



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 348 907 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
01.10.2003 Patentblatt 2003/40

(51) Int Cl.7: **F23J 15/00**, F23G 5/00,
F23G 5/50

(21) Anmeldenummer: **03001177.9**

(22) Anmeldetag: **21.01.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO

(72) Erfinder:
• **Martin, Johannes**
81929 München (DE)
• **Gohlke, Oliver, Dr.**
81377 München (DE)

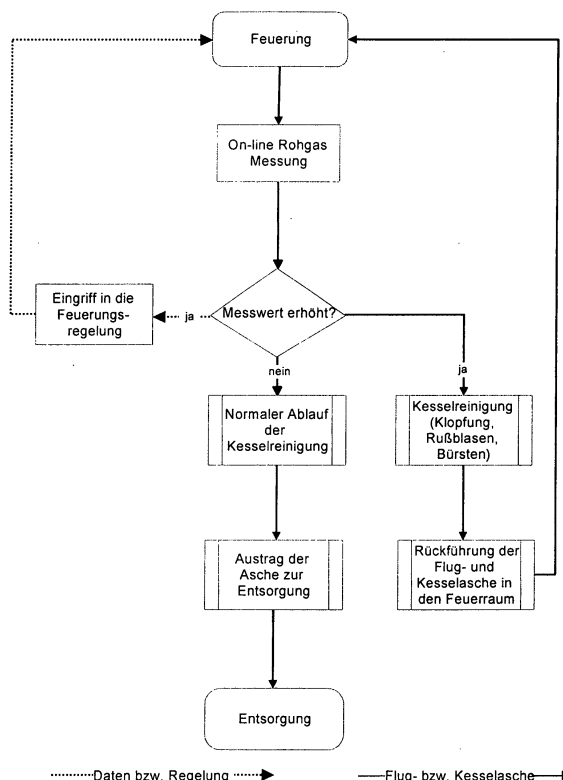
(30) Priorität: **27.03.2002 DE 10213787**

(74) Vertreter:
Zmyj, Erwin, Dipl.-Ing., Dipl.-Wirtsch.-Ing.,
European Patent Attorney
Rosenheimer Strasse 52
81669 München (DE)

(71) Anmelder:
• **MARTIN GmbH für Umwelt- und Energietechnik**
80807 München (DE)
• **Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.**
Tokyo (JP)

(54) **Verfahren zum Minimieren der Konzentration an toxischen organischen Schadstoffen in Flugstäuben**

(57) Das Verfahren zum Minimieren der Konzentration an toxischen organischen Verbindungen in den Flugstäuben von Verbrennungsanlagen besteht darin, dass bei Feststellung von besonderen Verbrennungsbedingungen, die zur Bildung von organischen Schadstoffen, insbesondere Dioxine/Furane und/oder Precursor-Verbindungen der Dioxine/Furane führen, die in der Verbrennungsanlage anfallenden Flugstäube wieder in den Verbrennungsprozess zur Zerstörung dieser Verbindungen zurückgeführt werden.



EP 1 348 907 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Minimieren der Konzentration an toxischen organischen Schadstoffen in den Flugstäuben von Verbrennungsanlagen, insbesondere Abfallverbrennungsanlagen, bei denen in Zeitabständen zumindest ein Teil der in der Verbrennungsanlage anfallenden Flugstäube wieder dem Verbrennungsprozess zugeführt wird.

[0002] Die toxischen organischen Schadstoffe in den Flugstäuben sind insbesondere Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD), Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF), Precursor-Verbindungen, das heißt Vorläuferverbindungen der PCDD und PCDF wie z.B. Mono- und Dichlorbenzol, Polychlorierte Biphenyle (PCB) und weitere in Struktur oder Wirkung vergleichbare Verbindungen. Diese organischen Schadstoffe werden in der Literatur sowie Emissionsgesetzgebung vielfach mit einem international angewendeten Toxizitätsäquivalent in ng pro kg Flugstaub (ng I-TEQ/kg) zusammenfassend beschrieben und quantifiziert. Der I-TEQ bezieht sich hierbei auf eine äquivalente Toxizität der Summe einer Vielzahl von organischen Schadstoffen zum Seveso - Dioxin 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzodioxin.

