

Neue Technologien und Möglichkeiten der Behandlung von Rauchgasreinigungsrückständen im Sinne eines nachhaltigen Ressourcenmanagements

Stefan Schlumberger*

BSH Umweltservice AG, Allmendstrasse 6, 6210 Sursee, Schweiz

Zusammenfassung

In der Schweiz werden Flugaschen aus der thermischen Abfallbehandlung durch eine saure Flugascheextraktion (FLUWA) von Schwermetallen entfrachtet und anschliessend gemeinsam mit der Rostschlacke verwertet. Enthaltene Wertstoffe können auf diese Weise durch eine gezielte Aufbereitung des resultierenden schwermetallhaltigen Filtrates dem Stoffkreislauf wieder zugeführt werden. Mit dem hier vorgestellten Verfahren werden Cadmium, Blei und Kupfer abgetrennt und das Wertmetall Zink, das in hohen Konzentrationen in den Flugaschen enthalten ist, als Reinstmetall ($Zn > 99.99\%$) zurückgewonnen. Organika, die nach der sauren FLUWA im schwermetallbefreiten Filteraschekuchen verbleiben, können zur Zerstörung in die Feuerung zurückgeführt werden.

Im FLUWA-Prozess nutzt man die Synergien der Rückstände, die bei einer nassen Rauchgasreinigung anfallen. Durch die saure Ascheextraktion werden in den Flugaschen enthaltene Schwermetalle durch die Säure des Quenchwassers extraktiv mobilisiert. Gleichzeitig wird der überschüssige Säuregehalt des Quenchwassers durch die Alkalinität der Flugaschen neutralisiert. In einer Filtrationsstufe wird der schwermetallarme Filteraschekuchen von der schwermetallhaltigen Filtratphase abgetrennt. Das Filtrat stellt das Ausgangsmaterial für die nachfolgende gezielte Schwermetallabtrennung und Rückgewinnung dar. Cadmium, Blei und Kupfer werden in einer ersten Vorbehandlungsstufe reduktiv metallisch abgetrennt und als Metallgemisch in Bleihütten verwertet. Zink, das im Filtrat in wirtschaftlich interessanten Konzentrationen vorliegt, wird aus dem vorgereinigten Filtrat mittels selektiver Flüssig-Flüssig-Extraktion abgetrennt, aufkonzentriert und elektrolytisch als Reinstzink ($Zn > 99.99\%$) zurückgewonnen. Das schwermetallfreie Filtrat wird in einer Abwasserbehandlungsanlage mit Kalkmilch neutralisiert, filtriert und über selektive Schwermetallionenaustauscher von verbliebenen Schwermetallspuren befreit. Das resultierende saubere Abwasser kann direkt in den Vorfluter zugegeben werden. Die nach der Filtration verbleibende geringe Restmetallschlammmenge besteht weitestgehend aus Gips und Erdalkalimetallhydroxiden, die über eine Rückführung in den Ofen gemeinsam mit der Rostschlacke verwertet werden kann. Zur Zerstörung der im Filteraschekuchen enthaltenen Organika, insbesondere der Dioxine und Furane, wird der schwermetallfreie Filteraschekuchen in die Feuerung zurückgeführt. Der Anlagenbetrieb, die Roh- und Reingasparameter und die Qualität der resultierenden Rostschlacken werden durch die Rückführung nicht beeinflusst. Somit ergibt sich durch die Kombination der einzelnen Verfahrensschritte eine nachhaltige effiziente Aufarbeitungsmöglichkeit der Reststoffe der nassen Rauchgasreinigung. Toxische Flugaschen und Hydroxidmetallschlämme entfallen als Reststoff. Somit bleiben bei der thermischen Abfallverwertung unter Anwendung der hier beschriebenen Verfahren lediglich Rostschlacke und wertstoffhaltige Metallfraktionen übrig, die gezielt in den Rohstoffkreislauf zurück geführt werden können.

Neben der nachhaltigen ökologisch wertvollen Rückgewinnung von sekundären Rohstoffen und Schliessung von Stoffkreisläufen bringt dieses sogenannte FLUREC-Verfahren auch ökonomische Vorteile. Die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses ergibt sich dabei aus der Kombination der wertschöpfenden Rückgewinnung von Zink, der Annahme von externen Flugaschen sowie aus deutlichen Kosteneinsparungen bei der schwermetallfreien Abwasserbehandlung. Mit diesem Verfahren konnte somit eine nachhaltige, ökologisch und ökonomisch interessante Verwertung der Reststoffe aus nassen Rauchgasreinigungsanlagen der thermischen Abfallbehandlung erzielt werden.

Keywords: Flugascheextraktion, Zinkrückgewinnung, Recycling, Elektrolyse, Flugascherückführung, PCDD/F

* Ansprechpartner: Tel: +41 41 925 70 25
E-mail: bsh@bsh.ch

1. Einleitung

Bei der thermischen Haus- und Gewerbeabfallbehandlung werden flüchtige Schwermetalle wie Zink, Cadmium, Blei und Organika (polychlorierte Dibenzop-dioxine und -furane PCDD/F) in den Flugaschen angereichert. Aufgrund dieser hohen Belastung mit anorganischen und organischen Schadstoffen müssen Flugaschen einer kostenintensiven kontrollierten Deponierung zugeführt bzw. hydrochemischen Aufbereitungsverfahren unterzogen werden. Die hydrochemischen Aufbereitungsverfahren können in eine neutrale und eine saure Flugascheextraktion unterteilt werden. Erstere ermöglicht lediglich eine Reduktion der löslichen Chloridfrachten und somit eine Verfestigung mit Zement. Die saure Flugaschewäsche ermöglicht hingegen die gezielte Abtrennung und Rückgewinnung der enthaltenen Schwermetalle als Wertstoffe und erlaubt im Anschluss daran eine thermische Zerstörung der verbliebenen Organika, insbesondere PCDD/F. Diese Verfahrenskombination aus Mobilisierung von Wertstoffen, Inertisierung von Schadstoffen und Zerstörung der Organika bietet sehr gute ökologische und ökonomische Perspektiven, die im Folgenden näher dargestellt werden.

