

## Offenlegungsschrift

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Verunreinigungen enthaltendem kohlenstoffhaltigem Schüttgut und einen Reaktor zur Durchführung des Verfahrens.

**[0002]** Kohlenstoffhaltige Formkörper, wie etwa Ofenauskleidungssteine, finden für Hochtemperaturbeständige Ofenauskleidungen oder als Kathoden Anwendung. Beispielsweise werden Kathoden aus amorphem Kohlenstoff, amorphem Kohlenstoff mit Graphitzusatz oder aus Graphit in Elektrolysezellen (wobei Elektrolysezellen auch „pots“ genannt werden) zur Aluminiumschmelzelektrolyse eingesetzt. Am Ende der Lebensdauer der Kathoden weisen diese Fluor- und Cyanidverbindungen, sowie Aluminium und/oder Aluminiumverbindungen als Verunreinigungen auf. Aufgrund strenger werdender gesetzlicher Auflagen dürfen derartige verbrauchte Kohlenstoffauskleidungen, auch „spent potlining (SPL)“ genannt, nicht ohne Aufbereitung auf Deponien gelagert, als Brennstoff eingesetzt oder als Rohstoff wieder verwendet werden.

**[0003]** Ein Verfahren zur Behandlung von SPL ist beispielsweise in der US-Patentschrift US 5164174 beschrieben. Dabei wird ein herkömmlicher Drehrohrofen eingesetzt, der direkt mit einer Gasflamme beheizt wird. In oxidierender Atmosphäre wird zumindest ein Großteil des Kohlenstoffs in Kohlenmonoxid und -dioxid umgewandelt. Dadurch wird der Kohlenstoff verbraucht, und es fallen darüber hinaus große Mengen an Gasen an, die große Abmessungen des Drehrohrofens und der nachfolgenden Gasreinigungsstufen nötig machen.

**[0004]** Bei der US 5286274 wird ein geschlossener Elektroschmelzofen verwendet. Ein Nachteil dabei sind die Dimensionen der Anlagen, die zumindest für einzelne Hütten zu groß ausgelegt sind und die ein weit ausgelegtes Logistiknetz benötigen. Bei diesem Verfahren wird ein beträchtlicher Teil des Kohlenstoffs direkt zu CO<sub>2</sub> oxidiert und somit einer weiteren Verwertung entzogen.

**[0005]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein Verfahren anzugeben, mit dem spent potlining und kohlenstoffhaltige Steine mit Hilfe eines kleinvolumigen Reaktors aufbereitet werden können.

**[0006]** Gelöst wird die Aufgabe mit sämtlichen Merkmalen des Verfahrens nach Anspruch 1. Weiterbildende Ausbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 21 angegeben.

**[0007]** Erfindungswesentlich ist, dass Verunreinigungen enthaltendes kohlenstoffhaltiges Schüttgut zu seiner Aufbereitung in einem Reaktor direkt in-

duktiv geheizt wird. Ein direktes induktives Heizen ist dadurch möglich, dass das Schüttgut eine derartige elektrische Leitfähigkeit aufweist, dass Frequenzen einer Induktionsheizung in das Schüttgut einkoppeln und dieses direkt beheizen, ohne dass ein Einkoppeln in ein zusätzliches Medium nötig wäre. Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass nicht durch Verbrennungsreaktionen große Mengen an Verbrennungsgasen anfallen, die einen entsprechend großvolumigen Reaktor erforderlich machen. Darüber hinaus muss eine Reaktorwandung nicht beheizt werden, was nur einen geringen Wärmeverlust über die Reaktorwandung und somit eine sehr hohe Energieeffizienz des Verfahrens zur Folge hat.

**[0008]** Unter Aufbereiten wird im Rahmen der Erfindung eine Behandlung von kohlenstoffhaltigen Steinen verstanden, mit der toxische Verunreinigungen aus den Steinen entfernt werden und/oder in nicht-toxische Verbindungen umgewandelt werden, wobei diese Behandlung soweit durchgeführt wird, dass diese Steine ohne Gefährdung von Umwelt oder Menschen auf Deponien gelagert, als Rohstoff wieder verwendet und/oder als Brennstoff eingesetzt werden können.

**[0009]** Der Kohlenstoff des Schüttguts kann beispielsweise als amorpher Kohlenstoff, natürlicher Graphit, synthetischer Graphit oder in jeder anderen beliebigen Form vorliegen. Es muss lediglich eine induktive Einkopplung erfolgen können.

**[0010]** Vorzugsweise enthält das Schüttgut zumindest ein Schüttgut aus der Gruppe bestehend aus gebrochenen Kathoden aus einem Aluminiumschmelzgewinnungsverfahren, gebrochenen Anoden, gebrochenen Kohlenstoffauskleidungen aus einem Stahlschmelzofen, einem Stahlofen oder einem anderen Metallschmelzofen, einem Glasschmelzofen, einem Keramischmelzofen und anderen aufzubereitenden kohlenstoffhaltigen Steinen.

