


PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C22B 7/00, 34/32, F23G 7/00, 5/14, 5/027, B01D 53/64, 53/75, F27D 17/00, B01D 53/46	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/49355 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. November 1998 (05.11.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB98/00807 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. April 1998 (28.04.98) (30) Prioritätsdaten: 197 17 688.7 28. April 1997 (28.04.97) DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: KASZAS-SAVOS, Melania [AT/AT]; Edt 45, A-4594 Steinbach (AT). KASZAS, Tiberiu [AT/AT]; Edt 45, A-4594 Steinbach (AT). (74) Anwalt: HUDLER, Frank; Lippert, Stachow, Schmidt & Partner, P.O. Box 19 24 38, D-01282 Dresden (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

(54) Title: PROCESS AND DEVICE FOR RECOVERING RAW MATERIALS FROM WASTE AND RESIDUES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR RÜCKGEWINNUNG VON ROHSTOFFEN AUS ABFÄLLEN UND RESTSTOFFEN

(57) Abstract

A process is disclosed for recovering raw materials, in particular heavy metals such as chromium, by separation from waste and residues, wherein a liquid or viscous starting mixture and/or a starting mixture composed of crushed or ground components is first prepared. The invention is characterised in that the raw materials are separated by a thermochemical treatment. The liquid, viscous and/or solid starting mixture is first mixed with additives, depending on its composition, then subjected to a thermal treatment in an oven. The atmosphere in the oven flows through the starting mixture and the suspended materials thus generated as flakes or dust are conveyed out of the oven through a filter installation with several stages in which they are separated from the waste gas. The first filter is designed as a hot filter, after which the waste gas is cooled and after flowing through at least a second filter, pre-heated and then burnt at a high temperature.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Rohstoffen aus Abfällen und Reststoffen, insbesondere von Schwermetallen wie z.B. Chrom durch Stofftrennung, indem zunächst eine flüssige oder pastöse Eingangsmischung und/oder eine Eingangsmischung aus zerkleinerten oder gemahlenden Bestandteilen hergestellt wird. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Trennung der Rohstoffe durch eine chemisch-thermische Behandlung erfolgt, indem die flüssige, pastöse und/oder feste Eingangsmischung in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung zunächst mit Zuschlagstoffen vermischt wird und anschliessend einer thermischen Behandlung in einem Ofen unterzogen wird, wobei die Ofenatmosphäre die Eingangsmischung durchströmt und die sich bildenden Schwebstoffe in Form von Schuppen oder Staub aus dem Ofen in eine mehrstufige Filteranlage transportiert und von den Abgasen getrennt werden, wobei der jeweils erste Filter als heisser Filter ausgebildet ist und daß die Abgase anschliessend gekühlt und nach Durchströmen wenigstens eines zweiten Filters nach einer Vorerwärmung bei hoher Temperatur verbrannt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

10 VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR RÜCKGEWINNUNG VON ROHSTOFFEN AUS ABFÄLLEN UND RESTSTOFFEN

10

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Rohstoffen aus Abfällen und Reststoffen, insbesondere von Schwermetallen durch Stofftrennung, indem zunächst eine flüssige oder pastöse Eingangsmischung und/oder eine Eingangsmischung aus zerkleinerten oder gemahlenden Bestandteilen hergestellt wird.

20

25

Bei der Durchführung von Produktionsprozessen, insbesondere bei der Herstellung der verschiedensten Produkte, entstehen Abfälle oder produktionsbedingte Reststoffe meistens in Form von Stoffmischungen, die Schwermetalle wie Chrom, Zink, Nickel, Kupfer, Blei u.a., oft auch in Verbindung mit organischen Substanzen, enthalten, wobei in der Regel der Anteil von Chrom überwiegt.

30

Die Trennung dieser Stoffmischungen zur Rückgewinnung von wertvollen Rohstoffen ist wünschenswert, aber wegen der Unterschiedlichkeit der chemischen Eigenschaften dieser Stoffmischungen sehr schwierig. Beispielsweise kann in den flüssigen, pastösen oder festen zerkleinerten oder gemahlenden Abfällen oder Reststoffen Chrom-VI-Oxid oder Chrom-III-Oxid (Cr_2O_3) oder auch Zink enthalten sein.

