



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 31 455 T2 2007.08.30**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 328 357 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 31 455.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/DK00/00479**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 956 146.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/018069**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.09.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **07.03.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.07.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **18.10.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.08.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B09B 3/00 (2006.01)**

**A62D 3/00 (2006.01)**

**B01D 53/48 (2006.01)**

(73) Patentinhaber:

**Tech-Wise A/S, Fredericia, DK**

(74) Vertreter:

**Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336  
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**SANDER, Bo, DK-6070 Christiansfeld, DK**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON BODENASCHE AUS MÜLLVERBRENNUNGSANLAGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

### TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Freisetzen von Sulfaten aus einem Restprodukt, bei dem ein Bedarf zum Verringern des Sulfatgehaltes besteht. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Freisetzen von Sulfaten aus Bodenasche aus Müllverbrennungsanlagen.

### STAND DER TECHNIK

**[0002]** Die Müllverbrennung führt zu der Herstellung großer Mengen an Bodenasche. Die Bodenasche wird von dem Boden des Müllverbrennungsofens – oftmals in einem feuchten Zustand nach einem Aufenthalt in einem Bodenaschebad – entfernt.

**[0003]** Bis jetzt wurde Bodenasche aus der Müllverbrennung größtenteils als ein Material für Bau- und Fundamentarbeiten eingesetzt. In Dänemark wurde kürzlich eine neue Regelung verabschiedet, welche die Bedingungen für die Verwertung von Bodenasche substantiell verändert.

**[0004]** Gemäß den vorherigen Regelungen musste die Bodenasche den Gesamtgehalt von einzelnen Schwermetallen betreffende Anforderungen erfüllen. Die neue Regelung führt aus, dass Bodenasche, welche verwertet werden soll, die Auslaugungseigenschaften betreffende Anforderungen erfüllen muss. Die Bodenasche wird in Wasser aufgeschlämmt und die flüssige Phase wird bezüglich Chlorid, Sulfat, Natrium und einer Reihe von Schwermetallen analysiert. Die bestehenden Grenzwerte implizieren, dass die gegenwärtige Verwertung von Bodenasche nicht aufrecht erhalten werden kann, wenn die Bodenasche nicht mittels eines Waschprozesses einer Veredelungsbehandlung unterzogen wird.

**[0005]** Chlorid und Natrium sind leicht lösliche Ionen, welche unter Einsatz begrenzter Mengen an Wasser ausgewaschen werden können. Allerdings ist die Freisetzung von Sulfat aus Bodenasche durch die Löslichkeit begrenzt und Sulfat kann nicht in dem notwendigen Umfang durch Einsatz einer akzeptablen Menge an Wasser ausgewaschen werden.

### OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

**[0006]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Freisetzung von Sulfat aus Restprodukten, wie beispielsweise Bodenasche, durch Einsatz einer angemessenen Menge an Wasser.

**[0007]** Es wurde nun überraschend herausgefunden, dass Sulfat aus Restprodukten, wie beispielsweise Bodenasche, durch Waschen der Produkte in Wasser, das Sulfat mobilisierende Additive enthält, entfernt werden kann.

**[0008]** Dementsprechend ist das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung gekennzeichnet durch Waschen des Restproduktes in Wasser unter Zugabe eines löslichen Hydrogencarbonats. Es sollte beachtet werden, dass das Waschen des Restprodukts mit Wasser unter Zugabe eines löslichen Carbonats nicht Teil dieser Erfindung ist.

**[0009]** In Bodenasche ist das Sulfat üblicherweise in  $\text{CaSO}_4$  enthaltenden Mineralien gebunden und folglich hängt die Löslichkeit von den Konzentrationen der Calciumionen und der Sulfationen in der flüssigen Phase ab. Beim Präzipitieren von Calciumionen aus der flüssigen Phase werden Sulfationen freigesetzt. Dies wird durch die Zugabe von leicht löslichen Carbonatsalzen oder Hydrogencarbonatsalzen vorgenommen. Diese Salze sind üblicherweise  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NaHCO}_3$ , aber andere Kationen, welche leicht lösliche Carbonate oder Hydrogencarbonate bilden, sind ebenfalls einsetzbar.

**[0010]** Wenn  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eingesetzt wird, ist die Reaktionsgleichung wie folgt:  $\text{CaSO}_4$  (f) +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (gel.) →  $\text{CaCO}_3$  (f) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (gel.).

**[0011]** Die Einführung von Sulfat mobilisierenden Additiven kann in allen Typen von Waschanlagen stattfinden, welche zum Waschen von Bodenasche eingesetzt werden können, und kann mit Verfahren zur Stabilisierung von Schwermetallen in Restprodukten (beispielsweise  $\text{CO}_2$ - oder Phosphorsäurebehandlung) kombiniert werden können.

