

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 553 511 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92203736.1**

(51) Int. Cl.⁵: **A62D 3/00**

(22) Anmeldetag: **03.12.92**

(30) Priorität: **24.01.92 DE 4201831**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.08.93 Patentblatt 93/31

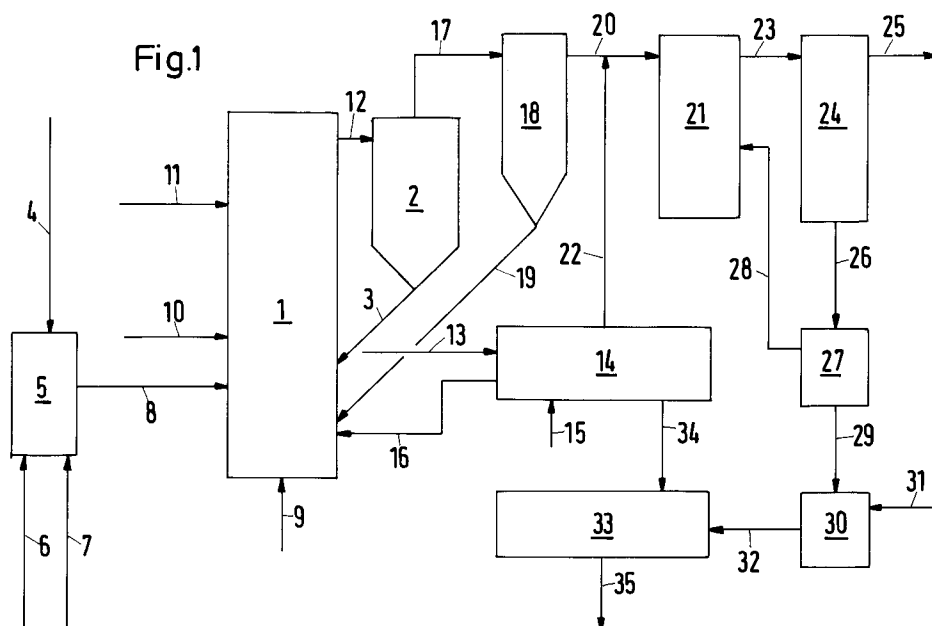
(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Postfach 10 15 01, Reuterweg 14
W-6000 Frankfurt am Main(DE)**

(72) Erfinder: **Samant, Gurudas, Dr.
Zur Schmiede 1
W-3555 Fronhauses(DE)
Erfinder: Rahn, Martin
Zehn Morgenstrasse 31
W-6000 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: Schmidt, Hans-Werner, Dr.
Hasselhorstweg 9
W-6000 Frankfurt am Main(DE)**

(54) Verfahren zur Entsorgung von Reststoffen, die fluor- und cyanidhaltige Verbindungen enthalten.

(57) Zur Umwandlung von wasserlöslichen Fluorverbindungen in wasserunlösliche Verbindungen, zur Zersetzung der Cyanide und einer geringen NO_x-Emission werden die Reststoffe unter Zusatz von Sulfaten von Calcium oder Magnesium in einer zweistufigen Wirbelschicht bei Temperaturen von 650-900 °C behandelt, wobei die erste Stufe unter leicht reduzierenden Bedingungen und die zweite Stufe oxidierend betrieben wird.



EP 0 553 511 A1

Manche Reststoffe enthalten wasserlösliche Fluoride und Cyanide sowie Stickstoffverbindungen. Ihre Deponie ist deshalb problematisch. Ein solcher problematischer Reststoff ist insbesondere der Ofenausbruch aus Elektrolysezellen der Aluminiumelektrolyse, der aus der feuerfesten Auskleidung und kohlenstoffhaltiger Kathodenmasse besteht, sowie bei der Aluminiumelektrolyse anfallender Staub. Für eine gefahrlose Deponie ist es erforderlich, daß die wasserlöslichen Verbindungen in wasserunlösliche Verbindungen umgesetzt werden.

