



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 237 479 A5

4(51) B 01 J 20/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP B 01 J / 277 101 7
(31) 0/213.086
899.849

(22) 06.06.85
(32) 07.06.84
07.12.84

(44) 16.07.86
(33) BE

(71) siehe (73)
(72) Callut, Francois; Demeuldre, Daniel, BE
(73) Marginvest S. A. Holding, Luxembourg, BE

(54) Verfahren zur Herstellung eines Absorptions- und Adsorptionsmittels, sowie nach diesem Verfahren hergestelltes Absorptions- und Adsorptionsmittel

(57) Das Verfahren umfaßt einen Verfahrensschritt zur pyrolytischen Behandlung eines brennbaren Materials für die Dauer einiger Stunden sowie einen anschließenden Verfahrensschritt zur Sinterung bei einer höheren Temperatur, wobei das entstehende Produkt die gewünschten Eigenschaften, insbesondere eine ausreichende mechanische Festigkeit, annehmen kann. Anwendung bei der Herstellung nicht-krebserzeugender und chemisch inaktiver Produkte.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung eines nichtkrebserzeugenden, chemisch inaktiven Absorptions- und Adsorptionsmittels, **gekennzeichnet dadurch**, daß in einem ersten Verfahrensschritt ein brennbarer Stoff einige Stunden lang pyrolysiert und in einem anschließenden Verfahrensschritt bei erhöhter Temperatur gesintert wird, wobei das entstehende Produkt die gewünschten Eigenschaften, insbesondere eine ausreichende mechanische Festigkeit, annimmt.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der brennbare Stoff aus der Gruppe gewählt wird, die Kohlenderivate umfaßt, insbesondere Kohlenschlämme, welche im trockenen Zustand (unbearbeitet und getrocknet) folgende Eigenschaften aufweisen: Brennstoffgehalt 10 bis 50%; und ferner Schieferkohle, die zuvor mit mehr oder weniger großer Kraft zur Erzielung des gewünschten Absorptionswertes gebrochen bzw. feingebrochen wurde; und weiter Ölschiefer; sowie Tonerden, die mit brennbaren Stoffen wie Kohle, Schlämmen, Holz, organischen Rückständen aus Haushaltsabfall oder dergleichen vermischt sind.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß das brennbare Material Zusätze enthält, welche aus der Gruppe gewählt sind, die Tonerden, Flugaschen, Aschen, Glührückstände, Destillationsrückstände, insbesondere aus der Destillation von Ölschiefen, Kalk, Calciumcarbonat, Magnesium- oder andere Carbonate, Magnesiumoxid, sowie deren Gemische umfaßt.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Ausgangsstoffe vor ihrer Wärmebehandlung zur Pyrolyse und Sinterung so geformt werden, daß kein Punkt im Inneren des Materials mehr als 10 mm, vorzugsweise mehr als 8 mm von der Oberfläche entfernt ist.
5. Verfahren nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Formung mittels Extrudiermaschine in der Art einer Strangpresse, gegebenenfalls mit anschließender Späneherstellung, durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Temperatur bei der Pyrolyse zwischen 350 und 900°C, vorzugsweise zwischen 500 und 800°C, und insbesondere etwa 700°C beträgt.
7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Temperatur bei der Sinterbehandlung mehr als 900°C, vorzugsweise etwa 950°C, beträgt.
8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Absenkung der Temperaturschwelle bei der Behandlung während des Sintervorgangs dem brennbaren Material Zuschlagstoffe zugesetzt werden.
9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß die bei der Pyrolyse entstehenden Gase rückgewonnen und vollständig oder teilweise zur Durchführung der Pyrolysebehandlung eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß der in diesen aus der Pyrolyse stammenden Gasen verfügbare Kalorienüberschuß rückgewonnen wird, so daß er zur thermischen Unterstützung der verschiedenen Prozesse wie beispielsweise der Verbrennung im Kessel und der Erzeugung der Aufheizgase und der Gase zur Erhitzung der Öfen eingesetzt werden kann.
11. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß die in den aus der Pyrolyse stammenden Gasen und in dem Absorptionsprodukt gebundene Wärme rückgewonnen wird.
12. Nichtkrebserzeugendes, chemisch inaktives Absorptions- bzw. Adsorptionsprodukt, **gekennzeichnet dadurch**, daß es unter Einsatz des Verfahrens nach einem der Punkte 1 bis 11 hergestellt wurde und ein Verhalten zeigt, bei dem es durch Absorption bzw. Adsorption nicht zerfließt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines nichtkrebserzeugenden, chemisch inaktiven Absorptions- und Adsorptionsmittels sowie auf das nach diesem Verfahren hergestellte Mittel selbst.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die derzeit auf dem Markt bekannten Absorptions- und Adsorptionsmittel weisen Kristallstrukturen auf, welche denen von Amiant bzw. Asbest ähnlich sind und auf Grund dieser Ähnlichkeit bergen sie ein erhöhtes Krebsrisiko.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue Absorptions- und Adsorptionsmittel zu schaffen, welche chemisch inaktiv sind, keinen Krebs erzeugen und nicht pathogen sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Des weiteren liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zu schaffen, mit welchem energiesparend diese neuen Absorptions- und Adsorptionsmittel hergestellt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß in einem ersten Verfahrensschritt ein brennbarer Stoff einige Stunden lang pyrolysiert und in einem anschließenden Verfahrensschritt bei erhöhter Temperatur gesintert wird, wobei das entstehende Produkt die gewünschten Eigenschaften, insbesondere eine ausreichende mechanische Festigkeit, annimmt.

