



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 123 719 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**16.08.2001 Patentblatt 2001/33**

(51) Int Cl.7: **A62D 3/00**

(21) Anmeldenummer: **00128428.0**

(22) Anmeldetag: **28.12.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder: **mg technologies ag**  
**60325 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder: **Samant, Gurudas**  
**35112 Fronhausen (DE)**

(30) Priorität: **10.01.2000 DE 10000709**

(54) **Verfahren zur Behandlung von Chrom(VI)-haltigen Rückständen**

(57) Um den Chrom(VI)-Gehalt von Rückständen aus chemischen, metallurgischen und Verbrennungs-

prozessen zu senken, wird der Rückstand mit einem oder mehreren der Stoffe Eisensulfat, Eisenchlorid, Eisenammoniumsulfat und Mangansulfat versetzt.

**EP 1 123 719 A2**

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Chrom(VI)-Verbindungen enthaltenden Rückständen aus chemischen, metallurgischen und Verbrennungsprozessen.

**[0002]** Bei der Verbrennung, insbesondere von Hausmüll, Industriemüll, Sondermüll und Abfallholz, fallen als Rückstände beispielsweise Ofenausträge, Zyklonaschen, Filterstäube, Flugstäube oder dergleichen an, die je nach Verbrennungstemperaturen und Sauerstoffpotentialen mit Chrom(VI)-Verbindungen belastet sind, da sich Chromverbindungen aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit in den Rückständen anreichern. Durch die Belastung der Rückstände mit Chrom(VI)-Verbindungen ist die Entsorgung der Rückstände wegen ihrer hohen Toxizität mit erheblichen Problemen verbunden. Eine Deponierung der Rückstände auf Hausmüll-Deponien kommt in aller Regel wegen der Überschreitung der zulässigen Grenzwerte für Chrom(VI) nicht in Betracht, so daß Chrom(IV)-haltige Rückstände überwiegend auf Sondermüll-Deponien oder in Untertage-Deponien entsorgt werden müssen; eine derartige Entsorgung ist jedoch mit hohen Kosten verbunden. Nach DIN 38414, Teil 4 beträgt die zulässige Konzentration von Chrom(VI) in Eluaten von Abfällen 0,1 mg/l bzw. der löslichen Anteil pro kg Abfall 1,0 mg.

**[0003]** Es besteht zwar die Möglichkeit, Chrom(VI)-Verbindungen enthaltende Rückstände mit ein großes Reduktionspotential aufweisenden Chemikalien, durch die das (VI)-wertige Chrom in (III)-wertiges Chrom umgewandelt wird, zu behandeln, wobei als Reduktionsmittel vorzugsweise Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), Natriumdisulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) und Natriumdithionit ( $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) einsetzbar sind. Diese Reduktionsmittel sind nicht nur teuer, sondern besitzen auch selbst eine große Toxizität, d. h., diese Reduktionsmittel müssen beim Einsatz vollständig umgesetzt werden. Das ist i. a. jedoch nicht möglich, da stets eine geringe Menge nicht reagierte Reduktionsmittel im Rückstand verbleibt, was im Falle der Lagerung der Rückstände auf Deponien unter dem Einfluß von saurem Regen zur Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas führen kann.

**[0004]** Im Zusammenhang mit der Reduzierung des Chrom(VI)-Gehalts in Rückständen sind naßmechanische und thermische Verfahren bekannt. Bei den naßmechanischen Verfahren ergeben sich erhebliche Probleme bei der Abwasserentsorgung. Der Einsatz solcher Verfahren für die Behandlung von Chrom(VI)-haltigen Rückständen kommt wegen der hohen Kosten für die Abwasserreinigungsanlagen praktisch nicht in Betracht. Die thermische Behandlung von Chrom(VI)-haltigen Rückständen muß bei Temperaturen von  $> 300^\circ\text{C}$  in inerter oder Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt werden; eine Behandlung in oxidierender Atmosphäre ist jedoch nicht möglich, da Chrom(VI) stabil ist und eventuell Chrom(III) in Chrom(VI) umgewandelt wird. Wegen der mit dem Betrieb des thermischen Verfahrens verbundenen hohen Kosten gelangt dieses Verfahren in der Praxis nicht zur Anwendung.

**[0005]** Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem der Chrom(VI)-Gehalt von Rückständen von chemischen, metallurgischen und Verbrennungsprozessen mit einem relativ geringen Aufwand auf Werte von  $< 0,1$  mg/l Eluat bzw.  $< 1$  mg/kg im Rückstand absenkbar ist.

**[0006]** Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt durch die im Anspruch 1 wiedergegebenen Merkmale, wobei  $n = 1$  bis 7 ist.

**[0007]** Vorzugsweise Ausgestaltungen dieser Merkmale sind in den Ansprüchen 2 bis 7 wiedergegeben.

**[0008]** Zur Beschleunigung der Reaktion zwischen Zusatzstoff und Rückstand wird ein alkalisches Milieu bevorzugt. Darüber hinaus wird die Reaktion beschleunigt, wenn der Rückstand in wäßriger Lösung vorliegt.