Aus der JP-A-50 75 564 ist es bekannt, wasserlösliche Fluorverbindungen enthaltende Abfälle wie z.B. Auskleidungen von Aluminiumelektrolysezellen mit Calciumsalzen, vor allem Calciumchlorid und Calciumsulfat, zu mischen und bei 600-900 °C in oxidierender Atmosphäre zu brennen. Als Brennaggregate werden elektrische Muffelöfen oder Drehrohröfen genannt. Dabei werden die wasserlöslichen Fluoride innerhalb einer Behandlungszeit von 30-60 min in wasserunlösliches Calciumfluorid umgesetzt. Bei diesem Verfahren entsteht aus den in den Abfällen enthaltenen Stickstoffverbindungen NO_x, das mit dem Abgas emittiert wird. Bei der Verwendung von Calciumchlorid entsteht außerdem HCl-Gas.

Aus CEP, März 1986, Seiten 34 bis 38 und "Application of the transpotable circulating bed combustor for the treatment of harzardous waste", Presentation at the 79th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Minneapolis, Minnesota, June 22-27, 1986 ist es bekannt, den Ofenausbruch von Aluminium-Elektrolysezellen unter Zusatz von Kalkstein in einer zirkulierenden Wirbelschicht unter oxidierenden Bedingungen bei Temperaturen von 790-870 °C zu brennen. Die Verwendung von Kalkstein führt zur Bildung von schmelzflüssiger Phase und damit zu Agglomeration und Ansatzbildung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die wasserlöslichen Fluoride der Reststoffe möglichst weitgehend in wasserunlösliche Verbindungen umzusetzen, die Cyanide möglichst weitgehend abzubauen und gleichzeitig die Bildung von NO_x aus den Stickstoffverbindungen weitgehend zu vermeiden.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Entsorgung von Reststoffen, die fluor- und cyanidhaltige Verbindungen enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- a) die Reststoffe unter Zusatz von Sulfaten von Calcium und/oder Magnesium thermisch behandelt werden,
- b) die thermische Behandlung in einer zweistufigen Wirbelschicht erfolgt,
- c) in der zweistufigen Wirbelschicht eine Temperatur von 650-900 °C eingestellt wird,
- d) die erste Stufe der Wirbelschicht unter reduzierenden Bedingungen mit $\lambda < 1$ betrieben wird,
- e) die zweite Stufe der Wirbelschicht oxidierend mit einem Sauerstoffgehalt von > 2 Vol.-% betrieben wird, und
- f) das behandelte Material aus der zweiten Stufe abgezogen wird.

Die Sulfate werden in einer überstöchiometrischen Menge bezogen auf die Bildung von CaF₂ oder MgF₂ aus den wasserlöslichen Fluoriden eingesetzt. Als Calciumsulfat kann insbesondere billiger Abfallgips verwendet werden, der dabei gleichzeitig entsorgt wird. Die zweistufige Wirbelschicht kann aus einer zirkulierenden Wirbelschicht bestehen, bei der die erste Wirbelschicht im unteren Teil des Wirbelschichtreaktors mit der durch den Boden strömenden Fluidisierungsluft gebildet wird und die zweite Wirbelschicht im darüberliegenden Teil des Wirbelschichtreaktors durch Zuführung von Sekundärluft und evtl. Tertiärluft gebildet wird. Die zweistufige Wirbelschicht kann auch aus zwei getrennten klassischen Wirbelschichten bestehen, wobei der Feststoff und das Gas aus der ersten Wirbelschicht abgezogen und in die zweite Wirbelschicht geleitet werden. Die Temperatur in der ersten Wirbelschicht liegt immer im unteren Bereich des Temperaturbereiches, da dort infolge des Sauerstoffunterschusses endotherme Reaktionen ablaufen. Die Korngröße des Reststoffes liegt beim Eintrag in eine zirkulierende Wirbelschicht unter 2 mm, vorzugsweise unter 1 mm, und beim Eintrag in eine klassische Wirbelschicht unter 3 mm, vorzugsweise unter 2 mm. Die Aufgabe erfolgt immer in die erste Stufe. Der Reststoff kann in fester Form oder als Aufschläm-mung eingesetzt werden. Bei der Verarbeitung von Ofenausbruch der Aluminiumelektrolyse enthält das Aufgabematerial in den meisten Fällen bereits soviel Kohlenstoff, daß durch seine Verbrennung die erforderliche Reaktionswärme gedeckt werden kann. Falls der Reststoff zuwenig Kohlenstoff enthält, wird die erforderliche Menge in Form von festem, flüssigem oder gasförmigem Brennstoff zugesetzt. Eine optimale Einstellung der Reaktionstemperatur erfolgt zweckmäßigerweise durch eine entsprechende Kühlung des Feststoffes, die im Falle von zwei klassischen Wirbelschichten zwischen den Wirbelschichten und im Falle einer zirkulierenden Wirbelschicht durch Kühlung des aus der ausgetragenen Suspension abgeschiedenen Feststoffes vor der Rückführung in den Wirbelschichtreaktor erfolgt.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, daß ohne Agglomerationerscheinungen und Ansatzbildung eine weitgehende Umsetzung der wasserlöslichen Fluorverbindungen in wasserunlösliche Verbindungen erfolgt, die Cyanide weitgehend zersetzt werden und das Abgas nur geringe NO_x-Mengen enthält.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß die Temperatur in der zweistufigen Wirbelschicht auf 750-850 °C eingestellt wird. In diesem Temperaturbereich wird eine gute Umsetzung in wasserunlösliche