[0003] Aus der EP 0 862 019 A1 ist es bekannt, zumindest einen Teil der aus der Verbrennungsanlage kommenden Flugstäube dem Hochtemperaturbereich der Verbrennungsanlage zurückzuführen, um eine Verglasung und eine Sinterung der Stäube herbeizuführen, damit die nach diesem Verfahren erhaltenen Produkte wieder der Rostasche zugegeben oder separat verwertet werden können. Die verbleibende Flugstaubmenge kann dadurch reduziert werden. Die Flugstäube werden durch Abreinigung des Kessels oder durch Abziehen aus den Filteranlagen erhalten und dann, bei Verwendung einer Rostfeuerung, dem Feuerraum der Verbrennungsanlage oberhalb des Brennbettes wieder zugeführt. Dieses Verfahren nimmt keine Rücksicht auf das Vorhandensein von toxischen Verbindungen, wie z.B. Dioxinen oder Precursoren.

[0004] Aus der DE 33 20 466 C3 ist ebenfalls bekannt, die Flugstäube in den Verbrennungsraum einer Verbrennungsanlage zurückzuführen. Hier werden die Flugstäube vor der Rückführung chemisch behandelt mit dem Ziel der Reduzierung der Schadstoffe außerhalb des Brennraumes der Verbrennungsanlage. Rückgeführt wird also eine schadstoffarme Fraktion der Flugstäube, die dann in einem Hochtemperaturprozess in die Schlacke eingebunden wird.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, die Rückführung von Flugstäuben in den Verbrennungsprozess so zu steuern, dass ein möglichst großer Anteil an Precursoren oder anderen organischen Schadstoffen zerstört und somit die Menge an toxischen organischen Verbindungen, die die Verbrennungsanlage mit den Flugstäuben verlassen, minimiert wird.

[0006] Diese Aufgabe wird ausgehend von einem Verfahren der eingangs erläuterten Art erfindungsge-

mäß dadurch gelöst, dass die Rückführung von Flugstäuben in Abhängigkeit von besonderen Verbrennungsbedingungen erfolgt, bei denen in erhöhtem Maße toxische organische Schadstoffe wie PCDD und PCDF und/oder Precursor-Verbindungen, das heißt Vorläuferverbindungen von PCDD und PCDF entstehen.

[0007] Gemäß dieser Verfahrensweise werden immer dann gezielt Flugstäube abgezogen, wenn aufgrund besonderer Verbrennungsbedingungen die möglichst zu minimierenden Precursoren oder andere toxische organische Schadstoffe verstärkt vorhanden sind. Dies ist deshalb besonders wichtig, weil Precursor-Verbindungen auf den Berührungsheizflächen des dem Verbrennungsprozess nachgeschalteten Dampferzeugers, die eine bestimmte Temperatur, beispielsweise von 200 bis 400°C aufweisen, kleben bleiben und insbesondere bei Anwesenheit von Kupfer, Ruß und Chlor zu Dioxinen/Furanen umgewandelt werden. Die Umwandlungsreaktion kann je nach den vorherrschenden Temperaturbedingungen und der Konzentration der als Katalysatoren und Reaktionspartner wirkenden Stoffe Kupfer, Chlor und Ruß innerhalb einiger Minuten bis hin zu wenigen Stunden erfolgen.

[0008] In vorteilhafter Weise erfolgt die Rückführung der Flugstäube in Abhängigkeit von im Abgas der Verbrennungsanlage festgestellten Messgrößen, die von dem Verbrennungsprozess beeinflusst werden.

[0009] In besonders einfacher Weise kann als Messgrößen die Konzentration an Kohlenstoffmonoxid oder Sauerstoff im Abgas, der Luftüberschuss der Verbrennung oder die Temperatur im Verbrennungsraum dienen.

[0010] Bei modernen Abfallverbrennungsanlagen beträgt die Konzentration an Kohlenstoffmonoxid im Normalbetrieb der Verbrennung ca. 5 bis 20 mg/m³ während ein CO-Gehalt von 100mg/m³ darüber als besondere Verbrennungsbedingung anzusehen wäre und ein Eingreifen im Sinne der Erfindung auslösen würde.

