

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. August 2001 (02.08.2001)

PCT

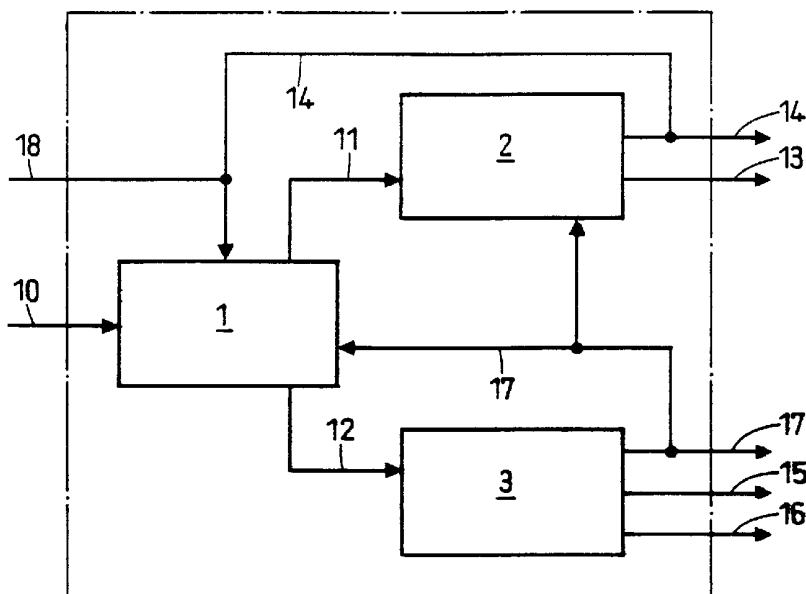
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/54800 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 53/64**, (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **PAUL SCHERRER INSTITUT** [CH/CH]; 53/73, C22B 7/04, B09B 3/00
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH01/00046
(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Januar 2001 (25.01.2001)
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (72) **Erfinder; und**
(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **BIOLLAZ, Serge** [CH/CH]; Binnigerstrasse 7, CH-4123 Allschwil (CH). **BUNGE, Rainer** [DE/CH]; Hirszmühle 101, CH-8158
(30) Angaben zur Priorität: 140/00 25. Januar 2000 (25.01.2000) CH

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR PROCESSING METALLIFEROUS SECONDARY RAW MATERIALS IN A COMBUSTIBLE COMPOSITE

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR AUFBEREITUNG VON METALLHALTIGEN SEKUNDÄRROHSTOFFEN IN BRENNBAREM VERBUND



(57) **Abstract:** Secondary raw materials (10) in a combustible composite that contains heavy metals are processed by performing thermal treatment (1), flue gas treatment (2) and slag treatment (3). During thermal treatment (1), volatile heavy metals and volatile metal chloride produced by the addition of chloride are converted into a flue gas/filter ash fraction (11) by carrying out corresponding thermal and chemical control under reduction conditions. The mineral components of the slag fraction (12) are molten at least partly. The iron and steel fractions remain in non-molten state to prevent alloy formation. The copper fraction is molten and combustible fractions are completely burnt in an oxidative step. During flue gas/filter ash processing (2), metal-enriched and metal-depleted fractions (13, 14,

15, 16, 17) are produced with the aid of chemical filter ash treatment, e.g. in an atmosphere containing hydrochloric acid and by performing mechanical crushing and fractioning during slag treatment (3). Chloride addition for thermal treatment (1) is advantageously performed by recirculating the metal-enriched fraction (14) from flue gas/filter ash processing (2). Fractions from slag treatment (3) that have not undergone sufficient metal enrichment are recirculated into thermal treatment (1) or flue gas/filter ash treatment (3). The metal-enriched fractions resulting from the method can be fed back for metal recycling. The metal-depleted fractions can be used as building materials, optionally having pozzolanic or latent hydraulic properties.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/54800 A1



Regensberg (CH). **SCHAUB, Martin** [CH/CH]; Birkenweg 3, CH-8483 Kollbrunn (CH). **KÜNSTLER, Hans** [CH/CH]; Haslenweg 3, CH-8142 Uitikon (CH).

(74) Anwalt: FREI PATENTANWALTSBÜRO; Postfach 768, CH-8029 Zürich (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Schwermetallhaltige Sekundärrohstoffe (10) in brennbarem Verbund werden aufgearbeitet in einer thermischen Behandlung (1), in einer Rauchgasaufbereitung (2) und einer Schlackenaufbereitung (3). In der thermischen Behandlung (1) werden durch entsprechende thermische und chemische Steuerung unter reduktiven Bedingungen flüchtige Schwermetalle und durch Chloridzugabe erzeugte, flüchtige Metallchloride in den Rauchgas/Filteraschen-Anteil (11) überführt, mineralische Bestandteile des Schlackenanteils (12) mindestens teilweise aufgeschmolzen, Eisen- und Stahlanteile zur Verhinderung von Legierungsbildungen in ungeschmolzenem Zustand belassen, Kupferanteile aufgeschmolzen und brennbare Anteile in einer oxidativen Stufe vollständig verbrannt. In der Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) werden mit Hilfe einer chemischen Filteraschenbehandlung beispielsweise in einer salzsäurehaltigen Atmosphäre und in der Schlackenaufbereitung (3) durch mechanische Zerkleinerung und Fraktionierung metallangereicherte und metallabgereicherte Fraktionen (13, 14, 15, 16, 17) hergestellt. Die Chloridzugabe zur thermischen Behandlung (1) erfolgt vorteilhafterweise durch Rückführung der metallabgereicherten Fraktion (14) aus der Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2). Fraktionen aus der Schlackenaufbereitung (3) mit ungenügender Metallanreicherung werden in die thermische Behandlung (1) oder in die Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (3) zurückgeführt. Die aus dem Verfahren ausgeschleusten, metallangereicherten Fraktionen können einer Metallwiedergewinnung zugeführt werden, die metallabgereicherten Fraktionen sind als Baustoffe gegebenenfalls mit puzzolanischen oder latent hydraulischen Eigenschaften verwertbar.

VERFAHREN ZUR AUFBEREITUNG VON METALLHALTIGEN SEKUNDÄRROHSTOFFEN IN BRENNBAREM VERBUND

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Aufbereitung von metallhaltigen Sekundärrohstoffen in brennbarem Verbund. Das Verfahren weist im wesentlichen drei Teilprozesse auf: eine thermische Behandlung, aus der ein Rauchgas/Filteraschen-Anteil und ein Schlackenanteil anfällt, eine Rauchgas/Filteraschen-
5 Aufbereitung und eine Schlackenaufbereitung. Mit Hilfe des Verfahrens können beispielsweise Siedlungsabfälle, Klärschlamm, Elektronikschrott, Schredderabfälle, Kunststoffabfälle etc. oder Mischungen von derartigen Abfällen zu wiederverwertbaren Metallfraktionen und wiederverwertbaren mineralischen Fraktionen aufbereitet werden.

10 Gemäss dem Stande der Technik werden aus Müllverbrennungen gereinigtes Rauchgas und zwei überwiegend mineralische Reststoffe, nämlich Filterasche und Rostasche (Schlacke) ausgebracht. Dabei werden auch sämtliche in die Müllverbrennung eingetragenen toxischen Schwermetalle mit diesen Reststoffen ausgebracht: mit der Filterasche vor allem flüchtige Schwermetalle (insbesondere Zink, Cadmium und
15 Blei) mit der Schlacke vor allem Kupfer, Chrom und Nickel. Deponien derartiger Reststoffe sind problematisch, da die darin enthaltenen Schwermetalle einerseits eine Umweltgefährdung darstellen (Auslaugen durch Sickerwasser) und andererseits dem Stoffkreislauf (Recycling) entzogen werden.

Der Stand der Technik kennt zwei Lösungsansätze, um den genannten Sachverhalt zu verbessern: die Metalle werden von den Reststoffen abgetrennt und möglichst in den Stoffkreislauf zurückgeführt oder die Metalle werden durch eine geeignete Behandlung der Reststoffe (Verglasung) stärker in diese eingebunden, so dass sie weniger eluierbar sind. Dabei ist die Metallabtrennung ökologisch vorteilhafter, denn
5 neben den wiederverwertbaren Metallen entstehen metallabgereicherte, mineralische Reststoffe, die gegebenenfalls als Baustoffe verwendbar sind.

Zur Entfernung von Metallen aus der Filterasche wird diese beispielsweise in Säure gewaschen oder in einer Salzsäureatmosphäre thermisch behandelt (z.B. wie beschrieben in der Publikation EP-0940166, Fluapur). Zur Metallgewinnung aus der
10 Schlacke wird diese üblicherweise in möglichst rieselförmiger Form ausgebracht (konventionelle Rostasche, DE-4423927, DE-19508293) und dann durch mechanische Separationsmethoden aufbereitet. Für eine rieselfähige Schlacke, die derart separiert werden kann, muss während der Verbrennung durch entsprechend niedrige
15 Temperaturen dafür gesorgt werden, dass die Schlacke nicht schmelzflüssig sondern höchstens geringfügig gesintert wird.

