

Verfahren und Vorrichtung zum Recycling von wertmetallhaltigen Abfallstoffen

Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft Verfahren zum Recycling von wertmetallhaltigen Abfallstoffen in einem Wirbelschichtofen, umfassend die Phasen I) Anfahren des Wirbelschichtofens; und II) Kontinuierliche Behandlung der wertmetallhaltigen Abfallstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirbelschichtofen während der Phase II der kontinuierlichen Behandlung der wertmetallhaltigen Abfallstoffe autotherm betrieben wird, wobei die Prozesstemperatur über
10 den Füllstand des Wirbelschichtofens und die Materialdurchflussrate geregelt wird. Die Erfindung stellt weiterhin eine Vorrichtung umfassend einen Wirbelschichtofen zum Recycling von wertmetallhaltigen Abfallstoffen in einem kontinuierlichen autothermen Verfahren bereit. Die wertmetallhaltigen Abfallstoffe stammen beispielsweise aus Erdölraffinerien und der chemischen Industrie.

15

Hintergrund der Erfindung

Die Erfindung steht beispielsweise im Zusammenhang mit der Erdölverarbeitung und – veredelung. Das aus den Lagerstätten gewonnene Rohöl wird vor Ort für den Transport zur Raffinerie aufbereitet, d. h., im Wesentlichen grob von Sedimenten und Wasser getrennt. Nach
20 diesen ersten Verarbeitungsschritten wird es als Erdöl zu den Raffinerien geliefert. Hier wird das Flüssigkeitsgemisch in weiteren komplizierten und aufeinanderfolgenden Einzelschritten in unterschiedliche Fraktionen getrennt und zu verkaufsfähigen Produkten aufbereitet. Die Technik ist heute so weit fortgeschritten, dass keinerlei Stoffe des Rohöls unverwendet bleiben. Selbst das überall, aber unerwünscht als Nebenprodukt anfallende Raffineriegas, findet
25 Verwendung. Es wird entweder direkt in den Prozessöfen als Energieträger benutzt oder in der chemischen Weiterverarbeitung als Synthesegas eingesetzt. Die Erdölaufarbeitung umfasst u.a. die Erdölreinigung und Entsalzung, die sogenannte Primärverarbeitung und die Sekundärverarbeitung, wobei das Erdöl mittels Destillation in Bestandteile wie Leichtbenzin (Naphtha), darunter Kerosin, Dieselmotortreibstoff und leichtes Heizöl getrennt wird. Der dabei
30 entstehende Rückstand wird erneut destilliert, um ihn in weitere Produkte aufzutrennen.

Nach der Sekundärverarbeitung wird eine Reihe von Veredlungsverfahren angewendet, um die Qualität der Zwischenprodukte zu verbessern. Fast alle Mineralölprodukte, die die Raffinerie verlassen, sind nicht nur einfach aus Erdöl destilliert/rektifiziert. So werden

Vergaserkraftstoffe, Dieselmotorkraftstoff, Heizöl (extraleicht) für Immobilien und Heizöl für Industrieanlagen (Heizöl schwer) aus verschiedenen Zwischenprodukten / Komponenten zusammengemischt, die bei den nachfolgend genannten Herstellungsprozessen erzeugt werden. In dem sogenannten Hydrotreating und dem Claus-Verfahren wird eine Entschwefelung der bei

5 der fraktionierten Destillation anfallenden Schmier- und Heizöle vorgenommen. Da diese Produkte reich an Schwefelverbindungen sind, würden diese bei der Verbrennung giftiges Schwefeldioxid freisetzen. Beim Hydrotreating werden die zu entschwefelnden Öle mit Wasserstoff vermischt und erhitzt. Das heiße Gemisch gelangt in einen mit einem Katalysator gefüllten Reaktor. Bei einer Temperatur von ca. 350 °C reagiert der Wasserstoff mit den

10 Schwefelverbindungen zu Schwefelwasserstoff. Beim nachfolgenden Claus-Verfahren wird der angefallene Schwefelwasserstoff mit Luftsauerstoff in einem Reaktor verbrannt. Es lässt sich dabei Schwefel gewinnen. Eingesetzt werden dabei Katalysatoren, die Wertmetalle enthalten, wie Nickel, Molybdän, Wolfram oder Kobalt auf Aluminiumoxid. Ähnliche wertmetallhaltige Katalysatoren werden beim Hydrocracking und in Platformer-Einheiten

15 verwendet.

Katalysatoren werden auch beim Reforming eingesetzt. Das katalytische Reforming hat zum Ziel, die Oktanzahl des Rohbenzins (Siedebereich 75–180 °C) zu erhöhen und aromatische Kohlenwasserstoffe zu erzeugen. Weiterhin erhält man Wasserstoff als Produkt, der in den

20 Hydrotreating-Prozessen und in Hydrocracking-Prozessen eingesetzt wird. Das Reforming läuft bei ca. 500°C und 5–40 bar in einem Wanderbettreaktor ab. Eingesetzt werden dabei bifunktionelle Katalysatoren (Platin-Zinn oder Platin-Rhenium, auf chloriertem Aluminiumoxid oder Zeolithen). An den Metallzentren des Katalysators laufen dabei bevorzugt die Hydrierungs-/Dehydrierungsreaktionen ab, während die Säurezentren Isomerisierungs- und

25 Ringschlussreaktionen katalysieren. Eine unerwünschte Nebenreaktion ist die Verkokung des Katalysators durch Polymerisations- und Dehydrierungsreaktionen. Die Verkokung wird durch Abbrennen des Kokes und anschließender Oxychlorierung des Katalysators entfernt.

Die Lebensdauer von Katalysatoren ist begrenzt. Sie verlieren ihre Wirksamkeit je nach Prozess

30 in einem Zeitraum von einigen Sekunden bis zu mehreren Jahren. Häufig tritt neben dem Verlust an Aktivität auch eine Verschlechterung der Selektivität auf. Nach Abfallen des Katalysatorwirkungsgrades unter einen gewünschten Grenzwert müssen die Katalysatoren deshalb aus den Erdölraffinerieprozessen entfernt und durch neue Katalysatoren ersetzt werden. Eine Regeneration der aus den Erdölraffinerieprozessen stammenden Katalysatorchargen mit

dem Ziel der Wiederverwendung ist derzeit jedoch nicht unbegrenzt möglich. Die aus den Erdölraffinerieprozessen stammenden Katalysatorchargen stellen deshalb Abfallprodukte dar, die Aufgrund des hohen Gehaltes an Schwefel und Ölbestandteilen als Sondermüll einzustufen sind. Um hohe Kosten für die Entsorgung und Lagerung als Sondermüll zu vermeiden, stellt
5 die vorliegende Erfindung ein Verfahren und eine Vorrichtung bereit, mit deren Hilfe wertmetallhaltige Abfallstoffe, wie die aus den Erdölraffinerieprozessen stammenden Katalysatorchargen, aufgearbeitet werden können, d.h. schädliche Schwefel und Ölbestandteile effektiv entfernt werden können. Die wiederaufgearbeiteten Katalysatorchargen weisen hohe Gehalte an Nickel, Wolfram, Molybdän oder Cobalt sowie Aluminiumoxid auf und stellen
10 begehrte Rohstoffe in der Stahlindustrie dar. Wertmetallhaltige Abfallstoffe fallen, neben Erdölraffinerien, auch in andern Bereichen der Industrie an, in denen wertmetallhaltige Stoffe mit organischen Stoffen verunreinigt werden. Die Erfindung leistet damit einen wesentlichen Beitrag zur Reduzierung des CO₂ – Fußabdrucks dieser Industriezweige und schließt, als Teil der Kreislaufwirtschaft, den Materialkreislauf für die genannten Wertmetalle.

15

Die vorliegende Erfindung basiert auf einem Wirbelschichtofen, der nach dem Anfahrprozess autotherm betrieben wird und in dem in einem kontinuierlichen Verfahren das Recycling der wertmetallhaltigen Abfallstoffe, wie beispielsweise von aus Erdölraffinerieprozessen stammenden Katalysatorchargen, erfolgt.

20

Verfahren zur Wiederaufbereitung von Katalysatoren aus Erdölraffinerien sind beispielsweise aus der CN104415797 A und der CN104549564A bekannt. Die Wiederaufbereitung erfolgt hier jedoch unter Verwendung von zusätzlich in die Wirbelschichtöfen eingebrachten Regenerierungsmitteln („regeneration agent“). In dem in der EP0710502 B1 beschriebenen
25 Verfahren werden relativ niedrige Prozesstemperaturen (300°C-680°C) verwendet und es werden halogenhaltige Substanzen in den Wirbelschichtofen eingebracht. Der in der DE4041976 A1 beschriebene Prozess findet bei Überdruck (0,1-0,5MPa) anstelle von Unterdruck statt. D.h. es besteht die Gefahr des Austritts schädlicher Gase aus dem Reaktor. Die EP0332536 B1 offenbart einen Ofen mit zwei Kammern, die jeweils unterschiedliche
30 Temperaturen (T1<730°C, T2<950°C) aufweisen.