Fluoride und gute Zersetzung der Cyanide bei geringer NO_x -Entwicklung erzielt. Außerdem ist auch die HF-Emission bei Vorhandensein von Wasser gering.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß die erste Stufe der Wirbelschicht mit λ von 0,7 bis 0,9 betrieben wird. Dadurch wird die NO_x -Emission sehr niedrig gehalten.

5 Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß die zweite Stufe der Wirbelschicht mit einem Sauerstoffgehalt von 6 bis 10 Vol.-% betrieben wird. Dadurch wird eine sehr gute Zersetzung der Cyanide bei sehr guter Umwandlung in wasserunlösliche Fluoride und sehr geringer NO_x -Emission erzielt.

10 Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß der Zusatz an Sulfaten von Calcium und/oder Magnesium die 1,2-bis 1,5-fache stöchiometrische Menge beträgt, bezogen auf die Bildung von CaF_2 oder MgF_2 aus dem wasserlöslichen Fluoridgehalt in den Reststoffen. Dadurch wird eine gute Umsetzung in wasserunlösliche Fluoride bei relativ geringem Zusatz erzielt.

15 Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß bei hohem SiO_2 -Gehalt im Reststoff durch Zugabe von Al_2O_3 -haltigen Stoffen der Al_2O_3 -Gehalt in der Mischung auf mindestens 15 Gew.-% eingestellt wird. Die Zugabe ist ab einem SiO_2 -Gehalt von etwa 30% erforderlich. Als Al_2O_3 -haltiger Stoff können Al_2O_3 , Bauxit, Ton, Flugstäube, Natriumsilikat oder dgl. eingesetzt werden. Dadurch wird die Bildung einer schmelzflüssigen Phase bei höheren SiO_2 -Gehalten vermieden.

20 Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß die zweistufige Behandlung in einer zirkulierenden Wirbelschicht unter Einleitung von Sekundärluft und evtl. Tertiärluft in den oberen Teil des Wirbelschichtreaktors erfolgt. Das System der zirkulierenden Wirbelschicht besteht aus dem Wirbelschichtreaktor, dem Rückführzyklon und der Rückführleitung. Dieses Wirbelschichtprinzip zeichnet sich dadurch aus, daß im Unterschied zur "klassischen" Wirbelschicht, bei der eine dichte Phase durch einen deutlichen Dichtesprung von dem darüber befindlichen Gasraum getrennt ist, Verteilungszustände ohne definierte Grenzschicht vorliegen. Ein Dichtesprung zwischen dichter Phase und darüber befindlichem Staubraum ist nicht gegeben, jedoch nimmt innerhalb des Wirbelschichtreaktors die Feststoffkonzentration von unten nach oben
25 ständig ab. Aus dem oberen Teil des Reaktors wird eine Gas-Feststoff-Suspension ausgetragen. Bei der Definition der Betriebsbedingungen über die Kennzahlen von Froude und Archimedes ergeben sich die Bereiche:

30

$$0,1 \leq \frac{3}{4} \cdot \text{Fr}^2 \cdot \frac{\rho_g}{\rho_k - \rho_g} \leq 10 ,$$

35 bzw.

$$0,01 \leq \text{Ar} \leq 100 ,$$

wobei

40

45

$$\text{Ar} = \frac{d_k^3 \cdot g (\rho_k - \rho_g)}{\rho_g \cdot v^2} \quad \text{und}$$

50

$$\text{Fr}^2 = \frac{u^2}{g \cdot d_k}$$

sind.