**[0011]** Die Verunreinigungen können zumindest eine Verunreinigung aus der Gruppe bestehend aus Cyaniden und löslichen Fluoriden enthalten. Diese Verunreinigungen sammeln sich beispielsweise bei einer Aluminiumschmelzelektrolyse in der Zellauskleidung an und stellen toxische Verunreinigungen dar, die eine Lagerung oder Wiederverwendung des Schüttguts verhindern.

**[0012]** Die Verunreinigungen können aber beispielsweise auch Schwefel und/oder Alkalien, wie etwa Na und K, sowie Buntmetalle, wie etwa Zn, enthalten.

**[0013]** Vorteilhafterweise wird Schüttgut eingesetzt, das zu über 50 Gew.-% eine Korngröße von über 30 mm besitzt, insbesondere zu über 50 Gew.-% eine Korngröße zwischen 50 und 150 mm. Bei derartigen Korngrößen hat sich im Rahmen der Erfindung ge-

zeigt, dass induktive Felder sehr gut in das Schüttgut einkoppeln. Derart hohe Korngrößen haben darüber den Vorteil, dass nicht aufwändige und damit energie- und kostenintensive Mahlschritte nötig sind, sondern relativ grob gebrochenes Schüttgut eingesetzt werden kann.

**[0014]** Dabei kann jedoch ein Feinanteil von kleiner als 50 mm, insbesondere kleiner als 30, insbesondere kleiner als 10 mm im Schüttgut verbleiben. Selbst als Staub vorliegender Feinanteil kann im Schüttgut verbleiben. Der Feinanteil wird durch den Grobanteil indirekt mit geheizt. Dies macht ein Trennen von Fein- und Grobanteil des Schüttguts vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unnötig.

**[0015]** Das Schüttgut kann durch Brechen von aufzubereitenden Formkörpern und/oder Steinen mit einem beispielsweise herkömmlichen Brecher gewonnen werden. Dies kann vorteilhafterweise ein Backenbrecher, Kegelbrecher, Kreiselbrecher oder ähnlicher Brecher sein. Diese sind geeignet, gewünschte grobe Korngrößen zu erzielen und sind als herkömmlich eingesetzte Brecher leicht verfügbar.

**[0016]** Nach einem Aspekt der Erfindung werden zu Schüttgut zu brechende kohlenstoffhaltige Steine vor dem Brechen aus einem SPL, einem Kathodenblock, einer Ofenauskleidung oder einer ähnlichen Einbausituation ausgebrochen. Unter einer ähnlichen Einbausituation wird im Sinne der Erfindung eine im Wesentlichen regelmäßige Anordnung von Steinen an einem Ort ihres Einsatzes, in dem sie ihre Aufgabe, wie etwa Hochtemperaturbeständigkeit und Enthalten einer Schmelze, erfüllen, verstanden. Die Steine müssen somit nicht einzeln entnommen werden, sondern können beispielsweise mit herkömmlichen Maschinen, die herkömmlicherweise etwa zum Gebäudeabbruch verwendet werden, „abgebaut“ werden. Dies ermöglicht eine Gewinnung des Schüttguts mit geringem Aufwand und daher geringen Kosten und in einem kurzen Zeitrahmen.

**[0017]** Die Verunreinigungen können Aluminium enthalten. Dabei kann das Aluminium in metallischer Form, als Oxid, als Carbid und/oder in einer anderen chemischen Verbindung vorliegen. Insbesondere bei der Aluminiumschmelzelektrolyse wird eine Kohlenstoffauskleidung oder eine Kathode mit Aluminium als Metall oder als eine chemische Verbindung verunreinigt.

**[0018]** Die Verunreinigungen können Eisen enthalten. Dabei kann das Eisen in metallischer Form, als Oxid, als Carbid und/oder in einer anderen chemischen Verbindung vorliegen. Insbesondere bei der Stahlgewinnung oder Stahlschmelzverfahren wird eine Kohlenstoffauskleidung mit Eisen als Metall oder als eine chemische Verbindung verunreinigt.

**[0019]** Vorteilhafterweise werden Induktionsfelder mit Frequenzen zwischen 1 und 50 kHz, insbesondere zwischen 1 und 10 kHz, insbesondere zwischen 2 und 5 kHz erzeugt. Bei diesen tiefen Frequenzen koppeln die Induktionsfelder besonders gut in grobe Körner ein.

**[0020]** Im Reaktor können maximale Temperaturen bis 2500°C erzeugt werden. Dies ist durch die direkte Einkopplung der Induktionsfelder in das Schüttgut möglich.

**[0021]** Bevorzugt werden im Reaktor maximale Temperaturen zwischen 1250 und 1800°C, insbesondere zwischen 1300 und 1750°C, insbesondere zwischen 1450 und 1700°C eingestellt. Diese Temperaturen sind hoch genug, dass sich Cyanide unter Einwirkung von Wasserdampf zersetzen, was ab ca. 700°C einsetzt und Cyanide gecrackt werden und  $\text{AlF}_3$  sublimiert wird, was jeweils ab ca. 1300°C einsetzt. Dagegen sind diese Temperaturen niedrig genug, dass sich kein oder zumindest kaum Siliciumcarbid bildet, denn aus thermodynamischer Sicht beginnt die Bildung von SiC erst ab 1700°C.

