



(19) Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: AT 394 814 B

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2432/90

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : B01D 53/34  
B01D 47/00

(22) Anmeldetag: 30.11.1990

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1991

(45) Ausgabetag: 25. 6.1992

(56) Entgegenhaltungen:

DE-OS3324133 EP-A2 304412 EP-A 243664

(73) Patentinhaber:

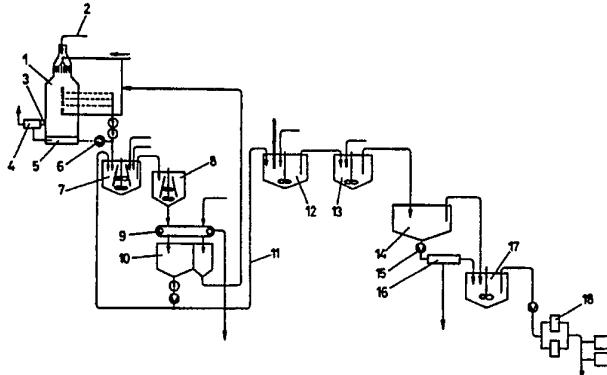
VOEST-ALPINE STAHL LINZ GESELLSCHAFT M.B.H.  
A-4020 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

RAPTIS SOTIRIOS DIPLO.ING. DR.TECHN.  
PUCHENAU, OBERÖSTERREICH (AT).  
FÜRSCHUSS HARALD ING.  
ASTEN, OBERÖSTERREICH (AT).  
WOISETSCHLÄGER GERALD ING.  
LEONDING, OBERÖSTERREICH (AT).

## (54) VERFAHREN ZUM ENTSTAUBEN VON ABGASEN

(57) Bei einem Verfahren zum Entstauben der Abgase von Erz-, Sinter- und/oder Pelletieranlagen, bei welchem die Stäube zumindest teilweise einer Aufbereitung auf naßchemischem Wege unterworfen werden und die Prozeßabwasser einer Reinigung unterworfen werden, werden die zu reinigenden Gase mit Waschflüssigkeit (1) mit einem pH-Wert zwischen 0 und 10, insbesondere 1 bis 10, gewaschen, wobei die Aufschlämmung (6,7) der Stäube auf einen pH-Wert zwischen 3 und 5, insbesondere etwa 3,5, eingestellt wird und die Feststoffe abgefiltert (1) werden, worauf das Filtrat einer Fällung (12,13) von Schwermetallen, insbesondere Sulfidfällung, bei einem pH-Wert zwischen 4 und 12 unterworfen wird und Niederschlag abgefiltert (16) wird.



B  
AT 394 814

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Entstauben der Abgase von Erz-, Sinter- und/oder Pelletieranlagen, bei welchem die Stäube zumindest teilweise einer Aufbereitung auf naßchemischem Wege unterworfen werden und die Prozeßabwässer einer Reinigung unterworfen werden.

Aus der EP-A1 354 613 ist ein Verfahren zum Reinigen von Abgasen einer Sinteranlage bekanntgeworden, bei welchem zunächst in einem Elektrofilter ein Chloride enthaltendes Staubgemisch abgeschieden wird. Mindestens ein Teil dieses Staubgemisches wird anschließend aufgeschlämmt, wodurch die Chloride in Lösung gebracht werden. Nach Abtrennen der Feststoffe aus einer derartigen Lösung wird die feststofffreie Lösung sprühgetrocknet und das lösungsmittelhaltige Abgas des Sprühgetrockners neuerlich in den Elektrofilter rückgeführt. Bei einer derartigen Verfahrensweise gelingt eine Rückgewinnung von Chlorid, wobei eine Wiederverwertung anderer in Abgasen enthaltener Feststoffe nur unvollständig bzw. nicht vorgesehen ist. Aus der DE-A1 29 14 013 ist ein weiteres Verfahren zur Reinigung von Abgasen bekanntgeworden, bei welchem aus den staubhaltigen Abgasen eines Stahlwerkskonverters Metalloxide rückgewonnen werden können. Die Verfahrensweise sieht eine naßchemische Reinigung vor, wobei die abgeschiedenen Stäube in Form einer Aufschämmung mit Lauge bei einem pH-Wert von mehr als 13 behandelt werden, wobei der Zinkanteil des Staubes in Lösung übergeführt wird. Die Aufschämmung wird in der Folge einer Trenneinrichtung zugeführt, aus welcher eine klare Lösung abgeführt werden kann. Das in der klaren Lösung gelöste Zink kann in der Folge ausgefällt werden. Die Abtrennung der Stäube kann hiebei durch Waschen der Abgase erfolgen, wobei die entstehende Suspension gesammelt und zur Überführung des Zinkanteiles in Lösung entsprechend alkalisch gemacht wird.

Die Erfindung geht nun von einem Verfahren der eingangs genannten Art aus und zielt darauf ab, aus den Prozeßabgasen einer Erz-, Sinter- und/oder Pelletieranlage nicht nur Chloride einer Rückgewinnung unterwerfen zu können, sondern auch Metallverbindungen bzw. Metalle, wie sie in derartigen Stäuben vorliegen, einer Wiederverwertung zu unterziehen. Gleichzeitig zielt das erfindungsgemäße Verfahren darauf ab, ein weitestgehend gereinigtes Prozeßabwasser zu erzielen, welches sich in der Folge beispielsweise zur Rückführung als Waschflüssigkeit oder zur Herstellung von Aufschämmungen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eignet. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß die zu reinigenden Gase mit Waschflüssigkeit mit einem pH-Wert zwischen 0 und 10, insbesondere 1 bis 10, gewaschen werden, daß die Aufschämmung der Stäube auf einen pH-Wert zwischen 3 und 5, insbesondere etwa 3,5, eingestellt wird und die Feststoffe abgefiltert werden, worauf das Filtrat einer Fällung von Schwermetallen, insbesondere Sulfidfällung, bei einem pH-Wert zwischen 4 und 12 unterworfen wird und Niederschlag abgefiltert wird. Dadurch, daß zunächst mit einer Waschflüssigkeit mit einem pH-Wert von 0 bis 10 gewaschen wird, läßt sich je nach gewähltem pH-Wert beispielsweise bei Einstellung des pH-Wertes im alkalischen Bereich gleichzeitig eine Abtrennung von Schwefelverbindungen erzielen und andererseits die Voraussetzung schaffen, welche eine Trennung von eisenhaltigen Substanzen von anderen Metallen bzw. Metallverbindungen, insbesondere Schwermetallen, ohne weiteres ermöglicht. Dadurch, daß nun die Aufschämmung der Stäube auf einen pH-Wert zwischen 3 und 5, insbesondere etwa 3,5, eingestellt wird, wird eine Fällung von Eisenhydroxiden bewirkt, welche durch Filtern von einer Salzlösung getrennt werden können. Die als Filtrat anfallende Salzlösung enthält neben Chloriden auch lösliche Schwermetallverbindungen, welche in der Folge einer Fällung, insbesondere Sulfidfällung, unterworfen werden, wofür ein pH-Wert zwischen 4 und 12 gewählt wird. Nach dem Abtrennen des Niederschlags verbleibt eine im wesentlichen lediglich Alkalihalogenide enthaltende Lösung, welche entweder unmittelbar im Kreislauf geführt werden kann oder aber einer Rückgewinnung von Alkalihalogeniden unterworfen werden kann.

Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß aus dem Filtrat der Schwermetallfällung Alkalihalogenide durch Kristallisation abgetrennt werden. Nach dem Abtrennen der Alkalihalogenide, insbesondere von Kaliumchlorid, durch Kristallisation verbleibt eine gereinigte Flüssigkeit, welche unmittelbar als Waschwasser eingesetzt werden kann oder aber bei entsprechend niedrigem Restgehalt an Verunreinigungen unmittelbar in den Vorfluter geleitet werden kann.

Bei einer gleichzeitigen Abtrennung von Schwefelverbindungen, insbesondere von Schwefeldioxid, wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Vorteil so vorgegangen, daß bei einer Rauchgaswäsche mit Waschflüssigkeiten eines pH-Wertes von 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 9, nach einer ersten Abtrennung von Feststoffen durch Filtration, das Filtrat einer Gipsfällung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und/oder  $\text{CaCl}_2$  unterworfen wird. In der ersten Abtrennung von Feststoffen durch Filtration fällt ein eisenhaltiger Rückstand und ein Schwermetallschlamm an, welcher in der Folge, wie eingangs erwähnt, durch Herstellen einer Aufschämmung im sauren Bereich und Einstellung des pH-Wertes auf Werte zwischen 3 und 5 weiterverarbeitet werden kann, um einen eisenreichen Rückstand zu gewinnen, wobei aus dem Filtrat einer derartigen Abtrennung des eisenreichen Rückstandes wiederum Schwermetalle in der eingangs genannten Art gefällt werden können. Bei einer derartigen Betriebsweise des Wäschers mit Waschwasser eines pH-Wertes von 6 bis 9 wird zwar ein Teil von Schwermetallen in Lösung und damit im Filtrat der ersten Abtrennung von Feststoffen verbleiben. Vor der Gipsfällung kann in diesen Fällen bei entsprechend hohem Schwermetallanteil vorzugsweise eine Sulfidfällung der Schwermetalle vorgenommen werden. Nach der Gipsfällung kann Gips durch Filtern abgetrennt werden, wobei im Filtrat der Abtrennung des Gipes auf Grund der hohen Kalziumionenkonzentration durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  weiters eine Kalksteinsuspension hergestellt werden kann, welche gleichfalls ein wiederverwertbares Produkt darstellt.

Um eine weitgehende Trennung von Schwermetallen und Eisen sicherzustellen, wird mit Vorteil so vorgegangen, daß die Waschflüssigkeitssuspension mit KOH, HCl und  $H_2O$  zunächst in einer ersten Mischstufe bei einem pH-Wert von 1 bis 2 gerührt wird, worauf in einer weiteren Mischstufe der pH-Wert auf 3 bis 4 zur Fällung von Eisenhydroxiden angehoben wird. Durch Einhalten von stark saurem Milieu bei einem pH-Wert von 1 bis 2 gelingt es, einen Großteil der Schwermetalle sicher in Lösung zu halten, wobei bei der nachfolgenden Ausfällung von Eisenhydroxiden ein eisenreicher Rückstand gebildet wird, da bei diesem pH-Wert die in Lösung befindlichen Schwermetalle noch nicht gefällt werden. Eine weitgehend quantitative Abtrennung von gelösten Schwermetallen gelingt in der Folge durch Anheben des pH-Wertes auf die oben bereits genannten Werte von 4 bis 12 und eine sulfidische Fällung.

Eine besonders einfache und rasche Fällung von Schwermetallen im Filtrat der Eisenhydroxidabtrennung kann dadurch erzielt werden, daß das Filtrat der Eisenhydroxidabtrennung wenigstens einer weiteren Mischstufe zugeführt wird, in welcher die Salzlösung unter Einblasen von Luft und/oder  $O_2$  gerührt und mit  $Ca(OH)_2$ ,  $FeCl_3$ , Trimercaptotriazin sowie  $Na_2S$  und Flockungshilfsmitteln versetzt wird, worauf die Niederschläge in einem Schlammbehälter sedimentiert werden, wobei die überstehende Flüssigkeit nach einer pH-Endkontrolle und einer Filterung als Ausgangsprodukt für eine KCl-Rückgewinnung und/oder als im Kreislauf geführte Waschflüssigkeit eingesetzt wird. Eine derartige Abtrennung der Schwermetalle durch sulfidische Fällung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich geführt werden, wobei im Sedimentationsbehälter ein Schwermetallschlamm gebildet ist, welcher in der Folge bevorzugt einer Zn/Pb-Aufbereitung unterworfen werden kann.

Der durch Hydroxidfällung gebildete eisenreiche Rückstand kann in einfacher Weise einer Sinter- oder Pelletieranlage rückgeführt werden.

Im Zuge der naßchemischen Herstellung der Aufschlammung und Aufarbeitung durch Abtrennen des eisenreichen Rückstandes lassen sich gleichzeitig auch Stäube einer Trockenentstaubung verarbeiten, wobei mit Vorteil so vorgegangen wird, daß der Aufschlammung der Stäube vor der Fällung von  $Fe(OH)_3$  Stäube einer Trockenentstaubung, wie z. B. E-Filterstäube, zugesetzt werden.

Die Wahl des pH-Wertes für die Waschflüssigkeit in der Naßreinigung der Abgase wird in erster Linie in Abhängigkeit von der zu erwartenden Schwefeldioxidbelastung des Abgases gewählt. In Fällen, wo eine Rauchgasentschwefelung entbehrlich erscheint, kann naturgemäß ohne weiteres unmittelbar im sauren Bereich gearbeitet werden, so daß der Verbrauch an Chemikalien für die Einstellung der Bedingungen für die Hydroxidfällung gering ist. Eine weitere Möglichkeit der Verringerung des Chemikalienbedarfes besteht aber darin, daß die Naßabscheidung der Stäube zweistufig durchgeführt wird, wobei in einer ersten Stufe mit saurer Waschflüssigkeit und in einer zweiten Stufe mit basischer Waschflüssigkeit gewaschen wird und die in der ersten Stufe anfallende Waschflüssigkeitssuspension einer  $Fe(OH)_3$ -Fällung und die in der zweiten Stufe anfallende Waschflüssigkeitssuspension noch einer Feststoffabscheidung einer Gipsfällung unterworfen wird. Auf diese Weise wird sichergestellt, daß die nachfolgend einer Eisenhydroxidfällung zu unterwerfende Suspension bereits in saurem Milieu vorliegt und daß ein von Feststoffen und insbesondere Schwermetallen und eisenhaltigen Rückständen freies Gasgemisch in der nachfolgenden basischen Waschstufe einer Entschwefelung unterworfen wird. Die Erfindung wird nachfolgend von in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen von für die Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens geeigneten Einrichtungen näher erläutert. In dieser zeigen Fig. 1 ein Schema eines kontinuierlichen Betriebs einer Abgasreinigungsanlage zur Rückgewinnung von eisenreichem Rückstand, Schwermetall, Schlamm und weitestgehend gereinigtem Abwasser; Fig. 2 eine abgewandelte Ausbildung mit diskontinuierlicher Schwermetalfällung; Fig. 3 eine Ausbildung, bei welcher im Wäscher mit sauren Waschflüssigkeiten bei einem pH-Wert von 0 bis 1 gearbeitet wird und eine  $SO_2$ -Abscheidung somit nicht stattfindet; Fig. 4 eine weitere Abwandlung einer Anlage für eine basische Fahrweise des Wäschers bei einem pH-Wert von 6 bis 9 unter Schwefeldioxidabscheidung; Fig. 5 eine weitere Abwandlung einer basischen Fahrweise des Wäschers bei einem pH-Wert von 6 bis 9 und  $SO_2$ -Abscheidung mit Kalkmilch; und Fig. 6 eine Vorrichtung zur zweistufigen Verfahrensführung, wobei in einer ersten Stufe mit saurer Waschflüssigkeit und in einer zweiten Stufe mit basischer Waschflüssigkeit gewaschen wird.

