

(19)



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer:

AT 405 530 B

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1250/96

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : C22B 1/16  
C22B 1/20

(22) Anmeldetag: 11. 7.1996

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 1.1999

(45) Ausgabetag: 27. 9.1999

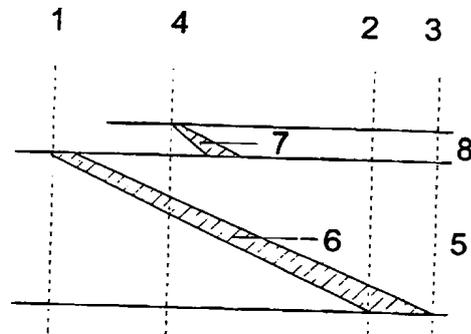
(73) Patentinhaber:

VOEST ALPINE INDUSTRIEANLAGENBAU GMBH  
A-4020 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

## (54) VERFAHREN ZUR THERMISCHEN BEHANDLUNG VON ORGANISCH BELASTETEN MATERIALIEN

(57) Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu schaffen, bei dem die zweite Schicht eine bessere Sinterqualität aufweist und außerdem verbesserte Abgaswerte erzielt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur thermischen Umwandlung von organische Stoffe enthaltenden Materialien in einem Zweischichtsinterprozeß, bringt nach Zündung der ersten Schicht (1) eine zweite, die organischen Stoffe enthaltende, Schicht (8) mit einer maximalen Schichtstärke von 20% der ersten Schicht auf und behandelt die zweite Schicht dann thermisch, wenn die Brennzone der ersten Schicht die Verbrennung der, der Druckdifferenz folgenden, aus der zweiten Schicht in die Brennzone der ersten Schicht eintretenden organischen Stoffe zu mindestens 70% gewährleistet ist. Der Bereich über der Brennzone der ersten Schicht muß noch eine Temperatur aufweisen, die eine Kondensation der aus der zweiten Schicht in die erste Schicht eintretenden organischen Stoffe verhindert.



AT 405 530 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum thermischen Umwandeln von organischen Stoffen und von organische Stoffe enthaltenden Materialien in einem Zweischichtsinterprozeß, wobei nach Zündung der ersten Schicht eine zweite Schicht aufgebracht wird.

Bei der Ver- und Bearbeitung von metallischen Werkstoffen fallen verschiedene Fraktionen an oxidhaltigen Metallgemischen an, die sowohl mit Wasser als auch mit organischen Trennmitteln, Gleitmitteln bzw. Tensiden kontaminiert sind.

Beispielsweise bei Walzprozessen entsteht als Nebenprodukt Walzzunder. Der aus feinen Partikeln bestehende Walzzunder, gelangt aus dem Walzprozeß in den Wasserkreislauf und wird als Walzzunderschlamm ausgeschieden. Der Walzzunder ist immer mit organischen Trenn- und Flotationsmitteln behaftet, somit ein Entsorgungsprodukt und aufzubereiten.

In Abhängigkeit vom Herstellungsprozeß liegen sowohl der Wassergehalt wie auch der Gehalt an Gesamtkohlenwasserstoffen im Bereich von je 25 Gew.%. Diese Reststoffe stellen aufgrund dieser organischen, schwer abbaubaren Kontamination ein Entsorgungsproblem dar. Die thermische Zerstörung der Kohlenwasserstoffe in Verbindung mit der Aufarbeitung der teilweise oxidischen Metallgemische, unter Verdampfung der Restfeuchte, stellt eine wirtschaftlich und umweltgerechte verfahrenstechnische Lösung dar. Bei der Prozeßführung muß jedoch darauf geachtet werden, daß es zu keiner Wasserdampfdestillation der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe kommt.