35

Da die Rückgewinnung der Schwermetalle sehr aufwendig und verhältnismäßig unwirtschaftlich ist, werden schwermetallhaltige Abfälle beispielsweise in einer chemisch-physikalischen Anlage so behandelt, daß die Schadstoffe reduziert, d.h.

inertisiert, also schwer eluierbar gemacht werden. Der dabei entstehende Filterkuchen kann dann in einer Sonderabfall-Deponie endgelagert werden.

5 Beispielsweise wird bei einem von der Bayer AG bekanntgewordenen Verfahren zur Rückgewinnung von Chrom in einem hochkonzentrierten Bereich gearbeitet, wobei nur bestimmte, bei eigenen Verfahren entstehende Lösungen mit bestimmten Kontaminationen verwendet werden, die als Zuschlagstoffe zur Aufbereitung von
10 Chromerzen verwendet worden sind. Hierbei werden die Schwermetalle von der flüssigen in die feste Phase gebunden. D.h. es erfolgt zunächst eine chemische Behandlung bei der die hochkonzentrierten chromhaltigen Abfälle ausgefällt werden, wobei sich Schlämme bilden. Nach der Trocknung dieser Schlämme können die Abfälle dann in einer Metallhütte weiterverarbeitet
15 werden.

Hochkonzentrierte Abfälle werden entsprechend den gültigen strengen Umweltvorschriften in Behältnissen o.dgl. verpackt und bevorzugt in Untertage-Deponien endgelagert.
20

Bei leicht kontaminierten Abfällen, die einen gewissen Mindestheizwert aufweisen, besteht die Möglichkeit, diese in einer Abfallverbrennungsanlage zu verbrennen. Die bei der
25 Verbrennung entstehenden Rückstände, wie Flugasche und Schlacke, müssen dann allerdings wegen des erhöhten Schwermetallgehaltes in Sondermüll-Deponien gelagert werden. Zusätzlich muß der Abfallverbrennungsanlage noch eine Nachverbrennungsanlage nachgeschaltet sein, um die bei der ersten Ver-
30 brennung von organischen Substanzen entstehenden Schadstoffe wie z.B. Dioxin aus der Abluft zu entfernen. Zu diesem Zweck muß in der Nachverbrennungsanlage eine wesentlich höhere Temperatur erreicht werden, als in der eigentlichen Abfallverbrennungsanlage. Der Nachteil hierbei ist, daß durch die hohe
'35 Temperatur das bei der ersten thermischen Behandlung erzeugte Chrom-III-Oxid wieder in leicht lösliches Chrom-VI-Oxid umgewandelt wird und dann sogar die Anlage unkontrolliert verlassen kann. Ein ähnlicher Effekt tritt auch bei Zink ein.

In Ausnahmefällen können geringe Mengen der Reststoffe mit begrenzter Zusammensetzung nach einer entsprechenden Vorbehandlung in Metallhütten als Zuschlagstoffe verwendet werden.

5 Diese Beispiele zeigen, daß die wertvollen Schwermetalle nur zu einem äußerst geringen Anteil wiederverwendet werden. Die Endlagerung des größeren Teiles der Schwermetalle aus Reststoffen und Abfällen in Sondermüll-Deponien ist die wirtschaftlich und aus Gründen des Umweltschutzes ungünstigste
10 Variante.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Rückgewinnung und Trennung von Rohstoffen aus Abfällen und Reststoffen zu schaffen, das mit einfachen Mitteln realisierbar ist, mit hoher Zuverlässigkeit arbeitet und bei dem möglichst keine weiteren Abfälle oder Reststoffe entstehen und mit dem auch bereits deponierte Reststoffe und Abfälle aufbereitet werden können.

20 Erfindungsgemäß erfolgt die Trennung der Rohstoffe bei einem Verfahren der eingangs genannten Art durch eine chemisch-thermische Behandlung in einem von Luft durchströmten Ofen, indem die flüssige oder pastöse Eingangsmischung und/oder eine Eingangsmischung aus zerkleinerten oder gemahlene Bestandteilen
25 in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung zunächst mit Zuschlagstoffen vermischt und anschließend einer thermischen Behandlung unterzogen wird, wobei die Ofenatmosphäre die Eingangsmischung durchströmt und die sich bildenden Schwebstoffe in Form von Schuppen oder Staub aus dem Ofen in eine mehrstufige Filteranlage transportiert und von den Abgasen getrennt werden, wobei der jeweils erste Filter als heißer Filter ausgebildet ist. Die Abgase werden anschließend gekühlt und nach Durchströmen eines zweiten Filters nach einer Vorwärmung bei hoher Temperatur verbrannt.