In Fig. 1 ist mit (1) ein Waschturm für die Reinigung von Abgasen gezeichnet. Das Abgas wird in den Waschturm am Kopf über die Leitung (2) eingeblasen und nahe dem Sumpf über eine Leitung (3) und einen Flüssigkeitsabscheider (4) abgezogen. Die im Flüssigkeitsabscheider angesammelte Flüssigkeit wird dem Sumpf (5) des Wäschers (1) rückgeführt. Aus dem Sumpf (5) wird über eine Pumpe (6) eine Suspension der aus dem Abgas abgetrennten Feststoffe sowie eine Lösung der in der Waschflüssigkeit löslichen Anteile des Abgases ausgetragen und einer ersten Mischstufe (7) zugeführt. In dieser ersten Mischstufe (7) kann auch der Staub einer Trockenstaubabscheidung, beispielsweise der Filterstab eines Elektrofilters, zugesetzt werden, wobei durch geeignete Chemikalien, wie KOH, HCl und  $H_2O$  ein pH-Wert von 1 bis 2 zur Erzielung einer weitestgehenden Lösung von Metallen eingestellt wird. In einer nachfolgenden, zweiten Mischstufe (8) wird der pH-Wert auf die Bedingungen einer Eisenhydroxidabscheidung und somit auf etwa 3,5 eingestellt, worauf über ein Bandfilter (9) ein eisenreicher Rückstand von einem eine hohe Salzkonzentration aufweisenden Filtrat getrennt wird. Das Filtrat wird in einem Behälter (10) gesammelt und kann nach entsprechender Anreicherung der Salzkonzentration auf

eine Mindestkonzentration von 5 bis 200 g/l in der Folge einer Schwermetallabscheidung unterworfen werden. Hierfür wird das Filtrat über eine Leitung (11) in einen weiteren Mischer (12) übergeführt, in welchem ein pH-Wert von 9 bis 10 eingestellt wird. In diesem Mischer (12) wird Luft und/oder Sauerstoff eingeblasen und der pH-Wert durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{FeCl}_3$  eingestellt. Das auf diese Weise hergestellte Gemisch wird in einem weiteren, mit einem Rührwerk ausgestatteten Mischbehälter (13) einer Sulfidfällung unterworfen, wobei zur Fällung Trimercaptotriazin und/oder Natriumsulfid sowie gegebenenfalls Flockungshilfsmittel zur raschen Ausbildung eines sedimentierbaren Niederschlags zugesetzt werden. Der gebildete Niederschlag gelangt in der Folge als Suspension in einen Sedimentationsbehälter (14), aus welchem über eine Schlammpumpe (15) ein Schwermetallschlamm abgezogen werden kann.

5 Die Phasentrennung kann in einfacher Weise durch eine Filterkammpresse (16) vorgenommen werden und der auf diese Weise abgepreßte Schwermetallschlamm kann einer Wiederverwertung in einer Zinkbleihütte rückgeführt werden. Die abgepreßte Flüssigkeit gelangt gemeinsam mit der überstehenden Flüssigkeit des Sedimentationsbehälters (14) in einen weiteren Sammelbehälter (17), wobei hier eine pH-Wert-Endkontrolle erfolgt. Wenn die gereinigte Flüssigkeit nach einem weiteren Reinigungsschritt durch Filtern beispielsweise durch die in Fig. 1 dargestellten Kiesfilter (18) unmittelbar als Abwasser in den Vorfluter geleitet werden soll, muß in Übereinstimmung mit der im Behälter (17) vorgenommenen pH-Endkontrolle eine entsprechende Korrektur auf zulässige Werte vorgenommen werden.

10 Bei der Ausbildung nach Fig. 2 sind die Bezugszeichen der Fig. 1 unverändert beibehalten. Die beiden Mischbehälter (12 und 13) werden bei dieser Ausbildung parallel betrieben und es erfolgt die diskontinuierliche, chargenweise Überführung des Gemisches in einen gemeinsamen Sedimentationsbehälter (14), in welchem der Schlamm gesammelt und diskontinuierlich ausgetragen wird.

15 Bei der Darstellung nach Fig. 3 erfolgt im Rahmen des Verfahrens keine  $\text{SO}_2$ -Abscheidung. Der Wäscher (1) wird mit einer Waschflüssigkeit mit einem pH-Wert zwischen 0 und 1 betrieben, so daß unmittelbar in der ersten Mischstufe (7) eine weitestgehende Lösung von Schwermetallen und Eisensalzen vorliegt. Die Aufarbeitung zum eisenreichen Rückstand erfolgt in analoger Weise wie bei der Darstellung in Fig. 1. Auch die nachfolgende Abtrennung von Schwermetallen durch Sulfidfällung erfolgt prinzipiell in einer der Darstellung nach Fig. 1 entsprechenden Weise. Nach der Abtrennung der Schwermetallschlämme wird die gereinigte Flüssigkeit zumindest teilweise über ein Aktivkohlefilter (19) geführt und einer Kristallisation (20) zur Rückgewinnung von festem Kaliumchlorid unterworfen. Die verbleibende Flüssigkeit kann dem Frischwasserzulauf des Wäschers (3) rückgeführt werden.

20 Bei der Darstellung nach Fig. 4 wird der Wäscher (1) bei einem pH-Wert von 6 bis 9 betrieben und es erfolgt eine  $\text{SO}_2$ -Abscheidung mit Alkalilauge. Die Suspension aus dem Sumpf des Wäschers wird hier einer ersten Feststofftrennung durch Filtration unterworfen, wobei die abgetrennten Feststoffe in einer der Fig. 1 entsprechenden Weise zur Rückgewinnung eines eisenhaltigen Rückstandes und weiteren Abtrennung eines Schwermetallschlammes weiterbehandelt werden. Das Filtrat der im Falle der basischen Fahrweise des Wäschers vorgesehenen ersten Filtration (21) wird in der Folge in einem Mischer (22) mit Kalziumhydroxid vermischt, wodurch ein Gips gefällt wird. Im Falle eines hohen Schwermetallanteiles im Filtrat kann hier eine sulfidische Schwermetallfällung vorgesehen sein, wobei das Filtrat in einem Behälter (23) unter Röhren mit  $\text{Na}_2\text{S}$  versetzt wird und der gebildete Schlamm nach Sedimentation in einem Behälter (24) über eine Filterpresse (25) abgetrennt wird.

25 Dieser Schwermetallschlamm kann mit dem Schwermetallschlamm, wie er im Anschluß an die Abtrennung des eisenreichen Rückstandes gebildet wird, vereinigt werden.

30 Im Anschluß an die Gipsfällung im Behälter (22) kann eine Sedimentation in einem Behälter (26) vorgenommen werden und der gebildete Gips über eine konventionelle Bandfilterpresse (27) abgetrennt und ausgeschleust werden. Das Filtrat dieser Bandfilterpresse (27) kann bei entsprechend überstöchiometrischem Einsatz von Kalziumhydroxid noch einen hohen Anteil an Kalziumionen enthalten und durch Versetzen mit  $\text{CO}_2$  in einem Behälter (28) kann eine Kalksteinsuspension gebildet werden, welche gleichfalls weiterverwendbar ist.