55 Es bedeuten:

- u die relative Gasgeschwindigkeit in m/sec.
- Ar die Archimedes-Zahl
- Fr die Froude-Zahl

- ρ_g die Dichte des Gases in kg/m^3
 ρ_k die Dichte des Feststoffteilchens in kg/m^3
 d_k den Durchmesser des kugelförmigen Teilchens in m
 ν die kinematische Zähigkeit in m^2/sec .
 5 g die Gravitationskonstante in m/sec^2

Die aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetragene Suspension wird in den Rückführzyklon der zirkulierenden Wirbelschicht geleitet, dort weitgehend von Feststoff befreit, und der abgeschiedene Feststoff wird derart in den Wirbelschichtreaktor zurückgeleitet, daß innerhalb der zirkulierenden Wirbelschicht der stündliche Feststoffumlauf mindestens das Vierfache des im Wirbelschichtreaktor befindlichen Feststoffgewichtes beträgt. Der abgeschiedene, rückgeführte Feststoff wird in die erste Stufe des Wirbelschichtreaktors zurückgeführt. Die erste Stufe erstreckt sich vom Boden des Wirbelschichtreaktors bis zu etwa 20-40% der gesamten Höhe des Wirbelschichtreaktors. In der zirkulierenden Wirbelschicht können die erforderliche Betriebsparameter sehr genau eingehalten und damit besonders gute Ergebnisse erzielt werden.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß der rückgeführte Feststoff vor dem Eintrag in den Wirbelschichtreaktor in einem Wirbelkühler gekühlt wird. Der Wirbelkühler ist als klassische Wirbelschicht ausgebildet. Die aus dem Wirbelkühler austretende, erwärmte Fluidisierungsluft kann in die Gasreinigung des Abgases aus der zirkulierende Wirbelschicht geleitet werden oder als Sekundärluft in den Wirbelschichtreaktor geleitet werden. Die Kühlung in dem Wirbelkühler ermöglicht eine gute und einfache Regelung der Temperatur in der zirkulierenden Wirbelschicht.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß das abgezogene Material durch Aufschlammung nachbehandelt wird. Es wird soviel Wasser zugegeben, daß ein staubfreier Transport bzw. eine staubfreie Deponie möglich ist. Gleichzeitig erfolgt bei der Aufschlammung noch ein weiterer Rückgang der löslichen Fluorbestandteile. Bei einer Nachbehandlung des thermisch behandelten Feststoffes wird vorzugsweise ein Teil des Calcium- oder Magnesiumsulfates nicht bereits bei der thermischen Behandlung zugesetzt, sondern erst in der Nachbehandlung.

Die Erfindung wird anhand eines Fließschemas und von Beispielen näher erläutert.

Fig. 1 zeigt ein Fließschema mit einer zirkulierenden Wirbelschicht.

