(19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(11) **DD 292 143 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 53/18**
B 01 D 53/32

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD B 01 D / 338 237 5	(22)	28.02.90	(44)	25.07.91

(71) siehe (73)
(72) Lindquist, Björn K. V., SE; Solbu, Erik E., NO
(73) Boliden Contech AB, 104 82 Stockholm, SE
(74) Patentanwälte Dr. Dieter Weber, Klaus Seifert, Dr. Winfried Lieke, Gustav-Freytag-Straße 25, Postfach 6145, W - 6200 Wiesbaden 1, DE

(54) Verfahren zur Abtrennung von Dioxinen und anderen Schadstoffen von Gasen

(55) Verfahren; Trennung; Dioxine; Gasreinigung; Aerosole

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Abtrennung von Dioxinen und ähnlichen hochgiftigen Schadstoffen von einem Gas durch das Zusammenbringen des Gases mit einem Flüssigaerosol über eine vorbestimmte Zeitdauer, durch die elektrische Aufladung der im Aerosol vorhandenen festen und flüssigen Partikel und die nachfolgende Abscheidung der Partikel aus dem Gas, vorzugsweise mittels eines elektrostatischen Naßabscheiders.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Abtrennung von Dioxinen und anderen hochgiftigen organischen Schadstoffen von einem Gas, **gekennzeichnet durch** das Zusammenbringen des Gases mit einem Flüssigaerosol über einen bestimmten Zeitraum, die elektrische Aufladung der im Aerosol vorhandenen festen und flüssigen Partikel und die Abscheidung der Partikel aus dem Gas.
2. Ein Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** die Umwandlung der Flüssigkeit in ein Aerosol mittels einer Düse oder durch die Zuleitung von Flüssigdampf zum Gas.
3. Ein Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet durch** die Bildung eines Aerosols in einem Abscheider.
4. Ein Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, **gekennzeichnet durch** die Steuerung der vorbestimmten Zeitdauer durch die Auswahl angemessener Abmessungen der Apparatur, um den besagten Kontakt mit dem Aerosol gewährleisten zu können.
5. Ein Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, **gekennzeichnet durch** die Abscheidung der Aerosolpartikel aus dem Gas in einem elektrischen Feld.
6. Ein Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** die Realisierung der besagten Abscheidung in einem elektrostatischen Naßabscheider.
7. Ein Verfahren nach irgendeinem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eine Abkühlung des Gases bis auf eine Temperatur von etwa 60°C oder darunter während der Abscheidung.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Dioxinen und ähnlichen hochgiftigen Verbindungen von Gasen. Die Erfindung bezieht sich besonders auf Gase, die in großen Mengen in die Atmosphäre freigesetzt werden, besonders bei Verbrennungsanlagen und industriellen Prozessen, bei denen chlorhaltige Stoffe verarbeitet werden, wie z.B. Müllverbrennungsanlagen oder bestimmte chemische und metallurgische Verfahren.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Dioxine gehören zu den hochgiftigen organischen Verbindungen, auf die die Umweltbehörden seit einiger Zeit aufmerksam machen, und deren Grenzwerte deshalb vor der Emission ständig entsprechend der Entwicklung der sich verbessernden Analyseverfahren herabgesetzt wurden. Zu den am weitesten verbreiteten Dioxinformen gehört das Polychlordimenzo-p-dioxin, das unter seinem Akronym PCDD bekannt ist. Normalerweise werden die Dioxinmengen in Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) umgewandelt und in TCDD-Äquivalenten angegeben (TCDD-Äqu.). Die Furane gehören ebenfalls zur Gruppe der hochgiftigen Verbindungen, die in einem ähnlichem Kontext relevant sind. Eine wichtige Furanverbindung ist das Tetrachlordibenzo-furan (TCDF).
Eine bedeutende Erzeugungs- und Emissionsquelle von Dioxinen und Furanen ist die Verbrennung von Abfällen und Hausmüll. Das Risiko der Bildung und Freisetzung extrem giftiger Substanzen dieser Art hat in vielen Ländern zu einer Beschränkung oder zur völligen Einstellung des Baus solcher Müllverbrennungsanlagen geführt, woraus sich die dringende Notwendigkeit eines Müllverbrennungsverfahrens ergibt, das vom Standpunkt des Umweltschutzes sicherer und attraktiver ist.
Gewisse Fortschritte sind hinsichtlich einer optimalen Wahl der Verbrennungs- und der Rauchgastemperatur zur Reduzierung der Bildung und Freisetzung dieser giftigen Substanzen gemacht worden. In der WO 88/00672 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem der Versuch unternommen wird, die Bildung von Dioxin durch die Beigabe von Natriumkarbonat zu verhindern, um HCl und/oder Cl_2 aus dem Gas zu entfernen. Es wurde außerdem festgestellt, daß Müll mit einem hohen Feuchtigkeitsgehalt in bestimmten Fällen zur Bildung von großen Mengen an Dioxinen und Furanen führen kann.
Es wurde ebenfalls die Möglichkeit erkannt, die Freisetzung von Dioxinen und Furanen wesentlich zu drosseln, indem bei verschiedenen Müllverbrennungsanlagen Nachbrennkammern eingebaut werden. In der Fachliteratur (Waste Management & Research 5 [3] 1987, S. 414–416) werden Systeme beschrieben, bei denen im Anschluß an das Nachbrennen ein kombinierter Naß-Trocken-Kalkwäscher und ein elektrostatischer Naßabscheider eingesetzt werden. Diese Veröffentlichung beschreibt einen praktischen Versuch, bei dem Müll mit dem Ziel verbrannt wurde, den größtmöglichen Reinheitsgrad bezüglich der giftigen Substanzen TCDD und TCDF zu erreichen.
Bei diesem Versuch wurde Kalkschlamm mit Hilfe der bei der Verbrennung erzeugten Rauchgase zerstäubungsgetrocknet, wobei sich im Gas feste Kalkpartikel bildeten. Das Ziel dieses Versuches bestand in der Adsorption der Dioxine und ähnlicher Schadstoffe auf den neugebildeten feinen Kalkpartikeln, die dann im nachgeschalteten elektrostatischen Naßabscheider abgetrennt wurden. Das System aus Kalk- und elektrostatischem Naßabscheider hatte eine Verringerung der aus der Nachbrennkammer emittierten TCDD-Mengen um weniger als 50% zur Folge, obwohl 89% der Partikel im elektrostatischen Abscheider aufgefangen wurden. Ein ähnliches Verfahren wird in EP-A-0208490 beschrieben, obwohl in diesem Fall der Schlamm Aktivkohlepartikel enthielt. Das zeigt, daß die heute für Emission oder Bildung solcher giftigen Stoffe geltenden niedrigen Grenzwerte nicht eingehalten werden können, nicht einmal mit den vorgenannten modernen Müllbeseitigungsanlagen.