35 Im übrigen sind auch bei der Ausbildung nach Fig. 4 die wesentlichen Verfahrensschritte der Darstellung nach Fig. 1 mit gleichen Bezugszeichen versehen.

40 Bei der Arbeitsweise entsprechend Fig. 5 erfolgt gleichfalls eine basische Wäsche im Wäscher (1). Die Abscheidung von  $\text{SO}_2$  gelingt hier durch Verwendung eines Hydrozyklones (29), wobei als Waschwasser unmittelbar  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eingesetzt wurde. Es wird somit bereits unmittelbar bei der Wäsche Gips gebildet und der Filterrückstand der Bandfilterpresse (27) enthält hier neben Gips auch Staub und Schwermetallschlämme. Ein derartiges, relativ unreines Produkt muß in der Folge deponiert werden, da es sich nicht unmittelbar für die Weiterverarbeitung eignet.

45 Die Verfahrensführung zur Abtrennung des eisenreichen Rückstandes und schwermetallhaltiger Schlämme sowie die Zurückgewinnung von Kaliumchlorid durch Kristallisation aus dem Abwasser entspricht wieder der Ausbildung, wie sie bereits im Zusammenhang mit vorangehenden Figuren beschrieben wurde.

50 Ein weitgehender reiner Gips kann dann erzielt werden, wenn mit einer zweistufigen Wäsche gearbeitet wird. In der Darstellung nach Fig. 6 ist neben einem ersten Wäscher (1), welcher mit saurer Waschflüssigkeit betrieben wird, ein zweiter Wäscher (30) vorgesehen, welcher mit basischen Waschflüssigkeiten betrieben wird. Aus dem Sumpf (5) des ersten Wäschers wird in der in den vorangehenden Figuren bereits ausführlich beschriebenen

Weise wiederum ein eisenreicher Rückstand, ein schwermetallhaltiger Schlamm sowie festes Kaliumchlorid abgetrennt. Aus dem Sumpf (31) des nachgeschalteten zweiten Abgaswäschers, welcher mit basischer Waschflüssigkeit betrieben wird, wird unmittelbar eine Gipsaufschämmung abgezogen. Als Waschwasser im Wäscher (30) findet  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Verwendung, welches in einem Mischer (32) in der gewünschten Konzentration hergestellt

5 wird. Die Feststoffanreicherung erfolgt in einem Hydrozyklon (29), wobei hier mit Rücksicht auf die bereits weitgehende Vorreinigung der Abgase im ersten Wäscher unmittelbar reiner Gips abgetrennt wird, welcher in der Bandfilterpresse (27) von gleichfalls weitestgehend reiner Kalkmilch getrennt werden kann. Die hier abgetrennte Kalkmilch kann über eine Leitung (33) der Schwermetallabscheidung rückgeführt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand eines Ausführungsbeispiels weiter erläutert.

10

#### Ausführungsbeispiel:

Abwärser aus einem Pilot-Wäschersystem mit einer Zusammensetzung wie in der nachfolgenden Tabelle 1 gezeigt, wurden mehrmals im technischen Maßstab mit einem Staub der Zusammensetzung, wie in Tabelle 2 beschrieben, in einem Rührbehälter zur Vermischung gebracht. Die Steuerung des Verhältnisses Abwasser zu Staub erfolgte im vorliegenden Fall mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung. Der pH-Wert soll sich bei der Auslauung im sauren bis schwach sauren Bereich bewegen. Je nach Staubzusammensetzung und pH des Abwassers ist möglicherweise ein Ansäuern notwendig. Um vorhandenes  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{Fe}^{3+}$  überzuführen, damit eine quantitative Eisenfällung im schwach sauren Medium erzielt wird, erfolgte eine Oxidation mit Luft und/oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nach der Filtration erhielt man eine Sole der in Tabelle 3 angegebenen Zusammensetzung, und einen eisenreichen Rückstand, dessen Zusammensetzung in Tabelle 4 angegeben ist.

Anschließend wurde die Sole einer kombinierten Hydroxid-Sulfid-Fällung unter Zugabe von  $\text{FeCl}_3^-$ ,  $\text{CaCl}_2^-$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ -Lsg. und Polyelektrolyt unterzogen. Nach dem Abfiltrieren des Schwermetallschlammes, dessen Zusammensetzung in Tabelle 5 angegeben ist, erhielt man eine Sole, deren Schwermetallgehalte weit unter den Grenzwerten der Verordnung von Abwasseremissionen in Fließgewässer (Tabelle 6) lagen.

25

Durch eine Behandlung der Sole mit Aktivkohle konnte man den Wert des gesamt gebundenen organischen Kohlenstoffes (TOC) beinahe vollständig eliminieren und den Wert des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) um mehr als 50 % senken (Tabelle 7). Diese Sole wurde eingedampft, wobei ein  $\text{KCl}/\text{NaCl}$ -Salzprodukt mit hoher Reinheit entstand, dessen Zusammensetzung in Tabelle 8 angegeben ist.

30

Tabelle 1:

#### Chemische Analyse des Wäscherabwassers

35	pH	:	0,5-4	
	Fe-gesamt	:	10-15500	mg/l
	FeII	:	10-15000	mg/l
	FeIII	:	10-5350	mg/l
	Si	:	10-3300	mg/l
	C	:	5-1990	mg/l
40	S	:	80-22500	mg/l
	Ca	:	18-4470	mg/l
	Mg	:	10-3218	mg/l
	Cr	:	10-1050	mg/l
	Mn	:	10-2177	mg/l
45	Cu	:	1-1081	mg/l
	Al	:	11-3112	mg/l
	Pb	:	10-5323	mg/l
	Zn	:	1-4980	mg/l
	Tl	:	1-50	mg/l
50	K	:	1890-100500	mg/l
	P	:	1-205	mg/l
	Na	:	100-15350	mg/l
	Ti	:	1-210	mg/l
	Cd	:	0,5-270	mg/l
55	Hg	:	0,1-109	mg/l
	As	:	0,1-115	mg/l
	Co	:	0,1-137	mg/l
	Ni	:	1-251	mg/l
	Se	:	1-112	mg/l
60	Te	:	0,1-57	mg/l

AT 394 814 B

Tabelle 1: (Fortsetzung)

5	Sb	: 0,2-117	mg/l
	V	: 0,1-154	mg/l
	Sn	: 0,2-100	mg/l
	Cl	: 2500-150000	mg/l
	NH <sub>4</sub>	: 50-2500	mg/l
10	CN	: 0,2-580	mg/l
	F	: 10-2340	mg/l
	TOC	: 10-2000	mg/l

Tabelle 2:

15 Chemische Analyse des Staubes

	Fe	: 7,67	%
	Si	: 0,1-10	%
	C	: 0,2-8,5	%
	S	: 0,15-3,7	%
	Ca	: 0,6-17,9	%
	Mg	: 0,09-16,9	%
	Cr	: < 0,001-0,088	%
20	Mn	: 0,02-3,4	%
	Cu	: < 0,001-0,93	%
25	Al	: 0,03-3,1	%
	Pb	: 0,002-6,4	%
	Zn	: < 0,001-20,1	%
30	Tl	: 0,0001-0,019	%
	K	: 2,1-45	%
	Na	: 0,09-25,1	%
	Cd	: 0,0001-0,077	%
	Hg	: 0,001-1,3	%
35	As	: 0,0001-0,069	%
	Ni	: < 0,001-0,15	%
	Se	: < 0,001-0,11	%
	V	: 0,002-0,89	%
	Cl	: 1,7-41	%
40	F	: 0,011-7,6	%