[0012] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann ebenfalls für die Behandlung anderer Arten von Restprodukten eingesetzt werden, bei denen ein Bedarf zum Verringern des Sulfatgehaltes existiert, wie beispielsweise Rauchgasreinigungsrückstände.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0013] Die vorliegende Erfindung wird im Detail in dem nachfolgenden experimentellen Teil und unter Bezugnahme auf die begleitenden Figuren beschrieben, von denen

[0014] [Fig. 1](#) ein Flussdiagramm ist, welches das Waschen von Bodenasche mit Wasser unter Zugabe von Natriumcarbonat zeigt, und

[0015] [Fig. 2](#) ein Diagramm ist, welches die Menge an aufgelöstem Sulfat unter unterschiedlichen Waschbedingungen zeigt.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0016] Ein Flussdiagramm zum Waschen von Bodenasche unter der Zugabe von Natriumcarbonat ist in der [Fig. 1](#) gezeigt, welche lediglich ein Beispiel der vorliegenden Erfindung illustriert und in keiner Weise den Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung beschränkt.

[0017] Das Waschen von Bodenasche wird in einem Rührreaktor mit einem Feststoffgehalt von 10 % durchgeführt. Vor der Zuführung der Bodenasche in den Reaktor- müssen Alteisen und andere große Teile abgetrennt werden. Der Wasserverbrauch beträgt bis zu 2 m<sup>3</sup> pro Tonne Rohbodenasche und daher muss das Waschwasser aus der Entwässerungseinheit recycelt werden. Die gewaschene Bodenasche muss mit frischem Wasser gespült werden, um das mit Salz beladene Prozesswasser aus der Bodenasche zu ersetzen. Ein stöchiometrisches molares Verhältnis von Carbonat zu Sulfat von 1,5 wird angenommen.

[0018] Bei einem Gehalt an löslichen Salzen in der Bodenasche von 4 g Chlorid/kg, 12 g Sulfat/kg bzw. 4 g Natrium/kg auf der Basis von Trockensubstanz wird das Abwasser aus dem Verfahren 1,6 Chlorid/l, 4,8 g Sulfat/l und 5,1 g Natrium/l enthalten.

#### BEISPIELE

[0019] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wurde durch Auswaschen von Bodenasche in einem Laboratoriumsmaßstab unter Zugabe von Alkalicarbonat als ein Additiv demonstriert.

[0020] Die Laboratoriumstests wurden unter Einsatz von Proben von Müllverbrennungsanlagenbodenasche aus kombinierten Wärme- und Kraftanlagen in Måbjerg und Horsens durchgeführt. Die Bodenasche wurde getrocknet und nach der Entfernung der Metallteile mit einem Hammer auf weniger als 4 mm zerkleinert.

[0021] Die Experimente wurden in einem 500 ml Becherglas ausgestattet mit einem Magnetrührer, einem pH-Messgerät und einem Leitfähigkeitsmessgerät durchgeführt. Eine Probe von 20 g Bodenasche (Trockensubstanz) wird in 400 ml deionisiertem Wasser unter Zugabe von 2.500 mg/l Kaliumcarbonat entsprechend einem Verhältnis von Flüssigkeit zu Feststoff (Fl./F.) von 20, einer Kaliumkonzentration von 1.415 mg/l und einer Carbonatkonzentration von 1.085 mg/l, was einem stöchiometrischen molaren Verhältnis von Carbonat/Sulfat von ungefähr 3 entspricht, suspendiert. Die Aufschlämmung wird für 60 Minuten gerührt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 dargestellt. Die hohe Kaliumkonzentration ist vornehmlich auf das zugefügte Kaliumcarbonat zurückzuführen.

[0022] Für Vergleichszwecke wurden entsprechende Experimente ohne die Zugabe von Kaliumcarbonat sowie Experimente durchgeführt, in denen anstelle von 20 g, 4 g Bodenasche in deionisiertem Wasser suspendiert wird, entsprechend einem Verhältnis von Flüssigkeit zu Feststoff (Fl./F.) von 100. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 1. Aufgelöste Salze nach 60 Minuten Waschen von Bodenasche mit einer Lösung von Calciumcarbonat

Probe	Fl./F	pH	Chlorid	Sulfat	Natrium	Kalium	Calcium
	l/kg		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Måbjerg	20	12,0	3.980	12.380	4.280	(32.920)	640
Horsens	20	11,9	4.680	11.880	4.080	(34.620)	170

Tabelle 2 (für Vergleichszwecke). Aufgelöste Salze nach 60 Minuten Waschen von Bodenasche mit deionisiertem Wasser

Probe	Fl./F	pH	Chlorid	Sulfat	Natrium	Kalium	Calcium
	l/kg		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Måbjerg	20	11,3	3.760	6.000	4.440	3.280	3.080
Måbjerg	20	11,4	3.700	6.080	4.080	3.060	2.080
Måbjerg	100	11,1	2.400	7.500	2.500	1.900	7.500
Horsens	20	10,9	4.320	3.940	3.620	1.950	1.884
Horsens	100	10,9	4.750	5.850	4.110	2.150	4.520

**[0023]** In der [Fig. 2](#) ist die Menge an gelöstem Sulfat unter unterschiedlichen Waschbedingungen gegenübergestellt.

