



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 947 A5

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

5(51) B 01 D 53/34

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD B 01 D / 337 334 1

(22) 25.01.90

(44) 14.05.92

(71) siehe (73)

(72) Suchenwirth, Hermann, Dr. Dipl.-Chem., DE

(73) FTU GmbH, W - 8130 Starnberg, DE

(74) Böbel & Röhnicke, Patentanwälte, Hoher Wallgraben 45, PF, O - 1157 Berlin, DE

(54) Mittel und Verfahren zur Reinigung von Gasen und Abgasen von Schwermetallen und ein Verfahren zur Herstellung dieser Mittel

(55) Calciumhydroxid; schwefelhaltige Verbindung; oberflächenaktive Substanzen; Schwefelpulver; Reinigung; Gas; Abgas; flüchtige Schwermetalle; trockenes Pulver

(57) Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Reinigung von Gasen und Abgasen von Schwermetallen. Erfindungsgemäß besteht das Mittel aus einem trockenen Pulver auf der Basis von reaktionsfähigem Calciumhydroxid und wasserlöslichen Salzen schwefelhaltiger Verbindungen, z. B. Mercaptane, Sulfide, Polysulfide, Polythionate Thiosulfate oder elementarem Schwefel, der kombiniert mit oberflächenaktiven Substanzen eingesetzt wird. Möglichkeiten zur Herstellung der Mittel bestehen darin, die schwefelhaltigen Verbindungen während des Löschens von Branntkalk zum Branntkalk, in das Löschwasser oder nach dem Löschen auf Calciumhydroxid zuzugeben. Die Mittel werden zur Entfernung der flüchtigen Schwermetalle, insbesondere von Quecksilber, Arsen, Cadmium, Thallium, Antimon und Blei, im Temperaturbereich von 20–400°C verwendet. Die Mittel werden hierzu in den Abgasstrom als Pulver eingeblasen, und die entstehenden Produkte werden an Gewebefiltern abgeschieden.

Patentansprüche:

1. Mittel zur Reinigung von Gasen und Abgasen von flüchtigen Schwermetallen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es besteht aus einem trockenen Pulver auf der Basis von reaktionsfähigem Calciumhydroxid mit einem Gehalt
 - a) wasserlöslicher Salze schwefelhaltiger Substanzen oder
 - b) wasserlöslicher Salze schwefelhaltiger Substanzen und oberflächenaktiver Substanzen oder
 - c) oberflächenaktiver Substanzen und von Schwefelpulver.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es besteht aus einem trockenen Pulver auf der Basis von reaktionsfähigem Calciumhydroxid mit einem Gehalt von 0,01–25 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–10 Gew.-%, insbesondere 0,1–5,0 Gew.-%, wasserlöslicher Salze schwefelhaltiger Substanzen.
3. Mittel nach Anspruch 2, **gekennzeichnet durch** eine Korngröße von < 200 µm.
4. Mittel nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß trockene Pulver auf der Basis von reaktionsfähigem Calciumhydroxid zusätzlich 0,1–50 Gew.-%, vorzugsweise 0,2–25 Gew.-%, insbesondere 0,2–10 Gew.-%, oberflächenaktive Substanzen enthält.
5. Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen auf den oberflächenaktiven Substanzen aufgetragen sind.
6. Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen mit den oberflächenaktiven Substanzen gemischt sind.
7. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen ausgewählt sind aus der Gruppe der Mercaptane, Sulfide, Polysulfide, Polythionate und Thiosulfate, insbesondere in Form der Alkali- und Erdalkaliverbindungen.
8. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es besteht aus einem trockenen Pulver auf der Basis von reaktionsfähigem Calciumhydroxid mit einem Gehalt von 0,05–50 Gew.-%, vorzugsweise 0,2–25 Gew.-%, insbesondere 0,2–10 Gew.-%, oberflächenaktiven Substanzen, und von 0,1–25 Gew.-%, insbesondere 0,1–10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–5 Gew.-%, Schwefelpulver, das auf den oberflächenaktiven Substanzen aufgetragen oder mit Calciumhydroxid und den oberflächenaktiven Substanzen gemischt ist.
9. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** einen Wassergehalt von 1–5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5–3 Gew.-%.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die oberflächenaktiven Substanzen ausgewählt sind aus der Gruppe Aktivkohle, Braunkohle-Herdofen-Koks, aktiviertes Aluminiumoxid, Kieselgel und/oder Kieselgur.
11. Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur Reinigung von Gasen und Abgasen von flüchtigen Schwermetallen nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es besteht aus einem trockenen oder wasserhaltigen Pulver auf der Basis von reaktionsfähigem Calciumhydroxid und vor dem Löschen von Branntkalk dem Branntkalk und/oder während des Löschens dem Löschwasser und/oder nach dem Löschen dem Calciumhydroxid wasserlösliche Salze schwefelhaltiger Substanzen oder oberflächenaktive Substanzen und wasserlösliche Salze schwefelhaltiger Substanzen oder Schwefel für sich allein oder Schwefel, aufgetragen auf oberflächenaktive Substanzen, zugesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen in Wasser gelöst auf Calciumhydroxid aufgetragen werden.
13. Verwendung der Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 10 bzw. 11 und 12 zur Reinigung von Gasen und Abgasen von flüchtigen Schwermetallen mit schwefelhaltigen Substanzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Gas- bzw. Abgasstrom feinpulvriges, trockenes Calciumhydroxid oder feinpulvriges Calciumhydroxid mit einem Wassergehalt von 0,1–5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5–3 Gew.-%, mit einem Gehalt an wasserlöslichen Salzen schwefelhaltiger Substanzen oder Calciumhydroxid mit oberflächenaktiven Substanzen, auf die wasserlösliche Salze schwefelhaltiger Substanzen oder Schwefel aufgetragen sind, oder Calciumhydroxid und oberflächenaktive Substanzen gemischt mit Schwefel zugesetzt und die sulfidierten Schwermetalle auf den Gas- und Abgasströmen an geeigneten Abscheidevorrichtungen, vorzugsweise an Gewebefiltern, abgeschieden werden.

