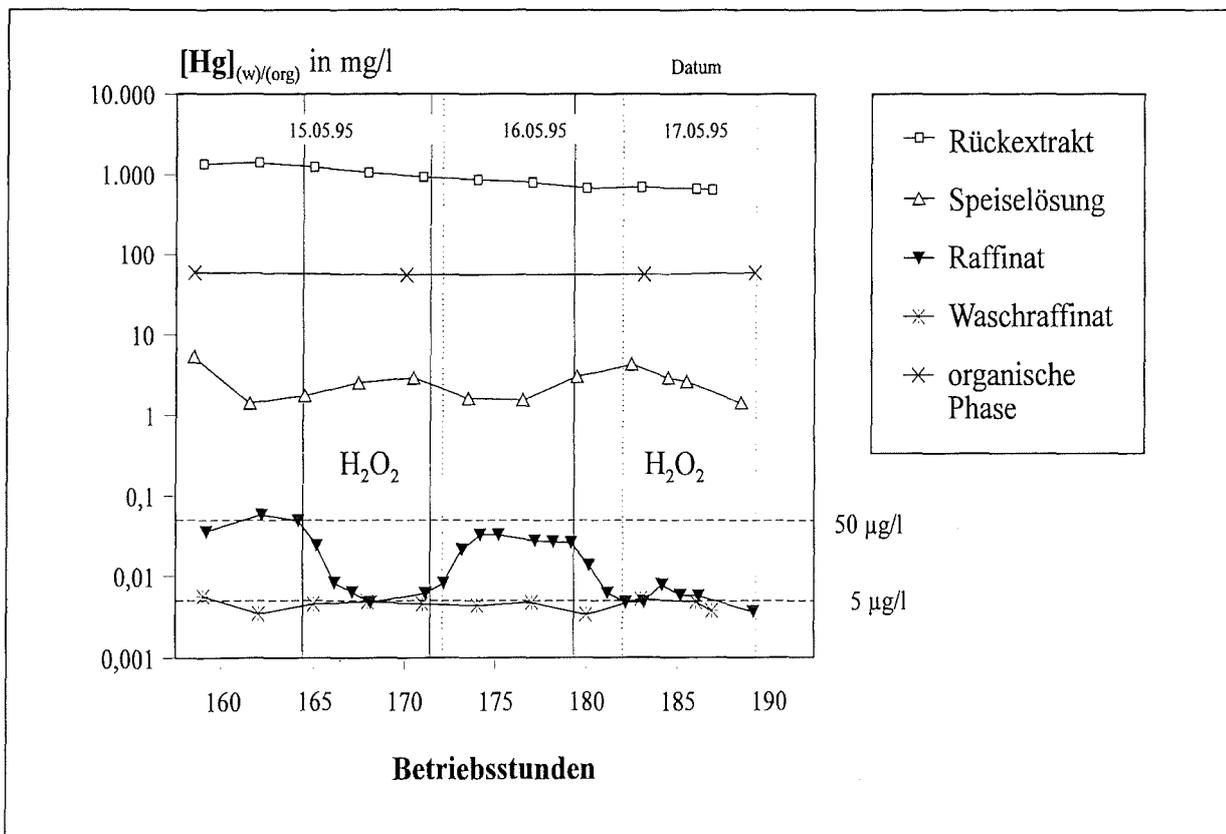


Abb. 8.10 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 - Abschnitt VI
 Hg-Konzentrationen in der Speiselösung, im Raffinat, im Waschraffinat, im Rückextrakt und in der organischen Phase

Der Verlauf der Quecksilberkonzentration in den Prozeßlösungen in Abhängigkeit von der Betriebszeit ist in Abb. 8.10 wiedergegeben. Die Zahlenwerte dazu enthält Tabelle 8.11. Der Einfluß der Wasserstoffperoxiddosierung auf die Quecksilberkonzentration im Raffinat ist in Abb. 8.10 deutlich zu erkennen. Ohne Oxidationsmittel lag die Restkonzentration zuerst bei 48,2 µg/l. Mit der H₂O₂-Zugabe fiel die Konzentration nach einer Einstellzeit von 3 h auf 6,4 µg/l. Wurde die H₂O₂-Zugabe unterbrochen, stieg die Quecksilberrestkonzentration im Raffinat wieder auf 29,6 µg/l an. Mit erneuter Wasserstoffperoxiddosierung wurde wieder eine niedrige Konzentration von 5,5 µg/l erhalten. Deutlicher wird der Effekt wenn man die Extraktionsausbeuten betrachtet, die die Relation zwischen der Quecksilberkonzentration in der Speiselösung und im Raffinat herstellen. Ohne Wasserstoffperoxid wurde jeweils eine Extraktionsausbeute von 98,31 % und 98,71 % erhalten. Mit der Dosierung der geringen Wasserstoffperoxidmenge verbesserte sich die Ausbeute um ca. 1 % auf 99,74 % und 99,81 %.

Mit diesem Versuch konnte die nach den Abschnitten III - V gemachte Annahme bestätigt werden, daß im RGWW eine Quecksilberspezies vorliegt, die erst nach Oxidation in eine anionische, extrahierbare Form übergeht. Wenn man von Quecksilber(I) als nichtextrahierbare Spezies ausgeht und dessen vollständige Oxidation zum Quecksilber(II) durch das Wasserstoffperoxid annimmt, so entspricht der Quecksilber(I)-Anteil an der gesamten Quecksilberkonzentration im Rauchgaswaschwasser der Differenz zwischen den Extraktionsausbeuten mit und ohne Oxidationsmittelzugabe zur Speiselösung und liegt damit in der Größenordnung von etwa 1 %.

Neben der Extraktionsausbeute für Quecksilber war weiterhin dessen Rückextraktionsausbeute interessant. Wie Abb. 8.10 und Tabelle 8.11 zeigen, blieb die Quecksilberkonzentration in der regenerierten organischen Phase, die über die Versuchsdauer vier Extraktions-Rückextraktionszyklen durchlief, nahezu konstant. Das spricht für die Bildung einer stationären Iodid- und Quecksilber(II)-konzentration in der organischen Phase. Wie die Messung der Verteilungsverhältnisse D_{Hg} in den einzelnen Extraktionsstufen ergab, verhindert diese Quecksilberkonzentration in der organischen Phase, daß die Quecksilberrestkonzentration im Raffinat Werte < 1 µg/l erreicht.

8.3.2. Bromid- und Iodidverhalten bei der Hg(II)-Extraktion

In Verbindung mit der Quecksilber(II)-Extraktion waren entsprechend den Grundlagenuntersuchungen die Bromid- und Iodidkonzentrationen interessant. In Abb. 8.11 sind für den Abschnitt I die Konzentrationen von Chlorid, Bromid, Iodid sowie zum Vergleich die Quecksilberkonzentration in der Speiselösung und im Raffinat wiedergegeben.

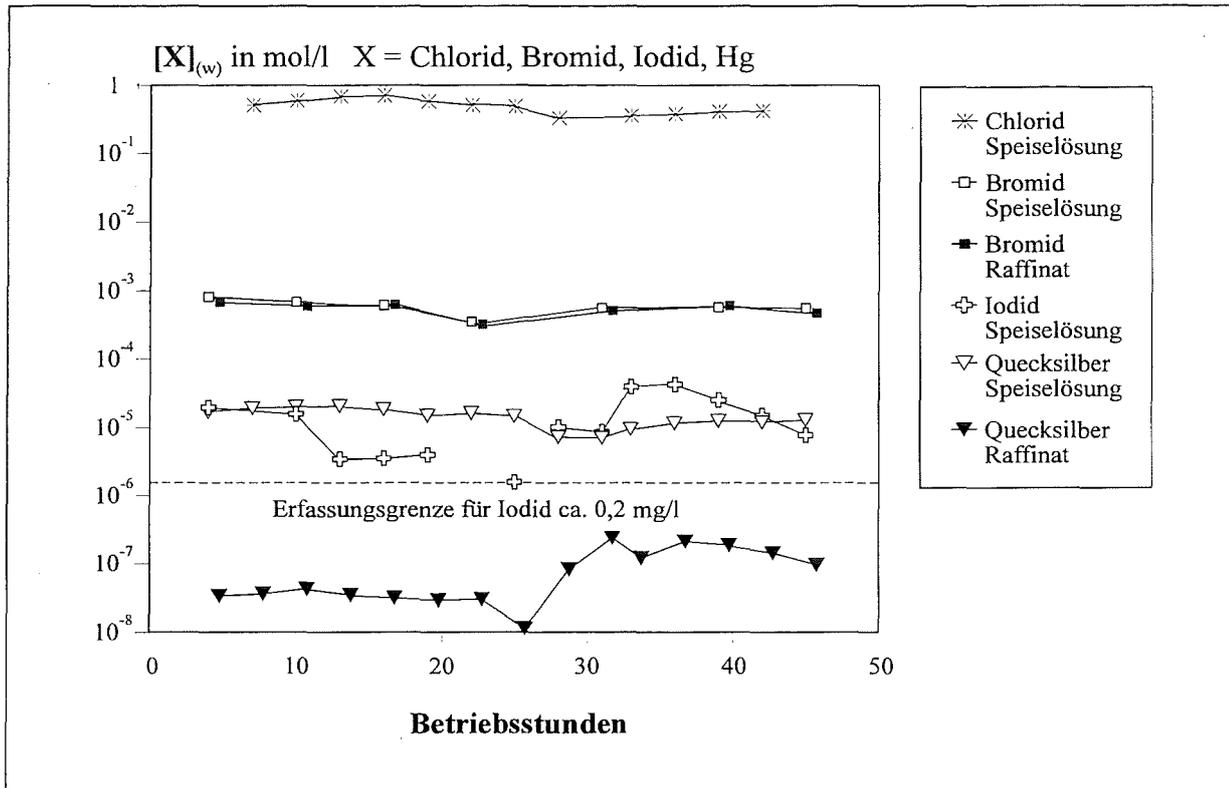


Abb. 8.11 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 - Abschnitt I - Chlorid-, Bromid-, Iodid- und Quecksilberkonzentrationen in Speiselösung und Raffinat

Für Bromid war am Anfang des Versuches eine deutliche Konzentrationsdifferenz zwischen Speiselösung und Raffinat festzustellen. Das spricht für eine Aufnahme von Bromid in die organische Phase. Während der restlichen Versuchszeit ergaben sich keine aussagekräftigen Unterschiede in den Bromidkonzentration vor und nach der Extraktion. Aus den Bromidkonzentrationen in Waschraffinat und Rückextrakt kann aber geschlossen werden, daß ca. 0,5 % der in der Speiselösung vorliegenden Bromidionen extrahiert werden und zu 5 % ins Waschraffinat und zu 95 % in den Rückextrakt gelangen. Die extrahierte Bromidmenge steht zum Quecksilber im Verhältnis 10 : 1. Da im Abschnitt II kein Bromid zugesetzt wurde und dessen Konzentration praktisch unverändert blieb, kann davon ausgegangen werden, daß sich ein konstantes Bromid-

niveau in der organischen Phase eingestellt hat. Bromid zeigt demzufolge keine Tendenzen zur Anreicherung. Die für eine Behinderung der Rückextraktion notwendigen hohen Bromidkonzentrationen sind demnach unter den gegebenen Bedingungen nicht zu erwarten.

Im Gegensatz zum Bromid geht die im RGWW vorliegende Iodidmenge bei der Extraktion vollständig mit in die organische Phase über, wie es nach den Grundlagenuntersuchungen (Abschnitt 4.1.3.) für vergleichbare Konzentrationen von Iodid und Quecksilber(II) zu erwarten war. Die Iodidkonzentration im Raffinat lag während der ersten 50 Betriebsstunden unterhalb der Erfassungsgrenze und ist deswegen nicht in Abb. 8.11 dargestellt. Von einer Anreicherung in der organischen Phase kann ausgegangen werden, da sich im Rückextrakt nur etwa 1 % der aus der Speiselösung aufgenommenen Iodidmenge fand. Die Gelb- bis Braunfärbung der organischen Phase, sowie der typische Geruch sind Indizien, daß ein Teil des Iodids bei der Extraktion durch Luftsauerstoff bzw. Eisen(III) zum Iod oxidiert wird. Bei dem pH-Wert der Rückextraktionslösung > 10 sollte das Iod zumindest teilweise in Iodat überführt werden.

Aus den bei diesem Versuch gewonnenen Daten, kann geschlossen werden, daß gemischte Halogenomercuratkomplexe mit einem näherungsweise Bruttoverhältnis $\text{Hg} : \text{I} : \text{Br} : \text{Cl} = 1 : 1 : 0,1 : 2,9$ extrahiert werden.

8.3.3. Schwermetallcoextraktion bei der Hg(II)-Extraktion

Neben der Quecksilber(II)-Extraktion selbst war von Interesse, wie sich andere im RGWW vorliegende Metalle im Prozeß verhalten. Darum wurden in den Abschnitten I und II die Prozeßlösungen auf ihre Schwermetallkonzentrationen hin untersucht. Aus diesem Grund wurde im Abschnitt II der Speiselösung neben HgCl_2 auch ZnCl_2 zugegeben. Die Zink(II)-Konzentrationen in den wäßrigen Lösungen sind in Abb. 8.12 in Abhängigkeit von den Betriebsstunden wiedergegeben.