In "K. Killmann und L. Schellberg; Möglichkeiten der Aufarbeitung ölhaltiger Walzzunderschlämme", Informationsschrift: Dritte Duisburger Recycling-Tage, 1988, S 177-205 werden Möglichkeiten der Verfahrensführung bei Zweischichtsinterprozessen beschrieben, wobei, nachdem die erste Schicht auf ein Sinterband aufgebracht wurde, diese gezündet wird und auf diese so gestaltete Grundschicht eine zweite Schicht aufgebracht wird und ebenfalls gezündet wird.

Eckart Streich schreibt in seiner Dissertation "Entstehung und Beseitigung von Aerosolen im Doppelsinterprozeß beim Einsatz von Walzzunderschlamm", Universität-Gesamthochschule-Duisburg, 1989, S. 1 bis 3, 108, 109 eine verbesserte Verfahrensführung eines mittels der Zündzeitpunkte geregelten Sinterprozesses. Der Zündzeitpunkt des Oberprozesses wird zum einen erst gestartet, wenn das gesamte Abgassystem durch Abbrand des Unterprozesses die Betriebstemperatur erreicht hat und zum anderen sollte der Oberprozeß aus Sicherheitsgründen eine Minute vor dem Unterprozeß seinen Durchbrennpunkt haben. Dieses Verfahren beschreibt jedoch Doppelsinterprozesse, bei denen die Schichtstärken der Sinterschichten jeweils im Bereich von 200 bis 400 Millimetern liegen. Nachteilig bei diesen Ausgestaltungen ist, daß so geartete Schichten, hohe Druckdifferenzen in den Luftgebläsen hervorrufen.

Aus der EP 0 437 407 A1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem nach Aufbringung und Zündung einer ersten Sintergrundschicht, die auch feste Brennstoffe und flüchtige Organische Stoffe in eisenerzhaltigem Material enthalten kann, eine zweite Schicht, die wahlweise auch feste Brennstoffe sowie verdampfbare organische Stoffe in einer Erzmatrix beinhalten kann, aufgebracht und gesintert wird. Gemäß einer Ausgestaltung wird diese zweite Sinterschicht zeitversetzt gezündet, wobei der Zündzeitpunkt durch Messung der Abgastemperatur und/oder durch chemische Analyse der Abgase bestimmt wird. Bei diesem Verfahren entstehen Sinterschichten, die aufgrund der Zusammensetzung und Verfahrensführung schlecht durchgasbar sind.

Die Aufgabe der Erfindung ist daher, ein Verfahren zu schaffen, bei dem die zweite Schicht eine bessere Sinterqualität aufweist und außerdem verbesserte Abgaswerte erzielt werden.

Die Aufgabe ist dadurch gekennzeichnet, daß die zweite, die organischen Stoffe enthaltende, Schicht mit einer maximalen Schichtstärke von 20% der ersten Schicht aufgebracht wird und daß mit einer thermischen Behandlung der zweiten Schicht begonnen wird, wenn die Brennzone der ersten Schicht die Verbrennung der, der Druckdifferenz folgenden, aus der zweiten Schicht in die Brennzone der ersten Schicht eintretenden organischen Stoffe zu mindestens 70% gewährleistet und der Bereich über der Brennzone der ersten Schicht noch eine Temperatur aufweist, die eine Kondensation der aus der zweiten Schicht in die erste Schicht eintretenden organische Stoffe verhindert.

Mit der Erfindung ist es erstmals möglich, durch die Wahl der Schichtstärke der zweiten Sinterschicht und durch die Wahl der optimalen Bedingungen der thermischen Behandlung eine maximale Qualität der Abgase und somit die optimalen Verfahrensbedingungen zu gewährleisten.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird mit der thermischen Behandlung der zweiten Schicht bei 30-70% der Gesamtsinterzeit, vorzugsweise bei 50-60% vom Beginn der Zündung der ersten Schicht bis zum chemischen Durchbrennpunkt, begonnen. In diesem Bereich ist die Brennzone der Sintergrundschicht bereits voll ausgebildet und es ist noch genügend Brenndauer zur optimalen Verbrennung der organischen Stoffe aus der zweiten Schicht übrig.

Gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung erfolgt die thermische Behandlung der zweiten Schicht bei einer Temperatur der ersten Schicht von mindestens 400° C. Unter 400° C ist die thermische Zersetzung

der organischen Stoffe nicht gewährleistet. Ohne der Einbeziehung katalytischer, die Aktivierungsenergie herabsetzender, Effekte ist mit einer thermische Dissoziation der organischen Stoffe ab 600 ° C zu rechnen.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung erfolgt der Beginn der thermischen Behandlung der zweiten Schicht bei einer Abgastemperatur von mindestens 50 ° C. Dadurch wird ein Kondensieren leichterflüchtiger Substanzen hinten gehalten.

Ein weiteres Merkmal der Erfindung ist es, daß den organischen Stoffen und organische Stoffe enthaltenden Materialien der zweiten Schicht Zuschlagstoffe, vorzugsweise metallothermische Substanzen, beigemischt werden. Von Vorteil dabei ist, daß dadurch zum einen das Schmelzverhalten der Sinterschicht gesteuert werden kann und zum anderen eine gleichmäßig durchsinternde Schicht mit einer guten Durchgasbarkeit erreicht wird.

Nach einer Ausgestaltung der Erfindung wird das, für die thermische Behandlung und den Transport der organischen Stoffe benötigte Gasgemisch, vorzugsweise Luft, durch die Sinterschichten durchgesaugt. Dadurch wird ein gleichmäßiger Abbrand der Sinterschichten und ein quantitatives Abbrennen der organischen Stoffe gewährleistet.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung erfolgt die thermischen Behandlung der zweiten Schicht bei oxidierenden Bedingungen. Durch diese Maßnahme können auch stabile organische Stoffe zerstört werden.

Nach einer Ausgestaltung der Erfindung erfolgt die für thermischen Behandlung der zweiten Schicht bei reduzierenden Bedingungen. Dadurch kann bei stark oxidierenden Sintermischungen ein gefahrloser Abbau gewährleistet werden.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung erfolgt die thermische Behandlung der zweiten Schicht durch externe Wärmezufuhr. Aufgrund dieser Ausgestaltung ist es möglich, thermisch anormale sowie nicht durch den Energieinhalt der Sintermischung durchsinternde Mischungen, zu sintern.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung erfolgt die externe Wärmezufuhr zur thermischen Behandlung der zweiten Schicht, durch Zufuhr von elektrischer Energie, vorzugsweise durch eine Widerstandsheizung. Durch diese Maßnahme kann bei besonders kontaminierten Stoffgemischen eine besonders exakte Zuführung von thermischer Energie gewährleistet werden. Die Tatsache, daß die thermische Behandlung der zweiten Schicht ohne offene Flamme abläuft, eröffnet ein weites Anwendungsgebiet.

Nach einer Ausgestaltung der Erfindung erfolgt der Beginn der thermischen Behandlung der zweiten Schicht durch Zündung. Dadurch kann bei exotherm eingestellten Mischungen auf die externe Wärmezufuhr verzichtet werden.

Die Erfindung wird anhand eines Ausführungsbeispiels, das in der Zeichnung dargestellt ist, näher erläutert.

Gemäß der Fig. erstreckt sich die Abbrandkurve 6 der ersten Schicht (5) vom Zündzeitpunkt 1 bis zum ersten Eckpunkt der Abbrandkurve 6, dem räumlichen Durchbrennpunkt 2 und brennt weiter bis zum zweiten Eckpunkt der Abbrandkurve, dem chemischen Durchbrennpunkt 3. Der Beginn der thermischen Behandlung 7 der zweiten Sinterschicht 8 wird zum Zeitpunkt 4 bedingt durch die Charakteristik der Abbrandkurve 6 der Sintergrundsicht 5 vorgegeben. Die Schichtstärke der Sintergrundsicht 5 ist in diesem Ausführungsbeispiel ca. 500mm und die der zweiten Sinterschicht 8 40mm. Als Gesamtsinterzeit der ersten Schicht ist das Intervall zwischen den Markierungen 1 und 3 zu verstehen.