[0011] Weiterhin ist es vorteilhaft, den Sauerstoffgehalt in den Abgasen als eine der Messgrößen heranzuziehen, und zwar insbesondere dann, wenn bei Abfallverbrennungsanlagen der Sauerstoffgehalt unter 5 Vol.-% O₂ oder bei der Messung des Luftüberschusses der Luftüberschussfaktor der Verbrennung unter $\lambda=1,4$ fällt. Ebenso kann als eine der Messgrößen die Temperatur im Brennraum der Verbrennungsanlage herangezogen werden, wenn diese unter 800°C gemessen in ca. 6 bis 10 Meter Höhe oberhalb der Hauptverbrennungszone fällt.

[0012] In vorteilhafter Weise kann in Weiterbildung der Erfindung die Rückführung der Flugstäube in Abhängigkeit von im Abgas der Verbrennungsanlage festgestellten organischen Schadstoffen, insbesondere PCDD/PCDF und deren Precursoren, erfolgen.

[0013] In vorteilhafter Weise erfolgt die Feststellung der Messgrößen durch eine Online-Analyse im Abgas.

[0014] Insbesondere erfolgt die Rückführung der

Flugstäube in Abhängigkeit eines vorgegebenen I-TEQ-Grenzwertes. Dabei könnte der Schwellenwert, der die besonderen Verbrennungsbedingungen definiert, zwischen 0,1 bis 5 ng I-TEQ/m³ Abgas gewählt werden.

[0015] Diese Messung wird bevorzugt sowohl gasförmige als auch partikelgebundene organische Schadstoffe umfassen und am Kesselende bzw. vor der Abgasreinigung im Rohgas stattfinden. Hierzu sind beispielsweise in der Literatur beschriebene Analysemethoden wie die Resonance Enhanced Multiple Photon Ionization and Time of Flight Mass Spectrometry (REMPI-TOFMS) geeignet, die eine direkte Online-Analyse von z.B. Monochlorbenzol ermöglichen. Dabei zeigen Erfahrungswerte, daß Monochlorbenzol sehr gut zum I-TEQ im Abgas korreliert. Ein solches Online-Messgerät kann deshalb auch TEQ-Sensor genannt werden. Erfindungsgemäß können jedoch auch Sensoren für andere Moleküle oder Stoffgruppen eingesetzt werden, wenn das Signal dieser Sensoren charakteristisch mit dem Gehalt toxischer organischer Schadstoffe im Abgas korreliert.

[0016] In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung erfolgt die Rückführung der Flugstäube während einer festlegbaren Zeitspanne nach der Feststellung der besonderen Verbrennungsbedingungen. Hier spielen insbesondere Erfahrungswerte eine Rolle.

[0017] Vorzugsweise erfolgt die Rückführung der Flugstäube während einer Zeitspanne von 10 Minuten bis 6 Stunden nach der Feststellung der besonderen Verbrennungsbedingungen. Die Rückführungsdauer für die Flugstäube kann auch in Abhängigkeit von der Höhe der gemäß den Ansprüchen 2 bis 4 gemessenen Messgrößen festgelegt werden.

[0018] Wenn zur Bestimmung der besonderen Verbrennungsbedingungen Analysegeräte eingesetzt werden, die eine rasche Ermittlung des Messwertes ermöglichen (wie dies bei den vorstehend genannten Messtechniken und Messgrößen der Fall ist), dann ist es in weiterer Ausgestaltung der Erfindung zweckmäßig, die Rückführungsdauer für die Flugstäube in Abhängigkeit von der Höhe des gemessenen Wertes festzulegen. Eine deutliche Überschreitung des vorgegebenen Schwellenwertes würde demgemäß eine längere Rückführungszeit bedingen als eine geringe Überschreitung.

[0019] Um eine sichere Vernichtung der toxischen, organischen Verbindungen oder der Precursoren zu erreichen, ist es in Weiterbildung der Erfindung vorteilhaft, wenn die Flugstäube in den Haupttemperaturbereich der Verbrennungsanlage zurückgeführt werden.