Gemäß einem bevorzugten Merkmal der Erfindung wird dieser Stoff aus der Gruppe gewählt, die Kohlenderivate umfaßt, insbesondere Kohlenschlämme, welche im trockenen Zustand (unbearbeitet und getrocknet) folgende Eigenschaften aufweisen: Brennstoffgehalt 10 bis 50%; Glührückstände: 90 bis 50%; Feuchtigkeitsgehalt: 15 bis 60%; und ferner Schieferkohle, die zuvor mit mehr oder weniger großer Kraft zur Erzielung des gewünschten Absorptionswertes gebrochen bzw. feingebrochen wurde; und weiter Ölschiefer sowie Tonerden, die mit brennbaren Stoffen wie Kohle, Schlämmen, Holz, organischen Rückständen aus Haushaltsabfall oder dergleichen vermischt sind.

Der größte Teil brennbarer Stoffe der vorgenannten Art, wie sie insbesondere durch Wiederverwendung von Halden, aus der Kohlewäsche und aus den beim Ausbaggern von Flüssen oder Kanälen geförderten Materialien, oder auch aus organischen Stoffen mit relativ hohem Gehalt an Wasser und Mineralstoffen gewonnen werden, dient somit der Wiederverwertung. Deshalb sind sie dafür geeignet, ihren Brennwert erneut zu nutzen, und sofern ihre Verbrennung möglich ist, ergäben sie ansonsten Verbrennungsrückstände in großen Mengen, die nicht verwendbar sind. Erfindungsgemäß ist deshalb die Verwendung solcher Materialien vorgesehen, wobei darüber hinaus aus diesen Rückständen verwertbare Stoffe entstehen.

Je nach Fall kann erfindungsgemäß auch der Zusatz von Zuschlagstoffen vorgesehen werden, die jeweils entsprechend den vorgenannten Ausgangsstoffen besonders beschaffen sind. Diese Zuschlagstoffe können Tonerden, Flugaschen, Aschen, Glührückstände, Destillationsrückstände – insbesondere aus der Destillation von Ölschiefen – Kalk, Calciumcarbonat, Magnesium- oder andere Carbonate, Magnesiumoxid sowie deren Gemische sein, wobei sich ein Absorptions- bzw. Adsorptionsprodukt je nach Berechnung ergibt, wobei sein Absorptions- bzw. Adsorptionsgrad auf diese Weise beherrschbar ist.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Produkte der vorgenannten Art vor ihrer Wärmebehandlung zur Pyrolyse in der Weise geformt, daß kein einziger Punkt im Inneren des Materials mehr als 10 mm, vorzugsweise 8 mm, von der Oberfläche entfernt ist. Dies läßt sich leicht beispielsweise mit Hilfe einer Extrudiermaschine in Form einer sogenannten Strangpresse bewerkstelligen, wobei das Material gegebenenfalls anschließend noch in Späne geschnitten wird.