Eine andere, ähnliche Lösung basiert auf der Beimengung von Trockenkalk zum Gas und auf der Trennung von im Gas befindlichem Staub und Kalk in einer Kombination aus Wirbelabscheidern und „Schlauch- und Taschenfiltern". Bei diesem Verfahren wird im Vergleich zu der vorher beschriebenen Abscheidung von Dioxinen auf Kalkpartikel in einem elektrostatischen Naßabscheider ein besserer Kontakt zwischen Gas und Partikeln erzielt, wobei die Abscheidung von Dioxin begünstigt wird. Ein Nachteil der Kombination Wirbel-, Schlauchfilter- und Taschenfilterabscheidung ist, daß aufgrund der oft beträchtlichen Gasmengen, die bei der Müllverbrennung gereinigt werden müssen, die Betriebskosten für die Abscheideanlage relativ hoch sind. Wenn die Abscheidung entsprechend den vorgenannten „trockenen" Methoden vollzogen wird, beschränken die hohen Gastemperaturen auch die Wirksamkeit des Verfahrens in Hinsicht auf die Eliminierung des Dioxins aufgrund der Tatsache, daß die Dioxine in der Gasphase im Überschuß vorhanden sind und nicht absorbiert werden, nicht einmal an den kleinsten Partikeln, die wiederum leichter in den Schlauchfiltern als in den elektrostatischen Trocken-Naß-Abscheidern aufgefangen werden können. Ein ähnliches Trockenverfahren ist in DE-A-3426059 beschrieben, wo eine Schicht Aktivkohle zur Absorption von Schadstoffen eingesetzt wird, und in WO80-00922, wo ein Aerosol verwendet wird, das reaktive Festpartikel enthält, die zu einer chemischen Reaktion mit den Schadstoffen führen.
Ein grundlegend anderes Rauchgasreinigungssystem ist von Götaverken Energy System und Stockholm Energi neu entwickelt und in Göteburg (Schweden) in Betrieb genommen worden. Dieses System umfaßt zwei hintereinander angeordnete Füllturmwäscher, wobei der erste ein bei 65 bis 70°C betriebener Waschreaktor und der andere ein bei 30 bis 35°C betriebener Kondensationsreaktor ist. Der TCDD-äquivalente Anteil im Rauchgas liegt beim Eintreten in die Testanlage, die schon relativ lange Zeit in Betrieb ist, zwischen 1,8 und 6,4 ng/m^3 und beim Austreten zwischen 0,12 und 0,24 ng/m^3, obwohl man der Meinung ist, daß bei einer Anlage im Dauerbetrieb kein unter 0,5 ng liegender Wert erzielt werden kann. Zukünftige Anlagen sollten Grenzwerte von 0,1 ng TDCD-Äquivalent/m^3 erreichen.
Andere Naßverfahren, die zur Abscheidung von wasserlöslichen Schadstoffen durch die Beimengung von Chemikalien zum System verwendet werden, sind in SE-B-440608 bzw. in EP-A-0 291225 beschrieben, wobei gemäß der letzteren eine exotherme Ionenreaktion auf den Partikelflächen ausgenutzt wird, die durch turbulente Strömung eines Gemisches aus Gas und Wassertröpfchen ausgelöst wird. In WO 88/01711 wird ein weiteres Naßverfahren beschrieben, bei dem organische Schadstoffe durch die Erwärmung eines Gas-Wasser-Gemisches bei hohen Temperaturen (750 bis 1800°C) abgebaut werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine wirksamere Abtrennung von Dioxinen und ähnlichen giftigen organischen Substanzen von Gasen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren, bei dem Dioxine und ähnliche giftige organische Substanzen so wirksam isoliert werden, daß die Grenzwerte dieser giftigen Substanzen auch von zukünftigen Reinigungsanlagen im Hinblick auf die zu erwartenden erhöhten Anforderungen eingehalten werden können. Das erfundene Verfahren wird durch die in den folgenden Ansprüchen aufgezeigten Verfahrensschritte charakterisiert.
