

(19)



österreichisches  
patentamt

(10)

AT 507 890 A4 2010-09-15

(12)

# Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: **A 1005/2009**

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>: **B01D 47/10** (2006.01)

(22) Anmeldetag: **29.06.2009**

(43) Veröffentlicht am: **15.09.2010**

(73) Patentinhaber:

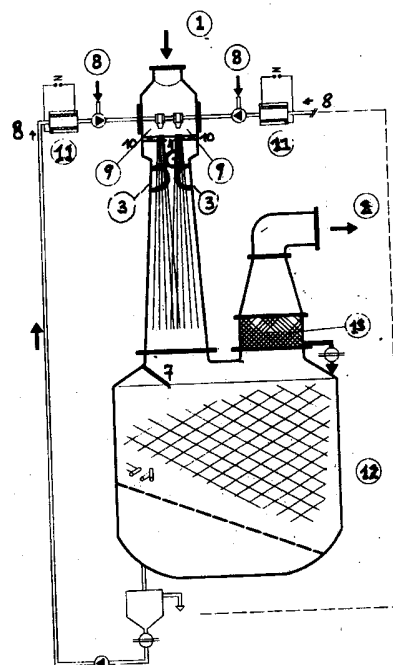
KLADNIG WOLFGANG DIPL.ING. DR.  
A-1190 WIEN (AT)

(72) Erfinder:

KLADNIG WOLFGANG DIPL.ING. DR.  
WIEN (AT)

## (54) KOMBIWÄSCHER DER BAUART VENTURI ZUR KOMBINIERTEN ABSCHIEDUNG VON FEINSTAUB UND LUFTSCHADSTOFFEN FÜR DEN ALLGEMEINEN INDUSTRIELLEN EINSATZ

(57) Nassentstauber oder Hydrozyklone nach dem Venturiprinzip werden in der Industrie als Nasswäscher im Abgasbereich eingesetzt um Umwelt belastende Staub- und Abgasprobleme in den Griff zu bekommen. Der hier vorgestellte Typ stellt eine Erweiterung einer Verfahrensvariante dar, nämlich des sogenannten Spaltrohrventuris (Figur 1), dadurch dass das eingesprühete Waschwasser noch zusätzlich mit einem Ultraschall-Sonorsystem (10) in Figur 1 beschallt wird, wodurch die erzeugte Beschallung eine Intensivierung des Benetzungsvorganges bewirkt und damit den Auswaschvorgang der Stäube verbessert. Ziel der Erfindung ist damit die Erfassung von Feinststäuben < 10 µm Durchmesser, wie sie aus diversen Industrieanlagen emittiert und schwierig abzuscheiden sind. Der hier vorgestellte Venturityp (Figur 1) weist einen verstellbaren Spalt auf, was über das Zusammenspiel von zwei fix montierten Stellwalzen (3 aus Figur 1 und einer variable angeordneten zustellbaren Walze (4) in Figur 1 erreicht wird. Die verstellbare Kehlgeometrie einerseits und die Beschallung mit Ultraschall andererseits lassen eine Vielzahl von Feinstaubeliminierungen erreichen. Zusätzlich wird das in den Venturi eingebrachte Waschwasser mittels extern angebrachter Diamantelektroden (11) elektrolytisch aktiviert, wobei im Elektrolyseprozess Hydroxyl-Radikale entstehen, welchen ein enormes Oxidationspotential zugeschrieben wird und dabei können auch gleichzeitig gasförmige Schadstoffe wie NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, FCKW's, CH<sub>4</sub> oxidativ eliminiert und mit dem Waschwasser ausgebracht werden.