Auf diese Weise erhält man aus einem schwer zu handhabenden Material, also aus einem Material, das sich infolge seiner Kleb-, Viskositäts- und Feuchtigkeitseigenschaften nur mit Mühe handhaben läßt, einen Stoff, der leicht zu behandeln ist.

Die Wärmebehandlung zur Pyrolyse und Sinterung kann in einem Horizontalofen, beispielsweise wie er in der Ziegelbrennerei verwendet wird, oder in einem Vertikalreaktor in Form eines Gasgenerators durchgeführt werden.

Gemäß einem weiteren erfindungsgemäßen Verfahrensmerkmal liegt die Pyrolysetemperatur zwischen 350 und 900 °C, vorzugsweise 500 und 800 °C, und insbesondere beträgt sie etwa 700 °C.

Die Behandlungstemperatur zum Sintern liegt gemäß einem anderen erfindungsgemäßen Verfahrensmerkmal über der Pyrolysetemperatur und damit vorzugsweise über 900 °C, wobei sie bevorzugt allerdings bei 950 °C liegt.

Bei einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können Zuschlagstoffe zugesetzt werden, um die Schwelle bei der Behandlung während des Sintervorgangs herabzusetzen, insbesondere wird die Temperatur hierbei unter 900 °C abgesenkt.

Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die aus der Pyrolyse stammenden Gase rückgewonnen und entweder ganz oder zum Teil zur Pyrolysebehandlung eingesetzt, allerdings natürlich erst nach einer Anlaufphase, in welcher die Pyrolyse mit einem Brennstoff unterstützt wird.

Andererseits weist das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise folgende Arbeitsschritte auf:

- 1) Die Verwendung eines Teils des Energiepotentials des Brennstoffes, welches in der behandelten Masse selbst vorhanden ist;
- 2) die Rückgewinnung des Kalorienüberschusses, der in diesen aus der Pyrolyse stammenden Gasen verfügbar ist, und dessen Verwendung zur thermischen Unterstützung der verschiedenen Prozesse, beispielsweise zur Unterstützung der Verbrennungsvorgänge in dem Kessel, die Erzeugung von Gas zu Heizzwecken, sowie von Gas zur Ofenbeheizung, usw.

Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch die in den aus der Pyrolyse stammenden Gasen und auch in dem Adsorptionsprodukt gebundene Wärme rückgewonnen.

Schließlich gehören zu dem erfindungsgemäßen Verfahren auch abschließende Behandlungsschritte wie beispielsweise eine Grobzerkleinerung, die Siebung, eine Entstaubung, die Aufbereitung und Verpackung, insbesondere der Massentransport oder eine andere Transportform, oder auch Behandlungsschritte im Hinblick auf die spätere Verwendung, z. B. zur Verrieselung bzw. Streuung, Torkretierung, usw.

Bei bestimmten industriellen Arbeitsgängen, insbesondere in der Automobilindustrie, entstehen brennbare Rückstände, die allerdings nur unter bestimmten Risiken oder unter Bildung von Giften abzubauen sind. Gemäß der Erfindung ist auch vorgesehen, daß solche Rückstände sich gefahrlos abbauen bzw. beseitigen lassen.

Erfindungsgemäß ist es möglich, diese giftigen bzw. gefährlichen Produkte einer inerten Masse beizumischen, die natürliche Tonerde, kalzinierte oder keramisierte Tonerde sein kann, die gegebenenfalls auch aus dem erfindungsgemäßen Verfahren stammt, jedoch ausreichend feucht ist, um noch formbar zu sein, beispielsweise mit Hilfe einer Strangpresse, worauf dann die erfindungsgemäße Wärmebehandlung durchgeführt wird.

Während dieser Wärmebehandlung werden diese eingebetteten Rückstände gekrackt, wobei sie in nutzbare und ungiftige gasförmige Bestandteile verwandelt werden, die brennbar sind (CO; H₂ und CH₄).

