



(19)

REPUBLIK

ÖSTERREICH

(10) Nummer:

AT 406 743 B

Patentamt

(12)

## PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer:

1058/97

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: B09B 3/00

(22) Anmeldetag:

18.06.1997

(42) Beginn der Patentdauer:

15.01.2000

(45) Ausgabetag:

25.08.2000

(56) Entgegenhaltungen:

DE 3918292C2 DE 4338690A1 EP 0647481A1  
JP 05-309356A JP 07-290027A JP 57-087880A

(73) Patentinhaber:

RESTSTOFFVERHALDUNGS GES.M.B.H.  
A-4694 OHLSDORF, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

SAXER ANDREAS DR.  
INNSBRUCK, TIROL (AT).

(54) VERFAHREN ZUR IMMOBILISIERUNG ELUTIONSFÄHIGER SCHWERMETALLE AUS ABFALLSTOFFEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Immobilisierung elutionsfähiger Schwermetalle aus Abfallstoffen, insbesondere aus Aschen, Schlacken, Kräzen und Stäuben aus metallurgischen Prozessen, Aschen, Schlacken, Stäuben aus der Verbrennung, insbesondere aus der Müllverbrennung und ähnlichen schwermetallhaltigen Stoffen, wobei die in trockener, vorgetrockneter oder gering feuchter Form anfallenden Abfallstoffe in einem Mischer mit verdünnter Schwefelsäure soweit behandelt werden, daß ein maximal schwach pastöses Mischgut entsteht. Die solcherart mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Abfallstoffe können in einem zweiten Behandlungsschritt durch Zugabe eines hydraulisch reagierenden Bindemittels verfestigt werden.

AT 406 743 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Immobilisierung elutionsfähiger Schwermetalle aus Abfallstoffen, insbesondere aus Aschen, Schlacken, Krätsen und Stäuben aus metallurgischen Prozessen, Aschen, Schlacken, Stäuben aus der Verbrennung, insbesondere aus der Müllverbrennung und ähnlichen schwermetallhaltigen Stoffen, bei dem die zu behandelnden Stoffe mit Schwefelsäure behandelt werden. Dabei wird die ursprüngliche Wasserlöslichkeit der Schwermetallsalze in diesen Abfallstoffen soweit reduziert, daß das deponiefähige Endprodukt ein Elutionsverhalten aufweist, welches den gesetzlichen Grundlagen der neuen österreichischen Deponieverordnung für den Deponietyp "Reststoffdeponie" entspricht, bzw. die darin genannten Grenzwerte sogar deutlich unterschreitet. Die österreichische Deponieverordnung fordert die international derzeit niedrigsten Grenzwerte für solche schwermetallhaltigen Abfallstoffe.

Diese Abfallstoffe können Aschen, Schlacken, Krätsen und Stäube aus metallurgischen Prozessen, Aschen, Schlacken, Stäube aus der Verbrennung, insbesondere aus der Müllverbrennung und ähnliche schwermetallhaltige Stoffe sein.

Solche Abfälle werden zunehmend, da eine stoffliche Wiederverwertung aus wirtschaftlichen Gründen nicht durchgeführt wird, einer Sonderabfalldeponie zugeführt. Eine Ablagerung ohne Immobilisierung der enthaltenen toxischen Bestandteile ist jedoch nicht zulässig, da durch Niederschlagswasser die meist gut wasserlöslichen Schwermetallsalze ausgewaschen und die konzentrierten Sickerwässer ein Gefährdungspotential für die Umwelt darstellen.

Um eine sichere übertragige Deponierung zu gewährleisten, muß das zu deponierende Endprodukt folgenden Anforderungen genügen:

- Große Auslaugbeständigkeit:  
die Immobilisierung der Schadstoffe muß so vollständig erfolgen, daß das Elutionsverhalten des Substrates mindestens den gesetzlichen Grenzwerten entspricht;
- Alterungsbeständigkeit:  
die mechanische und chemische Beständigkeit muß über lange Zeit erhalten bleiben;
- Wirtschaftlichkeit:  
das zu deponierende Abfallvolumen-/gewicht soll durch die Immobilisierung möglichst nicht zu stark zunehmen, weiters soll die Immobilisierung mit einfachen Verfahrensschritten möglich sein.

Die Immobilisierung erfolgt üblicherweise über eine Verfestigung. Es sind eine Vielzahl von Verfahren dafür bekannt und teilweise auch im Einsatz. Als Immobilisierungsmittel werden beispielsweise Zement, Wasserglas, Puzzolan, Kalk, Gips oder organische Polymere eingesetzt. Alle diese derzeit bekannten Verfahren weisen den wesentlichen Nachteil auf, daß sie den eingangs genannten Anforderungen nicht genügen. Insbesondere erreichen sie nicht oder nur mit unverhältnismäßigem Aufwand ein Elutionsverhalten, das den neuen gesetzlichen Bestimmungen der österreichischen Deponieverordnung entspricht.