Die Option zur Verwertung von Schwermetallen aus Elektrofilteraschen sowie die thermische Zerstörung organischer Verbindungen wurde erstmals im so genannten 3R-Verfahren [1] untersucht und im Pilotmaßstab umgesetzt. Allerdings konnte dabei eine selektive und effiziente Rückgewinnung ausgewählter Schwermetalle aus dem Ascheextrakt nicht oder nur mit sehr hohem apparativen und steuerungstechnischen Aufwand realisiert werden. Die Aschebehandlung in Form der sauren Flugaschewäsche (FLUWA) mit Beimischung der extrahierten Flugaschen zur Rostschlacke wird in der Schweiz bereits großtechnisch an mehreren Kehrichtverbrennungsanlagen erfolgreich angewendet und zählt somit zum gegenwärtigen Stand der Technik.

2. Saure Flugascheextraktion

Flugaschen der thermischen Abfallbehandlung stellen aufgrund ihrer hohen Schwermetallfracht und der gleichzeitig vorliegenden PCDD/F-Fracht ein erhöhtes ökologisches Problem dar. Durch

die Entwicklung und Optimierung der sauren Flugascheextraktion konnte ein Verfahren zur nachhaltigen Aufarbeitung der Stoffströme Flugasche und Quenchwasser etabliert werden.

Die Flugaschen werden mit saurem sowie basischem Wäscherabstoss – Reststoffe der nassen Rauchgasreinigung – in einer mehrstufigen Extraktionskaskade ohne Wärmezufuhr extrahiert. Im sauren Wäscherabstoss gelöstes Quecksilber wird vor der Flugascheextraktion mit einem Selektivionenaustauscher abgetrennt [2].

Durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid zur Flugascheextraktion wird gelöstes Eisen(II) in die dreiwertige Form überführt und ausgefällt. Nach ausreichender Verweilzeit in der Extraktionskaskade erfolgt die Fest/Flüssig-Trennung mittels Vakuumbandfiltration in eine stichfeste, metallarme Filteraschekuchenfraktion und ein metallhaltiges Filtrat. Details zur FLUWA sind dem Artikel von A. Bühler in diesem Tagungsband zu entnehmen.

Tabelle 1
Typische chemische Zusammensetzung des Filtrates.

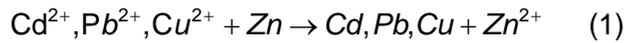
Element	Einheit	Konzentration
Chlorid	mg/L	30'000 – 70'000
Fluorid	mg/L	200 – 600
Sulfat	mg/L	1'000 – 5'000
Aluminium	mg/L	100 – 800
Blei	mg/L	500 – 2000
Cadmium	mg/L	40 – 200
Calcium	mg/L	3'000 – 12'000
Eisen	mg/L	< 5
Kupfer	mg/L	20 – 300
Magnesium	mg/L	500 – 2000
Nickel	mg/L	< 1
Quecksilber	mg/L	0.003 – 0.01
Zink	mg/L	4'000 – 12'000

Bedingt durch die bisherige Abfallzusammensetzung an Schweizer Kehrichtverbrennungsanlagen ist die pro Anlage im Quenchwasser enthaltene Salzsäurefracht grösser als die Alkalinität der jeweiligen Flugaschen. Die Neutralisation des Säureüberschusses erfolgt bisher durch Zugabe von Kalkmilch. Die Annahme von zusätzlicher Flugasche zur stöchiometrischen Bewirtschaftung der Reststoffe bietet nun neben ökonomischen Vorteilen auch Einsparpotenzial an Neutralisationschemikalien und darüber hinaus die Möglichkeit, höhere Metallfrachten zurückzugewinnen. Die einzelnen Verfahrensschritte dazu werden im Folgenden basierend auf bisherigen industriellen Pilotierungsversuchen dargestellt.

3. Verfahrenskonzepte zur Schwermetallrückgewinnung

3.1. Zementierung

In der sogenannten „Zementierung“ werden aus dem schwermetallhaltigen Filtrat der FLUWA Cadmium, Blei und Kupfer reduktiv abgetrennt. Dazu wird dem Filtrat Zinkpulver als Reduktionsmittel zugegeben. Die Reaktion verläuft nach Gleichung (1) ab.



Vergleichsweise edlere Metalle als Zink werden als metallisches Zementat auf diesem abgeschieden und abfiltriert. Das Reduktionsmittel Zink geht dabei in Lösung. Auf diese Weise können im Filtrat die Schwermetalle Cadmium, Kupfer und Blei auf Konzentrationen kleiner 3 mg/L abgereichert werden.