14. Verwendung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gas- bzw. Abgasströme mit Schwefelverbindungen im Temperaturbereich von 0–400°C, vorzugsweise 20–300°C, insbesondere 80 bis 250°C, behandelt werden.
15. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 und 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen, insbesondere Natriumthiosulfat, im Verhältnis zu den flüchtigen Schwermetallen, vorzugsweise Quecksilber, in 1- bis 1000facher Menge, vorzugsweise 25- bis 500facher Menge, eingesetzt werden.
16. Verwendung nach den Ansprüchen 13 und 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß Schwefel im Verhältnis zu den flüchtigen Schwermetallen, insbesondere Quecksilber, in 5- bis 2000facher Menge, vorzugsweise in 25- bis 500facher Menge eingesetzt wird.
17. Verwendung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen oder Schwefel auf oberflächenaktiven Substanzen aufgebracht oder mit oberflächenaktiven Substanzen gemischt in den Temperaturbereichen nach Anspruch 14 und mit den stöchiometrischen Verhältnissen nach den Ansprüchen 15 und 16 eingesetzt werden.
18. Verwendung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß Calciumhydroxid, die wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen oder Schwefel und die oberflächenaktiven Substanzen getrennt in den Abgasstrom eingeblasen und in einem Mischreaktor durchgemischt und zur Reaktion mit den flüchtigen Schwermetallen gebracht werden, wobei die Mischungsverhältnisse, die Temperaturbereiche und die stöchiometrischen Verhältnisse entsprechend den vorhergehenden Ansprüchen eingestellt werden.

Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Reinigung von Gasen und Abgasen von flüchtigen Schwermetallen und ein Verfahren zur Herstellung desselben und zur Verwendung des Mittels zur Reinigung.

Bei thermischen Prozessen, z. B. Hüttenprozessen, Kohlefeuerungen und Abfallverbrennungen werden Abgase erzeugt, die mit flüchtigen Schwermetallen, z. B. Cadmium, Quecksilber, Thallium, Arsen, Antimon und Blei belastet sind. Es handelt sich dabei um elementare Schwermetalle oder Salze, vorzugsweise Chloride und Oxide.