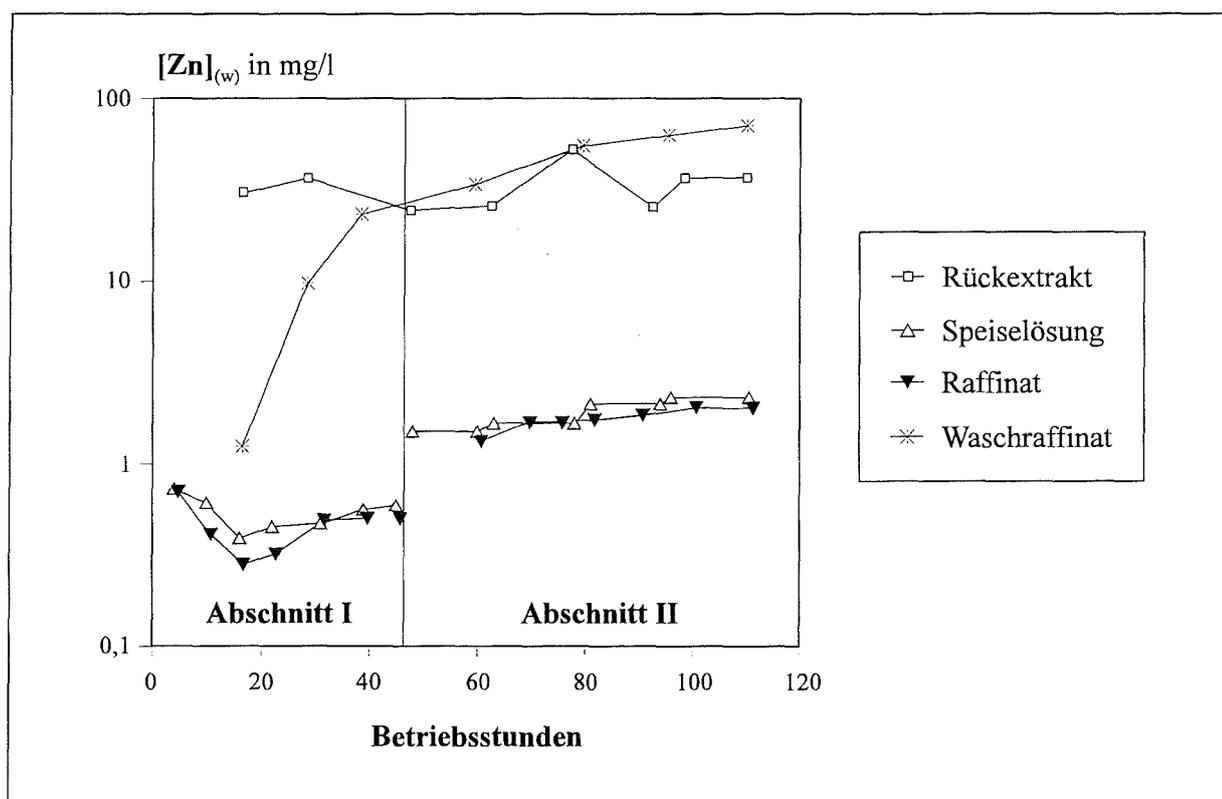


Abb. 8.12 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 - Abschnitt I und II
- Zn(II)-Konzentrationen in der Speiselösung, im Raffinat,
im Waschraffinat und im Rückextrakt

Unter den Versuchsbedingungen gingen bei der Extraktion ca. 15 % des Zinks(II) in die organische Phase über. Von dieser coextrahierten Menge wurden danach 60 % in der Waschstufe ins Waschraffinat überführt und 40 % gelangten in die Ethylendiaminlösung. Der erzielte Trennfaktor für die Extraktion $\alpha_{\text{Hg/Zn}} = 3330$ zeigt deren Selektivität für Quecksilber(II) gegenüber Zn(II). Über den Gesamtprozeß verschob sich das Verhältnis der Massenkonzentrationen $\text{Zn} : \text{Hg} = 1 : 2,3$ in der Speiselösung auf $1 : 35$ im Rückextrakt. Eine weitere Verbesserung des Trenneffektes kann über eine etwas höhere Waschwassermenge bzw. zweistufige Wäsche erreicht werden.

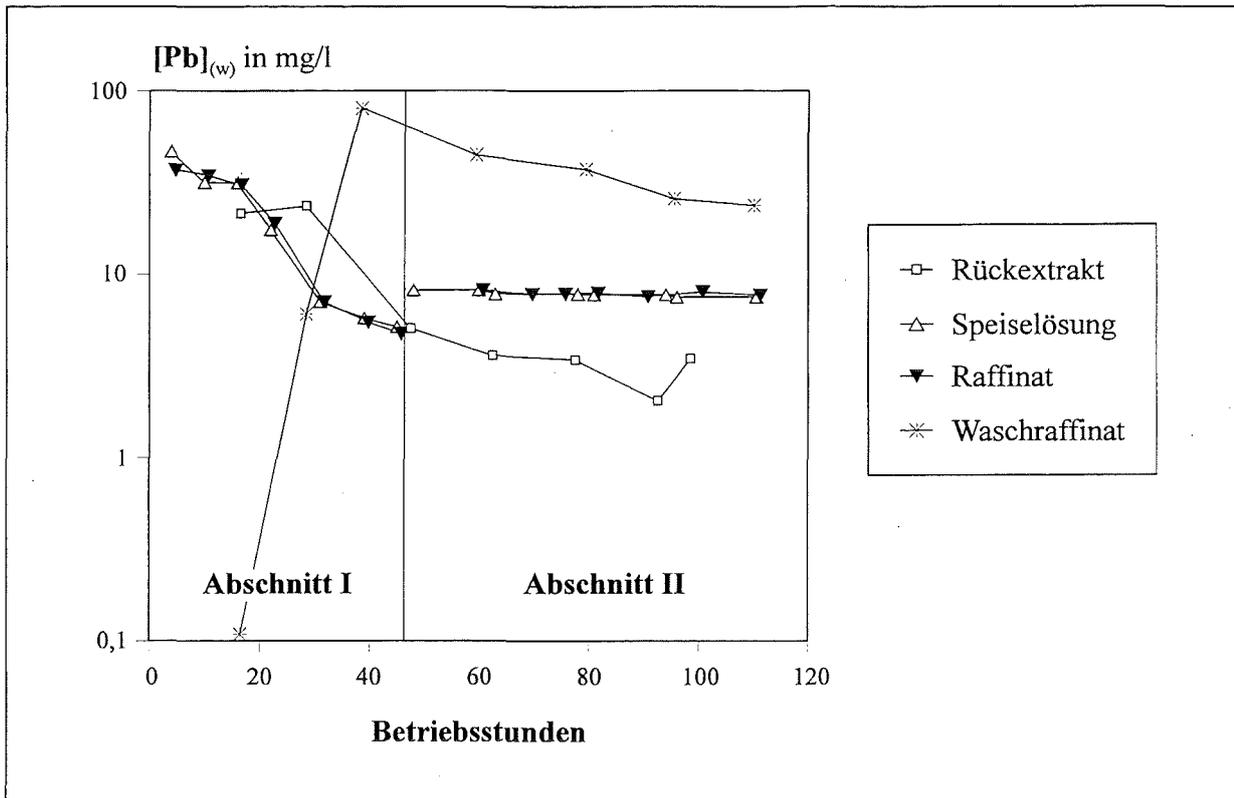


Abb. 8.13 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 - Abschnitt I und II
- Pb(II)-Konzentrationen in der Speiselösung, im Raffinat,
im Waschraffinat und im Rückextrakt

Noch besser als für Zink(II) ist die Abtrennung des Quecksilbers(II) von Blei(II), das während des Versuches in untypisch hohen Konzentrationen vorlag. Aus den in Abb. 8.13 dargestellten Daten kann errechnet werden, daß ca. 1,5 % der Blei(II)-Menge coextrahiert wurden. Das ergibt einen Trennfaktor $\alpha_{Hg/Pb} = 38600$. Das coextrahierte Blei(II) verteilte sich zu 90 % aufs Waschraffinat und zu 10 % auf die Rückextraktionslösung.

Betrachtet man alle bei dem Versuch in der Speiselösung gefundenen Schwermetalle mit einer Konzentration $\geq 50 \mu\text{g/l}$ (Hg, Pb, Zn, Fe, Cr, Ni, Cu, As), so ergibt sich für Quecksilber ein Anteil von 19,2 Masse-%. Errechnet man den Quecksilberanteil im Rückextrakt und bezieht alle Schwermetalle mit einer Konzentration $\geq 100 \mu\text{g/l}$ ein (Hg, Pb, Zn, Fe, Sn, Cd, Cu, As, Mo, Se, W), steigt der Anteil auf 95,6 Masse-% an. Die „Hauptverunreinigung“ im Rückextrakt stellt dabei Zink(II) mit 2,75 Masse-% dar. Dieses Ergebnis zeigt deutlich die Selektivität des Extraktionsprozesses für Quecksilber(II).

8.4. Kontinuierliche Hg(II)-Extraktion mit der Mixer-Settler-Anlage MSU 5 aus einer Modellösung mit einer Salzsäurekonzentration von 5 M

Im Versuch zur Quecksilber(II)-Extraktion aus höher konzentrierter Salzsäure wurde ein Aufbau aus Extraktion und Rückextraktion sowie je einer Waschstufe nach der Extraktion und der Rückextraktion verwendet. Von den zur Verfügung stehenden sechs Mixer-Settler-Einheiten wurden drei für die Extraktion und je eine für die Rückextraktion und die Waschstufen eingesetzt (s. Abb. 8.13).

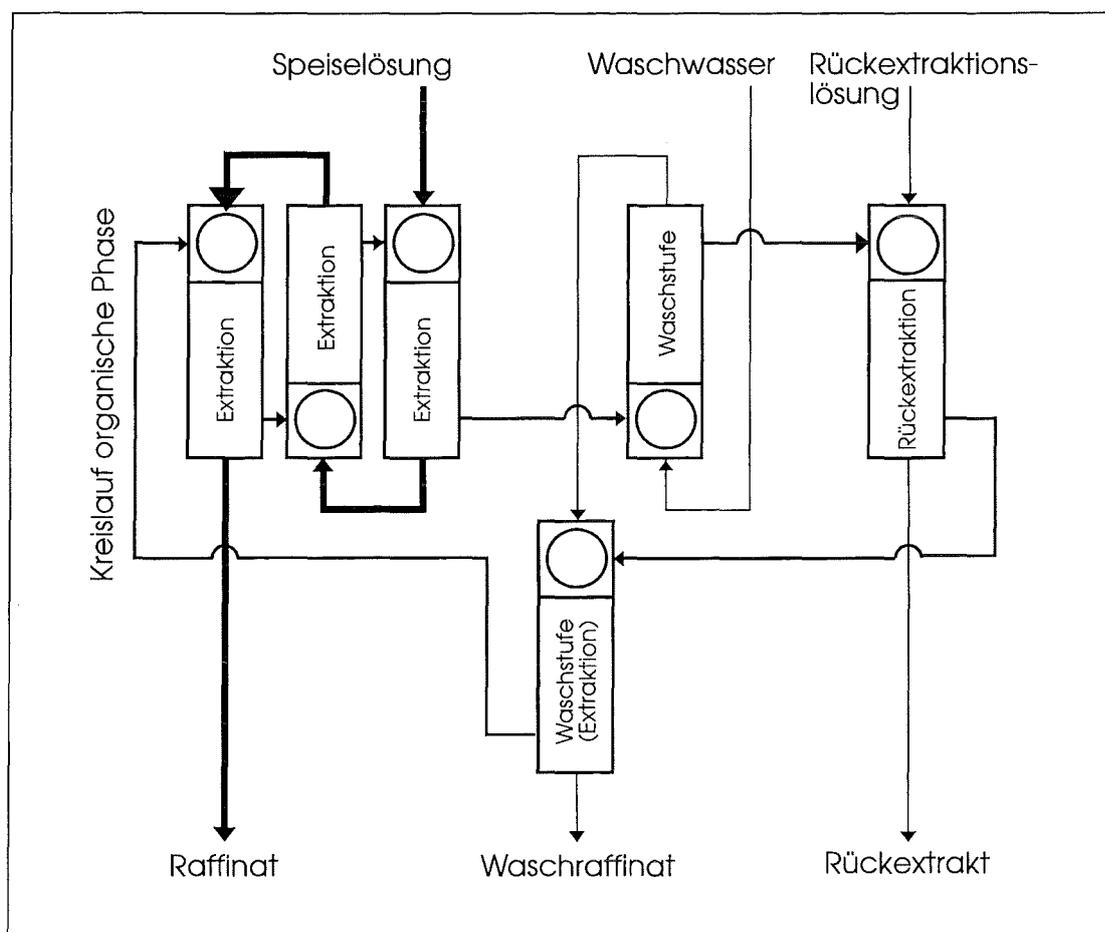


Abb. 8.13 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 (5 M HCl) - Versuchsaufbau

Als Speiselösung diente auf 5 M verdünnte technische Salzsäure, der 50 mg/l Quecksilber(II) und 5,5 mg/l Eisen(III) zugesetzt wurden, so daß neben dem Quecksilber(II)-auch das Eisen(III)-Verhalten bei der kontinuierlichen Extraktion beobachtet werden konnte. Für Extraktion und Rückextraktion wurde ein Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = V_{\text{REx}} = 10$ eingestellt. In der Waschstufe sollte die organische Phase im Verhältnis $V_{\text{wa}} = 7,5$ gewaschen werden.

Tabelle 8.12 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 (5 M HCl) -
Volumenströme, Phasenverhältnisse und Hg(II)- und Fe(III)-
Konzentrationen

Parameter		experimentelle Werte Mittelwerte im stationären Zustand (Minimal- und Maxi- malwerte)		berechnete Werte
Volumenströme in l/h (Zusammensetzung)				
Speiselösung/Raffinat ([HCl] = 5,1 M in Stadwasser)		60		60
organische Phase ([Aliquat 336] = 0,1 M in Paraffin/1-Decanol (9:1))		6		6
Waschwasser/Waschraffinat (Stadtwasser)		0,74 (0,4 - 1,66)		0,8
Rückextraktionslösung/Rückextrakt ([en] = 0,1 M in dest. Wasser)		0,61 (0,53 - 0,89)		0,6
Phasenverhältnisse	V_{Ex}	10		10
	V_{Wa}	8,1		7,5
	V_{REX}	9,8		10
Metallkonzentrationen in mg/l				
Speiselösung	Hg(II)	50,2	(49,7 - 50,7)	50
	Fe(III)	5,55	(5,64 - 5,45)	5,5
Raffinat	Hg(II)	1,17	(1,12 - 1,27)	0,4
	Fe(III)	0,23	(0,194 - 0,315)	< 0,01
Waschraffinat	Hg(II)	0,022	(0,014 - 0,024)	< 0,05
	Fe(III)	320	(307 - 331)	410
Rückextrakt	Hg(II)	4640	(4380 - 5020)	4960
	Fe(III)		(Fällung)	-
organische Phase (im Vorratsbehälter nach 5 Kreisläufen)	Hg(II)	78		10

Unter diesen Bedingungen ergibt sich aus den Grundlagenuntersuchungen, daß Hg(II) im Raffinat bis auf eine Restkonzentration von 0,4 mg/l und Fe(III) praktisch quantita-

tiv abgetrennt werden. Gleichzeitig war eine HCl-Konzentration in der organischen Phase von 0,08 M zu erwarten.

Durch die anschließende Waschstufe sollten bei weitgehender Gleichgewichtseinstellung coextrahiertes Fe(III) zu 99,8 % und HCl zu 97,5 % ins Waschraffinat überführt werden. Aufgrund der hohen Salzsäurekonzentration war im Waschraffinat aber auch eine Hg(II)-Konzentration von ca. 0,5 mg/l zu erwarten. Es war deswegen erforderlich, den Hg(II)-Gehalt im Waschraffinat in einem zusätzlichen Prozeßschritt durch Kontakt mit regenerierter organischer Phase unter 50 µg/l zu senken. Gleichzeitig wird in dieser zweiten Waschstufe nach der Rückextraktion das Ethylendiamin aus der organischen Phase abgetrennt.

Inwieweit die einstufige Rückextraktion ausreicht, Hg(II) aus der organischen Phase bis auf eine Konzentration von ca. 10 mg/l abzutrennen, mußte die Untersuchung zeigen. Die Zusammensetzungen und Volumenströme der Lösungen sind in Tabelle 9.12 aufgelistet. Die Quecksilber(II)-Konzentrationen in den wäßrigen Lösungen sind in Abhängigkeit von der Versuchszeit in Abb. 8.14 wiedergegeben.

