

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 233/96

(51) Int.Cl.⁶ : **C22B 1/08**
C22B 7/04

(22) Anmeldetag: 8. 2.1996

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1998

(45) Ausgabetag: 25. 6.1999

(56) Entgegenhaltungen:

DE 444612C DE 2842840

(73) Patentinhaber:

"HOLDERBANK" FINANCIERE GLARUS AG
CH-8750 GLARUS (CH).

(54) **VERFAHREN ZUM ABTRENNEN VON KUPFER UND SCHWERMETALLEN AUS MÜLLVERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDEN UND -SCHLACKEN**

(57) In einem Verfahren zum Abtrennen von Kupfer und Schwermetallen aus Müllverbrennungsrückständen und -schlacken werden die Müllverbrennungs- bzw. Pyrolyse-rückstände und -schlacken gemeinsam mit chlor- bzw. chloridhaltigen Stoffen, wie Rauchgasreinigungsrückständen, CaCl_2 aus der Sodaherstellung, Kochsalz, chlorhaltigen organischen Lösungsmitteln oder Galvanikschlämmen unter reduzierenden Bedingungen auf über 650°C erhitzt, worauf Cu-Chloride und flüchtige Schwermetallchloride, wie z.B. PbCl_2 oder ZnCl_2 in der Gasphase abgezogen werden.

AT 405 191 B

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Abtrennen von Kupfer und Schwermetallen aus Müllverbrennungsrückständen und -schlacken.

Bei herkömmlichen Müllverbrennungsanlagen sowie Müllpyrolyseanlagen fallen Rückstände in Form von Pyrolyserückständen oder Müllverbrennungsrückständen bzw. -schlacken an. Derartige Schlacken sind in der Regel relativ sauer und je nach Provinienz des Mülls und im besonderen bei Verwendung von gewerblichem Müll sind derartige Schlacken zumeist stark mit Schwermetallen verunreinigt. Eine unmittelbare Verwertung derartiger Schlacken ohne mehr oder minder aufwendige Reinigung ist nur mit hohem apparativen Aufwand möglich.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, derartig schwermetallhaltige Müllverbrennungsrückstände für eine nachfolgende Aufarbeitung geeignet zu machen, bei welcher beispielsweise im Zusammenhang mit Stahlschlacken umweltkompatible hydraulische Bindemittel oder andere Wertstoffe rückgewonnen werden können. Insbesondere soll eine derartige für metallurgische Prozesse nicht unmittelbar geeignete Schlacke bzw. derartige Rückstände zu synthetischer Hochofenschlacke mit hydraulischen Eigenschaften sowie hochwertiger kohlenstoffgesättigter Eisenlegierung aufgearbeitet werden können. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß die Müllverbrennungs- bzw. Pyrolyserückstände und -schlacken gemeinsam mit chlor- bzw. chloridhaltigen Stoffen, wie Rauchgasreinigungsrückständen, CaCl_2 aus der Sodaherstellung, Kochsalz, chlorhaltigen organischen Lösungsmitteln oder Galvanikschlämmen unter reduzierenden Bedingungen auf über 650°C erhitzt werden, worauf Cu -Chloride und flüchtige Schwermetallchloride, wie z.B. PbCl_2 oder ZnCl_2 in der Gasphase abgezogen und aus dieser abgetrennt werden und die festen Rückstände gesondert aufgearbeitet werden. Dadurch, daß die Müllverbrennungsrückstände und -schlacken bzw. Pyrolyserückstände gemeinsam mit chlor- bzw. chloridhaltigen Stoffen geröstet werden und bei dieser Röstung reduzierende Bedingungen eingehalten werden, gelingt es Schwermetalle in Form von flüchtigen Chloriden abzutrennen und über die Gasphase auszutragen. Die Gasphase kann in konventioneller Weise gereinigt werden, wobei Kupfer, Chlorid, Bleichlorid und Zinkchlorid in Filtern quantitativ zurückgehalten werden kann. Gleichzeitig erlaubt es ein derartiges Verfahren auch andere schwer entsorgbare Produkte, wie chlorhaltige organische Lösungsmittel sowie Rauchgasreinigungsrückstände oder Calciumchlorid aus der Sodaherstellung aufzuarbeiten, wobei insgesamt eine große Anzahl von Problemstoffen gleichzeitig entsorgt werden kann. Prinzipiell haben die genannten Schwermetallchloride bei tiefen Temperaturen einen relativ geringen Dampfdruck. Die Dampfdrucke relevanter Schwermetallchloride weise bei 600°C folgende Werte auf:

Komponente	Dampfdruck (bar)
$\text{CuCl}_2, (\text{CuCl})_2$	0,005
PbCl_2	0,07
ZnCl_2	0,1

Um bei relativ tiefen Temperaturen eine sichere Verflüchtigung zu erreichen, muß eine entsprechende Absenkung des jeweiligen Partialdruckes beispielsweise unter Verwendung von Spülgas vorgenommen werden, oder aber unter zumindest teilweisem Vakuum gearbeitet werden. Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß bei Temperaturen zwischen 650°C und 1400°C Spülgase, insbesondere heiße Verbrennungsabgase zum Austragen der flüchtigen Chloride, eingesetzt werden, wodurch eine hinreichende Verflüchtigung der Schwermetallchloride beobachtet wird. Alternativ oder zusätzlich zur Verwendung eines derartigen Spülgases kann auch im teilweise evakuierten Schachtofen gearbeitet werden, oder aber Spülgas unter Unterdruck eingesetzt werden. Bei einem Druck von 1 bar und ohne Verwendung von Spülgas müßte die Chlorierung bei Temperaturen von etwa 1400°C , d.h. bei Schmelztemperatur, erfolgen.

Durch die erfindungsgemäße Maßnahme wird sichergestellt, daß eine hinreichend große Schwermetallabreicherung in herkömmlichen Schachtofen mit Verbrennungsabgasen als Spülgas bereits bei Temperaturen von 850°C erzielt wird, wobei mit Vorzug so vorgegangen wird, daß die Erhitzung der Rückstände auf Temperaturen von etwa 850°C in einem Schachtofen oder einem Drehrohrofen vorgenommen wird.

Die Rückgewinnung der Schwermetalle aus der Gasphase kann in besonders einfacher Weise so erfolgen, daß die flüchtigen Schwermetallchloride enthaltende Gasphase über einen Filter geleitet wird und daß der schwermetallchloridhaltige Filterstaub in Wasser gelöst und/oder mit Fe-Schrott zementiert wird, worauf die Schwermetallchloride extrahiert und/oder die Schwermetalle durch fraktionierte Elektrolyse abgetrennt werden und/oder fraktioniert destilliert werden. Bei der Zementierung mit Eisenschrott werden die Schwermetalloxide reduziert und Eisenchlorid gebildet. Bei der fraktionierten Elektrolyse lassen sich Kupfer, Zinn, Nickel und andere Metalle gesondert und in hoher Reinheit abscheiden.

Um die entsprechenden Partialdrucke sicherzustellen und gleichzeitig reduzierende Bedingungen aufrecht zu erhalten, wird mit Vorteil so vorgegangen, daß die Erhitzung in einem Schachtofen im Gegenstrom mit Verbrennungsabgasen vorgenommen wird.

Eine wirtschaftlich besonders sinnvolle Weiterverarbeitung der entsprechend abgereicherten Müllverbrennungs- bzw. Pyrolyserückstände und -schlacken gelingt dann, wenn, wie es einer bevorzugten Weiterbildung entspricht, die erhitzten festen Rückstände in einer Menge von 10 bis 40 Gew.%, vorzugsweise etwa 20 Gew.%, mit flüssiger Stahlschlacke oder Kalkmangel zu einer Mischschlacke vermischt wird, wobei verbliebene verdampfende Schwermetalle, wie Pb und Zn aus der Gasphase abgetrennt und ggf. in der Mischschlacke gelöste Chloride, wie z.B. CaCl_2 unter Austreiben von Cl_2 oxidiert werden und die Schlackenmischung über einem turbulenten Fe-Bad mit einem C-Gehalt zwischen 3 und 4 Gew.% reduziert wird. Da die geröstete Müllschlacke bzw. die erhitzten Rückstände sauer reagieren, gelingt es bei einem Vermischen mit Stahlschlacke die sehr stark basische Stahlschlacke zumindest teilweise zu neutralisieren, wobei gleichzeitig die Viskosität absinkt. Durch die Mischungs- und Neutralisationswärme gelingt es, gegebenenfalls noch verbliebene Schwermetalle sicher zum Verdampfen zu bringen. Gleichzeitig wird aus der Stahlschlacke ein Eisenbad sedimentiert, und es wird mit Vorteil so vorgegangen, daß das turbulente Fe-Bad einer fraktionierten Reduktion zur Abtrennung von Ferro-Chrom-Legierung unterworfen wird. Dieses turbulente Eisenbad muß hierbei auf dem geforderten Kohlenstoffgehalt zwischen 3 und 4 Gew.% gehalten werden, um sicherzustellen, daß die gewünschte Reduktion stattfindet, wobei insgesamt beispielsweise aus etwa 0,4 t Röstschlacke und 1,6 t Stahlschlacke 1 t synthetische Hochofenschlacke und 0,9 t Roheisen gewonnen werden können. Um sicherzustellen, daß ein brauchbarer Zementzuschlagsstoff gebildet wird, müssen Chloride zuvor ausgetrieben werden.

