

(12)

Patentschrift

- (21) Anmeldenummer: A 8009/2007 (51) Int. Cl.⁸: **B01D 53/78** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 2006-07-05
(43) Veröffentlicht am: 2008-01-15

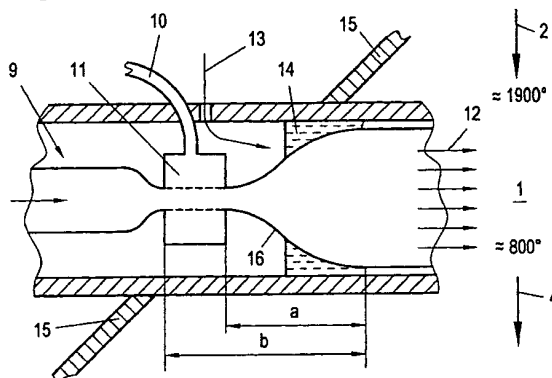
- (66) Umwandlung von GM 527/2006
(56) Entgegenhaltungen:
DE 69012853T2 DE 19511609C1
DE 102004008573A1

- (73) Patentanmelder:
TRIBOVENT
VERFAHRESENTWICKLUNG GMBH
A-3700 LORÜNS (AT)
(72) Erfinder:
EDLINGER ALFRED DIPL.ING.
BARTHOLOMÄBERG (AT)

(54) **VERFAHREN ZUM KÜHLEN UND KONVERTIEREN VON HEISSEN
VERBRENNUNGSGASEN SOWIE VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DIESES
VERFAHRENS**

- (57) Bei einem Verfahren zum Kühlen und Konvertieren von heißen Verbrennungsgasen von Einschmelzvergassern, wird in einer ersten Stufe unter Einsatz von Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf eine Kühlung auf Temperaturen von zwischen 605° C und 1050° C unter gleichzeitiger Oxidation von CO und H₂ und reduzierten Anteilen von Zn, Cd, Cu und/oder Hg sowie ggf. pyrohydrolytischer Spaltung von CuCl₂, CuSO₄, ZnCl₂ vorgenommen, worauf in einer zweiten Stufe auf eine Temperatur über dem Taupunkt von Wasser gekühlt wird.

Fig. 2



Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Kühlen und Konvertieren von heißen Verbrennungsgasen von Einschmelzvergaseren sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

5 Wenn heiße Verbrennungsabgase, welche im Fall von Einschmelzreaktoren auch eine Reihe von Schadstoffen und Wertstoffen enthalten können, wobei zu den Wertstoffen beispielsweise Metaldämpfe zählen, mit Luft abgekühlt werden, führt dies während des Abkühlprozesses zur Bildung von toxischen Substanzen, wobei in Anwesenheit von Chloriden beispielsweise Dioxine, Furane und gemeinsam mit dem Stickstoff der Luft Stickoxide gebildet werden können. Bei
10 relativ langsamer Abkühlung werden auch große Mengen plastischer Phasen ausgebildet, wobei es zu Anpackungen an den Abgasleitungen kommt, deren Reinigung bzw. Beseitigung mit hohem Aufwand verbunden ist. Hohe Mengen an Gasen erfordern groß bauende Filter, in welchen die bei der Abkühlung ausfallenden Feststoffe abgetrennt werden.

15 Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zu Grunde ein Verfahren der eingangs genannten Art vorzuschlagen, mit welchem es gelingt die Entstehung von Schadstoffen, und insbesondere Dioxinen, Furanen und Stickoxiden, hintanzuhalten und gleichzeitig die Gesamtmenge an gekühlten Gasen so gering wie nur möglich zu halten, um mit klein bauenden Filtereinrichtungen bzw. Einrichtungen zur Abtrennung von Feststoffen das Auslangen zu finden.

20 Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im Wesentlichen darin, dass in einer ersten Stufe unter Einsatz von Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf eine Kühlung auf Temperaturen von zwischen 605° C und 1050° C unter gleichzeitiger Oxidation von CO und H₂ und reduzierten Anteilen von Zn, Cd, Cu und/oder Hg sowie ggf. pyrohydrolytischer
25 Spaltung von CuCl₂, CuSO₄ oder ZnCl₂ vorgenommen wird, worauf in einer zweiten Stufe auf eine Temperatur über dem Taupunkt von Wasser gekühlt wird.

Dadurch, dass das Verfahren zweistufig durchgeführt wird, kann in einer ersten Stufe ein überaus rasches Abkühlen unter Eindüsen von Wasser oder Eispartikeln erfolgen, wobei zum Ver-
30 düsen von Wasser bzw. Wasserdampf technisch reiner Sauerstoff eingesetzt wird, um die Ausbildung von Stickoxiden zu verhindern. Es wird somit Wasser mit Sauerstoff eingedüst, wobei Sauerstoff teilweise auch als Flüssigsauerstoff eingesetzt werden kann, was zum Eindüsen von Eispartikeln führt. Unter Berücksichtigung der hohen Temperaturen der Verbrennungsgase wird somit die für das Kühlen erforderliche Energie zu einem nicht unerheblichen Teil aus
35 der Umwandlung vom festen bzw. flüssigen Aggregatzustand des Wassers in Dampf gewonnen und lediglich ein geringer Beitrag durch das kühle Treibgas, nämlich den Sauerstoff, geleistet. Der Einsatz von flüssigem Wasser ist hier bevorzugt. Es kann somit mit einer geringen Menge an Treibgas das Auslangen gefunden werden und trotzdem eine rasche Abkühlung erzwungen werden, wodurch die Ausbildung von plastischen Phasen hintangehalten wird.
40 Wichtig ist hierbei, dass diese erste Stufe, in welcher eine Oxidation und gegebenenfalls eine pyrohydrolytische Spaltung von Verbindungen, wie beispielsweise CuCl₂, CuSO₄ oder ZnCl₂, vorgenommen wird, so durchgeführt wird, dass die Oxidation bei Temperaturen über 650° C abgeschlossen ist. Es soll nämlich sichergestellt werden, dass CO und H₂ vollständig verbrannt sind, um in der Folge zu gewährleisten, dass kein freier Wasserstoff und auch kein freies CO
45 mehr in den Abgasen enthalten ist. Bei der oxidativen Umsetzung gelingt es CO und H₂ vollständig zu oxidieren und Metaldämpfe, wie z.B. Zink, Kadmium, Kupfer und/oder Quecksilber, in die entsprechenden Oxide umzuwandeln, wobei auf Grund der raschen Abkühlung in der Folge dann unmittelbar Feststoffe vorliegen. Wesentlich ist aber auch die Umwandlung von gegebenenfalls vorhandenem Kupferchlorid ($\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + 2\text{HCl}$) durch pyrohydrolytische
50 Spaltung, da auf diese Weise ein wesentlicher Katalysator für die Dioxin-Resynthese eliminiert wird, welche in Anwesenheit von Chloriden zu befürchten wäre. Es wird somit ein von toxischen Substanzen freies Abgas mit oxidierten Feststoffen im Gasstrom gebildet, wobei bei der erfindungsgemäß im Anschluss vorgenommenen zweiten Stufe eine weitere Kühlung auf Temperaturen über dem Taupunkt von Wasser vorgenommen wird, um eine Feststofftrennung
55 nicht durch kondensierendes Wasser zu beeinträchtigen und mit kleinen Filtern das Auslangen

zu finden. Diese zweite Kühlung ist hierbei relativ anspruchslos, was den Zeitaufwand und die Kühlgeschwindigkeit anlangt, da hier keine unerwünschten Umsetzungen mehr befürchtet werden müssen. Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird so vorgegangen, dass in der ersten Stufe Wasser und/oder Wasserdampf mit technisch
5 reinem Sauerstoff, insbesondere flüssigem Sauerstoff, verdüst bzw. vernebelt wird. Die Vernebelung bzw. Verdüstung führt auf Grund der enorm großen Oberfläche der Wassertröpfchen bzw. Eispartikel zu extrem raschen Stoff- und Wärmetausch und zu einer überaus raschen und intensiven Durchmischung und damit zu einer überaus raschen Abkühlung auf die gewünschten Temperaturen, bei welchen weitere Umsetzungen nicht mehr befürchtet werden müssen und
10 gleichzeitig H_2 und CO vollständig umgesetzt sind.

Mit Vorteil wird in der Folge so vorgegangen, dass in der zweiten Stufe indirekt gekühltes Druckwasser zerstäubt und/oder Wasser mit Luft zerstäubt oder vernebelt wird. Im Falle einer indirekten Kühlung kann in dieser Stufe die Abwärme zur Dampferzeugung genutzt werden,
15 wobei hier jedenfalls mit Vorteil so gearbeitet wird, dass das in der zweiten Stufe auf Temperaturen über dem Taupunkt von Wasser gekühlte Gas einer Feststofftrennung, wie z.B. einem Filter oder einem Zyklon, zugeführt wird. Solange der Taupunkt von Wasser nicht erreicht ist, gelingt die Feststofftrennung in einem Zyklon oder mit klein bauenden Filtern, ohne dass es zur Ausbildung von schwer zu entfernenden Schlämmen kommt.

Mit besonderem Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Abkühlung und Oxidation in der ersten Stufe auf Temperaturen zwischen 800°C und 1050°C , vorgenommen wird, wobei sich die bevorzugte Temperatur zwischen 800°C und 1050°C unter anderem daraus ergibt, dass unterhalb von 1050°C die Ausbildung plastischer Phasen nicht mehr
25 befürchtet werden muss und bei Temperaturen um 800°C die Zündtemperatur von H_2 und CO mit Sicherheit überschritten ist, um eine vollständige Verbrennung mit Sauerstoff zu gewährleisten. Für eine derartige Abkühlung hat es sich gezeigt, dass bei entsprechender Einstellung der Vernebelung bzw. Verdüstung mit Sauerstoff, Wasser bzw. Wasserdampf eine Zeit von Bruchteilen von Sekunden (0,01 - 0,2 sek.) bei einem Tröpfchendurchmesser von 40 - 250 μm ausreicht, um die gewünschten Temperaturen zu erreichen.

Eine Kühlung der Düse und gleichzeitig ein Einstoß von Sauerstoff kann zusätzlich und in vorteilhafter Weise so vorgenommen werden, dass in der ersten Stufe flüssiger Sauerstoff als Sperrmedium konzentrisch zu einer Lavalldüse zum Zerstäuben von Wasser mit Sauerstoff
35 eingebracht wird.

Insgesamt ergibt sich somit ein kombiniertes Verfahren, bei welchem die erste Verfahrensstufe in einem Gaskonverter vorgenommen wird, wohingegen die zweite Verfahrensstufe einer konventionellen Kühlung entspricht, wobei insgesamt hohe Rohgasmengen bei hohen Temperaturen mit reduzierbaren bzw. pyrohydrolytisch umsetzbaren Substanzen in gefahrlose Abgase
40 gereinigt werden können. Vor allen Dingen die Elimination der Möglichkeit einer Re-Synthese von Dioxinen, Furanen und der thermischen Bildung von Stickoxiden aus Luft- N_2 mit Luft- O_2 oder ähnlichen Schadstoffen ist hier von wesentlichem Vorteil. Dies gelingt allerdings nur, wenn in der ersten Stufe weitestgehend stickstofffreie Gase eingesetzt werden.

In der zweiten Kühlstufe kann Luft als Zerstäubermedium oder Druckwasser eingedüst werden. Auf Grund der geringen zusätzlich eingebrachten Gasmenge wird ein mit Fest- und Schwebestoffen relativ hoch konzentriertes Gas gebildet, wodurch die Vorabscheidung von Feststoffen in einem Zyklon wirtschaftlich möglich wird und das erforderliche Filtervolumen weiter wesentlich
50 verringert werden kann. Neben der Verringerung der Filtervolumina ergibt sich naturgemäß gleichzeitig auch eine Verringerung der erforderlichen Ventilatorleistung und damit eine entsprechende energetische Einsparung, wobei alle diese Einsparungen den erhöhten Sauerstoffverbrauch in höchstem Maße überkompensieren.

Der zweite Kessel bzw. die zweite Stufe kann als Dampfkessel bzw. konvektiver Kühler ausge-
55

bildet sein.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist mit Vorteil dadurch gekennzeichnet, dass an einen ersten Gaskonverter wenigstens eine Laval-
düse angeschlossen ist, über welche Sauerstoff und Wasser vernebelt eingedüst werden. Die
Verwendung einer Lavaldüse zur Vernebelung von Wasser mittels Sauerstoff hat hierbei den
Vorteil, dass die erforderliche Gasmenge weiter reduziert werden kann, wobei es sich gezeigt
hat, dass technisch reiner Sauerstoff ja nur in demjenigen Maße für die Oxidation erforderlich
ist, als dies dem Anteil an C_xH_y , CO , H_2 und Metallen bzw. pyrohydrolytisch umsetzbaren Sub-
stanzen entspricht. Lavaldüsen werden auch deshalb verwendet, um den Verdampfungspunkt
weg von der Düse weit in den Konverterraum zu verlegen, um die Gefahr von Verkalkungen zu
eliminieren. Für das Eindüsen selbst genügen hierbei relativ geringe Gasmengen und die erfor-
derliche Durchwirbelung und rasche Kühlung wird dabei in erster Linie durch Lavaldüsen si-
chergestellt, bei welchen die Strömung in der Folge mit Überschallgeschwindigkeit in den Ver-
dampfungsbereich im Inneren des Gaskonverters, welchem die heißen Rohgase zugeführt
werden, eintritt.

Eine besonders bevorzugte Weiterbildung der erfindungsgemäßen Vorrichtung besteht darin,
dass Lavaldüsen für die Zerstäubung von Wasser mit Sauerstoff an den ersten Gaskonverter
nahe der Aufgabe des heißen Abgases mündend angeordnet sind, wobei vorzugsweise an den
ersten Gaskonverter Verdampfungskühldüsen, Befeuchtungsdüsen oder ein Abhitzekessel als
zweite Stufe angeschlossen ist.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines in der Zeichnung schematisch dargestellten
Ausführungsbeispiels näher erläutert. In dieser zeigen Fig. 1 eine schematische Darstellung der
erfindungsgemäßen Verfahrensschritte und Fig. 2 eine vergrößerte schematische Darstellung
einer für den Einstoß von Wasser und Sauerstoff geeignete Düse.

In Fig. 1 ist mit 1 der Reaktionsraum eines Gaskonverters bezeichnet, welchem über eine Lei-
tung 2 heiße Verbrennungsgase bzw. Rohgase zugeführt werden. In diesen Gasraum 1 des
Konverters werden über die Leitung 3 Sauerstoff und Wasser eingestoßen. Das über die Roh-
gasleitung bei Temperaturen von etwa $1900^\circ C$ eingestoßene Gas kann neben CO , H_2 , Zn , Zu
und Hg eine Reihe weiterer Metalle oder Metallverbindungen enthalten. Insbesondere kann im
Rohgas $CuCl_2$, $ZnCl_2$ oder $CuSO_4$ enthalten sein. Im Einschmelzvergaser können beispielswei-
se Elektronik-, Schrott, Schredder-Rückstände, Hausmüll, Sondermüll und Rückstände aus der
Laugung bei der Zinkmetallurgie aufgeschmolzen und aufgearbeitet werden. Ebenso können
natürlich speziell bei derartigen Rückständen beim Einschmelzen von getrockneten Zink-
Eisenkonzentraten auch Schwefel sowie Schwefelverbindungen im Gas enthalten sein. Auch
Elektronikschrott, Kupolofen-, Eisenbad- oder Schredderrückstände können hier eingesetzt
werden.

Das im Gasraum 1 des Konverters gekühlte und rasch abgeschreckte Gas verlässt bei Tempe-
raturen von etwa $800^\circ C$ den Konverterraum 1 über die Leitung 4 und gelangt in einen Abhitze-
kessel 5, in welchen gegebenenfalls über eine Leitung 6 Druckwasser eingedüst werden kann,
sofern eine raschere Abkühlung gewünscht wird. Alternativ kann dieser Abhitzekessel 5 mit
Kühlschlangen umgeben sein, um auf diese Weise eine Dampferzeugung bei gleichzeitiger
indirekter Kühlung der Gase im Kesselraum 7 zu ermöglichen. Das gekühlte und Feststoffe
enthaltende Gas verlässt die Anlage über die Leitung 8 und kann in der Folge einer nicht näher
dargestellten konventionellen Feststofftrennung unterworfen werden, wobei hier nach einem
Zyklon ein entsprechender Filter eingesetzt werden kann.

Bei der Darstellung nach Fig. 2 ist mit 9 eine Druckwasserleitung dargestellt, über welche
Druckwasser beispielsweise mit einem Druck von 2 bis 35 bar eingestoßen werden kann. Über
die Leitung 10 wird Sauerstoff zugeführt, wobei hier beispielsweise als Gasdruck ein Druck
zwischen 2 und 8 bar eingestellt werden kann. Der Sauerstoff gelangt über die Sauerstoffkam-

mer 11 und einen Heißgasdiffusor in der Leitung 9 zu einer als Lavaldüse ausgebildeten Düse 16, deren Lavalbereich mit a angedeutet ist. Die Mischstrecke, über welche Sauerstoff mit dem Druckwasser vermischt wird, wird durch den Bereich b bezeichnet. Das Sauerstoff-Wasser-Gemisch bildet hierbei zwei Phasen aus und tritt mit Überschallgeschwindigkeit, wie durch die Pfeile 12 angedeutet, in den Konverterraum aus. Über die Leitung 2 wird diesem Konverter wiederum das Rohgas zugeführt, wobei nach der Umsetzung mit dem Sauerstoff-Wasser-Gemisch unmittelbar ein oxidiertes Heißgas gewonnen wird, das wiederum über die mit 4 ange-

5 deute-
te Leitung abgezogen werden kann. Die Abkühlung erfolgt im Bereich der Beaufschlagung des Rohgasstroms mit dem die Lavaldüse verlassenden Zweistoffgemisch auf Temperaturen von etwa 800° C in überaus kurzer Zeit, wobei eine Wasser-/Eis-Tröpfchengröße zwischen 40 und 300 µm gemessen wurde. Zur Kühlung und zur Abdichtung bzw. gegen Rückströmung aus dem Konverterraum kann über eine Leitung 13 Flüssigsauerstoff eingebracht werden, wobei sich ein Flüssigsauerstoffpolster 14 ausbildet, welcher ein Sperrmedium darstellt und eine Rückströmung bzw. eine Anbackung an der Düse mit Sicherheit verhindert wird. Mit 15 ist hierbei der Mantel des Gaskonverters bezeichnet, dessen Gasraum mit 1 in Fig. 1 dargestellt wurde.

Die im nicht dargestellten Einschmelzvergaser aufzuschmelzenden Produkte können unterschiedlicher Natur sein, wobei hier in erster Linie zinkhaltige, kupferhaltige oder andere Rückstände aufgearbeitet und aufgeschmolzen werden können, welche in der Folge eine entsprechend aufwändige Gasreinigung erfordern würden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Kühlen und Konvertieren von heißen Verbrennungsgasen von Einschmelzvergasern, *dadurch gekennzeichnet*, dass in einer ersten Stufe unter Einsatz von Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf eine Kühlung auf Temperaturen von zwischen 605° C und 1050° C unter gleichzeitiger Oxidation von CO und H₂ und reduzierten Anteilen von Zn, Cd, Cu und/oder Hg sowie ggf. pyrohydrolytischer Spaltung von CuCl₂, CuSO₄, ZnCl₂ vorgenommen wird, worauf in einer zweiten Stufe auf eine Temperatur über dem Taupunkt von Wasser gekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass in der ersten Stufe Wasser und/oder Wasserdampf mit technisch reinem Sauerstoff, insbesondere flüssigem Sauerstoff, verdüst bzw. vernebelt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass in der zweiten Stufe indirekt gekühltes Druckwasser zerstäubt und/oder Wasser mit Luft zerstäubt oder vernebelt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass das in der zweiten Stufe auf Temperaturen über dem Taupunkt von Wasser gekühlte Gas einer Feststofftrennung, wie z.B. einem Filter oder einem Zyklon, zugeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Abkühlung und Oxidation in der ersten Stufe auf Temperaturen unterhalb des plastischen Bereichs von festen Anteilen im Gas, vorzugsweise auf Temperaturen zwischen 800° C und 1050° C, vorgenommen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass in der ersten Stufe flüssiger Sauerstoff als Sperrmedium konzentrisch zu einer Lavaldüse zum Zerstäuben von Wasser mit Sauerstoff eingebracht wird.
7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, *dadurch*

gekennzeichnet, dass an einen ersten Gaskonverter wenigstens eine Lavaldüse angeschlossen ist, über welche Sauerstoff und Wasser vernebelt eingedüst werden.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, *dadurch gekennzeichnet*, dass Lavaldüsen für die Zerstäubung von Wasser mit Sauerstoff an den ersten Gaskonverter nahe der Aufgabe des heißen Abgases mündend angeordnet sind.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, *dadurch gekennzeichnet*, dass an den ersten Gaskonverter Verdampfungskühldüsen, Befeuchtungsdüsen oder ein Abhitzekeessel als zweite Stufe angeschlossen ist.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

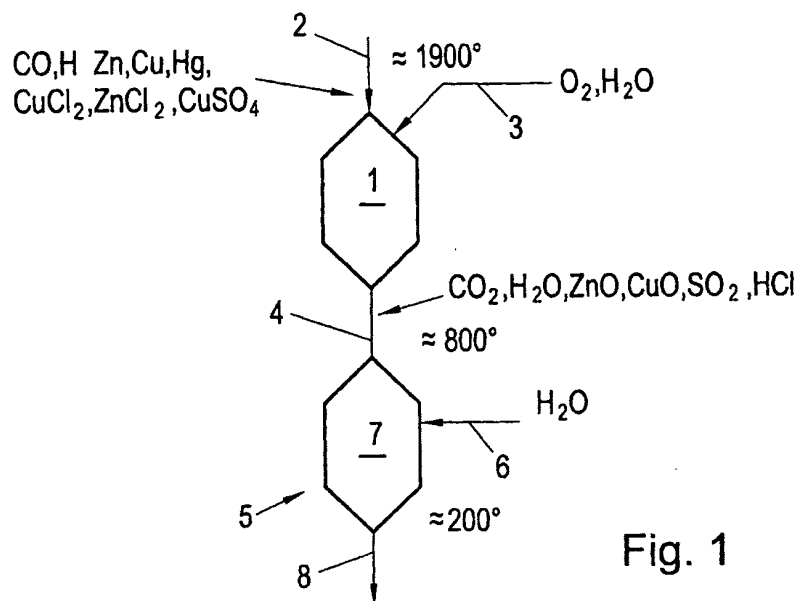


Fig. 1

Fig. 2