Das System der zirkulierenden Wirbelschicht besteht aus dem Wirbelschichtreaktor (1), dem Rückführzyklon (2) und der Rückführleitung (3). Über Leitung (4) wird Ofenausbruch in entsprechender Korngröße in den Mischer (5) chargiert. Über Leitung (6) wird Calciumsulfat und über Leitung (7) Al_2O_3 -haltiges Material in den Mischer (5) aufgegeben. Die Mischung wird über Leitung (8) in den unteren Teil des Wirbelschichtreaktors (8) chargiert. Über Leitung (9) wird Fluidisierungsluft durch den Boden des Reaktors eingeleitet und bildet im unteren Teil des Wirbelschichtreaktors die erste Wirbelschicht. Über Leitung (10) wird Sekundärluft und über Leitung (11) Tertiärluft in den oberen Teil des Wirbelschichtreaktors eingeleitet und bildet dort die zweite Wirbelschicht. Die Gas-Feststoff-Suspension wird aus dem Wirbelschichtreaktor (1) über Leitung (12) in den Rückführzyklon (2) geleitet. Der abgeschiedene Feststoff wird über die Rückführleitung (3) in den unteren Teil des Wirbelschichtreaktors zurückgeführt. Ein Teilstrom des abgeschiedenen Feststoffes oder der gesamte Feststoff kann über Leitung (13) in den Wirbelkühler (14) eingetragen werden, der als klassische Wirbelschicht ausgebildet ist. Über Leitung (15) wird Fluidisierungsluft in den Wirbelkühler (14) geleitet. Der gekühlte Feststoff wird über Leitung (16) in den unteren Teil des Wirbelschichtreaktors (1) zurückgeführt. Aus dem Abscheidezyklon (2) wird die Gasphase über Leitung (17) in einen zweiten Zyklon (18) geleitet. Der dort abgeschiedene Feststoff wird über Leitung (19) in den unteren Teil des Wirbelschichtreaktors (1) zurückgeführt. Aus dem Zyklon (18) wird die Gasphase über Leitung (20) in den Venturi-Wäscher (21) geleitet. Staubhaltige, erwärmte Fluidisierungsluft aus dem Wirbelkühler (14) wird über Leitung (22) ebenfalls in den Venturi-Wäscher (21) geleitet. Über Leitung (23) wird das Gas aus dem Venturi-Wäscher (21) in die Naßentstaubung (24) geleitet. Das gereinigte Gas wird über Leitung (25) abgeleitet. Über Leitung (26) wird der in der Naßreinigung anfallende Schlamm in den Absetzbehälter (27) geleitet. Über Leitung (28) wird der Überlauf in den Venturi-Wäscher (21) geleitet und Über Leitung (29) wird der Unterlauf in den Rührtank (30) eingeleitet, in den über Leitung (31) Calciumsulfat eingeleitet wird. Die Suspension wird über Leitung (32) in den Mischer (33) geleitet, in den über Leitung (34) aus dem Wirbelkühler (14) abgeschiedener Feststoff geleitet wird. Im Rührtank (30) und im Mischer (33) erfolgt die Nachbehandlung des abgeschiedenen Feststoffes. Über Leitung (35) wird der Feststoff zur Deponie abgeführt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Behandlung von Ofenausbruch der Aluminium-elektrolyse angegeben. In den Versuchen Nr. 7 und 8 wurde ein Ofenausbruch mit der angegebenen Zusammensetzung ohne Zusätze als Einsatzmaterial verwendet. In den Versuchen 1 bis 6 wurde eine Mischung aus diesem Ofenausbruch und Al_2O_3 eingesetzt. In den Versuchen 9 bis 12 wurde ein anderer Ofenausbruch mit der angegebenen Zusammensetzung ohne Zusatz von Al_2O_3 -haltigen Stoffen eingesetzt. Der Zusatz an Calciumsulfat oder Calciumcarbonat erfolgte in allen Fällen in einem Molverhältnis von Ca : F