**[0022]** Bei dem Verfahren kann zumindest ein Teil der Verunreinigungen in einer vorhandenen und/oder einer sich im Verfahren bildenden Schlacke gelöst. Diese Schlacke kann sich aus den bereits vorhandenen Verunreinigungen mit Al-Verbindungen und/oder Fe-Verbindungen als Hauptbestandteile bilden.

**[0023]** Vorteilhafterweise werden in den Reaktor zumindest ein Schlackebildner und/oder ein Flussmittel zugegeben. Schlackebildner erleichtern die Bildung einer Schlacke, Flussmittel erniedrigen deren Viskosität, so dass die Schlacke leichter fließen und dabei Verunreinigungen aufnehmen kann. Auf einer Oberfläche des Schüttguts vorliegende Verunreinigungen können somit mittels der Schlacke vom Schüttgut abgewaschen werden.

**[0024]** Nach einer möglichen Ausführungsform der Erfindung wird in den Reaktor eine calciumhaltige Verbindung, wie etwa  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  oder Dolomit, und/oder eine siliciumhaltige Verbindung, wie etwa  $\text{SiO}_2$  oder ein Silicat, und/oder eine eisenhaltige Verbindung, wie etwa ein Eisenoxid oder Eisenerz, zugegeben. Diese bilden zusammen mit den gegebenenfalls vorliegenden Aluminiumverbindungen des Schüttguts eine Schlacke. Dabei können beispielsweise Si-Verbindungen als Flussmittel wirken. Im Fall des Einsatzes von Schüttgut, das nicht aus der Aluminiumproduktion stammt, kann sich eine Schlacke auch in Abwesenheit von Aluminium bilden. Die genannten zugegebenen Verbindungen können vorteilhafterweise auch als Schlacke zugegeben werden. Eisenhaltige Verbindungen sind beispielsweise dazu geeignet, als Verunreinigung vorliegenden Schwefel als Eisensulfid zu binden.

**[0025]** Die Schlacke kann vorteilhafterweise in eine untere Zone des Reaktors fließen, wo sie sich sammelt und von dort entnommen wird. Dadurch kann das Verfahren kontinuierlich durchgeführt werden. Dabei kann die Schlacke mit Schüttgut vermischt sein.

**[0026]** Die Schlacke kann in der unteren Zone zumindest teilweise erstarren. Dies tritt beispielsweise dadurch ein, dass die untere Zone nicht induktiv beheizt wird. Dennoch kann zusätzlich zu der erstarrten Schlacke in der unteren Zone auch ein flüssiger Anteil an Schlacke vorliegen.

**[0027]** Aus der unteren Zone wird die Schlacke entnommen. Dies kann mittels eines Schiebers und/oder eines Brechers durchgeführt werden. Nach der Entnahme rutschen Schüttgut und Schlacke vorteilhafterweise in die untere Zone nach.

**[0028]** Vorzugsweise wird zumindest in einer Zone des Reaktors Wasser und/oder Wasserdampf eingebracht. Dies kann etwa durch Zerstäuben oder Vernebeln geschehen. Im Folgenden werden Wasser und/oder Wasserdampf auch lediglich mit Wasser bezeichnet, das bei den entsprechenden Temperaturen natürlich gas- und/oder dampfförmig vorliegen kann.

**[0029]** Das Einbringen von Wasser kann vorteilhafterweise mehrere Funktionen erfüllen. So können chemische Verbindungen hydrolytisch und/oder pyrohydrolytisch zersetzt werden. Beispielsweise können Cyanide pyrohydrolytisch zersetzt werden.

**[0030]** Des Weiteren können Schüttgut und/oder Zuschlagstoffe in einem feuchten Zustand in den Reaktor eingebracht werden. Das so eingebrachte Wasser kann ebenfalls die oben beschriebenen Funktionen erfüllen. In feuchtes Schüttgut können Induktionsfelder wie für trockenes Schüttgut beschrieben einkoppeln.

**[0031]** Des Weiteren können die Schlacke und das kohlenstoffhaltige Schüttgut durch Abschrecken mit Wasser voneinander getrennt werden. Dies kann vorteilhafterweise in der unteren Zone und/oder einem unteren Bereich einer mittleren Zone des Reaktors geschehen, wo die Schlackenschmelze vor allem in einem niedrigviskosen Zustand das Schüttgut stark benetzt. Durch den Kontakt mit Wasser werden Schlacke und Schüttgut schnell abgekühlt, was zu mechanischen Spannungen führt, die ein Abplatzen der Schlacke vom Schüttgut bewirken können. Dies hat den Vorteil, dass in einer dem Reaktor entnommenen Mischung Schlacke und Schüttgut zwar nebeneinander, aber bereits voneinander getrennt vorliegen. Schlacke und aufbereitetes Schüttgut können voneinander durch herkömmliche Verfahren voneinander getrennt werden, beispielsweise durch Flotationsverfahren.