[0020] Bei Verwendung einer Rostfeuerung als Verbrennungsanlage kann in vorteilhafter Weise die Rückführung der Flugstäube auf das Brennbett der Hauptbrennzone erfolgen.

[0021] Wenn in weiterer Ausgestaltung der Erfindung die Rückführung der Flugstäube nach Feststellung der besonderen Verbrennungsbedingungen oder während oder nach einer Kesselreinigung erfolgt, so wird die weiter

oben erwähnte nachteilige Folge vermieden, dass die Flugstäube während dieser Betriebsperiode auf den Kesselrohren kleben bleiben und dort die in den Flugstäuben enthaltenen Precursoren zu Dioxinen reagieren können. Der Rückführung unterliegen nicht nur die gewonnenen Flugstäube, sondern auch die gewonnenen Staubkonglomerate.

[0022] Die Kesselreinigung erfolgt durch Klopfen, Bürsten oder Rußblasen.

[0023] Es empfiehlt sich, dass gemeinsam mit den gemäß den Ansprüchen 13 bis 15 erhaltenen Flugstäuben, diejenigen Flugstäube rückgeführt werden, die in einer dem Dampferzeuger nachgeschalteten Abgasreinigungsanlage anfallen. Diese Maßnahme erfolgt dann, wenn besondere Verbrennungsbedingungen festgestellt werden.

