



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 198 56 560 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
B 01 D 53/02

21 Aktenzeichen: 198 56 560.7
22 Anmeldetag: 8. 12. 1998
43 Offenlegungstag: 15. 6. 2000

DE 198 56 560 A 1

71 Anmelder:
VER Verwertung und Entsorgung von Reststoffen
GmbH, 01169 Dresden, DE

72 Erfinder:
Topf, Norbert, 01187 Dresden, DE; Liebisch, Günter,
Dr., 01187 Dresden, DE; Hahn, Dieter, 01169
Dresden, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 197 11 840 A1
DE 43 44 113 A1
DD 1 23 119
US 58 30 423
US 55 75 982
US 54 60 792

KLEIN, Klaus: Entscheidungskriterien für die
Wahl des Thermoselect-Verfahrens zur
Müllverwertung. In: gwf Gas, Erdgas, 137,
1996, Nr.2, S.70-77;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Reinigung von Rauchgasen

57 Die Erfindung betrifft eine Kombination von Verfah-
rensschritten zur Reinigung von Rauchgasen aus der Ver-
brennung behandelter, kontaminierter oder abfallstäm-
miger Brennstoffe, insbesondere solcher mit einem merk-
lichen Gehalt an Chlor, unabhängig davon, ob die Brenn-
stoffe direkt verbrannt oder vorher einer Behandlung, z.
B. Vergasung oder Schwelung, unterzogen werden. Ein
wesentlicher Gesichtspunkt ist, daß diese Rauchgasreini-
gung in Aufwand und Kosten möglichst niedrig und da-
mit den kleineren dezentralen Energieerzeugungsanlagen
angepaßt ist. Charakteristisches Merkmal ist, daß die
Rauchgasreinigung in der Reihenfolge Staubabschei-
dung, Adsorption und Sauer gasabscheidung erfolgt und
die Adsorption an Kohlenstoffadsorbentien in Gegenwart
des im rohen Rauchgas vorhandenen Chlorwasserstoffs
erfolgt, der als Aktivator für die Adsorption fungiert.

DE 198 56 560 A 1

Die Erfindung betrifft eine Kombination von Verfahrensschritten zur Reinigung von Rauchgasen aus der Verbrennung behandelte, kontaminierte oder abfallstämmige Brennstoffe, insbesondere solcher mit einem merklichen Gehalt an Chlor, unabhängig davon, ob die Brennstoffe direkt verbrannt oder vorher einer Behandlung, z. B. Vergasung oder Schwelung, unterzogen werden.