**[0032]** Die Schlacke und das dann gereinigte Schüttgut können nach der Entnahme weiterverwendet werden. Die Schlacke kann als Zusatzstoff beispielsweise in Baustoffen, wie etwa Zement, eingesetzt werden. Dazu wird sie vorteilhafterweise aufgemahlen. Das kohlenstoffhaltige Schüttgut kann beispielsweise als Brennstoff eingesetzt werden. Alternativ kann das kohlenstoffhaltige Schüttgut als Material beispielsweise in Verschleißauskleidungen, wie etwa in Rinnen, eingesetzt werden. Dies ist dadurch möglich, dass das Schüttgut nach dem Verfahren noch eine sehr hohe Festigkeit aufweist und seine Körnigkeit behalten hat. Selbstverständlich kann der Kohlenstoff des Schüttguts für alle weiteren Anwendungen eingesetzt werden, in denen herkömmlicher Kohlenstoff verwendet wird, der nicht bereits industriell verwendet und anschließend aufbereitet wurde.

**[0033]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorteilhafterweise zumindest ein Teil der Verunreinigungen in eine Gasphase überführt. Dies erleichtert ein Entfernen der Verunreinigungen.

**[0034]** Beispielsweise wird zumindest einer der folgenden Schritte durchgeführt:

- Pyrohydrolytisches Zersetzen von Verbindungen, wie etwa Cyaniden,
- Cracken von Verbindungen, wie etwa Cyaniden,
- Sublimieren von Verbindungen, wie etwa  $\text{AlF}_3$ ,
- Schmelzen und Verdampfen von Verbindungen, wie etwa reduzierter Alkali- sowie Buntmetalle und deren Verbindungen, insbesondere Zink und Zinkverbindungen.

**[0035]** In eine gasförmige Phase überführte Verunreinigungen werden vorteilhafterweise mit einer Flüssigkeit, insbesondere Wasser, ausgewaschen. Ein Auswaschen von gasförmigen Verbindungen erfolgt vorteilhafterweise räumlich getrennt von dem Reaktorraum, beispielsweise in einem Gaswäscher, wie etwa einem Berieselungsturm, der mit dem Reaktorraum verbunden ist.

**[0036]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird des Weiteren mit den Merkmalen des Reaktors nach Anspruch 22 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den abhängigen Ansprüchen 23 bis 33 angegeben.

**[0037]** Der Reaktor weist Induktionsspulen auf, die geeignet sind, das Schüttgut direkt induktiv aufzuheizen.

**[0038]** Vorteilhafterweise sind die Induktionsspulen geeignet, in radialer und/oder axialer Richtung des Reaktors einen vorbestimmten Temperaturgradienten einzustellen. Ein Temperaturgradient kann gezielt eingesetzt werden, das erfindungsgemäße Verfahren zu steuern.

**[0039]** Vorteilhafterweise sind die Induktionsspulen geeignet, das Schüttgut ohne Temperaturgradienten bzw. mit einem geringen Temperaturgradienten zu heizen. Insbesondere ist ein radialer Temperaturgradient möglich, der kleiner als 100 K/m, insbesondere kleiner als 50 K/m, insbesondere kleiner als 30 K/m ist.

**[0040]** Vorteilhafterweise weist der Reaktor eine hochtemperaturbeständige Innenwandung auf, in die die bei den zum Heizen des Schüttguts eingesetzten Frequenzen von den Induktionsspulen erzeugten Induktionsfelder nicht oder zumindest kaum einkoppeln. Dies verringert die Temperaturbelastung der Innenwandung und verlängert deren Lebenserwartung gegenüber konventionellen Heizungen deutlich.

**[0041]** Die Innenwandung kann eine Auskleidung aufweisen, die zumindest ein Material aus der Gruppe bestehend aus Kohlenstoff, oxidischen Feuerfestmaterialien, nicht-oxidischen Feuerfestmaterialien und Schamotte enthält.

**[0042]** Vorteilhafterweise weist die Auskleidung tongebundenen Graphit auf. Trotz des hohen Kohlenstoffgehalts weist tongebundener Graphit eine so niedrige elektrische Leitfähigkeit auf, dass er nicht induktiv geheizt werden kann.

**[0043]** Vorteilhafterweise weist der Reaktor einen Reaktorraum auf, der in axialer Richtung eine obere Zone, eine mittlere Zone und eine untere Zone aufweist, wobei der Reaktor insbesondere derart ausgebildet sein kann, dass in die obere Zone aufzubereitendes Schüttgut eingebracht werden kann, die mittlere Zone mit den zumindest teilweise um den Reaktor verlaufenden Induktionsspulen versehen ist und sich in der unteren Zone Schlacke und/oder gereinigtes Schüttgut ansammeln und aus ihr entnommen werden kann. Somit kann mit dem Reaktor ein kontinuierliches Verfahren durchgeführt werden.