Es kann ganz allgemein von Vorteil sein, wenn der zu formenden Masse Kalk in Oxidform, in Hydroxidform oder in Carbonatform insbesondere zugesetzt wird, oder auch andere Stoffe beigegeben werden, mit denen die Gase sich binden lassen, beispielsweise Magnesiumoxid. Auf diese Weise werden die Schwefeloxide und Stickstoffoxide, die während des Verbrennungsvorgangs entstehen, in Form von Sulfaten und Nitraten gebunden.

Des weiteren betrifft die Erfindung ein Absorptions- und Adsorptionsmittel, welches nach diesem Verfahren hergestellt wird und als wesentliche Eigenschaft ein Verhalten aufweist, bei dem es durch Absorption bzw. Adsorption nicht zerfließt. Natürlich umfaßt die Erfindung auch alle Mittel und Einrichtungen, die als technische Äquivalente der beschriebenen Mittel und Schritte angesehen werden können, sowie deren verschiedene Kombinationen. Hierbei ist zu beachten, daß die Verbrennung von brennbaren Stoffen im Inneren der umzuwandelnden Masse zur thermischen Erwärmung derselben beiträgt, was ein wesentliches Merkmal der Erfindung darstellt.

Nachstehend wird die Erfindung nun anhand der nachstehenden Beispiele näher beschrieben und dargestellt.

Beispiel 1

Bei einer Anlage mit zwei Ziegeleiofen wird nach dem Anlassen ein erster Ofen kontinuierlich in der Größenordnung von mehreren T/h ein Schlamm mit folgenden Merkmalen (im Trockenzustand) zugeführt:

Brennstoffgehalt	25 bis 35 %
Glührückstände	75 bis 85 %
Feuchtigkeitsgehalt	20 bis 25 %

Dieser Schlamm, der aus der Nachbehandlung von Haldenmaterial (Grubenhaldenmaterial bzw. Haldenschlacke) stammt, wurde zuvor durch eine Extrudiermaschine geführt und nun liegt er in Form von Strängen von 18 mm Durchmesser vor. Die Stränge werden in Stücke von einer Länge in der Größenordnung von 2 bis 3 cm geschnitten und diese Stücke werden auf übereinanderliegende Böden im Ofen aufgeschüttet; in einem ersten Schritt werden sie einem Pyrolysegang bei einer Temperatur von rund 700 °C unterzogen.

Die Pyrolysereaktion und die anschließende Sinterung werden durch den Eigenbrennwert des eingesetzten Material aufrechterhalten, wobei zusätzlich ein brennbares und heißes Gas entsteht, welches direkt, ohne weitere unterstützende Erwärmung, verwendet wird, um einen zweiten Ofen in Betrieb zu halten, in welchem Tonziegel für Bauzwecke gebrannt werden sollen, und zwar in der Größenordnung von mehreren T/h, also äquivalent zum Gewicht des in den ersten Ofen geschütteten Schlammes.

Am Ausgang des Ofens erhält man ein im Kern völlig mineralisches Material (ohne schwarze Spuren eines kohlenstoffhaltigen Stoffes), das sich brechen bzw. grob zerkleinern und fein zerkleinern läßt und nach Zusatz von Füllstoffen als Streumaterial für Haustiere verwendet werden kann.

Beispiel 2

Bei einem Prototypen eines Gasgenerators mit einem thermischen Wert von 2000 kW an Gas, das in die Luft entweicht, mit einer Höhe von einigen Metern und einem Durchmesser entsprechend einem Viertel der Höhe – im vorliegenden Fall 130 cm – werden die nach Beispiel 1 hergestellten Strangstücke eingeschüttet. Nach Ingangsetzen des Gasgenerators wird dessen Betrieb dadurch geregelt, daß die Temperatur so gesteuert wird, daß sie bei rund 900 bis 1000 °C liegt; hierzu werden die klassischen Mittel und Einrichtungen verwendet wie beispielsweise Luftzug oder Luftdruck, Dampfzufuhr, Einspritzen eines kohlensauren Anhydrids, usw.

Das entstehende Gas wird aufgefangen und läßt sich für den Betrieb eines Gasmotors, eines Kessels und dergleichen verwenden. Die Wärmeleistung, basierend auf dem Brennwert der Ausgangsstoffe, liegt in der Größenordnung von 85 %.