35 Als Zuschlagstoffe kommen aluminium-, eisen-, chlor- oder schwefelhaltige Stoffe, sowie gemahlene Kunststoffe oder Kunststoffgranulat als Reduzierungsmittel in Betracht. Für den

Einsatz in chromhaltigen Schamottesteinen kommt als Zuschlagstoff Aluminiumoxid in Keramikgemenge oder Eisenoxid bei speziellen Legierungen in Betracht.

5 Die thermische Behandlung erfolgt in einer reduzierenden/oxidierenden Atmosphäre bei einer Temperatur zwischen 350 °C und über 700 °C in Abhängigkeit von der jeweiligen Eingangsmischung. Die im Einzelfall notwendigen Ofentemperaturen sind davon abhängig, welche Schwermetalle rückgewonnen werden
10 sollen und welche Zusammensetzung die Eingangsmischung aufweist und welche Endprodukte (Mineralisierungstemperatur) entstehen sollen. So ist bei Chrom als Chrom-III-Oxid oder oxidischen Mischungen eine Ofentemperatur von 500 - 900 °C erforderlich. Bei Zinkoxid liegt die günstigste Temperatur bei
15 550 - 1250 °C. Darüber hinaus ist für die Rückgewinnung von Chrom-III-Oxid aus chromhaltigen Reststoffen eine reduzierende Atmosphäre und für die Rückgewinnung von Zinkoxid aus zinkhaltigen Reststoffen eine oxidierende Atmosphäre erforderlich.

20 Die sich in Abhängigkeit von der Luftzusammensetzung und Temperatur bildenden Schuppen niedriger Dichte werden durch die im Ofen eingestellte Strömungsgeschwindigkeit der Luft durch mindestens einen Filter einer Filteranlage geleitet und dort zurückgewonnen. Der Sauerstoffgehalt, die Geschwindigkeit der
25 chemischen Reaktion und die Dichte der sich bildenden Schuppen sind die zu berücksichtigenden Prozeßparameter und bestimmen die im Einzelfall nötige Strömungsgeschwindigkeit im Ofen. Außerdem ist die Strömungsgeschwindigkeit vom rückzugewinnenden Schwermetall und auch davon abhängig, ob ein Drehrohrofen
30 oder ein Wirbelschichtofen zum Einsatz kommt.

Der jeweils erste Filter ist zur Vermeidung zusätzlicher Reaktionen in der Gasphase als heißer Filter ausgebildet, nachgeordnete Filter sind dann als Niedrigtemperaturfilter auszu-
35 legen.

Die Temperatur im ersten Filter beträgt ca. 800 °C. Das den ersten Filter passierende Abgas kann dann vor Erreichen des

nächsten Filters auf ca. 200 °C gekühlt werden.

Das entstehende Rauchgas, welches CO₂, SO₂, Cl₂ usw. enthalten kann, wird nach der Filterung in einer üblichen Rauchgasreinigungsanlage zur Rückgewinnung von Salzsäure und Schwefelsäure weiterbehandelt.

In chlorfreien Systemen erfolgt die Bildung von Chrom-III-Oxid über die Zersetzung der chromhaltigen Stoffe und die Reduktion/Oxidation des Chromes.

Bei chlorhaltigen Systemen erfolgt die Bildung von Chrom-III-Oxid über die Zersetzung der chrom- und chlorhaltigen Stoffe, die Bildung von Chromylchlorid (CrO₂Cl₂), die Zersetzung von Chromylchlorid und die Bildung von Chrom-III-Oxid.

Die Rückgewinnung von Chrom als Chrom-III-Oxid aus Abfällen mit einer komplizierten Zusammensetzung erfolgt durch Extraktion mit Chlor, indem als Zwischenstoff Chromylchlorid gebildet wird.

Das Verfahren kann für die Rückgewinnung beliebiger Schwermetalle wie Chrom, Zink, Kupfer, Blei, Nickel u.a. eingesetzt werden, wobei lediglich die Verfahrensparameter entsprechend anzupassen sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann am besten mit einem thermischen Reaktor realisiert werden, dem eine Filteranlage unmittelbar nachgeschaltet ist, wobei die vorgeschriebene Nachbrennkammer in Strömungsrichtung der Abgase gesehen hinter der Filteranlage angeschlossen ist, bzw. nach der Staubabscheidung angeordnet ist.

Der thermische Reaktor ist bevorzugt ein Drehrohr- oder Wirbelschichtofen.