AT 507 890 A4 2010-09-15

**Kurzfassung:**

Nassentstauber oder Hydrozyklone nach dem Venturiprinzip werden in der Industrie als Nasswäscher im Abgasbereich eingesetzt um Umwelt belastende Staub- und Abgasprobleme in den Griff zu bekommen. Der hier vorgestellte Typ stellt eine Erweiterung einer Verfahrensvariante dar, nämlich des sogenannten Spaltrohrventuris (Figur 1), dadurch dass das eingesprühte Waschwasser noch zusätzlich mit einem Ultraschall-Sonorsystem (10) in Figur 1 beschallt wird, wodurch die erzeugte Beschallung eine Intensivierung des Benetzungsvorganges bewirkt und damit den Auswaschvorgang der Stäube verbessert. Ziel der Erfindung ist damit die Erfassung von Feinststäuben  $< 10 \mu\text{m}$  Durchmesser, wie sie aus diversen Industrieanlagen emittiert und schwierig abzuscheiden sind. Der hier vorgestellte Venturityp (Figur 1) weist einen verstellbaren Spalt auf, was über das Zusammenspiel von zwei fix montierten Stellwalzen (3) aus Figur 1 und einer variable angeordneten zustellbaren Walze (4) in Figur 1 erreicht wird. Die verstellbare Kehlgeometrie einerseits und die Beschallung mit Ultraschall andererseits lassen eine Vielzahl von Feinstaubeliminierungen erreichen. Zusätzlich wird das in den Venturi eingebrachte Waschwasser mittels extern angebrachter Diamantelektroden (11) elektrolytisch aktiviert, wobei im Elektrolyseprozess Hydroxyl-Radikale entstehen, welchen ein enormes Oxidationspotential zugeschrieben wird und dabei können auch gleichzeitig gasförmige Schadstoffe wie  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , FCKW's,  $\text{CH}_4$  oxidativ eliminiert und mit dem Waschwasser ausgebracht werden.

*Figur 1*

## **Kombiwäscher der Bauart Venturi zur kombinierten Abscheidung von Feinstaub und Luftschadstoffen für den allgemeinen industriellen Einsatz**

Die Erfindung betrifft eine Neuentwicklung eines Nasswäschers gemäß dem Differenzdruckprinzip nach Venturi wobei durch eine spezielle Anordnung der Kehlgeometrie diese in Hinsicht auf deren Querschnitt variabel eingestellt werden kann.

Nasswäscher sind in der Literatur mannigfach beschrieben und fester Bestandteil des Anlagenbaues. Solche nach der Bauart Venturi weisen sich durch hohen Abscheiderate und breites Einsatzgebiet aus. Bauausführungen und Anwendungsgebiete dieser Nassentstauber sind vielfältig. Ihr Haupteinsatzgebiet dient zur Reinigung von Gasen, meist Abgasen, oder zur reaktiven Vereinigung von Flüssigbestandteilen und Gasen.

Die berechnungstechnische Behandlung von Venturis nach Muschelknausz und Barth (H.Haller: „Ein Beitrag zur Beurteilung der Abscheideleistung von Venturiwäschern“-1989-Diss. Universität Stuttgart) behandelt die physikalischen Parameter wie Gasgeschwindigkeit, Temperatur, spezifisches Gewicht der Partikel und die des Gases, sowie dem Kornspektrum der Partikel. Ferner treten Parameter ein wie die Baugeometrie des Venturis. Dessen Flächenverhältnisse Gaseintrittsfläche zu Kehlgeometrie, sowie dessen übrige Bauteilgeometrie.

Für die Auswaschung von Feinstäuben sind sehr hohe Gasgeschwindigkeiten vonnöten. Spezifisch sehr leichte Partikel jedoch neigen dazu nicht völlig abgeschieden zu werden. Solche sind vornehmlich organische Partikel, wie z.B. Russ oder anorganische Partikel, wie solche mit Hohlkugelstruktur (z.B. sprühgeröstetes Eisenoxid, pyroklastische Kieselsäureverbindungen), als auch sehr kleine Partikel, also solche im Mikron- und Submikronbereich.

