



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 294 927 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 04 B 18/12

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 04 B / 341 484 0	(22)	08.06.90	(44)	17.10.91
(31)	P3919011.0	(32)	10.06.89	(33)	DE

(71) siehe (73)
(72) Bartschmid, Hermann, Dipl.-Ing.; Meiser, Rüdiger; Marx, Heiner, Dr. rer. nat. Dipl.-Mineraloge; Marx, Hubert, Dipl.-Mineraloge; Glatigny, Manfred K., Dipl.-Mineraloge, DE
(73) ZWN Ziegelwerk Neunkirchen GmbH, Spieser Straße 22, W - 6680 Neunkirchen, DE
(74) Hübner, Neumann, Radwer, Rechtsanwalt und Patentanwälte, Frankfurter Allee 286, O - 1130 Berlin, DE

(54) Verfahren zur Wiederverwertung von staub- oder schlammförmig anfallendem Sonderabfall

(55) schwermetallhaltiger Sonderabfall; Entsorgung; Wiederverwertung; tonmineralhaltiger Rohstoff; Abraum-Ton-/Bergematerial; Versatzbaustoff-Zuschlag

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Wiederverwertung von staub- oder schlammförmig anfallendem Sonderabfall. Um zur Entlastung der Umwelt staub- oder schlammförmig anfallenden, schwermetallhaltigen Sonderabfall durch Einbinden in ein tonkeramisches Erzeugnis zu entsorgen, wird vorgeschlagen, daß als tonmineralhaltiger Rohstoff Abraum-Ton oder Bergematerial aus dem Kohlebergbau, der bzw. das zu mindestens 80% auf eine Korngröße unter 0,5 mm gemahlen worden ist, verwendet wird in einem Feststoff-Anteil im Masseversatz von 20 bis 90 Gew.-%, gerechnet unter Abzug des ggf. vorhandenen Kohlegehaltes, und damit ein Zuschlag zu einem Versatzbaustoff für den Bergbau in einer Korngröße von mindestens 95% unter 32 mm hergestellt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Wiederverwertung von staub- oder schlammförmig anfallendem, insbesondere schwermetallhaltigem, Sonderabfall durch Einbringen in ein möglichst sulfat- und sulfitarmer tonkeramisches Erzeugnis, **dadurch gekennzeichnet**, daß als tonmineralhaltiger Rohstoff Abraum-Ton oder Bergematerial aus dem Kohlebergbau, der bzw. das zu mindestens 80% auf eine Korngröße unter 0,5mm gemahlen worden ist, verwendet wird in einem Feststoff-Anteil im Masseversatz von 20 bis 90 Gew.-%, gerechnet unter Abzug des ggf. vorhandenen Kohlegehaltes, und damit ein Zuschlag zu einem Versatzbaustoff für den Bergbau in einer Korngröße von mindestens 95% unter 32mm hergestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als das Bergematerial mindestens teilweise Waschberge oder Flotationsschlamm verwendet werden bzw. wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein 10 bis 30% Kohle enthaltendes Bergematerial verwendet wird oder der Kohlegehalt durch gemahlene Feinkohle oder Ballastkohle auf 10 bis 30% erhöht wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Bergematerial ein Anteil Berge-Kohle-Schlamm aus Absetzweihern verwendet wird.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Anteil an weiterem keramisierungsfähigem Abfall, insbesondere SiO₂-haltigem Abfall, insbesondere Ölsand und/oder Kieselgur-Filtermasse, hinzugefügt wird.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß Schlamm aus einem Fällungs- oder Neutralisierungsprozeß der Galvanik, der Oberflächenveredelung oder der Wasseraufbereitung oder aus einer Beizerei, Abwasserschlamm aus einem Emaillierungs- oder Keramikbetrieb, Filterstaub aus einer Müllverbrennungsanlage, Kupolofenfilterstaub, Filterstaub und/oder Aschereststoff aus einem Kohlekraftwerk, Rückstände aus einer Trocken- bzw. Naßentstaubung aus einem Stahlwerk keramisch eingebunden wird.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Erzeugnis durch Strangpressen in runde Stangen von 2 bis 15mm Durchmesser geformt und in Stücke gebrochen ist und vorzugsweise in einem Drehrohrofen oder Rostbandofen gebrannt ist.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Erzeugnis durch Pelletisierung in Pellets geformt und vorzugsweise in einem Drehrohrofen oder Rostbandofen gebrannt ist.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Erzeugnis in kompakte Stücke geformt, vorzugsweise in einem Tunnelofen oder Rostbandofen gebrannt und nach dem Brennen unter 32mm gebrochen ist.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Erzeugnis in kompakte Stücke geformt und vor dem Brennen in Stücke gebrochen ist und vorzugsweise in einem Tunnelofen oder Rostbandofen gebrannt ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wiederverwertung von staub- oder schlammförmig anfallendem, insbesondere schwermetallhaltigem, Sonderabfall.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Aus der DE-OS 3630697 und der DE-OS 3713482 ist bekannt, solchen Sonderabfall in ein möglichst sulfat- und sulfitarmer tonkeramisches Erzeugnis einzubinden.

