



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 38 752 B9** 2006.06.29

(12)

Berichtigung der Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 38 752.8**

(22) Anmeldetag: **23.08.2003**

(43) Offenlegungstag: **07.04.2005**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **21.07.2005**

(15) Korrekturinformation:
**Berichtigung in Absatz ABSATZ 21, BEZUGSZEI-
CHENLISTE der Beschreibung und in Anspruch 2,
4**

(48) Veröffentlichungstag der Berichtigung: **29.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01D 53/70 (2006.01)**

B01D 53/75 (2006.01)

C10L 10/00 (2006.01)

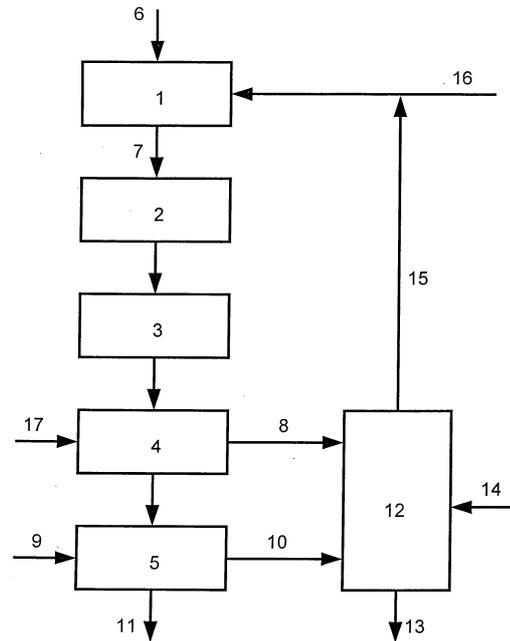
(73) Patentinhaber:
**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133
Karlsruhe, DE**

(72) Erfinder:
Hunsinger, Hans, 76356 Weingarten, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 692 09 152 T2
**Environmental Science & Technology Vol. 30, No.
6,**
1996, S. 1827-1833;

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zur Reduzierung von polyhalogenierten Verbindungen in Verbrennungsanlagen**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Reduzierung von polyhalogenierten Verbindungen in Verbrennungsanlagen mit mindestens einem Brennraum (1), dadurch gekennzeichnet, dass Schwefeldioxid SO₂ aus dem Rauchgas in mindestens einem Wäscher (5) selektiv abgeschieden wird und in den Brennraum rezykliert wird.



Die oben angegebenen bibliographischen Daten entsprechen dem aktuellen Stand zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Berichtigung.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Reduzierung von polyhalogenierten Verbindungen in Verbrennungsanlagen mit mindestens einem Brennraum gemäß des ersten und des vierten Patentanspruchs. Das Verfahren und die Vorrichtung eignen sich ferner gleichermaßen zur Minderung von Kesselkorrosion durch Reduzierung des Cl-Gehaltes in den beim Betrieb entstehenden Aschablagerungen.

[0002] Polyhalogenierte Verbindungen sind beispielsweise polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F), welche sich in Verbrennungsprozessen, unter anderem auch in der Müllverbrennung, bilden und mit dem Abgas abgeleitet werden. Aufgrund ihrer Toxizität hat der Gesetzgeber in der Bundesrepublik Deutschland in der 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (17.BImSchV) einen Grenzwert für die Emission dieser Verbindungen aus Müllverbrennungsanlagen von 0.1 ng TEQ/Nm^3 (TEQ = Toxizitätsäquivalent) festgelegt. Dieser Grenzwert für PCDD/F im Verbrennungsabgas ist nach heutigem Kenntnisstand durch eine alleinige Optimierung der Feuerungsbedingungen nicht einhaltbar. Insofern ist es Stand der Technik, die Konzentration der PCDD/F im Verbrennungsabgas mit einer der Verbrennung nachgeschalteten zusätzlichen Rauchgasreinigung unter den vorgeschriebenen Grenzwert abzusenken. Folglich bestehen Verbrennungsanlagen im Wesentlichen aus einem Brennraum ggf. mit einem Kessel, mindestens einem nachgeschalteten Staubabscheider sowie mindestens einem Nasswäscher.

[0003] Aus [1] und [2] ist allgemein bekannt, dass sich der PCDD- und PCDF-Anteil in einem Abgas auch allein durch einen Schwefelüberschuss in einer Verbrennung erheblich reduzieren lässt. Dabei kommt es insbesondere auf das Verhältnis von Schwefeldioxid zu Salzsäure an, wobei sich bei steigendem Verhältnis von Schwefeldioxid zu Salzsäure eine erhebliche Reduzierung des PCDD- und PCDF-Anteils im Abgas einstellt.