Durch die spezielle Konstruktionsform des Venturis, also durch die Querschnittsverjüngung und dann anschließende Erweiterung erfolgt eine Verwirbelung des Gases. Zusätzliche Einbringung von Waschwasser erhöht diesen Verwirbelungseffekt. Dies bewirkt eine Benetzung der auszuwaschenden Partikel und damit den Wascheffekt des Venturis. Die Patente US 6,383,260, sowie US 3,638,924 beschreiben Venturis mit verstellbaren Kehlen. Die Patentschriften DE 4331301 und WO 9507747 beschreiben eine wesentliche Weiterentwicklung des Venturis mit nunmehr präziser Querschnitts Veränderung mittels eines verschiebbar angeordneten Längsquerschnittes gegenüber zweier fix angeordneter Querzylinder innerhalb der Venturikehle. Diese Anordnung dient dem jeweils spezifischen Einsatz differenzierter Trennprobleme oder auch der Kompensation von Lastschwankungen innerhalb eines Betriebssystems im Praxisbetrieb.

Weitere Möglichkeiten der variabel einstellbaren Kehlen sind auch solche mit variablen konischen Querschnittsänderungen, am einfachsten durch Einbauten in dieselben oder durch entsprechende mechanische Vorrichtungen. Nachteil solcher Konstruktionen sind Kompliziertheit des Umbaus, sowie stets die Gefahr der Querschnittsverlegung durch Partikelanhäufungen.

Gegenstand der hier vorliegenden Erfindung sollte der Einsatz des Gaswäschers im allgemeinen industriellen Einsatz sein, also bei Zementanlagen, Sinterbändern der Stahlindustrie oder Verbrennungsanlagen, chemischen Betriebsanlagen mit Staubemissionen, sowie den sogenannten Sprühröstanlagen verschiedener Bauarten, wie Andritz-Ruthner, UVK, SMS, ISSI und andere. In den erwähnten Beispielen treten sogenannte Feinstäube auf die eine immer größere Umweltbelastung darstellen und Gegenstand zahlreicher Diskussionen in der Öffentlichkeit geworden sind.

Gemäß der EU-Verordnung sind „Feinstäube“ klassifiziert als jener Anteil in den Stäuben mit kleiner gleich  $10\text{ }\mu\text{m}$  Partikeldurchmesser ( $\text{PM}_{10}$ -Stäube). Die obere Begrenzung solcher Feinstäube wurde mit  $50\text{ }\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  per Gesetz begrenzt, ein Wert der in der Praxis industrieller und bevölkerungsstarker Ballungsgebiete nicht einzuhalten ist. Eine genauere Klassifizierung unterscheiden innerhalb die  $\text{PM}_{10}$ -Partikel noch zwischen: „inhalierbarer Feinstaub“  $<10\text{ }\mu\text{m}$ , zu solcher ( $\text{PM}_{2,5}$ ) mit  $<2,5\text{ }\mu\text{m}$  oder solcher mit  $<0,1\text{ }\mu\text{m}$  (UP= „Ultrafeine Partikel“).

Bekannt geworden ist die Problematik der Feinstaubbeeinträchtigung der Gesundheit erstmals durch die Asbestproblematik. Früher galt Asbest als völlig inertes und unschädliches Material mit breitem industriellen Einsatz (z.B. Heizisoliermaterial, Baumaterial oder Bremsklötzen von PkW's). Erst durch Studien aus den USA wurde die Gefahr der Lungeneinwirkung von im  $\mu$ -Bereich befindlichen Asbestabrieben, vornehmlich aus den besagten Bremssystemen der Autos, aber auch anderer Industriequellen belegt. Nach der Asbestproblematik tauchte die Silikatproblematik auf, die auch den Gebrauch der Glasfasern in Frage gestellt hatte. Denn Staubeilchen mit  $2\text{-}3\text{ }\mu\text{m}$  Durchmessern zeigen eine tiefe Lungengängigkeit in die Lungenbläschen, den sogenannten Alveolen des Lungengewebes, wo sie letztlich hängen bleiben und diverse Krankheiten bewirken können, wie Silikose oder Krebs. Aber auch weitere Krankheitsbilder wie Asthma oder Allergien sind mit der Feinstaubproblematik in Zusammenhang zu bringen.