Tabelle 3:

## Chemische Analyse der Sole nach Staubeluation

	Fe-gesamt	:	0,3-1600	mg/l
50	Ca	:	18-7340	mg/l
	Mg	:	10-2437	mg/l
	Cr	:	11-1350	mg/l
	Mn	:	10-2437	mg/l
55	Cu	:	9-1733	mg/l
	Al	:	11-3391	mg/l
	Pb	:	10-7430	mg/l
	Zn	:	9-8465	mg/l
	Tl	:	3-241	mg/l
60	K	:	4871-121300	mg/l
	Na	:	431-31400	mg/l
	Cd	:	1-321	mg/l

Tabelle 3:(Fortsetzung)

5	Hg	: 1-297	mg/l
	As	: 1-121	mg/l
	Ni	: 2-291	mg/l
	Se	: 1-177	mg/l
	Cl	: 3400-150000	mg/l
10	F	: 10-4340	mg/l
	TOC	: 3-320	mg/l
	CSB	: 90-700	mg/l

Tabelle 4:

15 Chemische Analyse des eisenreichen Rückstandes (Hauptbestandteile)

20	Fe	: 41-60	%
	Ca	: 2-11	%
	Mg	: 0,2-4,0	%
	Si	: 1,5-7,7	%
	C	: 3,1-9,5	%

Tabelle 5:

## Chemische Analyse des Schermetallschlammes (Hauptbestandteile)

30	Fe	: 20-35	%
	Zn	: < 0,01-3,2	%
	Pb	: 0,1-43,0	%
	Cd	: 0,05-2,9	%
	Cu	: 0,9-17	%
	Tl	: 0,2-16	%

T-1-11-6

40 [Abwaschbarkeit](#)

### A.2 Anorganische Parameter

45	6. Aluminium	2mg Al/l	durch absetzbare Stoffe begrenzt
	7. Arsen	0,1 mg As/l	0,1 mg As/l
50	8. Barium	5 mg Ba/l	5 mg Ba/l
	9. Blei	0,5 mg Pb/l	0,5 mg Pb/l
	10. Cadmium	0,1 mg Cd/l	0,1 mg Cd/l
55	11. Chrom-gesamt	0,5 mg Cr/l	0,5 mg Cr/l
	12. Chrom-VI	0,1 mg Cr/l	0,1 mg Cr/l
60	13. Eisen	2,0 mg Fe/l	-
	14. Kobalt	1,0 mg Co/l	1,0 mg Co/l

Tabelle 6: (Fortsetzung)

5	15. Kupfer	0,5 mg Cu/l	0,5 mg Cu/l
	16. Nickel	0,5 mg Ni/l	0,5 mg Ni/l
	17. Quecksilber	0,01 mg Hg/l	0,01 mg Hg/l
10	18. Silber	0,1 mg Ag/l	0,1 mg Ag/l
	19. Zink	2,0 mg Zn/l	2,0 mg Zn/l
15	20. Zinn	2,0 mg Sn/l	2,0 mg Sn/l
	21. Freies Chlor	0,2 mg Cl <sub>2</sub> /l	0,2 mg Cl <sub>2</sub> /l
	22. Gesamtchlor	0,4 mg Cl <sub>2</sub> /l	0,4 mg Cl <sub>2</sub> /l
20	23. Ammonium- Stickstoff	10 mg NH <sub>4</sub> -N/l	im Bedarfsfall festlegen
	24. Chlorid	im Einzelfall durch G <sub>f</sub> begrenzt	-
25	25. Freies Cyanid	0,1 mg CN/l	0,1 mg CN/l
	26. Fluorid	10 mg F/l	20 mg F/l
	27. Nitrat-Stickstoff	im Bedarfsfall festlegen	-
30	28. Nitrit-Stickstoff	1,0 mg NO <sub>2</sub> -N/l	10 mg NO <sub>2</sub> -N/l
	29. Gesamt-Phosphor	2 mg P/l	-
35	30. Sulfat	Regelung im Einzelfall	250 mg SO <sub>4</sub> /l, im Einzelfall nach Baustoffen und Verdünnung im Kanal höhere Werte möglich
	31. Sulfid	0,1 mg S <sup>2-</sup> /l	1,0 mg S <sup>2-</sup> /l

40

Tabelle 7:

## Chemische Analyse der gereinigten Sole

45	Fe	: < 0,3	mg/l
	Cr	: < 0,3	mg/l
	Mn	: < 0,02-0,3	mg/l
	Cu	: < 0,01-0,2	mg/l
	Al	: < 0,2	mg/l
50	Pb	: < 0,02-0,07	mg/l
	Zn	: < 0,05-0,8	mg/l
	Tl	: < 0,1-0,8	mg/l
	Cd	: < 0,02-0,09	mg/l
	Hg	: < 0,001	mg/l
55	As	: < 0,1	mg/l
	Ni	: < 0,5	mg/l
	Se	: < 0,2	mg/l
	TOC	: < 0,1-2	mg/l
	CSB	: 35-380	mg/l

60

Tabelle 8:

## Chemische Analyse des erzeugten Salzproduktes

5	Fe	: < 0,001	%
	Si	: 0,001-0,01	%
	C	: < 0,005-0,1	%
	S	: 0,01-0,98	%
10	Ca	: 0,02-1,5	%
	Mg	: 0,02-0,43	%
	Cr	: < 0,0005	%
	Mn	: < 0,0005	%
	Cu	: < 0,0005	%
15	Al	: < 0,0005-0,005	%
	Pb	: < 0,00005-0,001	%
	Zn	: < 0,001-0,01	%
	Tl	: < 0,00005	%
	K	: 46,3-52,0	%
20	Na	: 1,7-4,5	%
	Cd	: < 0,000005-0,0001	%
	Hg	: < 0,00001	%
	As	: < 0,00001	%
	Ni	: < 0,001	%
25	Se	: < 0,00003-0,001	%
	V	: < 0,001	%
	Cl	: 43,1-48,3	%
	F	: < 0,001-0,02	%