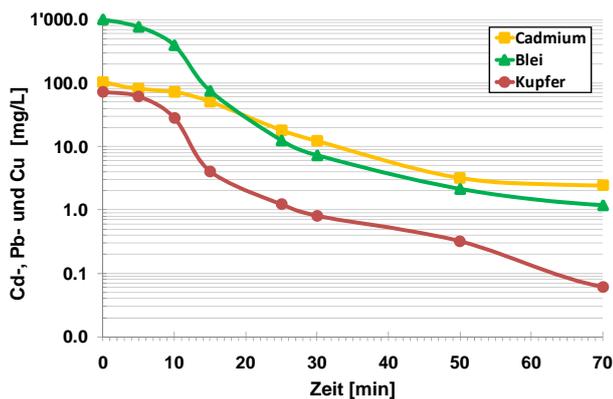


Abbildung 1: Konzentrationsverlauf der Zementierung zur Blei-, Cadmium- und Kupferabtrennung aus dem Filtrat.

Die metallisch abgeschiedenen Verunreinigungen werden als „Zementat“ in einer Filtrationseinheit abgetrennt. Das Zementat weist einen Trockensubstanzgehalt von > 60% auf. Aufgrund der hohen Bleifracht von ca. 50–70 Gew.-% kann das Zementat direkt an eine Bleihütte abgegeben und verwertet werden. Die übrigen darin enthaltenen Schwermetalle werden im Bleiproduktionsprozess der Hütte zurückgewonnen und erneut dem Wertstoffkreislauf zugeführt.

Tabelle 2
Chemische Zusammensetzung des Zementates.

Element	Einheit	Konzentration
Blei	Gew.-%	50 – 70
Cadmium	Gew.-%	5 – 15
Kupfer	Gew.-%	3 – 15
Zink	Gew.-%	10 – 20

3.2. Solventextraktion

In der Solventextraktion (SX) wird das Zielmetall Zink selektiv aus dem vorgereinigten Filtrat abgetrennt, gereinigt und aufkonzentriert. Die Solventextraktion ist dadurch gekennzeichnet, dass ein selektiver Übergang von Zinkionen aus der wässrigen Filtratphase in eine wasserunlösliche organische Komplexbildnerphase stattfindet.

Die Solventextraktion kann in die drei Einzelschritte

1. Extraktion
2. Waschstufe
3. und Reextraktion

unterteilt werden, die im Weiteren näher vorgestellt werden.

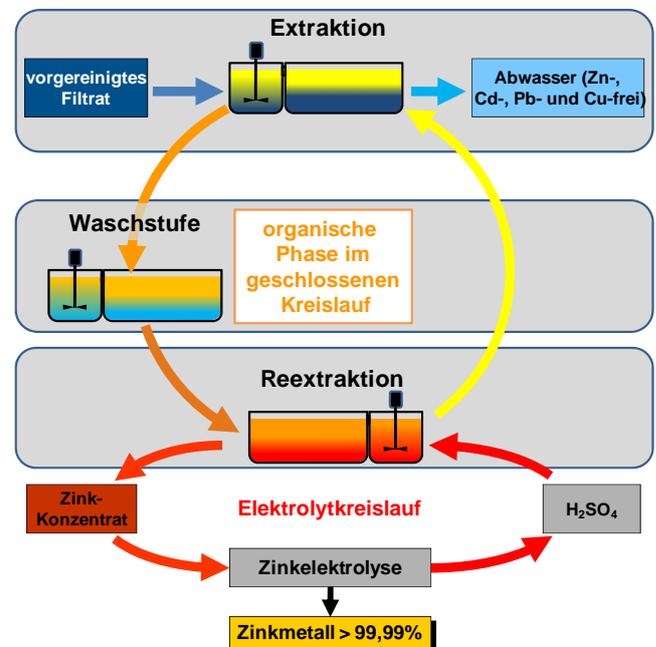


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Kreisläufe Solventextraktion und Zinkelektrolyse.

Apparativ wird die Solventextraktion in Mischer-Scheidern ausgeführt. Dabei werden die zwei nichtmischbaren flüssigen Phasen zur Vergrößerung der Stoffaustauschfläche in einer Mischerkammer homogen miteinander vermischt. Anschliessend erfolgt die Trennung der beiden Phasen zur Rückgewinnung der Solventphase in der Scheidereinheit. Für einen effizienten Stoffaustausch ist eine optimale Durchmischung bei möglichst grosser Stoffaustauschfläche ausschlaggebend. Sehr kleine Tröpfchen besitzen zwar eine sehr grosse spezifische Stoffaustauschfläche, können aber

zu stabilen Emulsionen führen, die sich nur sehr langsam oder gar nicht mehr trennen lassen. Das Ziel einer effizienten Metallextraktion kann somit nur über die Optimierung der Emulsions- und Koaleszenzprozesse erfolgen.

3.2.1. Extraktion

In der Extraktionsstufe werden mit einem selektiven Komplexbildner (HX) gezielt Schwermetalle (z.B. Zink) aus einer wässrigen Lösung extraktiv abgetrennt und in die organische Phase überführt. Zur Aufnahme des selektiven Komplexbildners dient ein aliphatisches Lösungsmittel mit hohem Flammpunkt ($> 70^\circ\text{C}$), das mit Wasser nicht mischbar ist. Die ablaufende Reaktion ist am Beispiel der Zinkextraktion dargestellt.



(Querbalcken bezeichnen die organische Phase)

Die Komplexierung der Metalle mit dem Komplexbildner HX ist primär vom pH-Wert des Filtrates abhängig. Durch geeignete Wahl des pH-Wertes kann das Zielmetall Zink selektiv von den verbleibenden Metallen, insbesondere Calcium, abgetrennt werden.