**[0009]** Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich mit großem Vorteil betreiben, wenn als Zusatzstoff Eisenfulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), das als Abfallprodukt bei chemischen oder metallurgischen Prozessen anfällt, eingesetzt wird.

**[0010]** In vorteilhafter Weise lassen sich die nach der Erfindung behandelten Chrom(VI)-armen Rückstände, beispielsweise durch Agglomeration zu Pellets verarbeiten, die als Baumaterialien Verwendung finden können.

**[0011]** Die Erfindung ist nachstehend durch zwei Ausführungsbeispiele näher erläutert.

1. Ausführungsbeispiel

**[0012]** Es werden 1000 kg Rückstand aus einer Altholz-Verbrennungsanlage mit einem Chrom(VI)-Gehalt von 3 mg/kg und einem pH-Wert 10 mit (bezogen auf den Rückstand) 0,8 Gew.-%  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in einem Lödige-Mischer unter Zugabe von soviel Wasser gemischt, daß der Feuchtigkeitsgehalt der Mischung 7 % beträgt. Anschließend wird in den in der nachstehenden Tabelle 1 angegebenen Zeitabständen jeweils eine Rückstandsprobe gezogen und gemäß DIN 38414, Teil 4 einem Laugungstest unterworfen. Dabei wird 100 g getrockneter Rückstand in einer 2000 ml fassenden Weithalsflasche eingewogen und mit einem Liter destilliertem Wasser versetzt. Die Weithalsflasche wird zur Eluatbildung 24 Stunden lang langsam über Kopf gedreht und geschüttelt, um den Chrom(VI)-Gehalt aus dem Rückstand herauszulösen.

**[0013]** Danach wird der ungelöste Rückstand durch Filtration abgetrennt und im verbleibenden Eluat gemäß DIN 38405, Teil 24 der Chrom(VI)-Gehalt bestimmt. Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, läßt sich bereits nach 10 Minuten Reaktionszeit der Chrom(VI)-Gehalt im Eluat auf 0,01 mg/l und im Rückstand auf 0,1 mg/kg senken. Der erfindungsgemäß behandelte Rückstand läßt sich problemlos auf Deponien lagern oder kann beispielsweise zu wiederverwertbaren Pellets agglomert werden.

Tabelle 1

Probe Nr.	Verweilzeit	Chrom(VI)-Gehalt mg/l Eluat	Chrom(VI)-Gehalt mg/kg Rückstand
0 (ohne Behandlung)	--	0,3	3,0
1	2 min	0,05	0,5
2	5 min	0,03	0,3
3	10 min	0,01	0,1
4	12 Std	< 0,01	0,1
5	48 Std	< 0,01	0,1
6	120 Std	< 0,01	0,1

## 2. Ausführungsbeispiel

**[0014]** Es werden 1000 g Rückstand aus einer Hausmüll-Verbrennungsanlage mit einem Chrom(VI)-Gehalt von 2 mg/kg in einem 5000 ml fassenden Becherglas mit Kalkmilch bis zur Einstellung eines pH-Werts 10 gerührt und 0,2 Gew.-% Ferrogranul ( $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) zugegeben. Nach einer weiteren Rührdauer von 30 Minuten wird der ungelöste Rückstand abfiltriert. In dem gebildeten Eluat wird der Chrom(VI)-Gehalt zu < 0,01 mg/l festgestellt. Der Filterrückstand wird getrocknet und dem Laugungstest gemäß DIN 38414, Teil 4 unterzogen. Dabei ergibt sich ein Chrom(VI)-Gehalt im Eluat < 0,01 mg/l.

## Patentansprüche

- Verfahren zur Behandlung von Chrom(VI)-Verbindungen enthaltenden Rückständen aus chemischen, metallurgischen und Verbrennungsprozessen, dadurch gekennzeichnet, daß die mit wenigstens einem Zusatzstoff, ausgewählt aus Eisensulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), Eisenchlorid ( $\text{FeCl}_2$ ), Eisenammoniumsulfat [ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ] und Mangansulfat ( $\text{MnSO}_4$ ) versetzten Rückstände in einem Milieu mit einem pH-Wert > 4 gemischt werden, wobei n = 1 bis 7 ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung bei Temperaturen von 10 bis 300°C konditioniert wird.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Zusatzstoffs 0,01 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, beträgt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Milieu auf einen pH-Wert > 6, vorzugsweise 8 bis 12, eingestellt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Rückstand mit Wasser gemischt wird.
- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Behandlung im alkalischen Milieu die Chrom(VI)-Verbindungen von den Rückständen durch Filtrieren abgetrennt werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Rückstände unmittelbar nach dem Austrag erfolgt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoff das bei chemischen oder metallurgischen Prozessen anfallende Eisensulfat ( $\text{EeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) eingesetzt wird.
- Verwendung der nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erzeugten Rückstände zur Herstellung von Pellets oder Geröll.