Feinstäube resultieren zu mehrheitlich dem privaten und beruflichen Verkehr (PkW, LkW-Rußdielemissionen), Hausbrand (Heizkessel) oder dem Streusplitt aus Winter, dann während der Frühjahrsstürme. Somit wären sie ein scheinbar lokal begrenztes Problem. Statistiken zeigen aber dass die Feinstaubproblematik auch „exportiert“ wird. Denn angebliche 60% der Gesamtbelastung resultiert aus externen Quellen, aus oft viele hundert Kilometer weit entfernten Emittenten die durch den Wind weitergetragen werden. Damit ergibt sich eine Verlagerung auch in Naturschutzzonen oder bevölkerungsarmen Gebieten.

Neben dem Verkehrsgeschehen und den Eigenheiten dicht besiedelter Gebiete spielt die industrielle Emission eine bedeutende Rolle. Nämlich Verbrennungsanlagen, Zementöfen, Sinterbänder der Stahlindustrie, Hochöfen, Schmelzöfen der Glasindustrie oder der chemischen Produktionen gemeinhin emittieren Stäube. Solche sind in immer häufiger eingesetzten Abgaswäschern beherrschbar geworden, wiewohl die Effektivität solcher Systeme sehr unterschiedlich ist und von den Materialeigenschaften der Stäube entscheidend beeinflusst werden.

Die veröffentlichte Statistik zeigt weiters auf: Industrieemissionen ca. 40%, Verkehr ca. 20%, Landwirtschaft ca 15%, Hausbrand( „Kleinverbraucher“)ca 20%, Kraftwerke ca 5%.

Die gegenständliche Erfindung sollte nunmehr ein wirksames Instrument für die Eliminierung von Fein- und Feinststäuben aus industriellen Quellen ermöglichen. Solche sollen jetzt beispielhaft dargestellt, jene aus Verbrennungsvorgängen sein (wie etwa Müllverbrennungsanlagen), oder solche aus der Herstellung von pulverförmigen Endprodukten stammend, wie etwa Zementöfen, Kalkbrennereien, Aktivkohlenherstellung, oder den Beizsäure Regenerationsanlagen Bauart Andritz-Ruthner, wo als Nebenprodukt sprüheröstetes Eisenoxid anfällt, welches Hohlkugelstruktur besitzt.

Im Falle von Feinststäuben welche durch die Wirkung eines Nasswäschers Bauart Venturi abgeschieden werden sollen hängt dies von den physikalischen Eigenschaften der auszuwaschenden Stäube, bzw. deren Dichteunterschied zu Wasser ab. Auch die Benetzung der Staubpartikel innerhalb des Venturi ist von entscheidender Bedeutung. Es zeigte sich, dass Partikel mit Hohlkugelstruktur, etwa sprüheröstetes Eisenoxid oder pyrogene Schlackenstäube aus Müllverbrennungsanlagen, eine erschwerte Benetzbarkeit aufweisen.