30

## PATENTANSPRÜCHE

35

1. Verfahren zum Entstauben der Abgase von Erz-, Sinter- und/oder Pelletieranlagen, bei welchem die Stäube zu mindest teilweise einer Aufbereitung auf naßchemischem Wege unterworfen werden und die Prozeßabwässer einer Reinigung unterworfen werden, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigenden Gase mit Waschflüssigkeit mit einem pH-Wert zwischen 0 und 10, insbesondere 1 bis 10, gewaschen werden, daß die Aufschämmung der Stäube auf einen pH-Wert zwischen 3 und 5, insbesondere etwa 3,5, eingestellt wird und die Feststoffe abgefiltert werden, worauf das Filtrat einer Fällung von Schwermetallen, insbesondere Sulfidfällung, bei einem pH-Wert zwischen 4 und 12 unterworfen wird und Niederschlag abgefiltert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Filtrat der Schwermetallfällung Alkalihalogenide durch Kristallisation abgetrennt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Rauchgaswäsche mit Waschflüssigkeiten eines pH-Wertes von 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 9, nach einer ersten Abtrennung von Feststoffen durch Filtration das Filtrat einer Gipsfällung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und/oder  $\text{CaCl}_2$  unterworfen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Gipsfällung eine Schwermetallfällung mit Sulfiden vorgenommen wird und der Sulfidniederschlag vor der Gipsfällung abgetrennt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflüssigkeitssuspension mit KOH, HCl und  $\text{H}_2\text{O}$  zunächst in einer ersten Mischstufe bei einem pH-Wert von 1 bis 2 gerührt wird, worauf in einer weiteren Mischstufe der pH-Wert auf 3 bis 4 zur Fällung von Eisenhydroxiden angehoben wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Filtrat der Eisenhydroxid-abtrennung wenigstens einer weiteren Mischstufe zugeführt wird, in welcher die Salzlösung unter Einblasen von Luft und/oder O<sub>2</sub> gerührt und mit Ca(OH)<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Trimercaptotriazin sowie Na<sub>2</sub>S und Flockungshilfsmitteln versetzt wird, worauf die Niederschläge in einem Schlammbehälter sedimentiert werden, wobei die überstehende Flüssigkeit nach einer pH-Endkontrolle und einer Filterung als Ausgangsprodukt für eine KCl-Rückgewinnung und/oder als im Kreislauf geführte Waschflüssigkeit eingesetzt wird.
- 5
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der eisenreiche Rückstand der Eisenfällung in einen Sinter- und/oder Pelletierprozeß rückgeführt wird.
- 10
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Aufschlammung der Stäube vor der Fällung von Fe(OH)<sub>3</sub> Stäube einer Trockenentstaubung, wie z. B. E-Filterstäube, zugesetzt werden.
- 15
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfidniederschläge einer Zn/Pb-Aufbereitung unterworfen werden.
- 20
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Naßabscheidung der Stäube zweistufig durchgeführt wird, wobei in einer ersten Stufe mit saurer Waschflüssigkeit und in einer zweiten Stufe mit basischer Waschflüssigkeit gewaschen wird und die in der ersten Stufe anfallende Waschflüssigkeitssuspension einer Fe(OH)<sub>3</sub>-Fällung und die in der zweiten Stufe anfallende Waschflüssigkeitssuspension noch einer Feststoffabscheidung einer Gipsfällung unterworfen wird.

25

Hiezu 6 Blatt Zeichnungen

Ausgegeben 25.6.1992

Blatt 1

Int. Cl.<sup>5</sup>: B01D 53/34  
B01D 47/00

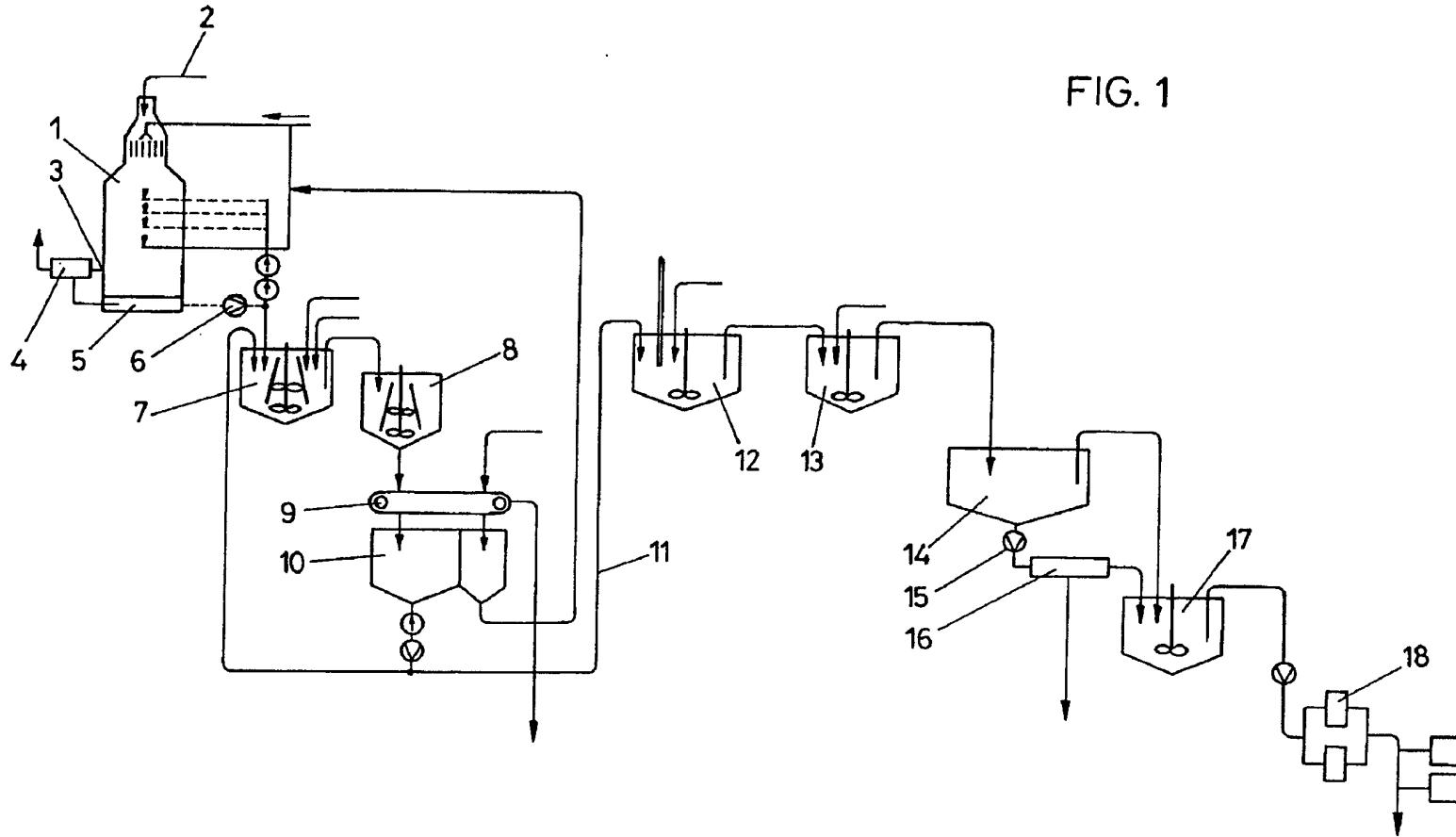
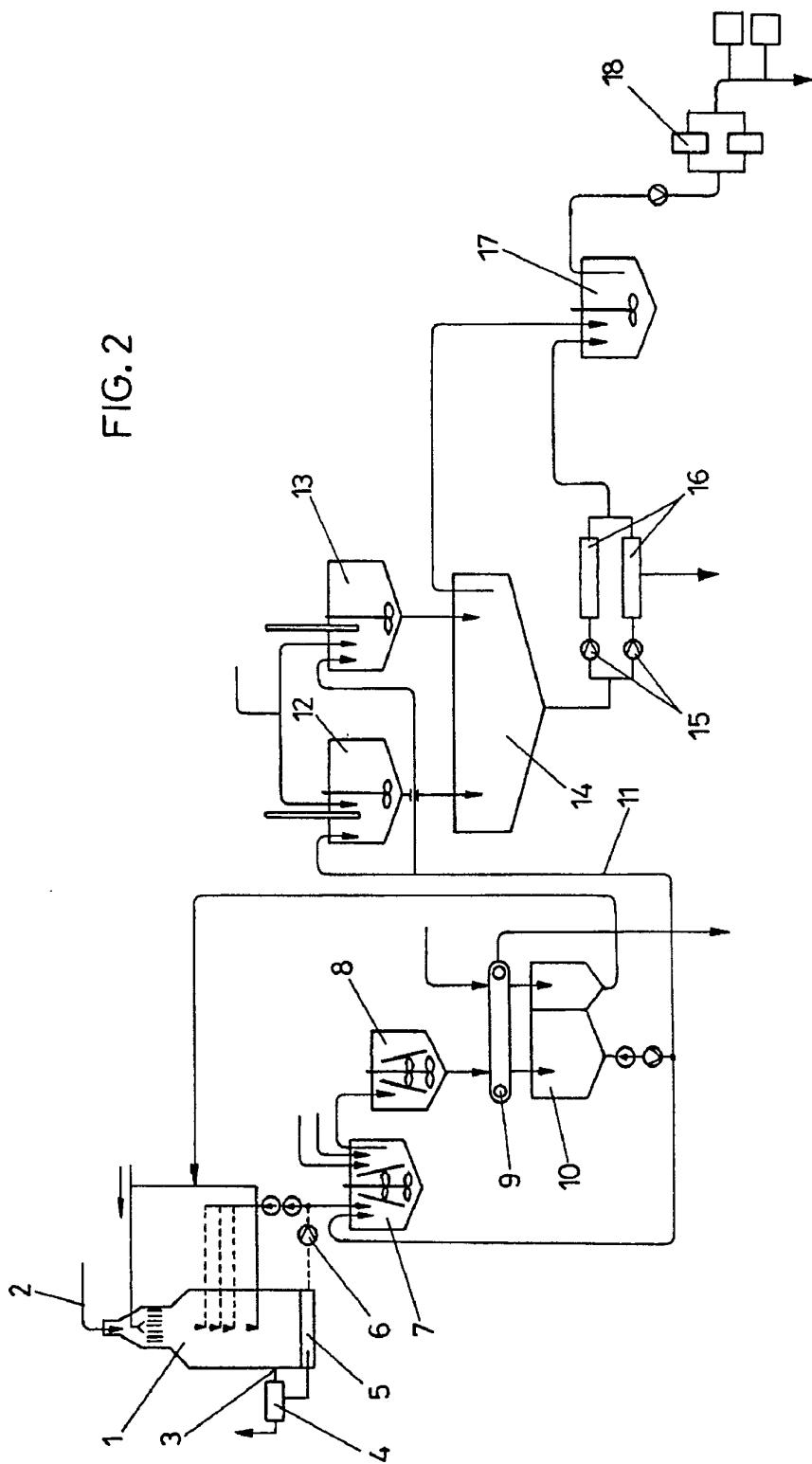