Mit besonderem Vorteil läßt sich somit das Verfahren zum reduzierenden Rösten von Müllverbrennungsrückständen und -schlacken mit einem entsprechenden Verfahren zur Herstellung von synthetischer Hochofenschlacke kombinieren, da das durch die geförderten Kohlenstoffgehalte im Eisenbad gebildete CO energetisch besonders gut genützt werden kann. Mit Vorteil wird hierfür so vorgegangen, daß das bei der Reduktion der Mischschlacke durch den im Fe-Bad gelösten Kohlenstoff gebildete CO zur weiteren Verbrennung und Erhitzung durch die Müllverbrennungsrückstände bzw. -schlacken herangezogen wird.

Um die Qualität der synthetischen Hochofenschlackes weiter zu verbessern und besonders gute Zementzuschlagstoffe oder unmittelbar Zement herstellen zu können, wird mit Vorteil so vorgegangen, daß der flüssigen Mischschlacke Bauxit bzw. Al_2O_3 zugesetzt wird.

Wie bereits eingangs erwähnt, können die geforderten Partialdrucke für die flüchtigen Chloride entweder durch entsprechende Spülgasmengen oder aber durch Anwendung von unter atmosphärischem Druck eingestellt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispieles näher erläutert.

Es wurde mit Müllschlacke mit nachfolgender Zusammensetzung

Komponente	Anteil (%)
SiO_2	43
CaO	13
Al_2O_3	8,5
Fe_2O_3	10
MgO	1,5
Na_2O	3,5
SO_3	1
TiO_2	1,5
Cu	0,4
Ni	0,04
Cr	0,15
Zn	0,35
Pb	0,15

eingesetzt. Der Analysenrest ist hierbei Unverbranntes und Müllschrott.

Eine derartige Müllschlacke wurde gemeinsam mit 10 % CaCl_2 (3,6 % Ca + 6,4 % Cl) einem Schachtofen aufgegeben und mit Sauerstoff-Unterschuß (Gegenstrom) in reduzierte Fahrweise erhitzt. Die Schachtofen-Abgastemperatur lag bei 850 ° C. Die geröstete, schmelzflüssige Müllschlacke hatte folgende Analyse:

AT 405 191 B

Komponente	Anteil (%)
SiO ₂	54
CaO	21
Al ₂ O ₃	10
Fe ₂ O ₃	4
MgO	2
Na ₂ O	3
SO ₃	0,5
TiO ₂	1,5
Cu	0,08
Ni	0,02
Cr	0,2
Zn	0,06
Pb	0,04

Die geröstete Müllschlacke wurde mit 80 % Stahlschlacke folgender Zusammensetzung im flüssigen Zustand gemischt:

Komponente	Anteil (%)
Stahl	24
SiO ₂	13
Al ₂ O ₃	1
CaO	33
MgO	4
FeO	21
S	0,05
P	0,5
Cr	1

Die Mischschlacke setzte sich wie folgt zusammen:

Komponente	Anteil (%)
Stahl	20
SiO ₂	21
CaO	31
Al ₂ O ₃	3
FeO	18
MgO	3,5
Na ₂ O	0,6
SO ₃	0,15
TiO ₂	0,3
SO ₃	0,15
Cu	0,016
Ni	0,004
Cr	0,9

Während des Mischvorganges verdampft Zn und Pb praktisch quantitativ und könnten aus dem Abgas gewonnen werden.

Diese Mischschlacke wurde in einem OBM-Konverter über einem turbulenten Eisenbad mittels im Eisenbad gelöstem Kohlenstoff reduziert. Die Reduktionswärme sowie die Abwärmeverluste wurden sehr wirtschaftlich durch teilweises Verbrennen des gebildeten CO im Konverter-Oberteil in der Gasphase dem Prozeß zugeführt.