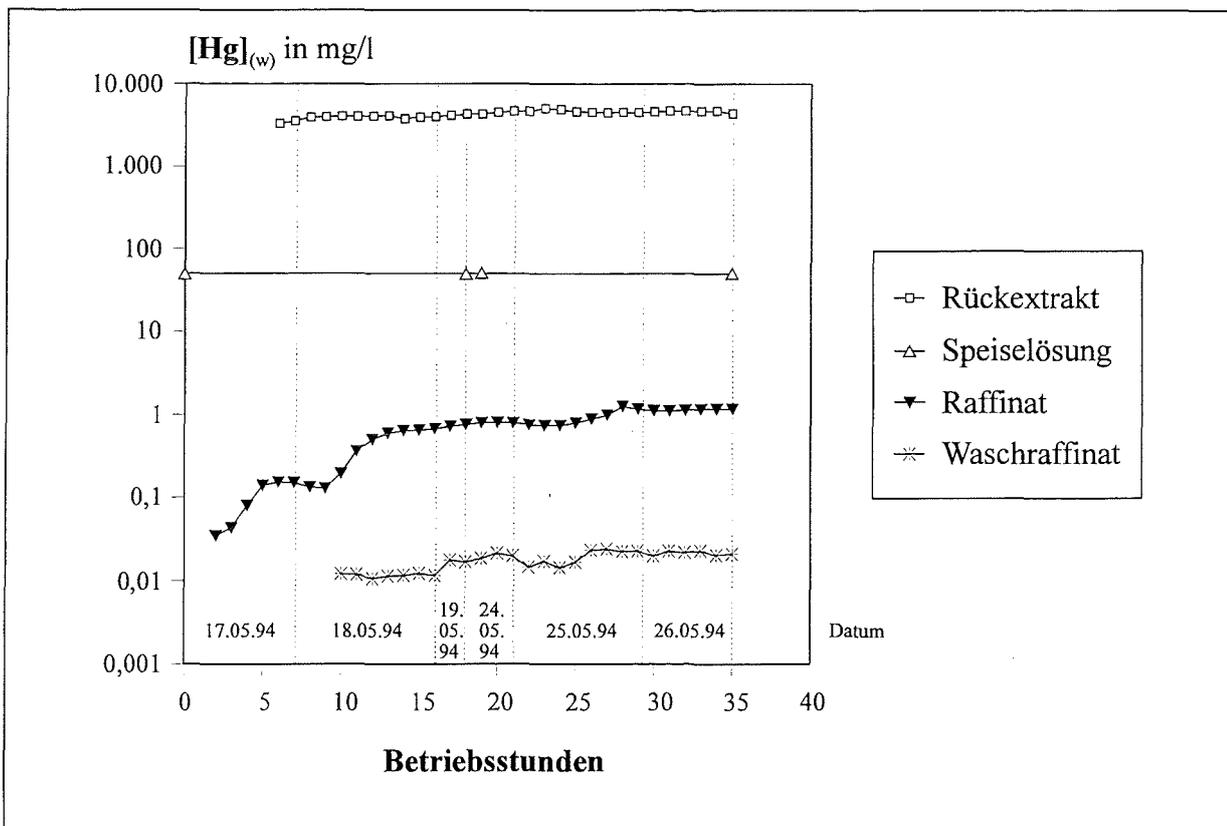


Abb. 8.14 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 (5 M HCl)
- Hg(II)-Konzentrationen in der Speiselösung, im Raffinat,
im Waschraffinat und im Rückextrakt

Im Raffinat stellte sich zu Anfang des Versuchs über den Zeitraum von 6 h eine Quecksilber(II)-Restkonzentration von ca. 0,15 mg/l ein. Diese Konzentration entspricht dem Wert, der sich für eine dreistufige Extraktion aus dem entsprechenden McCabe-Thiele-Diagramm (Abb. 4.15) für eine Hg(II)-freie eintretende organische Phase ableiten lässt. Danach stieg der Quecksilber(II)-Restgehalt bis auf durchschnittlich ca. 1,2 mg/l an.

Die Ursache dafür lag in einer zu niedrigen Rückextraktionsausbeute und dem damit verbundenen Anstieg der Quecksilber(II)-Konzentration in der regenerierten organischen Phase bis auf ca. 80 mg/l. Die pH-Werte im Rückextrakt waren im Durchschnitt mit 9,2 zu niedrig für eine 99 %-ige Rückextraktion der hohen Quecksilber(II)-Menge. Der Grund für die niedrigen pH-Werte lag am Eintrag von HCl und Eisen(III) ins Rückextrakt, die unter den Versuchsbedingungen durch die Waschstufe nicht vollständig vor der Rückextraktion abgetrennt wurden. Aber auch unter den etwas ungünstigen Bedingungen konnte im Rückextrakt nach einer Einstellzeit von 22 h Quecksilber(II) mit 4,64 g/l um den Faktor 92,8 im Vergleich zur Speiselösung angereichert werden.

Durch den Kontakt des Waschraffinats mit regenerierter organischer Phase lag die Hg(II)-Konzentration bei ca. 22 µg/l. Der Austrag von Quecksilber(II) über das Waschraffinat war deswegen mit $5,4 \cdot 10^{-4}$ % der Gesamtmenge gering.

Die zeitabhängigen Eisen(III)-Konzentrationen sind in Abb. 8.15 dargestellt. Im Raffinat wurde eine Eisen(III)-Konzentration von 0,23 mg/l gefunden, die damit doch deutlich höher lag als erwartet (s. Tabelle 8.12). Im Gegensatz zu den Grundlagenuntersuchungen war die Fe(III)-Extraktion (95,86 %) niedriger als die Hg(II)-Extraktion (97,67 %). Das coextrahierte Eisen(III) konnte allerdings nur zu etwa 75 % ins Waschraffinat überführt werden. Als Ursache ist eine kinetische Hemmung der Eisen(III)-Rückextraktion mit Wasser anzusehen (vgl. Abb. 5.8). Durch diesen Umstand kam es zur Fällung von Eisen(III)-oxidhydraten bei der Quecksilber(II)-Rückextraktion mit Ethylendiaminlösung, die mit zu dem oben erwähnten niedrigen pH-Wert des Rückextrakts beitrug.

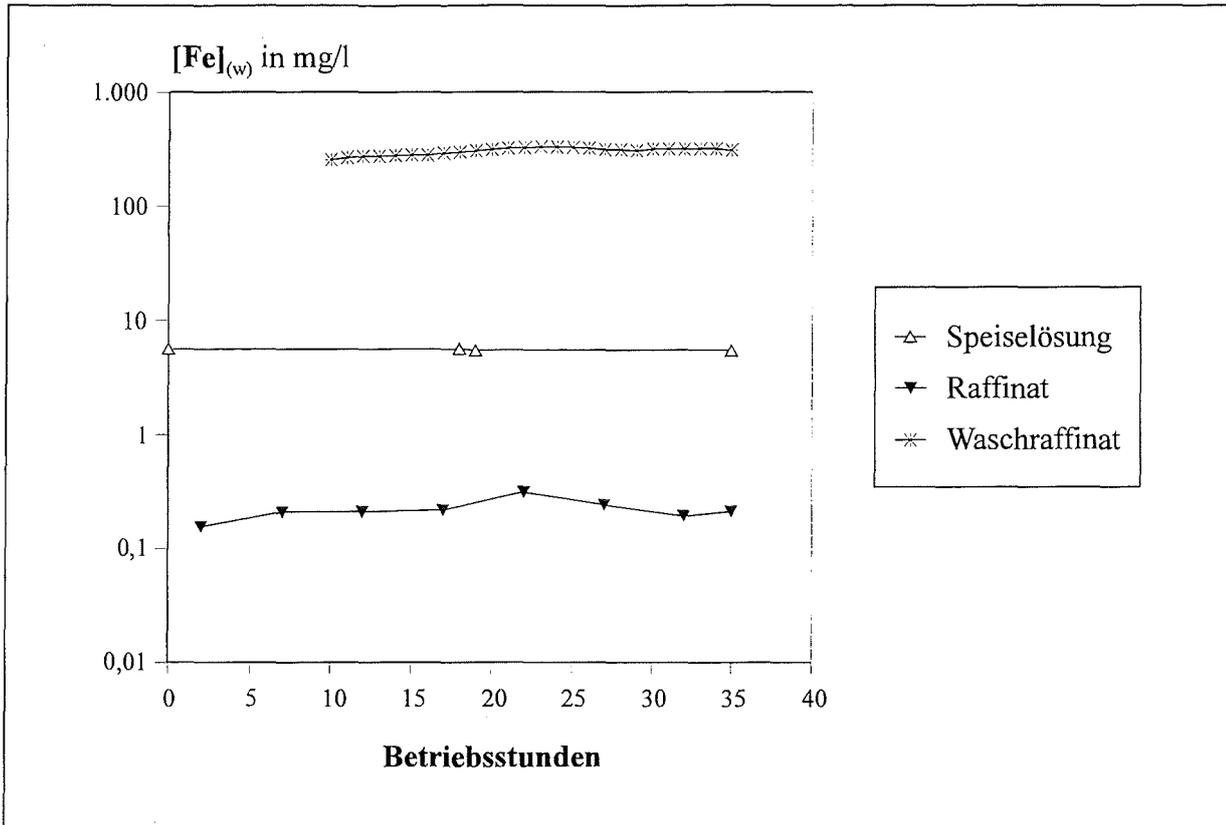


Abb. 8.15 Hg(II)-Extraktion in der Anlage MSU 5 (5 M HCl)
 - Eisen(III)-Konzentrationen in der Speiselösung, im Raffinat
 und im Waschraffinat

Neben der Verteilung der Metallspezies wurden auch Extraktions- und Rückextraktionsmittelverluste untersucht. Die Aliquat 336-Konzentrationen im Raffinat und Waschraffinat zeigen die erwartete fallende Tendenz. Da die als Speiselösung verwendete Salzsäure nach der Extraktion nicht verworfen, sondern nach Zugabe von HgCl_2 und FeCl_3 wieder eingesetzt wurde, ist die Auswaschung von niedermolekularen Bestandteilen im Extraktionsmittel nicht vollständig und die Werte lagen noch bei etwa 10 mg/l im Raffinat und 15 mg/l im Waschraffinat.

Die Ethylendiaminkonzentration im Waschraffinat betrug durchschnittlich 33,7 mg/l. Diese Konzentration ist viel geringer als die nach den Grundlagenuntersuchungen zu erwartende von 180 mg/l (vgl. Abb. 6.4). Als Ursache ist der niedrige pH-Wert im Rückextrakt anzusehen. In diesem Fall wird weniger Ethylendiamin in die organische Phase aufgenommen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Ergebnisse für die Quecksilber(II)-Extraktion aus Lösungen mit einer Salzsäurekonzentration von ca. 5 M im wesentlichen eine gute Übereinstimmung mit den Grundlagenuntersuchungen zeigen. Im

Vergleich zur Extraktion aus Lösungen mit einem niedrigen Salzsäuregehalt erhöht sich erwartungsgemäß der Aufwand. Zur vollständigen Eisen(III)- und HCl-Abtrennung ist nach der Extraktion mindestens ein zweistufiger Waschschrift erforderlich.

8.5. Verfahrensschema zur Quecksilber(II)-Abtrennung aus Rauchgaswaschwässern

Aus den Untersuchungen ergibt sich deutlich, daß die Salzsäurekonzentration in der Speiselösung entscheidend Effektivität und Selektivität der Hg(II)-Extraktion beeinflusst. Die notwendige Anzahl der Trennstufen und das mögliche Phasenverhältnis in den einzelnen Prozeßschritten hängt wesentlich von diesem Parameter ab. Deshalb wird im folgenden bei der Verfahrensdiskussion zwischen Rauchgaswaschwässern mit einem Salzsäuregehalt von 0,5 - 1 M und solchen mit ca. 5 M unterschieden.

8.5.1. Quecksilber(II)-Abtrennung aus Rauchgaswaschwässern mit einer Salzsäurekonzentration von 0,5 - 1 M

Das Prozeßschema für die Hg(II)-Extraktion bei einer Salzsäurekonzentration im RGWW von 0,5 bis 1 M ist in Abb. 8.16 dargestellt. Aus dem Betrieb der Extraktionsanlagen ergibt sich in Übereinstimmung mit den Grundlagenuntersuchungen, daß zwei Trennstufen für eine sichere Quecksilberabtrennung aus dem RGWW ausreichen. Im oxidierenden Milieu kann mit 0,1 M Aliquat 336 gelöst in Paraffin/1-Decanol (9:1) bei einem Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 20$ eine Quecksilber(II)-Menge in der Speiselösung von 10 mg/l auf eine Restkonzentration im Raffinat $< 50 \mu\text{g/l}$ abgereichert werden. Gleichzeitig stellt sich dabei ein HCl-Gehalt in der organischen Phase zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ und $3 \cdot 10^{-3}$ M ein. Die Coextraktion der Schwermetalle liegt in Abhängigkeit von der jeweiligen Chloridkonzentration für Cd(II) zwischen 80 und 90 %, für Zn(II) zwischen 5 und 40 % und für Pb(II), Fe(III) sowie Cu(II) bei ca. 1 %. Der Eintrag von Aliquat 336 ins Raffinat kann als gering eingeschätzt werden und beträgt $< 10 \text{ mg/l}$.

Im Anschluß an die Extraktion sind im Verfahrensschema für die beladene organische Phase zwei Waschstufen vorgesehen. Die erste Waschstufe dient dabei der Oxidation des extrahierten Iodids. Dieser Prozeßschritt gewährleistet eine quantitative Hg(II)-Rückextraktion bei geringerer Trennstufenzahl und erhält die Betriebsicherheit des Verfahrens auch bei höheren Iodidkonzentrationen in der Speiselösung. Als saure

Waschlösung kann eine geringe Menge der Speiselösung (ca. 0,5 Vol.-%) genutzt werden, die auf einen Wasserstoffperoxidgehalt von ca. 5 Masse-% eingestellt wird. Das anfallende H_2O_2 -haltige Waschraffinat wird im Anschluß zur Quecksilberoxidation in der Speiselösung verwendet.