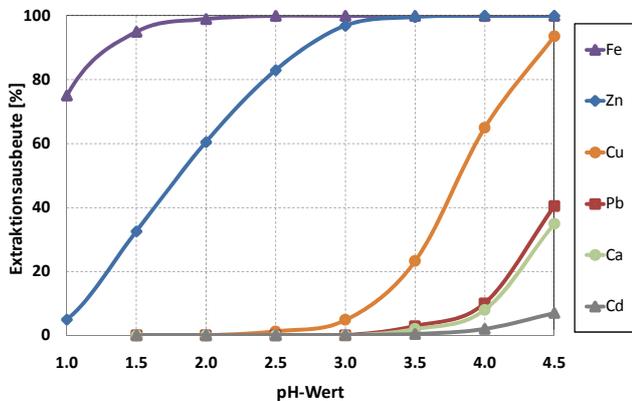


Abbildung 3: pH-Abhängigkeit und Extraktionsausbeuten der Solventextraktion für ausgewählte Metalle in der Form M^{2+} .

Pro Mol extrahiertes Metall M^{2+} werden gemäß Reaktionsgleichung (2) zwei Mol Protonen (H^+) freigesetzt. Der damit verbundene pH-Abfall muss durch Zugabe von verdünnter Natronlauge kompensiert werden, da nur somit eine ausreichend hohe Extraktionsausbeute mit geringer Trennstufenanzahl erzielt werden kann. Unter den beschriebenen Bedingungen kann aus dem vorgereinigten Filtrat bei einem pH-Wert

zwischen 2.7 – 3.0 Zink in einer zweistufigen Extraktionskaskade mit einer Extraktionsausbeute $> 99.5\%$ nahezu quantitativ abgetrennt werden. Das verbleibende Abwasser weist einen Zinkgehalt $< 25 \text{ mg/L}$ auf. Neben Zink sind von den ursprünglichen Schwermetallfrachten lediglich noch Spuren an Cadmium, Kupfer und Blei ($< 3 \text{ mg/L}$) vorhanden, die in der Abwasserbehandlung keinen nennenswerten Schwermetallhydroxidschlamm ergeben. Auf diese Weise wird der Hydroxidschlamm der Abwasseraufbereitung um 80 - 90 % gegenüber der normalen Fracht reduziert. Durch die sehr geringe Wasserlöslichkeit des organischen Komplexbildners wird über diesen Abwasserstoffstrom kein nennenswerter organischer Anteil ausgetragen. Zur Sicherheit wird aber vor der Abwasseraufbereitung ein Aktivkohlefilter zur TOC-Reduktion integriert.

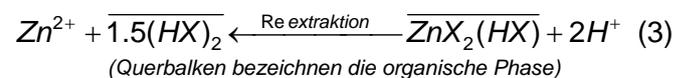
3.2.2. Waschstufe

Durch den Einsatz der dispersiven Solventextraktion werden anteilig immer Feinsttröpfchen der dispergierten Phase mit der kontinuierlichen Phase ausgetragen. Diese Feinsttröpfchen stellen neben den chemisch co-extrahierten Schwermetallen die hauptsächlichsten Verunreinigungen der organischen Phase dar.

In der Waschstufe werden diese Verunreinigungen aus der beladenen organischen Phase durch geeignete Spülschritte abgetrennt. Somit können verunreinigungsbedingte Komplikationen bei der nachfolgenden elektrolytischen Zinkrückgewinnung reduziert werden.

3.2.3. Reextraktion

In der Reextraktion wird einerseits eine Aufkonzentrierung der Zinkkonzentration und andererseits die notwendige Regeneration des Komplexbildners erreicht, damit dieser für einen neuen Beladungszyklus eingesetzt werden kann. Die gewaschene, mit Zink beladene, organische Phase wird mit verdünnter Schwefelsäure regeneriert. Dies erfolgt durch die Umkehrung der Gleichung (2) unter Zugabe von Säure. Dadurch wird das Reaktionsgleichgewicht zugunsten des freien Zinkkations Zn^{2+} und des regenerierten Komplexbildners HX verschoben.



Durch geeignete Wahl der Phasenverhältnisse

zwischen organischer Phase und wässriger Säurephase erfolgt eine Aufkonzentrierung im Reextraktionsprozess. Zink kann auf diese Weise bis zu Konzentrationen > 200 g/L angereichert werden.

Die somit erhaltene hochreine Zinksulfatlösung, im Weiteren auch Elektrolytlösung genannt, dient nun als Ausgangslösung für die nachfolgende elektrochemische Zinkgewinnung.

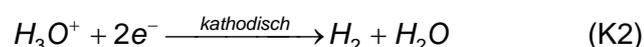
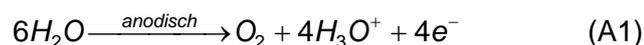
Tabelle 3
Chemische Zusammensetzung der Elektrolytlösung.

