



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 395 599 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2122/89

(51) Int.Cl.⁵ : C22B 1/00
C22B 7/00

(22) Anmeldetag: 11. 9.1989

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1992

(45) Ausgabetag: 25. 1.1993

(56) Entgegenhaltungen:

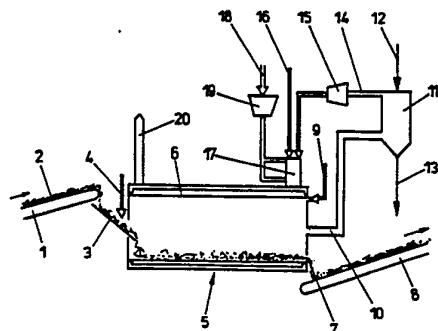
DE-OS2842840

(73) Patentinhaber:

VOEST-ALPINE STAHL AKTIENGESELLSCHAFT
A-4020 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR THERMISCHEN VORBEHANDLUNG VON SCHROTT

(57) Bei einem Verfahren zur thermischen Vorbehandlung von Schrott zur Verringerung der Schadstoffbildung bei einem nachfolgenden Einschmelzprozeß wird der Schrott (2) auf Temperaturen von 200 bis 450 °C unter O_2 Mangelbedingungen erhitzt, wobei die Erhitzung durch indirekte, insbesondere induktive Beheizung oder durch Einbringung von inertem, gasförmigem Heizmedium vorgenommen wird, und die hiebei gebildeten Gase werden einer Waschung unterworfen. Das abgezogene Gas wird nach dem Waschen einer Verbrennung (17) zugeführt.



B

395 599

AT

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur thermischen Vorbehandlung von Schrott zur Verringerung der Schadstoffbildung bei einem nachfolgenden Einschmelzprozeß.

Der für das Schrotteinschmelzen beispielsweise nach dem KVA-Verfahren eingesetzte Schrott enthält je nach seiner Herkunft mehr oder minder große Anteile an organischen Bestandteilen, welche beispielsweise von Beschichtungen, Lacken od. dgl. herführen. Insbesondere im Fall von Beschichtungen aus Polyvinylchloriden können in der Folge beim Einschmelzprozeß eine Reihe von hochtoxischen Substanzen gebildet werden, welche zwar bei den Temperaturen des Einschmelzprozesses thermisch zersetzt werden, jedoch zumindest teilweise nach der Zersetzung wiederum zu stabilen toxischen Substanzen rekombinieren können. Insbesondere halogensubstituierte organische Verbindungen können im Zusammenhang mit den Zersetzungprodukt von Kohlenwasserstoffen oder auch von halogenierten Kohlenwasserstoffen zur Rekombination von Dioxinen führen, wobei insbesondere das 2,3,7,8-Tetrachlordibenz-dioxin unter der Bezeichnung TCCD bekannt, eine der giftigsten synthetischen chemischen Substanzen darstellt. Neben Tetrachlordibenz-dioxin sind auch Penta- und Bexachlornaphthaline, wie sie in Holzschutzmitteln und auch als Weichmacher in Kunststoffmassen teilweise verwendet wurden, zu den hochstabilen toxischen Substanzen zu zählen. Relativ gute Stabilität und hohe Toxizität weisen auch polychlorierte Biphenyle auf.

Aus der DE-A1-28 42 840 ist ein Verfahren zur gleichzeitigen Verarbeitung von Altmetall und/oder Metallabfällen und Abfällen halogenierter Kohlenwasserstoffe bekanntgeworden, bei welchem die halogenierten Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen von bis zu 1500 °C in Gegenwart der Metalle pyrolysiert werden, um Metallhalogenide zu bilden. Die bei der Pyrolyse gebildeten Metallhalogenide werden, basierend auf ihren unterschiedlichen Siedepunkten, in der Folge durch fraktionierte Abkühlung abgeschieden und die weiteren gebildeten Pyrolysegase werden teilweise als Brennstoff der Pyrolyse rückgeführt.