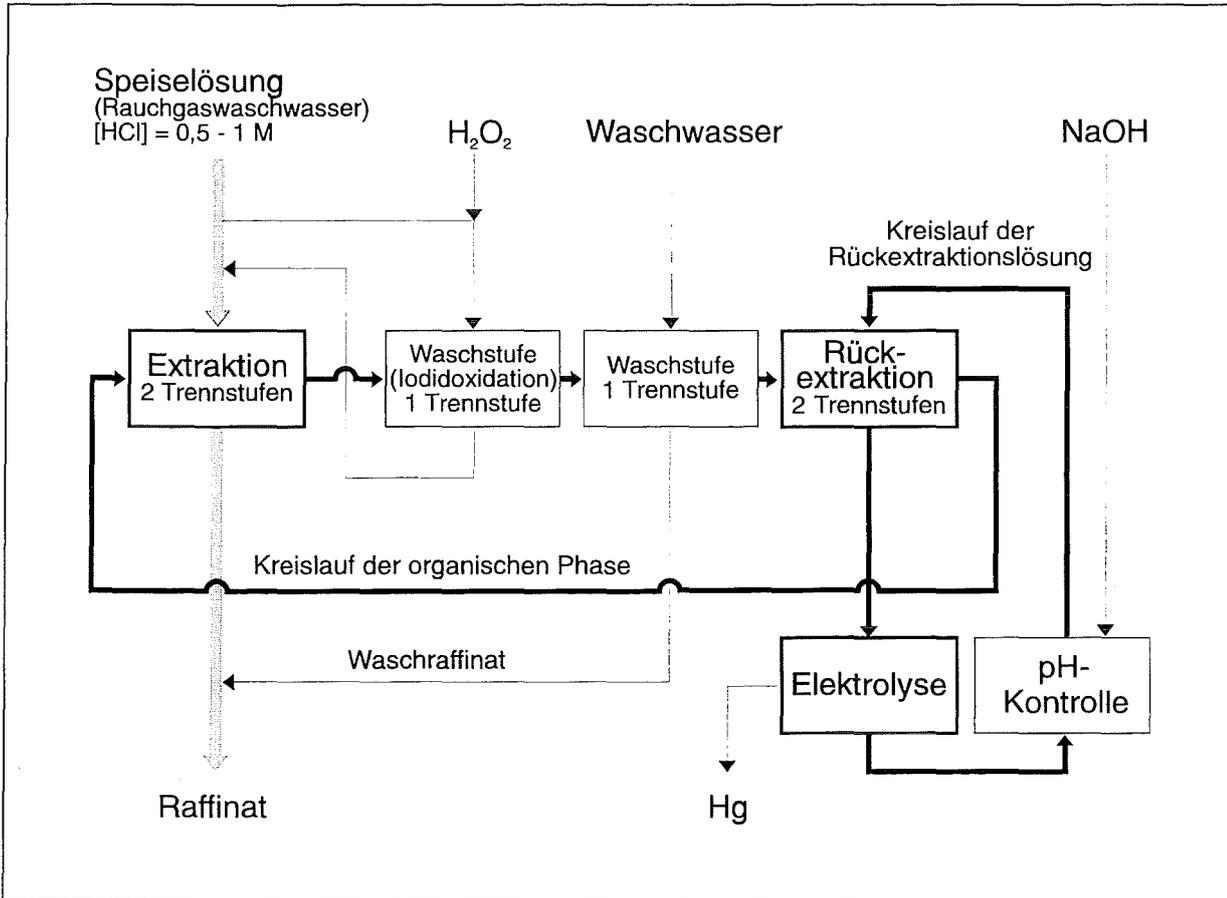


Abb. 8.16 Verfahrenschema für einen Prozeß zur Quecksilber(II)-Abtrennung aus Rauchgaswaschwasser mit einer Chloridkonzentration von 0,5 bis 1 M

In der zweiten Waschstufe werden durch Waschen mit Wasser coextrahierte HCl und Schwermetalle aus der organischen Phase abgetrennt. Bei einem Phasenverhältnis $V_{\text{wa}} = 10$ können HCl , Pb(II) , Fe(III) und Cu(II) quantitativ ins Waschraffinat überführt werden. Dagegen bleibt der Hauptteil von Cd(II) in der organischen Phase. Für Zn(II) läßt sich abschätzen, daß ca. 70 % in die wäßrige Phase gelangen. Durch ein geringeres Phasenverhältnis kann aber bei Bedarf die Abtrennung von Zn(II) gesteigert werden. Der Eintrag von Hg(II) ins Waschraffinat ist dabei aufgrund der niedrigen Chloridkonzentrationen unerheblich. Das Waschraffinat kann zusammen mit dem Raffinat im Gesamtprozeß weiterverarbeitet werden.

Die Auslegung der Hg(II)-Rückextraktion mit wäßriger Ethylendiaminlösung wird bei Kreislaufführung von organischer Phase und Rückextraktionslösung von zwei Faktoren bestimmt. Der eine Faktor ist eine notwendige geringe Quecksilber(II)-Konzentration in der regenerierten organischen Phase, der andere ist der Quecksilber(II)-Gehalt in der Rückextraktionslösung nach der Elektrolyse. Aus der Rückextraktionsisotherme mit 0,1 M Etylendiaminlösung (vgl. Abb. 4.22) ergibt sich bei einem Phasenverhältnis $V_{\text{REX}} = 10$ nach McCabe-Thiele, daß mit einer theoretischen Trennstufe eine Hg(II)-Menge ca. 0,2 g/l zu > 95 % rückextrahiert werden kann. Bei einem Hg(II)-Gehalt in der Rückextraktionslösung von 0,5 g/l liegt die Konzentration in der regenerierten organischen Phase immer noch unter 10 mg/l. Allerdings muß man davon ausgehen, daß im Verfahren zwei praktische Trennstufen für dieses Ziel benötigt werden. In der organischen Phase enthaltenes Cd(II) und Zn(II) werden ebenfalls durch die Ethylendiaminlösung quantitativ abgetrennt.

Unter den genannten Bedingungen ergibt sich eine Quecksilber(II)-Konzentration im Rückextrakt von 2,5 g/l, die in der Elektrolysezelle auf 0,5 g/l abgesenkt werden muß. Wenn man die Elektrolysezelle als kontinuierlichen Rührkessel auffaßt, der bei einer stationären Hg(II)-Konzentration von 0,5 g/l und einer mittleren Verweilzeit von einer Stunde arbeitet, kann aus den durchgeführten Untersuchungen eine Abschätzung der technischen Parameter erfolgen. Bei einer kathodischen Stromdichte von $0,5 \text{ mA/cm}^2$, einer Stromausbeute von 40 % und einer wirksamen Kathodenfläche von ca. $0,3 \text{ m}^2$ pro Liter Rückextrakt sollte es möglich sein, die erforderliche Quecksilbermenge abzuscheiden. Beim Einsatz von Fe-Kathoden sammelt sich das flüssige Quecksilber am Boden der Elektrolysezelle und kann leicht periodisch oder kontinuierlich abgetrennt werden. Eine gleichzeitige Reduktion von Zink(II) und Cd(II) kann über die kathodische Stromdichte gesteuert werden. Ein zu hoher Zink- und Cadmiumanteil im abgeschiedenen Quecksilber führt allerdings zur Bildung fester Amalgame, die dann an der Elektrode Beläge bilden.

Nach der Elektrolyse ist es möglich, den erforderlichen pH-Wert für eine effektive Hg(II)-Rückextraktion ($\geq 9,5$) in der Ethylendiaminlösung durch den Zusatz von NaOH einzustellen. Die mit der Zeit ansteigende Natriumchloridkonzentration wirkt sich dabei vorteilhaft auf die Abscheidung aus. Zusammen mit der Natronlauge kann Ethylendiamin in den Kreislauf geführt werden, um Verluste an Rückextraktionsmittel (ca. 4 % pro Zyklus) auszugleichen.

8.5.2. Quecksilber(II)-Abtrennung aus Rauchgaswaschwässern mit einer Salzsäurekonzentration von 5 M

Das Verfahrensschema für die Quecksilber(II)-Extraktion aus Wäscherwasser mit einer Salzsäurekonzentration von 5 M ist in Abb. 8.17 dargestellt. Auf der Basis des entsprechenden McCabe-Thiele-Diagramms (Abb. 4.17) ergibt sich für die Abreicherung des Quecksilbers(II) in der Speiselösung von 50 mg/l auf $< 50 \mu\text{g/l}$ bei einem Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 10$ die Notwendigkeit von vier theoretischen Trennstufen. Dabei ist es erforderlich, daß der Restgehalt an Hg(II) in der eintretenden organischen Phase nicht mehr als 1 mg/l beträgt. Bei höheren Restgehalten ist weder durch eine Erhöhung der Trennstufenzahl noch durch ein kleineres Phasenverhältnis eine Abtrennung von Hg(II) auf den genannten Wert möglich.

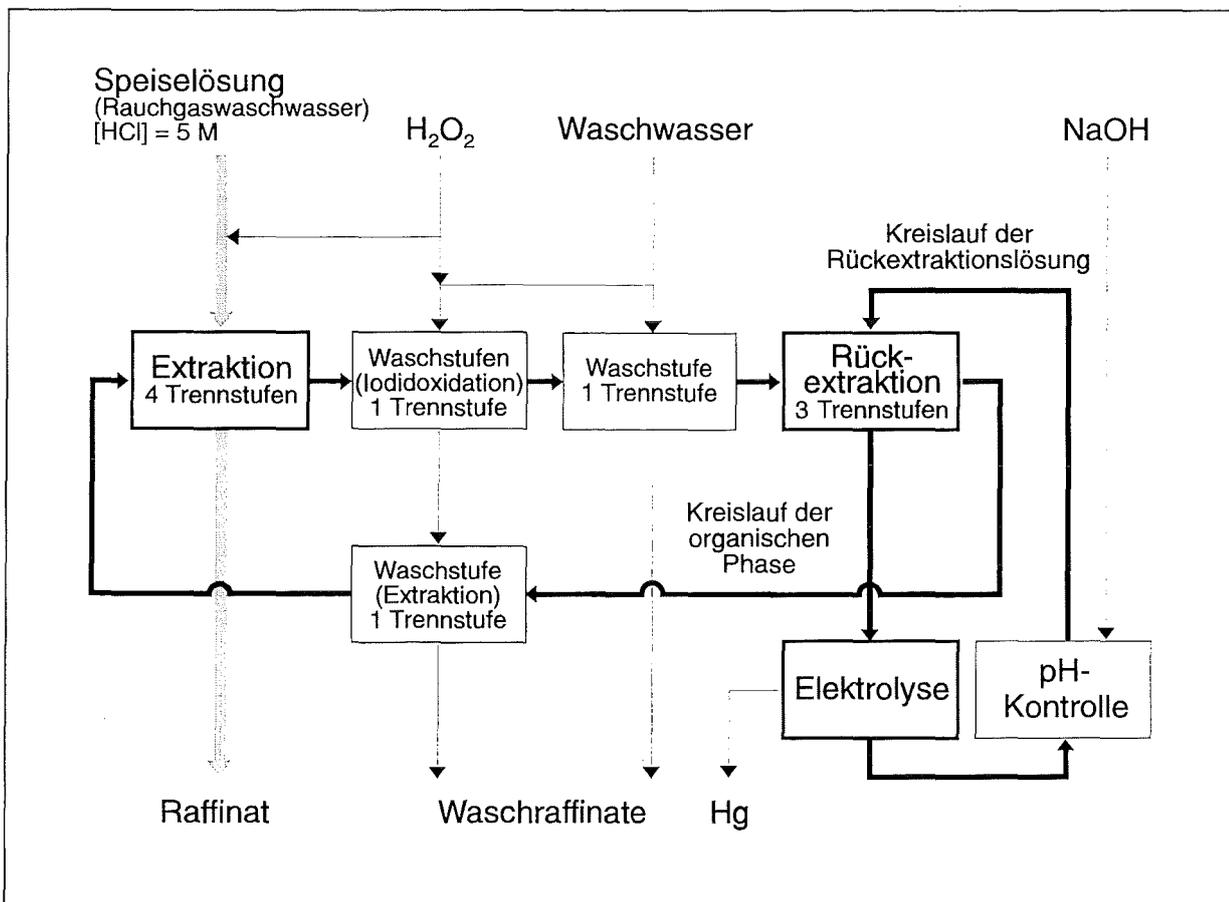


Abb. 8.17 Verfahrensschema für einen Prozeß zur Quecksilber(II)-Abtrennung aus Rauchgaswaschwasser mit einer Salzsäurekonzentration von 5 M

Bedingt durch die hohe Salzsäurekonzentration in der Speiselösung stellt sich bei der Extraktion eine HCl-Konzentration in der organischen Phase von ca. 0,08 M ein. Außerdem steigt in diesem Fall die Coextraktion der Schwermetalle beträchtlich an. So

wird Fe(III) im vergleichbaren Umfang extrahiert wie Hg(II) und führt bei Konzentrationen in der Speiselösung $> 0,28$ g/l zu Funktionsstörungen des Extraktionsprozesses (Bildung einer zweiten organischen Phase). Vor allem HCl und Fe(III) müssen vor der Rückextraktion des Quecksilbers(II) aus der Extraktphase in einem Waschschrift abgetrennt werden. Beide senken erheblich den pH-Wert der Rückextraktionslösung. Fe(III) kann außerdem zu Fällungen führen, die die Funktion der Extraktionsanlage beeinträchtigen.

In der ersten Waschstufe wird die organische Phase mit Wasser unter Zusatz von ca. 5 % H_2O_2 im Phasenverhältnis $V_{\text{wa}} = 10$ gewaschen. Dabei geht HCl weitgehend in die wäßrige Phase über und ergibt im Waschraffinat eine Salzsäurekonzentration von ca. 0,8 M. Unter diesen Bedingungen kann in der Extraktphase enthaltenes Iodid durch Wasserstoffperoxid oxidiert werden. Gleichzeitig wird die Hauptmenge an Fe(III) abgetrennt. Cd(II) und Zn(II) passieren die Waschstufe unverändert. Eine Verbesserung der Abtrennung von Schwermetallen und HCl aus der organischen Phase kann mit einer zweiten Waschstufe vor der Rückextraktion erzielt werden. Bei dieser Verfahrensweise fallen zwei Waschraffinate an. Während die zweite Lösung nur eine minimale Quecksilber(II)-Konzentration enthält, muß im H_2O_2 -haltigen Waschraffinat die Konzentration in einem zusätzlichen Prozeßschritt durch Kontakt mit regenerierter organischer Phase unter $50 \mu\text{g/l}$ gesenkt werden. Das überschüssige Oxidationsmittel kann auch nicht in die Speiselösung eingeleitet werden, da dieses Waschraffinat für den Fe(III)-Austrag aus dem Prozeß benötigt wird. Eine Wasserstoffperoxid dosierung zum RGWW muß separat erfolgen.

Im Rückextraktionsschritt muß Hg(II) auf Werte < 1 mg/l in der organischen Phase abgetrennt werden. Diese Vorgabe ist nur mit Ethylendiaminlösungen zu erreichen, die eine Natriumchloridkonzentration $\geq 0,1$ M enthalten. Unter dieser Voraussetzung sollte bei Hg(II)-Konzentrationen von jeweils 0,5 g/l in Extraktphase und Rückextraktionslösung ($[\text{Ethylendiamin}] = 0,1$ M) und einem Phasenverhältnis $V_{\text{REX}} = 4$ mit drei Trennstufen eine Restkonzentration < 1 mg/l in der organischen Phase erzielt werden. Für die elektrochemische Quecksilber(II)-Abtrennung aus dem Rückextrakt ergeben sich beim diskutierten Verfahrensweg keine prinzipiellen Veränderungen zu dem im vorigen Abschnitt erläuterten Prozeß.

