



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 400 010 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2295/93

(51) Int.Cl.⁶ : B09B 3/00

(22) Anmeldetag: 12.11.1993

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 1.1995

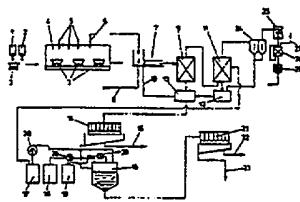
(45) Ausgabetag: 25. 9.1995

(73) Patentinhaber:

HALBRITTER MONIKA
A-1110 WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUM ENTSORGEN VON SCHWERMETALLHALTIGEN ABFÄLLEN

(57) Bei dem Verfahren zum Entsorgen von schwermetallhaltigen Abfällen werden diese mit Tonen vermengt und einem Tunnelofen (4) aufgegeben. Aus dem Tunnelofen (4) werden Rauchgase bei Temperaturen von über 600° C abgezogen (6) und gequenkt (7) und gewaschen (9, 11), wobei die Waschflüssigkeit einem Sedimentationstank (16) zugeführt wird, in welchem die Schwermetalle gefällt werden. Der Schlamm wird der Aufgabeseite des Tunnelofens (4) rückgeführt.



B
400 010
AT

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Entsorgen von schwermetallhaltigen Abfällen, bei welchem die Abfälle ggf. mit Tonen vermengt einem Brennofen zugeführt und zu Keramik, Ziegeln oder Klinkern gebrannt werden.