FIG. 1

Ausgegeben

25. 6.1992

Blatt 2

Int. Cl.<sup>5</sup>: B01D 53/34  
B01D 47/00

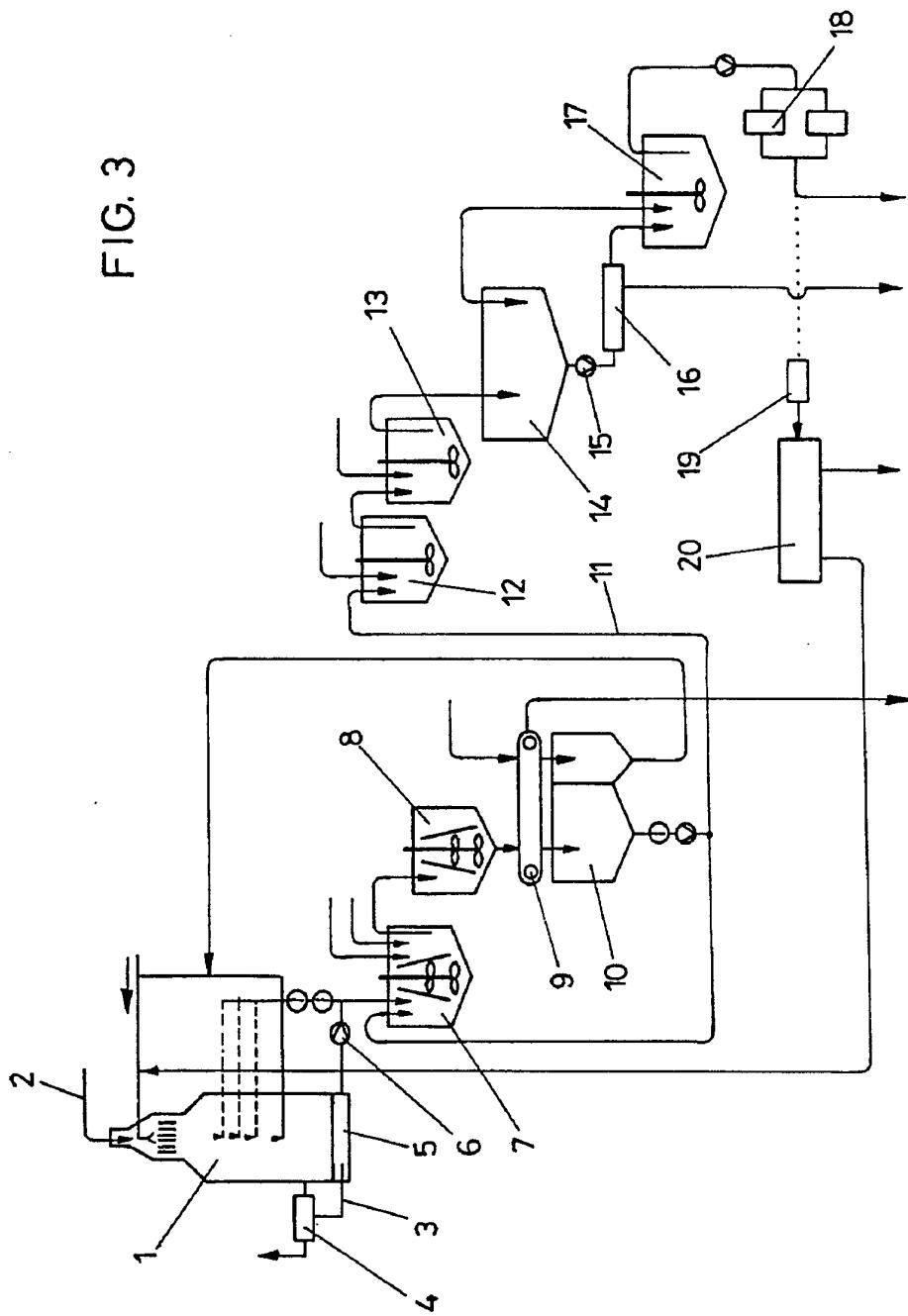
Ausgegeben

25. 6.1992

Blatt 3

Int. Cl.<sup>5</sup>: B01D 53/34  
B01D 47/00

FIG. 3



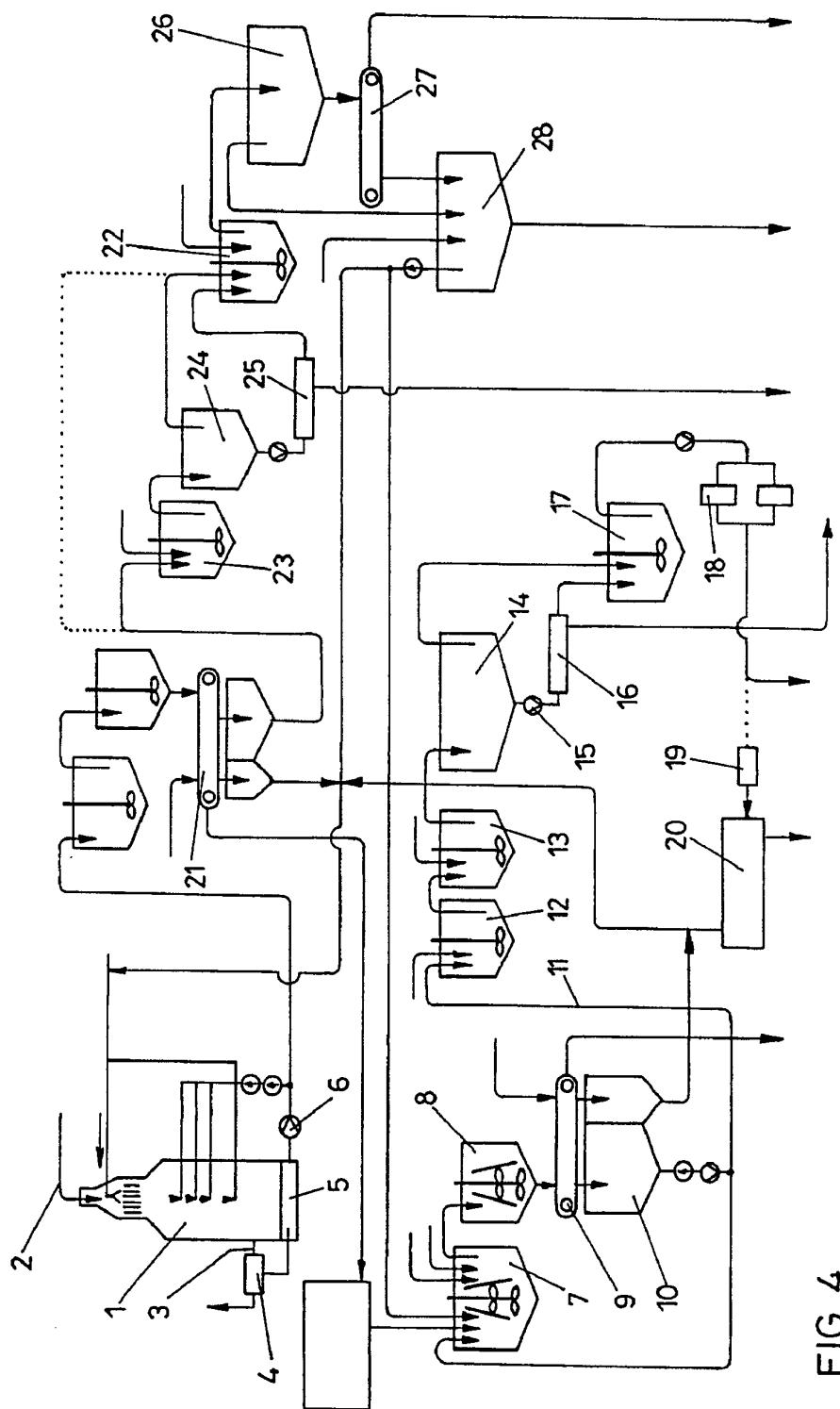
Ausgegeben