Die Reinigung der Rauchgase insbesondere aus Großfeuerungsanlagen zur Entfernung von hauptsächlich Schwefeldioxid sind Stand der Technik. Die überwiegende Anzahl der errichteten Rauchgasreinigungsanlagen arbeitet mit Kalk als Reaktand. Es existieren eine Reihe von nach diesem Prinzip arbeitenden Rauchgasreinigungsverfahren, die sowohl als Naß- als auch als Trockenverfahren arbeiten (Chem.-Ing.-Techn. 55 (1983) 9, 667; VGB Kraftwerkstechn. 65 (1985) 8, 713). Diese Verfahren, die sich in Großfeuerungsanlagen zur Minderung der Schwefeldioxid- und auch der Chlorwasserstoffemission bewährt haben, bereiten jedoch in kleinen nicht durchgehend betriebenen Anlage Probleme, insbesondere wegen des Absetzens der in der Waschlöslichkeit suspendierten Feststoffe bei Stillstand oder geringen Strömungsgeschwindigkeiten und des Verteilens der geringen benötigten Mengen an festem oder suspendiertem Reaktand. Es wurden weitere Verfahren zur Rauchgasreinigung/Rauchgasentschwelung vorgeschlagen, z. B. das Waschen mit Ammoniaklösung (Chemie-Techn. 10 (1981), 297), die oxydative Adsorption an Kohlenstoffmaterial (Chem.-Ing.-Techn. 56 (1984) 11, 819), das Waschen mit Natriumhydrogensulfidlösung (Chemie-Techn. 12 (1983) 7, 21) oder Lösungen anderer Stoffe (Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) 4, 365; Brennst.-Wärme-Kraft 36 (1984) 10, 411). Als letzte Stufe von Rauchgasreinigungsanlagen ist Stand der Technik, bei Bedarf eine AktivkohleadSORPTION nachzuschalten, um die Emission organischer Rauchgasbestandteile zu mindern. Die aufgeführten Verfahren sind jedoch weniger bei kleinen dezentralen Energieerzeugungsanlagen für den Einsatz kontaminierter oder abfallstämmiger Brennstoffe, insbesondere solcher mit einem merklichen Gehalt an Chlor, geeignet wegen den bereits genannten Schwierigkeiten und der Entstehung zusätzlicher Schadstoffe, z. B. von chlorierten Dibenzodioxinen/furanen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Rauchgas aus der energetischen Verwertung kontaminierter oder abfallstämmiger Brennstoffe, insbesondere solcher mit einem merklichen Gehalt an Chlor, in kleineren dezentralen Anlagen so zu behandeln und dabei die Konzentrationen der für die genannten Brennstoffe typischen Schadstoffe so weit zu reduzieren, daß diese Rauchgase problemlos in die Atmosphäre abgeleitet werden können. Dabei ist es unwesentlich, ob die Brennstoffe direkt verbrannt oder vorher einer Behandlung, z. B. Vergasung oder Schwelung, unterzogen werden. Typische Schadstoffe der genannten Brennstoffe sind insbesondere Chlorwasserstoff und die infolge der Anwesenheit von Chlorverbindungen gebildeten polychlorierten Dibenzodioxine und -furane, andere organische insbesondere aromatische Verbindungen, schwermetallhaltige Stäube, teilweise flüchtige Schwermetalle und Metalloide bzw. deren Verbindungen und gegebenenfalls Fluorwasserstoff und auch Schwefeldioxid. Ein wesentlicher Gesichtspunkt der der Erfindung zu Grunde liegenden Aufgabe ist, daß diese Rauchgasreinigung in Aufwand und Kosten möglichst niedrig und damit den kleineren dezentralen Energieerzeugungsanlagen angepaßt ist.

Es wurde gefunden, daß die Adsorption organischer Schadstoffe des Rauchgases, insbesondere der polychlorierten Dibenzodioxine und -furane, an Kohlenstoffadsorbentien

in Gegenwart von Chlorwasserstoff deutlich effektiver abläuft als bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff und bei Anwesenheit von Ammoniak, der z. B. als Schlupf aus einer thermischen oder katalytischen Entstickung stammt, deutlich behindert wird. Darauf aufbauend wird die Aufgabe erfindungsgemäß durch eine Kombination von Verfahrensschritten gelöst, bestehend aus

- Staubabscheidung
- Adsorption und
- Sauer gasabscheidung.

Der erste Verfahrensschritt "Staubabscheidung" besteht in der Aushaltung von Staub durch ein Staubfilter. Da die Schwermetalle im abgekühlten Rauchgas zumeist an Staub gebunden sind, werden diese staubgebundenen Schwermetalle im ersten Verfahrensschritt ebenfalls aus dem Rauchgas entfernt. Lediglich das Quecksilber ist teilweise filtergängig und gelangt dadurch zum Teil in den nächsten Verfahrensschritt.

Einen wesentlichen Bestandteil der erfindungsgemäßen Kombination stellt der zweite Verfahrensschritt "Adsorption" insofern dar, als dieser Verfahrensschritt im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren der Rauchgasreinigung den ersten Schritt der Entfernung gasförmiger Schadstoffe aus dem Rauchgas darstellt. In diesem Verfahrensschritt "Adsorption" werden durch Kohlenstoffadsorbentien in Gegenwart des im Rauchgas enthaltenen Chlorwasserstoffs, der aus der energetischen Verwertung kontaminierter oder abfallstämmiger Brennstoffe mit einem merklichen Gehalt an Chlor resultiert, in erster Linie die polychlorierten Dibenzodioxine und -furane, andere organische Rauchgasinhaltsstoffe und das filtergängige Quecksilber aus dem vorangegangenen Verfahrensschritt entfernt. Der vorhandene Chlorwasserstoff wirkt dabei als Aktivator.