Autotherme Schaltungen von Wirbelschichtöfen werden im Stand der Technik lediglich ohne Bezug zur Erdölverarbeitung bzw. zur Katalysatoraufarbeitung aus Erdölraffinerien beschrieben. So beschreibt die DE19953233 A1 ein Verfahren, in dem eine energetische

Kopplung eines exothermen und eines endothermen Prozesses erfolgt, wobei beide Prozesse simultan ablaufen. Die US20020034458 A1 offenbart ein Verfahren zur Gewinnung von reinem Wasserstoff, wofür eine Dampf/Methan-Reformierungsreaktion und eine Sauerstoff/Methan-Oxygenierung unter autothermen Bedingungen genutzt werden. Im Prozess werden gasförmige Kohlenwasserstoffe und Dampf zugeführt. Ein Katalysator dient dem internen Wärmetransport. Die GB1060141 A beschreibt das Cracken von flüssigen Kohlenwasserstoffen zu Stadtgas, Netzgas oder Gasen mit höherem Heizwert bei relativ niedrigen Prozesstemperaturen (400°C-600°C) und unter Zugabe von Dampf. Die US3745940 A offenbart allgemein einen Wirbelschichtofen mit vier verschiedenen Zonen. Die US4291635 A betrifft Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen autogenen Verbrennung von leicht zerreibbaren brennbaren Agglomeraten von Abfallstoffen mit hohem Feuchtigkeitsgehalt im Bereich von ca. 50 bis 75% in einem Wirbelbett.

Herkömmlich erfolgt die Wiederaufbereitung von Katalysatorchargen aus der Erdölveredelung in einem zweistufigen Wirbelschichtofen, wobei das wiederaufzubereitende Material von oben eingetragen wird. Ein oder mehrere Brenner sind in der Regel seitlich angeordnet. Die Materialbewegung erfolgt über Strömungsblätter des Wirbelschichtofens und die Verbrennungsluft. Die herkömmlichen Wiederaufbereitungsverfahren sind sehr energieaufwendig, da die Brenner 24 Stunden am Tag aktiv sein müssen. Die herkömmlichen Wiederaufbereitungsverfahren sind zudem auch ineffizient, da die Materialzuflussrate reduziert werden muss, wenn die Temperatur in den Wirbelschichtofen über eine Solltemperatur hinaus ansteigt. Zudem wird bei herkömmlichen Wirbelschichtöfen im Bereich der Wiederaufbereitung von Katalysatoren aus Erdölraffinerien die Abwärme ungenutzt über den Schornstein abgegeben.

25

Beschreibung der Erfindung

Die erfindungsgemäß aufzuarbeitenden wertmetallhaltigen Abfallstoffe weisen die Besonderheit auf, dass sie Schwefelverunreinigungen sowie brennbare Öl- und Koksreste aufweisen. Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein einfaches, energetisch kostengünstiges Wiederaufbereitungsverfahren bereitzustellen, bei dem gleichzeitig der Austritt schädlicher Gase unterbunden wird, d.h. es soll ein energieeffizientes, umweltfreundliches und CO₂ - emissionsarmes Verfahren bereitgestellt werden.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren zum Recycling von wertmetallhaltigen Abfallstoffen gemäß Anspruch 1. Das Verfahren wird in einem Wirbelschichtofen durchgeführt und umfasst die Phasen:

- 5 I. Anfahren des Wirbelschichtofens; und
- II. Kontinuierliche Bearbeitung der wertmetallhaltigen Abfallstoffe.

Der Wirbelschichtofen wird während der Phase II der kontinuierlichen Bearbeitung der wertmetallhaltigen Abfallstoffe autotherm betrieben. Das Verfahren ist deshalb besonders energieeffizient, da nur während der Anfahrphase einmalig Wärme zugeführt werden muss, um
10 die Prozesstemperatur zu erreichen. Das Verfahren ist auch besonders arm an CO₂ – Emissionen, da während der kontinuierlichen Phase II keine zusätzlichen Brennstoffe zum Betreiben des Wirbelschichtofens zugeführt werden müssen. Während der Phase II der kontinuierlichen Bearbeitung der wertmetallhaltigen Abfallstoffe wird die Prozesstemperatur
15 über den Füllstand des Wirbelschichtofens und die Materialdurchflussrate geregelt.

Unter wertmetallhaltigen Abfallstoffen sind im weitesten Sinne alle Stoffe zu verstehen, die Wertmetalle, wie Nickel, Wolfram, Molybdän und/oder Kobalt enthalten und die durch Behandlung mit organischen Stoffen, insbesondere Kohlenwasserstoffen, verunreinigt worden
20 sind. Verunreinigende Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise fossile Brennstoffe, wie Erdöl. Die wertmetallhaltigen Abfallstoffe stammen aus Erdölraffinieren, Kraftstofferzeugungsanlagen, in denen sogenannte Gas-to-Liquids Verfahren durchgeführt werden, oder aus Erdöl-Crackingverfahren. Vorzugsweise handelt es sich bei den wertmetallhaltigen Abfallstoffen um Katalysatormaterialien, die in den genannten Verfahren
25 und Anlagen eingesetzt worden sind. Das erfindungsgemäße Verfahren und der erfindungsgemäße Wirbelschichtofen sind besonders geeignet für das Recycling von Katalysatormaterialien aus der erdöl- und erdgasverarbeitenden Industrie, insbesondere aus Erdölraffinieren.

30 Katalysatormaterialien aus Erdölraffinieren enthalten beispielhaft ca. 80 % Aluminiumoxid, ca. 12 % Molybdän und ca. 8 % Nickel und/oder Kobalt. Die Katalysatorchargen enthalten außerdem drei Korngrößen Fraktionen: Staub, größere Bruchstücke und einen Anteil mit intakten Katalysatorteilchen. Hauptsächliche Verunreinigungen nach Verwendung der Katalysatorchargen in Erdölveredelungsverfahren sind Ölreste und Schwefel.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Prozesstemperatur in dem Wirbelschichtofen in der kontinuierlichen, autothermen Phase II, in Abhängigkeit von der Wertmetall-Zusammensetzung der Abfallstoffe, im Bereich von 630°C bis 730°C gehalten wird. Wenn die Abfallstoffe einen hohen Anteil an Wolfram aufweisen, wird in einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Temperatur in der kontinuierlichen, autothermen Phase II im Bereich von 630°C bis 650°C gefahren. In allen anderen Fällen die Temperatur in der kontinuierlichen, autothermen Phase II vorzugsweise im Bereich von 720°C bis 730°C gefahren. Damit wird gewährleistet, dass die an den Abfallstoffen anhaftenden Öl- und Koksreste im Wesentlichen vollständig abgebrannt werden. Dabei dienen die an den wertmetallhaltigen Abfallstoffen anhaftenden Öl- und Koksreste selbst als Energiequelle für den autothermen Prozess und das Halten der Prozesstemperatur im Bereich von 630 bis 730°C. Eine weitere externe Zufuhr von Energie oder Brennstoffen ist während der kontinuierlichen, autothermen Phase II nicht vorgesehen und nicht notwendig. Die Temperatur sollte während der kontinuierlichen, autothermen Phase II nicht über 750°C steigen, da Molybdän bei diesen Temperaturen in die Gasphase übergeht und durch den Betrieb des Wirbelschichtofens mit der Abluft ausgeblasen werden würde.

Die Prozesstemperatur wird in der kontinuierlichen, autothermen Phase II vorzugsweise auf einfache Art und Weise über die Steuerung der Rate des Materialdurchflusses in dem bevorzugten Bereich von 630°C bis 730°C gehalten. Dabei hat es sich als günstig erwiesen, wenn die Materialdurchflussrate an wertmetallhaltigen Abfallstoffen 800 bis 1.200 kg/h, vorzugsweise 900 bis 1.100 kg/h, besonders bevorzugt etwa 1.000 kg/h beträgt. Damit wird gewährleistet, dass immer genügend Brennstoff in Form von Ölresten und Koks, die den wertmetallhaltigen Abfallstoffen anhaften, für die Aufrechterhaltung der bevorzugten Prozesstemperatur zur Verfügung stehen. Der Eintrag eines Materialüberschusses in den Wirbelschichtofen, der zu einem unerwünschten Anstieg der Prozesstemperatur über den bevorzugten Bereich von 720 bis 730°C hinaus führen würde, wird durch die Steuerung des Materialdurchflusses in dem oben angegebene Bereich ebenfalls verhindert. Zur Steuerung der Materialzuflussrate ist dem Wirbelschichtofen in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung eine kontinuierlich gesteuerte Wägeeinrichtung, d.h. eine Differentialdosierwaage, vorgeschaltet. Der Aufbau und die Funktionsweise von Differentialdosierwaagen sind dem Fachmann bekannt. Die Menge des Materialeintrags wird mit Hilfe der Wägeeinrichtung

gesteuert, wobei eine Rückkopplung mit der Prozesstemperatur im Wirbelschichtofen und der Füllstandsmesseinrichtung des Wirbelschichtofens erfolgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Füllstand der wertmetallhaltigen Abfallstoffe in dem Wirbelschichtofen in der kontinuierlichen, autothermen Phase II im Bereich von 15 bis 25 %, vorzugsweise von 16% bis 21 % gehalten. Die Verweilzeit des Materials in dem Wirbelschichtofen beträgt damit und unter Berücksichtigung der oben angegebenen Materialdurchflussrate ca. 3 bis 4 h. Der Füllstand des Reaktors wird mit Hilfe einer Differenzdruckmessung gesteuert, vorzugsweise in Co-Regulation mit dem Materialdurchfluss. Die Co-Regulation des Füllstandes und des Materialdurchflusses kann in besonders vorteilhafter Weise zur stabilen Regelung der Prozesstemperatur in dem bevorzugten Bereich von 630 bis 730°C eingesetzt werden. Die Differenzdruckmessung wird weiter unten im Zusammenhang mit der Beschreibung des erfindungsgemäßen Wirbelschichtofens näher erläutert.