Der Begriff Abscheidung beinhaltet in diesem Zusammenhang die generelle Beseitigung von Schadstoffen aus dem Gas, um das Gas von derartigen Schadstoffen zu reinigen.
Das von der Dioxinquelle herrührende Gas wird erfindungsgemäß über einen vorher bestimmten Zeitraum mit einem Flüssigaerosol in Verbindung gebracht, wonach das Gas von den im Aerosol vorhandenen festen und flüssigen Partikeln abgetrennt wird, nachdem die Partikel elektrisch aufgeladen wurden.
Der Begriff Aerosol beinhaltet im allgemeinen eine Suspension von äußerst feinen festen oder flüssigen Partikeln in der Luft oder in einem anderen Gas. Reguläre Beispiele dafür sind Rauch, Nebel und Smog. Im folgenden werden Aerosole, die flüssige Partikel enthalten, auch als Flüssignebel, dem in diesem Zusammenhang verwendeten technischen Begriff, bezeichnet.
Für das erfindungsgemäße Verfahren kann eine beliebige Flüssigkeit eingesetzt werden, die Aerosole bilden und in herkömmlichen Gefäßen oder Leitungssystemen gehandhabt werden kann, ohne Korrosion oder andere Probleme zu verursachen. Die einfachste und billigste verfügbare Flüssigkeit ist Wasser, obwohl es zur fortschreitenden Versäuerung im Ergebnis der Absorbierung saurer Bestandteile des Gases neigt. Es kann also wünschenswert sein, Alkali beizumengen, um den Säuregrad des Wassers herabzusetzen. Die Flüssigkeit wird mit Hilfe einer geeigneten Düse oder durch Einblasen von Dampf in den Aerosolzustand versetzt. Für die Bildung eines Aerosols ist unter praktischen Gesichtspunkten die Verwendung eines Naßabscheiders äußerst vorteilhaft.
Der Zeitraum des Kontaktes zwischen Aerosol und Gas kann durch die geeignete Wahl der Abmessungen der Apparatur leicht eingestellt und geregelt werden. In diesem Zusammenhang sollte die Aufmerksamkeit nicht nur auf die gasförmigen Schadstoffe mit großen Diffusionsgeschwindigkeiten, sondern auch auf die etwas trägeren festen Kleinstpartikel, die im Flüssignebel aufgefangen werden, gerichtet werden. Die Aerosolpartikel, sowohl die festen als auch die flüssigen, können entweder direkt bei der Bildung des Aerosols oder durch das nachfolgende Anlegen einer elektrischen Ladung an das Aerosol aufgeladen werden. Die elektrisch aufgeladenen Aerosolpartikel können auf verschiedene Weise aus dem Gas abgeschieden werden, obwohl es wichtig ist, die Abscheidung in Gegenwart von Flüssigkeitströpfchen im Gas durchzuführen. Das Gas wird vorzugsweise während des Abscheidungsvorgangs auf eine Temperatur von 60°C oder darunter gekühlt, um eine wirksame Abscheidung zu gewährleisten.
Die Erfindung wird jetzt detaillierter unter Bezugnahme auf eine bevorzugte Ausführungsform beschrieben, die zur Reinigung von Rauchgas in einer Müllverbrennungsanlage verwendet wird, und anhand einer Ausführungsform, bei der die Erfindung eingesetzt wird, um die von einem Chemiebetrieb emittierten Gase zu reinigen.
Das bei der Müllverbrennung entstehende Gas wird zunächst durch einen Kessel und einen elektrostatischen Trocken/Naßabscheider geleitet, in dem das Gas abgekühlt und vom groben Staub gereinigt wird. Um die Temperatur des in den nachgeschalteten Abscheider eintretenden Gases weiter zu reduzieren, wird das Gas vorzugsweise indirekt mit Wasser in einem