Nach der ersten Schrift sollen schwermetallhaltige Schlämme, insbesondere Galvanikschlämme, mit Ton und gegebenenfalls Magerungsmitteln und Flußmitteln vermengt werden und anschließend bei Temperaturen zwischen 750°C und 1150°C zu Klinkern handelsüblicher Qualität gebrannt werden. In diesen sind die Schwermetalle in die Glasphase eingebunden. Die zweite Schrift zielt auf das gleiche ab mit dem schwermetallhaltigen Filterstaub von Müllverbrennungsanlagen. Außer Ziegeln sollen unter Verwendung von Ziegelton auch Rohre, Zuschlagstoffe für Baumaterial, Füll- und/oder Isoliermaterial o. dgl. herstellbar sein.

Nach der DE-OS 3226702 sollen körnige Berge aus dem Kohlebergbau zusammen mit Hausmüll, ferner den bei der Rauchgasentschwefelung entstehenden Erdalkaliverbindungen sowie ggf. darüber hinaus Filterasche aus der Entstaubung von Kohlekraftwerken oder Müllverbrennungsanlagen keramisiert werden. Dabei soll z. B. Kalziumsulfat-beta-Halbhydrat entstehen. Je nach Entschwefelungsverfahren müßte sich teilweise oder ganz stattdessen Kalzium- und/oder Magnesiumsulfid ergeben. Die DE-OS 3605544 schlägt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Hitzebehandlung von Waschbergen vor. Verwendungszweck der gebrannten Waschberge ist Zuschlag im Hoch-, Tief- und Straßenbau.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, in einem größeren Umfang als bisher möglich die Umwelt von Sonderabfall zu entlasten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren zur Beseitigung weiterer Mengen von Sonderabfall zu schaffen.

Erfindungsgemäß ist ein Verfahren der eingangs genannten Art vorgesehen, bei dem als tonmineralhaltiger Rohstoff Abraum-Ton oder Bergematerial aus dem Kohlebergbau, der bzw. das zu mindestens 80% auf eine Korngröße unter 0,5 mm gemahlen worden ist, verwendet wird in einem Feststoff-Anteil im Masseversatz von 20 bis 90 Gew.-%, gerechnet unter Abzug des ggf. vorhandenen Kohlegehaltes, und damit ein Zuschlag zu einem Versatzbaustoff für den Bergbau in einer Korngröße von mindestens 95% unter 32 mm hergestellt wird.

Es wurde gefunden, daß sich der feinkörnige Sonderabfall aus Stäuben oder Schlämmen mit feingemahlenem Bergematerial auch bei einem Kohlegehalt des Bergematerials von 10 bis 15% oder mehr in ein keramisches Erzeugnis umwandeln läßt, das mindestens die Anforderungen für die Deponieklasse 2 nach dem Richtlinienentwurf 1987 des Landesamtes für Wasser und Abfall des Landes Nordrhein-Westfalen erfüllt und genügend Festigkeit jedenfalls für einen Zuschlag zu einem Versatzbaustoff für den Bergbau aufweist.

Das Bergematerial wird dabei, wohlgemerkt, nicht wie bisher stückig, wie es anfällt, und ggf. unter Hinzuführung von Hausmüll, Erdalkalisulfat und/oder -sulfid enthaltenden Rauchgasentschwefelungsprodukten und Filterasche gebrannt, sondern als Ausgangsmaterial einer an sich herkömmlichen, sorgfältigen keramischen Masseaufbereitung verwendet zur Bildung eines reproduzierbaren keramischen Scherbens, der dementsprechend auch nur möglichst wenig mit Sulfat oder Sulfid durchsetzt ist. Abraum-Tone, die mit Ausnahme des Kohlegehaltes ähnliche Zusammensetzungen wie Bergematerial haben können, können je nach den sonstigen Umständen mitverwendet oder stattdessen verwendet werden.