Zur Temperaturregelung sind im Wirbelschichtofen mehrere Temperaturmesspunkte vorgesehen, die sich sowohl im Materialbett als auch oberhalb des Materialbetts befinden. Jeder Temperaturmesspunkt enthält mindestens einen Temperatursensor. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Wirbelschichtofen mit 6 Temperaturmesspunkten ausgestattet ist. Vorzugsweise sind immer zwei Messpunkte redundant vorhanden, um bei möglichen Störungen an Temperatursensoren einem möglichen Komplettausfall des Wirbelschichtofens vorzubeugen.

Die Prozesstemperatur im Bereich von 630°C bis 730 °C muss auch im Materialbett im Inneren des Wirbelschichtofens erreicht und geregelt werden. Dazu hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn auch die Temperatur des Materialbetts, beispielsweise an mehreren Messpunkten, vorzugsweise an 2-5 Messpunkten, besonders bevorzugt an zwei Messpunkten, gemessen wird. In dieser Ausführungsform befinden sich vier Temperaturmesspunkte oberhalb des Materialbetts. Verändert sich die Prozesstemperatur im Materialbett, so kann diese durch Steuerung der Materialzuflussrate geregelt werden. D.h., wenn die Prozesstemperatur im Materialbett fällt, werden die Materialdurchflussrate und die Menge der zugeführten Prozessluft (Oxidationsluft) erhöht. Umgekehrt werden die Materialdurchflussrate und die Menge der zugeführten Prozessluft erniedrigt, wenn die Temperatur im Materialbett über den Sollbereich hinaus steigt. Weiterhin kann die Prozesstemperatur über die Temperatur der

zugeführten Prozessluft beeinflusst werden, da erfindungsgemäß vorgesehen ist, dass die Prozessluft, wie nachfolgend beschrieben, vorgewärmt werden kann.

Zum Abbrennen der organischen Reste, wie Ölreste und Koks, die den wertmetallhaltigen Abfallstoffen anhaften, wird der Wirbelschichtofen mit Prozessluft versorgt. In der kontinuierlichen, autothermen Phase II werden dem Wirbelschichtofen etwa 3.000 bis 5.000 kg/h Prozessluft zugeführt. Diese Luftmenge hat sich als ausreichend erwiesen, um Ölreste und den Koks effizienten und im Wesentlichen vollständig von den wertmetallhaltigen Abfallstoffen abzubrennen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Prozessluft vor Zuführung in den Wirbelschichtofen vorgewärmt, besonders bevorzugt auf eine Temperatur im Bereich von 45°C bis 130°C. Vorzugsweise handelt es sich dabei um vorgewärmte Atmosphärenluft. Damit kann einerseits auf witterungsbedingte Temperaturschwankungen reagiert werden. Andererseits kann mit dem Vorwärmen der Prozessluft, neben der Regelung des Füllstandes und der Rate des Materialdurchflusses im Wirbelschichtofen, zusätzlich Einfluss auf die Prozesstemperatur und insbesondere auf deren Regelung in dem bevorzugten Bereich von 630 bis 730°C genommen werden. Das Vorwärmen der Prozessluft erfolgt in einer Vorwärmaneinrichtung. Zum Vorwärmen der Prozessluft kann beispielsweise die Abwärme des Wirbelschichtofens, d.h. die Wärme der Verbrennungsluft genutzt werden. Dazu können herkömmliche Wärmetauscher genutzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Wirbelschichtofen während der kontinuierlichen, autothermen Phase II mit Unterdruck, vorzugsweise mit einem Druck im Bereich von -0,2 bis -0,3 mbar betrieben. Dadurch wird gewährleistet, dass keine schädlichen Abgase, die durch das Abbrennen der organischen Reste, wie von Ölresten und Koks, sowie des Schwefels, die den wertmetallhaltigen Abfallstoffen anhaften, aus dem Wirbelschichtofen austreten können. Gleichzeitig dient das Fahren des Wirbelschichtofens mit Unterdruck als Sicherheitsmaßnahme und dem Explosionsschutz. Neben diesen genannten Vorteilen hat das Fahren unter Unterdruck außerdem ökonomische Vorteile, denn sämtliche Anlagenbauteile können in geringeren Materialstärken ausgeführt werden, als es für das Fahren unter Überdruck notwendig wäre. Während des kontinuierlichen Einbringens werden die wertmetallhaltigen Abfallstoffe im Wirbelschichtofen schlagartig auf die Prozesstemperatur im Bereich von 630°C bis 730 °C erhitzt. Dies führt zum plötzlichen Übergang flüchtiger Ölreste und flüchtiger Koksbestandteile in die Gasphase, die unmittelbar

im Reaktorraum des Wirbelschichtofens verbrannt werden. Das Fahren des Wirbelschichtofens mit Unterdruck verhindert das Austreten hochexplosiver Dämpfe in die Atmosphäre in der Umgebung des aus dem Reaktors. Durch diese Betriebsweise wird die Gefahr von Explosionen während der kontinuierlichen, autothermen Phase II des erfindungsgemäßen Verfahrens
5 praktisch ausgeschlossen. Zur Messung des Drucks ist mindestens einen Druckmesser im Reaktorinnenraum vorhanden. Der Unterdruck im Inneren des Wirbelschichtofens im Bereich von -0,2 bis -0,3 mbar wird vorzugsweise und im Wesentlichen durch Absaugen der Abgase erzeugt und geregelt. Eine weitere Regelung des Innendrucks des Wirbelschichtofens kann optional über die Steuerung der Materialzufuhr erfolgen. D.h., wenn der Druck im
10 Wirbelschichtofen auf 1 bar oder höher steigt, wird beispielsweise die Materialzufuhr gestoppt und es erfolgt kein Materialeintrag mehr.

Die wertmetallhaltigen Abfallstoffe, wie beispielsweise wiederaufzubereitende Katalysatorchargen aus Erdölraffinerien, können aufgrund der enthaltenen Ölreste in der Regel
15 eine klebrige Konsistenz aufweisen. Solche Abfallchargen sind deshalb nicht mit Förderbändern, Förderschnecken oder ähnlichem transportierbar, da sie zu Verklebungen der Förderstrecken führen. In einer weiteren Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren deshalb einen Schritt der Vorbehandlung der wertmetallhaltigen Abfallchargen. Diese Vorbehandlung kann auf ganz einfache Weise erfolgen, zum Beispiel durch Mischung
20 mit bereits behandelten und trockenen Materialien, bis die resultierende Mischung keine klebrigen Eigenschaften mehr aufweist.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehen Abgase die unter anderem Materialstaub, wie Katalysatorstaub, der aufgrund der Verfahrensweise in dem Wirbelschichtofen ausgetragen
25 wird, und Schwefel, hauptsächlich in Form von Schwefeloxiden, wie SO_2 und SO_3 , enthalten. Aus Umweltschutzgründen soll möglichst vermieden werden, dass diese Stoffe in die Umwelt gelangen. In einer weiteren Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren deshalb einen Schritt der Abgasreinigung. Zur Entfernung der Materialstäube aus dem Abgasstrom wird der Abgasstrom filtriert. Das Filtern der Abgase erfolgt mit handelsüblichen
30 Filtern, vorzugsweise mit Grob- und Feinfiltern. Geeignete Grob- bzw. Feinfilter bestehen beispielsweise aus Edelstahl. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders umweltfreundlich, da der Materialstaub, der mittels der Filter aus dem Abgasstrom entfernt wird, direkt dem Fertigprodukt zugeführt werden kann.

Zur Entfernung des Schwefels, d.h. der Schwefeloxide, wird der Abgasstrom gewaschen. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Waschen des Abgasstroms mehrere Waschstufen, wobei das Waschen mit Wasser und Kalkmilch erfolgt. Das Waschen mit Wasser dient der Abtrennung restlicher Staubanteile im Abgasstrom. Das Waschen mit Kalkmilch dient
5 der Abtrennung von Schwefeloxiden aus dem Abgasstrom, wobei die Schwefeloxide mit der Kalkmilch zu Gips reagiert werden. Zur Unterstützung der Abtrennung der Schwefeloxide erfolgt in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Abgasreinigung eine zusätzliche Waschung des Abgasstroms mit Natronlauge.