Üblicherweise werden die Gase abgekühlt und die Schwermetalle naß ausgewaschen. Häufig ist dies nicht ausreichend, wenn die Schwermetalle in elementarer Form vorliegen. Quecksilber z. B. wird vielfach als Element emittiert. Es läßt sich dann auch über eine Naßwäsche nicht aus dem Gas abtrennen. Hinzu kommt noch das Problem, daß flüchtige Schwermetalle auch nach der Naßwäsche als Aerosole und/oder schwerabscheidbarer Feinstaub emittiert werden.

Eine andere Methode besteht darin, Abgasströme über Aktivkohle-Filter zu leiten. Dies führt zu einer Verminderung des Gehaltes an flüchtigen Schwermetallen, z. B. von Quecksilber, doch ist dieses Verfahren mit erheblichen Kosten belastet, da große Mengen hochaktiver Kohle eingesetzt werden müssen und immer die Gefahr der Schmelzbrände im Kohlebett besteht. Über den stets vorhandenen Abrieb wird außerdem schwermetallhaltiger Feinstaub emittiert der schwierig abzuscheiden ist. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, die flüchtigen Schwermetalle mit Schwefel oder Sulfiden in schwerflüchtige Sulfide umzusetzen und aus dem Gasstrom abzuscheiden.

Ein derartiges Verfahren besteht darin, Schwefel auf Aktivkohle aufzubringen und den Gasstrom darüber zu leiten. Die Quecksilberabscheidung ist zwar recht wirksam, doch bleiben die Probleme der Selbstentzündung und der Emission von Abrieb bestehen.

Ein weiteres Verfahren des Standes der Technik arbeitet mit Suspensionen von Schwefel oder Schwefelverbindungen bzw. mit wäßrigen Lösungen von Thioverbindungen, z. B. Thioharnstoff. Die Lösungen bzw. Suspensionen werden in den Gasstrom eingedüst und die gebildeten Verbindungen aus Quecksilber und Schwefel an Elektrofiltern abgeschieden.

Die Quecksilberabscheidung ist jedoch mit 70% zu gering, um die Einhaltung des Grenzwertes von 0,200 mg/m³ zu gewährleisten. Die nicht ausreichende Hg-Abscheidung dürfte unter anderem auch auf die Zugabe von Wasser in den Gasstrom und den erheblichen Gehalt an starken Säuren im Gasstrom zurückzuführen sein, wenn Abgase aus Müllverbrennungsanlagen behandelt werden.

Weiterhin ist es bekannt, Schwefel oder wasserunlösliche Schwefelverbindungen z. B. ZnS, zusammen mit Ca(OH)₂-Pulver in den Abgasstrom von Müllverbrennungsanlagen einzudüsen und Quecksilber abzuscheiden. Obwohl 1 g/m³ ZnS bei 200–250°C eingesetzt wurde, war die Hg-Abscheidung mit 60% zu niedrig, um einen Hg-Grenzwert von 0,2 mg/m³ gewährleisten zu können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein Mittel zur Reinigung von Gasen und Abgasen von flüchtigen Schwermetallen und ein Verfahren zur Herstellung desselben und zur Verwendung des Mittels zur Reinigung zu schaffen, wodurch aus den Gasströmen, vornehmlich von Abfallverbrennungsanlagen, flüchtige Schwermetalle, insbesondere Quecksilber, in ihren verschiedenen Verbindungsformen und auch als Elemente, gezielt und eventuell ohne Abkühlungsvorgänge kostengünstig abgeschieden werden und dabei die Verminderung des Schwermetallgehaltes im Abgasstrom so hoch ist, daß die bestehenden Grenzwerte, z. B. für Hg, Cd, Tl und As, sicher eingehalten werden können.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Mittel besteht aus einem trockenen Pulver auf der Basis von reaktionsfähigem Calciumhydroxid mit einem Gehalt

- a) wasserlöslicher Salze schwefelhaltiger Substanzen oder
- b) wasserlöslichen Salzen schwefelhaltiger Substanzen und oberflächenaktiver Substanzen oder
- c) oberflächenaktiver Substanzen und Schwefelpulver.

Das erfindungsgemäße Mittel besteht beispielsweise aus einem trockenen Pulver auf der Basis von reaktionsfähigem Calciumhydroxid mit einem Gehalt von 0,01–25 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–10 Gew.-%, insbesondere 0,1–5,0 Gew.-% wasserlöslicher Salze schwefelhaltiger Substanzen.