Aus der AT-PS 387 766 ist bereits ein verfahren zur Herstellung von Klinkern aus schwermetallhaltigen Schlämmen bekannt geworden, bei welchem im besonderen Galvanischlämme mit Ton und ggf. Magne-
5 rungsmitteln und Flußmitteln vermengt wurden und anschließend bei Temperaturen zwischen 750 und 1150 ° C zu Klinkern gebrannt werden. Das vorbekannte verfahren führte bei entsprechender Einstellung der Brenndauer zu einer Restporosität von < 6 %, wodurch die auf diese Weise abgebundenen Schwermetallverbindungen in der Folge nicht mehr ausgewaschen werden konnten. Eine Reihe von schwermetallhaltigen
10 Abfällen, insbesondere Filterstäube od. dgl., enthalten aber auch einen hohen Chloridanteil, wodurch bei der bekannten Verfahrensweise die Gefahr besteht, daß Schwermetalle als flüchtige Halogenide in das Rauchgas gehen und im kälteren Teilbereich des Ofens wiederum an der Oberfläche der gebildeten Keramik, Ziegel oder Klinker kondensieren würden. Derartige an der Oberfläche befindliche Schwermetalle können naturgemäß wesentlich leichter ausgewaschen werden, wobei insbesondere dann, wenn die
15 Schwermetallverbindungen als Halogenide vorliegen, eine relativ gute Wasserlöslichkeit gegeben ist.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, ein verfahren der eingangs genannten Art dahingehend weiterzubilden, daß schwermetallhaltige Abfälle unabhängig von ihrer Provenienz auch dann sicher verarbeitet und entsorgt werden können, wenn es sich beispielsweise um Abfälle in Form von Schwermetallhalogeniden handelt. Je nach Toxizität der Schwermetalle kann aber auch eine höhere Restporosität zulässig sein und
20 auf ein Brennen zu Klinkern ohne weiteres verzichtet werden, wobei vor allen Dingen darauf abgezielt wird, daß ein Freiwerden von Schwermetallverbindungen, beispielsweise über die Gasphase oder als an der Oberfläche von Endprodukten abgeschiedene weitestgehend wasserlösliche Verbindungen, mit Sicherheit vermieden wird. Die erfindungsgemäße Verfahrensweise ist zur Lösung dieser Aufgabe im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß die Ofenabgase bei Temperaturen von über 600 ° C abgezogen, gequencht
25 und gewaschen werden, und daß die Waschflüssigkeit einer Fällungsstufe zugeführt wird, in welcher die gelösten Schwermetallsalze durch Neutralisation bzw. Alkalisieren der waschflüssigkeit ausgefällt und anschließend dem Brennofen als schwermetallhaltiger Abfall wiederum rückgeführt werden. Dadurch, daß die Ofenabgase bei Temperaturen von über 600 ° C, vorzugsweise über 800 ° C, abgezogen werden, wird erreicht, daß gegebenenfalls als flüchtige Metallverbindungen, beispielsweise Halogenide, vorliegende
30 Schwermetallverbindungen nicht am Ofenausgang wiederum an den gebildeten Produkten kondensieren können. Nahe dem Ofenausgang wird Rauchgas bei Temperaturen von unter 300 ° und zumeist auch unter 250 ° C wiederum abgezogen, und bei einer derartigen Temperatur besteht die Gefahr, daß flüchtige Schwermetallverbindungen wiederum an der Oberfläche der Endprodukte niedergeschlagen werden. Da-
35 durch, daß diese flüchtigen Schwermetallverbindungen nunmehr mit Sicherheit mit dem Rauchgas abgezo- gen werden, gelingt es, durch eine entsprechende Verfahrensführung bei der Rauchgasreinigung die enthaltenen Schwermetallverbindungen anzureichern und in einer Form rückzugewinnen, welche als Ein- satzmaterial für das erfindungsgemäße Gesamtverfahren wiederum mit Vorteil zur Verfügung gestellt werden kann. Zu diesem Zweck wird erfindungsgemäß nach dem Quenchern und Waschen die Waschflüs-
40 sigkeit einer Fällungsstufe zugeführt, in welcher die Schwermetallsalze durch Neutralisation bzw. Alkalisie- ren der Waschflüssigkeit ausgefällt werden. Das Präzipitat, welches als Schlamm anfällt, kann unmittelbar wiederum mit Tonen vermengt einem Brennofen zugeführt werden und zu Keramikziegeln oder Klinkern gebrannt werden. Die Maßnahme, die Ofenabgase bei Temperaturen von über 600 ° C abzuziehen, bietet gemeinsam mit der nachfolgenden Waschstufe die Möglichkeit, auch SO₂, insbesondere nach einer Oxidation, sicher als Sulfat abzuscheiden, wofür mit Vorteil im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens
45 so vorgegangen wird, daß im Anschluß an ein saures Waschen der Ofenabgase ein alkalisches Waschen und ggf. eine Agglomeration und Abscheidung von Tropfen vorgenommen wird, und daß das so gereinigte Abgas einer Nacherhitzung unterworfen wird und über ein Aktivkohle- bzw. Aktivkokksfilter in die Atmosphäre abgegeben wird. Mit dem alkalischen Waschen wird in erster Linie ein Abbinden von SO₂ insbesondere in der Sulfitstufe erzielt, wobei nachfolgend durch entsprechende Verfahrensführung, insbesondere durch
50 Oxidation mit Wasserstoffperoxid eine vollständige Aufoxidation zu Sulfat erfolgen kann. Die endgültige Abgasreinigung unter Verwendung eines Aktivkohle- bzw. Aktivkokksfilters nach einer Nacherhitzung des gereinigten Abgases führt gleichfalls zu einem im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens neuerlich einsetzbaren Produkt, wobei mit Vorteil so vorgegangen werden kann, daß der Inhalt des Aktivkohle- bzw. Aktivkokksfilters nach Erreichen seiner Kapazitätsgrenze zum Beheizen des Brennofens, insbesondere eines
55 Tunnelofens, verwendet wird. Insgesamt wird somit ein Verfahren geschaffen, bei welchem alle Schadstoffe effektiv im Kreislauf geführt werden können, und eine Anreicherung im für die Entsorgung vorgeschlagenen Produkt, insbesondere in der Keramik, den Ziegeln oder den Klinkern, vorgenommen wird. Je nach Brenngrad und Restporosität wird eine hinreichend niedrige Auswaschbarkeit der jeweils abgebundenen

Metallverbindungen sichergestellt.