Zur stärkeren Einbindung der toxischen Schwermetalle durch Verglasung der Schlacke wird diese bei hohen Temperaturen aufgeschmolzen. Durch eine solche Verglasung werden die Metalle zwar in den Reststoffen belassen aber in der verglasten Matrix derart eingebunden, dass sie keine unmittelbare Gefährdung der Umwelt darstellen. Die Verglasung der Schlacke erfolgt mit oder ohne Fremdenergie. Der
20 Vorteil einer prozessintegrierten Einschmelzung ist, dass auf teure Fremdenergie und Hilfsstoffe verzichtet werden kann (elektrischer Strom, Graphit-Elektroden, etc.). Ein Verfahren für prozessintegrierte Schlackeneinschmelzung ist beispielsweise beschrieben in der Publikation WO-9317280.
25

Zwischen den Alternativen Metallentfernung und Metalleinbindung sind Verfahren mit partieller Metallrückgewinnung angesiedelt. Zu diesen Verfahren gehören beispielsweise zweistufige Verfahren mit Verglasung. In derartigen Verfahren wird der Rohmüll bei niedriger Temperatur verbrannt oder verschwelt, aus dem Rückstand
5 dieser ersten Verbrennung oder Verschwelung werden Metalle mechanisch abgetrennt und der metallabgereicherte Rückstand wird dann bei hohen Temperaturen verglast, wobei die Filterasche zugeschlagen werden kann und dadurch sowohl die schwerflüchtigen Metalle des Verbrennungsrückstands als auch die leichtflüchtigen Metalle der Filterasche in die verglaste Schlacke eingebunden werden können (Siemens Schwelbrennverfahren, Kubota).
10

Ein weiterer Ansatz gemäss dem Stande der Technik besteht darin, die Schwermetalle durch pyrometallurgische Methoden (Metallabreicherung im Schmelzezustand der Schlacke, z.B. HSR-Verfahren) aus den Reststoffen zu gewinnen, wobei eine metallabgereicherte, verglaste Schlacke entsteht. Wenn diese Schlacke schockartig
15 gekühlt wird, entwickelt sie puzzolanische oder latent hydraulische Eigenschaften und kann nach einer Feinmahlung als Zuschlag zu hydraulischen Bindemitteln verwendet werden.

Die Erfindung stellt sich nun die Aufgabe, ein Verfahren zur Aufbereitung von schwermetallhaltigen Sekundärrohstoffen in brennbarem Verbund aufzuzeigen. Das
20 erfindungsgemässe Verfahren soll nicht nur gattungsgleiche, bekannte Verfahren verbessern, sondern soll bezüglich der Ausbeute an wiederverwertbaren Schwermetallen und bezüglich dem Auftrennungsgrad von Schwermetallen und Schwermetallgruppen in ausgebrachten Fraktionen neue Wege gehen. Trotzdem soll das erfindungsgemässe Verfahren nicht wesentlich aufwendiger sein als die bekannten Ver-
25 fahren und soll dafür mit im wesentlichen bekannten Vorrichtungen durchführbar sein.

Diese Aufgabe wird gelöst durch das Verfahren, wie es in den unabhängigen Patentansprüchen definiert ist. Die abhängigen Ansprüche definieren vorteilhafte Ausführungsformen des Verfahrens.

Das erfindungsgemässe Verfahren weist (wie die genannten bekannten Verfahren) drei Teilprozesse auf: thermischen Behandlung, Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung und Schlackenaufbereitung. Sowohl in der Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung als auch in der Schlackenaufbereitung werden Metallfraktionen (metallreiche Fraktionen) von mineralischen Fraktionen (metallarme Fraktionen) getrennt, wobei der geforderte hohe Grad an Anreicherung bzw. Abreicherung und an spezifischer Zuordnung von Metallen oder Metallgruppen zu verschiedenen Fraktionen erreicht wird durch eine auf die Auftrennung der Metalle und auf spezifische Methoden zur Auftrennung der Reststoffe ausgerichtete thermisch/chemische Steuerung der thermischen Behandlung und gegebenenfalls durch eine Rückführung ins Verfahren von Fraktionen, die den Anforderungen nicht genügen können.

Die thermische Behandlung des erfindungsgemässen Verfahrens wird thermisch und chemisch derart gesteuert, dass flüchtige Schwermetalle (insbesondere Zink, Blei und Cadmium) in zwei Stufen (reduktive Metallabdampf-Stufe und Metallchloridabdampf-Stufe) zu einem gegenüber dem Stande der Technik erhöhten Grad in den Rauchgas/Filteraschen-Anteil überführt werden und zwar in einer Form, die für eine chemische Behandlung, z.B. eine durch eine Salzsäureatmosphäre unterstützte, thermochemische Behandlung zur Abtrennung der Metalle aus der Filterasche vorteilhaft ist.

Die thermische Behandlung des erfindungsgemässen Verfahrens wird thermisch derart gesteuert, dass im anfallenden Schlackenanteil, der neben schwerflüchtigen Schwermetallen (insbesondere Eisen, Kupfer, Nickel, Chrom) vor allem minerali-

sche Bestandteile aufweist, diese mineralischen Bestandteile mindestens teilweise aufgeschmolzen und verglast werden, was eine im wesentlichen mechanische Aufbereitung des Schlackenanteils in Metallfraktionen und mineralische Fraktionen möglich macht, wobei insbesondere Eisen und Kupfer zu einem gegenüber dem Stande
5 der Technik erhöhten Grade voneinander trennbar sind.

Die beiden oben genannten Ausrichtungen der thermischen Behandlung des erfindungsgemässen Verfahrens auf eine spezifische Aufbereitung der Filterasche bzw. der Schlacke bringen separat gegenüber dem Stande der Technik bereits Vorteile. Zusätzlich zeigt sich auch, dass die beiden Ausrichtungen der thermischen Behandlung
10 sich zu einem überraschend einfachen Teilprozess kombinieren lassen, in dem sich die Vorteile bezüglich Auftrennung von flüchtigen und schwerflüchtigen Schwermetallen (insbesondere Trennung Zn, Pb, Cd von Fe, Cu, Ni, Cr) und bezüglich Auftrennung der schwerflüchtigen Schwermetalle (insbesondere Trennung Cu von Fe) in einer nur zweistufigen, thermischen Behandlung einfach verbinden lassen,
15 ohne dass zwischen den beiden Stufen Schlackenbestandteile entnommen werden müssen. In derselben thermischen Behandlung entsteht auch eine mindestens teilweise aufgeschmolzene Schlacke, die nach Metallabreicherung als Baustoff verwertbar oder problemlos deponierbar ist.

Die thermische Behandlung wird für die oben genannte Kombination thermisch und
20 chemisch derart gesteuert, dass flüchtige Schwermetalle möglichst vollständig in den Rauchgas/Filteraschen-Anteil übergehen, dass die mineralischen Schlackenbestandteile mindestens teilweise aufgeschmolzen werden, dass möglichst keine legierungsähnliche Eisen-Kupfer-Verbindungen neu entstehen, dass die brennbaren Bestandteile möglichst vollständig verbrannt werden und vorteilhafterweise auch derart, dass
25 die mineralische Fraktion aus der Schlackenaufbereitung puzzolanische oder latent hydraulische Eigenschaften erhält und/oder nass aufarbeitbar wird. Um diese Ziele zu erreichen, muss die thermische Behandlung einem in engen Grenzen vorgegebe-

nen thermischen und chemischen Profil folgen. Es zeigt sich, dass sich für die Realisierung eines derartigen Profils beispielsweise eine Anlage mit einer Verschmelzungsstufe auf einem Rost, einer Verbrennungsstufe in einem Drehrohrofen und einer Rauchgasnachverbrennung in einer Nachbrennkammer, wie sie in der Publikation
5 WO-9317280 (Küpat) beschrieben ist, eignet.

Das thermisch/chemische Profil dieser thermischen Behandlung hat im wesentlichen die folgenden Merkmale:

1. In einer anfänglichen Metallabdampf-Stufe werden flüchtige Schwermetalle (insbesondere Zn, Pb, Cd) aus der festen Phase in die Gasphase überführt. Dafür
10 muss die Temperatur während dieser Stufe mindestens ca. 950° erreichen und müssen zur Verhinderung einer Oxidation der abzukochenden Metalle (Überführung in meist schwerflüchtige Verbindungen und Salze) reduktive Bedingungen herrschen.
2. In einer Chloridabdampf-Stufe werden weiter Schwermetalle (insbesondere Zn, Cd, Pb) aus der festen Phase in die Gasphase überführt, und zwar in Form von
15 leichtflüchtigen Chloriden. Die Bildung der leichtflüchtigen Chloride aus in der festen Phase vorhandenen anderen Verbindungen und Salzen der zu verdampfenden Metalle wird unterstützt durch eine Erhöhung des Chloridgehaltes in der festen Phase vorteilhafterweise auf eine Konzentration, die bedeutend höher ist, als dies für eine vollständige Umsetzung der vorhandenen Metalle, die flüchtige
20 Chloride bilden, stöchiometrisch notwendig ist. Für die Verdampfung der flüchtigen Metallchloride sind Temperaturen von ca. 900°C notwendig, über ca. 1100°C vorteilhaft. Für die Abdampfung von Metallchloriden aus der festen Phase ist es nicht relevant, ob reduktive oder oxidative Bedingungen herrschen.
- 25 3. Um eine Schlacke zu erhalten, in der die Metallfraktionen in einer glasartigen Matrix eingekapselt sind, müssen die mineralischen Bestandteile des Schlacken-

anteils mindestens teilweise aufgeschmolzen werden. Dazu sind Temperaturen von über 1100°C notwendig.