[0004] In [3] wird zudem ein Verfahren zur Verminderung von Korrosion in Feuerungsanlagen offenbart, bei dem ein Teilgasstrom des Rauchgases nach Abspaltung eines Großteiles der Salzsäure in einer ersten sauer betriebenen Wäscherstufe über die Eindüsung von Sekundärgas wieder in den Brennraum zurückgeführt wird, d.h. rezykliert wird. Aufgrund des geringen Salzsäuregehaltes und der noch nicht erfolgten Schwefeldioxidminderung in einer zweiten Wäscherstufe stellt sich im Rauchgas ein Verhältnis von Schwefeldioxid zu Salzsäure größer 1 ein. Es erfolgt eine Reduzierung des Salzsäureanteils des Rohabgases im Brennraum allein durch eine Verdünnung mit dem rezyklierten Abgas.

[0005] [4] offenbart Verrichtung zur Minimierung der Freisetzung von Säuren, toxischen organischen Verbindungen und toxischen Metallen aus den Abgasen einer Abfallverbrennungsanlage. Dies wird u. A. durch eine Rückführung der Schadstoffe von einer Gasaufbereitungsstufe in eine Umlauflösung und diese wieder in die Abfallverbrennung realisiert.

[0006] Für eine deutliche Veränderung des S/Cl-Verhältnisses sind jedoch sehr große Mengen an rezyklierten Abgas erforderlich, was zu einer erheblichen Erhöhung des Abgasvolumenstroms im Bereich des Kessels und des Entstaubers führt. Dies führt ohne weitere Maßnahmen zu reduzierten Verbrennungstemperaturen und damit zu Effizienzverlusten, welche sich allerdings durch ein zusätzliches Aufheizen der dem Brennraum zugeführten Gase kompensieren oder durch Einsatz von Chemikalien oder Hilfsstoffen mildern ließen.

[0007] Davon ausgehend ist es Aufgabe der Erfindung, eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Reduzierung von polyhalogenierten Verbindungen in Verbrennungsanlagen mit mindestens einem Brennraum vorzuschlagen, bei denen sich die vorgenannten Nachteile oder Einschränkungen nicht oder in einem vernachlässigbaren Maße einstellen.

[0008] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen aus Anspruch 1 und eine Vorrichtung mit den Merkmalen aus Anspruch 4 gelöst. Die Unteransprüche geben vorteilhafte Ausführungsformen wieder.

[0009] Ein wesentlicher Grundgedanke der Erfindung basiert darauf, dass SO_2 aus dem Rauchgas in mindestens einem Wäscher selektiv abgeschieden wird und in den Brennraum als SO_2 oder Schwefelsäure rezykliert wird. Durch die selektive Abscheidung von SO_2 in einem Wäscher steht in vorteilhafter Weise hochkonzentriertes SO_2 oder Schwefelsäure und eben nicht eine verdünnte Abgasmischung mit niedrigen SO_2 -Konzentrationen für die Rezyklierung zur Verfügung, was die vorgenannten Nachteile des Stands der Technik, welche sich durch eine zu starke Verdünnung ergeben, erheblich mindert.

[0010] Die Erfindung wird im Folgenden mit einem Ausführungsbeispiel anhand der folgenden Figur näher erläutert. Es zeigt

[0011] [Fig. 1](#) die Prozessströme des Verfahrens in der schematisch dargestellten Vorrichtung.

[0012] Die Erfindung in Verbindung mit einer Verbrennungsanlage besteht, wie in [Fig. 1](#) dargestellt, aus einem Brennraum 1 mit sauerstoffhaltiger Primär- und Sekundärgaszufuhr 6 bzw. 16, einem Kessel 2 oder eine andere Komponente zur Kühlung des Rohabgases 7, sowie nachgeschaltete Abreini-

gungsstufen für das Rohabgas. Diese Abreinigungsstufen umfassen einen Staubabscheider **3**, beispielsweise einen Gewebefilter, einen ersten sauer betriebenen Wäscher **4** sowie einen zweiten neutral betriebenen Wäscher **5**. Nach Durchlaufen der Abreinigungsstufen wird das abgereinigte Abgas **11** beispielsweise über einen Schornstein in die Umgebung abgeleitet. Ferner umfasst die Erfindung einen Reaktor **12** mit einer Zuleitung für ein Trägergas **14**, eine erste und zweite Leitung **8** bzw. **10** als Verbindungsleitungen zu den beiden Wäschern **4** und **5** sowie zwei Ableitungen **13** und **15**, wobei die Ableitung **15** mit der Leitung für die Sekundärzuleitung **16** eine Verbindung zum Brennraum bildet.