Durch die konstruktiven Merkmale des hier beschriebenen Venturis sollen Zusatzeinbauten bewirken, dass es zu einer völligen Benetzung der Partikel, auch solchen mit Feinstruktur kommt. Das hier beschriebene Bauprinzip, bereits auch beschrieben in Patent AT502015 macht sich des Umstandes zunutze, dass durch den Einsatz von Ultraschall sich eine Verbesserung der Durchmischung, sowie der Benetzung innerhalb des Venturis erreichen lassen. Ultraschall wird seit längerem zur Reinigung von Kleinstteilen in sogenannten Ultraschallbädern verwendet, z.B. zum Reinigen feinsten Düsen. Die hochfrequenten, magnetorestriktiven Schwingungswellen werden durch jedwedes Medium transportiert, am besten aber durch ein Dielektrikum, wie es Wasser eben darstellt. Dabei entstehen Spannungsspitzen welche unter Umständen auch zur Zertrümmerung von Teilchen führen können (verwendet in Ultraschallreinigungsbädern zum Entfernen von Schmutz auf Instrumenten oder zum Reinigen von Schmuckstücken). Bei Partikelmessgeräten nach der Laser-Messmethode geschieht die Probenvorbereitung der Partikel in einem Ultraschallbad mit dem Ziel Agglomeratstrukturen durch Beschallung zu zerstören. Andererseits haben Untersuchungen gezeigt, dass Kleinstpartikel auch durch die Ultraschallwirkung kompaktiert werden können. Dies soll durch die Ausbildung stehender Ultraschallwellen welche auf die Kleinstpartikel eine Presskraft ausüben können, gemäß der Gleichung  $K \text{ [Watt/cm}^2\text{]} = \sigma \cdot c \cdot v^2 / 2$ , gemäß:  $\sigma$  = Dichte des Mediums, z.B. Wasser,  $c$  = Schallgeschwindigkeit im Medium Wasser,  $v$  = Schallfrequenz) ermöglicht werden. (Eine diesbezügliche Berechnung der Wirkungsweise von Kleinstpartikeln im Ultraschallfeld wird gegeben in: Funcke, G. und Frohn J., J. Aerosol Sci. 26 (Suppl 1) (1995) pp.147-148 oder Riera, A., et al., J. Aerosol Sci. 31 (Suppl. 1) (2000) pp.827-828, oder Riera – Franco de Sabaria, et al., Ultrasonics 38(2000) 642-646.)

Als Ultraschall bezeichnet man Schallschwingungen oberhalb der Hörgrenze. Sie reichen von 20 kHz bis zum MHz Bereich. In der Technik unterscheidet man: Frequenzbereich 20 kHz-100 kHz, dann von 100 kHz – 1 MHz, zuletzt 1-10MHz, hinsichtlich diverser Anwendungsgebiete. Sie werden erzeugt durch piezoelektrische Schwingungserreger oder magnetorestriktiver Schallwandler. Wird Ultraschall im Medium Wasser erregt, dann bilden sich Kavitationswellen mit in der Literatur beschriebenen Druckspitzen von bis zu 500 bar, welche zu Gasblasen innerhalb der Flüssigkeit führen die mit Wasserdampf oder Luft gefüllt sind. Durch die im Millisekundenbereich implodierenden Gasbläschen werden enorme Scherkräfte erzeugt welche wiederum zur Zerstörung im gegebenen Fall von Partikeln, also Staubagglomeraten, Hohlkörperstrukturen besonderer Stäube oder zur Zerstörung von biologischem Material führen.

Im Falle der Feinstaubagglomeration unter nachfolgender Benetzung durch Wasser genügen Ultraschallfrequenzen im Bereich 20-100 kHz völlig.

Die Ultraschallbeaufschlagung eines Venturis stellt in jedem Fall eine Neuheit dar welche eine starke Verbesserung der Staubpartikel-Eliminierung von Anlagen mit Staubemissionen, wie die zuvor genannten Industriequellen zur Folge hat. Durch das eingespritzte Wasser welches sich im Kehlquerschnitt des Venturis vereinigt und die darin aufgeschwemmten Staubanteile durch die Schallwirkung zu vermengen, zerschlagen und zu vernetzen vermag, sodass die Stäube letztlich vom Wasserstrahl erfasst und ausgeschwemmt werden können. Versuche mit sprühgeröstetem Eisenoxid zeigten, dass die Wirkung mit dem Ultraschall eine Benetzung der spezifisch leichten (0,3 g/ccm) Eisenoxidpartikel bewirken, welche ansonsten nicht benetzt und damit ausgetragen werden.

Eine Ultraschallbeaufschlagung eines Venturi ist bislang noch nicht in der Patentliteratur beschrieben worden, wohl aber bei Gasdüsen im Anwendungsfall der Flüssigkeitszerstäubung: DP 849350 (1949), US 6,238 495 (2001), FR 2748476 oder US 6,383 555.