Es ist bekannt, wasserlösliche Schwermetallverbindungen in Abfällen durch Überführung in Schwermetallsulfide zu immobilisieren. So beschreibt etwa die DE- 43 38 690 A1 ein Behandlungsverfahren, in dem die Immobilisierung der Schwermetalle mit einer polysulfidischen Lösung erfolgt. Die verwendete Zusammensetzung der polysulfidischen Lösung bewirkt eine sofortige Immobilisierung der Schwermetalle durch Bildung von Schwermetallsulfiden. Die polysulfidische Lösung enthält organische Schwefelverbindungen, die durch Polysulfide und Polysulfonate gebildet werden und elementaren Schwefel.

In der DE- 39 18 292 C2 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine schwermetallhaltige Flugasche mit einer sauren Waschlösung behandelt wird, um die pH-Wert bedingte Immobilisierung von Schwermetallhydroxiden in und an der Flugasche aufzuheben und somit aus der Flugasche herauslösen zu können. Anschließend werden Schwefelverbindungen zugesetzt, um die Schwermetalle als Sulfide auszufällen und gemeinsam mit der Flugasche von der Waschlösung abzutrennen.

Die JP- 5-309356 A beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von Flugasche aus einer Müllverbrennungsanlage. Nach einer Zugabe von Wasser wird Schwefelsäure zugegeben, um den pH-

Wert abzusenken. Danach wird eine Menge von 10 Gew% Hochofenzement zugegeben und nach einer anschließenden Zwischenlagerung von 3 Tagen, die für die Aushärtung des Zements benötigt wird, kann die Deponierung erfolgen. Die Tatsache, daß bei dem bekannten Verfahren die Zugabe von Zement erforderlich ist und die damit verbundene Notwendigkeit einer Aushärtzeit stellt einen wesentlichen Nachteil dieses bekannten Verfahrens dar.

Die exemplarisch genannten Problemlösungen zeichnen sich durch den Anfall einer Restlösung aus, die einer separaten Aufbereitung unterworfen werden muß. Dies führt zu einem erhöhten Kostenfaktor. Weiters ist die Standfestigkeit der gepreßten Deponiestoffe unzureichend. Der gravierendste Nachteil besteht aber darin, daß das Elutionsverhalten der Endprodukte speziell bei größerer Bleibelastung des Ausgangsstoffes zu schlecht ist, um den gültigen Bestimmungen der neuen österreichischen Deponieverordnung zu entsprechen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit dem die Immobilisierung elutionsfähiger Schwermetalle in einer ausreichenden Weise erreicht werden kann, ohne zusätzliche Bindemittel zugeben zu müssen. Weiters soll zur Vermeidung des Anfalls von zusätzlichem Prozeßwasser eine Wasserzugabe vermieden werden.

Diese Aufgabe wird durch das nachfolgend beschriebene Verfahren erreicht, bei der die in trockener, vorgetrockneter oder gering feuchter Form anfallenden Abfallstoffe in einem Mischer mit verdünnter Schwefelsäure soweit behandelt werden, daß ein maximal schwach pastöses Mischgut entsteht.

Das Verfahren kann ein- oder zweistufig durchgeführt werden. Als erster Schritt werden die in trockener, vorgetrockneter oder gering feuchter Form anfallenden Abfälle in einem geeigneten handelsüblichen Mischer mit verdünnter Schwefelsäure mit einer Konzentration von 1% bis 70% soweit behandelt, daß ein maximal schwach pastöses Mischgut entsteht. Die Zugabemenge an verdünnter Schwefelsäure ist abhängig vom Wasserhaltevermögen des zu behandelnden Materials und liegt in der Regel zwischen 5 Masse% bis 60 Masse% bezogen auf den Feststoff. Auf jeden Fall darf die Zugabe der verdünnten Schwefelsäure nur so weit erfolgen, daß mit Sicherheit kein Prozeßwasser anfällt, da dieses wiederum einer aufwendigen Abwasserreinigung unterzogen werden müßte.

Wenn das Produkt dieses Behandlungsschrittes keine ausreichende Standfestigkeit aufweist, um im formgepreßten Zustand deponiert werden zu können, kann zur Erzeugung eines staubfreien Endproduktes in einem zweiten Schritt das behandelte Material durch Zugabe eines hydraulisch reagierenden Bindemittels, wie etwa Portlandzement, Aluminatzement, hydraulisch reagierende Reststoffe etc. verfestigt werden. Die Zugabemenge an Bindemittel liegt im Bereich von 2 Masse% bis 20 Masse% bezogen auf die Trockensubstanz des behandelten Materials. Die Verfestigung kann durch geeignete Wahl des Bindemittels auch an Materialien mit Zinkgehalten im Bereich von 0,1 Masse% bis 50 Masse% durchgeführt werden. Die Verfestigung dient einerseits zur Bindung von staubförmigen Materialien, andererseits zu einer weiteren Reduktion der Auslaugbarkeit bzw. Löslichkeit von im ursprünglichen Material enthaltenen Schwermetallen.

Speziell bei eisenhaltigen Stäuben ergibt sich das Problem, daß das verfestigte Endprodukt während einer längeren Lagerung durch Reaktion des nicht gebundenen Eisenanteiles zu einer Reduzierung der Standfestigkeit bzw. der Langzeitbeständigkeit führt. Hier hat es sich als vorteilhaft erwiesen, als Bindemittel Aluminatzement einzusetzen.