25. 6.1992

Int. Cl.<sup>5</sup>: B01D 53/34

Blatt 4

B01D 47/00

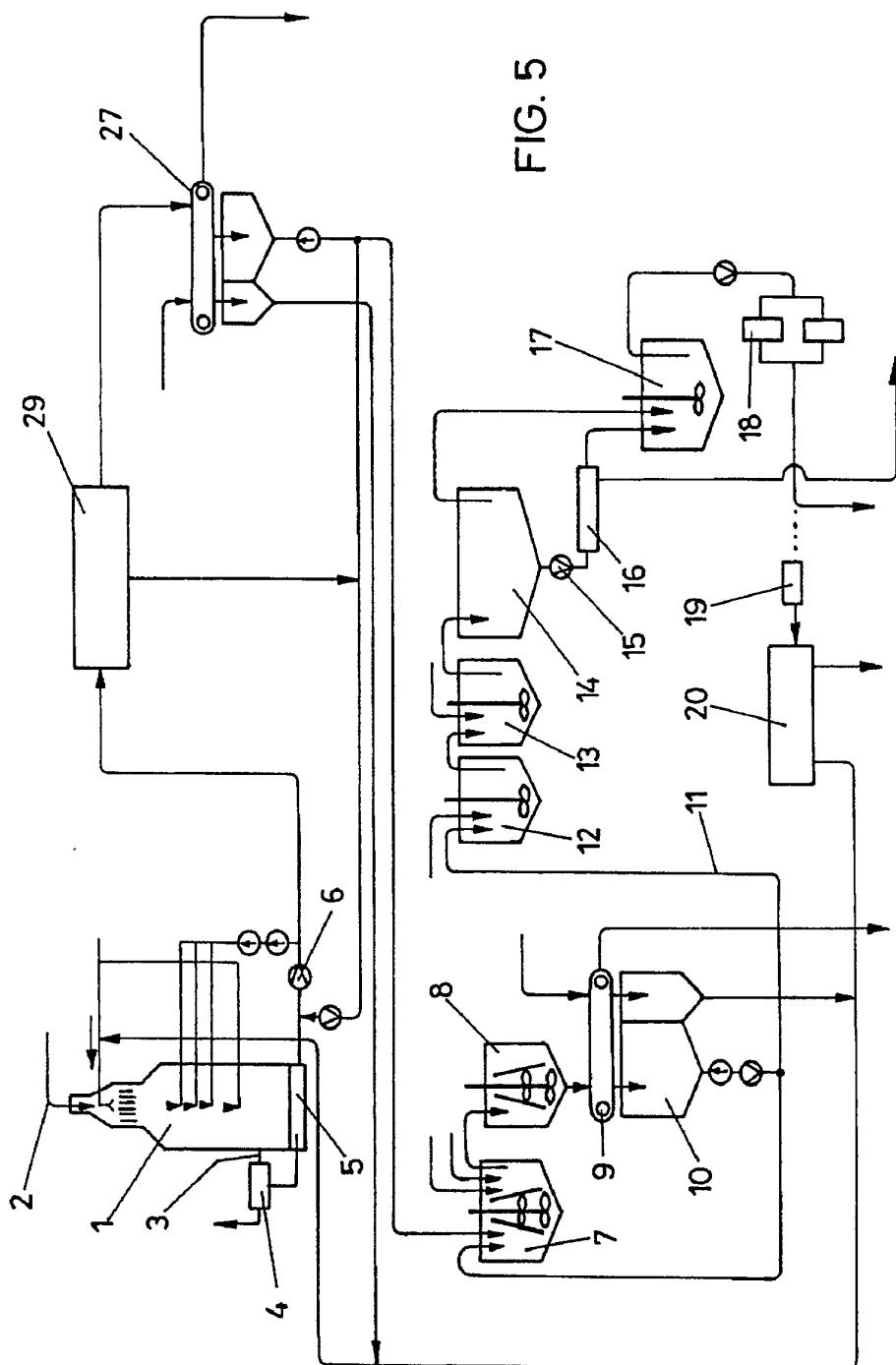


Ausgegeben

25. 6.1992

Blatt 5

Int. Cl.<sup>5</sup>: B01D 53/34  
B01D 47/00



Ausgegeben

25. 6.1992

Blatt 6

Int. Cl.<sup>5</sup>: B01D 53/34  
B01D 47/00