Vorzugsweise wird man als das Bergematerial mindestens teilweise Waschberge oder den schon sehr feinkörnigen Flotationsschlamm verwenden. Trockenberge lassen sich jedoch auch verarbeiten.

Soweit es sich mit dem übrigen Masseversatz verträgt und der Kohleanteil zur Ausnutzung seiner Energie erhöht werden soll, kann man als Bergematerial auch einen Anteil Berge-Kohle-Schlamm aus Absatzweihern hinzufügen.

Besonders bei Verwendung einer wenig oder keine Kohle enthaltenden Abraum-Tonmischung kann auch durch Hinzufügen von gemahlener Feinkohle oder Ballastkohle der Kohlegehalt etwa auf die angegebenen Prozentbereiche eingestellt werden.

Bei ausreichend vorhandener Al_2O_3 -Komponente aus den Tonmineralien oder auch aus dem einzubindenden Sonderabfall kann man die SiO_2 -Komponente erhöhen gleichfalls durch Verwendung von Abfallmaterial, wie Kieselgur-Filtermassen oder Ölsanden.

Nach der Erfindung einbinden lassen sich insbesondere Schlämme aus Fällungs- oder Neutralisierungsprozessen der Galvanik, der Oberflächenveredelung oder der Wasseraufbereitung oder aus Beizereien,

Abwasserschlämme von Emallierungs- oder Keramikbetrieben,

Filterstäube von Müllverbrennungsanlagen,

Kupolofen-Filterstäube,

Filterstäube und Aschereststoffe aus Kohlekraftwerken,

Stäube aus Trocken- oder Naßentstaubung von Stahlwerken.

Als besonders zweckmäßige Formgebung wird vorgeschlagen, durch Strangpressen runde Stangen von 2 bis 15 mm Durchmesser zu formen und diese zu zerkleinern oder einfach bei der Weiterverarbeitung in Stücke zerbrechen zu lassen.

Für diese Verfahrensweise ist ein Brennen im Drehrohröfen zweckmäßig.

Andererseits kann man beispielsweise auch vorhandene Anlagen der Ziegelindustrie mitbenutzen und Ziegelformlinge herstellen und im Tunnelofen brennen und anschließend zerkleinern.

Die Ziegelformlinge können auch vor dem Brennen so weit zerkleinert werden, daß sich zusammen mit der Brennschwindung die gewünschte Korngröße ergibt, und nach der Zerkleinerung auf Trägerplatten, Schalen u. a. im Tunnelofen gebrannt werden.

Ferner läßt sich die Formgebung auch durch eine Pelletierung der getrockneten Ausgangsmischung vornehmen; nach dem Brennprozeß lassen sich die Pellets entsprechend zerkleinern oder klassieren.

Zerkleinert wird vorzugsweise entsprechend der Sieblinie AB_{32} der DIN 1045, Ausgabe 1978, Abschn. 2.2.6.

Mit der Verwendung des Erzeugnisses als Zuschlag zu einem Versatzbaustoff können über die Unterbringung des Erzeugnisses hinaus auch Vorteile in dem Versatzbaustoff erzielt werden, beispielsweise hinsichtlich der Konsistenz vor der Verfestigung.

Ausführungsbeispiel

Keramische Einbindung eines Kupolofen-Filterstaubes

Der zu beseitigende Abfallstoff fällt bei der Trockenentstaubung der Abgase von Gießerei-Schmelzöfen (Kupolöfen) an. Die Vollanalyse zeigt folgende Zusammensetzung (Gew.-%):

CaO 54,0, MgO 0,77, Na_2O 0,05, K_2O 0,03, SiO_2 9,94, Al_2O_3 5,73, Fe_2O_3 1,06, MnO_2 0,05, Cr_2O_3 0,03, ZnO 1,33, Cl + SO_2 2,0, Glühverlust 24,1

Der Gehalt an Schwermetallen nach Königswasseraufschluß beträgt (mg/kg TS):

As 46,1, Cd 58,3, Cr 200, Cu 606, Hg 13,6, Ni 44,3, Pb 3000, Zn 10700

In einem Eluat des Kupolofen-Filterstaubes mit deionisiertem Wasser nach DEV-S4 (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Verlag Chemie, Weinheim) wurden folgende Kationen- und Anionengehalte gemessen (mg/l Eluat):

As 0,014, Cd 0,40, Cr 0,1, Cu 0,05, Hg 0,001, Ni 1,33, Pb 0,22, Zn 1,13

Cl^- 1456, SO_4^{2-} 1094, $\text{NO}_3^- < 0,1$, $\text{NO}_2^- < 0,1$, $\text{F}^- < 0,1$, $\text{PO}_4^{3-} < 0,1$

Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die Phasen Kalzit und Quarz nachgewiesen.