Um unerwünschte chemische Reaktionen in der Filteranlage zu vermeiden, ist diese mehrstufig ausgebildet, wobei die Ab-

scheidung von Staub, bzw. den Schuppen, im ersten Filter bei einer Temperatur von 800 °C durchgeführt wird und das Rauchgas oder Abgas vor Erreichen eines weiteren Filters gekühlt wird, um eine Rückbildung von Chrom-VI-Oxid zu verhindern. Als Filteranlage kommen alle bekannten Filter, wie z.B. ein Zyklon oder Keramikfilter für hohe Temperatur (als erster Filter) oder Textilfilter für niedrige Temperaturen (als zweiter Filter) in Betracht, wobei das Abgas vor Erreichen des Textilfilters auf ca. 200 °C abgekühlt wird.

Für die Verbrennung oder Zersetzung von organischen Verbindungen müssen in der Nachbrennkammer sehr hohe Temperaturen erreicht werden, so daß die Nachbrennkammer nur unschädliche Substanzen, wie z.B. CO₂, NO₂ oder SO₂, verlassen. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, zwischen der Filtereinrichtung und der Nachbrennkammer eine Heizeinrichtung anzuordnen, damit während der kurzen Verweilzeit der Abgase in der Nachbrennkammer die nötige hohe Temperatur erreicht wird.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Rückgewinnung von Rohstoffen aus Abfällen und Reststoffen ist darin zu sehen, daß die chemisch-thermische Behandlung einfach an die unterschiedliche Zusammensetzung der Eingangsstoffe angepaßt werden kann, indem einfach die Prozeßparameter und/oder die Zusammensetzung der Zuschlagstoffe verändert wird. Außerdem fallen außer den produktionsbedingten Abfällen keine weiteren Rückstände an. Nach der chemisch-thermischen Behandlung sind nur noch Mahl- und Siebprozesse notwendig, um die rückgewonnenen Rohstoffe in Form von Schuppen mit unterschiedlicher Korngröße und Dichte auf deren Wiederverwendung vorzubereiten, d.h. die rückgewonnenen Schwermetalle werden den Abnehmern in Pulverform zur Verfügung gestellt.

Darüber hinaus ist das erfindungsgemäße Verfahren sehr umweltfreundlich, da keinerlei die Umwelt schädigenden Stoffe zum Ende des Verfahrens entstehen oder freigesetzt werden.

Bei Fehlchargen kann ein erneuter Prozeßdurchlauf vorgesehen werden, was z.B. in dem Fall notwendig wird, wenn im Endprodukt, also in den Schuppen, ein zu hoher Chrom-VI-Gehalt festgestellt wird. In diesem Fall kann ein nochmaliger Prozeß-
5 durchlauf erfolgen, bei dem durch Hinzufügen eines Reduktionsmittels die Produktqualität gesichert wird.

Die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß ein thermischer Reaktor zur chemisch-thermischen Behandlung der Rohstoffe vorgesehen ist, daß dem Reaktor eine Filteranlage unmittelbar nachgeschaltet ist, wobei eine Nachbrennkammer in Strömungsrichtung der Abgase gesehen, hinter der Filteranlage angegeschlossen ist, bzw. nach der Staubabscheidung angeordnet ist.
10
15

Der thermische Reaktor ist bevorzugt als ein Drehrohr- oder Wirbelschichtofen ausgebildet, so daß eine ausreichende Verweilzeit der mit den Zuschlagstoffen vermischten Abfälle und Reststoffe im thermischen Reaktor gesichert wird.
20

Die Filteranlage ist weiterhin mehrstufig ausgebildet, wobei dem ersten Filter eine Kühleinrichtung nachgeschaltet ist. Zur Vermeidung unerwünschter chemischer Reaktionen beträgt die Temperatur des ersten Filters ca. 800 °C, d.h. der erste Filter ist als heißer Filter ausgebildet.
25

Der dem ersten Filter nachgeschaltete zweite Filter ist als Textilfilter ausgebildet und wird bei einer Temperatur von ca. 200 °C gefahren.
30

Da die den zweiten Filter verlassenden Abgase eine sehr niedrige Temperatur aufweisen, ist es von Vorteil, wenn zwischen der Filteranlage und der Nachbrennkammer eine Heizeinrichtung zur Vorwärmung der Abgase angeordnet wird. Dadurch wird gewährleistet, daß die Abgase in der Nachbrennkammer die erforderliche hohe Temperatur erreichen.
35