Ein Vergleich der beiden Extraktionsprozesse für Hg(II) ergibt, daß der apparative Aufwand mit Erhöhung der Salzsäurekonzentration in der Speiselösung steigt. Werden im zuerst dargelegten Verfahren voraussichtlich insgesamt fünf Trennstufen benötigt, erhöht sich die Anzahl im letzteren auf zehn.

9. Entwicklung und Erprobung von Verfahrensmöglichkeiten zur kontinuierlichen Extraktion von Zn(II) und Cd(II) aus einer Prozeßlösung des 3R-Verfahrens

Für die Abtrennung von Zn(II) und Cd(II) kann ein zur Hg(II)-Extraktion ähnlicher Verfahrensweg entwickelt werden. Nach der selektiven Extraktion aus dem 3R-Filtrat mit Aliquat 336 können die Metalle in einer Ethylendiaminlösung konzentriert und prinzipiell elektrochemisch abgeschieden werden.

9.1. Extraktion von Zn(II) und Cd(II) in Gegenwart von Cu(II) in der Labor-Mixer-Settler-Anlage MSU 0,5 aus chloridhaltiger Modelllösung

Für die Erprobung der Zink(II)- und Cadmium(II)-Extraktion in Gegenwart von Kupfer(II) wurde die Mixer-Settler-Anlage MSU 0,5 verwendet. Die eingesetzte Modelllösung war in den wesentlichen Komponenten der Zusammensetzung des 3R-Filtrats angenähert. Diese Speiselösung enthielt 0,5 g/l Zn(II) und jeweils ca. 50 mg/l Cd(II) und Cu(II) bei einer Chloridkonzentration von 0,5 M. Die Bestimmung der theoretischen Trennstufenzahl erfolgte an Hand der Isothermen für die Zn(II)- bzw. Cd(II)-Extraktion mit 0,5 M Aliquat 336 aus 0,5 M Chloridlösung (Abb. 5.3 bzw. 5.4). Daraus konnte abgeleitet werden, daß bei einem Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 1$ und zwei theoretischen Trennstufen Zink(II) und Cadmium(II) bis auf Restkonzentrationen im Raffinat $< 0,05$ mg/l bzw. $< 0,025$ mg/l extrahiert werden können. Unter den gleichen Bedingungen ist für Kupfer(II) nur eine Coextraktion von ca. 5 % zu erwarten. Eine zweistufige Rückextraktion im Phasenverhältnis $V_{\text{REX}} = 10$ mit 0,5 M Ethylendiaminlösung sollte es ermöglichen, Zn(II) und Cd(II) praktisch quantitativ aus der organischen Phase abzutrennen (Abb. 5.10). Ein Zusatz von Natriumsulfat zur Rückextraktionslösung war erforderlich, um bei der hohen Aliquat 336-Konzentration in der organischen Phase die Koalizesenz zu verbessern. Die Zusammensetzungen, Volumenströme und Metallkonzentrationen der Lösungen sind in Tabelle 9.1 wiedergegeben.

Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 9.1 dargestellt und lassen zum Teil erhebliche Konzentrationsschwankungen im Raffinat und Rückextrakt erkennen, die auf eine ungleichmäßige Dosierung durch die Pumpen zurückzuführen sind. Legt man die Mittelwerte zugrunde, so wurde für Zink(II) eine Restkonzentration im Raffinat von 18,4 mg/l und für Cadmium(II) von 0,83 mg/l erhalten. Vergleicht man die erhaltenen Werte mit denen, die sich aus den McCabe-Thiele-Diagrammen ergeben, so fällt auf,

daß letztere um Größenordnungen niedriger liegen (vgl. Tabelle 9.3). Die zwei praktischen Trennstufen entsprechen dabei weniger als einer theoretischen Stufe. Es ist nahelegend anzunehmen, daß die Kontaktzeit der Phasen in den Mixern mit 1,5 min bei der Extraktion und 3 min bei der Rückextraktion für einen vollständigen Phasenübergang der Metallspezies nicht ausreichte. Zur Erklärung dieser Tatsache wären weitere Untersuchungen notwendig.

Tabelle 9.1 Zn(II)-und Cd(II)-Extraktion mit Aliquat 336 in der MSU 0,5 - Volumenströme, Phasenverhältnisse und Metallkonzentrationen

Parameter	experimentelle Werte Mittelwerte im stationären Zustand (Minimal- und Maximalwerte)	berechnete Werte
Volumenströme in l/h (Zusammensetzung)		
Speiselösung/Raffinat ([HCl] = 0,001 M, [NaCl] = 0,5 M, [Na ₂ SO ₄] = 0,1 M in dest. Wasser)	2 (1,89 - 2,13)	2
organische Phase ([Aliquat 336] = 0,5 M in Paraffin/1-Decanol (9:1))	1,86 (1,72 - 2,07)	2
Rückextraktionslösung/Rückextrakt ([en] = 0,5 M, [Na ₂ SO ₄] = 0,1 M in dest. Wasser)	0,22 (0,075 - 0,435)	0,2
Phasenverhältnisse		
V_{Ex}	1,08	1
V_{REx}	8,45	10
Metallkonzentrationen in mg/l		
Speiselösung		
Zn(II)	500	500
Cd(II)	49,2	50
Cu(II)	48,7	50
Raffinat		
Zn(II)	18,4 (8,3 - 40,6)	< 0,05
Cd(II)	0,83 (0,12 - 3,11)	< 0,025
Cu(II)	43,6 (37,2 - 50,8)	> 45
Rückextrakt		
Zn(II)	4375 (2745 - 6241)	5000
Cd(II)	458 (138 - 1114)	500
Cu(II)	17,8 (7,8 - 25)	< 50

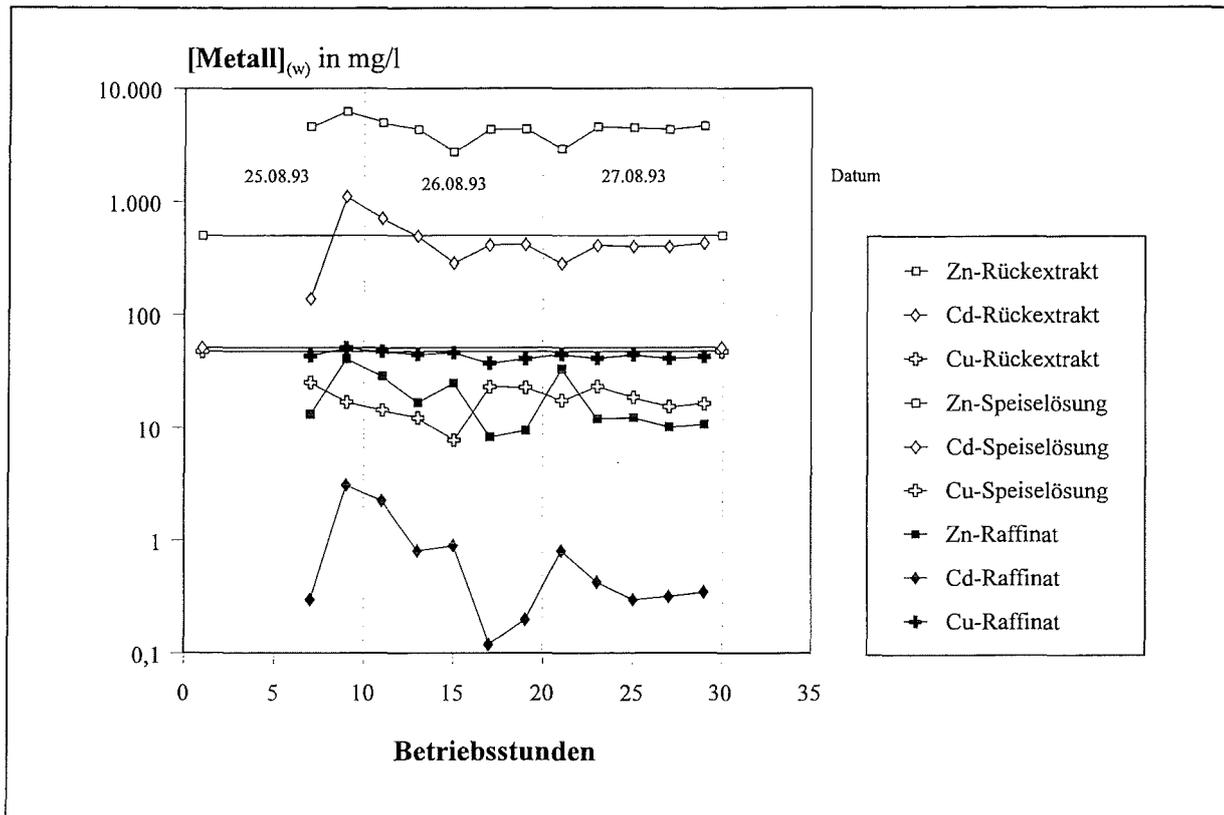


Abb. 9.1 Zn(II)-und Cd(II)-Extraktion mit Aliquat 336 in der MSU 0,5
- Schwermetallkonzentrationen in der Speiselösung im Raffinat
und im Rückextrakt

Im Rückextrakt wurden entsprechend der Phasenverhältnisse und Extraktionsausbeuten eine Zink(II)-Konzentration von ca. 4,4 g/l und eine Cadmium(II)-Konzentration von ca. 0,46 g/l erreicht. Der Kupfer(II)-Gehalt im Rückextrakt entspricht mit 17,8 mg/l 4 % der eingesetzten Kupfer(II)-Menge und lag damit im erwarteten Bereich.

Insgesamt zeigte sich, daß die Übertragbarkeit der Grundlagenuntersuchungen für Zn(II) und Cd(II) auf den kontinuierlichen Prozeß unter den gewählten Bedingungen nicht so gut war wie für Hg(II). Da die organische Phase in der Versuchszeit 22 Extraktions-Rückextraktionszyklen durchlief, kann aber davon ausgegangen werden, daß der Prozeß stabil arbeitet. Die Hauptmengen von Zn(II) (> 96 %) und Cd(II) (> 98 %) konnten aus der Speiselösung abgetrennt und gleichzeitig im Rückextrakt um den Faktor ca. 9 angereichert werden. Dabei wurde eine weitgehende Abtrennung von Cu(II) erreicht, die durch eine Waschstufe noch verbessert werden kann.

9.2. Verfahrensmöglichkeiten für die Zink(II)- und Cadmium(II)-Abtrennung aus dem 3R-Filtrat

Im Rahmen des 3R-Verfahrens erscheint es ausreichend, die Hauptmengen von Zn(II) und Cd(II) aus der Prozeßlösung abzutrennen. Diese Vorgabe kann bei einer Chloridkonzentration in der Speiselösung von 0,5 M mit zwei Trennstufen erreicht werden. So lassen sich beide Metalle im relevanten Konzentrationsbereich bei einem Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 1$ zu $> 95\%$ extrahieren. Unter Einsatz von drei Trennstufen ist ein vergleichbares Resultat im Phasenverhältnis $V_{\text{Ex}} = 10$ zu erwarten, wobei die Metalle entsprechend in der organischen Phase angereichert werden.

Im Anschluß an die Extraktion müssen coextrahiertes Pb(II), Fe(III) und Cu(II) durch Waschen mit einer ca. 0,1 M Chloridlösung (z.B. verdünntes RGWW) weitgehend aus der organischen Phase abgetrennt werden. Dieser Reinigungsschritt ist für die Zn-Elektrolyse wichtig, da sich die Abscheidung sonst wesentlich verschlechtert. Mit zwei Trennstufen kann dabei im Phasenverhältnis $V_{\text{Wa}} = 10$ der Zn(II)-Eintrag in die wäßrige Phase gering gehalten werden. Zur Rückführung der trotzdem ins Waschraffinat übergegangenen Zn(II)-Menge bietet sich die Einleitung der Lösung in die Speiselösung an.

Im Rückextraktionsschritt können Zn(II) und Cd(II) mit wäßriger Ethylendiaminlösung aus der organischen Phase abgetrennt und konzentriert werden. Bei Phasenverhältnis $V_{\text{REx}} = 10$ reichen zwei Trennstufen aus, um die organische Phase zu regenerieren. Die Ethylendiaminkonzentration in der Rückextraktionslösung muß dabei entsprechend der aufzunehmenden Metallmenge gewählt werden.

Aus dem erhaltenen Rückextrakt können beide Metalle elektrochemisch gewonnen werden. Dabei kann davon ausgegangen werden, daß sich dieser Verfahrensschritt aufwendiger als für Quecksilber gestaltet.

Eine andere Verfahrensvariante beinhaltet die weitgehende Trennung von Zn(II) und Cd(II) nach der gemeinsamen Extraktion. Voraussetzung dafür ist eine höhere Chloridkonzentration in der Speiselösung (≥ 1 M), durch die sich die Zn(II)-Extraktion verbessert. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, mit einer niedrigeren Aliquat 336-Konzentration in der organischen Phase zu extrahieren. Aus dieser Extraktphase kann nach der Waschstufe Zink(II) schon mit Wasser rückextrahiert werden, während Cadmium(II) in der organischen Phase zurückbleibt. Im Anschluß erfolgt die Rückextraktion von Cd(II) mit wäßriger Ethylendiaminlösung.