Vorbehandlungsverfahren von Schrott, welche darauf abzielen organische Verunreinigungen zu entfernen, sind beispielsweise der AT-PS 372 407 zu entnehmen. Bei dieser bekannten Verfahrensweise wird Stahlschrott in Brennkammern vorbehandelt und es wird eine Schwelung bzw. Verbrennung vorgenommen, welche bedingt durch die bei einer derartigen Schwelung bzw. Verbrennung vorherrschenden Temperaturen im Falle von chlorhaltigen Kohlenwasserstoffen bereits zur Bildung von Dioxinen führt. Die Zersetzung derartiger, überaus stabiler halogenierter Kohlenwasserstoffe erfolgt zwar in der Regel in der Folge in einem Schmelzprozeß bei Temperaturen von über 1200 °C. Da jedoch die gasförmigen Zersetzungprodukte freigesetzt werden und bei einem Abkühlen in der Regel unmittelbar eine Rekombination zu Dioxinen erfolgt, hat eine derartige Zersetzung von chlorierten Kohlenwasserstoffen auch bei hoher Temperatur keine nachhaltige Wirkung für die Entfernung bzw. Vermeidung von Dioxinen in den Abgasen des Schmelzprozesses. Bei sämtlichen Prozessen, bei denen Schrott od. dgl. enthaltende organische Verunreinigungen unter oxidierenden Bedingungen auf Temperaturen eines Schwelprozesses oder gar einer Verbrennung erwärmt werden, entstehen Dioxine und polychlorierte Furane, sofern die hiefür erforderlichen Mengen an Chlor freigesetzt werden. Die Beseitigung derartiger chlorierter Kohlenwasserstoffe könnte in der Folge nur durch Behandlung der gesamten prozeßbedingten Abgasmengen entweder durch irreversible Spaltung dieser Verbindung durch eine Hochtemperaturverbrennung oder durch eine selektive Abscheidung in einem entsprechend groß dimensionierten Filter erfolgen. In beiden Fällen ist auf Grund der großen Abgasmenge ein hoher apparativer Aufwand erforderlich und es ist darüberhinaus eine aufwendige Kontrolle der möglicherweise freigesetzten Dioxin- oder Furandioxidemission laufend vorzunehmen.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, welches bei der nachfolgenden Weiterverarbeitung des Schrottes die Entstehung von Dioxin- und Furandioxidemissionen verhindert. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß der Schrott auf Temperaturen von 200 bis 450 °C unter O₂ Mangelbedingungen erhitzt wird, daß die Erhitzung durch indirekte, insbesondere induktive Beheizung oder durch Einbringen von inertem, gasförmigem Heizmedium vorgenommen wird, daß die hiebei gebildeten Gase einer Waschung unterworfen werden und daß das abgezogene Gas nach dem Waschen einer Verbrennung zugeführt wird. Dadurch, daß der Schrott auf Temperaturen unter 450 °C unter O₂ Mangelbedingungen erhitzt wird, wird zunächst sichergestellt, daß leicht flüchtige bzw. leicht zersetzbare organische Verbindungen nicht unter Bildung von Dioxinen rekombinieren können. Gleichzeitig wird bei derartigen Temperaturen sichergestellt, daß unter O₂ Mangelbedingungen typische chlorhaltige Kunststoffe, wie z. B. PVC, zur Gänze ihren Chloranteil verlieren, so daß dann lediglich die kohlenstoffangereicherte Kohlenwasserstoffstruktur im wesentlichen unzersetzt verbleibt. Da sich innerhalb des Temperaturbereiches von 200 bis 450 °C aus Kohlenwasserstoffen und HCl keine Dioxine bilden können, kann das sich bildende HCl-reiche Gas einfach gereinigt werden, wofür es genügt, die Gase einer Waschung zu unterwerfen. Nach dem Abtrennen von Halogenen verbleibt ein gegebenenfalls noch einen Heizwert aufweisendes Gas, welches gefahrlos einer Verbrennung zugeführt werden kann, wobei mit Rücksicht auf die Abwesenheit von HCl eine Dioxinbildung nicht mehr eintreten kann. Insbesondere bei relativ tiefen Temperaturen, wie beispielsweise 200 °C, läßt sich bereits eine nahezu quantitative Abtrennung von Halogenen, insbesondere HCl, erzielen. Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die thermische Behandlung bei Temperaturen von 300 bis 400 °C vorgenommen wird. Innerhalb des Bereiches von 300

bis 400° wird eine quantitative Abtrennung von Halogenen möglich und die Bildung von Dioxinen mit Sicherheit vermieden.

In besonders einfacher Weise kann die thermische Energie für die Erwärmung des Schrottes auf die geforderten Temperaturen für die Vorbehandlung durch induktive Beheizung oder durch Einbringen von inertem, gasförmigem Heizmedium vorgenommen werden. Im Fall der induktiven Beheizung ist es in einfacher Weise möglich, innerhalb eines Autoklaven entsprechende Sauerstoffmangelbedingungen aufrechtzuerhalten, und im Fall der Verwendung von inertem, gasförmigem Beizmedium werden die O₂ Mangelbedingungen durch das inerte, gasförmige Heizmedium unmittelbar eingehalten.

Wie bereits erwähnt, kann mit Rücksicht auf die vollständige Abtrennung von HCl das abgezogene Gas, sofern es einen hinreichenden Heizwert aufweist, in der Folge nach dem Waschen gefahrlos einer Verbrennung zugeführt werden, wodurch die Energiebilanz des Prozesses weiter verbessert werden kann.