**[0044]** Vorteilhafterweise besitzt der Reaktor im Bereich der Induktionsspulen einen Durchmesser von über 50 cm, um einen möglichst hohen Durchsatz zu erreichen. Vorteilhafterweise ist der Durchmesser größer als 1 m, insbesondere 1 m bis zu 1,5 m. Ein derart großer Reaktor in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen direkten induktiven Heizen ermöglicht hohe Durchsatzmengen. Durch das Verfahren des induktiven Heizens in Verbindung mit niedrigen Frequenzen und grober Korngröße des Schüttguts erhitzt sich das Schüttgut deutlich schneller als durch konventionelles Heizen, was ein energie- und kosteneffizientes Aufbereiten ermöglicht.

**[0045]** Der Reaktor kann in der unteren Zone und/oder in einem unteren Bereich der mittleren Zone sich nach unten konisch erweiternd ausgebildet sein. Dies

erleichtert ein Rutschen von Schüttgut und Schlacke nach unten.

**[0046]** Vorteilhafterweise weist der Reaktor eine Eintragschleuse, wie etwa eine Zellenradschleuse, auf, über die der Reaktor mit Schüttgut versorgt werden kann, wobei die Eintragschleuse geeignet ist, ein unkontrolliertes Entweichen von Gasen aus dem Reaktor zu verhindern. Somit können Schüttgut und Zuschlagstoffe und weitere gegebenenfalls erforderliche Stoffe in den Reaktorraum gegeben werden, ohne dass unkontrolliert Gase entweichen.

**[0047]** Des Weiteren kann ein mit dem Reaktorraum verbundener Gaswäscher, wie beispielsweise ein Berieselungsturm, vorgesehen sein, der geeignet ist, in eine gasförmige Phase überführte Verunreinigungen mit einer Flüssigkeit, wie etwa Wasser, auszuwaschen. In dem Gaswäscher können gasförmige toxische Verbindungen aus der Gasphase flüssig gebunden werden und aufgrund einer niedrigen Temperatur im Gaswäscher kondensieren. Großvolumige Gasmengen können dabei zu kleineren Flüssigkeitsmengen reduziert werden. Im Gaswäscher können noch weitere, insbesondere chemische, Vorgänge ablaufen. So kann in einer gasförmigen Verbindung vorliegendes Zink mit Wasserdampf zu Zinkoxid oxidiert werden und anschließend abfiltriert werden.

**[0048]** Vorteilhafterweise kann im Reaktor zumindest eine Eindüsvorrichtung vorgesehen sein, die geeignet ist, in wenigstens einer der oberen, mittleren und unteren Zone Wasser und/oder Wasserdampf in den Reaktorraum einzubringen. Dadurch kann Wasser direkt zu den Verunreinigungen gebracht werden, so dass die oben beschriebenen Reaktionen schneller verlaufen.

**[0049]** Vorteilhafterweise ist zumindest eine Induktionsspule gekühlt. Da die Induktionsfelder nicht in die Reaktorwandung einkoppeln, wird diese nicht direkt beheizt und muss daher nicht aktiv gekühlt werden. Die Reaktorwandung wird jedoch vorteilhafterweise durch Konvektion gekühlt.

**[0050]** Weitere vorteilhafte Aus- und Weiterbildungen der Erfindung werden im Folgenden anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels und einer dazugehörigen Figur erläutert.

**[0051]** Dabei zeigt [Fig. 1](#) eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Reaktors.

**[0052]** Ein erfindungsgemäßer Reaktor **1** besitzt einen Reaktorraum **2** mit einem Durchmesser von 1,5 m, um den zumindest teilweise den Reaktorraum **2** umgebend Induktionsspulen **3** angeordnet sind, die geeignet sind, mit Frequenzen zwischen 1 und 50 kHz ein im Reaktorraum **2** vorliegendes kohlenstoffhaltiges Schüttgut **4** auf Temperaturen bis zu 1800°C

aufzuheizen. Der Reaktorraum **2** ist mit einer hochtemperaturbeständigen Auskleidung **5** einer Reaktorwandung **6** umgeben. In diesem Ausführungsbeispiel besteht die Auskleidung **5** aus Schamottesteinen. Es sind jedoch alle anderen hochtemperaturbeständigen Materialien geeignet, in die nicht ein von den Induktionsspulen **3** erzeugtes Feld einkoppelt, wie etwa tongebundener Kohlenstoff. Der Reaktor **1** besitzt eine obere Zone **7**, eine mittlere Zone **8** und eine untere Zone **9**.

**[0053]** An der oberen Zone **7** ist eine Einfüllöffnung **10** vorgesehen, über die Schüttgut **4**, Schlackebildner, Flussbildner und ähnliches in den Reaktorraum **2** aufgegeben werden kann. Um ein Entweichen von Gasen aus dem Reaktorraum **2** zu verhindern, ist auf die Einfüllöffnung **10** eine Zellenradschleuse als Eintragschleuse **11** gesetzt.