Im weitere stellt die hier beschriebene Ausführung eine Verbesserung zu jener wie im Patent DP 4331301 beschriebenen dar, weil die dort beschriebene Stellwalze von unten her zu den beiden fix angeordneten konstruktiv angebracht ist. Dies führt den Nachteilen, im Gegensatz zu der in der Konstruktionsskizze des hier beschriebenen Patent, weil im hier beschriebenen Fall mit einer von oben her zustellbaren Venturikehle ein geringfügiger Staudruck entsteht, der zur verbesserten Durchmischung der Medien und damit zur Vermischung, als Benetzung führt. Erst durch diese stehende Flüssigkeitsmenge können sich die Ultraschallwellen ausbreiten um auf die Partikel, also Feinstäube zu wirken. In der Folge bewirken die ablaufenden Wasserströme aus der Venturikehle heraus zu einem Absaugunterdruck, damit erneut zu Verwirbelung und Staubauswaschung.

Ein solch ein Ultraschall-Venturiprinzip ist prinzipiell in allen Wäschern einbaubar, bei der Anwendung zur Staubeliminierung. Die Werkstoffwahl wird sich im Falle saurer oder anders aggressiver Medien auf Kunststoff beschränken, in allen anderen Fällen auf Edelstahl.

Eine Erweiterung des bisher hier beschriebenen Patentes gegenüber Patent AP 502015 (2007) besteht nunmehr in dem Umstand, dass bei industriellen Emissionen zugleich mit der Entstehung von Feinstaub auch zugleich Abgase mit gasförmigen Schadstoffen wie Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) und / oder Schwefeldioxid ( $\text{SO}_x$ ) entstehen können. Darauf nimmt nun das gegenständliche Patent Bezug.

Derartige gasförmige Schadstoffe entstehen vornehmlich durch Verbrennungsprozesse. Stickoxide treten in allen Verbrennungsvorgängen auf, durch die Reaktion des Luftstickstoffes mit dem Luftsauerstoff während der hohen Temperatur im Verbrennungsvorgang. Schwefeldioxid überall dort, wo der Schwefel durch den Brennstoff eingebracht wird, also etwa Heizöl, Erdgas oder Kohle. Diese beiden Schadstoffe gehören zu den am häufigsten vorkommenden Umweltgiften die die Atmosphäre belasten unter Ausbildung des „sauren Regens“ und anderer bekannter Phänomene, die alle unser Ökosystem belasten. Speziell in Industriezonen entstehen große Mengen an solchen Schadstoffen, vornehmlich in Gegenden mit Schwerindustrianteil.

Die gasförmigen Schadstoffe lassen sich zusammenfassen in oxidierte Gase, wie  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CO}$ , oder andere Gase, wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ , FCKW (fluorierte Kohlenwasserstoffe).

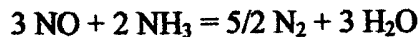
In Patent GM 8122(2006) wird bereits ein Verfahren beschrieben, wo durch eine Neuentwicklung eines Gaswäschers auf Basis Strahlwäscher, ausgeführt nach dem Venturiprinzip, derartige Schadstoffe ausgewaschen werden können. Kernstück dieser Erfindung ist die oxidative Entfernung von Luftschadstoffen, wie  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , FCKW's aus Abgasen über einen Wäscher welcher mittels elektrolytisch aktiviertem Wasser auswäscht.

$\text{NO}_x$ -Gase, bestehend aus dem Gasmisch  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$ , sind selbst bei sorgfältigster Behandlung der Abgase in Gas-Nasswäschern nicht völlig aus dem Abgas zu eliminieren.

Es wurden Anstrengungen gemacht die  $\text{NO}_x$  Generierung innerhalb des Beizens von Edelstählen, möglichst zu minimieren und im idealen Fall zu eliminieren.