Die reduzierte Schlacke wies folgende Zusammensetzung auf:

Komponente	Anteil (%)
SiO ₂	35
CaO	52
Al ₂ O ₃	5
MgO	5
Na ₂ O	1
SO ₃	0,25
TiO ₂	0,5
Cr	0,03

Die Schwermetalle Cu und Ni konnten in der reduzierten Schlacke mittels Röntgen-Fluoreszenz-Analyse nicht mehr nachgewiesen werden (Nachweisgrenze ca. 100 ppm)

Die wassergranulierte Schlacke erwies sich als gut hydraulisch aktive Mischzementkomponente. Für eine erhöhte Mischzement-Frühfestigkeit wurden ca. 10 % Bauxit (Al₂O₃) in die flüssige Schlackenschmelze zugegeben.

Der erhaltene Regulus (Roheisen) wies folgende Zusammensetzung auf:

Komponente	Anteil (%)
Cu	0,05
Ni	0,01
Cr	2,6
C	3,8
Fe	Rest

Das Verfahren wurde hierbei so geführt, daß der Kohlenstoffanteil des Eisenbades immer im Bereich zwischen 3 und 4 Gew.% lag. Das so erhaltene Roheisen stellt einen hochwertigen Einsatzstoff für die Stahlindustrie dar. Alternativ kann durch fraktionierte Reduktion wiederum eine kohlenstofffreie, hochangereicherte Ferro-Chrom-Legierung erhalten werden.

Patentansprüche

- Verfahren zum Abtrennen von Kupfer und Schwermetallen aus Müllverbrennungsrückständen und -schlacken, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Müllverbrennungs- bzw. Pyrolyserückstände und -schlacken gemeinsam mit chlor- bzw. chloridhaltigen Stoffen, wie Rauchgasreinigungsrückständen, CaCl₂ aus der Sodaherstellung, Kochsalz, chlorhaltigen organischen Lösungsmitteln oder Galvanikschlamm unter reduzierenden Bedingungen auf über 650° C erhitzt werden, worauf Cu-Chloride und flüchtige Schwermetallchloride, wie z.B. PbCl₂ oder ZnCl₂ in der Gasphase abgezogen und aus dieser abgetrennt werden und die festen Rückstände gesondert aufgearbeitet werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Temperaturen zwischen 650° und 1400° C Spülgase, insbesondere heiße Verbrennungsabgase zum Austragen der flüchtigen Chloride, eingesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die flüchtigen Schwermetallchloride enthaltende Gasphase über einen Filter geleitet wird und daß der schwermetallchloridhaltige Filterstaub in Wasser gelöst und/oder mit Fe-Schrott zementiert wird, worauf die Schwermetallchloride extrahiert und/oder die Schwermetalle durch fraktionierte Elektrolyse abgetrennt werden und/oder fraktioniert destilliert werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Erhitzung in einem Schachtofen im Gegenstrom mit Verbrennungsabgasen vorgenommen wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erhitzten festen Rückstände in einer Menge von 10 bis 40 Gew.%, vorzugsweise etwa 20 Gew.%, mit flüssiger Stahlschlacke oder Kalkmergel zu einer Mischschlacke vermischt wird, wobei verbliebene verdampfen-

de Schwermetalle, wie Pb und Zn aus der Gasphase abgetrennt und ggf. in der Mischschlacke gelöste Chloride, wie z.B. CaCl_2 unter Austreiben von Cl_2 oxidiert werden und die Mischschlacke über einem turbulenten Fe-Bad mit einem C-Gehalt zwischen 3 und 4 Gew.% reduziert wird.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das turbulente Fe-Bad einer fraktionierten Reduktion zur Abtrennung von Ferro-Chrom-Legierung unterworfen wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Erhitzung der Rückstände auf Temperaturen von etwa 850°C in einem Schachtofen oder einem Drehrohrföfen vorgenommen wird.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das bei der Reduktion der Mischschlacke durch den im Fe-Bad gelösten Kohlenstoff gebildete CO zur weiteren Verbrennung und Erhitzung der Mischschlacke bzw. der Rückstände herangezogen wird.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der flüssigen Mischschlacke Bauxit bzw. Al_2O_3 zugesetzt wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Erhitzung unter atmosphärischem Druck vorgenommen wird.

25

30

35

40

45

50

55