Das erfindungsgemäße Mittel weist eine bevorzugte Korngröße von $< 200 \mu\text{m}$ auf.

Erfindungsgemäß enthält das trockene Pulver auf der Basis von reaktionsfähigem Calciumhydroxid zusätzlich 0,1–50 Gew.-%, vorzugsweise 0,2–25 Gew.-%, insbesondere 0,2–10 Gew.-% oberflächenaktive Substanzen. Dabei können die wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen auf den oberflächenaktiven Substanzen aufgetragen sein. Die wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen können auch mit den oberflächenaktiven Substanzen gemischt sein.

Es ist jedoch auch möglich, wasserunlöslichen Schwefel einzusetzen, der dann aber zur besseren Verteilung mit oberflächenaktiven Substanzen kombiniert oder beim Löschprozeß von Branntkalk feinstverteilt auf das Calciumhydroxid aufgebracht wird.

Erfindungsgemäß werden als wasserlösliche Salze schwefelhaltiger Substanzen, Mercaptane, Sulfide, Polysulfide, Polythionate und Thiosulfate, insbesondere in Form der Alkali- und Erdalkaliverbindungen, eingesetzt. Zu den Sulfiden wird auch Schwefelwasserstoff gerechnet. Thiosulfat und Polysulfide stellen dabei eine besondere Gruppe dar, da sie unter Einwirkung von Säuren und/oder Hitze, also unter Reaktionsbedingungen, Schwefel abgeben.

Dieser Schwefel wird in feinstverteilter Form gebildet und ist zur Bindung von flüchtigen Schwermetallen der verschiedensten Formen sehr geeignet. Da die Abgasströme aus Abfallverbrennungsanlagen und auch aus anderen Verbrennungssystemen immer Säuren enthalten, ist die Ausscheidung von Schwefel aus Thiosulfat gewährleistet.

Eine weitere Verbindungsklasse sind die wasserlöslichen Mercaptane, d. h. organische Verbindungen mit Schwefelwasserstoffgruppen.

Eine wesentliche Stoffgruppe von wasserlöslichen schwefelhaltigen Verbindungen sind Schwefelwasserstoff und die wasserlöslichen Sulfide. Sie reagieren mit den flüchtigen Schwermetallen und bilden unlösliche, schwerflüchtige Sulfide. Von den wasserlöslichen Sulfiden sind Natriumhydrogensulfid und Natriumsulfid, aber auch die anderen Alkali- und Erdalkalisulfide geeignet.

Ein Nachteil der Sulfide ist, daß sie bei hohen Temperaturen z. B. von 200°C , im hohen Maße oxidiert werden und damit nicht mehr zur Abscheidung der flüchtigen Schwermetalle zur Verfügung stehen.

Als schwefelabgebende Stoffgruppe sind auch die Polysulfide der allgemeinen Formel M_2S_n , worin n die Werte 2, 3, 4, 5 und höher annehmen kann und M Metalle symbolisiert, geeignet. Diese Polysulfide scheiden bei der Einwirkung von Säuren Schwefel ab, der zusammen mit dem ebenfalls freigesetzten Schwefelwasserstoff in sehr aktiver Form auf die flüchtigen Schwermetalle einwirkt.

Als schwefelabgebende Verbindungen sind auch die Salze von Polythionsäure verwendbar. Die Salze von Polythionsäuren zersetzen sich unter der Einwirkung von Säuren in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure. Der freiwerdende Schwefel ist ebenfalls zur Bindung von flüchtigen Schwermetallen in Gas- und Abgasströmen bestens geeignet.

Weiterhin ist es möglich, daß das erfindungsgemäße Mittel aus einem trockenen Pulver besteht, welches auf der Basis von reaktionsfähigem Calciumhydroxid mit einem Gehalt von 0,05–50 Gew.-%, vorzugsweise 0,2–25 Gew.-%, insbesondere 0,2–10 Gew.-%, oberflächenaktiven Substanzen, und von 0,1–25 Gew.-%, insbesondere 0,1–10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–5 Gew.-%, Schwefelpulver aufweist, das auf den oberflächenaktiven Substanzen aufgetragen oder mit Calciumhydroxid und den oberflächenaktiven Substanzen gemischt ist.