Element	Einheit	Konzentration
Chlorid	mg/L	30 – 100
Fluorid	mg/L	< 5
freie H ₂ SO ₄	mg/L	20'000 – 150'000
Blei	mg/L	< 1
Cadmium	mg/L	< 1
Kupfer	mg/L	< 1
Zink	mg/L	100'000 – 200'000

3.3. Zinkelektrolyse

3.3.1. Allgemeines

Aus der Elektrolytlösung kann durch Anlegen einer elektrischen Gleichspannung Zink elektrochemisch auf einer Aluminiumkathode abgeschieden werden. Die Zinkreduktion erfolgt in einem kontinuierlichen Prozess an der Kathode im Elektrolyt (K1). Die anodische Gegenreaktion ist die Sauerstoffbildung (A1) an der edelmetallbeschichteten Titananode. Betrachtet man das Standardpotenzial von Zink (-0.763 V bezogen auf eine Normalwasserstoffelektrode NHE), so sollte eine Abscheidung aus thermodynamischer Sicht nicht möglich sein, da Zink unedler als Wasserstoff (0 V vs. NHE) ist. Dass eine Abscheidung trotzdem möglich ist, ist auf die kinetische Überspannung für die Wasserstoffentwicklung bei der Zinkelektrolyse zurückzuführen. Je negativer das Standardpotenzial des Metalls ist, desto grösser wird bei der Metallabscheidung aus sauren, wässrigen Lösungen der Anteil der Wasserstoffentwicklung (K2) und desto kleiner wird folglich die Stromausbeute für die Metallgewinnung.



Anoden und Kathodenreaktionen bei der Zinkelektrolyse aus schwefelsauren Lösungen.

Da die Zinkkonzentration durch die Elektrolyse kontinuierlich abnimmt, muss neue Elektrolytlösung aus der Reextraktionsstufe der Solventextraktion permanent nachdosiert werden. Die zur Reextraktion benötigte Säure wird durch die Anodenreaktion (A1) zum grössten Teil wieder zurückgewonnen. Durch die gegebene Wasserstoffüberspannung geht bei der Zinkelektrolyse ein kleiner Anteil der vorhandenen Säure (< 5%) durch die kinetisch bedingte Wasserstoffentwicklung verloren. Dieser Verlust wird durch eine Nachdosierung an frischer Schwefelsäure leitfähigkeitsgesteuert kompensiert.

3.3.2. Elektrolysesysteme

Ein wichtiger Aspekt zur Auswahl eines geeigneten Elektrolysesystems zur industriellen Zinkrückgewinnung an Kehrlichtverbrennungsanlagen ist die geplante jährliche Zinkmenge. Dabei kann grundlegend zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Elektrolysesystemen unterschieden werden. Bei kleineren Anwendungen < 100 t/a Zinkmetall können kontinuierliche Elektrolysesysteme vorteilhaft eingesetzt werden. Übersteigen die jährlichen Zinkmengen 100 t/a, muss auf konventionelle diskontinuierliche Systeme zur Abtrennung des kathodisch abgeschiedenen Metalls zurückgegriffen werden. Als Kathodenmaterial wird in beiden Fällen reines Aluminium verwendet. Dort scheidet sich Zink elektrochemisch ab und kann mit geringer Kraft als kompaktes Metallblech wieder abgetrennt werden.

Als kontinuierliche Systeme werden vor allem rotierende Kathoden, die ein kontinuierliches Metallblech abscheiden, eingesetzt.



Abbildung 4: kontinuierliches Elektrolysesystem mit rotierender Aluminiumkathode.

Die Aluminiumkathode ist dabei als langsam rotierende ($< 1.5 \text{ UpM}$) Hohlwalze ausgebildet. Sie taucht fast vollständig in den Elektrolyten ein. Das Zinkmetall scheidet sich auf der benetzten Fläche ab. Im nicht eingetauchten Bereich ist ein Abstreifer montiert, der gegen die Drehrichtung der Kathode drückt und somit das abgeschiedene Zinkblech kontinuierlich von der Kathode abtrennt. Zur weiteren Verarbeitung kann das Blech gerollt oder geschnitten werden.

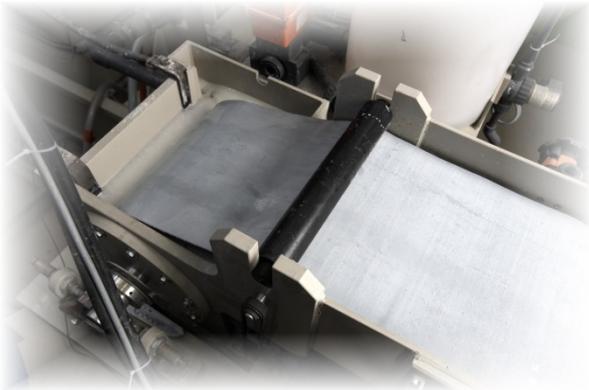


Abbildung 5: Kontinuierliche Zinkblechproduktion mit rotierender Aluminiumkathode.

Plattenelektrolysezellen werden grosstechnisch als diskontinuierliche Systeme in der Primärzinkgewinnung eingesetzt. Als Kathoden dienen hier Aluminiumplatten, die in den Elektrolyten eintauchen.



Abbildung 6: Zink-Plattenelektrolyse

Bei ihnen erfolgt das „Ernten“ des Zinkmetalls durch einen automatisierten Ernteprozess, indem die Kathoden aus der Zelle herausgehoben und in einer separaten Station geerntet werden.

Das Handling der einzelnen mit Zink beladenen Kathoden wird von einem Roboter ausgeführt. Der Erntevorgang wird in einem zweigeteilten vertikalen Strippingprozess mit mechanischen Abstreifern durchgeführt. Die abgetrennten Zinkplatten werden automatisch palettisiert und zur Verwertung an zinkverarbeitende Betriebe abgegeben.

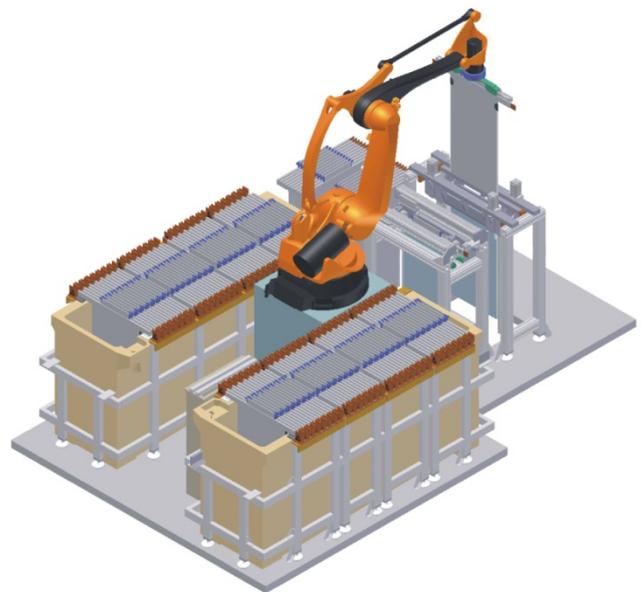


Abbildung 7: Zinkelektrolyse mit Roboter und automatischem Erntesystem.

3.3.3. Kenngrößen der Zinkelektrolyse

Elektrolysesysteme mit rotierender Kathode werden vor allem bei geringeren jährlichen Zinkproduktionsmengen von $< 100 \text{ t/a}$ eingesetzt, da die Oberfläche der Aluminiumkathode massgebend für die abgeschiedene Zinkmenge ist. Die Stromdichte j kennzeichnet den pro Flächeneinheit eingetragenen Strom I zur Metallabscheidung. Je höher die Stromdichte, desto mehr Zink kann bei gleichbleibender Fläche abgeschieden werden. Für das rotierende System betrug die maximal erreichbare Stromdichte $1'500 \text{ A/m}^2$. Höhere Stromdichten führen zu Problemen bei der automatischen Zinkabtrennung und sollten somit für einen störungsfreien Betrieb nicht realisiert werden.

Bei Plattenelektrolysesystemen beträgt die maximale Stromdichte, die einen störungsfreien Betrieb gewährleistet, 600 A/m^2 . Durch die

längeren Abscheidezyklen von 24 - 48h kann hier mit geringeren Stromdichten gearbeitet werden. Da in Plattenelektrolysezellen die kathodische Fläche deutlich einfacher durch Hinzufügen von zusätzlichen Kathodenplatten erhöht werden kann, wird in der Praxis bei niedrigeren Stromdichten und grösseren Kathodenflächen gearbeitet.

Tabelle 4
Kennzahlen der Zinkelektrolyse für das rotierende Elektrolysesystem (A) und die Plattenelektrolyse (B).

Element	Einheit	System A	System B
Stromdichte	A/m ²	1'500	600
Zellspannung	V	4.0 – 5.0	3.4 – 3.9
Temperatur	°C	30 - 40	30 - 40
Stromausbeute	%	92 – 95	90 – 95
spez. Energieverbrauch	kWh/kg Zink	3.5 – 4.8	2.9 – 3.5

Unmittelbar mit der Stromdichte verknüpft ist der spezifische Energieverbrauch pro elektrolitisch abgeschiedener Zinkfracht. Dieser stellt ein Mass für die benötigte elektrische Energie dar. Durch die niedrigere Stromdichte bei der Plattenelektrolyse wird Zink dort mit einem geringeren spezifischen Energieverbrauch von 2.9 – 3.5 kWh pro kg Kathodenzink zurückgewonnen.

Durch die vorgeschalteten Reinigungsprozesse Zementierung und Solventextraktion wird Zink als hochreines Metall aus der Elektrolytlösung abgeschieden. Die Reinheit 99.995% entspricht derjenigen von *special high grade* (SHG) Zink. Ein direkter Einsatz in Schweizer Feuerverzinkereien oder Galvaniken ist somit möglich.

4. Thermische Zerstörung der PCDD/F

Im Rahmen der sauren Flugascheextraktion werden die in Elektrofilteraschen der thermischen Abfallverwertung enthaltenen anorganischen Schadstoffe, insbesondere Schwermetalle, weitestgehend aus den Flugaschen extraktiv abgetrennt und einer gezielten Verwertung bzw. Rückgewinnung zugeführt (vgl. Kapitel 3). Organische Schadstoffe, vor allem polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine und -Furane (PCDD/F), bleiben durch ihre hohe Wasserunlöslichkeit bei dieser Behandlung im gewaschenen Filteraschekuchen zurück. Sie werden erst durch die Rückführung des sauer gewaschenen Filteraschekuchens in die Feuerung vollständig thermisch zerstört. Dies

konnte bereits im Jahre 1990 am Forschungszentrum Karlsruhe im Rahmen des 3R Verfahrens gezeigt werden [1]. Durch diese Zerstörung der Organika kann der sauer gewaschene Filteraschekuchen auch für den Fall eines neuen PCDD/F-Grenzwertes über die Rückführung in die Feuerung zusammen mit der Rostschlacke verwertet werden.

4.1.1. Rückführungsversuche an KVAs

Die Rückführung von sauer extrahiertem Filteraschekuchen in die Feuerung wurde bisher am Müllheizkraftwerk (MHKW) Kempten (D) und an den beiden Schweizer Anlagen KEBAG Zuchwil und KVA Hagenholz Zürich durchgeführt. Besonders wichtig stellt sich dabei die Art der Zugabe dar. Eine möglichst gleichmässige, kontinuierliche Zugabe des Filteraschekuchens erzielte die besten Resultate.