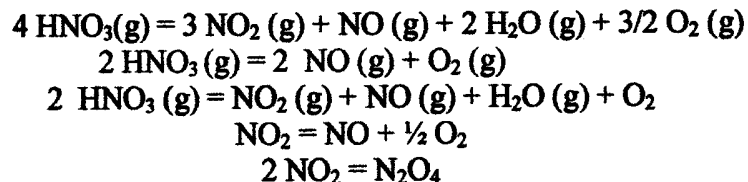
Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Salpetersäure völlig aus dem Beizbetrieb zu eliminieren. Unter Verwendung sogenannter Salpetersäure freier Beizen, also nur mit HF bzw. anderen Mineralsäuren, elektrolytischen Beizverfahren oder Methoden zur Unterdrückung des Zerfalls der Salpetersäure zu  $\text{NO}_x$ -Gas, d.h. unter Verwendung von Oxidationsmitteln.

In den Patenten EP 01 88 075 und WO 87/01739 (Verfahren der Ugine) wird die Zugabe von Eisen(III)salzen, vornehmlich dem  $\text{FeF}_3$  sowie dem  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  als internes Oxidationsmittel im Beizbad angeführt. Dabei sollte es zu einer Unterdrückung der  $\text{NO}_x$ -Bildung kommen. Weitere bewährte Methoden bestehen in der Zugabe zu Harnstoff (Urea), welcher in den Abgasstrom, also im Kamin in Form von Lösung oder direkt als Pulver eingebracht wird, oder durch Einblasen von  $\text{NH}_3$ -Gas, als  $\text{NO}_x$ -Binder unter der vereinfachten Reaktionsgleichung



Das Beizen mittels Strom von Edelstahl, sowie das Beizen von C-Stahl mittels Gleich- oder alternierendem Gleichstrom (Verfahren der Andritz AG, AT 406 385 und AT 401 183) führen dabei nicht zum Ziel. Bei der Regeneration von Mischsäuren, mittels Hydropyrolyse werden große Mengen an  $\text{NO}_x$  erzeugt, bedingt durch die direkte thermische Zersetzung der  $\text{HNO}_3$ . Die dabei entstehenden  $\text{NO}_x$  Gase werden nur zu einem Teil wieder zurück gewonnen, jedoch ca. 30 % der eingesetzten  $\text{HNO}_3$  verlässt das Regenerationssystem als  $\text{NO}_x$  und muss notwendigerweise durch das DENOX – Verfahren wieder zu Stickstoff reduziert werden um in die Umwelt emittiert werden zu können. Es wird erst der Entwicklung neuer Beizmethoden vorbehalten sein auch hier zum gewünschten Erfolg zu führen.

Die Chemie der Stickoxide und deren gegenseitige Umwandlung sehen in der vereinfachten Form folgendermaßen aus.



Während es sich bei NO um ein relativ stabiles Molekül handelt, das überwiegend bei hohen Verbrennungstemperaturen auftritt, weist  $\text{NO}_2$  erhöhte Reaktivität auf, bei Temperaturzunahme wieder zu NO zu zerfallen. Ziel eines Gaswäschers muss sein, den im Überschuss bei Verbrennungen vorliegende NO- Anteil zu Salpetersäure direkt zu oxidieren und diese so schnell wie möglich aus dem Reaktionsraum zu entfernen. Dazu ist das oxidierende Potential von mit eingeführtem Luftsauerstoff notwendig, gemäß folgender Gleichung.



Laut Literatur ist zur Erreichung einer quantitativen Ausbeute von Salpetersäure, ein Oxidationspotential von  $> 0,96 \text{ V}$  notwendig. Das NO Molekül liegt auch in Form eines Radikals oder in einer positiv geladenen Form, dem Nitrosyl – Kation  $\text{NO}^+$  vor.