10 Wie oben dargestellt, ist das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere die Phase II der kontinuierlichen Wiederaufbereitung von wertmetallhaltigen Abfallstoffen, besonders energieeffizient, da es autotherm abläuft, und besonders umweltfreundlich, da der Austritt von Schadstoffen in die Umwelt verhindert wird und die Abwärme des Verfahrens zum Vorheizen der Prozessluft genutzt wird. Die Erfindung leistet zudem einen wesentlichen Beitrag zur
15 Reduzierung des CO₂ – Fußabdrucks der betroffenen Industriezweige und schließt, als Teil der Kreislaufwirtschaft, den Materialkreislauf für die genannten Wertmetalle.

Lediglich in der Anfahrphase I muss dem Wirbelschichtofen Energie zugeführt werden, um die Prozesstemperatur im Bereich von 630°C-730 °C zu erreichen.

20

Wenn ausschließlich unbehandelte wertmetallhaltige Abfallstoffe zum erstmaligen Befüllen des Wirbelschichtofens in der Anfahrphase benutzt werden würde, könnte dies zum Verkleben des Materials und zum anschließenden Sintern bei Hitzezufuhr führen. Dies würde sich nachteilig auf den Anfahrprozess auswirken. Um dies zu verhindern, wird der
25 Wirbelschichtofen zum Anfahren zunächst mit bereits wiederaufgearbeitetem Material gefüllt, dass insbesondere keine Ölreste und keine Schwefelreste mehr enthält. Dies ist wichtig, da beim einmaligen Zünden des Prozesses nicht zu viel Brennstoff in dem Wirbelschichtofen vorhanden sein darf, was zu einer Explosion führen könnte. In einem Beispiel hat es sich als günstig erwiesen, wenn der Wirbelschichtofen zunächst mit einem Teil von bereits
30 wiederaufgearbeitetem Material, wie vorzugsweise etwa 10 % des Füllstandes, beschickt wird. Zum Starten der Verwirbelung des Materials in dem Wirbelschichtofen wird, gleichzeitig zum Einbringen des bereits behandelten Materials, damit begonnen, Prozessluft, die vorzugsweise vorgewärmt ist, in den Wirbelschichtofen einzublasen. Das Einblasen der Prozessluft in den Wirbelschichtofen erfolgt vorzugsweise von unten. In etwa gleichzeitig erfolgt auch das

Erhitzen des Wirbelschichtofens, insbesondere des in den Wirbelschichtofen bereits eingebrachten Materials. Das Erhitzen erfolgt vorzugsweise mit mindestens einem, vorzugsweise zwei, besonders bevorzugt drei Gasbrennern, beispielsweise auf Basis von Erdgas. Danach wird damit begonnen, „unbehandelte“ wertmetallhaltige Abfallstoffe zuzuführen. Das Zünden der Reaktion, d.h. des Abbrennens der Öl- und Schwefelreste, erfolgt dann einmalig mit einem separaten Brenner, dem Zündbrenner. Wenn die Prozesstemperatur (630°C bis 730 °C) erreicht ist, werden alle Brenner, einschließlich des Zündbrenners, abgeschaltet und der Prozess verläuft von nun an kontinuierlich und autotherm. Damit erfolgt der Übergang des Verfahrens in die Phase II.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren in der Phase I des Anfahrens des Wirbelschichtofens die Schritte:

- i) Einbringen von bereits wiederaufgearbeitetem Material in den Wirbelschichtofen unter gleichzeitigem Einblasen von Prozessluft in den Wirbelschichtofen und Verwirbeln des Materials,
- ii) Erhitzen des Wirbelschichtofens auf die Prozesstemperatur mit mindestens einem, vorzugsweise zwei, besonders bevorzugt drei Gasbrennern,
- iii) Zuführung von wertmetallhaltigen Abfallstoffen,
- iv) Zünden der Reaktion mit einem Zündbrenner,
- v) Abschalten aller Brenner, wenn die Prozesstemperatur von 630°C bis 730°C erreicht ist.

Der Zündbrenner wird im Verlauf des weiteren Verfahrens, d.h. in der kontinuierlichen, autothermen Phase II, nicht mehr benötigt und kann deshalb aus dem Prozess genommen werden.

Die kontinuierliche, autothermen Phase II kann nunmehr über mehrere Monate oder mehrere Jahre betrieben werden. Grenzen sind der Verfahrensdauer lediglich durch den Verschleiß von Anlagenteilen des Wirbelschichtofens gesetzt. Erforderliche Wartungen und der Austausch von Bestandteilen des Wirbelschichtofens würden dann zum Abschalten des Wirbelschichtofens führen. Nach erfolgter Reparatur bzw. Wartung müsste der Wirbelschichtofen dann wieder mit den Schritten der Phase I angefahren werden. Kleinere Reparaturen, die nur zu kurzen Unterbrechungen der kontinuierlichen, autothermen Phase II führen, können durchgeführt

werden, ohne dass der Wirbelschichtofen neu angefahren werden muss. Das erfindungsgemäße Verfahren und der erfindungsgemäße Wirbelschichtofen weisen als weiteren Vorteil auf, dass die Temperatur in dem Material, das sich in dem Wirbelschichtofen befindet (15% bis 25 % Füllstand, siehe oben) für etwa 2-3 Tage gehalten wird, wenn der Prozess gestoppt bzw.
5 unterbrochen wird.

Der Materialaustrag der abgebrannten Materialchargen, die keine Öl- und Schwefelreste mehr enthalten, erfolgt am unteren Ende des Wirbelschichtofens, wobei die Materialaustragsrate ebenfalls, wie die Materialzufuhr rate, im Zusammenhang mit der Steuerung des Füllstandes
10 geregelt wird. Der Materialaustrag erfolgt vorzugsweise über Schwerkraft mittels einer Austragsvorrichtung.

In einer weiteren Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren Schritte zur Nachbehandlung des ausgetragenen Materials umfassen. Beispielsweise kann eine
15 Nachbehandlung in einem Drehrohrföfen entsprechend spezieller Kundenwünsche erfolgen.

Üblicherweise erfolgt der Austrag des Materials jedoch in einen Vorlagebehälter, von wo aus der Abtransport über Fördereinrichtungen, wie beispielsweise eine Kühlförderschnecke und pneumatische Fördereinrichtungen, zu einer Abfülleinrichtung für Big Bags erfolgt.
20

In einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Recycling von wertmetallhaltigen Abfallstoffen, insbesondere von Katalysatorchargen aus Erdölraffinerien, bereit. Als zentrales Element umfasst diese Vorrichtung einen Wirbelschichtofen, in dem die Wiederaufbereitung der
25 wertmetallhaltigen Abfallstoffe erfolgt. Der Wirbelschichtofen ist so eingerichtet, dass die Wiederaufbereitung der Abfallstoffe in einem kontinuierlichen und autothermen Verfahren durchgeführt werden kann.

In einer Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Wirbelschichtofen folgende
30 Bestandteile auf:

- einen Stahlbehälter mit einer feuerfesten Auskleidung,
- einen Einlass für wertmetallhaltige Abfallstoffe,
- mindestens einen Auslass für Materialaustrag (Produkt),
- mindestens einen Einlass für die Zuführung von Prozessluft und,

- eine Füllstandsmesseinrichtung,
 - mindestens einen Druckmesser für den Reaktorinnenraum (Reaktor läuft unter -0,2 bis -0,3 mBar Unterdruck)
 - mindestens einen, vorzugsweise mehrere, besonders bevorzugt 6 Temperatursensoren,
- 5 wobei 2 Messpunkte im Materialbett verteilt sind.

Der Stahlbehälter des Wirbelschichtofens umfasst eine branchenübliche feuerfeste Auskleidung. Der Einlass für die wertmetallhaltigen Abfallstoffe ist vorzugsweise im oberen Drittel, besonders bevorzugt im oberen Viertel des Wirbelschichtofens angeordnet. So werden
10 die eingetragenen Abfallstoffe unmittelbar nach Eintrag in den Wirbelschichtofen durch die von unten eingeblasene Prozessluft verwirbelt. Ein Absetzen der Abfallstoffe nach dem Eintrag in den Wirbelschichtofen wird damit verhindert.

Der Wirbelschichtofen weist mindestens einen Auslass, vorzugsweise mehrere Auslässe,
15 besonders bevorzugt zwei Auslässe für den Materialaustrag, d.h. für den Austrag des abgebrannten und von Öl- und Schwefelresten befreiten Abfallmaterials, auf. Der oder die Auslässe für den Materialaustrag sind in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Wirbelschichtofens am unteren Ende des Wirbelschichtofens angeordnet, damit der Materialaustrag auf einfache Art und Weise mittels Schwerkraft über eine
20 Materialaustragsvorrichtung erfolgen kann. Der Materialaustrag wird dabei durch Ansteuerung von Klappen geregelt, die in den Auslässen für den Materialaustrag angeordnet sind.