Die Erfindung soll nachfolgend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

5 Als Ausgangsstoff wird beispielsweise von einer Chrom-VI-Oxid haltigen Lösung mit folgender Zusammensetzung ausgegangen:

	CrO ₃	100 - 250 g
	Cr ₃₊	20 - 40 g
	Fe	10 - 30 g
10	Al	1 - 20 g
	F	1 - 5 g
	Si	1 - 2 g
	H ₂ SO ₄	1 - 10 g

15 Dieser Ausgangsstoff wird mit einer aluminiumhaltigen Lösung oder einem Aluminiumhydroxid-Schlamm gemischt, um das Fluor zu AlF₃ zu binden und gleichzeitig die Rezeptur des Ausgangsstoffes zu korrigieren. Zusätzlich werden Quarzsand oder siliziumhaltige Abfälle zugemischt.

20 Die somit hergestellte Eingangsmischung wird gemeinsam mit Kunststoffgranulat in einen Drehrohrofen eingeblasen und in diesem einer thermisch-chemischen Behandlung unterzogen. Dazu wird eine Ofentemperatur von 750 °C und 800 °C und eine reduzierende Ofenatmosphäre eingestellt. Das Kunststoffgranulat
25 kann aus beliebigen Kunststoffen bestehen und dient als Reduzierungsmittel, um im Ofen die nötige reduzierende Atmosphäre zu erzeugen.

30 Im Drehrohrofen wird die eingeblasene Mischung von der Ofenatmosphäre durchströmt, wobei die sich bildenden Chrom-III-Schuppen von der Luftströmung in einen nachgeschalteten ersten Staubfilter getragen werden. In diesem Staubfilter werden die Schuppen von dem Abgas getrennt und anschließend gekühlt.

35 Der erste Staubfilter wird bei 800 °C gefahren. Damit werden unerwünschte chemische Reaktionen, wie z.B. die Oxidation von Chrom-III-Oxid zu Chrom-VI-Oxid, verhindert. Eine Kühlung des

Staubfilters ist bei der Rückgewinnung von Kupfer oder Nickel zweckmäßig, wohingegen bei der Rückgewinnung von Chrom, Zink oder Blei eine Filtertemperatur von ca. 800 °C sinnvoll ist.

5 Um eine vollständige Trennung der Abgase von den Schwebstoffen (Schuppen, Staub) zu sichern, ist dem ersten Staubfilter ein zweiter Staubfilter in Form eines Textilfilters nachgeschaltet. Zwischen beiden Filtern ist eine Kühlvorrichtung angeordnet, um die Abgase vor Erreichen des zweiten Filters auf ca.
10 200 °C herunterzukühlen.

Nachdem die Abluft den Staubfilter passiert hat, wird diese wieder erwärmt und in eine Nachbrennkammer geleitet, in der organische Bestandteile der Abluft, z.B. Dioxin, zu unschädlichen Substanzen, wie CO₂, NO₂, SO₂ verbrannt werden.
15

Nach der Brennkammer wird das in der Brennkammer entstandene Rauchgas, welches CO₂, SO₂, Cl₂ usw. enthalten kann, in eine Rauchgasreinigungsanlage geleitet, mit deren Hilfe dann Salzsäure und Schwefelsäure rückgewonnen werden kann.
20

Bei chlorhaltigen Systemen erfolgt die Bildung von Chrom-III-Oxid über eine Zwischenstufe, indem zunächst Chromylchlorid durch die Zersetzung der chlor- und chromhaltigen Stoffe hergestellt wird, das anschließend zu Cl₂ und Cr₂O₃ zersetzt wird.
25

Das vorstehend beschriebene Verfahren ist zur Rückgewinnung beliebiger Schwermetalle, wie Chrom, Zink, Kupfer, Blei, Nickel u.a. geeignet, wobei lediglich die Verfahrensparameter zu ändern sind.
30

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden folgende Reststoffe eingesetzt:

35 Hauptstoffe:

Das sind die Reststoffe, die Schwermetalle für die Rückgewin-

nung enthalten. Dies sind schwermetallhaltige Lösungen, Schlämme oder Pulver, wobei das Schwermetall chemisch gebunden oder in metallischer Form vorliegen kann.