Wärmetauscher, der sich unmittelbar oberhalb der Einlaßöffnung des Abscheiders befindet, gekühlt. Damit kann auch der Wärmeenergiegehalt des Gases zurückgewonnen werden. Der Abscheider hat vorzugsweise die Form eines Turmes mit konischem Ober- und Unterteil und ist zweckmäßigerweise mit einer zentralen Gaseinlaßleitung am oberen Ende und einem Gasabzug über eine Ringkammer am Boden des Turms ausgerüstet. Das Ziel dieser Anordnung besteht darin, eine gleichmäßige Gasverteilung und damit eine befriedigende Reinigungswirkung zu erzielen. Im Ergebnis der nahe des Gasabzugs durch ein eingesetztes Rohr erzeugten Turbulenz wird die Flüssigkeit, die durch die Düsenringe neben der Gaseinlaßleitung eintritt, in kleine Tröpfchen aufgespalten und bildet einen Flüssignebel, der im Abscheider mit dem Gas so wirksam und gründlich vermischt wird, daß die im Gas enthaltenen Schadstoffe im Flüssignebel aufgefangen werden. Die Abmessungen des Turms ermöglichen einen ausreichenden Kontaktzeitraum für die wirksame Aufnahme der Schadstoffe durch Flüssignebel.
Um die Anhäufung von Schlammschichten zu verhindern, ist der Turmboden unter normalen Betriebsbedingungen leer. Falls es sich als notwendig erweist, kann er als Puffereinrichtung für die Abscheiderflüssigkeit verwendet werden. Die aus dem Abscheider austretende Flüssigkeit wird in einen Pumpbehälter geleitet, von wo aus sie wieder im Kreislauf zu den Düsenringen gepumpt wird.
Da das bei der Müllverbrennung entstehende Gas oft große Mengen Chlorwasserstoffsäure enthält, wird die Abscheiderflüssigkeit stark angesäuert, wenn sie nicht neutralisiert wird. Die Flüssigkeit wird vorzugsweise durch die Einleitung von abgemessenen Mengen Kalkschlamm in den Pumpenbehälter neutralisiert. In diesem Fall wird ein Behälter mit Löschkalk so aufgestellt, daß der Kalk ohne Schwierigkeiten dosiert in ein Schlammgefäß gegeben werden kann. Der Kalk wird mit der Abscheiderflüssigkeit im Schlammbehälter mit Hilfe eines Rührwerks vermischt und anschließend mit Hilfe einer regelbaren Pumpe in den Pumpbehälter befördert, wo er mit der vom Abscheider zurückströmenden Flüssigkeit mittels eines weiteren Rührwerks vermengt wird.
Die Mengen, in denen der Kalkschlamm zur Abscheiderflüssigkeit beigemengt wird, werden durch den *p*H-Wert der im Kreislauf befindlichen Flüssigkeit bestimmt. Ein *p*H-Wert zwischen 1,5 und 2,0 wird als optimal angesehen, wenn man die Säureabsorption, die Gefahr der Gipsabscheidung, die Korrosion und die verbesserten Möglichkeiten der Steuerung des *p*H-Wertes im nachfolgenden Wasserreinigungsprozeß in Betracht zieht. Das Kondensat aus dem nachgeschalteten elektrostatischen Naßabscheider, der auch zur Kühlung eingesetzt wird, gelangt ebenfalls in den Behälter, so daß eine entsprechende Menge der Abscheiderflüssigkeit abgelassen werden muß. Schadstoffe wie Dioxin werden im Aerosol im Abscheider konzentriert, da die spezifische Oberfläche des Aerosols im Verhältnis zu dessen Volumen sehr groß