- In besonders vorteilhafter Weise wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die alkalische Waschflüssigkeit des dem sauren Waschen nachgeschalteten Wäschers dem sauren Waschwasser des ersten Wäschers zur Einstellung eines pH-Wertes kleiner 5,5, insbesondere kleiner 4, zugesetzt wird. Auf diese Weise wird auch das Waschwasser für die alkalische Wäsche innerhalb des gleichen Entsorgungsverfahrens im Kreislauf geführt, wobei nach einem Abtrennen von Feststoffen bzw. nach der Fällung und nach einer entsprechenden Oxidation nur mehr unbedenkliche Salze im im Kreislauf geführten Waschwasser verbleiben. Mit Vorteil wird das Verfahren hiezu so durchgeführt, daß das saure Waschwasser des ersten Wäschers einer Filterpresse zugeführt wird und daß die verbleibende Flüssigkeit einem 10 Abwasserreaktor zur Neutralisation, Oxidation und Fällung von Schwermetallsalzen zugeführt wird, wobei in einfacher Weise der aus den Filterpressen abgezogene Schlamm dem Aufgabegut des Brennofens zugemengt wird.

Je nach Salzgehalt bzw. nach Art der schwermetallhaltigen Abfälle kann es vorkommen, daß das Endprodukt Ausblühungen, Aufblähungen od. dgl. aufweist, welche nur eine geringe mechanische Stabilität 15 zur Folge haben. Derartige Fehlstellen im Endprodukt können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens immer noch zu einem höherwertigen und besser entsorgbaren Endprodukt weiterverarbeitet werden, wofür mit Vorteil die Verfahrensweise so geführt wird, daß das den Brennofen verlassende gebrannte Gut im Fall von Aufblähungen gebrochen und als Hartstoff der Ausgangsmischung rückgeführt wird.

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand eines in der Zeichnung schematisch 20 dargestellten Ausführungsbeispieles näher erläutert. In der Zeichnung (Fig. 1) sind mit 1 und 2 die Aufgabebunker für das zu brennende Gut bezeichnet, aus welchen schwermetallhaltige Abfälle und Tone sowie ggf. Magerungsmittel zugesetzt werden. Nach einem Formgebungsprozeß gelangen die gebildeten Rohlinge auf Transporteinrichtungen, welche schematisch mit 3 angedeutet sind, und werden in einen Tunnelofen 4 eingefahren. Der Tunnelofen 4 wird über Brenner 5 beheizt. Der Rauchgasabzug erfolgt bei 6 vor dem Ende des Tunnelofens, um sicherzustellen, daß Rauchgas mit Temperaturen von über 600° C 25 abgezogen wird. Das heiße Rauchgas gelangt in eine Quenschstufe 7, welcher Frischwasser über eine Leitung 8 zugeführt wird. Die Rauchgase werden durch Wasserverdampfung abgekühlt. Die abgekühlten Raugase werden in der Folge über eine zweistufige Adsorptionsreinigung geführt, wobei die erste Reinigungsstufe 9 als saure Waschstufe ausgebildet ist. Das saure Waschwasser wird teilweise über eine 30 Leitung 10 der Quenchstufe rückgeführt und enthält im wesentlichen alle flüchtigen Schwermetallverbindungen, welche in saurem Milieu gelöst verbleiben. Die nachfolgende alkalische Adsorptionsstufe 11 zielt darauf auf, im Rauchgas enthaltenes SO₂ abzubinden, wobei die alkalische Waschflüssigkeit aus einem Behälter 12 zur teilweisen Neutralisation des sauren Waschwassers, welches im Behälter 13 gesammelt wird, Verwendung finden kann. Das teilweise neutralisierte saure Waschwasser wird bei einem pH-Wert von 35 < 5,5, um sicherzustellen, daß die Salze in Lösung verbleiben, einer Filterpresse 14 aufgegeben, aus welcher der Schlamm über eine Leitung 15 abgezogen wird. Dieser Schlamm kann dem Behälter 1 bzw. 2 neuerlich aufgegeben werden.