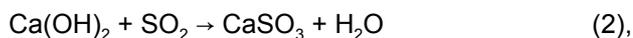
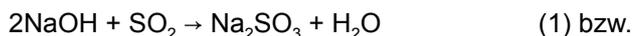
[0013] Im Rahmen der Prozessströme erfolgt zunächst im Brennraum **1** eine Verbrennung eines Brennstoffs unter Primärgaszufuhr **6** sowie eine Nachverbrennung von noch nicht vollständig verbrannter Anteile unter einer Sekundärgaszufuhr **16**. Das dabei entstehende Rohabgas **7**, das eine Temperatur im Bereich von 1000°C aufweist, wird an eine Kesselwand geleitet und gibt dort eine gewisse Wärmemenge durch Wärmeübertragung an den Kessel bzw. des im Kessel befindlichen Mediums ab, wobei sich das Rohabgas auf Temperaturen von 200 bis 300°C abkühlt. Das Rohabgas durchströmt anschließend die erste Abreinigungsstufe, den Staubabscheider **3**, den das Abgas im Rahmen des Ausführungsbeispiels mit gleichem Temperaturniveau in Richtung des ersten Wäschers **4** verlässt.

[0014] Dioxine bilden sich im Abgasstrang bevorzugt in einem Temperaturniveau oberhalb 200°C, d.h. genau in dem zuvor genannten Temperaturniveau an Kesselwand **2** und Staubabscheider **3**, lassen sich aber, wie zuvor beschrieben, durch eine Einleitung von Schwefeldioxid oder auch Schwefelsäure beispielsweise gemeinsam mit dem Sekundärgas wirksam reduzieren.

[0015] Im ersten sauer betriebenen Wäscher wird bei pH-Werten kleiner 1 Salzsäure durch Absorption in Wasser selektiv abgeschieden, ohne dass zu einer Abscheidung von Schwefeldioxid kommt. Folglich weist dieser Wäscher neben einer Zuleitung für Wasser **17** eine erste Leitung zur Ableitung von Salzsäure **8** hin zum Reaktor **12** sowie eine Leitung zum zweiten Wäscher **5** auf.

[0016] Der zweite neutral betriebene Wäscher dient dagegen der selektiven Abscheidung von Schwefeldioxid aus dem Abgas. Er weist neben einer Zuleitung für in Wasser gelöstes Natrium- oder Kalziumhydroxid **9** als Neutralisationsmittel eine zweite Leitung zur Ableitung einer wässrigen Lösung von Natriumsulfat oder Natriumsulfit bzw. Kalziumsulfat und Kalziumsulfid **10** zum Reaktor **12** sowie eine Ableitung für das abgereinigte Abgas **11** auf.

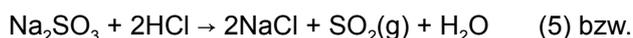
[0017] Die genannten Sulfite bilden sich durch Reaktion von Schwefeldioxid mit den jeweiligen Hydroxiden gemäß



wobei die Sulfite bei pH-Werten unterhalb von 7 teilweise mit dem Sauerstoff des Abgases zu Sulfaten weiter oxidieren können:

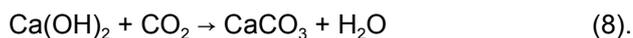
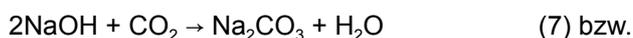


[0018] Während die genannte Sulfate chemisch stabil und damit für eine Schwefeldioxidgenerierung im Reaktor **12** nicht zur Verfügung stehen, können die genannten Sulfite im Reaktor **12** durch eine Reaktion mit dem aus dem ersten Wäscher **4** eingeleiteten Salzsäuren unter Bildung von Chloriden und Wasser zu Schwefeldioxid reagieren:

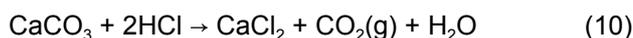
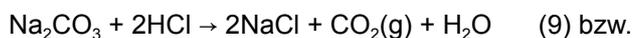


[0019] Die Chloride sind wie die genannten Sulfate für den weiteren Abreinigungsprozess nicht mehr erforderlich und werden über die Ableitung **13** aus dem Reaktor **12** geleitet.