**[0054]** Die Induktionsspulen **3** sind in der mittleren Zone **8** vorgesehen. In der unteren Zone **9** ist ein Schieber **23** vorgesehen, der als Brecher zum Brechen von Schlacke und Schüttgut **4** für deren Entnahme wirkt.

**[0055]** Die obere Zone **7** ist mit einem Verbindungsstück **13** versehen, das den Reaktorraum **2** mit einem Berieselungsturm **14** verbindet, der als Gaswäscher **14** wirkt. Im Berieselungsturm **14** ist zumindest eine Wasserdüse **15** zum Eindüsen von Wasser in den Berieselungsturm **14** vorgesehen. Über ein Ventil **16** kann aufgefangenes Wasser **17** ausgelassen werden.

**[0056]** Zum Betrieb des Reaktors **1** wird über die Zellenradschleuse **11** Schüttgut **4** zusammen mit beispielsweise Schlacke aus dem Hochofen als Schlackenbildner und Flussmittel in den Reaktorraum **2** gefüllt. Schlackenbildner, sowie Flussmittel können auch als Einzelkomponenten zugegeben werden. Das Schüttgut **4** ist in diesem Beispiel Kathodenausbuch aus einer Aluminiumschmelzelektrolysezelle. Das Schüttgut **4** ist außer mit Schamotte, das beim Ausbruch der Kathoden aus der Aluminiumschmelzelektrolysezelle mit in das Schüttgut **4** gelangt war, mit metallischem Aluminium und Aluminiumverbindungen, mit Natriumcyanid und löslichen Fluorverbindungen verunreinigt.

**[0057]** Die Induktionsspulen **3** heizen das verunreinigte Schüttgut **4** direkt induktiv auf, indem die Induktionsfelder direkt in den Kathodenausbuch einkoppeln. Über das aufgeheizte Schüttgut **4** werden auch der Schlackenbildner und das Flussmittel aufgeheizt. In der mittleren Zone **8** entsteht eine flüssige Schlacke, in die auch die Aluminiumverunreinigungen einschmelzen. Durch das Flussmittel ist die Viskosität der Schlacke so erniedrigt, dass die Schlacke in die untere Zone des Reaktors **1** fließt. Die Schlacke transportiert dabei auch die Schamotte ab. In der

unteren Zone **9**, also außerhalb eines Wirkungsbereichs der Induktionsspulen **3**, kühlt die Schlacke ab. In diesem Beispiel wird die Schlacke zusätzlich durch die Wasserkühlung **12** abgekühlt und erstarrt.

**[0058]** Durch die Temperatur von in diesem Beispiel 1750°C in der mittleren Zone **8** werden das Cyanid und die Fluorverbindungen aus dem Schüttgut **4** getrieben und gehen in die Gasphase über, bzw. zersetzen sich. Durch die Volumenausdehnung und Konvektion gelangen die gasförmigen Verunreinigungen über das Verbindungsstück **13** in den Berieselungsturm **14**. Durch aus der Wasserdüse **15** herabrieselndes Wasser werden Cyanide und Fluorverbindungen gelöst und andere gasförmige Verbindungen kondensiert. Dadurch findet eine Volumenverkleinerung statt, die einen Gasstrom vom Reaktor **2** in den Berieselungsturm **14**, der in [Fig. 1](#) mit einem Pfeil **18** dargestellt ist, noch unterstützt.

**[0059]** In den Reaktorraum **2** wird über eine Düse **20** Wasserdampf **21** in die obere Zone **7** eingedüst. Der Wasserdampf **21** bewirkt im Reaktorraum **2** eine Pyrohydrolyse der vorhandenen Cyanide bereits ab ca. 700°C. Dabei entstehen insbesondere Kohlenmonoxid, Stickstoff und Wasserstoff. Desweiteren führt der Wasserdampf **21** in der unteren Zone zu einem Abschrecken der Schlacke, wodurch diese vom Schüttgut **4** abgesprengt wird. Über den Schieber **23** wird die spröde Schlacke gebrochen und der unteren Zone **9** entnommen.

**[0060]** Schlacke und gereinigtes Schüttgut können aufgrund ihres Dichteunterschieds anschließend mit herkömmlichen Trennverfahren voneinander getrennt werden. Das gereinigt kohlenstoffhaltige Schüttgut lässt sich beispielsweise als Zusatzstoff für Baustoffe, wie etwa Zement, einsetzen. Der Kohlenstoff des Schüttguts kann als Brennstoff oder für einen Einsatz beispielsweise in Verschleißauskleidungen, wie etwa Rinnen, verwendet werden. Ausgewaschene Fluorverbindungen im Wasser **17** des Berieselungsturms **14**, das über das Ventil **16** entnommen wird, lassen sich ebenfalls wieder verwenden, beispielsweise durch Zurückführung in eine Aluminiumelektrolyse zur Einstellung des Verhältnisses von NaF zu AlF<sub>3</sub> in der Schmelze.