Im sauer gewaschenen Filteraschekuchen waren PCDD/F-Frachten von 800 ng/kg TEQ bis 3'000 ng/kg TEQ enthalten. Während der Rückführungskampagnen lagen die PCDD/F-Konzentrationen in der Rostschlacke im Bereich von 5 ng/kg TEQ bis 45 ng/kg TEQ. Ihre PCDD/F-Gehalte wurden durch die Rückführung gegenüber dem Normalbetrieb ohne Rückführung nicht erhöht. Somit konnte die thermische Zerstörung der rückgeführten Organika gezeigt werden.

Neben der thermischen Zerstörung der Organika trat bei den hohen vorliegenden Verbrennungstemperaturen von 800 – 1'100 °C auch eine zusätzliche SO₂-Freisetzung auf. Dies zeigte sich vor allem im Anstieg des SO₂-Gehaltes im Rohgas vor dem Elektrofilter. Der Effekt der SO₂-Freisetzung wird im Kapitel 4.1.2. näher erläutert.

Die reingasseitigen Parameter SO₂, NO_x, CO, HCl und Staub wurden durch die Filteraschekuchenrückführung nicht negativ beeinflusst. Die gemessenen Werte im Versuchsbetrieb lagen im Bereich der Schwankungsbreite während des Normalbetriebs.

4.1.2. Temperaturabhängige SO₂-Freisetzung

Im Rauchgas vorhandene SO₂-Frachten werden im Nasswäscher der Rauchgasreinigung ausgewaschen. Je nach Anlagenkonzept stehen dafür zwei Varianten zur Verfügung:

- getrennte Wäscher
- gemeinsame Wäscher.

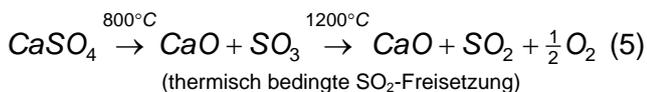
Werden zur Rauchgasreinigung zwei separate Wäscher eingesetzt, erfolgen die beiden Stufen der sauren und basischen Rauchgaswäsche getrennt voneinander. In der sauren Stufe wird vor allem gasförmiges HCl als verdünnte Salzsäure leitfähigkeitsgeregelt ausgeschleust. Daneben sind in diesem Quenchwasser noch die restlichen ausgewaschenen Schwermetallspuren des Rauchgases sowie filtergängige Feststoffe enthalten. In der basischen Wäscherstufe werden unter pH-geregelter Natronlaugeudosierung Schwefeloxide des Rauchgases als Natriumsulfatlösung abgeschieden. Das basische Waschwasser kann nun gemeinsam oder getrennt vom Quenchwasser behandelt werden.

Die Alternative stellt ein gemeinsamer Wäscher dar, in dem die saure Stufe im gleichen Wäscher unterhalb der basischen Stufe angeordnet ist. Die Abscheidung erfolgt analog zum getrennten Wäscher mit dem Unterschied, dass nur eine gemeinsame Abschlammung erhalten wird. Dieses Quenchwasser enthält somit neben der Salzsäurefracht auch die gesamte Sulfatfracht des Rauchgases.

Wird die Ascheextraktion mit sulfathaltigem Quenchwasser (keine getrennte Wäscherabschlammung, HCl und SO₂-Stufe) betrieben, so werden aus den Flugaschen extrahierte Calcium-Kationen sofort mit dem vorhandenen Sulfat zu Gips reagieren und ausfallen.



Durch die Rückführung dieses gipshaltigen Filteraschekuchens in die Feuerung wird die gesamte Schwefelfracht dem Ofen wieder zugegeben. Ob es dabei zu einer SO₂-Freisetzung kommt, ist in erster Linie von den vorherrschenden Verbrennungstemperaturen abhängig. Wasserhaltiger Gips geht bei steigender Temperatur gem. Gleichung (5) über metastabile Halbhydrate in das Anhydrit CaSO₄ über, das ab ca. 800 °C in Calciumoxid und Schwefeltrioxid zerfällt. Letzteres zerfällt bei noch höheren Temperaturen (> 1'200 °C) in Schwefeldioxid und Sauerstoff [3].



Liegen jedoch neben Gips auch Koks und tonige Zuschläge vor, wie das bei der Asche-

rückführung der Fall ist, so erfolgt die SO₂-Abspaltung bereits bei deutlich niedrigerer Temperatur durch das Abfangen des freigesetzten Calciumoxids als Calciumaluminat bzw. -silikat [3].

Laborversuche zur SO₂-Freisetzung mittels Thermogravimetrie (TGA) zeigen die temperaturbedingten Massenreduktionen der untersuchten Proben. Zur Charakterisierung der Massenreduktion wurden die entstandenen Gase analysiert. TGA-Versuche wurden einerseits mit Gipskuchen und andererseits mit sauer extrahierten gipshaltigen Filteraschekuchen durchgeführt. Der Gipskuchen entsteht bei der Neutralisation der sauren und basischen Wäscherabschlammung mit Kalkmilch, während der Filteraschekuchen direkt aus der entsprechenden sauren Aschenextraktion entnommen wurde.

Der Gipskuchen verliert erst oberhalb von 1'200 °C nennenswert an Masse. Diese Massenreduktion konnte vor allem auf die Schwefelfreisetzung zurück geführt werden. Vergleicht man dies mit einer analog thermisch behandelten gipshaltigen sauer gewaschenen Filteraschekuchenprobe, so kann man bereits bei Temperaturen > 1'000 °C eine deutliche Massenreduktion bzw. eine Schwefelfreisetzung beobachten.