4. Um in der Schlackenaufbereitung eine möglichst vollständige Auftrennung zwischen Eisen und anderen Metallen, insbesondere Kupfer, zu ermöglichen, darf
5 Eisen und Stahl während der thermischen Behandlung nicht aufgeschmolzen werden. Da sich viele Metalle, insbesondere Kupfer, in einer Eisenschmelze sehr gut lösen und derart gelöst in einer Schlackenaufbereitung mit im wesentlichen mechanischen Methoden nicht mehr voneinander trennbar sind, wird im Sinne
10 einer auf eine mechanische Metalltrennung ausgerichteten thermischen Behandlung die Temperatur in jeder Stufe dieser Behandlung unter dem Schmelzpunkt von Eisen und Stahl, also im wesentlichen unter 1400°C gehalten.
5. Um Kupfer, das in Abfällen häufig als Draht oder Späne vorliegt, gut von anderen Metallen und von mineralischen Bestandteilen trennbar zu machen, wird es
15 während der thermischen Behandlung geschmolzen, so dass Drähte etc. sich zu Tropfen zusammenziehen, das heisst die Temperatur muss mindestens während einem Teil der thermischen Behandlung den Schmelzpunkt von Kupfer (1080°C) überschreiten.
6. Zur möglichst vollständigen Befreiung sowohl des Schlackenanteils als auch des Rauchgas/Filteraschen-Anteils von brennbaren, organischen Bestandteilen ist
20 mindestens eine oxidative Stufe vorzusehen mit Temperaturen über ca. 1000°C.
7. Damit die mineralischen Fraktionen aus der Schlackenaufbereitung als Zementzuschlag weiterverwendbar sind, sind die entsprechenden Schlackenanteile nicht
25 nur aufzuschmelzen (Temperaturen über ca. 1100°C) sondern nach dem Aufschmelzen schockartig abzukühlen. Auf diese Weise entsteht amorphes Siliziumoxid. Dadurch erhalten die fein zerkleinerten mineralischen Fraktionen puzzolanische oder latent hydraulische Eigenschaften, die sie bautechnisch nicht nur verwendbar sondern interessant machen.

8. Damit die mineralischen Fraktionen aus der Schlackenaufbereitung nass aufberei-
reitbar sind, sind die entsprechenden Schlackenanteile am Ende der thermischen
Behandlung auf Temperaturen von mindestens 1200°C zu erhitzen, wo das Kal-
ziumoxid in eine reaktionsträge Form übergeht, sogenannt totgebrannt wird. Auf
5 diese Weise wird bewirkt, dass bei einer nassmechanischen Aufbereitung der
Schlacke keine hydraulischen Reaktionen ausgelöst werden, die zur Bildung von
Zementsteinablagerungen in der Aufbereitungsanlage oder zu einer ungewollten
Verfestigung des ausgebrachten mineralischen Produktes führen könnten. Wei-
terhin wird durch das Totbrennen des Kalkes vermieden, dass sich bei der allfäl-
10 ligen Deponierung der trockenmechanisch aufbereiteten, zerkleinerten Schlacke
ein hoher pH des Sickerwassers einstellt.

Für ein kombiniertes Verfahren sind die Merkmale 1 bis 6 notwendig und die
Merkmale 7 und 8 vorteilhaft. Für ein Verfahren, das nur auf die flüchtigen
Schwermetalle ausgerichtet ist, sind die Merkmale 1, 2 und 6 notwendig, für ein
15 Verfahren, das nur auf die schwerflüchtigen Schwermetalle ausgerichtet ist, sind die
Merkmale 3 bis 6 notwendig und die Merkmale 7 und 8 vorteilhaft.

Für die Abtrennung von flüchtigen Schwermetallen aus Reststoffen kommt im erfin-
dungsgemässen Verfahren eine chemische Behandlung, insbesondere eine ther-
mochemische oder nasschemische Behandlung zur Anwendung. Für einen sehr ho-
20 hen Abtrennungsgrad eignet sich insbesondere die bereits weiter oben genannte Me-
thode (EP-0940166, Fluapur). Gemäss dieser Methode werden Schwermetalle aus
schwermetallhaltigen Rückständen in eine Salzsäureatmosphäre abgedampft und als
Metallkondensat aus dieser Atmosphäre abgeschieden. Mit diesem Verfahren sind
bedeutend bessere Abtrennresultate insbesondere für Zn, Pb, und Cd erreichbar als
25 mit einer Abdampfung ohne Salzsäure. Bei der Verbrennung von Abfällen, insbe-
sondere von Siedlungsabfällen, entsteht meistens Salzsäure (zum Beispiel aus PVC),
so dass das Rauchgas bereits salzsäurehaltig ist. Die Salzsäure geht bei der Rauch-

gaswäsche in die wässrige Phase über und wird aus dieser durch Abdampfen abgetrennt. Nach der genannten Methode wird salzsäurehaltiges Rauchgas und Salzsäure aus der Rauchgaswäsche für die Abdampfung der Schwermetalle aus entsprechenden Reststoffen verwendet.

- 5 Es ist aber auch denkbar, dass für die Abtrennung von flüchtigen Schwermetallen aus Reststoffen nur eine Abdampfung bei vorzugsweise reduktiven Bedingungen (ohne Salzsäureatmosphäre) angewendet wird. Dies bringt dann gute Resultate, wenn die Reststoffe relativ hohe Chloridgehalte aufweisen oder ihnen zusätzliche Chloride zugegeben werden. Eine derartige Abtrennung der flüchtigen Schwermetalle ist dann
10 vorteilhaft, wenn die Rauchgase trocken oder quasi trocken gereinigt werden und aus der Rauchgasreinigung aus diesem Grunde keine Salzsäure anfällt.

Die Auftrennung der Schlacken in Fraktionen mit verschiedenen Metallgehalten, die im erfindungsgemässen Verfahren zur Anwendung kommt, weist Elemente von
15 Methoden zur Aufbereitung von Hüttenschlacken auf. Zunächst wird die Schlacke grob zerkleinert. Da die glasartige, mineralische Matrix spröde ist, die metallischen Anteile hingegen duktil, zersplittert die mineralische Schlackenmatrix bei mechanischer Beanspruchung, während sich die metallischen Anteile gegebenenfalls verformen, jedoch nicht zerkleinern lassen. Aus diesem Grunde reichern sich die Metalle in den Grobfraktionen an und können z.B. durch Absiebung von der feinkörnigeren
20 Schlacke getrennt werden. Derartige Trennverfahren sind als „selektive Zerkleinerung,“ bekannt. Unterstützend können zur Metallabtrennung und zur Separation verschiedener Metalle voneinander weitere, an sich bekannte Aufbereitungsverfahren eingesetzt werden, wie beispielsweise Magnetscheidung, Wirbelstromsortierung und Dichtesortierung.

Zusätzliche Metall-Anreicherung bzw. -Abreicherung wird im erfindungsgemässen Verfahren erreicht durch gezielte Rückführungen von Fraktionen mit ungenügender Anreicherung bzw. Abreicherung in das Verfahren. So wird beispielsweise die metallabgereicherte Fraktion der Filteraschenaufbereitung in die thermische Behandlung zurückgeführt, wodurch sie einer weiteren Extraktion von flüchtigen Schwermetallen unterzogen wird und in der Chloridabdampf-Stufe gegebenenfalls einen willkommenen Lieferanten von Chloriden darstellt. Ferner können Fraktionen aus der Schlackenaufbereitung, die für eine Metallgewinnung zu niedrige und für eine problemlose Weiterverwendung zu hohe Metallgehalte haben (mittlere Fraktionen) in die Flugaschenaufbereitung oder in die thermische Behandlung rückgeführt werden.

Die wiederverwertbaren Produkte des erfindungsgemässen Verfahrens sind insbesondere: Schwermetallfraktionen (hauptsächlich Zn, Pb, Cd) aus der Filteraschenaufbereitung, Eisenmetall-Fraktionen (hauptsächlich Fe), Nichteisenmetall-Fraktionen (hauptsächlich Cu, Ni, Cr) und mineralische Fraktionen aus der Schlackenaufbereitung. Die erreichbaren Metallkonzentrationen der Metallfraktionen liegen zum Teil bedeutend höher als Metallkonzentrationen von natürlichen Erzen (Primärrohstoffe) und die Konzentration von Schwermetallen in der mineralischen Fraktion ist derart, dass diese Fraktion beispielsweise direkt als Baustoffe weiterverwendet werden kann.

Neben den oben genannten, wiederverwertbaren Fraktionen fallen aus dem erfindungsgemässen Verfahren (wie bei bekannten derartigen Verfahren) gereinigtes Rauchgas und gegebenenfalls Abwasser an, die mit an sich bekannten Methoden derart aufbereitet sind, dass sie geltenden Anforderungen für die Entlassung aus dem System genügen.

Da das erfindungsgemässe Verfahren von einem schwermetallhaltigen Sekundärrohstoff in brennbarem Verbund, also beispielsweise von brennbaren Abfällen, ausgeht, liefert es zu den genannten Fraktionen auch Energie oder kann mindestens ohne Fremdenergie durchgeführt werden.

- 5 Die wichtigsten Unterschiede zwischen Verfahren gemäss dem Stande der Technik und dem erfindungsgemässen Verfahren bestehen darin, dass in der thermischen Behandlung in einem zweistufigen Prozess eine bessere Abtrennung der flüchtigen Schwermetalle aus dem Schlackenanteil bewirkt wird und dass eine Einbindung der schwerflüchtigen Metalle in eine glasartige Schlackenmatrix nicht verhindert sondern im Gegenteil gefördert wird. Gemäss dem Stande der Technik werden Metallanteile für die Rückgewinnung aus dem Schlackenanteil im allgemeinen vor oder während der Verglasung abgetrennt oder die Schlacke wird überhaupt nicht aufgeschmolzen bzw. verglast (Ausbringung der unverfestigten Asche). Es zeigt sich, dass die Metallrückgewinnung aus einer mindestens teilweise aufgeschmolzenen Schlacke, wobei das oben angegebene Temperaturfenster eingehalten wird, bezüglich Energieaufwand und Anlagenverschleiss kaum aufwendiger ist als die Metallrückgewinnung aus unverglaster Schlacke. Dies rührt insbesondere davon her, dass der Verbund zwischen oxidierten Metalloberflächen und glasartiger Matrix keineswegs so stark ist wie vermutet, insbesondere in schockartig abgekühlter Schlacke. Es zeigt sich auch, dass in der Schlackenmatrix verbleibende Metalle wirkungsvoll immobilisiert sind, so dass auch bei feiner Zermahlung der Schlackenmatrix keine stark erhöhte Metalleluierbarkeit auftritt.
- 10
- 15
- 20

- Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens lassen sich Metalle mit bedeutend höherer Ausbeute (mindestens 50% der eingebrachten Metalle) aus Sekundärrohstoffen gewinnen als mit bekannten Verfahren und dies weitgehend unabhängig vom Metallgehalt des Sekundärrohstoffes. Ferner sind die mineralischen Fraktionen durch
- 25

weitergehende Metall-Abreicherung und wirkungsvolle Immobilisierung der kleinen Restmengen bedeutend weniger umweltschädlich.