10 Gewichtsanteile dieses Filterstaubs wurden zu 90 Gewichtsteilen einer Ton-Berge-Mischung hinzudosiert.

Die Ton-Berge-Mischung bestand aus ca. 35Gew.-% Schieferton, 55Gew.-% Mergelton und 10Gew.-% Trockenbergen.

Sie enthält mineralogisch in der Hauptsache Kaolinit als Tonmineral und Quarz.

pH-Wert: 7,9

Trockenverlust bei 110°C: 18%

Analyse (Gew.-%):

CaO 3,6, MgO 4,1, Na₂O 0,3, K₂O 3,9, SiO₂ 51,2, Al₂O₃ 18,7, Fe₂O₃ 6,3, MnO₂ 0,1, Cr₂O₃ 0,02, Glühverlust 11,45

Kohlenstoff (aus den Bergen): 0,3

Nach intensiver Durchmischung und Einstellung der gewünschten Plastizität durch Wasserzugabe wurde die Masse durch eine Lochplatte, Durchmesser der Löcher 4mm, gepreßt. Die dabei entstehenden Stränge wurden von einem rotierenden Metallabstreifer, der sich unmittelbar hinter der Lochplatte befand, abgelängt auf ca. 10mm.

Die so erhaltenen Formlinge wurden 3 Stunden bei 160°C getrocknet. Anschließend wurde bei einer Temperatur von 950°C gebrannt, Brenndauer 3 Stunden, rasche Aufheizphase und schnelles Abkühlen.

Das Auslagverhalten der gebrannten Mischung wurde nach DEV-S4 (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Verlag Chemie, Weinheim) untersucht. Die Inhaltsstoffe aus dem Elutionsversuch sind nachfolgend im Vergleich zu den Richtwerten der Deponiekategorie 2 des Richtlinienentwurfes des Landes Nordrhein-Westfalen, Stand Juni 1987, aufgeführt.

Parameter	Eluat	Richtwert
1. allgemeine Kennwerte		
pH	8,5	5,5-12
Leitfähigkeit (mS/m)	101	300
Chemischer Sauerstoffbedarf (mg/l)	<15	50
2. Schwermetalle (mg/l)		
As	0,078	0,1
Cd	<0,05	0,05
Cr	0,13	1
Cu	<0,05	1
Hg	<0,001	0,005
Ni	<0,1	0,5
Pb	<0,1	0,5
Zn	<0,05	5
3. Anionen (mg/l)		
Cl ⁻	6,0 durch Leitfähigkeit begrenzt	
SO ₄ ⁻²	360 durch Leitfähigkeit begrenzt	
NO ₃	<0,1	100
NO ₂	<0,1	1
F ⁻	<0,1	5
PO ₄ ³⁻	<2	10

Das gebrannte Erzeugnis ist vorgesehen als Zuschlag beispielsweise mit einer durch einen Gehalt an freiem Kalk aktivierbaren, latent-hydraulischen Wirbelschichttasche als Bindemittel zu einem Bergbaumörtel zusammengestellt zu werden. Hierzu werden 90 Gewichtsteile des gebrannten Erzeugnisses mit 10 Gewichtsteilen des Bindemittels vermischt.

Der Mörtel weist dann bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 0,3 nach 28tägiger Aushärtung eine Druckfestigkeit von 12,4N/mm² auf.

Je nach Art und Anteil des Bindemittels kann der Bergbaumörtel als Baustoff für Streckenbegleitdämmung, als Konsolidierungsbaustoff oder zum Hinterfüllen und Verfüllen eingesetzt werden.

Mit der zusätzlichen Einbindung des keramischen Zuschlags durch ein hydraulisches Bindemittel kommt es zu einer vollständigen Immobilisierung der wesentlichen umweltrelevanten Schadstoffe.