Die Aufbringung der Sintergrundsicht 5 und die Zündung zum Zündzeitpunkt 1 erfolgen in der Weise, daß die Abbrandkurve 6 in dem Bereich, wo ihre Oberkante rund 150mm unterhalb der Oberkante der Sintergrundsicht 5 liegt, eine Stärke von mindestens 30mm aufweist, wenn der räumlichen Durchbrennpunkt 2 bei mindestens 85% der Länge der Saugfläche der Sintermaschine liegt.

Das Einsatzmaterial für die Sinterschicht 8 wird in speziellen Intensivmisch- und Rolliereinrichtungen mit den addierten metallochemischen Substanzen homogenisiert und voragglomeriert um nach dem Abbrand eine Schicht von guter Durchgasbarkeit und definiertem Schmelzverhalten zu gewährleisten. Es muß weiters gewährleistet sein, daß durch das Oxidationspotential des durchgesaugten Gases und das Oxidationspotential der zweiten Sinterschicht 8 einen möglichst quantitativen Abbau der organischen Stoffe ergeben. Die zweite Sinterschicht 8 wird in dem Bereich der Sintergrundsicht 5 aufgetragen, wo die Oberkante der Brennzonen der Sintergrundsicht 5, bei richtiger Lage des thermischen Durchbrennpunktes 2 der Sintergrundsicht 5 maximal 150mm unter der Oberfläche der Sintergrundsicht 5 liegt und die Abbrandkurve 6 schon voll ausgebildet ist, mindestens aber eine Stärke von 30mm aufweist. Die thermische Behandlung der Sinterschicht 7 wird frühestens dann gestartet, wenn die Abgastemperatur der Sinterabgase idealer Weise 100 ° C überschritten hat.

Patentansprüche

1. Verfahren zum thermischen Umwandeln von organischen Stoffen und von organische Stoffe enthaltenden Materialien in einem Zweischichtsiinterprozeß, wobei nach Zündung der ersten Schicht eine zweite Schicht aufgebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zweite, die organischen Stoffe enthaltende, Schicht (8) mit einer maximalen Schichtstärke von 20% der ersten Schicht aufgebracht wird und daß mit einer thermischen Behandlung der zweiten Schicht (8) begonnen wird, wenn die Brennzzone (6) der ersten Schicht die Verbrennung der, der Druckdifferenz folgenden, aus der zweiten Schicht in die Brennzzone (6) der ersten Schicht eintretenden organischen Stoffe zu mindestens 70% gewährleistet und der Bereich über der Brennzzone (6) der ersten Schicht noch eine Temperatur aufweist, die eine Kondensation der aus der zweiten Schicht (8) in die erste Schicht eintretenden organische Stoffe verhindert.
2. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, daß mit der thermischen Behandlung (7) der zweiten Schicht bei 30-70% der Gesamtsinterzeit, vorzugsweise bei 50-60% vom Beginn der Zündung der ersten Schicht (1) bis zum chemischen Durchbrennpunkt (3), begonnen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 **dadurch gekennzeichnet**, daß die thermische Behandlung (7) der zweiten Schicht bei einer Temperatur der ersten Schicht von mindestens 400 ° erfolgt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 **dadurch gekennzeichnet**, daß der Beginn (4) der thermische Behandlung (7) der zweiten Schicht bei einer Abgastemperatur von mindestens 50 ° C erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß den organischen Stoffen und organische Stoffe enthaltenden Materialien der zweiten Schicht Zuschlagstoffe, vorzugsweise metallothermische Substanzen, beigemischt werden.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das für die thermische Behandlung (7) und den Transport der organischen Stoffe ein Gasgemisch, vorzugsweise Luft, vorgesehen ist und daß dieses Gasgemisch durch die Sinterschichten durchgesaugt wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die thermische Behandlung (7) der zweiten Schicht bei oxidierenden Bedingungen erfolgt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die thermische Behandlung (7) der zweiten Schicht bei reduzierenden Bedingungen erfolgt
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die thermischen Behandlung (7) der zweiten Schicht durch externe Wärmezufuhr erfolgt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die externe Wärmezufuhr zur thermischen Behandlung (7) der zweiten Schicht, durch Zufuhr von elektrischer Energie, vorzugsweise durch eine Widerstandsheizung, erfolgt.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Beginn (4) der thermischen Behandlung (7) der zweiten Schicht durch Zündung erfolgt.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