Das erfindungsgemässe Verfahren und eine beispielhafte Ausführungsform davon, die sich insbesondere eignet für die Verarbeitung von Siedlungsabfall und von zusammensetzungsmässig ähnlichen Abfällen, wird anhand der folgenden Figuren im
5 Detail beschrieben. Dabei zeigen:

Figur 1 ein Schema des erfindungsgemässen Verfahrens;

Figur 2 das thermisch/chemische Profil der thermischen Behandlung in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens;

10 **Figur 3** ein detaillierteres Schema der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens mit einer thermischen Behandlung gemäss Figur 2.

Figur 1 ist ein Diagramm des wesentlichen Massenflusses durch das erfindungsgemässe Verfahren. Das Diagramm zeigt die drei Teilprozesse thermische Behandlung
15 1, Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung 2 und Schlackenaufbereitung 3 sowie als Pfeile die Materialflüsse zu den Teilprozessen und davon weg. Im erfindungsgemässen Verfahren fliessen die folgenden Materialien zu den Teilprozessen und weg davon: Eintrag des Sekundärrohstoffes 10 in die thermische Behandlung 1, Rauchgas/Filteraschen-Anteil 11 von der thermischen Behandlung 1 in die Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung 2, Schlackenanteil 12 von der thermischen Behandlung 1 in die Schlackenaufbereitung 3, Austrag von metallangereicherten und metallabgereicherten Fraktionen 13 und 14 aus der Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung
20 2 und Austrag von verschiedenen metallangereicherten bzw. metallabgereicherten Fraktionen 15, 16 und 17 aus der Schlackenaufbereitung. Dazu kommen Zuführung

von externen Chloriden 18 in die thermische Behandlung 1 und/oder Rückführung von metallabgereicherten (chloridangereicherten) Fraktionen 14 aus der Rauchgas-/Filteraschenaufbereitung 2 in die thermische Behandlung und gegebenenfalls Rückführung von ungenügend metallangereicherten Fraktionen 17 und/oder brennbaren Rückständen aus der Schlackenaufbereitung 3 in die Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung 1 oder in die thermische Behandlung 1.

Die Zuführung von Luft oder Sauerstoff zur thermischen Behandlung und Zuführungen und Abführungen von Hilfsstoffen für die Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung und die Schlackenaufbereitung sind nicht dargestellt.

- 10 **Figuren 2 und 3** illustrieren eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens. Es handelt sich um eine Abfallaufbereitung mit dreistufiger Verbrennung (Verschwelung, Verbrennung und Nachverbrennung). Figur 2 stellt das thermisch/chemische Profil der thermischen Behandlung und Figur 3 das detaillierte Verfahrensschema dar.
- 15 Das thermisch/chemische Profil (Figur 2) der thermischen Behandlung einer erfindungsgemässen Aufbereitung von Siedlungsabfall in einem dreistufigen Verbrennungsprozess zeigt untereinander den Temperaturbereich (T in $^{\circ}\text{C}$), Bereiche für die reduktiv/oxidativen Bedingungen (λ als Anteil Sauerstoff bzw. Verbrennungsluft relativ zum stöchiometrischen Bedarf für eine Verbrennung des brennbaren Materials) und ein beispielhafter Verlauf für den Chloridgehalt der festen Phase (f) und der Gasphase (g) als Funktion der zeitlichen Dauer (t) bzw. des Ortes (x) in einer kontinuierlich arbeitenden Anlage.
- 20

Das thermisch/chemische Profil weist die weiter oben beschriebenen Merkmale für eine thermische Behandlung im erfindungsgemässen Verfahren auf und ist an eine dreistufige Abfallverbrennung (Verschwelung, Verbrennung, Nachverbrennung) angepasst. Wie bereits weiter oben erwähnt, sind Vorrichtungen für dreistufige Abfallverbrennungen bekannt und können für die thermische Behandlung nach dem erfindungsgemässen Verfahren entsprechend angepasst werden. Dabei ist aber zu betonen, dass dies keine Beschränkung des erfindungsgemässen Verfahrens auf eine derartige, dreistufige Verbrennung darstellt.

Das thermisch/chemische Profil gemäss Figur 2 weist drei Stufen auf: eine Anfangsstufe 1.1, eine Folgestufe 1.2 und eine Endstufe 1.3.

Die Anfangsstufe 1.1 ist eine Verschwelungsstufe, das heisst eine Stufe mit unterstöchiometrischer Verbrennung (Verschwelung) und dadurch reduktiven Bedingungen ($\lambda < 1$, vorteilhafterweise 0,5 bis 0,7) und dient durch entsprechende Temperatursteuerung (mindestens zeitweise über 950°C) auch als Metallabdampf-Stufe. Diese Anfangsstufe wird vorteilhafterweise auf einem Rost durchgeführt.

Die Folgestufe 1.2 ist eine Verbrennungsstufe, das heisst eine Stufe mit überstöchiometrischer Verbrennung ($\lambda > 1$, vorteilhafterweise $\lambda \approx 1,1$) und wird durch Zusatz von Chloriden auch zur Chloridabdampf-Stufe. Die Chloride werden vorteilhafterweise soweit wie möglich in Form von chloridhaltiger, metallabgereicherter Filterasche schon während der Anfangsstufe 1.1 oder zu Beginn der Folgestufe 1.2 zugegeben. Die Folgestufe wird beispielsweise in einem Drehrohrofen durchgeführt bei Temperaturen, die zwischen 1100 und 1400°C, vorteilhafterweise zwischen 1200 und 1400°C liegen. Bei derartigen Temperaturen werden die Bedingungen für das thermische Profil des erfindungsgemässen Verfahrens eingehalten (unter dem Schmelzpunkt von Eisen oder Stahl und über der Schmelztemperatur von

Kupfer und mineralischen Anteilen, vorteilhafterweise bei Temperaturen geeignet zum Totbrennen des Kalkes) und kann mindestens die feste Phase genügend ausgebrannt werden (oxidative Stufe für den Schlackenanteil), so dass sie nach dieser Stufe aus der thermischen Behandlung entlassen werden kann.

- 5 In der Endstufe 3 wird der Rauchgas/Filteraschen-Anteil noch ausgebrannt (oxidative Stufe für den Rauchgas/Filteraschen-Anteil), das heisst vollständig von organischen Verbindungen und von Kohlenmonoxid befreit. Dazu sind oxidative Bedingungen ($\lambda > 1$, vorteilhafterweise $\lambda \approx 1,5$) notwendig und Temperaturen von über 850°C vorteilhaft. Die Endstufe 1.3 wird vorteilhafterweise in einer Nachbrennkammer durchgeführt.

Die Detailstufen und Materialflüsse für ein Verfahren mit der oben beschriebenen thermischen Behandlung, welches Verfahren eine beispielhafte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens darstellt, sind in Figur 3 dargestellt und werden im folgenden beschrieben:

- 15 Die Verschmelzung (Anfangsstufe 1.1 der thermischen Behandlung) wird auf einem Rost (Materialtransport von Rosteingang zu Rostausgang) durchgeführt. Es werden ihr brennbarer Abfall 10 (Sekundärrohstoff) und Luft 20.1, angereicherte Luft oder Sauerstoff, sowie brennbare Rückstände 21 aus der Schlackenaufbereitung 3 und gegebenenfalls ungenügend angereicherte Fraktionen 17 aus der Schlackenaufbereitung und metallabgereicherte Fraktionen 14 aus der Aschenaufbereitung 2.2 zugeführt und es entstehen Verschmelgas 22, Verschmelrückstand 23 und eine erste Schlackenfraktion 12.1 (Rostdurchfall). Die Verschmelzung wird nach dem thermisch/chemischen Profil der Anfangsphase 1.1 durchgeführt, wobei die reduktiven Bedingungen durch die Luftzufuhr 20.1 und die Temperatur ebenfalls durch die Luftzufuhr 20.1 und gegebenenfalls zusätzlich durch den Massendurchsatz, durch

Stützfeuerung, Vorheizen/Trocknen des Abfalls oder der Luft gesteuert wird. Die Verweilzeit des Abfalls auf dem Rost ist vorteilhafterweise ca. 45 Minuten.

Die Verbrennung (Folgestufe 1.2 der thermischen Behandlung) wird in einem Drehrohrofen durchgeführt (Materialtransport von Ofeneingang zu Ofenausgang). Es werden ihr Verschmelgas 22, Verschmelrückstand 23, Luft 20.2, angereicherte Luft oder Sauerstoff sowie chloridhaltige, metallabgereicherte Rückstände 14 aus der Rauchgasaufbereitung zugeführt und es entstehen Rauchgas 11.1, das noch organische Bestandteile aufweist, und eine zweite Schlackenfraktion 12.2. Die Verbrennung wird nach dem thermisch/chemischen Profil der Folgestufe 1.2 gesteuert, wobei die oxidativen Bedingungen durch die Luftzufuhr 20.2 gesteuert werden und die Temperatur ebenfalls durch die Luftzufuhr 20.2 und gegebenenfalls durch die Zufuhr an Verschmelgas 22, durch die Zufuhr an metallabgereicherten Fraktionen 14 und/oder Luftvorheizung gesteuert wird. Die Verweilzeit der festen Phase im Drehrohrofen ist vorteilhafterweise ca. 45 Minuten.