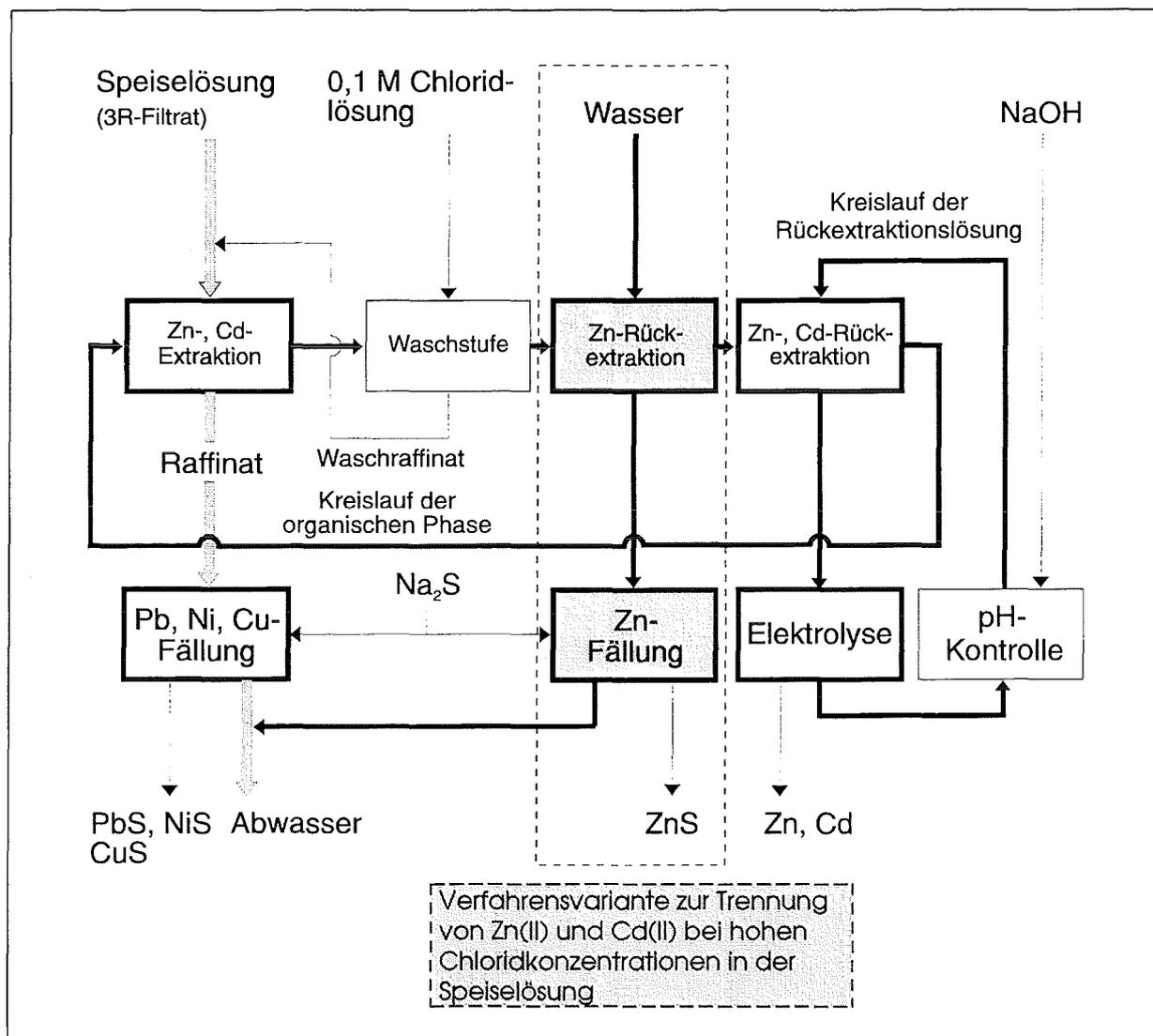


Abb. 9.2 Verfahrensvorschlag für die Abtrennung der Schwermetalle aus dem 3R-Filtrat

Aus dem wäßrigen Zink(II)-Rückextrakt kann das Metall entweder durch Extraktion mit D2EHPA und Rückextraktion mit Schwefelsäure weiter konzentriert werden oder es wird einfacher als Hydroxid oder Sulfid gefällt. Dieser Niederschlag würde sich im Gegensatz zu dem Fällungsprodukt direkt aus dem 3R-Filtrat durch einen weitaus höheren Zinkgehalt auszeichnen, so daß er einer Verwertung zugeführt werden kann. Cadmium(II) kann elektrochemisch aus der wäßrigen Ethylendiaminlösung abgeschieden werden. Dabei sind nur relativ kleine Stoffmengen abzuschneiden (ca. 1 Mol-% der Zinkmenge) und dieser Verfahrensschritt vereinfacht sich.

Nach der weitgehenden Abtrennung von Zn(II) und Cd(II) mit Aliquat 336 bleiben Blei(II), Nickel(II) und Kupfer(II) im Raffinat. In weiteren extraktiven Ab- und Auftrennungsschritten könnten prinzipiell Nickel(II) und Blei(II) mit D2EHPA und

Kupfer(II) sehr selektiv mit DBBTH abgetrennt werden. Derartige Prozeßschritte erscheinen allerdings bei den kleinen Konzentrationen der genannten Metalle als nicht sehr sinnvoll. Eine Fällung dieser sich im Verbrennungsprozeß lithophil verhaltenden Metalle (vgl. Abschnitt 1.1.) und die Rückführung des Niederschlags mit dem Filterstaub in den Ofen sollte die kostengünstigste Lösung darstellen.

10. Zusammenfassung

Bei Hausmüllverbrennungsanlagen mit nasser Rauchgasreinigung entsteht schwermetallhaltiges, salzsaures Rauchgaswaschwasser, aus dem vor allem Quecksilber abgetrennt werden muß. Für die Entwicklung eines Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahrens zur Quecksilberentfernung wurde nach vergleichenden Untersuchungen als Extraktionsmittel das quartäre Ammoniumsalz Aliquat 336 ausgewählt.

Die Quecksilberextraktion wird neben dem Extraktionsmittel vom Verdünnungsmittel und dem als Lösungsvermittler (Modifier) verwendeten langkettigen Alkohol beeinflusst. Die Grundlagenuntersuchungen zur Zusammensetzung der organischen Phase ergaben, daß ein Kompromiß zwischen der Stabilität, dem Extraktionsvermögen für Hg(II), der Coextraktion von HCl und den Verlusten an Extraktionsmittel eingegangen werden muß. Gelöst in einem Gemisch aus 1-Decanol und Paraffin im Volumenverhältnis 1 : 9 eignet sich Aliquat 336 nahezu temperaturunabhängig für die Quecksilber(II)-Extraktion aus Waschwässern mit einer Salzsäurekonzentration zwischen 0,5 und 5 M. Dabei nimmt mit steigender Salzsäurekonzentration die Quecksilber(II)-Extraktion ab und die Coextraktion von Metallen und HCl zu. Coextrahierte Spezies können aber bis auf Cd(II) in einer Waschstufe nach der Extraktion aus der organischen Phase weitgehend abgetrennt werden. Insgesamt erhöht sich der Aufwand zur selektiven Quecksilber(II)-Abtrennung mit steigender Salzsäurekonzentration im RGWW. Durch die Anwesenheit von Bromid und wesentlich stärker durch Iodid in der Speiselösung verbessert sich die Hg(II)-Extraktion. Liegen Iodid und Quecksilber(II) in vergleichbaren Konzentrationen vor, geht Iodid zusammen mit Quecksilber(II) vollständig in die organische Phase über.

Die Rückextraktion von Quecksilber(II) ist nahezu quantitativ und temperaturunabhängig mit wäßriger Ethylendiaminlösung möglich. Für das Verteilungsverhältnis D_{Hg} wurden dabei ausgeprägte Abhängigkeiten vom pH-Wert der wäßrigen Phase sowie von der Bromid- und Iodidionenkonzentration in der organischen Phase gefunden. Vor allem Iodid behindert die Rückextraktion und zeigt die Tendenz sich bei Kreislauf-führung in der organischen Phase anzureichern. Durch Waschen der Extraktphase vor der Rückextraktion mit einer salzsauren Wasserstoffperoxidlösung kann jedoch der Einfluß der Iodidionen unterbunden werden.

Die Untersuchungen zur elektrochemischen Quecksilberabscheidung aus dem Rückextrakt ergaben, daß auf diesem Weg eine Abtrennung von metallischem Quecksilber

aus dem Prozeß und eine Kreislaufführung der Rückextraktionslösung ermöglicht wird.

Die Quecksilberabtrennung wurde in kontinuierlich arbeitenden Mixer-Settler-Anlagen im Labor- und im halbtechnischen Maßstab mit Modellösungen und realem Rauchgaswaschwasser der Versuchsanlage TAMARA für Salzsäurekonzentrationen in der Speiselösung zwischen 0,5 und 5 M getestet. Dabei konnten insgesamt die aus den Grundlagenuntersuchungen gewonnenen Ergebnisse bestätigt werden. In den Tests mit realem RGWW zeigte sich, daß eine sichere Abtrennung des Hg auf Restkonzentrationen $< 50 \mu\text{g/l}$ nur über die Einstellung eines oxidierenden Milieus in der Speiselösung erreicht werden kann. Durch den Zusatz von $2 \text{ mmol/l H}_2\text{O}_2$ zur Speiselösung konnten Restkonzentrationen von ca. $5 \mu\text{g/l}$ erzielt werden. Die Wirkung des Wasserstoffperoxids ist offensichtlich auf die Oxidation von im Rauchgaswaschwasser vorliegendem Hg(I) zu Hg(II) zurückzuführen.

Insgesamt ist es möglich, Quecksilber selektiv aus dem sauren Rauchgaswaschwasser mit einer Chloridkonzentration von 0,5 - 1 M in einem kontinuierlichen Prozeß, der aus zwei Stufen Extraktion, einer Waschstufe mit saurer H_2O_2 -Lösung, einer Waschstufe zur Abtrennung von coextrahierten Verbindungen und einer zweistufigen Rückextraktion sowie einer Elektrolyse besteht, sicher bis auf Restkonzentrationen $< 50 \mu\text{g/l}$ abzutrennen. Der oxidierende Waschschrift gewährleistet dieses Ergebnis auch bei hohen Iodidkonzentrationen in der Speiselösung. Das H_2O_2 -haltige Waschraffinat kann im Anschluß in die Speiselösung eingeleitet werden, um das notwendige oxidierende Milieu für die Extraktion zu erzeugen. Quecksilber(II) kann in diesem Prozeß um Faktoren ≥ 200 im Rückextrakt angereichert und anschließend elektrochemisch zum Metall reduziert werden. Organische Phase und Rückextraktionslösung werden dabei im Kreislauf geführt. Dieses Verfahren ist prinzipiell auch auf Speiselösungen übertragbar, die eine Salzsäurekonzentration bis etwa 5 M besitzen. Dabei würde sich der Aufwand für eine Quecksilberabtrennung von 50 mg/l auf Restkonzentrationen von etwa $50 \mu\text{g/l}$ mit vierstufiger Extraktion, drei Waschstufen und dreistufiger Rückextraktion auf insgesamt zehn Trennstufen erhöhen.

Weiterhin wurde die extractive Auf- und Abtrennung von Cd(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) und Zn(II) aus einer Prozeßlösung des vom Forschungszentrum Karlsruhe entwickelten Verfahrens zur Rauchgasreinigung mit Rückstandsbehandlung (3R-Verfahren) untersucht. Für die Extraktion der Schwermetalle aus dieser Lösung wurden verschiedene Extraktionsmittel getestet. Es ergab sich, daß alle betrachteten Metalle mit dem Kationenaustauscher D2EHPA extrahiert werden können. Mit dem

Anionenaustauscher Aliquat 336 lassen sich Zink(II) und Cadmium(II) abtrennen und mit dem Chelatbildner DBBTH ist eine selektive Kupfer(II)-Extraktion möglich.

Für eine selektive Abtrennung von Zn(II) und Cd(II) wurde die Extraktion mit Aliquat 336 näher untersucht. Es zeigte sich, daß ab einer Chloridkonzentration von ca. 0,5 M in der Speiselösung Zink(II) und Cadmium(II) in einem zur Quecksilber(II)-Extraktion ähnlichen Prozeß abgetrennt, mit Ethylendiaminlösung rückextrahiert und elektrochemisch reduziert werden können. Die kontinuierliche Extraktion von Cd(II) und Zn(II) in Gegenwart von Cu(II) wurde in einer Labor-Mixer-Settler-Anlage getestet. Die beiden Metalle konnten weitgehend aus der Speiselösung abgetrennt und in wäßriger Ethylendiaminlösung konzentriert werden.

Eine Modifizierung des Prozesses zur Trennung der beiden Metalle erscheint dabei auch möglich, wenn zuerst Zink(II) mit Wasser und danach Cadmium(II) mit Ethylendiaminlösung rückextrahiert wird. Aus dem wäßrigen Zink(II)-Rückextrakt kann das Metall dann entweder mit D2EHPA erneut extrahiert und weiter konzentriert werden, oder es wird unter Einsatz von Fällungsreagenzien abgetrennt.

11. Experimentelle Angaben

11.1. Chemikalien

Alle für die Grundlagenuntersuchungen eingesetzten anorganischen Chemikalien hatten den Reinheitsgrad „zur Analyse“ und waren Handelsprodukte der Firmen Merck oder Fluka. Von den verwendeten Extraktionsmitteln hatte TOA (Henkel) einen Gehalt von 95 %, D2EHPA (Bayer) von ca. 98 % und Aliquat 336 (Henkel) von 90 %. Eine von Aliquat 336 durchgeführte Elementaranalyse ergab 72,46 % Kohlenstoff, 12,79 % Wasserstoff, 2,93 % Stickstoff und 7,39 % Chlor. Die Verbindungen THEDA, NS und NO [11.1] wurden von Prof. Dr. J. Beger (TU Bergakademie Freiberg) und DBBTH [11.2] Prof. Dr. L. Beyer (Universität Leipzig) zur Verfügung gestellt. Als Verdünnungsmittel wurde ein Gemisch aus n-Paraffinen (Decan - Tridecan) der Firma Veba verwendet. Die als Modifier eingesetzten Alkohole wurden von den Firmen Merck oder Fluka bezogen. Sie hatten nachfolgend angegebene Gehalte 1-Heptanol > 99 %, 4-Heptanol 98 %, 3-Ethyl-3-pentanol > 98 %, 1-Octanol > 99 %, 1-Nonanol > 98 %, 1-Decanol > 99 %, 1-Undecanol > 98 %, 1-Dodecanol > 98 % und 1-Tetradecanol > 98 %. Ethylendiamin (Merck) hatte einen Gehalt von > 99 %.

11.2. Durchführung der Experimente

11.2.1. Grundlagenuntersuchungen

In den Verteilungsuntersuchungen wurden über Einwaagen Stammlösungen der Verbindungen hergestellt und danach auf die erforderlichen Konzentrationen verdünnt. Bei den Rückextraktionsversuchen wurden die organischen Phasen vorher mit den Metallspezies beladen. Zur Überführung von Aliquat 336 in die Bromidform wurde vom Extraktionsmittel mittels Silberoxid das Hydroxid gewonnen, das anschließend mit Bromwasserstoffsäure umgesetzt wurde. Die Iodidform wurde durch mehrfachen Kontakt einer organischen Phase mit gesättigter Kaliumiodidlösung hergestellt.

Die Verteilungsuntersuchungen wurden entweder im Schütteltrichter (50 oder 100 cm³) oder bei Verwendung von Radiotracer in Mikrozentrifugenröhrchen (2 cm³) ausgeführt. Wenn nicht anders angegeben wurden wäßrige und organische Phase im Verhältnis 1 : 1 mechanisch 30 min geschüttelt, getrennt und im Anschluß zentrifugiert und vermessen. Die Temperaturen sind bei den entsprechenden Untersuchungen ange-

geben. Eine Ausnahme bilden die Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der HCl-Extraktion, bei denen die Phase im thermostatisierten Becherglas gerührt wurden.