5 Zuschlagstoffe:

Das sind einerseits Produktionsstoffe, als Reststoffe, die bei der chemisch-thermischen Behandlung reduzierende Eigenschaften (Kunststoff in einer Chromanlage) oder oxidierende Eigenschaften (Peroxide in einer Zinkoxidanlage) aufweisen und andererseits Hilfsstoffe, die zur Korrektur der Rezeptur notwendig sind. Derartige Hilfsstoffe sind beispielsweise Aluminium-, Eisen-, Silizium- oder Magnesiumoxid.

15 Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens besteht aus einem thermischen Reaktor (Drehrohr- oder Wirbelschichtofen) zur chemisch-thermischen Behandlung der Rohstoffe, dem eine mehrstufige Filteranlage unmittelbar nachgeschaltet ist. Die Filteranlage besteht aus einem ersten heißen Filter (Keramikfilter, Zyklon), der bei ca. 800 °C betrieben wird und einem nachgeschalteten zweiten Filter (Textilfilter), der bei ca. 200 °C betrieben wird, wobei zwischen beiden Filtern eine Kühlvorrichtung angeordnet ist.

25 Der Abluftausgang der Filteranlage ist an eine übliche Nachbrennkammer angeschlossen, die bei Bedarf mit einer Rauchgasreinigungsanlage verbunden werden kann. Um eine effektive Nachverbrennung zu erreichen, wird die Abluft aus der Filteranlage vorgewärmt und der Nachbrennkammer zugeführt.

5

Patentansprüche

- 10 1. Verfahren zur Rückgewinnung von Rohstoffen aus Abfällen
und Reststoffen, insbesondere zur Rückgewinnung von
Schwermetallen, indem zunächst eine flüssige oder pastöse
Eingangsmischung und/oder eine Eingangsmischung aus zer-
15 kleinerten oder gemahlene Bestandteilen hergestellt wird,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Tren-
nung der Rohstoffe durch eine chemisch-thermische Behand-
lung erfolgt, indem die flüssige, pastöse und/oder feste
Eingangsmischung in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung
20 zunächst mit Zuschlagstoffen vermischt wird und an-
schließend einer thermischen Behandlung in einem Ofen
unterzogen wird, wobei die Ofenatmosphäre die Eingangs-
mischung durchströmt und die sich bildenden Schwebstoffe in
Form von Schuppen oder Staub aus dem Ofen in eine mehr-
25 stufige Filteranlage transportiert und von den Abgasen
getrennt werden, wobei der jeweils erste Filter als heißer
Filter ausgebildet ist und daß die Abgase anschließend
gekühlt und nach Durchströmen wenigstens eines zweiten
Filters nach einer Vorerwärmung bei hoher Temperatur ver-
30 brannt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß die thermische Behandlung in einer
reduzierenden/oxidierenden Atmosphäre erfolgt.
- 35 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß als Reduktionsmittel gemahle-
ne Kunststoffe oder Kunststoffgranulat zugesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 3, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß die thermische Behandlung
bei einer Temperatur zwischen 350 °C und über 700 °C in
Abhängigkeit von der jeweiligen Eingangsmischung durch-
geführt wird.
- 5
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß die sich in Abhängigkeit
von der Luftzusammensetzung und Temperatur bildenden
Schuppen niedriger Dichte durch die im Ofen eingestellte
Strömungsgeschwindigkeit der Luft durch die Filteranlage
geleitet und dort zurückgewonnen werden.
- 10
6. Verfahren nach Anspruch 5 d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß ein erster Filter der Filteranlage
zur Vermeidung zusätzlicher Reaktionen in der Gasphase als
heißer Filter ausgebildet ist.
- 15
7. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß die Temperatur der Filteranlage
zwischen 200 °C und 800 °C liegt.
- 20
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß das entstehende Rauchgas,
welches CO₂, SO₂, Cl₂ usw. enthalten kann, nach der Filte-
rung in einer Rauchgasreinigungsanlage zur Rückgewinnung
von Salzsäure und Schwefelsäure weiterbehandelt wird.
- 25
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Bildung von Chrom-
III-Oxid in chlorfreien Systemen über die Zersetzung der
chromhaltigen Stoffe und die Reduktion/Oxidation des Chro-
mes erfolgt.
- 30
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Bildung von Chrom-
III-Oxid bei chlorhaltigen Systemen über die Zersetzung
der chrom- und clorhaltigen Stoffe, die Bildung von
- 35

Chromylchlorid (CrO_2Cl_2), die Zersetzung von Chromylchlorid und die Bildung von Chrom-III-Oxid erfolgt.

- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Rückgewinnung von
Chrom als Chrom-III-Oxid aus Abfällen mit einer kompli-
zierten Zusammensetzung durch Extraktion mit Chlor er-
folgt, indem als Zwischenstoff Chromylchlorid gebildet
wird.
- 10 12. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den An-
sprüchen 1 bis 11, d a d u r c h g e k e n n z e i c h -
n e t, daß ein thermischer Reaktor zur chemisch-thermi-
schen Behandlung der Rohstoffe vorgesehen ist, daß dem
15 Reaktor eine Filteranlage unmittelbar nachgeschaltet ist,
wobei eine Nachbrennkammer in Strömungsrichtung der Abgase
gesehen hinter der Filteranlage angeschlossen ist, bzw.
nach der Staubabscheidung angeordnet ist.
- 20 13. Vorrichtung nach Anspruch 12, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß der thermische Reaktor ein
Drehrohr- oder Wirbelschichtofen ist.
- 25 14. Vorrichtung nach Anspruch 12 und 13, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß die Filteranlage mehrstufig
ausgebildet ist und daß dem ersten Filter eine Kühlein-
richtung nachgeschaltet ist.
- 30 15. Vorrichtung nach Anspruch 14, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß die Temperatur des ersten
Filteranlage ca. 800 °C beträgt.
- 35 16. Vorrichtung nach Anspruch 12 und 14, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß der zweite Filter als Textil-
filter ausgebildet ist und bei einer Temperatur von ca.
200 °C gefahren wird.

17. Vorrichtung nach den Ansprüchen 12 bis 16, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß zwischen der Filteranlage und der Nachbrennkammer eine Heizeinrichtung zur Vorwärmung der Abgase angeordnet ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. .onal Application No

PCT/IB 98/00807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 6	C22B7/00	C22B34/32	F23G7/00	F23G5/14	F23G5/027
	B01D53/64	B01D53/75	F27D17/00	B01D53/46	

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C22B F23G B01D F27D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 968 756 A (YAMADA S.) 13 July 1976 see column 3 - column 4; claims 1-10; figures 1-4 ---	1, 9, 12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 080 (M-065), 11 July 1979 & JP 54 058973 A (MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD), 12 May 1979 see abstract ---	1, 2, 4-9, 12-14
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7739 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J09, AN 77-69563Y XP002075884 & JP 52 097 369 A (BABCOCK-HITACHI KK) see abstract ---	1, 2, 4, 9, 12, 13
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 1998

Date of mailing of the international search report

07/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bombeke, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/IB 98/00807

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 006 177 A (ESMIL B.V.) 2 May 1979 see page 2, line 56 - page 3, line 9; claims 1-6; figure 1 ---	1-4, 11, 12
A	WO 91 05881 A (CHROME TECHNOLOGY) 2 May 1991 see claim 1; example 1 ---	9
A	DE 43 33 510 C (MAN GUTEHOFFNUNGSHÜTTE AG) 12 January 1995 see claims 1-4, 9-12; figures 1, 2 ---	1, 5-7, 12-15
A	DE 31 27 499 C (VOELSKOW P.) 10 March 1983 see claims 1-3; figure 1 ---	12, 13
A	WO 95 23317 A (FM INDUSTRIE) 31 August 1995 see claims 9-13; figures 1, 2 ---	12, 13
A	GB 1 119 134 A (THE AIR PREHEATER COMPANY) 10 July 1968 see page 1, line 39 - line 46; figure 1 ---	14-16
A	DE 35 14 471 A (KLÖCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ) 23 October 1986 see claim 6; figure 1 ---	14
A	DE 29 35 564 A (KRAFTANLAGEN AG) 19 March 1981 see claim 1 ---	6
A	DE 94 14 534 U (INTENSIV-FILTER GMBH) 3 November 1994 see claims 1-5; figure 1 -----	12, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 98/00807

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3968756 A	13-07-1976	JP 51022281 A GB 1494946 A	21-02-1976 14-12-1977
GB 2006177 A	02-05-1979	NL 7710901 A AT 374162 B AT 716078 A BE 870974 A DE 2842840 A FR 2405305 A US 4317800 A	09-04-1979 26-03-1984 15-08-1983 03-04-1979 19-04-1979 04-05-1979 02-03-1982
WO 9105881 A	02-05-1991	US 5007960 A	16-04-1991
DE 4333510 C	12-01-1995	NONE	
DE 3127499 C	10-03-1983	DE 3234986 A	22-03-1984
WO 9523317 A	31-08-1995	EP 0746725 A	11-12-1996
GB 1119134 A		BE 694017 A DE 1619825 A ES 336520 A FR 1511370 A NL 6702037 A	14-08-1967 02-04-1970 16-01-1968 10-04-1968 21-08-1967
DE 3514471 A	23-10-1986	NONE	
DE 2935564 A	19-03-1981	AR 223543 A CA 1142456 A JP 56056212 A US 4342574 A	31-08-1981 08-03-1983 18-05-1981 03-08-1982
DE 9414534 U	03-11-1994	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 98/00807