**[0061]** In einem weiteren Beispiel wurde das erfindungsgemäße Verfahren in einem Miniaturaufbau simuliert (nicht dargestellt). Dabei wurde als Reaktor ein tongebundener Graphittiegel mit 150 mm Durchmesser und 200 mm Höhe verwendet. Eine Induktionsspule, die bei 4 kHz betrieben wird, erhitzt Bruchmaterial einer amorphen Kohlenstoffkathode mit einem Anthrazitanteil von etwa 60 Gew.-% als Schüttgut. Das Schüttgut wurde in 45 min auf 1600°C aufgeheizt. Die entstehenden Abgase wurden abgesaugt und in einer Filtereinheit mit Steinwollefaser kondensiert. Der Fluor- und Cyanidgehalt vor und

nach dem Erhitzen des Schüttguts wurde nasschemisch und durch Röntgenfluoreszenzanalyse analysiert. Ebenso wurde das Schüttgut vor und nach dem Erhitzen analysiert. Es wurde ein Beginn der Ausdampfung von Verunreinigungen bei ca. 700°C beobachtet. Desweiteren wurde ein Austreiben von NaF, NaCN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{AlF}_3$  aus dem Kohlenstoff festgestellt, wobei sich diese Verbindungen auf den Oberflächen des Schüttguts fanden. Wurden dem Schüttgut zusätzlich CaO und  $\text{SiO}_2$  zugegeben, bildete sich eine Schlacke, die diese Verbindungen aufnahm und sich am Boden des Tiegels sammelten. Ein Eluat des Schüttguts enthielt vor der Erhitzung mehr als 1 mg/l an Cyanid, danach weniger als 0,01 mg/l.

**[0062]** Somit ließ sich die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens und Reaktors eindeutig nachweisen.

**[0063]** Alle in der Beschreibung, den Beispielen und Ansprüchen genannten Merkmale können in beliebiger Kombination zu der Erfindung beitragen. Insbesondere können die schlackebildenden Bestandteile sowohl aus den Verunreinigungen als auch aus dem zugegebenen Schlackebildner stammen. Je nach Provenienz der kohlenstoffhaltigen Steine und somit der Verunreinigungen müssen bei Vorliegen schlackebildender Bestandteile als Verunreinigung diese nicht mehr als Schlackebildner zugegeben werden. Eine Aufbereitung kann auch ohne Schlackebildung durchgeführt werden.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- US 5164174 [\[0003\]](#)
- US 5286274 [\[0004\]](#)



### Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von Verunreinigungen enthaltendem kohlenstoffhaltigem Schüttgut, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Schüttgut in einem Reaktor induktiv direkt geheizt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dass das Schüttgut zumindest ein Schüttgut aus der Gruppe bestehend aus gebrochenen Kathoden aus einem Aluminiumschmelzgewinnungsverfahren, gebrochenen Anoden, gebrochenen Kohlenstoffauskleidungen aus einem Stahlschmelzofen, einem Stahlhochofen oder einem anderen Metallschmelzofen, einem Glasschmelzofen, einem Keramikschesmelzofen und anderen aufzubereitenden kohlenstoffhaltigen Steinen enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verunreinigungen zumindest eine Verunreinigung aus der Gruppe bestehend aus Cyaniden, Schwefel, löslichen Fluoriden, sowie Alkali- und Buntmetallen enthalten.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schüttgut eingesetzt wird, das zu über 50 Gew.-% eine Korngröße von über 30 mm besitzt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schüttgut eingesetzt wird, das zu über 50 Gew.-% eine Korngröße zwischen 50 und 150 mm besitzt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schüttgut durch Brechen von aufzubereitenden Formkörpern und/oder Steinen mit einem Brecher, wie etwa mit einem Backenbrecher, Kegelbrecher oder Kreiselbrecher, gewonnen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper und/oder Steine vor dem Brechen aus einer Ofenauskleidung, einem Kathodenblock oder einer ähnlichen Einbausituation ausgebrochen werden.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verunreinigungen Aluminium in metallischer Form, als Oxid, als Carbid und/oder in einer anderen chemischen Verbindung enthalten.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verunreinigungen Eisen in metallischer Form, als Oxid, als Carbid und/oder in einer anderen chemischen Verbindung enthalten.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass induktiv mit Frequenzen zwischen 1 und 50 kHz, insbesondere zwischen 1 und 10 kHz, insbesondere zwischen 2 und 5 kHz geheizt wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Reaktor maximale Temperaturen bis 2500°C, insbesondere zwischen 1250 und 1800°C, insbesondere zwischen 1300 und 1750°C, insbesondere zwischen 1450 und 1700°C eingestellt sind.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der Verunreinigungen in einer vorhandenen oder sich bildenden Schlacke gelöst wird.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den Reaktor ein Schlackebilder und/oder ein Flussmittel zugegeben wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den Reaktor eine calciumhaltige Verbindung, wie etwa CaO, CaCO<sub>3</sub> oder Dolomit, und/oder eine siliciumhaltige Verbindung, wie etwa SiO<sub>2</sub> oder ein Silicat, und/oder eine eisenhaltige Verbindung, wie etwa ein Eisenoxid oder Eisenerz, zugegeben wird.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlacke in eine untere Zone des Reaktors fließt und von dort entnommen wird.