Die Nachverbrennung 1.3 wird in einer Nachbrennkammer durchgeführt. Es werden ihr das Rauchgas 11.1 aus der Verbrennung, Luft 20.3 und gegebenenfalls Verschmelgas 22 aus der Verschmelung 2 zugeführt und es entsteht Rauchgas 11, das keine brennbaren Bestandteile mehr aufweist. Die Nachverbrennung wird nach dem thermisch/chemischen Profil der Endphase 1.3 durchgeführt. Die oxidativen Bedingungen und die Temperatur werden durch die Luftzufuhr geregelt.

Die Schlackenaufbereitung 3 wird im wesentlichen nach der weiter oben beschriebenen Methode der selektiven Zerkleinerung durchgeführt. Es werden ihr die Schlackenfraktion 12.1 (Rostdurchfall) aus der Verschmelung 1.1 und die beim Austritt aus dem Drehrohrofen schockartig abgekühlte Schlackenfraktion 12.2 aus der Verbrennung 1.2 zugeführt und es entstehen Eisenmetall-Fraktionen 15.1,

Nichteisenmetall-Fraktionen 15.2 und mineralische Fraktionen 16 sowie gegebenenfalls nicht genügend angereicherte Fraktionen 17 und Waschwasser 24.

Beispielsweise weist der Prozess der Schlackenaufbereitung eine Grobzerkleinerung und eine Feinzerkleinerung auf.

- 5 In der Grobzerkleinerung wird die durch Aufschmelzen und Abschrecken entstandene, aus wenig vermischten, metallischen und mineralischen Bereichen bestehende Schlackenmatrix und Fraktionen des vorsortierten Rostdurchfalls insbesondere zwischen metallischen und mineralischen Bereichen gebrochen. Die gemahlene Schlacke wird mit konventioneller Aufbereitungstechnik in mineralische Bestandteile und
- 10 Metallfraktionen aufgetrennt. Es entstehen dabei gegenüber dem aus der Verbrennungsstufe ausgetragenen Schlackenanteil 12.2 metallangereicherte und metallabgereicherte Fraktionen sowie Fraktionen 21, die noch brennbares Material enthalten und in die Verschmelzung 1.1 oder in die Verbrennung 1.2 zurückgeführt werden. Die in der Grobzerkleinerung erhaltenen Teilchengrößen der Fraktionen liegen bei ca.
- 15 4mm

- In der Feinzerkleinerung werden abgereicherte Fraktionen und nicht genügend angereicherte Fraktionen aus der Grobzerkleinerung weiter zerkleinert (Teilchengrößen ca. 0.2mm und weniger) und mit im wesentlichen denselben Methoden ergänzt durch Elektrostatikscheidung und Flotation weiter aufgetrennt. Die dabei entstehenden
- 20 Fraktionen werden vorteilhafterweise entstaubt und die mineralische Fraktion gegebenenfalls zur Auswaschung von wasserlöslichen Schadstoffen gewaschen.

Die Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung 2 weist im wesentlichen die folgenden Schritte auf: eine Aschenabtrennung 2.1, eine Aschenaufbereitung 2.2 und eine Rauchgasreinigung 2.3.

5 In der Aschenabtrennung 2.1 wird das abgekühlte Rauchgas 11 aus der Nachverbrennung in feste Filterasche 25, die die in der thermischen Behandlung verdampften Schwermetalle und Schwermetallchloride enthält, und vorgereinigtes Rauchgas 26 aufgetrennt. Es handelt sich im wesentlichen um eine Filtrierung.

10 In der Aschenaufbereitung 2.2 werden die aus dem Rauchgas 11 abgetrennte Filterasche 25, Fraktionen 17 aus der Schlackenaufbereitung 3 und gegebenenfalls weitere feste Rückstände wie Schlämme aus der Rauchgasreinigung in eine metallangereicherte Fraktion 13 und eine metallabgereicherte Fraktion 14 aufgetrennt. Der Aschenaufbereitung 2.2 werden dazu beispielsweise ungereinigtes (chloridhaltiges) Rauchgas 11 aus der Nachverbrennung 1.3 und Salzsäure 27 aus der Rauchgasreinigung 2.3 zugeführt. Es entstehen in der Aschenaufbereitung 2.2 eine metallangereicherte Fraktion 13, die aus dem Verfahren ausgeschleust wird, eine metallabgereicherte Fraktion 14, die in die Verbrennung 1.2 oder Verschwelung 1.1 zurückgeführt wird, und Abgas 28, das in die Rauchgasreinigung 2.3 geführt wird.

20 Die in der Aschenaufbereitung 2.2 behandelten Rückstände (Flugasche 25, Fraktionen 17 und weitere Rückstände) werden granuliert (Granulat mit Teilchengrößen von 0,5 bis 1,5mm) und in einer Wirbelschichtanlage oder in einem Drehrohr bei Temperaturen von 850 bis 1000°C einer salzsäurehaltigen Atmosphäre ausgesetzt, wobei flüchtige Schwermetalle und Metallchloride in die Gasphase übergehen und aus dieser durch Kondensation und Filtration abgetrennt werden.

Wird die Aschenaufbereitung ohne salzsäurehaltige Atmosphäre durchgeführt, wird der Asche gegebenenfalls Chlorid als festes Salz oder Lösung zugegeben und die Asche wird in einem Drehrohr oder in einem Ringspaltofen bei Temperaturen von 850 bis 1000°C behandelt.

- 5 In der Rauchgasreinigung 2.3 wird das vorgereinigte Rauchgas 26 aus der Aschenabtrennung 2.1 und Abgas 28 aus der Aschenaufbereitung 2.2 nach an sich bekannten Methoden weiter gereinigt. Dabei werden Abwasser 24 aus der Schlackenaufbereitung 3 mit verwendet und es entstehen gereinigtes Abgas 18.1 und Abwasser 18.2, die aus dem Verfahren abgeführt werden, sowie Salzsäure 27, die mindestens teilweise in die Aschenaufbereitung 2.2 zurückgeführt wird. Es können auch ebenfalls bekannte trockene oder quasi trockene Abgasreinigungsverfahren zur Anwendung kommen, in denen kein Abwasser und keine Salzsäure anfällt.
- 10

Es zeigt sich, dass bei einer Aufbereitung von typischem Siedlungsabfall nach dem erfindungsgemässen Verfahren Fraktionen mit den folgenden Merkmalen ausgeschleust werden können:

15

- Eisenmetall-Fraktion aus der Schlackenaufbereitung:
Metallgehalt: >20%
- Nichteisenmetall-Fraktion aus der Schlackenaufbereitung:
Metallgehalt: Cu > 5%
- 20 • Metallfraktion aus der Rauchgasaufbereitung:
Metallgehalte: Zn > 10%
- mineralische Fraktion aus der Schlackenaufbereitung:
Metallgehalt: Cu < 0,15%, mittlere Korngrösse < 0,2mm,

In dieser Fraktion finden sich Kupferteilchen mit durch Aufschmelzung kugelförmigen Formen und Eisen- oder Stahlteilchen mit mechanisch entstandenen Formen. Die Fraktion hat gegebenenfalls puzzolanische Eigenschaften durch amorphes Siliziumoxid und/oder enthält Kalk in totgebranntem Zustand.

- 5 Insbesondere die mineralischen Anteile der Fraktionen zeigen mikroskopische Strukturen, aus denen Rückschlüsse auf die durchlaufene thermische Behandlung geschlossen werden können.

Es zeigt sich, dass mindestens 50% von im Ausgangsprodukt metallisch vorhandenem Kupfer und Eisen sowie mindestens 50% der im Ausgangsprodukt vorhandenen, flüchtigen Schwermetalle (Zn, Pb, Cd) in den Nichteisenmetall-Fractionen und Eisenmetallfraktionen der Schlackenaufbereitung bzw. der Metallfraktion aus der Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung einer Wiedergewinnung zugeführt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere durch die konsequente Schwermetallabtrennung und -aufkonzentrierung aus. Dadurch sollen die erzeugten Stoffe, insbesondere mineralische und metallische Fraktionen, weiterverwendet werden können. Zusätzlich ist noch hervorzuheben, dass die für die Schwermetallabdampfung und Immobilisierung günstigen Prozessbedingungen, wie sie oben beschrieben sind, sich zusätzlich vorteilhaft auf die Emissionen von organischen Stoffen auswirken. Hervorzuheben sind auch der verbesserte Ausbrand vom Abgas und dem mineralischen Rückstand (C, CO, etc.). Ebenfalls führen die sehr hohen Temperaturen zu einer Zerstörung von Dioxinen und deren Vorläuferprodukten. Bezüglich der Stickoxidemissionen führt die konsequente Luftstufung neben der Schwermetallabdampfung ebenfalls zu einer deutlichen Verringerung der Stickoxidemissionen im Rohgas (< 200mg/Nm³).