Die abgepreßte Flüssigkeit aus der Filterpresse 14 gelangt in einen Sedimentationsstank 16, und es erfolgt eine weitere Neutralisation unter Verwendung einer Lauge aus dem Vorratsbehälter 17. Gleichzeitig 40 kann eine Oxidation von Sulfiten unter Verwendung von Wasserstoffperoxid aus einem Vorratsbehälter 18 vorgenommen werden. Schließlich können aus einem Vorratsbehälter 19 Flockungshilfsmittel und komplexbildende Fällungsmittel für Hg abgezogen werden, wobei die jeweiligen Dosierpumpen für die Zuführung von Lauge, Oxidationsmittel bzw. Flockungshilfsmittel mit 20 bezeichnet sind.

- Das Präzipitat wird neuerlich einer Filterpresse 21 zugeführt, wobei der bei 22 abgezogene Schlamm 45 wiederum den Aufgabebunkern 1 oder 2 rückgeführt werden kann. Das gereinigte Waschwasser kann über die Leitung 23 abgezogen werden.

Das aus der alkalischen Waschstufe 11 abgezogene Rauchgas kann ggf. unter Zwischenschaltung eines Heißluftzyklons oder aber eines Tropfenabscheiders 24 einem Nacherhitzer 25 zugeführt werden, worauf das nacherhitzte Rauchgas über einen Aktivkohle- bzw. Aktivkokskörperfilter 26 und die Leitung 27 in die 50 Atmosphäre abgegeben werden kann. Der Aktivkoks- bzw. Aktivkokskörperfilter 26 kann bei Erreichen seiner Kapazität getauscht werden, wobei die abgezogene Aktivkohle bzw. der Aktivkoks in einem Bunker 28 zwischengespeichert werden kann und zur Beheizung des Tunnelofens 4 rückgeführt werden kann.

Patentansprüche

55

1. Verfahren zum Entsorgen von schwermetallhaltigen Abfällen, bei welchem die Abfälle ggf. mit Tonen vermengt einem Brennofen zugeführt und zu Keramik, Ziegeln oder Klinkern gebrannt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Ofenabgase bei Temperaturen von über 600° C abgezogen,

gequencht und gewaschen werden, und daß die Waschflüssigkeit einer Fällungsstufe zugeführt wird, in welcher die gelösten Schwermetallsalze durch Neutralisation bzw. Alkalisieren der Waschflüssigkeit ausgefällt und anschließend dem Brennofen als schwermetallhaltiger Abfall wiederum rückgeführt werden.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Anschluß an ein saures Waschen der Ofenabgase ein alkalisches Waschen und ggf. eine Agglomeration und Abscheidung von Tropfen vorgenommen wird, und daß das so gereinigte Abgas einer Nacherhitzung unterworfen wird und über ein Aktivkohle- bzw. AktivkoksfILTER in die Atmosphäre abgegeben wird.

10

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Inhalt des Aktivkohle- bzw. Aktivkoksfilters nach Erreichen seiner Kapazitätsgrenze zum Beheizen des Brennofens, insbesondere eines Tunnelofens, verwendet wird.

15

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die alkalische Waschflüssigkeit des dem sauren Waschen nachgeschalteten Wäschers dem sauren Waschwasser des ersten Wäschers zur Einstellung eines pH-Wertes kleiner 5,5, insbesondere kleiner 4, zugesetzt wird.

20

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das saure Waschwasser des ersten Wäschers einer Filterpresse zugeführt wird und daß die verbleibende Flüssigkeit einem Abwasserreaktor zur Neutralisation, Oxidation und Fällung von Schwermetallsalzen zugeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der aus den Filterpressen abgezogene Schlamm dem Aufgabegut des Brennofens zugemengt wird.

25

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das den Brennofen verlassende gebrannte Gut im Fall von Aufblähungen gebrochen und als Hartstoff der Ausgangsmischung rückgeführt wird.

30

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

35

40

45

50

55