Das erfindungsgemäße Mittel kann einen Wassergehalt von 1–5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5–3 Gew.-% besitzen.

Die oberflächenaktiven Substanzen sind ausgewählt aus der Gruppe Aktivkohle, Braunkohle-Herdofen-Koks, aktiviertes Aluminiumoxid, Kieselgel und/oder Kieselgur.

In weiterer Ausbildung umfaßt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur Reinigung von Gasen und Abgasen von flüchtigen Schwermetallen, wobei es besteht aus einem trockenen oder wasserhaltigen Pulver auf der Basis von reaktionsfähigem Calciumhydroxid und vor dem Löschen von Branntkalk dem Branntkalk und/oder während des Löschens dem Löschwasser und/oder nach dem Löschen dem Calciumhydroxid wasserlösliche Salze schwefelhaltiger Substanzen oder oberflächenaktive Substanzen und wasserlösliche Salze schwefelhaltiger Substanzen oder Schwefel für sich allein oder Schwefel, aufgetragen und oberflächenaktive Substanzen, zugesetzt werden.

Bevorzugt werden die wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen in Wasser gelöst auf Calciumhydroxid aufgetragen.

Eine Ausführungsform besteht z. B. darin, daß Thiosulfate im Löschwasser gelöst und diese Lösung zum Löschen von Branntkalk eingesetzt wird. Das Thiosulfat verteilt sich hierbei in feinsten Form und gleichmäßig über das Calciumhydroxid und liegt deshalb in besonders reaktiver Form zur weiteren Umsetzung bereit.

Hierbei kann der Löschprozeß auch so ausgeführt werden, daß zuerst mit reinem Wasser teilgelöscht und dann die vollständige Löschung mit Wasser erfolgt, das die wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen enthält.

Es ist jedoch auch möglich, die angeführten schwefelhaltigen Verbindungen entweder in fester Form als feinstes Pulver oder auch in gelöster, konzentrierter Form auf Calciumhydroxid aufzubringen.

Erfolgt eine nachträgliche Aufbringung auf Calciumhydroxid über Lösungen, dann fällt ein Calciumhydroxidpulver an, das bis zu 3 Gew.-%, gelegentlich bis zu 5 Gew.-% Wasser enthalten kann.

Eine andere Möglichkeit der Kombination der schwefelhaltigen Verbindungen und Calciumhydroxid besteht darin, daß diese dem Branntkalk zugegeben werden und der Branntkalk anschließend gelöscht wird. In all diesen Fällen liegen die schwefelhaltigen Verbindungen in feinsten Form verteilt in Calciumhydroxid vor. Ein wesentlicher Vorteil dieses Herstellungsverfahrens liegt darin, daß Branntkalk und die schwefelhaltigen Verbindungen intensiv vorgemischt, z. B. im Kalkwerk, und dann beim Anwender gelöscht wird, u. a. auch zu Kalkmilch. Damit entfallen Zusatzeinrichtungen beim Anwender.

Entsprechend der Belastung der Abgase mit flüchtigen Schwermetallen können hochdotierte Calciumhydroxide oder im laufenden Betrieb nach Regelung wechselnde Mengen dotierter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Mittel eingesetzt werden.

Die Kombination der angeführten schwefelhaltigen Verbindungen mit Calciumhydroxid ist insbesondere bei Einsatz von Schwefelwasserstoff oder schwefelwasserstoffbildenden Substanzen, z. B. Polysulfide oder Polythionsäuren, oder auch von Schwefelwasserstoff und wasserlöslichen Sulfiden sehr geeignet. Da Calciumhydroxid im großen Überschuß zu den schwefelhaltigen Verbindungen eingesetzt wird, können freigesetzte Schwefelwasserstoff-Verbindungen sofort von Calciumhydroxid als Säuren neutralisiert werden. Bei weiterer Einwirkung von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur werden dann die Sulfide in geruchslose Verbindungen, insbesondere Sulfite und Sulfate übergeführt.

Weiterhin können erfindungsgemäß Mittel hergestellt und eingesetzt werden, die neben den Gehalten an wasserlöslichen Salzen schwefelhaltiger Substanzen noch 0,1–50 Gew.-%, vorzugsweise 0,2–25 Gew.-% insbesondere 0,2–10 Gew.-% oberflächenaktive Substanzen aufweisen.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen, wie bereits dargelegt, Aktivkohle, Herdofen-Braunkohlenkoks, Kieselgel, Kieselgur und/oder aktiviertes Aluminiumoxid in Frage.