Das erfindungsgemässe Verfahren hat somit nicht nur sehr gute Eigenschaften bezüglich der Schwermetalle sondern auch bezüglich organischer Schadstoffe.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Aufbereitung von schwermetallhaltigen Sekundärrohstoffen (10) in brennbarem Verbund, welches Verfahren eine thermische Behandlung (1) des Sekundärrohstoffes (10), eine Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) eines aus
5 der thermischen Behandlung anfallenden Rauchgas/Filteraschen-Anteils (11) und eine Schlackenaufbereitung (3) eines aus der thermischen Behandlung (1) anfallenden Schlackenanteils (12) aufweist, wobei in der thermischen Behandlung (1) unter reduktiven Bedingungen flüchtige Schwermetalle und durch Chloridzugabe erzeugte, flüchtige Metallchloride in den Rauchgas/Filteraschen-Anteil (11)
10 überführt werden, mineralische Bestandteile des Schlackenanteils (12) mindestens teilweise aufgeschmolzen, Eisen- und Stahlanteile zur Verhinderung von Legierungsbildungen in ungeschmolzenem Zustand belassen und brennbare Anteile in einer oxidativen Stufe verbrannt werden und wobei in der Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) mit Hilfe einer chemischen Filteraschenbe-
15 handlung der Filterasche und in der Schlackenaufbereitung (3) durch mechanische Zerkleinerung und Fraktionierung metallangereicherte und metallabgereicherte Fraktionen (13, 14, 15, 16, 17) hergestellt werden.

2. Verfahren zur Aufbereitung von schwermetallhaltigen Sekundärrohstoffen (10) in brennbarem Verbund, welches Verfahren eine thermische Behandlung (1) des
20 Sekundärrohstoffes (10), eine Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) eines aus der thermischen Behandlung (1) anfallenden Rauchgas/Filteraschen-Anteils (11) und eine Schlackenaufbereitung (3) eines aus der thermischen Behandlung (1) anfallenden Schlackenanteils (12) aufweist, wobei in der thermischen Behandlung (1) unter reduktiven Bedingungen flüchtige Schwermetalle und durch Chloridzugabe erzeugte flüchtige Metallchloride in den Rauchgas/Filteraschen-Anteil
25

(11) überführt und brennbare Anteile in einer oxidativen Stufe verbrannt werden und wobei in der Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) mit Hilfe einer chemischen Filteraschenbehandlung metallangereicherte und metallabgereicherte Fraktionen (13, 14) hergestellt werden.

- 5 3. Verfahren zur Aufbereitung von schwermetallhaltigen Sekundärrohstoffen (10) in brennbarem Verbund, welches Verfahren eine thermische Behandlung (1) des Sekundärrohstoffes (10), eine Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) eines aus der thermischen Behandlung (1) anfallenden Rauchgas/Filteraschen-Anteils (11) und eine Schlackenaufbereitung (3) eines aus der thermischen Behandlung (1) anfallenden Schlackenanteils (3) aufweist, wobei in der thermischen Behandlung (1) mineralische Bestandteile des Schlackenanteils (12) mindestens teilweise aufgeschmolzen, Eisen- und Stahlanteile zur Verhinderung von Legierungsbildungen in ungeschmolzenem Zustand belassen und brennbare Anteile in einer oxidativen Stufe verbrannt werden und wobei in der Schlackenaufbereitung (3) durch mechanische Zerkleinerung und Fraktionierung metallangereicherte und metallabgereicherte Fraktionen (15, 16, 17) hergestellt werden.
- 10
- 15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Schlackenanteil (12) bei der Entnahme aus der thermischen Behandlung (1) schockartig abgekühlt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 3 oder 4, wobei die thermische Behandlung (1) derart gesteuert wird, dass die Temperatur des Schlackenanteils (12) zur Verhinderung des Schmelzens von Eisen- und Stahlanteilen nicht über 1400°C steigt und mindestens während eines Teils der thermischen Behandlung (1) zum Aufschmelzen der mineralischen Anteile und der Kupferanteile über 1100°C liegt.
- 20

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei Fraktionen (17) mit ungenügender Metallanreicherung aus der Schlackenaufbereitung (3) in die Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) oder in die thermische Behandlung (1) zurückgeführt werden.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei in die Schlackenmatrix eingelagerte, unverbrannte Schlackenanteile aus der Schlacken-Aufbereitung (3) in die thermische Behandlung (1) zurückgeführt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei in der Schlackenaufbereitung (3) zur Fraktionierung mindestens eine der folgenden Fraktioniermethoden angewendet wird: Siebung, Dichtesortierung, Magnetscheidung, Wirbelstromscheidung, Elektrostatikscheidung, Flotation.
10
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei die Temperatur des Schlackenanteil (12) zum Totbrennen von Kalkanteilen mindestens während eines Teils der thermischen Behandlung (1) bei ca. 1200°C liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei zur Fraktionierung in der Schlackenaufbereitung (3) zusätzlich nassmechanische Methoden angewendet werden.
15
11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei metallabgereicherte, mineralische Fraktionen (16) aus der Schlackenaufbereitung (3) gewaschen werden.
12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die chemische Filteraschenbehandlung eine thermochemische oder eine nasschemische Behandlung ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei für die thermochemische Filteraschenbehandlung eine salzsäurehaltige Atmosphäre angewendet wird oder der Filterasche Chloride in fester oder gelöster Form zugegeben werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei metallabgereicherte Fraktionen (14) aus der
5 Rauchgas/Filteraschenaufbereitung (2) als Chloridzugabe in die thermische Behandlung (1) zurückgeführt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die thermische Behandlung (1) in eine dreistufige Verbrennung mit einer Verschmelzungsstufe (1.1), einer Verbrennungsstufe (1.2) und einer Nachverbrennungsstufe (1.3) integriert wird, wobei die Verschmelzungsstufe (1.1) als Metallabdampf-Stufe, die Verbrennungsstufe (1.2) als
10 Metallchloridabdampf-Stufe und als oxidative Stufe für den Schlackenanteil (12) und die Nachverbrennungsstufe (1.3) als oxidative Stufe für den Rauchgas/Filteraschen-Anteil (11) durchgeführt wird und wobei die metallabgereicherte Fraktion (14) aus der Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) in die Verbrennungsstufe (1.2) oder in die Verschmelzungsstufe (1.1) zurückgeführt wird.
15
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Verschmelzungsstufe (1.1) auf einem Rost, die Verbrennungsstufe (1.2) in einem Drehrohrofen und die Nachverbrennungsstufe (1.3) in einer Nachbrennkammer durchgeführt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 oder 16, wobei während der Verschmelzungsstufe (1.1) und nach der Verbrennungsstufe (1.2) Schlackenfraktionen (12.1, 12.2) aus der thermischen Behandlung (1) entnommen und der Schlackenaufbereitung (3) zugeführt werden.
20

18. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Abwasser (24) aus der Schlackenaufbereitung (3) in die Rauchgasreinigung (2.3) oder in die Verbrennungsstufe (1.2) geführt wird.
19. Einrichtung zur Durchführung eines Verfahrens zur Aufbereitung von schwermetallhaltigen Sekundärrohstoffen (10) in brennbarem Verbund, welche Einrichtung Mittel für eine thermisch und chemisch gesteuerte thermische Behandlung (1) des Sekundärrohstoffes (10), Mittel für eine Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) eines aus der thermischen Behandlung (1) anfallenden Rauchgas/Filteraschen-Anteils (11) und Mittel für eine Schlackenaufbereitung (3) eines aus der thermischen Behandlung (10) anfallenden Schlackenanteils (12) aufweist, wobei für die Mittel zur thermischen Behandlung (1) eine Chloridzuführung, für die Mittel zur Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) Mittel zur chemischen Filteraschenbehandlung und für die Mittel zur Schlackenaufbereitung (3) Mittel zur mechanischen Zerkleinerung und Mittel zur Fraktionierung vorgesehen sind.
20. Einrichtung zur Durchführung eines Verfahrens zur Aufbereitung von schwermetallhaltigen Sekundärrohstoffen (10) in brennbarem Verbund, welche Einrichtung Mittel für eine thermisch und chemisch gesteuerte thermische Behandlung (1) des Sekundärrohstoffes (10), Mittel für eine Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) eines aus der thermischen Behandlung (1) anfallenden Rauchgas/Filteraschen-Anteils (11) und Mittel für eine Schlackenaufbereitung (3) eines aus der thermischen Behandlung (1) anfallenden Schlackenanteils (12) aufweist, wobei für die Mittel zur thermischen Behandlung (1) eine Chloridzuführung und für die Mittel zur Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) Mittel zur chemischen Filteraschenbehandlung vorgesehen sind.

21. Einrichtung zur Durchführung eines Verfahrens zur Aufbereitung von schwermetallhaltigen Sekundärrohstoffen (10) in brennbarem Verbund, welche Einrichtung Mittel für eine thermisch und chemisch gesteuerte thermische Behandlung (1) des Sekundärrohstoffes (10), Mittel für eine Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) eines aus der thermischen Behandlung (1) anfallenden Rauchgas/Filteraschen-Anteils (11) und Mittel für eine Schlackenaufbereitung (3) eines aus der thermischen Behandlung (1) anfallenden Schlackenanteils (12) aufweist, wobei für die Mittel zur Schlackenaufbereitung (3) Mittel zur mechanischen Zerkleinerung und Mittel zur Fraktionierung vorgesehen sind.
22. Einrichtung nach einem der Ansprüche 19 bis 21, wobei zwischen den Mitteln zur thermischen Behandlung (1) und den Mitteln zur Schlackenaufbereitung (3) Mittel zum Abschrecken des Schlackenanteils (12) vorgesehen sind.
23. Einrichtung nach einem der Ansprüche 19 oder 20, wobei die Mittel für eine chemische Filteraschenbehandlung Mittel zur Erstellung einer salzsäurehaltigen Atmosphäre oder Mittel zur Zugabe von Chloriden in fester oder gelöster Form zur Filterasche aufweisen.
24. Einrichtung nach Anspruch 23, wobei sie eine Rückführung für metallabgereicherte Fraktionen (14) aus der Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) in die thermische Behandlung (1) aufweist.
25. Einrichtung nach einem der Ansprüche 22 bis 24, wobei die Mittel für eine chemische Filteraschenbehandlung eine Wirbelschichtanlage, ein Drehrohr oder einen Ringspaltofen aufweisen.