Der dritte Verfahrensschritt der erfindungsgemäßen Kombination ist die "Sauer gasabscheidung". Unter Sauer gas sollen hier insbesondere Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff und Schwefeldioxid verstanden werden. Die Sauer gasabscheidung erfolgt mit Reaktionspartnern, die in der Lage sind, die aufgeführten Bestandteile zu binden, die also ein alkalisches Potential besitzen. Diese Stoffe können in gelöster, suspendierter oder fester Form eingesetzt werden. Solche Reaktionspartner sind z. B. Alkali- und Erdalkalioxide, -hydroxide, -carbonate oder -hydrogencarbonate und Stickstoffbasen, z. B. Ammoniak. Um bei kleineren dezentralen Anlagen die Gefahr der Verkrustung und der Sedimentierung unlöslicher Stoffe vorzubeugen, sind wäßrige Lösungen von Alkaliverbindungen, insbesondere Soda, vorzuziehen. Bei einer Wäsche mit Sodalösung entstehen dann aus Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff Natriumchlorid und Natriumfluorid und aus dem Schwefeldioxid unter Mitwirkung des im Rauchgas enthaltenen Sauerstoffs Natriumsulfat.

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden. Mechanisch und biologisch vorbehandelter und pelletierter Hausmüll mit einem Heizwert von 15.000 kJ/kg wf und einem Chlorgehalt von 0,7% wf werden mit Luft und Wasser als Vergasungsmittel vergast, das entstehende Brenngas verbrannt und der Wärmeinhalt der Verbrennungsgase über einen Abhitzekeßel abgeführt. Das dabei erhaltene rohe Rauchgas weist folgende Parameter auf:

Staub	165 mg/m ³
Chlorwasserstoff	122 mg/m ³
Fluorwasserstoff	1,1 mg/m ³

Schwefeldioxid	295 mg/m ³
Cges	12 mg/m ³
Quecksilber	0,1 mg/m ³
Dioxine/Furane	1,5 ng I-TEQ/m ³

5

Dieses Rauchgas wird durch eine Rauchgasreinigungsanlage, bestehend aus einer Staubabscheidung in Form eines Gewebestaubfilter, einer Adsorption in Form einer 75 cm hohen Aktivkoksschüttung und einer Sauer gasabscheidung in Form eines mit einer 5%-igen Sodalösung betriebenen Wäschers geleitet. Dabei resultiert ein Reingas mit folgenden Parametern:

Staub	0,05 mg/m ³	
Chlorwasserstoff	0,9 mg/m ³	15
Fluorwasserstoff	<0,2 mg/m ³	
Schwefeldioxid	11 mg/m ³	
Cges	1,0 mg/m ³	
Quecksilber	0,0004 mg/m ³	
Dioxine/Furane	0,05 mg/m ³	20

Patentansprüche

Kombination von Verfahrensschritten zur Reinigung 25
 von Rauchgas aus der energetischen Nutzung behan-
 delter, kontaminierter oder abfallstämmiger Brenn-
 stoffe, insbesondere solcher mit einem merklichen Geh-
 alt an Chlor, bestehend aus den Verfahrensschritten
 Staubabscheidung, Adsorption und Sauer gasabschei- 30
 dung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Adsorption
 von Schadstoffen an Kohlenstoffadsorbentien nach der
 Staubabscheidung als erster Schritt zur Entfernung gas-
 förmiger Schadstoffe durchgeführt und der im unbe-
 handelten Rauchgas enthaltene Chlorwasserstoff als 35
 Aktivator für die Adsorption genutzt wird.

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -