



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 068 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 09 B 3/00
B 01 D 53/34
F 23 G 7/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD B 09 B / 343 448 4	(22)	14. 08. 90	(44)	06. 02. 92
(31)	8902068	(32)	15. 08. 89	(33)	NL

(71) siehe (73)
(72) Kodde, Jan; Terlouw, Arie; Graveland, Antoine, NL
(73) Energiebesparende Milieu Techniek B. V., Middelburg, NL
(74) Becker u. Müller, Patentanwälte, Eisenhüttenstraße 1, W - 4030 Ratingen 1, DE

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Bearbeitung von Stoffen, aus denen umweltschädliches Methan und andere Chemikalien entweichen können

(57) Verfahren und Einrichtung zur Verarbeitung von Materialien, aus denen Methan und andere umweltschädigende Chemikalien entweichen können, zum Beispiel zur Verarbeitung von Dung oder Abwasserschlamm. Das Ausgangsmaterial wird erhitzt, und die entweichenden Gase durchlaufen eine Waschbehandlung mit Wasser oder mit einer Umlauflösung einer aus dem Gas herausgewaschenen Chemikalie, z. B. Ammoniak. Das in dem aus dem Waschapparat ausströmenden Gas enthaltene Methan wird verbrannt, und die dabei entstandene Wärme wird zumindest teilweise für die Erhitzung des Ausgangsmaterials genutzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verarbeitung eines Materials, aus dem Methan und andere umweltschädigende Chemikalien entweichen können, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Material erhitzt wird und die entweichenden Gase einer Waschbehandlung mit Wasser oder einer Umlauflösung einer aus dem Gas ausgewaschenen Chemikalie unterzogen werden und daß das in den aus dem Waschapparat ausströmenden Gasen enthaltene Methan verbrannt und die entstandene Wärme zumindest teilweise für die Erhitzung des Ausgangsmaterials verwendet wird¹
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Ausgangsmaterial Ammoniak enthält und das Waschen mit einer umlaufenden Ammoniaklösung erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß Dung und/oder Fäkalien als Ausgangsmaterial verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß Stallluft, die aus einem Stall, in dem Rinder gehalten werden, abgezogen wurde, gemeinsam mit den Gasen, die aus dem Raum abgezogen werden, in dem Dung und/oder Fäkalien erhitzt werden, einer Waschbehandlung mit Wasser oder einer umlaufenden Ammoniaklösung unterzogen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Ausgangsmaterial Abwasserschlämme ist.
6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß man mit einer Waschflüssigkeit wäscht, die eine Temperatur von maximal 12°C hat.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2-6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der in der beim Waschen entstandenen Ammoniaklösung enthaltene Schwefelwasserstoff aus dieser Lösung entfernt wird, indem die Lösung durch einen Eisenhydroxidschlamm geleitet wird.
8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das entsprechend dem Verfahren nach Anspruch 1 erhitze Ausgangsmaterial ebenfalls in dem Verbrennungsofen verbrannt wird, in dem das Methan verbrannt wird, wonach die Verbrennungsgase durch Wärmeaustausch abgekühlt und zur Bindung der Schwefel- und Stickstoffoxide durch ein Calciumoxidbett geleitet werden, bevor sie in die freie Atmosphäre abgegeben werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Calciumsulfat und das Calciumnitrat, die durch die Reaktion des Calciumoxids mit den Schwefel- und Stickstoffoxiden in den Verbrennungsgasen entstehen, mit den vom Boden des Ofens stammenden phosphathaltigen Rückständen vermischt werden, um ein calcium-, phosphat- und stickstoffhaltiges Düngemittel herzustellen.
10. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **gekennzeichnet durch** einen Gegenstromwaschapparat, der oben einen Abzug für die methanhaltigen gewaschenen Gase hat, wobei dieser Abzug mit einer Verbrennungsvorrichtung für die Verbrennung des Methans verbunden ist, die wiederum einen Abzug für die Verbrennungsgase hat, der mit Heizungsrohren verbunden ist, die dort verlaufen, wo das Ausgangsmaterial gelagert wird.
11. Anlage nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß auch ein Stall mit der Gaszufuhr am Boden des Waschapparates oder mit einem separaten Waschapparat verbunden ist und daß die aus diesem ausströmenden Gase ebenfalls dem Verbrennungsgerät zugeführt werden.
12. Anlage nach Anspruch 10 oder 11, **gekennzeichnet durch** ein Speichersilo für den Dung und/oder die Fäkalien, die entsprechend dem Verfahren in Anspruch 1 behandelt wurden, von wo aus das Material mittels einer Zuleitung in die Verbrennungsvorrichtung eingebracht wird, durch einen Wärmeaustauscher, der mit dem Abzug für die Verbrennungsgase aus dieser Vorrichtung verbunden ist, sowie durch einen Behälter mit einem Calciumoxidbett für die Entfernung der Schwefeloxide und Stickstoffoxide aus den Verbrennungsgasen, der mit dem Wärmeaustauscher verbunden ist.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Angesichts der Probleme, die durch die Umweltverschmutzung verursacht werden, ist es von größter Bedeutung, umweltschädigende Chemikalien aus Abfallstoffen zu entfernen. Beträchtliche Mengen von Gasen wie Methan, Ammoniak und Schwefelwasserstoff werden während des Transports, der

Lagerung und Ausbringung des Dungs von Kühen, Kälbern und Schweinen sowie während des Transports, der Lagerung und der Verarbeitung von Schlämmen wie Abwasserschamm freigesetzt. Besonders Ammoniak und Schwefelwasserstoff sind sehr umweltschädlich.

Ammoniak kann chemisch und biologisch zu salpetriger Säure und Salpetersäure oxidiert werden, wodurch saurer Regen entstehen kann.

Schwefelwasserstoff ist ein stark nach faulen Eiern riechendes Gas und kann in hoher Konzentration sehr giftig sein. Diese Substanz kann ebenfalls einer Oxidation ausgesetzt werden, wobei es zur Bildung von schwefliger Säure und Schwefelsäure kommt, die auch Bestandteile sauren Regens sind.

Methan kann auch zur Schädigung der Ozonschicht führen.

Deshalb ist es von größter Bedeutung für die Umwelt, daß diese umweltschädigenden Gase in bäuerlichen Betrieben so wenig wie möglich frei in die Atmosphäre gelangen.

Im weitesten Sinne betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verarbeitung eines jeglichen Materials, aus dem Methan und andere umweltschädigende Chemikalien entweichen können, wobei dieses Material erhitzt wird, die entweichenden Gase einer Waschbehandlung mit Wasser oder mit einer Umlauflösung einer aus dem Gas ausgewaschenen Chemikalie unterzogen werden, das in dem aus dem Waschapparat entweichenden Gas enthaltene Methan verbrannt und die entstandene Wärme zumindest teilweise für die Erhitzung des Ausgangsmaterials genutzt wird.

Ein während des Verbrennungsvorganges erzeugter Wärmeüberschuß kann für verschiedene Heizzwecke, z. B. für Zentralheizung, genutzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann nutzbringend bei der Verarbeitung von Dung und/oder Fäkalien angewandt werden. Bei der Anwendung dieses Verfahrens in einem landwirtschaftlichen Betrieb könnte man, falls gewünscht, gleichzeitig die Stallluft aus dem Stall, in dem die Rinder gehalten werden, abziehen und diese Stallluft im Gegenstrom im gleichen oder in einem anderen Waschapparat waschen. Um eine bestmögliche Reinigung zu erreichen, wird für das Waschen Wasser bevorzugt, das so kalt wie möglich ist, z. B. Wasser mit einer Temperatur unter 12°C. Unter diesen Bedingungen werden nämlich Ammoniak und Schwefelwasserstoff im größtmöglichen Umfang aus den im Gegenstrom gewaschenen Gasen entfernt, da aufgrund der niedrigen Temperatur des Wassers ein großer Teil des Wasserdampfes in der Gasströmung kondensiert und dieses Kondenswasser auch noch einen Großteil Ammoniak löst. Zum Waschen kann man Wasser aus einem in das Grundwasser eingelassenen Tank verwenden, da dieses Wasser gewöhnlich eine niedrige Temperatur (10°C) hat. Natürlich kann der Tank auch mit Leitungswasser gekühlt werden.

Im Waschapparat werden vorzugsweise Betten aus häckelmäßigen Füllkörpern, z. B. Sattelfüllkörpern, verwendet, die einen optimalen Kontakt zwischen den aufwärts strömenden Gasen und dem abwärts fließenden Wasser ermöglichen. Darüber hinaus ist es empfehlenswert, die Gase im Gegenstrom zu dem darübergesprühten Wasser aufwärts durch einen Kondensationsturm zu leiten, der mit Füllkörpern versehen ist, deren Stärke nach oben hin abnimmt.

Die sich am Boden des Kondensationsturmes ansammelnde Ammoniaklösung enthält ebenso Schwefelwasserstoff, der aus dem Gasstrom ausgewaschen wird, und dieser Schwefelwasserstoff kann in Eisensulfid umgewandelt werden, indem die Lösung durch Eisenhydroxidschlamm geleitet wird. Das gebildete Eisensulfid kann zur Verarbeitung in Hochöfen verkauft werden, um aus ihm Eisen zurückzugewinnen. Falls gewünscht, kann das Ammoniak in dem Wasser oberhalb der Schlammsschicht als Ammoniakhydratlösung gesammelt werden. Bei Verwendung besagter Lösung als umlaufende Waschflüssigkeit in der Kondensationsanlage kann der Ammoniakgehalt der Lösung sogar auf 50% erhöht werden. Danach kann die Lösung im Tank durch sauberes Wasser ersetzt werden.

Natürlich kann das erfindungsgemäße Verfahren auch für in Silos gelagerten Dung angewandt werden.

Da der auf diese Weise im landwirtschaftlichen Betrieb behandelte Stallmist bzw. die Gülle kaum noch Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthält, kann danach die Ausbringung in der üblichen Weise erfolgen, ohne daß dadurch eine große Menge umweltschädigender Chemikalien in die freie Atmosphäre gelangt.

Falls zuviel Dung vorhanden ist, kann das erhitzte und mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens verdickte Material in einem Verbrennungssofen verbrannt werden. In diesem Fall kann das Methangas, aus dem NH_3 und H_2S entfernt werden, im gleichen Ofen verbrannt werden. Dabei entstehen aber umweltschädliche Schwefeloxide und Stickstoffoxide. Deshalb werden die so aus dem Verbrennungssofen kommenden Gase über einen Wärmeaustauscher durch ein Calciumoxidbett geleitet. Das CaO , das mit den Schwefeloxiden und Stickstoffoxiden in den Verbrennungsgasen reagiert, wird in Calciumsulfat und Calciumnitrat umgewandelt. Darüber hinaus sammelt sich ein phosphathaltiger Mineralrückstand am Boden der Verbrennungskammer.

Dieser Rückstand ermöglicht die Herstellung eines wertvollen calcium-, stickstoff- und phosphathaltigen Düngemittels, indem er mit dem Calciumsulfat und Calciumnitrat vermischt wird, die durch die Bindung der Schwefel- und Stickstoffoxide an das CaO gebildet werden.

Die Erfindung bezieht sich auch auf Anlagen, die zum Beispiel an Landwirtschaftsbetriebe verkauft werden können und die aus einem Gegenstromwaschapparat mit einem oben angebrachten Abzug für die gewaschenen methanhaltigen Gase bestehen, wobei der Abzug mit einer Verbrennungsvorrichtung zur Verbrennung des Methans verbunden ist. Diese Vorrichtung verfügt über einen Abzug für die Verbrennungsgase und ist mit Heizungsrohren verbunden, die dort entlang verlaufen, wo das Ausgangsmaterial gelagert wird.

Die Anlage kann sich auch an Bord eines Schiffes befinden, auf dem Dung oder Schlamm gesammelt und transportiert wird. Bei einer speziellen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Einrichtung wird auch der Stall selber an die Gaszufuhr am Boden des Waschapparates angeschlossen, wodurch das in der verbrauchten Stallluft enthaltene Ammoniak und der Schwefelwasserstoff, die ansonsten in die freie Atmosphäre gelangen würden, aus ihr wiedergewonnen werden.

Falls gewünscht, kann die in einem Landwirtschaftsbetrieb mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und Gerät erzeugte Ammoniaklösung auch zu zentralen Stellen transportiert werden, wo aus ihr eine konzentrierte Ammoniaklösung in reinem Wasser hergestellt werden kann, die danach dorthin transportiert werden kann, wo eine konzentrierte Ammoniaklösung benötigt wird.

Die Erfindung betrifft auch eine Anlage gemäß obiger Beschreibung, die zusätzlich mit einem Speichersilo für den Dung und/oder die Fäkalien ausgerüstet ist, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden. Von diesem Silo kann das besagte Material mit Hilfe einer Zuleitung in eine Verbrennungsvorrichtung gelangen, wobei mit dem Abzug der

Verbrennungsgase aus dieser Vorrichtung ein Wärmeaustauscher verbunden ist und dieser Wärmeaustauscher wiederum an einen Behälter mit einem Calciumoxidbett angeschlossen ist, das die Schwefel- und Stickstoffoxide aus den Verbrennungsgasen bindet.

Weiter illustriert wird die Erfindung durch die beiliegenden Figuren, die sich auf bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Anlage beziehen.

In Figur 1 werden Heizungsrohre 2 im Speicherbehälter 1 (einer Jauchegrube oder einem Silo) dargestellt. Die Gase oberhalb der Jauchegrube werden durch die Pumpe 3 abgesaugt und von unten in den Waschapparat 4 geleitet. Dieser Apparat enthält Schichten von Füllkörpern, deren Stärke nach oben hin abnimmt. Über diesen Schichten befindet sich ein mit Öffnungen 6 versehenes horizontales Rohr 5. Die Pumpe 16 führt diesem Rohr Wasser zu, dessen Temperatur beispielsweise 10°C beträgt. Der Waschapparat 4 ist am Boden mit einem Überlaufrohr versehen, durch das die am Boden des Waschapparates 4 gesammelte ammoniak- und schwefelwasserstoffhaltige wäßrige Lösung nach unten hin in ein Bett 8 aus Eisenhydroxidschlamm geleitet wird. Dort wird der Schwefelwasserstoff in Eisensulfid umgewandelt. Über diesem Bett wird die Ammoniaklösung in einen Speicher abgeleitet.

Die Gase, aus denen Ammoniak und Schwefelwasserstoff fast gänzlich entfernt werden, die jedoch eine beträchtliche Menge von Methan gas enthalten, werden in die Verbrennungsvorrichtung 9 geleitet, in der das Methan verbrannt wird. Wenn der Ofen in Betrieb genommen wird oder ausgeht, kann der Gasbrenner 10 verwendet werden, um die Temperatur so weit zu erhöhen, daß sich das Methan in den durch den Ofen geleiteten Gasen entzündet und mit dem Sauerstoff in den besagten Gasen verbrennt. Die Verbrennungsgase werden zumindest teilweise genutzt, um den Dung in der Grube 1 zu erhitzen, bevor sie in die freie Atmosphäre abgegeben werden. Zu diesem Zweck werden sie durch Rohr 20 zu den Heizungsrohren 2 des Behälters 1 geleitet. Falls gewünscht, kann das in diesen Gasen enthaltene CO₂ gebunden werden, indem der Gasstrom durch eine Calciumhydroxidlösung geleitet wird.

In der dargestellten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage wird auch Stallluft durch das Rohr 12 abgesaugt und gemeinsam mit den aus der Jauchegrube abgesaugten Gasen in den Waschapparat 4 geleitet.

Diese Stallluft wird mittels des regelbaren Gebläses 13 durch ein im Stall angebrachtes Rohr 15, das über seine gesamte Länge mit regelbaren Saugventilen versehen ist, aus dem Stall abgesaugt.

Figur 2 bezieht sich auf eine Variante der oben beschriebenen Anlage, wobei die durch Rohr 12 abgesaugte und von den Gasen, die aus dem Dungspeicherbehälter abgezogen werden, getrennte Stallluft zu einem zweiten Waschapparat 4a geleitet wird. In beiden Waschapparaten 4 und 4a werden die sich aufwärts bewegenden Gase mit einer umlaufenden Ammoniaklösung gewaschen, die aus dem im Boden befindlichen Tank 11, in dem ein Bett aus Eisenhydroxidschlamm vorhanden ist, durch die Pumpen 16 abgepumpt wird. Das Bett 8 wird durch Grund- oder Leitungswasser gekühlt, das durch die Rohre 29 gepumpt wird. Der Ofen 9 in beiden Figuren 1 und 2 ist mit Rohren 27 ausgerüstet, durch die Wasser geleitet werden kann, um einen Überschuß an erzeugter Hitze für andere Zwecke als die Erhitzung des Ausgangsmaterials zu nutzen, zum Beispiel für die Zentralheizung innerhalb des Landwirtschaftsbetriebes. Die Einwegventile 39a und 33a sind mit einer Gasesperre versehen, um zu verhindern, daß die Flamme aus dem Verbrennungsofen zurückschlägt. Die Abzweigung 25a in Figur 2 illustriert, daß ein Teil des gewaschenen und durch Rohr 25 abgeleiteten Gases, falls gewünscht, zu einem Gasgenerator geleitet werden kann. Rohr 20 ist mit einem Kontrollventil 28 versehen, das entsprechend dem Wärmebedarf in Behälter 1 eingestellt wird. Die Zusammensetzung des Gasgemisches in der Verbrennungskammer 9 kann mit Hilfe eines Kontrollventils 30 beeinflusst werden.

Figur 3 bezieht sich auf eine Weiterentwicklung der Apparatur in den Figuren 1 und 2, die die Verbrennung überschüssigen Dungs im Verbrennungsofen 9 ermöglicht.

In dieser Anlage wird das überschüssige Material in den Sammelbehälter 21 gefüllt. Dieser entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Jauchegrube 1 (Figuren 1 und 2) behandelte Dung hat einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 30% Masseanteil. In der Jauchegrube 1 werden zwei Schichten gebildet, und nach dem Abzug des Methans und anderer Gase durch Erhitzung hat die obere Schicht einen Feststoffgehalt von ungefähr 70% Masseanteil. Der größte Teil des Phosphats in der Jauchegrube wird in diesen oberen Schichten aufgefangen. Die untere, flüssigere Schicht enthält viel weniger Phosphat und wird schließlich abgezogen, nachdem das in ihr enthaltene Phosphat entfernt wurde.

Da die obere Schicht, die weitaus mehr Phosphat enthält, nicht unmittelbar zur Bodendüngung verwendet wird, wird sie zum Behälter 21 befördert. Von diesem Behälter aus wird besagter trockener Dung über den Förderer 22 in den Verbrennungsofen 9 geleitet. Der mineralische Rückstand des Dungs fällt in Form von Asche durch einen Rost 22 auf den Boden des Ofens. Diese Asche besteht aus Phosphat und Silicaten. Auch Schwefeloxide und Stickstoffoxide werden durch die Verbrennung des Dungs im Verbrennungsofen 9 erzeugt. Um zu verhindern, daß diese Oxide in die freie Atmosphäre ausströmen, was sehr umweltschädlich wäre, werden die heißen schwefel- und stickstoffoxidhaltigen Verbrennungsgase durch ein Calciumoxidbett 17 geleitet. Dieses Calciumoxid setzt die Schwefel- und Stickstoffoxide in Calciumphosphat und Calciumnitrat um. Zwischen dem Verbrennungsofen 9 und dem Calciumoxidbett 17 werden ein Rekuperator 18 und ein Staubfilter 19 angebracht. Im Rekuperator wird Umlaufwasser erhitzt, und die Verbrennungsgase aus dem Ofen 9 werden abgekühlt. Im Staubfilter 19 unter dem Calciumoxidbett wird der Staub aus dem Verbrennungsgas entfernt, bevor dieses Gas durch das Calciumoxidbett 19 geleitet wird. Das Calciumoxid des Bettes 19 kann, falls gewünscht, durch das Calcinieren von Kalkstein (CaCO₃) erzeugt werden. In diesem Fall können zum Beispiel aus Wasserenthärtungsanlagen kommende Kalkspatkörner (CaCO₃ mit einem Wassergehalt von lediglich 0,5%) gemeinsam mit dem zu verbrennenden Dung in den Ofen 9 gebracht werden. Diese Körner werden bei der hohen Temperatur in diesem Ofen calciniert. Das gebildete CaO wird gemeinsam mit den mineralischen Bestandteilen des Dungs am Boden des Ofens gesammelt. Das Gemisch aus CaO, Phosphat und Silicaten kann im Bett 19 dazu verwendet werden, die Schwefel- und Stickstoffoxide in den Verbrennungsgasen zu binden. Dies führt zu einer Umwandlung von CaO in Calciumphosphat und Calciumnitrat. Das Produkt aus diesem Gemisch von Phosphat, Sulfat und Nitrat und Calcium kann als Düngemittel verwendet werden.

In der Anlage entsprechend Figur 3 wird das im Wärmeaustauscher erhitzte Wasser durch die Rohrleitung 20 in die Heizungsrohre in Silo 1 (s. Figuren 1 und 2) geleitet, um den darin befindlichen Dung zu erhitzen, und kann darüber hinaus beispielsweise für eine Zentralheizung 30 oder für die Erhitzung eines Kessels 31 verwendet werden.

Wird das aus dem Waschturm kommende CH_4 -Gas auch für einen Verbrennungsmotor 24 eines Gasgenerators genutzt, so vermischt man dieses durch die Rohrleitung 25 zugeführte CH_4 -Gas nicht vorher mit dem Gasgemisch aus $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{N}_2$, das aus dem Stall abgezogen und im Waschturm gewaschen wurde und durch Rohrleitung 26 zugeführt wird. Auf diese Weise verhindert man, daß die im letztgenannten Gasstrom enthaltenen Stickstoffoxide das Metall der Turbine des Generators angreifen.

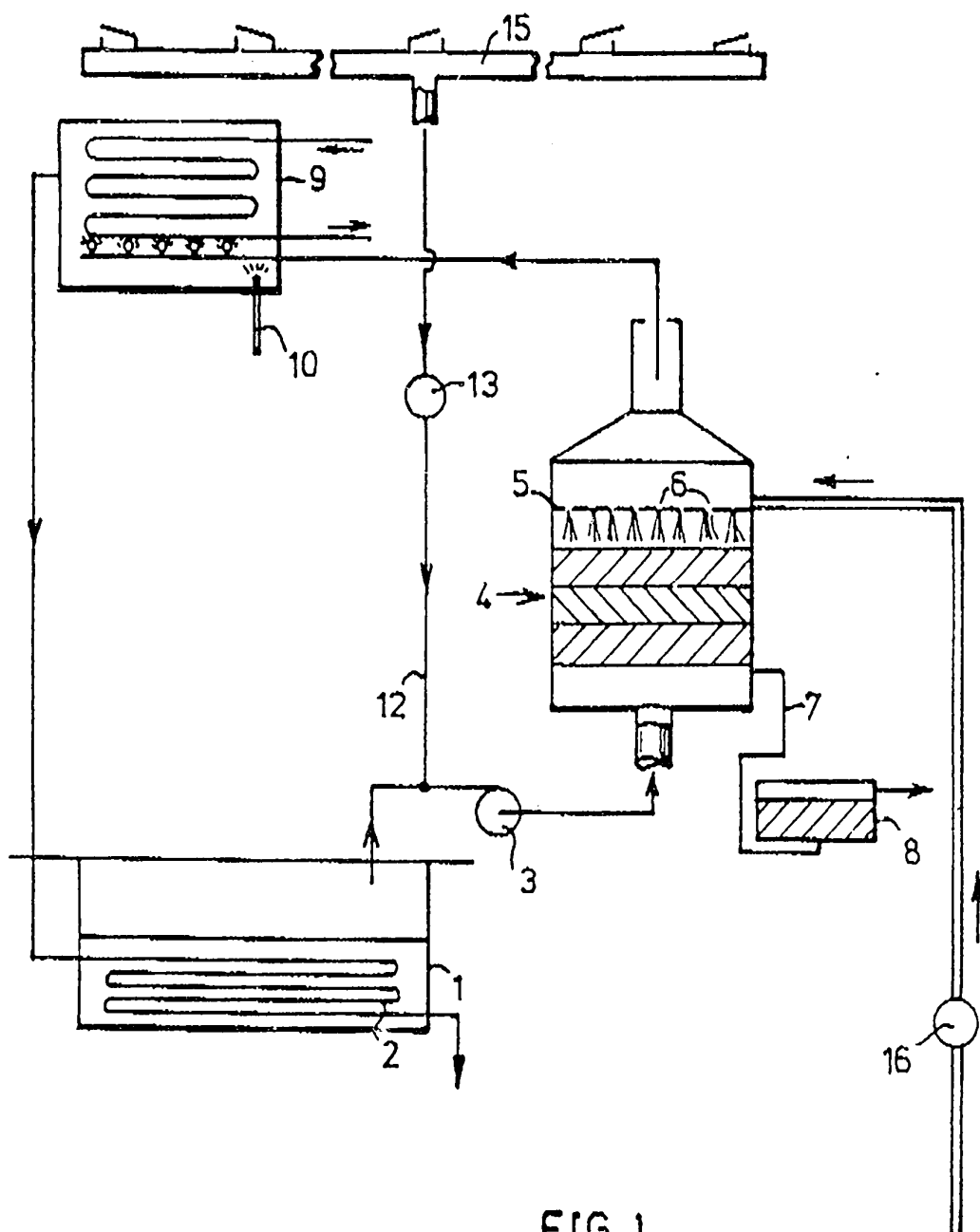


FIG. 1

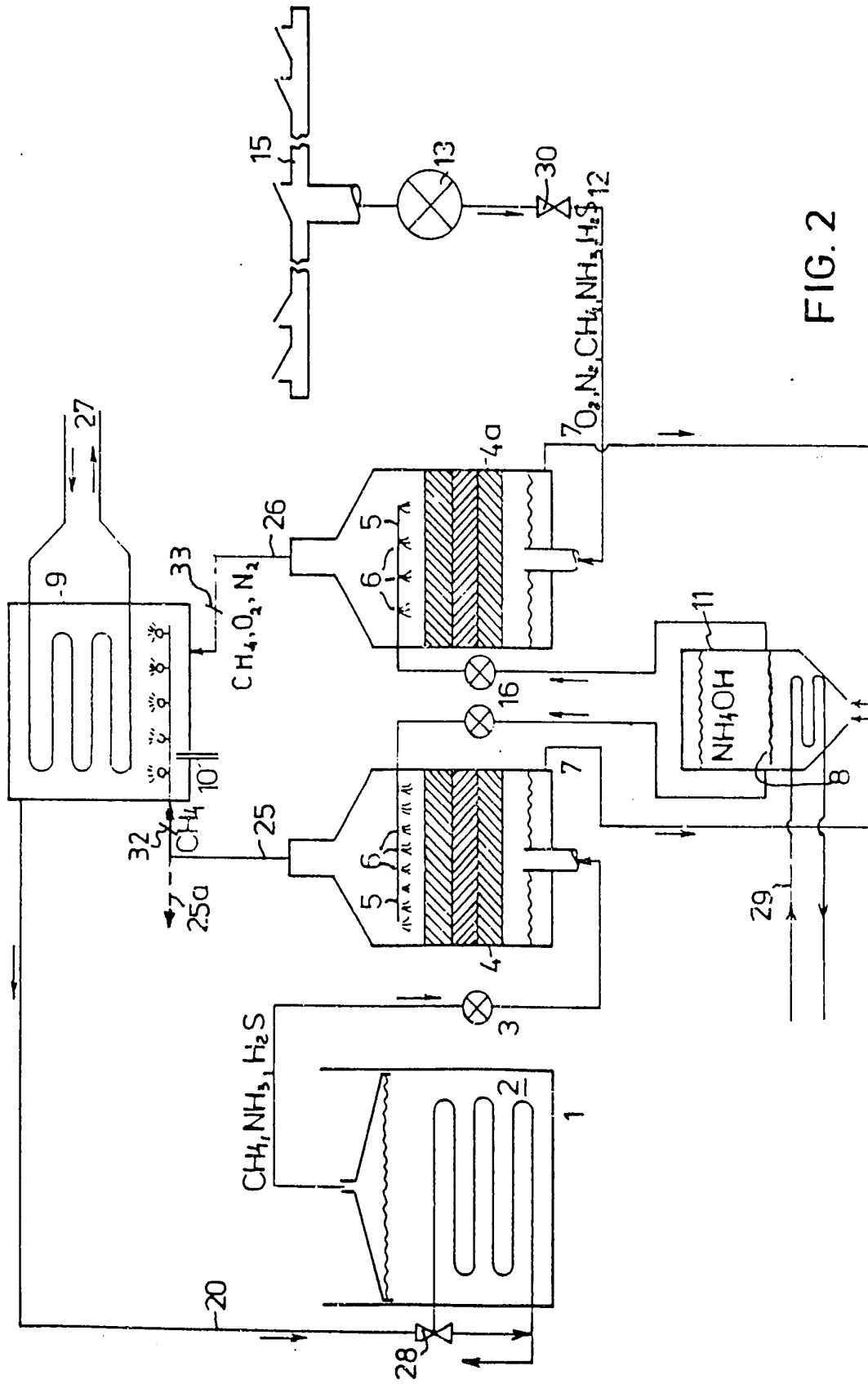


FIG. 2

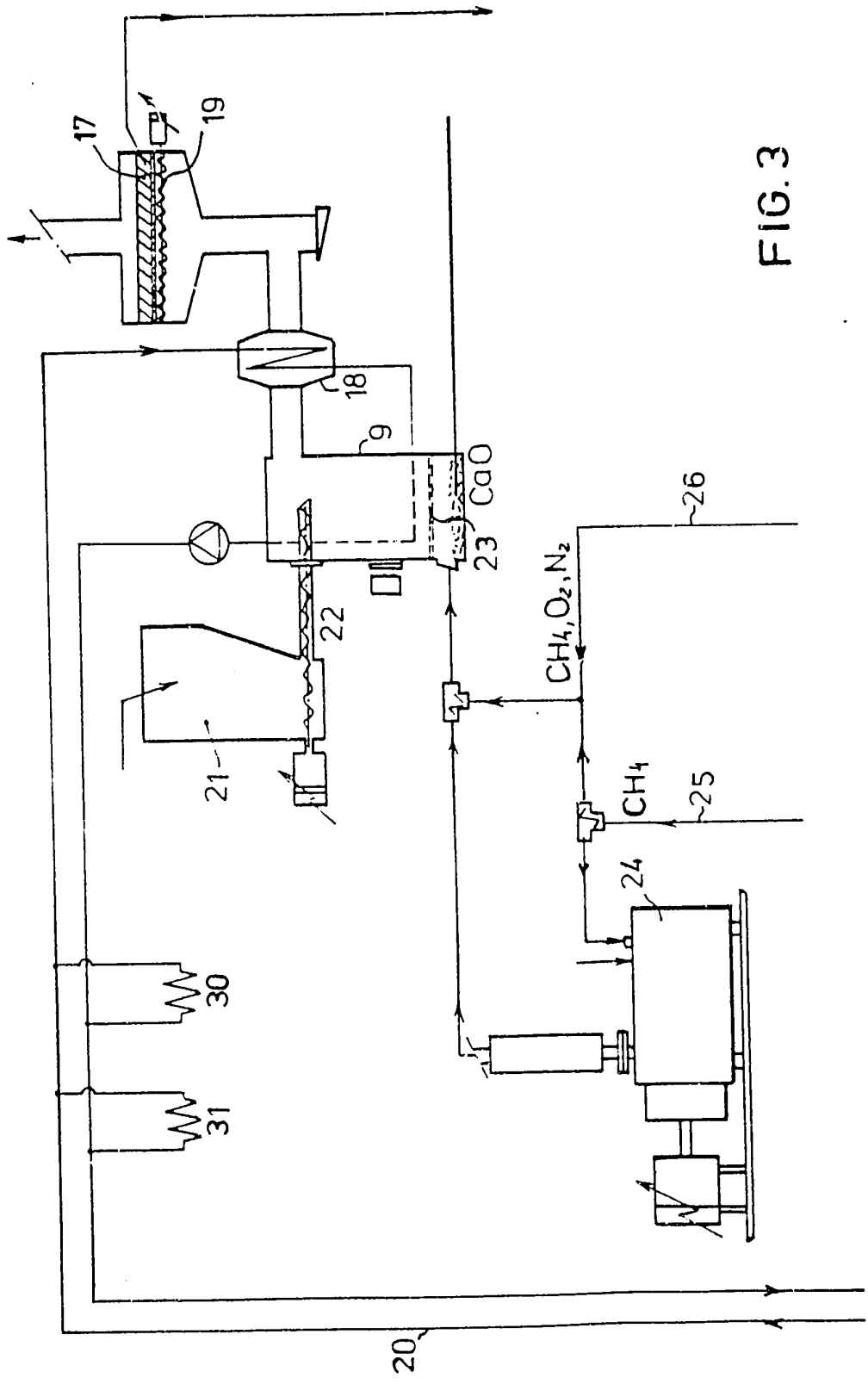


FIG. 3