26. Einrichtung nach einem der Ansprüche 19 oder 21, wobei zusätzlich eine Rückführung für Fraktionen (17) aus der Schlackenaufbereitung (3) in die thermische Behandlung (1) oder in die Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) vorgesehen ist.
- 5 27. Einrichtung nach einem der Ansprüche 19 bis 25, wobei die Mittel zur thermischen Behandlung (1) einen Verschmelgsrost, einen Drehrohfen und eine Nachbrennkammer aufweisen.
- 10 28. Aus einem schwermetallhaltigen Sekundärrohstoff (10) in brennbarem Verbund in einem Verfahren mit thermischer Behandlung (1), mit Rauchgas/Filteraschen-Aufbereitung (2) und Schlackenaufbereitung (3) hergestellte, metallabgereicherte, mineralische Fraktion (16) dadurch gekennzeichnet dass die Fraktion puzzolanisch oder latent hydraulisch ist und dass sie in eine durch mindestens teilweises Aufschmelzen glasartigen Schlackenmatrix eingelagerte Kupferteilchen mit durch Aufschmelzen erzeugten kugeligen Formen und Eisen- oder Stahlteilchen mit mechanisch erzeugten Formen enthält.
- 15
29. Fraktion nach Anspruch 27 weiter gekennzeichnet durch eine mittlere Korngrösse von weniger als 0,2mm.
30. Fraktion nach Anspruch 27 oder 28 und weiter gekennzeichnet dadurch, dass der darin enthaltene Kalk totgebrannt ist.
- 20 31. Verwendung der Fraktion nach einem der Ansprüche 27 bis 29 als Baustoff.