Das Einblasen der Prozessluft erfolgt über mindestens einen Einlass, vorzugsweise von unten in den Wirbelschichtofen. Zum Erreichen der gewünschten Verwirbelung der
25 wertmetallhaltigen Abfallstoffe weist der erfindungsgemäße Wirbelschichtofen weiterhin einen Luftverteiler zur Verteilung der Prozessluft auf, die über den mindestens einen Einlass zugeführt wird. Der Luftverteiler ist vorzugsweise im unteren Bereich des Wirbelschichtofens angeordnet. Um die Luftverwirbelung noch weiter zu optimieren, kann der Luftverteiler zusätzlich Luftdüsen aufweisen.

30

Die Rate der Zufuhr der wertmetallhaltigen Abfallstoffe und die Rate des Materialaustrags, d.h. insgesamt die Materialdurchflussrate, werden in dem erfindungsgemäßen Wirbelschichtofen mithilfe einer Füllstandsmesseinrichtung gesteuert. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der erfindungsgemäße Wirbelschichtofen deshalb eine Füllstandsmesseinrichtung, die

zuverlässig bei den hohen Prozesstemperaturen im Bereich von 630 °C - 730 °C und dem in dem Wirbelschichtofen herrschenden Unterdruck im Bereich von -0,2 bis -0,3 mbar arbeitet. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beruht die Füllstandsmesseinrichtung auf einer Differenzdruckmessung zwischen zwei Messpunkten, wovon ein Messpunkt, d.h. ein erster Drucksensor oberhalb, und ein Messpunkt, d.h. ein zweiter Drucksensor unterhalb des Materialbetts angeordnet ist. Zur Erhöhung der Zuverlässigkeit und Messsicherheit ist diese Differenzdruckmessung in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung redundant vorhanden. Die Füllstandsmesseinrichtung ist so eingerichtet, dass der Füllstand des Wirbelschichtofens mithilfe der Differenzdruckmessung, vorzugsweise aber unter Berücksichtigung der in dem Wirbelschichtofen herrschenden Temperatur und des in dem Wirbelschichtofen herrschenden Drucks berechnet wird. Wie oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bereits beschrieben, hat es sich als günstig erwiesen, wenn der Füllstand des Wirbelschichtofens im Bereich von 15 % bis 25 % gehalten wird.

Wie ebenfalls oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erwähnt, wird der Wirbelschichtofen mit einem Unterdruck, d.h. mit einem Druck im Bereich von -0,2 bis -0,3 mbar betrieben. Zur Druckmessung im Innenraum weist der Wirbelschichtofen mindestens einen Druckmesser auf. Die Erzeugung des Unterdrucks erfolgt durch Absaugen der Prozessluft. In einer weiteren Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Wirbelschichtofen deshalb eine Absaugeinrichtung für die Prozessluft auf.

Wie ebenfalls bereits erwähnt, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Temperatur im Materialbett im Bereich von 630°C bis 730 °C gehalten wird. Für eine zuverlässige Temperaturüberwachung weist der erfindungsgemäße Wirbelschichtofen deshalb mindestens einen, vorzugsweise mehrere, besonders bevorzugt sechs Temperatursensoren auf, wobei vier Messpunkte vorzugsweise oberhalb des Materialbetts angeordnet sind, um die Temperatur der Gasphase zu messen, und zwei Messpunkte vertikal im Materialbett verteilt sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind immer zwei Messpunkte redundant vorhanden, um bei möglichen Störungen an Temperatursensoren einem möglichen Komplettausfall des Wirbelschichtofens vorzubeugen.

In einer weiteren Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Vorrichtung eine Vorwärmeinrichtung zum Vorwärmen der Prozessluft auf. Dabei hat es sich für die Temperaturführung der Prozessluft in dem Wirbelschichtofen als günstig erwiesen, wenn die

Prozessluft auf 45°C – 130°C vorgewärmt wird. In energetisch vorteilhafter Weise erfolgt das Vorwärmen der Prozessluft vor Einblasen in den Wirbelschichtofen über einen Wärmetauscher, der ebenfalls Bestandteil einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist. Die nötige Wärme zum Vorwärmen der Prozessluft wird dabei aus der Abluft bzw. dem

5 Abgas des Wirbelschichtofens gewonnen.

Das Abgas, auch als Abluft oder Rauchgas bezeichnet, wird über einen Abgasauslass abgesaugt, der sich am oberen Ende des Wirbelschichtofens befindet.

10 Der erfindungsgemäße Wirbelschichtofen weist in einer besonders bevorzugten Ausführungsform weiterhin eine Steuereinrichtung auf. Die Steuereinrichtung ist insbesondere dazu eingerichtet, die autotherme Fahrweise der kontinuierliche Phase II des erfindungsgemäßen Verfahrens zu gewährleisten. Dazu wird durch die Steuereinrichtung die Füllstandsmesseinrichtung des Wirbelschichtofens derart gesteuert, dass, mittels der

15 Differenzdruckmessung des Wirbelschichtofens und unter Berücksichtigung der hohen Prozesstemperaturen von 630°C bis 730°C sowie des in dem Wirbelschichtofen herrschenden Drucks von -0,2 bis -0,3 mbar der Füllstand des Wirbelschichtofens im Bereich von 15 % bis 25 % gehalten wird. Die Füllstandsregelung erfolgt dabei über die Steuerung der Rate des Materialzuflusses und der Rate des Materialaustrages, insgesamt also der Rate des

20 Materialdurchflusses, wobei der Materialaustrag über das Ansteuern von Klappen in dem mindestens über einen Materialauslass verfügenden Reaktors durch Schwerkraft erfolgt. Die Steuerung der Materialzuflussrate erfolgt unter anderem mit einer Differentialdosierwaage, die im Materialzufuhrbereich der erfindungsgemäßen Vorrichtung angeordnet ist und die mit der Füllstandsmesseinrichtung und Temperaturmessung der Prozesstemperatur gekoppelt ist.

25 Die Steuereinrichtung ist weiterhin dazu eingerichtet, die Prozesstemperatur im Bereich von 630°C bis 730°C zu halten, was einerseits über die Steuerung der Rate des Materialzuflusses und der Rate des Materialaustrags, und andererseits durch Vorwärmen der Prozessluft auf eine Temperatur im Bereich von 45°C – 130°C mittels der Vorwärmeinrichtung erreicht wird.

30 Die Steuereinrichtung ist weiterhin dazu eingerichtet, den Druck im Innenraum des Wirbelschichtofens im Bereich zwischen -0,2 bis -0,3 mbar einzuhalten. Hierfür wechselwirkt die Steuereinrichtung mit mindestens einem Drucksensor, der im Inneren des

Wirbelschichtofens angeordnet ist, und einer Absaugvorrichtung im Abgasstrom des Wirbelschichtofens.

5 In einer Ausführungsform der Erfindung ist die Steuereinrichtung ein PC, ein Tablet, ein Prozessrechner oder ein anderes datenverarbeitendes Gerät, besonders bevorzugt eine fehlersichere Steuereinrichtung (SPS). Die fehlersichere Steuereinrichtung steht über herkömmliche Mittel zur Datenübertragung mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung in Verbindung.

10 Die erfindungsgemäße Vorrichtung weist zur Durchführung der kontinuierlichen autothermen Phase II des erfindungsgemäßen Verfahrens in weiteren Ausführungsformen ein oder mehrere Hilfs- und Zusatzeinrichtungen auf, die beispielsweise ausgewählt sind aus

- 15 - einer Differentialdosierwaage im Materialzufuhrbereich, die mit der Füllstandsmesseinrichtung und der Temperaturmesseinrichtung der Prozesstemperatur gekoppelt ist und die zur Rate der Materialzufuhr in den Wirbelschichtofen gesteuert wird,
- Mitteln zum Weitertransport des ausgetragenen behandelten Materials, beispielsweise umfassend eine Kühlförderschnecke, eine pneumatische Fördereinrichtung und eine Abfüllvorrichtung für Big Bags,
- 20 - wahlweise einem Drehrohrföfen für die Calcinierung und/oder Weiterverarbeitung des Produkts entsprechend Kundenwünschen,
- einem Abgasreinigungssystem, beispielsweise aufweisend
 - 25 ○ mindestens einen Grob- und mindestens einen Feinfilter für die Abtrennung von Materialstaub und dessen Rückführung in das Wiederaufbereitungsverfahren,
 - mehrere Waschstufen zur Entschwefelung des Abgasstroms, beispielsweise eine Waschstufe mit Wasser und zwei Waschstufen mit Kalkmilch,
 - wahlweise eine zusätzliche Stufe zum Waschen des Abgasstroms mit verdünnter Natronlauge,
- 30 - einer oder mehreren Explosionsklappen im Abgassystem zum Schutz des Wirbelschichtofens bei Überdruck,
- einem Wärmetauscher zum Abkühlen der Abluft im Abgasstrom und zum gleichzeitigen Vorheizen der Prozessluft auf 45 bis 130 °C.