[0024] Die Rückführung der in den dem Dampferzeuger nachgeschalteten Filteranlagen gewonnenen Flugstäube kann zusätzlich in erfindungsgemäßer Weise erfolgen, wenn besondere Verbrennungsbedingungen festgestellt werden.

[0025] Selbstverständlich wird der Betreiber einer Verbrennungsanlage immer zusätzlich bemüht sein, die besonderen Verbrennungsbedingungen durch geeignete Maßnahmen schnellstmöglich wieder zu beheben, falls dies nicht automatisch z.B. durch die Verbrennungsregelung erfolgt.

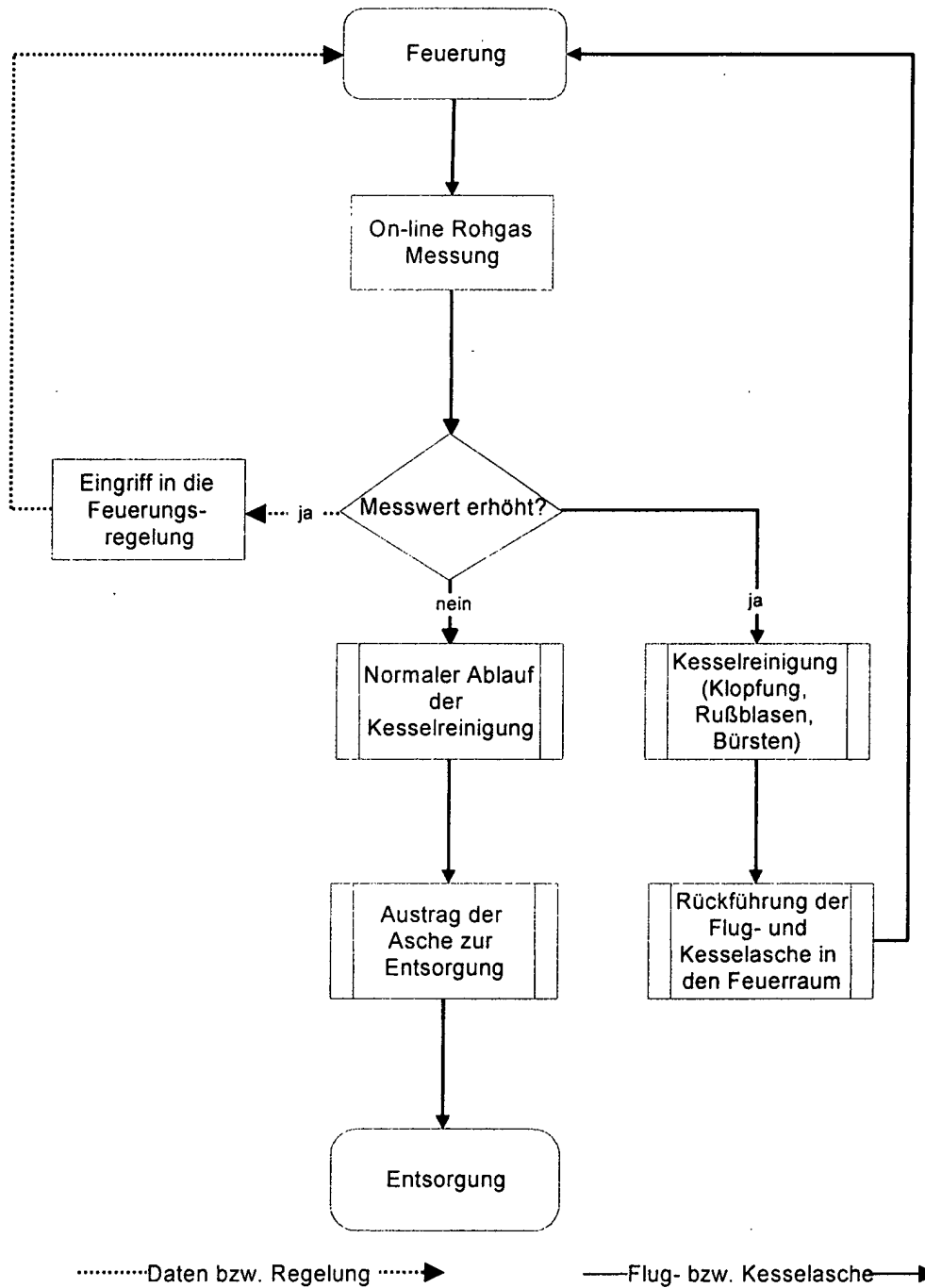
[0026] Für den Fall, dass keine Störungen des Verbrennungsablaufs und somit auch keine besonderen Verbrennungsbedingungen feststellbar sind, wird die Kesselreinigung im normalen Zyklus vorgenommen. Dabei wird häufig ein Zeitabstand zwischen zwei Reinigungsphasen von etwa 4 Stunden angesetzt. Die dann anfallenden Flugstäube werden in den normalen Entsorgungsweg weitergeleitet.

[0027] Das aufgezeigte Flußdiagramm dient zur beispielsweise zusammenfassenden Erläuterung der erfindungsgemäßen Maßnahme.

[0028] Wie aus diesem Flußdiagramm ersichtlich, wird zunächst eine Online-Rohgas-Messung z.B. eines toxischen organischen Schadstoffs, von CO oder einer repräsentativen Temperatur im Abgas der Verbrennung durchgeführt. Werden dabei besondere Verbrennungsbedingungen durch eine erhöhte Konzentration an organischen Schadstoffen, CO oder eine starke Abweichung der Temperatur vom Sollwert festgestellt, so wird ab einer vorher festgelegten Überschreitung oder Abweichung eine Kesselreinigung mittels Klopfen, Bürsten oder Rußblasen durchgeführt und die dabei erhaltenen Flugstäube bzw. Flugaschen in die Verbrennungsanlage zurückgeführt. Wird dagegen keine Störung festgestellt, d.h. es liegen keine besonderen Verbrennungsbedingungen vor, so erfolgt die übliche Kesselreinigung in normalen Zeitabständen. Die dabei erhaltene Flugasche wird zur Entsorgung aus dem Prozess ausgeschleust.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Minimieren der Konzentration an toxischen organischen Verbindungen in den Flugstäuben von Verbrennungsanlagen, insbesondere Abfallverbrennungsanlagen, bei denen in Zeitabständen zumindest ein Teil der in der Verbrennungsanlage anfallenden Flugstäube wieder der Verbrennungsanlage zugeführt werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückführung von Flugstäuben in Abhängigkeit von besonderen Verbrennungsbedingungen erfolgt, bei denen in erhöhtem Maße toxische organische Schadstoffe wie PCDD/PCDF und/oder Precursor-Verbindungen, d.h. Vorläuferverbindungen von PCDD und PCDF entstehen. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückführung der Flugstäube in Abhängigkeit von im Abgas der Verbrennungsanlage festgestellten Messgrößen erfolgt, die von dem Verbrennungsprozess beeinflusst werden. 10
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Messgrößen Konzentration an Kohlenstoffmonoxid oder Sauerstoff im Abgas, der Luftüberschuss der Verbrennung oder die Temperatur im Verbrennungsraum dienen. 15
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückführung der Flugstäube in Abhängigkeit von im Abgas der Verbrennungsanlage festgestellten organischen Schadstoffe, insbesondere PCDD/PCDF und deren Precursoren erfolgt. 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Feststellung der Messgrößen durch ein Online-Analyse im Abgas erfolgt. 25
6. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückführung der Flugstäube in Abhängigkeit eines vorgegebenen I-TEQ-Grenzwertes erfolgt. 30
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der I-TEQ-Grenzwert zwischen 0,1 bis 5 ng I-TEQ/m³ Abgas gewählt wird. 35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückführung der Flugstäube während einer festlegbaren Zeitspanne nach der Feststellung der besonderen Verbrennungsbedingungen erfolgt. 40
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückführung der Flugstäube während einer Zeitspanne von 10 Minuten bis 6 Stunden nach der Feststellung der besonderen Verbrennungsbedingungen erfolgt. 45
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückführungsdauer für die Flugstäube in Abhängigkeit von der Höhe der gemäß den Ansprüchen 2 bis 4 gemessenen Messgrößen festgelegt wird. 50
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flugstäube in den Haupttemperaturbereich der Verbrennungsanlage zurückgeführt werden. 55
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei Verwendung einer Rostfeuerung als Verbrennungsanlage die Rückführung der Flugstäube auf das Brennbett der Hauptbrennzone erfolgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückführung der Flugstäube nach Feststellung der besonderen Verbrennungsbedingungen erfolgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückführung der Flugstäube während oder nach einer Kesselreinigung erfolgt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kesselreinigung durch Klopfen, Bürsten oder Rußblasen erfolgt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** - gemeinsam mit den gemäß Ansprüchen 13 bis 15 erhaltenen Flugstäuben - diejenigen Flugstäube rückgeführt werden, die in einer dem Dampferzeuger nachgeschalteten Abgasreinigungsanlage anfallen.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 03 00 1177

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 324 454 A (SIEMENS AG) 19. Juli 1989 (1989-07-19) ---		F23J15/00 F23G5/00 F23G5/50
A	EP 0 921 352 A (MEDITERRANEE CONST IND) 9. Juni 1999 (1999-06-09) ---		
A	DE 43 33 510 C (GUTEHOFFNUNGSHUETTE MAN) 12. Januar 1995 (1995-01-12) ---		
A	US 6 199 492 B1 (K UUML NSTLER JOHANN HANS) 13. März 2001 (2001-03-13) ---		
A	DE 39 37 866 A (PAULI BALDUIN) 13. September 1990 (1990-09-13) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) F23J F23G
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 28. Mai 2003	Prüfer Leclaire, T
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 00 1177

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-05-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0324454 A	19-07-1989	DE 3800881 A1	27-07-1989
		DE 3841217 A1	13-06-1990
		DE 3841219 A1	13-06-1990
		DE 3841221 A1	13-06-1990
		AT 89490 T	15-06-1993
		DE 58904374 D1	24-06-1993
		EP 0324454 A1	19-07-1989
		ES 2054882 T3	16-08-1994
EP 0921352 A	09-06-1999	FR 2771946 A1	11-06-1999
		EP 0921352 A1	09-06-1999
DE 4333510 C	12-01-1995	DE 4333510 C1	12-01-1995
US 6199492 B1	13-03-2001	AT 173332 T	15-11-1998
		CA 2108677 A1	27-08-1993
		WO 9317280 A1	02-09-1993
		DE 59309121 D1	17-12-1998
		EP 0581918 A1	09-02-1994
		JP 6507232 T	11-08-1994
DE 3937866 A	13-09-1990	DE 3937866 A1	13-09-1990
		AT 96896 T	15-11-1993
		DE 59003315 D1	09-12-1993
		WO 9010826 A1	20-09-1990
		EP 0413799 A1	27-02-1991

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82