



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 392 912 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2940/89

(51) Int.Cl.⁵ : **B01D 53/34**

(22) Anmeldetag: 27.12.1989

(42) Beginn der Patentedauer: 15.12.1990

(45) Ausgabetag: 10. 7.1991

(56) Entgegenhaltungen:

DE-OS3623015 US-PS4681045 US-PS4606742

(73) Patentinhaber:

WAAGNER-BIRO AKTIENGESELLSCHAFT
A-1221 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

BOBIK MICHAEL DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
LINDBAUER RALF DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) VERFAHREN ZUR VERHINDERUNG DER BILDUNG VON ORGANISCHEN SCHADSTOFFEN, WIE DIOXIN UND/ODER FURAN

(57) In einem Verfahren zur Vermeidung von Dioxin- und Furanbildung im Abgas wird vorgeschlagen, das die Brennkammer verlassende Abgas rasch abzukühlen, wobei die rasche Abkühlung physikalisch durch Wassereinspritzung oder chemisch durch Umsetzung mit Ca(OH)_2 oder Speisesoda insbesondere in einem Wirbelbett erfolgen kann. Besonders niedrige Dioxinwerte werden erreicht, wenn in der Brennkammer auch relativ viel NO_x erzeugt wird bzw. der Schwermetallgehalt in den Abgasen durch vorherige Entstaubung gering gehalten wird.

AT 392 912 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verhinderung der Bildung von organischen Schadstoffen, wie Dioxin und/oder Furan, in Abgasen aus Brennkammern, die nach ihren Brennkammeraustritten an Heizflächen gekühlt und in Reinigungsanlagen entstaubt sowie anschließend in die freie Atmosphäre abgegeben werden.

Bei der Schadstoffbekämpfung im Abgas hat man von verschiedenen Gruppen auszugehen. Die Schwefel- und Chlorverunreinigungen treten auf Grund des elementaren Auftretens von Schwefel und Chlor im Brennstoff auch im Abgas auf, so daß eine Abscheidung anwesenheitsbedingt ist. NO_x ist eine chemische Verbindung, die sowohl abgebaut als auch abgebunden werden kann, so daß auch hier ein eigener Abscheidungsmechanismus gegeben ist, der mit der Dioxin- und Furanbildung in speziellen Feuerungen nicht vergleichbar ist. Dioxine und Furane sind chemische Schadstoffe, die sich bei der Verbrennung bilden, wobei die Anwesenheit von organischen Verbindungen und des Elementes Chlor wesentlich sind. Abgesehen von der Trivalllösung, daß man chlorhaltige Brennstoffe nicht verbrennt, gibt es eigentlich kein Verfahren zur Behinderung der Schadstoffbildung, es sei denn, es werden besondere Filter nachgeschaltet, bei denen die Dioxine und Furane am Austritt zurückgehalten werden. Bei diesem Verfahren wird allerdings die Verfügbarkeit der Anlage verringert, da eine zusätzliche Einheit benötigt und andererseits eine Dioxin- und Furan-Sammlung im Filter hervorgerufen wird, die Bedenken verursacht. Brennbare Aktivkohlefilter stellen ein Gefahrenmoment dar. Wenngleich die Dioxinmenge durch die Verbrennung reduziert wird, werden durch die Verbrennung beträchtliche Mengen an Dioxin freigesetzt, so daß es besser ist, die Dioxin- und Furanbildung bei der Verbrennung bzw. in nachgeschalteten Anlagen zu behindern, und weniger oder gar nichts im Filter zu speichern.

Die Erfindung hat es sich zur Aufgabe gestellt, der Dioxin- und Furanbildung im Bereich nach der Brennkammer, vorzugsweise im Bereich von unterhalb von 500°C entgegenzutreten.

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abgase in ihrer Abkühlphase im Temperaturbereich von unter 500°C , insbesondere 300°C , auf etwa 100°C rasch abgekühlt werden. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen 2 bis 14 angegeben.