Für die Phase I des Anfahrens weist der erfindungsgemäße Wirbelschichtofen mindestens einen, vorzugsweise zwei, besonders bevorzugt drei Gasbrenner auf, die nur zum Erhitzen des Wirbelschichtofens beim Anfahren betrieben werden. Die Gasbrenner können beispielsweise mit Erdgas betrieben werden. Für die Gewährleistung einer effizienten und gleichmäßigen Erhitzung des Innenraums des Wirbelschichtofens während der Anfahrphase sind die drei Gasbrenner in einer beispielhaften Ausführungsform gleichmäßig, d.h. in einem Abstand von 120° über den Querschnitt des Wirbelschichtofens verteilt angeordnet. Die Gasbrenner sind zudem im oberen Drittel des Wirbelschichtofens angeordnet, sodass der Hitzeeintrag beim Anheizen des Wirbelschichtofens von oben auf das Materialbett erfolgt. Die in den Innenraum des Wirbelschichtofens ragenden Zuführungen für die von den Gasbrennern erzeugte Heißluft sind in einer bevorzugten Ausführungsform so angeordnet, dass der Lufteintritt nach unten in einem Winkel, beispielsweise von 45°, zur Wand des Stahlbehälters erfolgt. Dadurch kann gewährleistet werden, dass der Innenraum des Wirbelschichtofens, und insbesondere die Ausmauerung das von dem wertmetallhaltigen Abfallstoffen gebildete Bett beim Anfahren des Wirbelschicht Ofens gleichmäßig erhitzt wird.

Während der Phase I des Anfahrens des Wirbelschichtofens muss das Abbrennen der Öl- und Schwefelreste von den wertmetallhaltigen Abfallstoffen initiiert werden. Hierfür weist die erfindungsgemäße Vorrichtung, insbesondere der erfindungsgemäße Wirbelschichtofen in einer weiteren Ausführungsform einen Zündbrenner auf. Der Zündbrenner wird ebenfalls vorzugsweise mit Erdgas betrieben. Dieser Zündbrenner dient dem einmaligen Zünden der Reaktion im Wirbelschichtofen, wodurch zunächst der Wirbelschichtofen und das Materialbett auf die Prozesstemperatur von 630°C-730 °C erhitzt werden und nach Erreichen dieser Prozesstemperatur die kontinuierliche autotherme Phase II des Verfahrens zum Recycling von wertmetallhaltigen Abfallstoffen gestartet wird. Nachdem die Behandlung der Abfallstoffe in die kontinuierliche autotherme Phase II übergegangen ist, wird der Zündbrenner nicht mehr benötigt und wird vorzugsweise aus dem Prozess genommen.

Der Wirbelschichtofen der erfindungsgemäßen Vorrichtung kann wahlweise zusätzliche Reservestutzen für das Zuführen und Abführen von Luft, Produkt, Abgas usw. aufweisen.

Als Beispiel von behandelten Abfallstoffen sind Katalysatormaterialien aus der Erdölindustrie zu nennen. Diese enthalten ca. 80 % Aluminiumoxid, ca. 12 % Molybdän und ca. 8 % Nickel und/oder Kobalt und sind beliebte Zuschlagstoffe in der Stahlindustrie o.ä., beispielsweise als

Flussmittel, Schlackebildner oder als Bestandteil von Stahllegierungen. In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung daher die Verwendung der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Abfallstoffe in der Stahlindustrie und Feinchemikalienherstellung.

- 5 Die Erfindung wird nachstehend anhand von vier Zeichnungen näher erläutert.

Es zeigen:

- 10 **Figur 1** ein Verfahrensschema zur Illustration der Anfahrphase I;

Figur 2 ein Verfahrensschema zur Illustration der kontinuierlichen, autothermen Phase II;

Figur 3 einen Längsschnitt durch den Wirbelschichtofen gemäß der Erfindung;

- 15 **Figur 4** einen Querschnitt durch den Reaktor zur Visualisierung der Anordnung der Brenner.

Figur 5 einen Querschnitt durch den Reaktor zur Visualisierung einer alternativen Ausgestaltung der Anordnung der Brenner.

20

Figur 1 zeigt ein Ablaufschema zur Illustration der Phase I des Anfahrens des Wirbelschichtofens gemäß der Erfindung. Die Anfahrphase des Wirbelschichtofens kann wie folgt beschrieben werden:

- 25 **100**

Der Wirbelschichtofen wird zum Anfahren zunächst mit ca. 1,5 t von bereits wiederaufgearbeitetem Material gefüllt, dass insbesondere keine Ölreste und keine Schwefelreste mehr enthält. Wenn ausschließlich unbehandelte Abfallstoffe zum erstmaligen Befüllen des Wirbelschichtofens in der Anfahrphase benutzt werden würde, könnte dies zum Verkleben des Materials und zum anschließenden Sintern bei Hitzezufuhr führen. Dies würde sich nachteilig auf den Anfahrprozess auswirken. Das anfängliche Befüllen mit bereits wiederaufgearbeiteten Abfallstoffen ist außerdem wichtig, da beim einmaligen Zünden des Prozesses nicht zu viel Brennstoff in dem Wirbelschichtofen vorhanden sein darf, was zu einer nicht zu kontrollierenden Wärmeentwicklung führen würde.

30

110

Gleichzeitig zu Schritt 100 erfolgt das Erhitzen des Wirbelschichtofens, insbesondere der in den Wirbelschichtofen bereits eingebrachten und bereits behandelten Abfallstoffe. Das Erhitzen erfolgt vorzugsweise mit mindestens einem, vorzugsweise zwei, besonders bevorzugt drei Gasbrennern auf Basis von Erdgas.

120

Zum Starten der Verwirbelung des Materials in dem Wirbelschichtofen wird ebenfalls bereits mit Beginn des Einbringens der bereits behandelten Abfallstoffe im Schritt 100 damit begonnen, Prozessluft, die vorzugsweise auf 45 bis 130°C vorgewärmt ist, in den Wirbelschichtofen einzublasen. Das Einblasen der Prozessluft in den Wirbelschichtofen erfolgt vorzugsweise von unten.

130

Danach wird damit begonnen, „unbehandelte“ wertmetallhaltige Abfallstoffe zuzuführen.

140

Nach Beginn der Zuführung der unbehandelten wertmetallhaltigen Abfallstoffe wird die Reaktion, d.h. das Abbrennen der Öl- und Schwefelreste, dann einmalig mit einem separaten Brenner, dem Zündbrenner gezündet.

150

Wenn die Prozesstemperatur (630°C bis 730 °C) erreicht ist werden alle Brenner, einschließlich des Zündbrenners, abgeschaltet und der Prozess geht über in die Phase II, d.h. der Prozess verläuft von nun an kontinuierlich und autotherm **200**.

160

Nach erfolgreichem Abschluss der Anfahrphase I wird der Zündbrenner aus dem Prozess genommen. Der Prozess verläuft von nun an kontinuierlich und autotherm **200** über viele Monate bis hin zu mehreren Jahren. Eine Unterbrechung des Verfahrens muss nur erfolgen, wenn aufgrund von Materialverschleiß eine Wartung oder Reparatur an dem Wirbelschichtofen notwendig ist. Wartungen, die dabei innerhalb von 2 bis 3 Tagen durchgeführt werden können, erfordern keine erneute Anfahrphase I; da die Prozesstemperatur im Materialbett über diesen Zeitraum zwar sinkt, aber immer noch ausreichend hoch zur Fortführung der kontinuierlichen Phase II ist. Nach Abschluss einer solchen kurzzeitigen Wartung oder Reparatur kann deshalb unmittelbar mit dem kontinuierlichen und autothermen Betrieb des Wirbelschichtofens fortgefahren werden.

Figur 2 zeigt ein Ablaufschema zur Illustration der kontinuierlichen, autothermen Phase II **200** des Recyclings von wertmetallhaltigen Abfallstoffen in dem erfindungsgemäßen Wirbelschichtofen. Die kontinuierliche, autotherme Phase II **200** kann wie folgt beschrieben werden:

200

bezeichnet die kontinuierliche, autotherme Phase II im Wirbelschichtofen. Die Besonderheit an der Phase II ist, dass dem Wirbelschichtofen nach dem einmaligen Zünden außer dem Vorheizen der Prozessluft keine Wärme mehr zugeführt werden muss. Den wertmetallhaltigen Abfallstoffen haften so viel Schwefel und Kohlenstoffverbindungen an, dass genügend Brennstoff im System vorhanden ist, um die Prozesstemperatur im Bereich von 630 °C bis 730 °C zu halten.