Als Ausführungsbeispiel soll das Verfahren am Beispiel eines Zink und Blei enthaltenden staubförmigen Materials erläutert werden:

Das staubförmige Ausgangsmaterial wurde im ersten Schritt mit 10%iger Schwefelsäure vermischt. Die Zugabemenge an verdünnter Schwefelsäure betrug 24 Masse% bezogen auf das trockene Ausgangsmaterial. Nach dieser Behandlung erfolgte die Elution des behandelten Materials. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt und den Elutionswerten des nicht behandelten staubförmigen Ausgangsmaterials gegenüber gestellt.

	ohne Behandlung mit verd. Schwefelsäure	Mit Behandlung mit verd. Schwefelsäure
pH	12,73	12,15
Leitfähigkeit (mS/cm)	9,43	8,19
Pb-Gehalt (mg/l)	33	2,7

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich, sind die untersuchten Eluatwerte für Blei beim mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Materials deutlich geringer als jene des unbehandelten Staubes.

Das behandelte Material wurde in einem zweiten Verfahrensschritt unter folgendem 5 Mischungsverhältnis weiterverarbeitet:

92% Stahlwerkstaub (Trockensubstanz)  
8% hydraulisch reagierendes Bindemittel

10 Nach einer Abbindezeit von drei Wochen erfolgte die Prüfung der Festigkeit sowie eine Elution des verfestigten und wieder aufgebrochenen Entproduktes. Das Ergebnis der Druckfestigkeit war wie folgt:

15 Druckfestigkeit: 10,1 N/mm<sup>2</sup>  
Dichte: 2,840 kg/dm<sup>3</sup>

Die Ergebnisse der Elutionen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Elution des 20 verfestigten und wieder aufgebrochenen Probekörpers erfolgte nach Önorm S2072 (Masseeverhältnis entionisiertes Wasser : Feststoffs = 10:1) :

	verfestigt und nicht aufgebrochen	verfestigt und wieder aufgebrochen (<10 mm)	Grenzwerte lt. Deponieverordnung
pH	10,88	11,77	6 - 12
Leitfähigkeit	1,51	4,77	10,00
Pb (mg/l)	<0,5	<0,5	1,00

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, tritt nach der Verfestigung noch eine zusätzliche 30 Reduktion der Bleikonzentration in den Eluaten des ungebrochenen und des wieder aufgebrochenen Endproduktes auf. Die geforderten Grenzwerte nach der Deponieverordnung werden wesentlich unterschritten, wobei der Bindemittelanteil von 8%, das entspricht ca. 85 kg/to Stahlwerksstaub als extrem wirtschaftlich anzusehen ist. Trotzdem liegt die Druckfestigkeit mit 10,1 N/mm<sup>2</sup> noch erheblich über dem geforderten Wert von 3,0 N/mm<sup>2</sup>.

35

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Immobilisierung elutionsfähiger Schwermetalle aus Abfallstoffen, insbesondere aus Aschen, Schlacken, Kräten und Stäuben aus metallurgischen Prozessen, Aschen, Schlacken, Stäuben aus der Verbrennung, insbesondere aus der Müllverbrennung und ähnlichen schwermetallhaltigen Stoffen, bei dem die zu behandelnden Stoffe mit Schwefelsäure behandelt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die in trockener, vorgetrockneter oder gering feuchter Form anfallenden Abfallstoffe in einem Mischer mit verdünnter Schwefelsäure soweit behandelt werden, daß ein maximal schwach pastöses Mischgut entsteht.
2. Verfahren zur Immobilisierung elutionsfähiger Schwermetalle aus Abfallstoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine verdünnte Schwefelsäure mit einer Konzentration von 1 % bis 70 % eingesetzt wird.
3. Verfahren zur Immobilisierung elutionsfähiger Schwermetalle aus Abfallstoffen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabemenge an verdünnter Schwefelsäure 5 bis 60 Masse % beträgt.
4. Verfahren zur Immobilisierung elutionsfähiger Schwermetalle aus Abfallstoffen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Abfallstoffe durch Zugabe eines hydraulisch reagierenden Bindemittels

- verfestigt werden.
- 5. Verfahren zur Immobilisierung elutionsfähiger Schwermetalle aus Abfallstoffen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabemenge an Bindemittel im Bereich von 2 bis 20 Masse % bezogen auf die Trockensubstanz des behandelten Abfallstoffes liegt.
  - 6. Verfahren zur Immobilisierung elutionsfähiger Schwermetalle aus Abfallstoffen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei eisenhaltigen Abfallstoffen als Bindemittel Aluminatzement eingesetzt wird.
  - 10 7. Verfahren zur Immobilisierung elutionsfähiger Schwermetalle aus Abfallstoffen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Abfallstoffe einen Zinkgehalt von 0,1 bis 50 Masse % aufweisen.

**KEINE ZEICHNUNG**

15

20

25

30

35

40

45

50

55