Die beanspruchten schwefelhaltigen Substanzen können über wäßrige Lösungen auf die oberflächenaktiven Substanzen aufgetragen werden oder mit diesen mechanisch gemischt werden.

Das Aufbringen auf die oberflächenaktiven Substanzen erfolgt am besten in einer eigenen Behandlungsstufe, kann jedoch mit gutem Erfolg während des Löschprozesses bewerkstelligt werden.

Das kann dadurch geschehen, daß die wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen und die oberflächenaktiven Substanzen mit Branntkalk gemischt und dieser dann gelöscht wird. Es ist jedoch auch möglich, Branntkalk mit den oberflächenaktiven Substanzen zu mischen und dann mit Wasser zu löschen, das die Salze der angeführten Substanzen enthält.

So lassen sich z. B. auf Herdofen-Braunkohlenkoks die wasserlöslichen Sulfide, Polysulfide, Mercaptane, Thiosulfate und Polythionsäure gut auftragen und durch Verdampfen des Wassers in trockener Form herstellen. Falls erforderlich, können diese schwefelabgebenden Verbindungen bereits mit Säuren vorbehandelt werden, so daß Schwefel feinst verteilt über die oberflächenaktiven Stoffe vorliegt.

Oberflächenaktive Stoffe sind zur Abscheidung von flüchtigen Schwermetallen sehr geeignet. Sie sind in den meisten Fällen für sich allein schon schwermetallbindend, doch kann diese Wirkung noch durch die Anwesenheit von schwefelhaltigen Verbindungen stark gesteigert werden.

Eine andere Form der Kombination von oberflächenaktiven Stoffen und der wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen, daß letztere in feinst verteilter Form mit den festen oberflächenaktiven Stoffen durch Mahlen oder auch Vermischen verbunden werden.

Die erfindungsgemäße Lösung umfaßt auch die Verwendung der vorstehend beschriebenen und nach dem dargelegten Verfahren hergestellten Mittel zur Reinigung von Gasen und Abgasen von flüchtigen Schwermetallen mit schwefelhaltigen Substanzen, wobei dem Gas- bzw. Abgasstrom feinpulvriges, trockenes Calciumhydroxid oder feinpulvriges Calciumhydroxid mit einem Wassergehalt von 0,1–5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5–3 Gew.-%, mit einem Gehalt an wasserlöslichen Salzen schwefelhaltiger Substanzen oder Calciumhydroxid mit oberflächenaktiven Substanzen, auf die wasserlösliche Salze schwefelhaltiger Substanzen oder Schwefel aufgetragen sind, oder Calciumhydroxid und oberflächenaktive Substanzen gemischt mit Schwefel zugesetzt und die sulfidierten Schwermetalle auf den Gas- und Abgasströmen an geeigneten Abscheidevorrichtungen, vorzugsweise an Gewebefiltern, abgeschieden werden.

Der Einsatz eines Gemisches aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /oberflächenaktive Substanz/Schwefel hat gegenüber den Verfahren des Standes der Technik erhebliche Vorteile. Der wesentliche Vorteil ist, daß bei den Abgasreinigungstemperaturen von 150–400°C das Verbrennen von Schwefel ohne nachteilige Folgen ist. Entstehendes SO_2 wird sofort von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ absorbiert, auf einem Gewebefilter verbrennender Schwefel führt nicht zur Perforierung der Filter, da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Pulver eine Schutzfunktion ausübt.

Eine erfindungsgemäße Ausführungsform besteht darin, daß die Gas- bzw. Abgasströme mit Schwefelverbindungen im Temperaturbereich von 0–400°C, vorzugsweise 20–300°C, insbesondere 80–250°C, behandelt werden.