In diesem Beispiel wurden als wertmetallhaltige Abfallstoffe Katalysatormaterialien aus der Erdölindustrie verwendet. Diese enthalten ca. 80 % Aluminiumoxid, ca. 12 % Molybdän und ca. 8 % Nickel und/oder Kobalt. Die Katalysatorchargen enthalten außerdem drei Korngrößen Fraktionen: Staub, größere Bruchstücke und einen Anteil mit intakten Katalysatorteilchen. Hauptsächliche Verunreinigungen nach Verwendung der Katalysatorchargen in Erdölveredelungsverfahren sind Ölreste und Schwefel.

Die kontinuierliche, autotherme Phase II im Wirbelschichtofen ist gekennzeichnet durch folgende Prozessparameter:

- Reaktortemperatur: 630°C-730 °C
- Prozessluft: 45-130°C, 3.000 bis 5.000 kg/h
- Materialdurchflussrate: ca. 1.000 kg/h
- Verweilzeit des Materials: ca. 4h
- 5 - Füllstand des Reaktors: 15 % bis 25 %
- Druck im Reaktor: -0,2 bis -0,3 mbar

210

symbolisiert die Zufuhr von wertmetallhaltigen Abfallstoffen, die im oberen Teil des
10 Wirbelschichtofens stattfindet. Die Prozesstemperatur wird in der kontinuierlichen,
autothermen Phase II vorzugsweise auf einfache Art und Weise über die Steuerung der
Materialdurchflussrate in dem bevorzugten Bereich von 630°C bis 730°C gehalten. Die
Materialdurchflussrate an zu behandelnden wertmetallhaltigen Abfallstoffen liegt im Bereich
von 800 bis 1.200 kg/h, vorzugsweise 900 bis 1.100 kg/h, besonders bevorzugt etwa 1.000 kg/h.
15 Zur Steuerung der Materialzuflussrate ist dem Wirbelschichtofen eine Differentialdosierwaage
vorgesaltet. Die Menge des Materialeintrags wird mit Hilfe einer SPS, die die
Differentialdosierwaage ansteuert, geregelt, wobei eine Rückkopplung mit der
Prozesstemperatur im Wirbelschichtofen und der Füllstandsmesseinrichtung des
Wirbelschichtofens erfolgt.

20

Wenn die Temperatur im Materialbett unter den Sollbereich fällt, wird die Materialzuflussrate
erhöht. Umgekehrt wird die Materialzuflussrate erniedrigt, wenn die Temperatur im
Materialbett über den Sollbereich hinaus steigt.

25 **220**

Der Materialaustrag des behandelten Materials erfolgt am unteren Ende des Wirbelschichtofens
per Schwerkraft mittels einer Austragsvorrichtung, die ansteuerbare Klappen enthält.

230, 240

30 Nach Austritt aus dem Wirbelschichtofen kann das behandelte Material je nach
Kundenwünschen weiter bearbeitet werden, zum Beispiel in einem Drehrohrofen **230**. Danach
wird das so weiter bearbeitete Material zur Lieferung an Kunden verpackt **240**.

250

Üblicherweise erfolgt der Austrag des Materials jedoch in einen Vorlagebehälter, von wo aus der Abtransport über Fördereinrichtungen, wie beispielsweise eine Kühlförderschnecke und pneumatische Fördereinrichtungen, zu einer Abfülleinrichtung für Big Bags erfolgt.

5 **260**

symbolisiert das Abfüllen in Big Bags.

300

symbolisiert die Zufuhr von Prozessluft. Zum Abbrennen organischer Reste, wie von Ölresten
10 und Koks, die den wertmetallhaltigen Abfallstoffen anhaften, wird der Wirbelschichtofen in
der kontinuierlichen, autothermen Phase II mit etwa 3.000 bis 5.000 kg/h Prozessluft versorgt.
Diese Luftmenge hat sich als ausreichend erwiesen, um Ölreste und den Koks effizient und im
Wesentlichen vollständig von den wertmetallhaltigen Abfallstoffen abzubrennen. Die
Prozessluft wird idealerweise vor Zuführung in den Wirbelschichtofen vorgewärmt auf eine
15 Temperatur im Bereich von 45°C bis 130°C. Dabei handelt es sich um vorgewärmte
Atmosphärenluft. Zum Vorwärmen der Prozessluft kann beispielsweise die Abwärme des
Wirbelschichtofens, d.h. die Wärme der gefilterten Verbrennungsluft **310** genutzt werden,
wobei das Vorwärmen in einem Wärmetauscher **340** erfolgt. Der Wärmeaustausch zum
Vorwärmen der Prozessluft **300** wird durch die gepunkteten Pfeile zwischen **300** und **340**
20 symbolisiert. Zum Vorwärmen der Prozessluft **300** wird Heißdampf **350** verwendet. Der
Heißdampf **350** wird durch Erhitzen von Wasser mittels der in der nachfolgenden Stufe **310**
beschriebenen gefilterten Abluft erzeugt.

310

25 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehen Abgase die unter anderem Materialstaub, der
aufgrund der Verfahrensweise in dem Wirbelschichtofen ausgetragen wird, und Schwefel,
hauptsächlich in Form von Schwefeloxiden, wie SO₂ und SO₃, enthalten. Aus
Umweltschutzgründen soll möglichst vermieden werden, dass diese Stoffe in die Umwelt
gelangen. **310** symbolisiert den ersten Schritt der Abgasreinigung. Zur Entfernung der
30 Materialstäube aus dem Abgasstrom wird der Abgasstrom filtriert. Das Filtern der Abgase
erfolgt mit handelsüblichen Filtern, vorzugsweise mit Grob- und Feinfiltern. Geeignete Grob-
und Feinfilter bestehen beispielsweise aus Edelstahl. Das erfindungsgemäße Verfahren ist
besonders umweltfreundlich, da die Materialstäube, die mittels der Grob- und Feinfilter aus

dem Abgasstrom entfernt werden, direkt dem behandelten Produkt zugeführt werden (symbolisiert durch die gestrichelte Linie zwischen **310** und **250** bzw. zwischen **310** und **230**).

320

5 Zur Entfernung des Schwefels, d.h. der Schwefeloxide, wird der Abgasstrom gewaschen. Das Waschen des Abgasstroms umfasst in der Regel mehrere Waschstufen, wobei das Waschen mit Wasser und Kalkmilch erfolgt. Das Waschen mit Wasser dient der Abtrennung restlicher Staubanteile im Abgasstrom. Das Waschen mit Kalkmilch dient hat sich der Abtrennung von Schwefeloxiden aus dem Abgasstrom, wobei die Schwefeloxide mit der Kalkmilch zu Gips
10 reagiert werden. Zur Unterstützung der Abtrennung der Schwefeloxide kann in einer weiteren Waschstufe eine zusätzliche Waschung des Abgasstroms mit Natronlauge erfolgen.

330

symbolisiert die gereinigte und temperaturgeminderte Verbrennungsluft, die in die Atmosphäre
15 entlassen wird.

350

symbolisiert Heißdampf, der durch Erhitzen von Wasser mittels der in Stufe **310** beschriebenen gefilterten Abluft erzeugt wird. Der Heißdampf wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren
20 dazu genutzt, um die Prozessluft **300** in dem Wärmtauscher **340** vorzuwärmen.

Figur 3A zeigt eine schematische Darstellung des Wirbelschichtofens **100** der erfindungsgemäßen Vorrichtung. Der Wirbelschichtofen **100** umfasst einen Stahlbehälter **108** mit einer feuerfesten Auskleidung **118**. Das Einfüllen der wertmetallhaltigen Abfallstoffe während der kontinuierlichen, autothermen Phase II erfolgt über den Materialeinlass **101**. In
25 der Anfahrphase I wird über den Materialeinlass **101** auch die Vorbefüllung mit bereits behandeltem Material vorgenommen. Der Materialauslass des behandelten Materials erfolgt am unteren Ende des Stahlbehälters **108** über die Materialauslässe **110** und **111** per Schwerkraft. An die Materialauslässe **110** und **111** können Austragsvorrichtungen mit integrierten Klappen
30 zur Steuerung der Rate des Materialauslasses angeordnet sein

Die Zufuhr der Prozessluft **102**, welche vorzugsweise vorgewärmt ist, erfolgt am unteren Ende des Stahlbehälters **108**. Zur besseren Verteilung der Prozessluft und optimalen Verwirbelung der wertmetallhaltigen Abfallstoffe wird die Prozessluft über einen Luftverteiler **104** mit einer

Vielzahl von Luftdüsen **105** in den Stahlbehälter **108** eingeblasen. Der Ausgang **103** für die Abgase bzw. die Verbrennungsluft befindet sich am oberen Ende des Stahlbehälters **108**.