Die Erfindung wird anhand einer Müllverbrennung beispielsweise erklärt. Bei der Müllverbrennung werden inhomogene Brennstoffe, wie sie im Haushalt oder Gewerbe anfallen, in einer Brennkammer mit Wärmerückgewinnung verbrannt. Da hierbei auch Chlorrückstände und organische Stoffe mit ringförmigem Kohlenstoffaufbau verbrannt werden ist eine Dioxinbildung nicht ausgeschlossen, so daß in den Abgasen entsprechend den Gegebenheiten ein Schadstoffgehalt meßbar ist. Es ist bekannt, daß die Dioxine und Furane nicht direkt bei der Verbrennung entstehen, hierbei entstehen nur gewisse Bauteile, die sich im Temperaturbereich von unter 500°C bis auf etwa 100°C zur Dioxin- und/oder Furan-Schadstoffbildung vereinen. Wird nun die Abkühlphase erfindungsgemäß rasch durchführen, so kommt es zu keiner bzw. zu einer verminderten Schadstoffbildung. Diese rasche Abkühlung kann erreicht werden, indem in dem Temperaturbereich von unter 500°C Wasser eingespritzt wird, welches zur Gänze verdampft bzw. indem das Abgas bei 500°C durch einen Wäscher hindurchgeführt und gleichzeitig entstaubt wird. Eine weitere Möglichkeit, eine chemische Reaktion durchzuführen, bei der Wärme im Abgas gebunden wird. Gegebenenfalls läßt sich auch durch die Anordnung von mit Wasser durchströmten Heizflächen das Abgas so rasch abkühlen, so daß die geforderte maximale Dioxinmenge eingehalten bzw. unterfahren werden kann. Wesentlich ist, daß eine etwaige trockene Entstaubung der Abgase erst unterhalb von 100°C erfolgt, wo keine Dioxinbildung mehr zu erwarten ist. Gegebenenfalls kann die trockene Entstaubung auch über 500°C erfolgen, wobei besonders die Schwermetalle aus dem Abgas entfernt werden, die insbesondere durch ihren Kupfergehalt katalytisch wirken, wobei die Dioxinbildung vom Kupferoxidgehalt bzw. Kupferchloridgehalt gesteuert wird. Bei der Verwendung von chemischen Reaktionen zur raschen Abkühlung des Staubgases hat sich ein Fließbett oder Feststoffreaktor bewährt, in dem das Abgas durch fluidisiertes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. NaHCO_3 geführt wird, wobei entsprechend dem Abgasgehalt an SO_2 bzw. SO_3 und Chlor der Feststoff in Natriumchlorid und/oder Na_2SO_3 bzw. Na_2SO_4 abgebaut wird. Die gebildeten Salze werden aus dem Fließbett kontinuierlich abgezogen und durch frisches Speisesoda bzw. Kalkhydrat ersetzt. Wie Versuche zeigten, kann auch durch verstärkte NO_x -Bildung in der Brennkammer die Dioxinbildung behindert werden, indem sich das aktivierte NO_x an die Dioxinbauteile anlagert und so eine direkte Dioxinbildung im Temperaturbereich zwischen 500 und 100°C behindert. Besonders gute Ergebnisse wurden erreicht, wenn NO_x -reiche Abgase in einem Fließbettreaktor mit Speisesoda in Kontakt gebracht werden, so daß das abströmende Abgas unter $0,1 \text{ ng/m}^3$ Dioxin-Toxizitätsäquivalente aufweist.

5

PATENTANSPRÜCHE

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1. Verfahren zur Verhinderung der Bildung von organischen Schadstoffen, wie Dioxin und/oder Furan, in Abgasen aus Brennkammern, die nach ihren Brennkammeraustritten an Heizflächen gekühlt und in Reinigungsanlagen entstaubt sowie anschließend in die freie Atmosphäre abgegeben werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abgase in ihrer Abkühlphase im Temperaturbereich von unter 500 °C, insbesondere 300 °C, auf etwa 100 °C rasch abgekühlt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abgase in einem Quencher rasch abgekühlt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abgase in einem Wäscher rasch abgekühlt und entstaubt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abgase durch endotherme Reaktionen rasch abgekühlt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abgase durch die Anordnung von mit Wasser durchströmten Heizflächen rasch abgekühlt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2, 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abgase etwa bei 100 °C trocken, insbesondere in einem Tuchfilter entstaubt werden.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abgase im Temperaturintervall von 500 bis 300 °C, vorzugsweise 450 bis 350 °C, entstaubt, insbesondere von Schwermetallstäuben befreit, werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abgase in einem Feststoffreaktor rasch abgekühlt und entstaubt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Feststoffreaktor durch fluidisiertes NaHCO_3 gefüllt ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das fluidisierte NaHCO_3 im Kreislauf geführt ist, indem das NaCl und/oder Na_2SO_3 bzw. Na_2SO_4 kontinuierlich abgezogen und durch frisches NaHCO_3 ersetzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einem Feststoffreaktor derselbe mit Ca(OH)_2 gefüllt und fluidisiert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abgase während ihrer Abkühlphase mit alkalischen Sorbentien, die Radikale, insbesondere OH-Radikale, abspalten, in Berührung gebracht werden.

13. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abgase während ihrer Abkühlphase mit NO_x in Berührung gebracht werden.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abgase der Brennkammer NO_x -reich sind und in der Abkühlphase, insbesondere im Kontakt mit Ca(OH)_2 oder NaHCO_3 die Bausteine der Dioxine bzw. der Furane chemisch angreifen und dadurch die Bildung der Dioxine und der Furane behindern.