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es wurden 50 t/h Schrott über eine mit Stickstoff gegen Atmosphäre abgeschirmte Aufgabevorrichtung in einem Drehrohrofen aufgegeben. In der aufgegebenen Schrottmenge wurden 1 % Kohlenwasserstoffe, 0,1 % Chlor und 2 % Wasser festgestellt. Durch Zufuhr von 2,7 MW Brennstoffwärme wurde die Charge indirekt auf eine Temperatur von 200 °C aufgewärmt und über mehrere Minuten bis zum Austrag gehalten. Das abgesaugte Gas enthielt 1000 kg H₂O, 750 kg Stickstoff, 45 kg Kohlenwasserstoffe, 5 kg HCl und wurde über einen Wäscher geleitet, wodurch es von Chlor bzw. HCl befreit wurde.

Nach der Naßreinigung wurden 640 Nm³ eines Brenngases mit einem Heizwert von 0,42 MW erhalten. Dieses Gas wurde zur Beheizung des Drehrohrofens mitverwendet. Im Wäscher wurde Chlor als ökologisch unbedenkliches CaCl₂ aufgefunden, wobei das in allen Gebrauchswässern üblicherweise vorhandene Ca(OH)₂ für die festgestellten Mengen an HCl sich als ausreichend für die Abtrennung des Chlors erwiesen hat.

Der erwärmte Schrott wurde vom Drehrohrofen unmittelbar auf eine Fördereinrichtung abgeworfen und mit seiner fühlbaren Wärme einer Einschmelzanlage direkt zugeführt.

Eine für die Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens geeignete Vorrichtung ist hiebei in der Zeichnung schematisch dargestellt. In der Zeichnung ist mit (1) ein Schrottzuführungsbau bezeichnet, über welches beispielsweise durch einen Schredder vorzerkleinerter Schrott (2) einer Aufgabeeinrichtung (3) zugeführt wird. Im Bereich der Aufgabeeinrichtung (3) wird entsprechend dem Pfeil (4) ein Sperrgas, wie beispielsweise Stickstoff zugeführt. Von der Aufgabeeinrichtung (3) gelangt der vorzerkleinerte Schrott (2) in einen Drehrohrofen (5), welcher ein durch eine indirekte Beheizung außenbeheiztes Drehrohr (6) aufweist. Nach Durchlauf durch den Drehrohrofen (5) wird der auf etwa 200 bis 300 °C erwärmte, von Chlor befreite Schrott durch eine Austragöffnung (7) auf einen Förderer (8) abgeworfen, von welchem der Schrott direkt zum Schrotteinschmelzen, beispielsweise nach dem KVA-Verfahren, geführt wird. Um den Drehrohrofen (5) gasdicht gegenüber der Atmosphäre abzuschließen, ist auch am Austragsende wiederum eine Sperrgaszuführung (9) vorgesehen. Über eine Gasableitung (10) werden die Abgase aus dem Drehrohrofen (5) einem Wäscher (11) zugeführt. Am Kopf des Wäschers wird über eine Waschwasser-Zuleitung (12) mit Calciumhydroxid angereichertes Waschwasser zugeführt. Das Calciumhydroxid reagiert hiebei im Inneren des Wäschers mit dem HCl des Abgases zu Calciumchlorid und wird zusammen mit dem Abwasser über Leitung (13) aus dem Wäscher ausgetragen. Die gewaschenen Abgase werden über eine Leitung (14) einem Verdichter (15) zugeführt und gemeinsam mit über Leitung (16) eingebrachte Fremdbrennstoffe dem Brenner (17) zugeführt. Da die aus dem Wäscher austretenden Abgase einen zu geringen Sauerstoffgehalt aufweisen, muß dem Brenner (17) zusätzliche Brennluft zugeführt werden, welche über eine Leitung (18) und einen Verdichter (19) in den Brenner (17) gelangt. Die heißen Abgase aus dem Brenner (17) durchströmen den Heizmantel (6) des Drehrohrofens (5) und erwärmen so den Schrott (2) auf die für die thermische Vorbehandlung erforderliche Temperatur. Die Abgase aus dem Brenner (17) werden anschließend über die Rauchgasabführung (20) ausgetragen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur thermischen Vorbehandlung von Schrott zur Verringerung der Schadstoffbildung bei einem nachfolgenden Einschmelzprozeß, dadurch gekennzeichnet, daß der Schrott auf Temperaturen von 200 bis 450 °C unter O₂ Mangelbedingungen erhitzt wird, daß die Erhitzung durch indirekte, insbesondere induktive Beheizung oder durch Einbringen von inertem, gasförmigem Heizmedium vorgenommen wird, daß die hiebei gebildeten Gase einer Waschung unterworfen werden und daß das abgezogene Gas nach dem Waschen einer Verbrennung zugeführt wird.

AT 395 599 B

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung bei Temperaturen von 300 bis 400 °C, vorgenommen wird.

5

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Ausgegeben

25. 1.1993

Int. Cl. 5: C22B 1/00

Blatt 1

C22B 7/00