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	C22B7/00 B01D53/64	C22B34/32 B01D53/75
	F23G7/00 F27D17/00	F23G5/14 B01D53/46
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 6 C22B F23G B01D F27D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 968 756 A (YAMADA S.) 13. Juli 1976 siehe Spalte 3 - Spalte 4; Ansprüche 1-10; Abbildungen 1-4	1, 9, 12
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 080 (M-065), 11. Juli 1979 & JP 54 058973 A (MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD), 12. Mai 1979 siehe Zusammenfassung	1, 2, 4-9, 12-14
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 7739 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J09, AN 77-69563Y XP002075884 & JP 52 097 369 A (BABCOCK-HITACHI KK) siehe Zusammenfassung	1, 2, 4, 9, 12, 13
	--- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/>
	Siehe Anhang Patentfamilie	
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A"	Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"T"
"E"	älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"L"	Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"X"
"O"	Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"P"	Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"Y"
		Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung miteinander oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
		"&"
		Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
28. August 1998		07/09/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bombeke, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 98/00807

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 006 177 A (ESMIL B.V.) 2. Mai 1979 siehe Seite 2, Zeile 56 - Seite 3, Zeile 9; Ansprüche 1-6; Abbildung 1 ----	1-4,11, 12
A	WO 91 05881 A (CHROME TECHNOLOGY) 2. Mai 1991 siehe Anspruch 1; Beispiel 1 ----	9
A	DE 43 33 510 C (MAN GUTEHOFFNUNGSHÜTTE AG) 12. Januar 1995 siehe Ansprüche 1-4,9-12; Abbildungen 1,2 ----	1,5-7, 12-15
A	DE 31 27 499 C (VOELSKOW P.) 10. März 1983 siehe Ansprüche 1-3; Abbildung 1 ----	12,13
A	WO 95 23317 A (FM INDUSTRIE) 31. August 1995 siehe Ansprüche 9-13; Abbildungen 1,2 ----	12,13
A	GB 1 119 134 A (THE AIR PREHEATER COMPANY) 10. Juli 1968 siehe Seite 1, Zeile 39 - Zeile 46; Abbildung 1 ----	14-16
A	DE 35 14 471 A (KLÖCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ) 23. Oktober 1986 siehe Anspruch 6; Abbildung 1 ----	14
A	DE 29 35 564 A (KRAFTANLAGEN AG) 19. März 1981 siehe Anspruch 1 ----	6
A	DE 94 14 534 U (INTENSIV-FILTER GMBH) 3. November 1994 siehe Ansprüche 1-5; Abbildung 1 -----	12,13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 98/00807

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3968756 A	13-07-1976	JP 51022281 A	21-02-1976
		GB 1494946 A	14-12-1977
GB 2006177 A	02-05-1979	NL 7710901 A	09-04-1979
		AT 374162 B	26-03-1984
		AT 716078 A	15-08-1983
		BE 870974 A	03-04-1979
		DE 2842840 A	19-04-1979
		FR 2405305 A	04-05-1979
		US 4317800 A	02-03-1982
WO 9105881 A	02-05-1991	US 5007960 A	16-04-1991
DE 4333510 C	12-01-1995	KEINE	
DE 3127499 C	10-03-1983	DE 3234986 A	22-03-1984
WO 9523317 A	31-08-1995	EP 0746725 A	11-12-1996
GB 1119134 A		BE 694017 A	14-08-1967
		DE 1619825 A	02-04-1970
		ES 336520 A	16-01-1968
		FR 1511370 A	10-04-1968
		NL 6702037 A	21-08-1967
DE 3514471 A	23-10-1986	KEINE	
DE 2935564 A	19-03-1981	AR 223543 A	31-08-1981
		CA 1142456 A	08-03-1983
		JP 56056212 A	18-05-1981
		US 4342574 A	03-08-1982
DE 9414534 U	03-11-1994	KEINE	