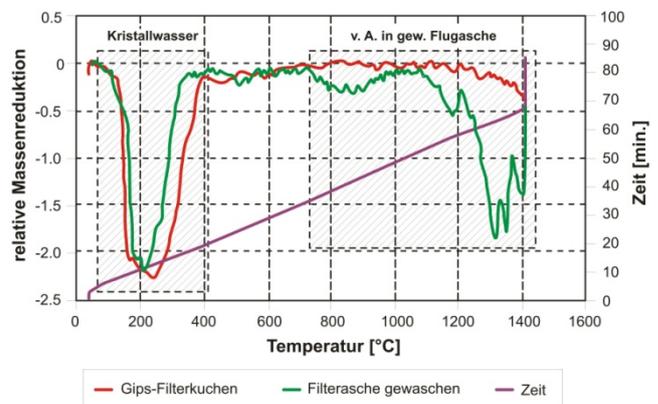


Abbildung 8: Temperaturabhängige Massenreduktion des Gipskuchens und der sauer gewaschenen gipshaltigen Flugasche.

Neben den Laborversuchen wurde die thermisch bedingte SO₂-Freisetzung auch im industriellen Massstab untersucht. Im Herbst 2007 wurde an der KEBAG Zuchwil bei Rückführungsversuchen von gipshaltigem Filteraschekuchen ein Anstieg des SO₂-Gehaltes im Rohgas bzw. ein Mehrverbrauch an Natronlauge in der Rauchgasreinigung festgestellt. Zur weiteren Abklärung fanden im Dezember 2009 an der

Abbildung 9: Verfahrensschema Kehrichtverbrennung mit nachhaltigem Reststoffmanagement und Wertstoffrückgewinnung (FLUREC).

chemischen Zusammensetzung dem hier vorliegenden Restmetallschlamm weitestgehend gleicht.

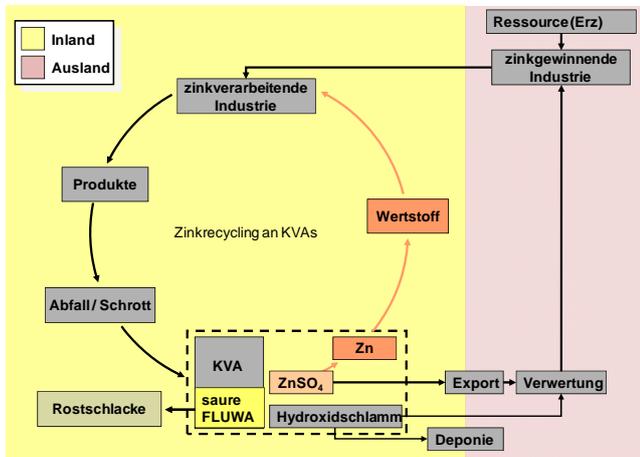


Abbildung 10: Darstellung des Zink-Wertstoffkreislaufes. Gezeigt sind die konventionelle saure FLUWA mit Hydroxidschlamm und das neue Wertstoffrecycling (FLUREC).

Neben der Abtrennung der Schwermetallfrachten werden die Organika durch die Rückführung des sauer extrahierten Filteraschekuchens in die Feuerung thermisch zerstört. Der Stoffstrom Filteraschekuchen wird somit nicht mehr als individueller Reststoff anfallen, sondern gemeinsam mit der Rostschlacke verwertet werden. Somit kann nun auch neben der anorganischen Reststoffähnlichkeit des sauer gewaschenen Filteraschekuchens die organische Fracht als rotschlackenähnlich bezeichnet werden. Durch die hier vorgestellte Kombination aus Verfahrensschritten fällt bei der

Rückstandsbehandlung von Rauchgasreinigungsprodukten kein Reststoff mehr an. Einziger Reststoff bleibt die Rostschlacke, die in ihrer Qualität durch die hier beschriebenen Technologien nicht beeinflusst.

Aus ökonomischer Sicht ist diese Verfahrenskombination ebenfalls sehr interessant. Neben der Vermarktung der zurückgewonnenen Metallfraktionen entfallen die Entsorgungskosten für den ansonsten anfallenden Hydroxidmetallschlamm. Durch die Möglichkeit der Mitverarbeitung von Fremdasche hat der Betreiber der KVA die Möglichkeit, Neutralisationschemikalien einzusparen und gleichzeitig das Wertstoffpotenzial der Schwermetallfrachten voll auszuschöpfen.

6. Ausblick

Die hier dargestellten Verfahrensstufen haben sich in mehrjährigen Pilotierungskampagnen an verschiedenen Industriestandorten bewährt. Die grosstechnische Umsetzung der Schwermetallrückgewinnung (FLUREC) wird im Zuge der Prozesstechnikerneuerung an der KEBAG Zuchwil installiert und im Jahr 2011 in Betrieb genommen. Geplant ist eine Zinkrückgewinnung von jährlich ca. 350 t.

- [1] J. Vehlow, H. Braun, K. Horch, A. Merz, J. Schneider, L. Stieglitz, H. Vogg, Waste Management & Research, 8, 461-472, 1990.
- [2] H. Braun, H. Metzger, H. Vogg, Müll & Abfall, 18, 89 – 95, 1986.
- [3] A.F. Holleman, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 1995.