[0020] Im zweiten Wäscher ist daher die Einstellung der Oxidationsrate und damit des pH-Wertes von entscheidender Bedeutung. Grundsätzlich strebt man eine selektive Abscheidung von Schwefelverbindungen mit hohem Sulfit und geringen Sulfatanteil an. Liegt der pH-Wert deutlich unter 7, findet bevorzugt eine Weiteroxidierung der Sulfite zu den unerwünschten Sulfaten statt [1]. Steigende pH-Werte über 7 führen dagegen zu einer unerwünschten Abscheidung von Kohlendioxid aus dem Abgas mit der Folge, dass Karbonate in der Waschlösung gebildet werden:



[0021] Dies führt wiederum zu einem erforderlichen Mehrverbrauch an Neutralisationsmittel. Ferner würde sich bei der Vermischung mit HCl im Reaktor als unerwünschte Folge die Ausbeute an SO₂ drastisch senken, da das zur SO₂ Generierung benötigte HCl durch die Konkurrenzreaktion



verbraucht würde.

[0022] Im Ausführungsbeispiel war im Reaktor eine Schwefeldioxid-Ausbeute bei pH-Werten zwischen 4 und 9 im zweiten Wäscher erzielbar, wobei eine maximale Ausbeute bei Einstellung eines pH-Wertes um 7 zu beobachten war.

[0023] Den Reaktor verlassen zwei bereits zuvor erwähnte Stoffströme. Über die Ableitung **13** werden die stabilen Verbindungen Natriumchlorid und Natriumsulfat bzw. Kalziumchlorid oder Kalziumsulfat, welche für das Verfahren im Rahmen der Erfindung nicht nutzbar sind für eine weitere Entsorgung, beispielsweise einer Deponierung, abgeleitet. Auf der anderen Seite wird das im Reaktor gemäß der Reaktionen (5) bzw. (6) gebildete Schwefeldioxid gemeinsam mit dem Trägergas, welches über die Zuleitung **14** in den Reaktor eingeleitet wird, über die Ableitung **15** zum Brennraum rezykliert. Hierbei bietet es sich an, die Leitung **15** mit der Sekundärgaszufuhr **16** zu vereinigen. Die Zusammenführung der Leitung **15** und der Sekundärgaszufuhr **16** kann dabei so gestaltet werden, dass durch einen der beiden Stoffströme in einer der beiden Leitungen in der jeweils anderen Leitung einen gewissen Über- oder Unterdruck erzeugt und damit einen Transport und/oder Vermischung unterstützt.

[0024] In einer praktischen Umsetzung werden die Absalzungen aus den beiden Wäschern **4** und **5** in einem kleinen Rührkessel als Reaktor **12** vereinigt und zu einer Lösung vermischt. Als nichtreaktives Trägergas diene Stickstoff, welches über die Zuleitung **14** in die Lösung dispergiert wird. Das bei der Reaktion gemäß den Gleichungen (5) und (6) freigesetzte gasförmige Schwefeldioxid wird zusammen mit dem Trägergasstrom im Reaktor abgetrennt und der Sekundärgaszufuhr **16** zugeführt. Die auf diese Weise erhöhte Konzentration von Schwefeldioxid im Abgas durchläuft ausgehend vom Brennraum **1** erneut alle Komponenten bis zum zweiten Wäscher **5**, wo erneut eine selektive Abscheidung des Schwefeldioxids erfolgt.

[0025] Der genannte Kreisprozess führt zu einer schrittweisen Erhöhung der Schwefeldioxidkonzentration im Rohabgas genau in den vorgenannten Bereichen der Dioxinbildung. Unter idealen Bedingungen lässt sich das Verhältnis von Schwefeldioxid zu Salzsäure im Rohabgas bei Haumüllverbrennungsanlagen ohne zusätzliches Hilfsstoffe ausgehend von 0,1 bis auf Werte um 0,6 anheben, wobei eine erhöhte Schwefeldioxidkonzentration eine Reduktion von Chlor (Cl_2), welches ursächlich bei der PCDD/F-Bildung beteiligt sind, bewirkt.