11.2.2. Mixer-Settler-Experimente

Für die Untersuchungen zur kontinuierlichen Extraktion wurden die Mixer-Settler-Anlagen MSU 0,5 und MSU 5 (Meab Metallextraktions AB, Schweden) eingesetzt und die Lösungen mit Membranpumpen (ProMinent gamma G7/a, ProMinent Dosiertechnik GmbH) dosiert. Bei der MSU 5 wurde für die Speiselösung eine Schlauchpumpe (VP 10, Verder) verwendet. Die Versuchsaufbauten sind in Abschnitt 9. angegeben. Die Rührerdrehzahlen in den Mixern wurden so gewählt, daß ein Transport der Phasen in der Anlage und eine vollständige Entmischung der gebildeten Emulsion in den Settlern gewährleistet war.

Am Anfang der Versuche wurden die Mixer und Settler mit organischer Phase und Speiselösung bzw. Waschwasser oder Rückextraktionslösung gefüllt. In den Untersuchungen mit der MSU 0,5 wurden die stündlich ablaufenden Mengen an Raffinat und Rückextrakt in Meßzylindern aufgefangen und die Konzentrationen gemessen. Bei der Hg(II)-Extraktion aus einer Speiselösung mit einer Salzsäurekonzentration von 5 M in der MSU 5 wurden ebenfalls stündlich beprobt. Waschraffinat und Rückextrakt wurden aufgefangen und vom Raffinat ca. 1 l abgenommen. In diesen Versuchen mit Modellösungen erfolgten die Konzentrationsbestimmungen der Speiselösung im Vorratsbehälter. Bei der Extraktion aus RGWW mit der MSU 5 wurde im Dreistundenrhythmus beprobt. Waschraffinat und Rückextrakt wurden über den Zeitraum in Meßzylindern aufgefangen. Von Speiselösung und Raffinat wurden für die Messungen Proben von ca. 1 l abgenommen.

11.2.3 Elektrochemische Reduktion

Die Untersuchungen zur elektrochemischen Abscheidung von Hg, Cd und Zn wurden in einem mit Magnetrührer versehenen Becherglas durchgeführt, das zwei Anoden und dazwischen in einem Abstand zueinander von je 1 cm eine Kathode enthielt. Als Anode wurden zwei mit RuO₂-aktivierte Titanelektroden (TiO₂/RuO₂ = 7/3) (Heraeus) eingesetzt. Die Kathoden bestanden aus Kupfer, Eisen oder Zink. Es wurde über ein Gleichspannungsregler (Statron 3203, VEB Statron Fürstenwalde) eine konstante

Stromstärke eingestellt und das Kathodenpotential durch Stromschlüssel gegen eine Ag/AgCl-Elektrode (Forschungsinstitut Meinsberg) gemessen.

11.3. Analytik

11.3.1. Bestimmung der Metallkonzentrationen

Die Bestimmung der Verteilungsgleichgewichte in den Grundlagenuntersuchungen erfolgte überwiegend durch Radiotracer. Es wurden verwendet Cd^{115} , Cu^{64} , Fe^{59} , Hg^{203} , Ni^{63} und Zn^{65} (Isocommerz GmbH, Medgenix Diagnostics). Die Messungen erfolgten für γ -Strahler an dem Geräten Cobra II (Canberra-Packard) und für β -Strahler an einem Tricarb 2500 (Canberra-Packard).

Weiterhin wurde Quecksilber z.T. in den Grundlagenuntersuchungen und in den Versuchen mit den Mixer-Settler-Anlagen durch Kaltdampf-AAS mit dem Quecksilber-Analysator Hg 254 (Dr. R. Seitner Meß- und Regeltechnik GmbH) bestimmt. Die Auswertung erfolgte über Eichkurve. Für die Hg-Bestimmung in der organischen Phase wurde dafür das Metall durch mehrfachen Kontakt mit konzentrierter Salpetersäure („suprapur“, 65 %) rückextrahiert.

Bei der elektrochemischen Reduktion wurden Zink(II) und Cadmium(II) komplexometrisch mit EDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T titriert [11.3]. Die Messung der Metallkonzentrationen bei den Versuchen mit den Mixer-Settler-Anlagen und insgesamt die Bleibestimmung erfolgte durch die Totalreflektierende Röntgenfluoreszenzanalyse mit dem Gerät Atomika Extra II A (Atomika). Die organischen Phasen wurden dabei vorher in einem Plasmaverascher 200-G (Technics Plasma GmbH) zerstört.

11.3.2. Bestimmung der Halogenidkonzentrationen

Die Chloridkonzentration wurde durch argentometrische Titration nach *Mohr* [11.4] und die Bromidkonzentration mittels TRFA bestimmt. Die Verteilungsverhältnisse von Iodspezies wurden über den Zusatz von I^{131} als Radiotracer ermittelt. Im RGWW wurde die Iodidkonzentration spektralphotometrisch (137 UV, Perkin-Elmer) entsprechend nachstehender Vorschrift gemessen.

Bestimmung der Iodidkonzentration im RGWW: Nach Bestimmung der Säurekonzentration im RGWW (pH-Titration) wurden 100 ml Probe ($[\text{Iodid}] = 5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) mit festem NaOH auf einen pH-Wert von ca. 1,6 eingestellt. Zur Abtrennung von Hg(II) wurde die Lösung mit 1 g Zinkpulver versetzt und eine Stunde gerührt (Hg(II)-Restkonzentration ca. $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$). Im Anschluß wurden Zinkamalgam und überschüssiges Zinkpulver abfiltriert und zweimal mit je 3 ml dest. Wasser gewaschen. Von den vereinigten wäßrigen Lösungen wurden 100 ml in einen Schütteltrichter pipettiert und mit 1 ml konzentrierter Salzsäure (32 %-ig) sowie 2 ml Kaliumchromatlösung (5 g K_2CrO_4 pro 100 ml) versetzt. Es wurden 3 ml Paraffin zugegeben und 20 min geschüttelt ($D_{\text{Iod}} = 17,6$). Danach wurde die organische Phase abgetrennt, zentrifugiert und die Extinktion in einer 1 cm Quarzküvette bei 520 nm gemessen ($\epsilon_{\text{Iod}} = 867 \text{ l/mol cm}$). Die Auswertung erfolgte über eine unter gleichen Bedingungen erstellte Eichkurve.

11.3.3 pH-Messung bzw. Säure- und Basenbestimmung

Die pH-Werte wurden mit einem pH-Meßgerät (Knick) bestimmt, das vorher für den entsprechenden Bereich kalibriert wurde. Weiterhin wurden Säure- und Basenkonzentrationen durch Titration mit Natronlauge bzw. Salzsäure ermittelt. Die Endpunktsbestimmung erfolgte dabei über das Maximum des Differenzenquotienten $\Delta \text{pH} / \Delta V_{\text{NaOH}}$ [11.5]. Für die Ermittlung der HCl-Konzentrationen in der organischen Phase wurde eine Probe mit dem ca. zehnfachen Volumen an dest. Wasser gerührt und im wäßrig-organischen Zweiphasensystem titriert.

11.3.4. Bestimmung kleiner Aliquat 336- und Ethylendiaminkonzentrationen

Die Extraktionsmittelverluste wurden über gemeinsame Extraktion von Bromphenolblau und Aliquat 336 in Chloroform spektralphotometrisch (Spekol 11, Carl Zeiss Jena; 137 UV, Perkin-Elmer) entsprechend einer in der Literatur angegebenen Vorschrift bestimmt [11.6]. Für die Ethylendiaminbestimmung wurde eine Literaturvorschrift [11.7] den speziellen Erfordernissen angepaßt.

Bestimmung kleiner Ethylendiaminkonzentrationen in wäßrigen Lösungen:

Reagenzien:

- A: 0,13 ml 1-Fluor-2, 4-dinitrobenzol (FDNB) mit Aceton p.A. auf 10 ml aufgefüllt
- B: 12,5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ auf 0,5 l mit dest. Wasser aufgefüllt
- C: 1 ml A und 10 ml B vermischt

Ein abgemessenes Probevolumen wurde neutralisiert und mit NaCl auf 50 ml aufgefüllt, so daß die Lösung eine Ethylendiaminkonzentration zwischen $5 \cdot 10^{-7}$ und $7,5 \cdot 10^{-6}$ M sowie eine Natriumchloridkonzentration von ca. 4 M enthielt. Diese Lösung wurde mit 5 ml frisch vorbereitetem Reagenz C versetzt und 30 min in einem Erlenmeyer-Kolben auf 60 - 75°C erwärmt. Danach wurden 3 Spatelspitzen Zellulose (Zellulose D mikrokristallin, Riedel-De Haën) zugegeben und die Lösung zum Abkühlen stehen gelassen. Der Feststoff wurde quantitativ aus dem Kolben in ein Filterrohr (Durchmesser 2 cm, P4), dessen Boden mit einem Filterpapier und Zellulose belegt war (3 Spatelspitzen Zellulose in Wasser aufgeschlämmt und angesaugt), überführt und dabei von der Lösung getrennt. Der Bodenkörper im Filterrohr wurde zuerst mit 3 ml 2 M Natronlauge und im Anschluß mit dest. Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser neutral reagierte. Danach wurde trockengesaugt. Zur Abtrennung von Reaktionsprodukten auf FDNB und Monoaminen (aus Aliquat 336) wurde der Bodenkörper mehrmals mit n-Butanol gewaschen, bis der Alkohol farblos blieb (ca. 5 ml). Im Anschluß wurde wieder trockengesaugt und das Bis(2, 4-dinitrophenyl)ethylendiamin portionsweise mit DMF p.A. von der Zellulose abgelöst, die Lösung in einem Maßkolben gesammelt und auf insgesamt 10 ml aufgefüllt. Von der DMF-Lösung wurde dann in einer 1 cm Quarzküvette die Extinktion bei 363 nm gemessen (137 UV, Perkin-Elmer). Die Auswertung erfolgte über eine unter gleichen Bedingungen erstellte Eichkurve. Für die Bestimmung der Ethylendiaminkonzentrationen in der organischen Phase wurde eine Probe der organischen Phase zweimal mit dem gleichen Volumen an 1 M Salzsäure extrahiert. Die vereinigten wäßrigen Lösungen wurden zentrifugiert und im Anschluß die Ethylendiaminkonzentration entsprechend vorstehender Verfahrensweise bestimmt.

12. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen, Symbole und Konzentrationsangaben

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Abb.	Abbildung
Aliquat 336	Methyltri(octyl/decyl)ammoniumchlorid
dest.	destilliert
FZK	Forschungszentrum Karlsruhe
D2EHPA	Bis(2-ethylhexyl)phosphorsäure
DBBTH	N, N-Dibutyl-N'-benzoylthioharnstoff
MVA	Müllverbrennungsanlage
NO	7-Aza-7-hexyl-10-oxadoeicosan
NS	7-Aza-7-hexyl-10-thiadoeicosan
PCDD	polychlorierte Dibenzodioxine
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
3R	Rauchgasreinigung mit Rückstandsbehandlung
RGR	Rauchgasreinigung
RGWW	Rauchgaswaschwasser
s.	siehe
TAMARA	Testanlage zur Müllverbrennung, Abgasreinigung, Rückstandsverwertung, Abwasserbehandlung
THEDA	N, N, N', N'-Tetrahexylethylendiamin
TOA	Trioctylamin
vgl.	vergleiche
Vol.	Volumen

Symbole

A, B	Beispielsubstanzen
a	Aktivität
D	Verteilungsverhältnis
E	Extraktionsausbeute
EM	Extraktionsmittel
en	Ethylendiamin
f	Aktivitätskoeffizient
F	Faraday-Konstante

H_U	unterer Heizwert
HL	Kationenaustauscher, mit organischem Anion L^-
I	Ionenstärke
I	Stromstärke
i	Zählvariable
j	Stromdichte
K_{Ex}	Extraktionskonstante
K_{Ex}^*	thermodynamische Extraktionskonstante
K_i	i-te Komplexbildungskonstante
k	Nummer der theoretischen Stufe, aus der eine Phase austritt
M^{z+}	Metallion mit der Ladung z
m	Masse
n	Stöchiometriefaktor
n_i	Stöchiometriefaktor der i-ten Reaktion
$n_{abgeschieden}$	abgeschiedene Stoffmenge
org	organische Phase
P	solvatisierendes Extraktionsmittel
p	Stöchiometriefaktor
QX	Anionenaustauscher, organisches Kation Q^+ und Anion X^-
q	Stöchiometriefaktor
R	Alkylrest
RM	Rückextraktionsmittel
r	Stöchiometriefaktor
s	Solvatationszahl
t	Zeit
U	Spannung
$V_{(org)/(w)}$	Volumen bzw. Volumenstrom der organischen/wäßrigen Phase
$V_{Ex/REx/Wa}$	Phasenverhältnis der Extraktion/Rückextraktion/Waschstufe
v	Anzahl der Reaktionsprodukte
W	Reaktive Komponente im Waschwasser
w	wäßrige Phase
X^-	anorganisches Anion
z	Ladungszahl
y	maximale Ligandenzahl
α	Trennfaktor
β_i	i-te Bruttokomplexbildungsstabilitätskonstante
Φ	Korrekturfunktion

Konzentrationsangaben

$[A]$	Gesamt- bzw. Ausgangskonzentration von A
$[A]_{(w)/(org)}$	Konzentration von A in der wäßrigen/organischen Phase
$[A]_{(w)/(org)k}$	Konzentration von A in der wäßrigen/organischen Phase bei Austritt aus der k-ten Stufe

13. Literaturverzeichnis

- [1.1] Umweltbundesamt (Hrsg.)
Daten zur Umwelt 1990/91, Erich Schmidt Verlag, Berlin (1992)
- [1.2] Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall), Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen vom 14. Mai 1993, Bundesanzeiger Jahrgang 45, Nr. 99a
- [1.3] J. Vehlow
Reststoffbehandlung - Schadstoffsenske Thermische Abfallbehandlung, Beitrag zur FDBR-Konferenz, Düsseldorf, 28. September 1995
- [1.4] The International Ash Working Group
An International Perspective on Characterisation and Management of Residues From Municipal Solid Waste Incineration, July 1995, Vol. 1, Chapter 8
- [1.5] 17. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSchV), Bundesgesetzblatt, Teil 1, 2545, corr. 2832
- [1.6] H. Vogg, A. Christmann, K. Wiese
VGB Kraftwerkstechnik 68 (1988) 258
- [1.7] J. Vehlow, H. Braun, K. Horch, A. Merz, J. Schneider, L. Stieglitz, H. Vogg
Waste Management Res. 8 (1990) 461
- [1.8] H. Vogg
Chem.-Ing.-Tech. 60 (1988) 247
- [1.9] H. Braun, M. Metzger, H. Vogg
Müll und Abfall 2 (1986) 62
- [1.10] H. Braun, M. Metzger, H. Vogg
Müll und Abfall 3 (1986) 89
- [1.11] H. Vogg, H. Braun, M. Metzger, J. Schneider
Waste Management Res. 4 (1986) 65
- [1.12] D. O. Reimann
Aufteilung von anorganischen Schadstoffen und Schwermetallen auf die feste und gasförmige Phase bei Verbrennungsvorgängen, VDI Seminar 43-59-07, Dioxin- und Gesamtemissionsminimierungstechniken mit Betriebserfahrungen, München, 14. - 15. September 1995
- [1.13] Rahmen-Abwasser-VwV: Anhang 47 der Allgemeinen Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer vom 8. September 1989, GMBI Nr. 25, S. 518