**[0024]** Wie aus diesen Daten folgt, verbessert die Zugabe eines Carbonats das Waschverfahren wirksam und ist noch wirksamer als das maximal mögliche Auswaschen mit Wasser alleine, was durch die Experimente mit Fl./F. von 100 belegt wird.

**[0025]** Auf der Basis der vorliegenden Erfindung ist ein Fachmann dazu fähig, die notwendigen Experimente durchzuführen, um das optimale stöchiometrische molare Verhältnis von Carbonat zu Sulfonat und den Wasserverbrauch zu optimieren.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Freisetzen von Sulfaten aus Bodenasche aus Müllverbrennungsanlagen, gekennzeichnet durch Waschen der Bodenasche in Wasser unter der Zugabe eines löslichen Hydrogencarbonats.
2. Verwendung eines löslichen Hydrogencarbonats als Zusatz zu Waschwasser für die Freisetzung von Sulfaten aus Bodenasche aus Müllverbrennungsanlagen.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

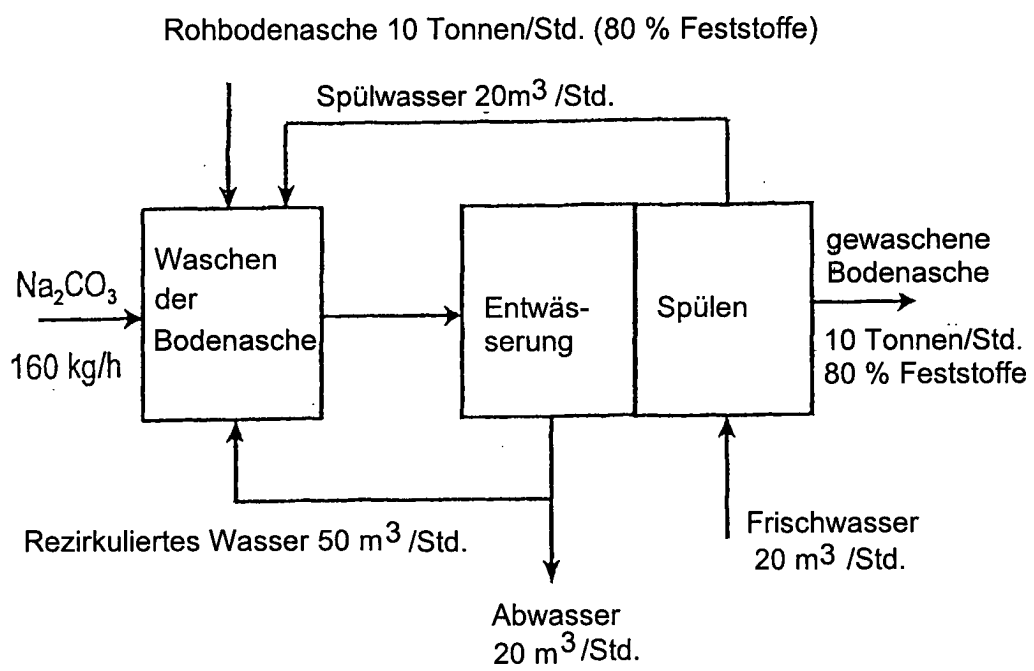


FIG. 1

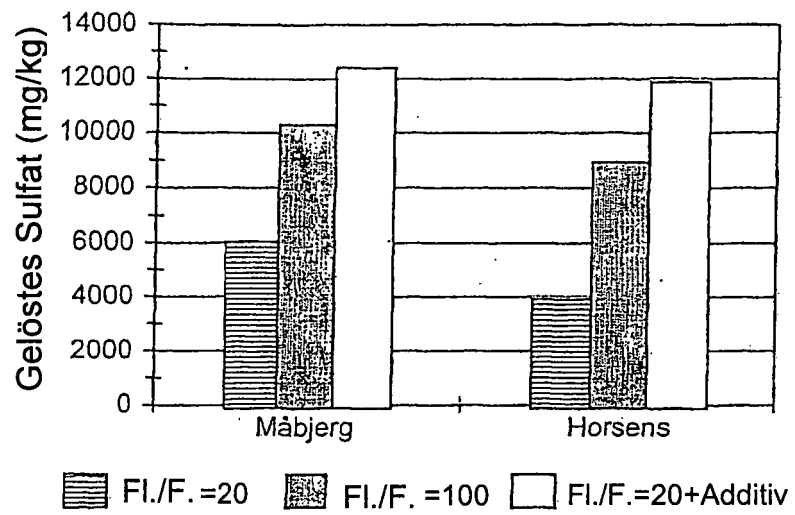


FIG. 2