16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlacke in der unteren Zone zumindest teilweise erstarrt und der unteren Zone mittels eines Schiebers und/oder Brechers entnommen wird.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in zumindest einer Zone des Reaktors Wasser und/oder Wasserdampf eingebracht wird, etwa zerstäubt oder vernebelt wird.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlacke von dem gereinigten kohlenstoffhaltigen Schüttgut durch Abschrecken mit Wasser getrennt wird.

19. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der Verunreinigungen in eine Gasphase überführt wird.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einer der Schritte

- Pyrohydrolytisches Zersetzen von Verbindungen, wie etwa Cyaniden,
- Cracken von Verbindungen, wie etwa Cyaniden,
- Sublimieren von Verbindungen, wie etwa  $\text{AlF}_3$ ,
- Schmelzen und Verdampfen von Metallen und/oder Verbindungen, wie etwa reduzierten Alkali- und Buntmetallen und/oder deren Verbindungen, insbesondere Zink und Zinkverbindungen, durchgeführt wird.

21. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in eine gasförmige Phase überführte Verunreinigungen mit einer Flüssigkeit, insbesondere Wasser, ausgewaschen werden.

22. Reaktor zur Durchführung eines Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor Induktionsspulen aufweist, die geeignet sind, das Schüttgut induktiv aufzuheizen.

23. Reaktor nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Induktionsspulen geeignet sind, in radialer und/oder axialer Richtung des Reaktors einen vorbestimmten Temperaturgradienten einzustellen.

24. Reaktor nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Induktionsspulen geeignet sind, das Schüttgut mit einem radialen Temperaturgradienten zu heizen, der kleiner als 100 K/m, insbesondere kleiner als 50 K/m, insbesondere kleiner als 30 K/m ist.

25. Reaktor nach einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor eine hochtemperaturbeständige Innenwandung aufweist, in die die bei den zum Heizen des Schüttguts eingesetzten Frequenzen von den Induktionsspulen erzeugten Induktionsfelder nicht oder zumindest kaum einkoppeln.

26. Reaktor nach einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenwandung eine Auskleidung aufweist, die zumindest ein Material aus der Gruppe bestehend aus Kohlenstoff, oxidischen Feuerfestmaterialien, nicht-oxidischen Feuerfestmaterialien und Schamotte enthält.

27. Reaktor nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Auskleidung tongebundenen Graphit aufweist.

28. Reaktor nach einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor einen Reaktorraum aufweist, der in axialer

Richtung eine obere Zone, eine mittlere Zone und eine untere Zone aufweist, wobei der Reaktor insbesondere derart ausgebildet ist, dass in die obere Zone aufzubereitendes Schüttgut eingebracht werden kann, die mittlere Zone mit den zumindest teilweise um den Reaktor verlaufenden Induktionsspulen versehen ist und sich in der unteren Zone Schlacke und/oder gereinigtes Schüttgut ansammeln und aus ihr entnommen werden kann.

29. Reaktor nach einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor im Bereich der Induktionsspulen einen Durchmesser von über 50 cm, insbesondere von über 1 m, insbesondere zwischen 1 m und 1,5 m besitzt.

30. Reaktor nach einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor in der unteren Zone und/oder in einem unteren Bereich der mittleren Zone sich nach unten konisch erweiternd ausgebildet ist.

31. Reaktor nach einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor eine Eintragschleuse, wie etwa eine Zellenradschleuse, aufweist, über die der Reaktor mit Schüttgut versorgt werden kann, wobei die Eintragschleuse geeignet ist, ein unkontrolliertes Entweichen von Gasen aus dem Reaktor zu verhindern.

32. Reaktor nach einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass ein mit dem Reaktorraum verbundener Gaswäscher, wie etwa ein Berieselungsturm, vorgesehen ist, der geeignet ist, in eine gasförmige Phase überführte Verunreinigungen mit einer Flüssigkeit, wie etwa Wasser, auszuwaschen.

33. Reaktor nach einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine Eindüsvorrichtung vorgesehen ist, die geeignet ist, in wenigstens einer der oberen, mittleren und unteren Zone Wasser und/oder Wasserdampf in den Reaktorraum einzubringen.

34. Verwendung eines mit einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, insbesondere mit einem Reaktor gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 33, gereinigten kohlenstoffhaltigen Schüttguts als Brennstoff oder als Material beispielsweise in Verschleißauskleidungen, wie etwa in Rinnen.

35. Verwendung einer bei einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, insbesondere mit einem Reaktor gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 33, anfallenden Schlacke in Baustoffen, wie etwa Zement.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