- [1.14] F. W. Albert
VGB Kraftwerkstechnik 71 (1991) 776
- [1.15] Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen vom
27. August 1986 (Abfallgesetz - AbfG), §§ 1 a, 3 II
- [1.16] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch
Luftverunreinigungen, Geräusche und Erschütterungen in der Fassung
vom 14. Mai 1990 (Bundes Immissionschutzgesetz - BImSchG), § 5 I Nr.3
- [1.17] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umwelt-
verträglichen Beseitigung von Abfällen vom 27. September 1994
(KrW-/AbfG), §§ 4, 5 und 6
- [1.18] R. Enders, C. Vater, M. Jekel
Müll und Abfall 8 (1991) 482
- [1.19] R. Enders, J. Ritz, M. Jekel
Rauchgaswaschwasser - Behandlung mit Fällungsverfahren in K. J. Thomé-
Kozmiensky (Hrsg.): Thermische Abfallbehandlung, EF-Verlag für Energie
und Umwelttechnik, Berlin 1994, S. 650 - 665
- [1.20] M. Jekel, J. Ritz, C. Vater
Abwässer und deren Behandlung in K. J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.):
Müllverbrennung und Umwelt, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik,
Berlin 1991, S. 375 - 409
- [1.21] B. M. Kim
Treatment of Metal Containing Wastewater with Calcium Sulfide,
AIChE Symposium Series 209 Vol. 77 (1980) 39 - 44
- [1.22] R. W. Peters, Y. Ku
Batch Precipitation Studies for Heavy Metal Removal by Sulfide Precipitation,
AIChE Symposium Series 243 Vol. 81 (1985) 9 - 27
- [1.23] K. H. Lanouette
Chem. Eng. 17 (1977) 73
- [1.24] H. Braun
unveröffentlichte Arbeiten 1986
- [1.25] H. Braun
persönliche Mitteilung
- [1.26] Bayer AG, Lewatit -Selektivaustauscher, Eigenschaften und Anwendung von
lewatit tp 214, Firmenschrift, Juli 1992
- [1.27] H.-J. Bart, R. Marr, J. Draxler, J. Hartl
Chem. Eng. Technol. 13 (1990) 313
- [1.28] H.-J. Bart, J. Draxler, R. Marr
Chem. Ing. Tech. 62 (1990) 858

- [1.29] K. J. Thomé-Kozmiensky
Müllverbrennung und Umwelt, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik,
Berlin 1991, S. 594 - 597
- [1.30] K. J. Thomé-Kozmiensky
Müllverbrennung und Umwelt, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik,
Berlin 1991, S. 482 - 485
- [1.31] D. Lutz, H. Hofman
Chem.-Ing.-Tech. 66 (1994) 231
- [1.32] R. Cousin
Abfallwirtschaftsjournal 5 (1993) 759
- [1.33] K. Kürzinger, E. Thomé
Spezifikation von Wertstoffen aus der Rauchgasreinigung und ihre
Verwertungsmöglichkeiten in K. J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.):
Thermische Abfallbehandlung, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik,
Berlin 1994, S. 644 - 650
- [2.1] G. M. Ritcey, A. W. Ashbrook
Solvent Extraktion, Part I, Elsevier,
Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo 1984
- [2.2] M. Aguilar
Graphical Treatment of Liquid-Liquid Equilibrium Data in S. Alegret (Editor):
Developments in Solvent Extraction, Ellis Horwood Limited,
Chichester 1988, p. 87 - 131
- [2.3] L. M. Gindin
Berechnung von Extraktionsprozessen, ZFW-Report Nr. 1/73, Dresden 1973
- [2.4] A. S. Kertes
Der Chemismus der Solventextraktion, in C. Hanson (Hrsg.):
Neuere Fortschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion, Sauerländer,
Aarau und Frankfurt a. Main 1974, S. 31 - 102
- [3.1] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Quecksilber, Teil B,
Systemnummer 34, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH,
Weinheim/Bergstraße 1965, S. 662, 799, 916
- [3.2] F. L. Moore
Environ. Sci. Technol. 6 (1972) 525
- [3.3] R. Caban, Th. W. Chabman
AIChE Journal 18 (1972) 904
- [3.4] K. A. Larson, J. M. Wiencek
Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 2714

- [3.5] W. S. Gronier
Report ORNL-TM-4209 (1973)
- [3.6] US Patent 3.785.803
- [3.7] US Patent 3.899.570
- [3.8] S. Schmidt, F. Dietze, E. Hoyer
Z. anorg. allg. Chem. 603 (1991) 33
- [3.9] P. Mühl, K. Gloe, E. Hoyer, L. Beyer
Z. Chem. 26 (1986) 81
- [3.10] M. Schuster
Nachr. Chem. Tech. Lab. 40 (1992) 682
- [3.11] J. Beger, R. Jacobi, K. Gloe, P. Mühl
Proc. ISEC'88, Moscow 1988 (UdSSR), Vol. III, S. 287
- [3.12] F. G. Seeley, D. J. Crouse
J. Chem. Eng. Data 11 (1966) 424
- [3.13] O. V. Singh, S. N. Tandon
J. inorg. nucl. Chem. 36 (1974) 439
- [3.14] F. G. Seeley, D. J. Crouse
J. Chem. Eng. Data 11 (1966) 424
- [3.15] J. G. H. du Preez, D. P. Shillington, B. J. A. M. van Brecht
Solvent Extr. Ion Exch. 2 (1984) 839
- [3.16] D. P. Shillington, B. K. Tait
Solvent Extr. Ion Exch. 9 (1991) 749
- [3.17] G. M. Ritcey, A. W. Ashbrook
Solvent Extraction, Part II, Elsevier,
Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo 1984
- [3.18] H. Remy
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 13. Auflage, Band I, Akademische
Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig 1970, S. 475 und 672
- [3.19] F. A. Cotton, G. Wilkinson
Anorganische Chemie, 2. Auflage, Verlag Chemie GmbH,
Weinheim/Bergstraße 1968, S. 567
- [3.20] E. Högfeltdt
Stability Constants of Metal-Ion complexes, Part A: Inorganic Ligands,
IUPAC Chemical Data Series, No. 21, Pergamon Press,
Oxford New York Toronto Sydney Paris Frankfurt 1982

- [3.21] N. M. Rice, M. R. Smith
J. appl. Chem. Biotechnol. 25 (1975) 379
- [3.22] T. Sato, T. Kato
J. inorg. nucl. Chem. 39 (1977) 1205
- [3.23] T. Sato, S. Murakami
Anal. Chim. Acta 82 (1976) 217
- [3.24] T. M. Florence, Y. J. Farrar
Anal. Chem. 40 (1968) 1200
- [3.25] T. Sato, T. Nakamura, T. Fujimatsu
Bull. Chem. Soc. Jpn. 54 (1981) 2656
- [4.1] Autorenkollektiv
Organikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1988, S. 187 und 227
- [4.2] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Quecksilber, Teil B,
Systemnummer 34, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH,
Weinheim/Bergstraße 1965, S. 651-663
- [4.3] Yu. G. Frolov, V. V. Sergievski
Zh. Neorg. Khim. 10 (1965) 369
- [4.4] V. S. Schmidt, V. N. Shesterikov
Zh. Fiz. Khim. 39 (1965) 440
- [4.5] V. N. Shesterikov, V. S. Schmidt
Zh. Fiz. Khim. 39 (1965) 3007
- [4.6] M. A. Muhammed
J. Radioanal. Chem. 30 (1976) 411
- [4.7] J. Bufalini, K. H. Stern
J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 4362
- [4.8] M. Caseres-Alonso, M. Costas, L. Andreoli-Ball, D. Patterson
Can. J. Chem. 66 (1988) 989
- [4.9] A. N. Fletcher, C. A. Heller
J. Phys. Chem. 71 (1967) 3742
- [4.10] Sun Xian-Da, Lu Wei-Qing, Liu Yun, Xu Jian-He, Chang Yao-Hui
Thermochimica Acta 176 (1991) 305
- [4.11] M. Majdan, R. P. Sperline, W. G. Gu, W.-H. Yu, H. Freiser
Solvent Extr. Ion Exch. 7 (1988) 987

- [4.12] M. L. Good, S. E. Bryan, F. F. Holland, Jr., G. J. Maus
J. inorg. nucl. Chem. 25 (1963) 1167
- [4.13] J. G. H. du Preez, D. P. Shillington, E. Herselman, H. E. Rohwer,
B. J. A. M. van Brecht, H. Wilke
Solvent Extr. Ion Exch. 13 (1995) 189
- [4.14] J. I. Bullock, S. S. Choi, D. A. Goodrick, D. G. Tuck, E. J. Woodhouse
J. Phys. Chem. 68 (1964) 2687
- [4.15] T. M. Florence, Y. J. Farrar
Anal. Chem. 40 (1968) 1200
- [4.16] A. M. El-Wakil, A. B. Farag, A. Kh. Ez-Eldin
Fresenius Z. Anal. Chem. 311 (1982) 522
- [4.17] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Quecksilber, Teil B,
Systemnummer 34, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH,
Weinheim/Bergstraße 1965, S. 650
- [4.18] R. W. Cattrall, H. Daud
J. inorg. nucl. Chem. 43 (1981) 779
- [4.19] O. V. Singh, S. N. Tandon
J. inorg. nucl. Chem. 36 (1974) 2083
- [4.20] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Quecksilber, Teil B,
Systemnummer 34, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH,
Weinheim/Bergstraße 1965, S. 297, 298
- [4.21] G. Ackermann, W. Jugelt, H.-H. Möbius, H. D. Suschke, G. Werner
Lehrwerk Chemie, Lehrbuch 5, Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie,
4. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,
Leipzig 1985, S.240
- [4.22] E.-G. Jäger, K. Schöne, G. Werner
Lehrwerk Chemie, Arbeitsbuch 5, Elektrolytgleichgewichte und
Elektrochemie, 3. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,
Leipzig 1985, S.277
- [5.1] V. V. Bagreev, C. Fischer, L. M. Yudushkina, Yu. A. Zolotov
J. inorg. nucl. Chem. 40 (1978) 553
- [5.2] J. G. H. du Preez, S. B. Schanknecht, D. P. Shillington
Solvent Extr. Ion Exch. 5 (1987) 789
- [5.3] G. Scibona, F. Orlandini, P. R. Danesi
J. inorg. nucl. Chem. 28 (1966) 1313
- [5.4] A. R. Selmer-Olsen
Acta Chem. Scand. 20 (1966) 1621

- [5.5] T. Sato, T. Nakamura, M. Kuwahara
Solvent Extr. Ion Exch. 1 (1983) 453
- [5.6] W. Zaborska, M. Leszko
Talanta 33 (1986) 769
- [5.7] A. Masana, M. Valiente
Solvent Extr. Ion Exch. 5 (1987) 667
- [5.8] C. Elejalde, F. Romero, J. M. Diaz
Fresenius J. Anal. Chem. 340 (1991) 182
- [5.9] A. M. Wilson, L. Churchill, K. Kilnk, P. Hovsepian
Anal. Chem. 34 (19962) 203
- [5.10] G. M. Ritcey, A. W. Ashbrook
Solvent Extraction, Part I, Elsevier,
Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo 1984, S. 141-142
- [5.11] J. Aparicio, I. Fernandez, J. Coello, M. Muhammed
Solvent Extr. Ion Exch. 6 (1988) 39
- [5.12] R. Chirizia, P. R. Danesi
J. inorg. nucl. Chem. 40 (1978) 1811
- [5.13] G. Michael, A. Artoisenet, G. Dyckaerts
Anal. Chim. Acta 63 (1973) 53
- [5.14] F. Nakashio, H. Sato, K. Kondo
Solvent Extr. Ion Exch. 4 (1986) 757
- [5.15] M. P. Elizalde, J. M. Castresana, L: A. Fernandez, M. E. Astigarraga
Polyhedron 6 (1987) 563
- [5.16] M. Aguilar, M. Muhammed
J. inorg. nucl. Chem. 38 (1976) 1193
- [5.17] R. W. Cattrall, M. Z. Ilic
J. inorg. nucl. Chem. 40 (1978) 1446
- [5.18] V. V. Bagreev, C. Fischer, L. M. Kardivarenko, Yu. A. Zolotov
Polyhedron 1 (1982) 623
- [6.1] G. M. Ritcey, A. W. Ashbrook
Solvent Extraction, Part I, Elsevier,
Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo 1984, S. 230-289
- [6.2] Firmenschrift Henkel Corporation
Technical Information Aliquat 336
- [6.3] Geat Lean Lee, R. W. Cattrall, H. Daud, J. F. Smith
Anal Chim. Acta 123 (1981) 213

- [7.1] E.-G. Jäger, K. Schöne, G. Werner
Lehrwerk Chemie, Arbeitsbuch 5, Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie, 3. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977, S. 274 - 276
- [7.2] G. Ackermann, W. Jugelt, H.-H. Möbius, H. D. Suschke, G. Werner
Lehrwerk Chemie, Lehrbuch 5, Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie, 4. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1985, S. 60 - 130
- [7.3] Autorenkollektiv
Elektrochemische Technologie und Verfahrenstechnik, Akademie Verlag, Berlin 1994, S. 48 - 49
- [7.4] W. Foerst (Hrsg.)
Ullmanns Encyclopedie der technischen Chemie, 3. Auflage, Urban und Schwarzenberg, München Berlin Wien 1969, Band 19, S. 93 - 94
- [11.1] K. Gloe, H. Stephan, R. Jacobi, J. Beger
Solv. Extr. Res. Devel. (Japan) 2 (1995) 18
- [11.2] P. Mühl, K. Gloe, F. Dietze, E. Hoyer, L. Beyer
Z. Chem. 26 (1986) 81
- [11.3] E.-G. Jäger, K. Schöne, G. Werner
Lehrwerk Chemie, Arbeitsbuch 5, Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie, 3. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977, S. 192
- [11.4] E.-G. Jäger, K. Schöne, G. Werner
Lehrwerk Chemie, Arbeitsbuch 5, Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie, 3. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977, S. 231
- [11.5] E.-G. Jäger, K. Schöne, G. Werner
Lehrwerk Chemie, Arbeitsbuch 5, Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie, 3. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977, S. 166
- [11.6] G. M. Ritcey, A. W. Ashbrook
Solvent Extraction, Part I, Elsevier,
Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo 1984, S. 325-326
- [11.7] D. T. Dubin
J. Biol. Chem. 235 (1960) 783