ist. Das Gas wird anschließend zu einem elektrostatischen Naßabscheider, im beschriebenen Fall einen Kondensatorfilter, geleitet, in dem der Schadstoffanteil der Partikel wirksam isoliert wird. Der elektrostatische Naßabscheider wird auch zur Kühlung des Gases eingesetzt, da die Abscheiderohre (die Elektroden) von einem Mantel umgeben sind, in dem Kühlwasser zirkuliert. Diese Kühlwirkung hat in Verbindung mit der Abscheidung der Schadstoffe in elektrostatischen Naßabscheidern auch weitere Vorteile, die im folgenden aufgezeigt werden.
Wenn die Kondensation auf einer normalen kalten Oberfläche vonstatten geht, diffundiert der Wasserdampf auf die Oberfläche und bildet eine Flüssigkeit. Eine Sättigung kann in der Nähe der besagten Oberfläche allerdings schon in der Gasphase eintreten, und Nebelpartikel werden kondensiert. Diese Nebelpartikel gehorchen nicht den Diffusionsgesetzen des Wasserdampfes und können deshalb in die Gasströmung zurückgezogen werden, was zur Folge hat, daß die Schadstoffe, die sich an den Nebeltröpfchen angesammelt haben, ebenfalls ins Gas zurückgezogen werden. Wenn jedoch ermöglicht wird, daß sich dieser Kondensationsvorgang innerhalb eines elektrischen Feldes eines Naßabscheiders vollzieht, werden die Nebelpartikel stattdessen auf hochwirksame Weise abgeschieden, womit der Reinigungseffekt beträchtlich vergrößert wird.
Die Kühlung des Gases im elektrostatischen Naßabscheider ermöglicht die Verwendung von Baumaterialien, die sich von den in diesem Zusammenhang verwendeten unterscheiden, nämlich Blei und Kunststoff. Rostfreier Stahl mit guten Korrosionseigenschaften kann beispielsweise nutzbringend bei Abscheiderohren verwendet werden, womit eine robuste und leicht zu wartende Lösung gefunden wurde. Die Emissionselektroden können ebenfalls aus Stahl hergestellt werden, während die Einlaßkammer aus mit Glasfaser verstärktem Kunststoff besteht.
Das Kühlwasser wird vorzugsweise von einem nahegelegenen Wasserleitungshauptstrang zum elektrostatischen Naßabscheider geleitet. Aus rostfreiem Stahl bestehende elektrostatische Naßabscheider der vorstehend beschriebenen Art werden unter der Handelsbezeichnung EDITUBE (Edifo AB, Skelleftea, Schweden) verkauft.

Ausführungsbeispiel

Beispiel
Ein bei einem industriellen Verfahren entstandenes und vom ökologischen Standpunkt sehr große Mengen von Dioxinen und Dibenzofuranen enthaltendes Gas wurde entsprechend des erfundenen Verfahrens über einen relativ langen Versuchszeitraum behandelt, wobei in einem Abscheider Aerosole erzeugt und die Abscheidung in einem elektrostatischen Naßabscheider durchgeführt wurde. Stündlich wurden 310 Nm^3 Gas behandelt, und das Gas hatte einen TCDD-äquivalenten Anteil (Nordic Standard) von durchschnittlich etwa 50 mg/m^3.
Die Proben wurden während des Versuchszeitraums entnommen und von zwei voneinander unabhängigen Expertengruppen untersucht. Diese Analysen zeigten, daß der durchschnittliche Abscheidungsgrad im Bereich von 99,7 bis 99,9% lag.