Literatur:

[1] R. Kager: Betriebserfahrungen mit den Rauch-

gasentschwefelungsanlagen der VEW AG; Staub Reinhaltung der Luft 10 (1986), S.68-70

[2] K. Raghunathan, B. K. Gullett: Role of Sulfur in Reducing PCDD and PCDF Formation; Environ. Sci. Technol. 30 (1996) S.1827-1834

[3] DE 198 49 021 A1

[4] DE 692 09 152 T2

Bezugszeichenliste

1	Brennraum
2	Kesselwand
3	Staubabscheider
4	Erster, sauer betriebener Wäscher
5	Zweiter, neutral betriebener Wäscher
6	Primärgaszufuhr
7	Rohabgas
8	Erste Leitung zur Ableitung von Salzsäure
9	Zuleitung von Natrium- oder Kalziumhydroxid
10	Zweite Leitung zur Ableitung von Natriumsulfat oder Natriumsulfit bzw. Kalziumsulfat und Kalziumsulfat
11	Abgereinigtes Abgas
12	Reaktor
13	Ableitung von Natriumchlorid und Natriumsulfat bzw. Kalziumchlorid oder Kalziumsulfat
14	Zuleitung eines Trägergases
15	Ableitung von Trägergas und Schwefeldioxid
16	Sekundärgaszufuhr
17	Zuleitung von Wasser

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung von polyhalogenierten Verbindungen in Verbrennungsanlagen mit mindestens einem Brennraum (**1**), **dadurch gekennzeichnet**, dass Schwefeldioxid SO_2 aus dem Rauchgas in mindestens einem Wäscher (**5**) selektiv abgeschieden wird und in den Brennraum rezykliert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, umfassend die folgenden Verfahrensschritte:

a) Abscheiden von Salzsäure in einem ersten sauer betriebenen Wäscher (**4**) unter Zugabe von Wasser sowie

b) Abscheiden von SO_2 in einem zweiten neutral betriebenen Wäscher (**5**) unter Zugabe von Wasser und Natriumhydroxid bzw. Kalziumhydroxid, wobei es zur Bildung von Natriumsulfat und Natriumsulfit oder Kalziumsulfat und Kalziumsulfit, gelöst in Wasser kommt,

c) Zusammenführen der Salzsäure, der Natriumsulfat- und Natriumsulfitlösung bzw. der Kalziumsulfat- und Kalziumsulfitlösung in einen Reaktor (**12**), wobei es zu einer chemischen Reaktion unter Bildung von Natriumchlorid und Natriumsulfat bzw. Kalziumchlorid und Kalziumsulfat sowie einer Freisetzung von gasförmigem Schwefeldioxid kommt,

- d) Einleiten eines inerten Trägergases in den Reaktor sowie
- e) Weiterleiten des mit Schwefeldioxid beladenen Trägergases aus dem Reaktor in den Brennraum (1) und Ableiten von Natriumchlorid und Natriumsulfat bzw. Kalziumchlorid und Kalziumsulfat aus dem Reaktor.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Reaktor (12) und Brennraum (1) Sekundärgas mit dem Trägergas und dem Schwefeldioxid zusammengeführt wird.

4. Vorrichtung zur Reduzierung von polyhalogenierten Verbindungen in Verbrennungsanlagen mit mindestens einen Brennraum (1), umfassend

- a) einen ersten sauer betriebenen Wäscher (4) mit einer ersten Leitung zur Ableitung von Salzsäure (8), sowie
- b) einen zweiten neutral betriebenen, dem ersten nachgeschalteten Wäscher (5) mit einer Zuleitung für Natrium- oder Kalziumhydroxid (9) und einer zweiten Leitung zur Ableitung von Natriumsulfit und Natriumsulfat bzw. Kalziumsulfit und Kalziumsulfat (10), dadurch gekennzeichnet, dass
- c) ein Reaktor (12) vorgesehen ist, in den die erste und zweite Leitung sowie eine Zuleitung für ein inertes Trägergas (14) einmünden sowie eine dritte Leitung zur Ableitung von Natriumchlorid und Natriumsulfat bzw. Kalziumchlorid und Kalziumsulfat (13) ausmündet sowie
- d) eine Verbindungsleitung zwischen Reaktor (12) und Brennraum (1) zur Leitung des Trägergases und Schwefeldioxids vom Reaktor in den Brennraum.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungsleitung eine Einleitstelle für Sekundärgas aufweist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Einleitstelle in Richtung des Brennraumes in die Verbindungsleitung einmündet.

7. Vorrichtung nach Anspruch 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungsleitung in den Brennraum in einem Bereich der Abgasausbrandzone einmündet.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