EP 0 553 511 A1

von 0,6. Die Versuche 1 bis 3 und 8 zeigen die Ergebnisse von Vergleichsversuchen ohne Zusatz von Calciumsulfat. Die Versuche 5 und 6 zeigen die Ergebnisse mit Zusatz von Calciumcarbonat anstelle von Calciumsulfat. Die Versuche 7 und 8 zeigen das Ergebnis eines Einsatzes von Ofenausbruchmaterial mit sehr hohem SiO_2 -Gehalt. In der Spalte "Löslichkeit" ist die Löslichkeit entsprechend der DEV-S₄-Laugung angegeben. Im Versuch 12 erfolgte eine Zugabe von 5% CaSO_4 in der thermischen Behandlung und von 2,7% CaSO_4 in der Nachbehandlung.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Vers.- Nr.	Chemische Analyse des eingesetzten Ofenausbruchs						Betriebsparameter				Abgasanalyse					CN-Zersetzung F-Löslichkeit		Bemerkung	
	Al ₂ O ₃ Gew. %	SiO ₂ Gew. %	Na Gew. %	Fluor lösli. Gew. %	Cyanide Gew. %	Nitrate + NH ₄ Gew. %	Temp. °C	Luftfaktor		Zusatz	SO ₂ vppm	HCN vppm	HF vppm	NO _x vppm	CN	F mg/l			
								λ	λ Sekund.								Art		Gew. %
1	40,8	20,6	8,6	1,2	0,16	0,8	750	1,2	1,2	-	< 10	< 1	10	980	99,2	1880-	Agglomeration Agglomeration Agglomeration Agglomeration		
2	40,8	20,6	8,6	1,2	0,16	0,8	750	0,9	1,2	-	< 10	< 1	11	60	99,0	1760		-	
3	40,8	20,6	8,6	1,2	0,16	0,8	650	0,9	1,2	-	< 10	12	10	50	76,8	1720		-	
4	40,8	20,6	8,6	1,2	0,16	0,8	750	0,9	1,2	CaSO ₄	5,1	< 1	10	50	99,4	18		-	
5	40,8	20,6	8,6	1,2	0,16	0,8	750	0,9	1,2	CaCO ₃	3,8	-	-	-	-	-		-	
6	40,8	20,6	8,6	1,2	0,16	0,8	650	0,9	1,2	CaCO ₃	3,8	-	-	-	-	-		-	
7	13,8	47,6	7,4	1,1	0,11	0,6	750	0,9	1,2	CaSO ₃	4,7	-	-	-	-	-		-	
8	13,8	47,6	7,4	1,1	0,11	0,6	650	0,9	1,2	CaSO ₄	-	-	-	-	-	-		-	
9	36,8	2,6	16,6	1,8	0,06	0,4	800	0,9	1,2	CaSO ₄	7,7	< 1	18	80	99,8	12		-	
10	36,8	2,6	16,6	1,8	0,06	0,4	900	0,9	1,2	CaSO ₄	7,7	< 1	128	220	99,9	10		-	
11	36,8	2,6	16,6	1,8	0,06	0,4	800	0,5	1,2	CaSO ₄	7,7	30	10	12	40	98,2		8	-
12	36,8	2,6	16,6	1,8	0,06	0,4	800	0,9	1,2	CaSO ₄	5,0/ 2,7	< 1	8	70	99,8	8		-	

Patentansprüche

- Verfahren zur Entsorgung von Reststoffen, die fluor- und cyanidhaltige Verbindungen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) die Reststoffe unter Zusatz von Sulfaten von Calcium und/oder Magnesium thermisch behandelt werden,
- b) die thermische Behandlung in einer zweistufigen Wirbelschicht erfolgt,
- c) in der zweistufigen Wirbelschicht eine Temperatur von 650-900 ° C eingestellt wird,
- d) die erste Stufe der Wirbelschicht unter leicht reduzierenden Bedingungen mit $\lambda < 1$ betrieben wird,
- e) die zweite Stufe der Wirbelschicht oxidierend mit einem Sauerstoffgehalt von > 2 Vol.-% betrieben wird, und
- f) das behandelte Material aus der zweiten Stufe abgezogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in der zweistufigen Wirbelschicht auf 750-850 ° C eingestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Stufe der Wirbelschicht mit λ von 0,7 bis 0,9 betrieben wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Stufe der Wirbelschicht mit einem Sauerstoffgehalt von 6 bis 10 Vol.-% betrieben wird.