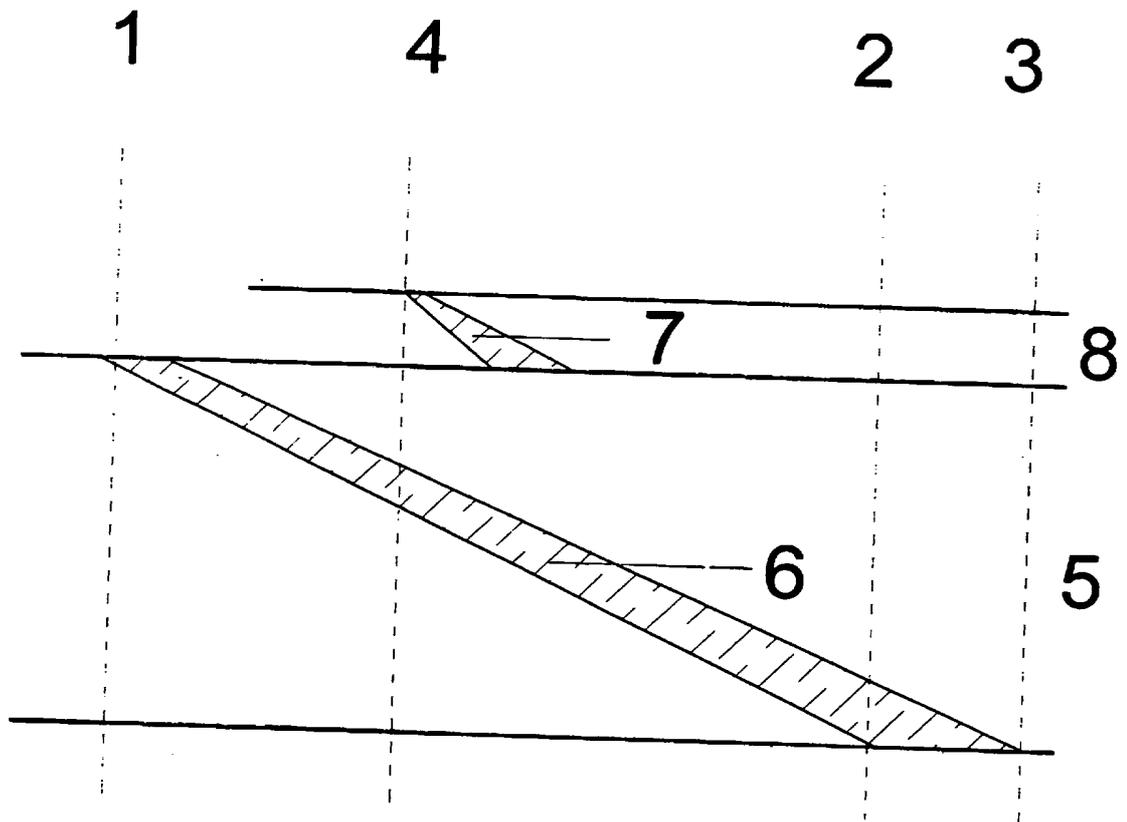


Fig.