Bei Temperaturen oberhalb 400°C besteht die Gefahr der raschen Verbrennung der schwefelhaltigen Verbindungen. Das Hauptanwendungsgebiet liegt im Temperaturbereich von 20 bis etwa 300°C. Mit 200–250°C kommen die meisten Abgase aus Verbrennungsanlagen nach dem Kessel in die Reinigungsanlagen. Es ist deshalb von besonderem Interesse, die flüchtigen Schwermetalle aus den heißen Abgasen bei 200–250°C abzuscheiden. Hierzu eignen sich insbesondere Schwefel, die Thiosulfate, die Polysulfide und die Salze von Polythionsäuren. Ganz besonders geeignet sind Schwefel und die Thiosulfate, da sie temperaturstabil sind und bei hohen Temperaturen rasch mit den flüchtigen Schwermetallen zu reagieren vermögen. Das Verhältnis der Schwefelverbindungen zu den abzuschheidenden Schwermetallen ist dadurch gekennzeichnet, daß die in äußerst geringen Mengen vorliegenden Schwermetalle ohne besondere wirtschaftliche Kosten mit deutlichem Überschuß an schwefelhaltigen Verbindungen behandelt werden können.

Erfindungsgemäß ist es angebracht, daß die wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen, insbesondere Natriumthiosulfat auf Quecksilber in 1 bis 1000facher Menge, vorzugsweise 25–500facher Menge einzusetzen. Menge bedeutet, daß auf eine Gewichtseinheit Quecksilber bei 1facher Menge die gleiche Gewichtseinheit Natriumthiosulfat gesetzt wird. Der bevorzugte Anwendungsbereich liegt bei 25–500facher Menge. Mit einer derartigen Stöchiometrie lassen sich sicher die flüchtigen Schwermetalle abscheiden, ohne daß das Verfahren unwirtschaftlich wird.

Bei Anwendung von Schwefel hat es sich herausgestellt, daß der Mengenbereich bei 50–2000, vorzugsweise bei 25–500 liegt. Der Vorteil von Schwefel abgebenden Verbindungen, wie Thiosulfate, liegt eben darin daß der Schwefel in feinst verteilter Form bei der Zersetzung unter Einwirkung von Säuren auftritt.

Der wesentliche Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß die zur Bindung der flüchtigen Schwermetalle der Abgase eingesetzten wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen mit erheblichen Mengen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Pulver als Träger in den Gasstrom eingebracht werden können. Dies bedeutet eine sichere Verteilung der schwefelhaltigen Substanzen im Gasstrom. Außerdem liegt bei Verwendung eines Gewebefilters eine Reaktionsschicht vor, die das zu reinigende Abgas passieren muß.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ hat demnach nicht nur die Funktion eines Säurebinders sondern auch die Aufgabe, den schwefelhaltigen Substanzen Reaktionsflächen und Reaktionsmöglichkeiten zu schaffen.

Weiterhin hat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ die Aufgabe, aus Schwefel oder den schwefelhaltigen Substanzen entstehende Oxidationsprodukte, z. B. SO_2 oder SO_3 , neutralisierend abzufangen. Es können die S-haltigen Substanzen deshalb in hohem Überschuß zu den flüchtigen Schwermetallen eingesetzt werden, da die Emission von SO_2 und SO_3 nicht zu erwarten ist. Die Abscheidung der flüchtigen Schwermetalle kann also problemlos bis 100% getrieben werden.

Selbst bei den hohen Reaktionstemperaturen von 200°C werden die flüchtigen Schwermetalle mit Abscheidegraden von mehr als 70% abgeschieden.

Sinngemäß lassen sich erfindungsgemäß Merkmale auch auf die Sprühsorption übertragen. Dies bedeutet, daß die erfindungsgemäß hergestellten Mittel in Wasser suspendiert und in den zu reinigenden Gas- bzw. Abgasstrom eingedüst werden können. Es kann auch Branntkalk eingesetzt werden, dem die wasserlöslichen Salze schwefelhaltiger Substanzen zugemischt worden sind. Bei der Herstellung von Kalkmilch in der Anlage wird dann eine Suspension erhalten, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann.