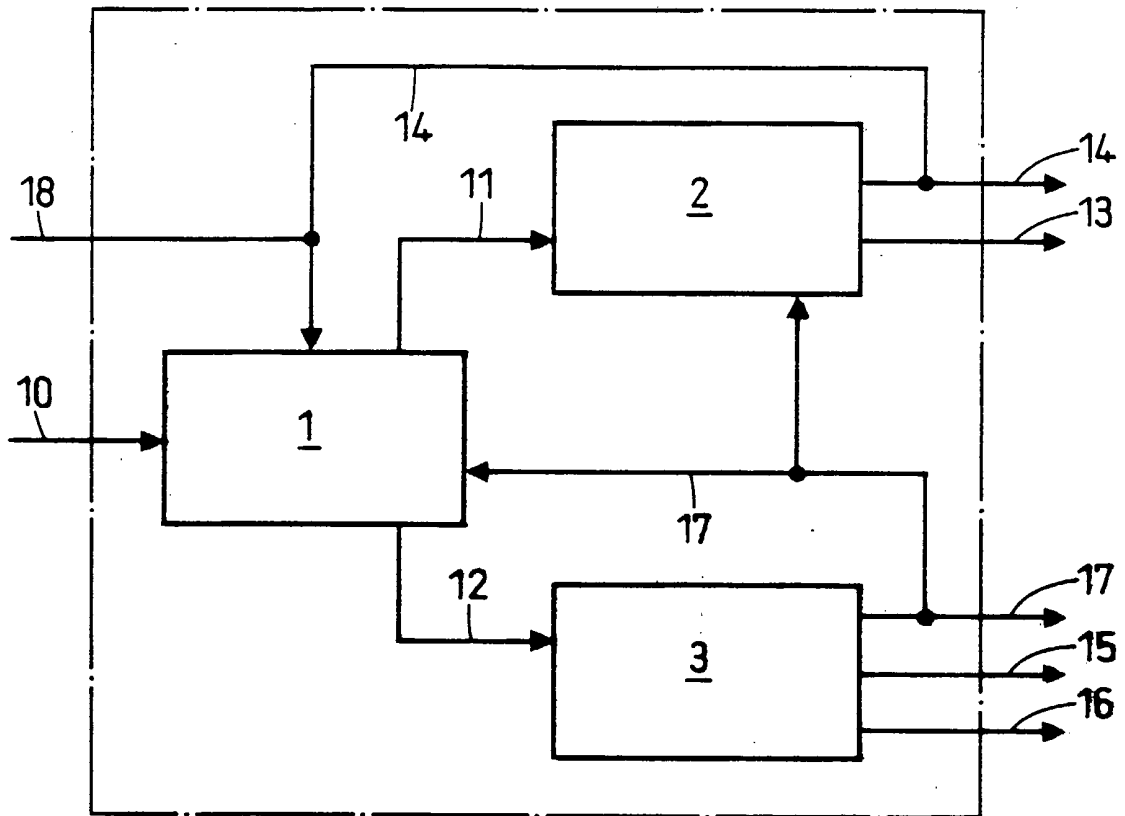


FIG. 1

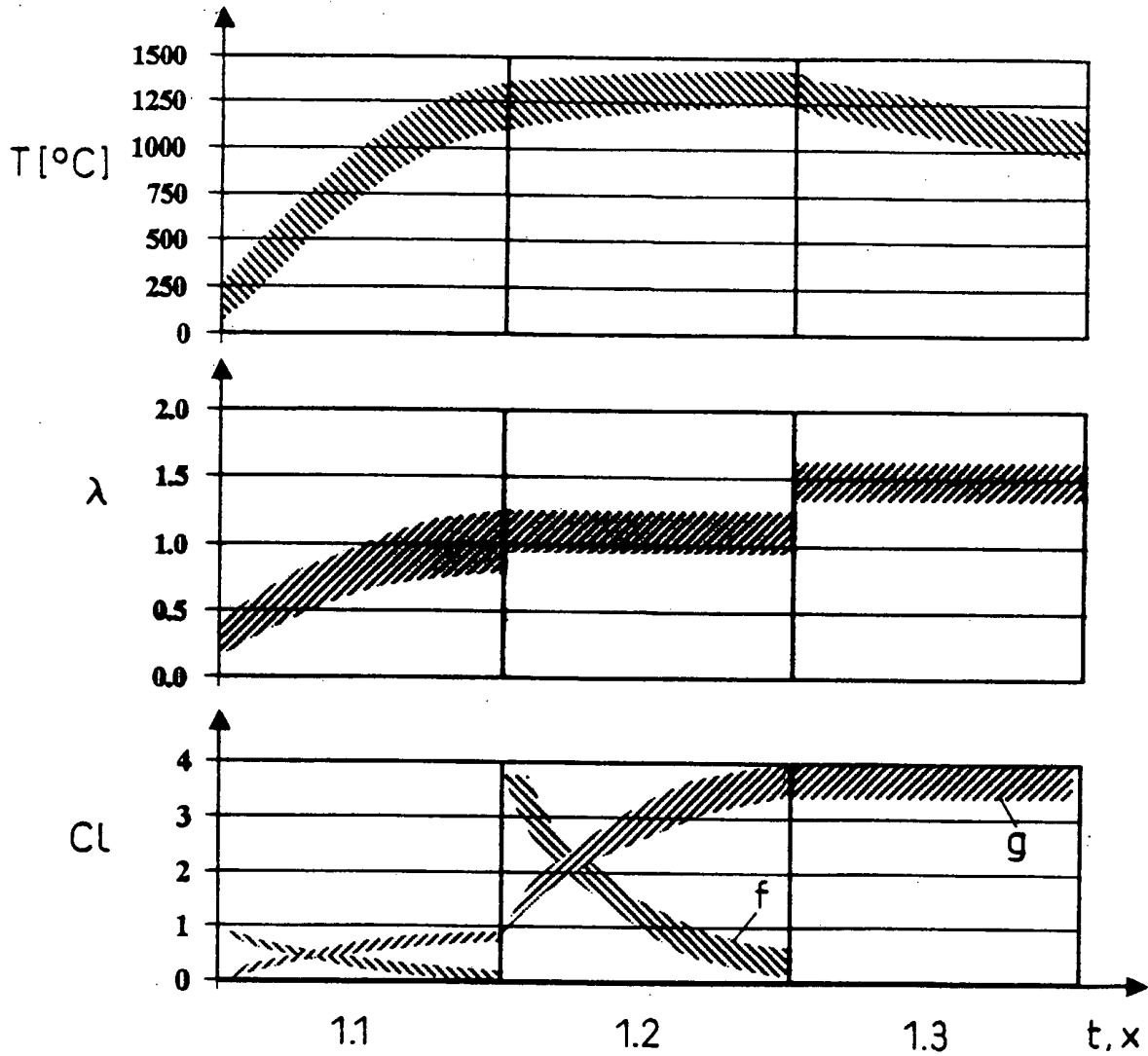


FIG. 2

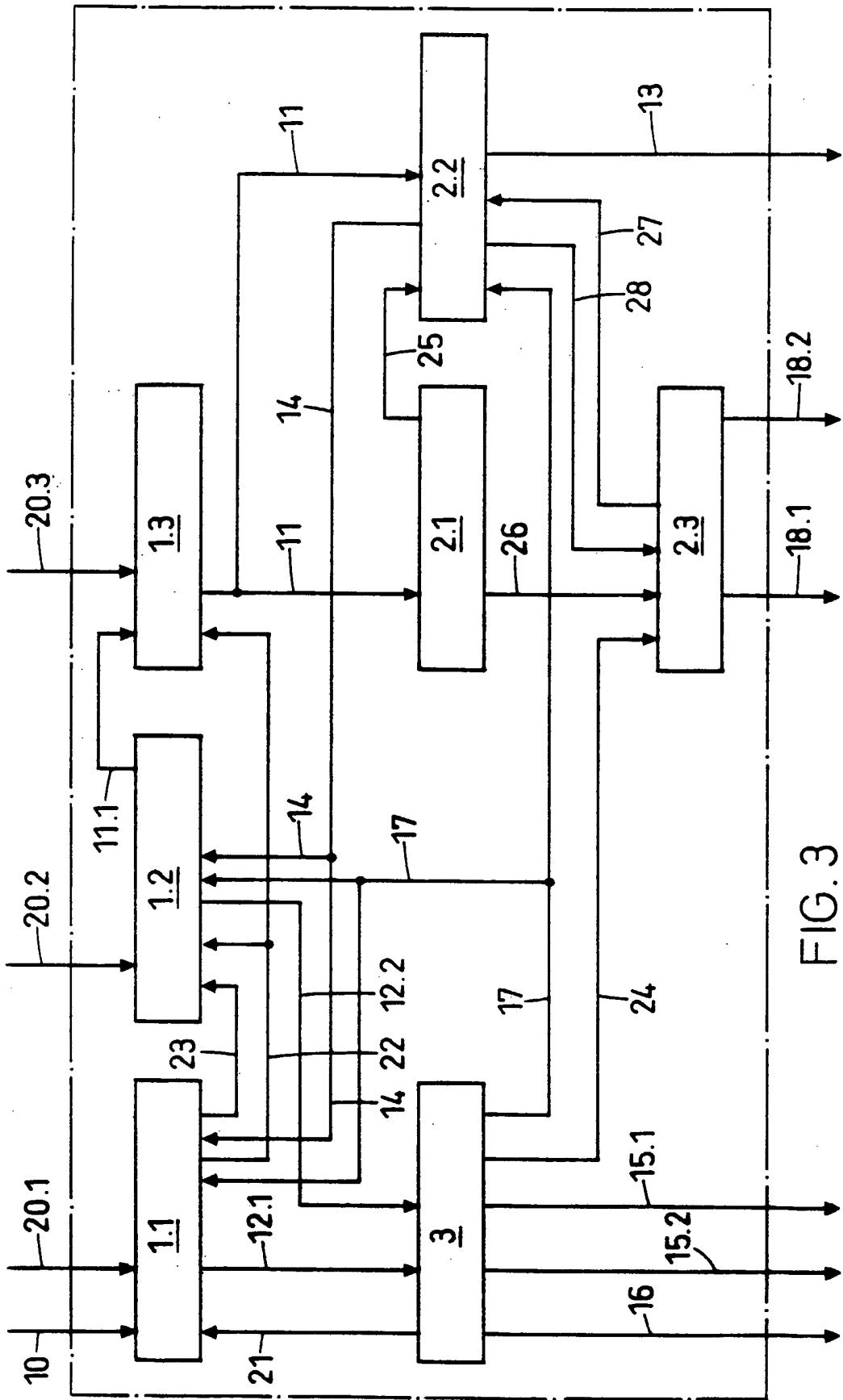


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In **onal Application No**
PCT/CH 01/00046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D53/64 B01D53/73 C22B7/04 B09B3/00

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 7 B01D C22B B09B

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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 716 392 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 25 August 1995 (1995-08-25) page 4, line 2 -page 5, line 7 page 5, line 23 -page 7, line 25 page 8, line 8-13; figure	1-3,5,8, 9,12, 19-21, 28-30
Y	claims 1,2 ---	31
X	US 5 667 553 A (KEEGEL JR JOSEPH F) 16 September 1997 (1997-09-16) column 5, line 66 -column 6, line 19 column 7, line 36 -column 8, line 8 --- -/--	2,4,12, 20,22

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

Date of mailing of the international search report

2 April 2001

09/04/2001

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

Maremonti, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/CH 01/00046

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 940 166 A (CT UMWELTTECHNIK AG) 8 September 1999 (1999-09-08) cited in the application column 2, line 26 -column 4, line 6; claim 1; figure 1 ---	2,13,14, 20,23, 25,27
A	EP 0 691 160 A (ABB RESEARCH LTD) 10 January 1996 (1996-01-10) cited in the application claims 1-4; figure column 3, line 18-24 ---	1,3,8, 19,21, 28,29
Y	---	31
A	WO 93 17280 A (KUENSTLER HANS) 2 September 1993 (1993-09-02) cited in the application page 12, line 14 -page 13, line 25 page 14, line 5-23; figure 2 ---	1-31
A	EP 0 767 342 A (VON ROLL UMWELTTECHNIK AG) 9 April 1997 (1997-04-09) the whole document ---	1-31
A	WO 97 29214 A (RESCH HERIBERT ;EDLINGER ALFRED (CH); HOLDERBANK FINANC GLARUS (CH) 14 August 1997 (1997-08-14) the whole document -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 01/00046

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2716392 A	25-08-1995	DE 69503363 D	13-08-1998
		DE 69503363 T	11-02-1999
		EP 0746384 A	11-12-1996
		ES 2121353 T	16-11-1998
		WO 9522373 A	24-08-1995
US 5667553 A	16-09-1997	US 5538532 A	23-07-1996
EP 0940166 A	08-09-1999	EP 0940165 A	08-09-1999
		JP 2000051657 A	22-02-2000
EP 0691160 A	10-01-1996	DE 4423927 A	11-01-1996
		AT 199326 T	15-03-2001
		JP 8168694 A	02-07-1996
WO 9317280 A	02-09-1993	AT 173332 T	15-11-1998
		CA 2108677 A	27-08-1993
		DE 59309121 D	17-12-1998
		EP 0581918 A	09-02-1994
		JP 6507232 T	11-08-1994
EP 0767342 A	09-04-1997	AT 198790 T	15-02-2001
		CA 2185964 A	07-04-1997
		CZ 9602904 A	16-04-1997
		DE 59606339 D	22-02-2001
		HU 9602730 A, B	28-08-1998
		JP 3049210 B	05-06-2000
		JP 9126428 A	16-05-1997
		NO 964229 A	07-04-1997
		PL 316406 A	14-04-1997
WO 9729214 A	14-08-1997	AT 405191 B	25-06-1999
		AT 23396 A	15-10-1998
		CA 2216714 A	14-08-1997
		CZ 9703058 A	13-01-1999
		EP 0820532 A	28-01-1998
		HR 970030 A	30-04-1998
		HU 9901450 A	30-08-1999
		SK 132497 A	08-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/CH 01/00046

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D53/64 B01D53/73 C22B7/04 B09B3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01D C22B B09B

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)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 716 392 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 25. August 1995 (1995-08-25) Seite 4, Zeile 2 -Seite 5, Zeile 7 Seite 5, Zeile 23 -Seite 7, Zeile 25 Seite 8, Zeile 8-13; Abbildung	1-3,5,8, 9,12, 19-21, 28-30
Y	Ansprüche 1,2	31
X	US 5 667 553 A (KEEGEL JR JOSEPH F) 16. September 1997 (1997-09-16) Spalte 5, Zeile 66 -Spalte 6, Zeile 19 Spalte 7, Zeile 36 -Spalte 8, Zeile 8 -/--	2,4,12, 20,22

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden 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)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T 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

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer 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

2. April 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/04/2001

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

Maremonti, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 940 166 A (CT UMWELTECHNIK AG) 8. September 1999 (1999-09-08) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 26 -Spalte 4, Zeile 6; Anspruch 1; Abbildung 1 ----	2,13,14, 20,23, 25,27
A	EP 0 691 160 A (ABB RESEARCH LTD) 10. Januar 1996 (1996-01-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4; Abbildung Spalte 3, Zeile 18-24 ----	1,3,8, 19,21, 28,29
Y	-----	31
A	WO 93 17280 A (KUENSTLER HANS) 2. September 1993 (1993-09-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 12, Zeile 14 -Seite 13, Zeile 25 Seite 14, Zeile 5-23; Abbildung 2 ----	1-31
A	EP 0 767 342 A (VON ROLL UMWELTECHNIK AG) 9. April 1997 (1997-04-09) das ganze Dokument ----	1-31
A	WO 97 29214 A (RESCH HERIBERT ;EDLINGER ALFRED (CH); HOLDERBANK FINANC GLARUS (CH) 14. August 1997 (1997-08-14) das ganze Dokument -----	1-31

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 01/00046

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2716392	A	25-08-1995	DE 69503363 D	13-08-1998
			DE 69503363 T	11-02-1999
			EP 0746384 A	11-12-1996
			ES 2121353 T	16-11-1998
			WO 9522373 A	24-08-1995

US 5667553	A	16-09-1997	US 5538532 A	23-07-1996

EP 0940166	A	08-09-1999	EP 0940165 A	08-09-1999
			JP 2000051657 A	22-02-2000

EP 0691160	A	10-01-1996	DE 4423927 A	11-01-1996
			AT 199326 T	15-03-2001
			JP 8168694 A	02-07-1996

WO 9317280	A	02-09-1993	AT 173332 T	15-11-1998
			CA 2108677 A	27-08-1993
			DE 59309121 D	17-12-1998
			EP 0581918 A	09-02-1994
			JP 6507232 T	11-08-1994

EP 0767342	A	09-04-1997	AT 198790 T	15-02-2001
			CA 2185964 A	07-04-1997
			CZ 9602904 A	16-04-1997
			DE 59606339 D	22-02-2001
			HU 9602730 A, B	28-08-1998
			JP 3049210 B	05-06-2000
			JP 9126428 A	16-05-1997
			NO 964229 A	07-04-1997
			PL 316406 A	14-04-1997

WO 9729214	A	14-08-1997	AT 405191 B	25-06-1999
			AT 23396 A	15-10-1998
			CA 2216714 A	14-08-1997
			CZ 9703058 A	13-01-1999
			EP 0820532 A	28-01-1998
			HR 970030 A	30-04-1998
			HU 9901450 A	30-08-1999
			SK 132497 A	08-04-1998