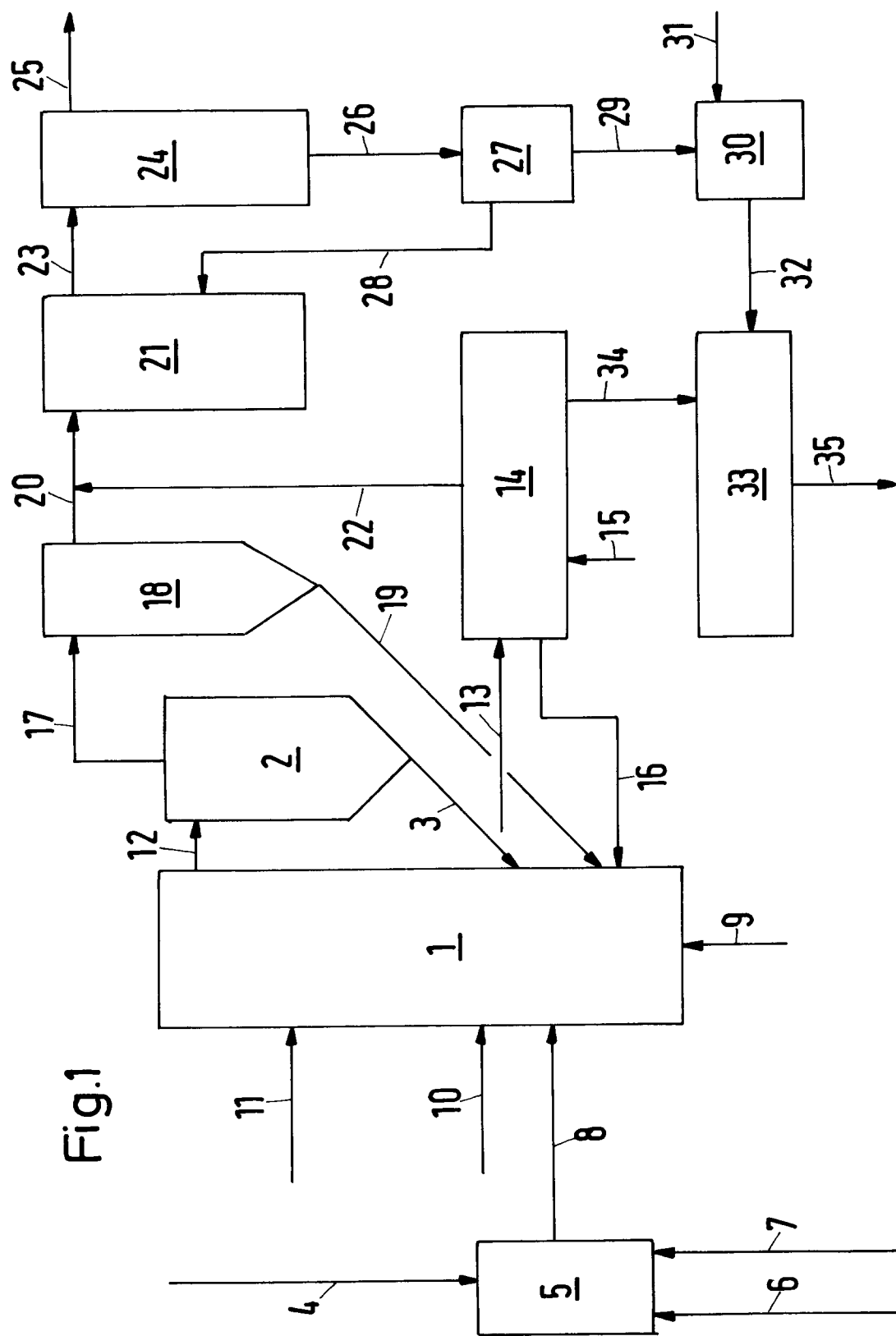
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz an Sulfaten von Calcium und/oder Magnesium die 1,2- bis 1,5-fache stöchiometrische Menge beträgt, bezogen auf die Bildung von CaF_2 oder MgF_2 aus dem wasserlöslichen Fluoridgehalt in den Reststoffen.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei hohem SiO_2 -Gehalt im Reststoff durch Zugabe von Al_2O_3 -haltigen Stoffen der Al_2O_3 -Gehalt in der Mischung auf mindestens 15 Gew.-% eingestellt wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zweistufige Behandlung in einer zirkulierenden Wirbelschicht unter Einleitung von Sekundärluft und evtl. Tertiärluft in den oberen Teil des Wirbelschichtreaktors erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der rückgeführte Feststoff vor dem Eintrag in den Wirbelschichtreaktor in einem Wirbelkühler gekühlt wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das abgezogene Material durch Aufschlämmung nachbehandelt wird.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 20 3736

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	WO-A-8 204 036 (MARTIN MARIETTA CORPORATION) * Seite 5, Zeile 12 - Zeile 21 * ---	1-9
A	DE-A-3 640 318 (METALLGESELLSCHAFT) ---	
A	EP-A-0 257 893 (ELI-ECO LOGIC INC.) ---	
A	DE-A-3 426 913 (LABORATORIUM FÜR ADSORPTIONSTECHNIK GMBH) ---	
A	GB-A-2 198 722 (COMALCO ALUMINIUM LTD) -----	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 19 APRIL 1993	Prüfer DALKAFOUKI A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		