Weiterhin kann ohne Einschränkung des Erfindungsgedankens anstelle von Calciumhydroxid feingemahlenes Calciumcarbonat (Kalkmehl), Dolomit und/oder nichtbrennbares anorganisches Material, z. B. Silicate, eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß kann die Mischung von Calciumhydroxid bzw. andere anorganische Stäube mit den oberflächenaktiven Substanzen und den wasserlöslichen Salzen schwefelhaltiger Substanzen oder Schwefel auch im Abgasstrom erfolgen. Dies kann dadurch erfolgen, daß die angeführten Substanzen örtlich getrennt in beliebiger Reihenfolge in den Abgasstrom eingegeben und in einem Mischreaktor vermischt werden. Beispielsweise werden Natriumsulfid und Aktivkohle getrennt in den Abgasstrom gebracht. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird dagegen in den Mischreaktor gegeben. Im Mischreaktor erfolgt über Umlenkung eine intensive Mischung der eingebrachten Substanzen mit dem Abgas.

Eine weitere Ausführungsform besteht darin, die Aktivkohle dem pneumatisch geförderten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zuzusetzen und im Mischreaktor mit Schwefel oder den Salzen schwefelhaltiger Substanzen zu vermischen. Entsprechend kann auch mit Schwefel verfahren werden.

Die getrennte Zugabe der Schwefelkomponente bietet den Vorteil der Steuerung entsprechend der Konzentration der flüchtigen Schwermetalle im Abgasstrom.

Die aus den Schwefelverbindungen und den flüchtigen Schwermetallen gebildeten Reaktionsprodukte können an den herkömmlichen Filtern, vorzugsweise Gewebefilter oder an elektrostatischen Filter, in Zyklonen oder auch über die Naßwäsche abgeschieden werden.

Das Verfahren ist zur Behandlung von Gasen und Abgasen aus Produktionsprozessen, z. B. Hüttenprozesse, Chloralkalielektrolyse, Hochofenprozesse und von Abgasen aus Kraftwerken, Abfallverbrennungs-, Sondermüllverbrennungsanlagen, Anlagen der Glas- und Keramikindustrie, Feuerungsanlagen, Aluminium-Umschmelzwerke und Verbrennungsanlagen geeignet.

Eingesetzt werden kann es für folgende Abgasreinigungsverfahren: Trockensorption, Trockensorption mit Wasserkonditionierung und Sprühsorption. Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

In 17 ml Wasser wurden 111 mg Natriumthiosulfat gelöst. Damit wurden 28 g Branntkalk gelöscht. Das trocken anfallende Calciumhydroxid wurde zur Abgasreinigung eingesetzt. Über 265 mg dieses Produktes wurden bei 192°C 10,5 l eines Abgases folgender Zusammensetzung geleitet:

– Stickstoff	80 Vol.-%
– Sauerstoff	20 Vol.-%
– Feuchte	289 mg/l
– HCl	12,1 mg/l
– HgCl_2	0,7 µg/l.

Von insgesamt 7,4 µg HgCl_2 wurden 5,7 µg abgeschieden. Dies bedeutet einen Abscheidegrad von 76,8%.

Beispiel 2:

28 g Branntkalk wurden mit 0,37 g Schwefelblüte gemischt und dann mit 17 ml Wasser gelöscht. Es entstand ein leicht gelbes, wasserfreies Produkt. Über 268 mg dieses Produktes wurden bei 186°C 11 l eines Abgases folgender Zusammensetzung geleitet:

– Stickstoff	80 Vol.-%
– Sauerstoff	20 Vol.-%
– Feuchte	273 mg/l
– HCl	11,5 mg/l
– HgCl_2	0,67 µg/l.

Von insgesamt 7,4 µg HgCl_2 wurden 5,4 µg aus dem Abgas abgeschieden. Dies bedeutet einen Abscheidegrad von 73,3%.

Beispiel 3:

1,85 g feinpulvriger Herdofen-Braunkohlekoks wurde mit 0,37 g Schwefelblüte vermischt. Dieses Gemisch wurde dann mit 28 g Branntkalk gemischt. Die Löschung von 28 g Branntkalk wurde mit 17 ml Wasser durchgeführt. Es entstand ein wasserfreies Produkt.

Über 283 mg dieses Produktes wurden bei 190°C 10,3 l eines Abgases folgender Zusammensetzung geleitet:

– Stickstoff	80 Vol.-%
– Sauerstoff	20 Vol.-%
– Feuchte	292 mg/l
– HCl	12,3 mg/l
– HgCl_2	0,72 µg/l.

Von insgesamt 7,4 µg HgCl_2 wurden 6,2 µg abgeschieden. Dies bedeutet einen Abscheidegrad von 84,2%.