- Die Rate der Zufuhr der wertmetallhaltigen Abfallstoffe und die Rate des Materialaustrags werden in dem Wirbelschichtofen **100** mit Hilfe einer Füllstandsmesseinrichtung gesteuert. Dafür umfasst der Wirbelschichtofen eine Füllstandsmesseinrichtung, die zuverlässig bei den hohen Prozesstemperaturen im Bereich von 630°C bis 730°C und dem in dem Stahlbehälter herrschenden Unterdruck im Bereich von -0,2 bis -0,3 mbar arbeitet. Die Füllstandsmesseinrichtung arbeitet auf Basis einer Differenzdruckmessung zwischen zwei Messpunkten **112**, **113**, wovon ein Messpunkt, d.h. ein erster Drucksensor **113** oberhalb, und ein Messpunkt, d.h. ein zweiter Drucksensor **112** unterhalb des Materialbetts in dem Stahlbehälter **108** des Wirbelschichtofens **100** angeordnet ist. Zur Erhöhung der Zuverlässigkeit und Messsicherheit ist diese Differenzdruckmessung redundant vorhanden. Die Füllstandsmesseinrichtung ist so eingerichtet, dass der Füllstand des Stahlbehälters mithilfe der Differenzdruckmessung, vorzugsweise aber unter Berücksichtigung der in dem Stahlbehälter herrschenden Temperatur und des in dem Stahlbehälter herrschenden Drucks berechnet wird. Der Füllstand des Stahlbehälters **108** wird im Bereich von 15% bis 25%, vorzugsweise 16% bis 21% gehalten.
- Die Prozesstemperatur wird im Materialbett im Bereich von 630°C bis 730 °C gehalten. Für eine zuverlässige Temperaturüberwachung weist der Wirbelschichtofen **100** deshalb mindestens einen, vorzugsweise mehrere, besonders bevorzugt sechs Temperatursensoren **114**, **115** und **116** auf, wobei wenigstens zwei Messpunkte vorzugsweise vertikal über das Materialbett verteilt sind. Zusätzlich kann der Wirbelschichtofen **100** weitere Temperatursensoren, wie beispielsweise den Temperatursensor **117** aufweisen, die die Temperatur oberhalb des Materialbettes innerhalb des Stahlbehälters **108** messen.

- Der Wirbelschichtofen **100** wird während der kontinuierlichen, autothermen Phase II mit Unterdruck, vorzugsweise mit einem Druck im Bereich von -0,2 bis -0,3 mbar betrieben. Zur Messung des Drucks ist mindestens ein Druckmesser **119** im Innenraum des Wirbelschichtofens vorhanden. Der Unterdruck im Inneren des Wirbelschichtofens im Bereich von -0,2 bis -0,3 mbar wird u.a. durch Absaugen der Abgase über den Auslass **103** erzeugt und geregelt.

- Während der Anfahrphase I wird der Wirbelschichtofen **100** mit den drei Brennern **106A**, **106B** und **106C** aufgeheizt, bis in dem Stahlbehälter **108** die Betriebstemperatur im Bereich von 630°C bis 730 °C erreicht ist. In **Figur 3A** ist zu erkennen, dass die drei Brenner über die Zugänge **106A**, **106B** und **106C** im oberen Drittel des Stahlbehälters **108** angeordnet sind. Die
- 5 Einlassrohre der drei Brenner **106A**, **106B** und **106C** sind in der hier gezeigten Ausführungsform so angeordnet, dass der Lufteinstrom in einem Winkel von 45° relativ zur Wandung des Stahlbehälters **108** erfolgt. Andere Möglichkeiten zur Anordnung der Einlassrohre sind ebenfalls denkbar.
- 10 Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann neben dem Wirbelschichtofen **100** ein oder mehrere Hilfs- und Zusatzeinrichtungen enthalten, die ausgewählt sind aus
- einer Differentialdosierwaage im Materialzufuhrbereich (gekoppelt mit der Füllstandsmesseinrichtung und Temperaturmessung der Prozesstemperatur),
 - einem Mittel zum Weitertransport des ausgetragenen behandelten Materials,

15 beispielsweise umfassend eine Kühlförderschnecke, eine pneumatische Fördereinrichtung und eine Abfüllvorrichtung für Big Bags,

 - wahlweise einem Drehrohrföfen für die Calcinierung und/oder Weiterverarbeitung des Produkts,
 - einem Abgasreinigungssystem, beispielsweise aufweisend

20
 - mindestens einen Grob- und mindestens einen Feinfilter für die Abtrennung von Materialstaub und dessen Abführung in den Produktstrom,
 - mehrere Waschstufen zur Entschwefelung (zu Gips) des Abgasstroms, beispielsweise eine Waschstufe mit und zwei

25 Waschstufen mit Kalkmilch,

 - wahlweise eine zusätzliche Stufe zum Waschen des Abgasstroms mit verdünnter Natronlauge, - einer oder mehreren Explosionsklappen im Abgassystem zum Schutz bei Überdruck,
 - einem Wärmetauscher zum Abkühlen der Abluft im Abgasstrom, wobei die Abwärme

30 zum Vorheizen der Prozessluft benutzt wird.

Weiterhin weist die erfindungsgemäße Vorrichtung eine Steuereinrichtung für die Steuerung des Wirbelschichtofens **100** während der kontinuierlichen, autothermen Phase II auf, die dazu eingerichtet ist,

- die Füllstandsmesseinrichtung derart zu steuern, dass, mittels der Differenzdruckmessung **112**, **113** und unter Berücksichtigung der hohen Prozesstemperaturen von 630°C bis 730°C der Füllstand des Stahlbehälters **108** im Bereich von etwa 15% bis 25 %, vorzugsweise 16% bis 21 % gehalten wird, wobei über
5 das Ansteuern der Klappe in den Materialauslässen **110** und **111** der Materialaustag durch Schwerkraft erfolgt;
- und/oder die Prozesstemperatur im Bereich von 630°C bis 730°C zu halten, wobei mittels des Wärmetauschers die Prozessluft auf eine Temperatur im Bereich von 45°C – 130°C vorgewärmt wird,
- 10 - und/oder den Druck im Innenraum des Stahlbehälters **108** des Wirbelschichtofens **100** im Bereich zwischen -0,2 bis -0,3 mBar einzustellen.

Der erfindungsgemäße Wirbelschichtofen **100** kann weiterhin Reservestutzen **120**, **121**, **122** aufweisen, sowie ein Schauglas **123** mit Spülanschluss zur visuellen Prozessüberwachung.

15

Figur 3B zeigt einen Ausschnitt aus der Wandung des Wirbelschichtofens **100** mit dem Stahlbehälter **108**, die den Anschluss **109** des Zündbrenners für das Anfahren des Wirbelschichtofens in der Phase I aufweist. Der Zündbrenner wird nach erfolgreichem Abschluss der Anfahrphase I aus dem Prozess genommen.

20

Figur 3C zeigt einen Ausschnitt der Wandung des Wirbelschichtofens **100** mit dem Stahlbehälter **108**, der den unteren Drucksensor **112** und den oberen Drucksensor **113** für die Differenzdruckmessung als Basis für die Füllstandsmesseinrichtung der erfindungsgemäßen Vorrichtung aufweist.

25

Figur 4 zeigt einen Querschnitt durch den Wirbelschichtofen **100** mit den drei Brennern **106A**, **106B** und **106C**, die für das Aufheizen des Stahlbehälters **108** während der Anfahrphase I bis zum Erreichen der Prozesstemperatur im Bereich von 630°C bis 730 °C mit Erdgas betrieben werden. Die drei Brenner **106A**, **106B** und **106C** sind über den Umfang des Stahlbehälters **108**
30 im Abstand von jeweils 120° angeordnet. Die Brennerzugänge **106A**, **106B** und **106C** enthalten Stahlrohre, die von einer feuerfesten Beschichtung **118** umgeben sind.

Figur 5 zeigt einen Querschnitt durch den Wirbelschichtofen **100** mit den drei Brennerzugängen **106A**, **106B** und **106C**, die für das Aufheizen des Stahlbehälters **108** während

- der Anfahrphase I bis zum Erreichen der Prozesstemperatur im Bereich von 630°C bis 730 °C mit Erdgas betrieben werden. Die drei Brennerzugänge **106A**, **106B** und **106C** sind über den Umfang des Stahlbehälters **108** im Abstand von jeweils 120° angeordnet. In der hier gezeigten Ausführungsform bestehen die die Brennerzugänge **106A**, **106B** und **106C** nur aus feuerfesten
- 5 Materialien **118** und enthalten keine Stahlrohre.

Liste der Bezugszeichen

	100	Wirbelschichtofen
	101	Einlass für Materialzufuhr
5	102	Prozessluftzufuhr
	103	Abluftauslass
	104	Luftverteiler
	105	Luftdüsen
	106A, B, C	Brenner
10	107A, B, C	Schauglas für Brenner
	108	Stahlbehälter
	109	Zündbrenner-Anschluss
	110, 111	Materialauslass
	112	unterer Druckmesser für Füllstandsmesseinrichtung
15	113	oberer Druckmesser für Füllstandsmesseinrichtung
	114, 115, 116	Temperaturmesser im Materialbett
	117	Temperaturmesser über dem Materialbett
	118	feuerfeste Auskleidung bzw. Beschichtung
	119	Drucksensor
20	120, 121, 122	Reservestutzen
	123	Schauglas mit Spülanschluss