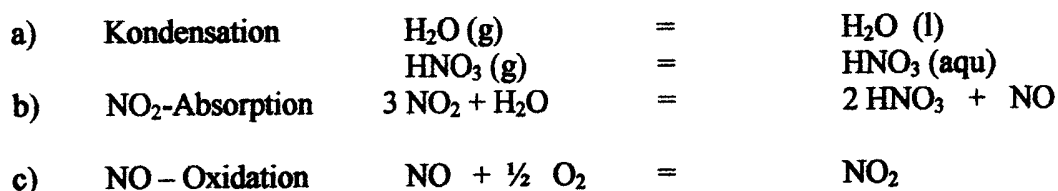
Ein Gaswäscher in Form einer Absorptionskolonne wird auf Grund der Abgasmenge dem NO und  $\text{NO}_2$  Gehalt, sowie dem Verhältnis  $\text{NO}_2/\text{NO}$  berechnet. Letzteres ist im Abgasgemisch üblicherweise kleiner als 0,1, d.h. im Gasgemisch ist NO überwiegend vorhanden und dessen Oxidation zu  $\text{NO}_2$  erwünscht. Einmal gebildetes  $\text{NO}_2$  lässt sich leicht in Gegenwart von Wasser zu salpetriger Säure ( $\text{HNO}_2$ ) und in späterer Folge zu Salpetersäure oxidieren und absorbieren. Ziel eines Gaswäschers bei der Salpetersäurebeize ist es, die leicht zersetzliche Salpetersäure wieder zu gewinnen.

Im Gegensatz dazu, lässt sich die Oxidation von in Verbrennungsabgasen überwiegend auftretendem  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$ , in Gegenwart von Wasser zu Schwefelsäure leichter bewerkstelligen. Damit kann durch einem Waschturm mit einer Füllkörperschüttung, beaufschlagt mit verdünnter Schwefelsäurelösung eine gute Ausbringung von  $\text{SO}_2$  aus Abgasen erreicht werden.

Gaswäscher in der üblichen Form von Schüttkörperkolonnen, bestehend aus einem Wasserturm, welcher im Gegenstrom zum Abgas mit Wasser beaufschlagt ist und üblicherweise eine Füllkörperschüttung oder eine Packung enthält, zur Erhöhung der Oberfläche und des Stoff-Austauschvermögens für die oxidative Gaswäsche (Luftsauerstoff im Normalfall) zur Entfernung der Schadstoffe, bzw. der Rückgewinnung an Wertstoffen, Säuren in diesem Fall.

Füllkörper sind solche aus säurebeständigen Materialien wie Kunststoffe, wie z.B.: Polypropylen (PP), Polyvinylidendifluorid (PVDF), ferner aus Edelstahl oder aus Keramik. Sie werden Raschig- oder Pallringe genannt, oder Wendeln gemäß patentierter Formen, oder bestehen aus 3-dimensionalen Packungen, wie Sulzerpackungen oder solcher anderer Firmen (z.B. Lurgi, Escher-Wyss, 2-H).

Die Reaktion in solchen Kolonnen ist wie folgt zusammengesetzt.



Die Ausführung solcher Waschkolonnen sind vielfältig. Meist werden diese im Gegenstromprinzip ausgeführt, also Abgas und Waschlösung verlaufen konterkurrent. Beispiele wären das Wigand - Verfahren zur Entfernung von HCl aus Abgasen, welches aus zwei hintereinander geschalteten Waschkolonnen besteht, oder der Walther Prozess zur Entfernung von  $\text{SO}_x$  Abgasen über seriell geschaltete Waschtürme, sogenannten Nasswäschern.

Weitere Verfahrensauslegungen sind die alternative Gas- und Flüssigkeitsführung im Gleichstrom, oder auch Verwendung von Siebplatten oder Lochböden anstelle von Füllkörper-Schüttungen, wie Schlaufenreaktoren, Strahldüsenreaktoren (das Gas wird in die Flüssigkeit eingestrahlt) oder Freistrahlnreaktoren (leere Türme mit hoher Bauweise, das Waschwasser wird im Gegenstrom über mehrere horizontal eingebrachte Düsen in den Gasstrom eingestrahlt).

Theorie der Waschkolonnen ist immer der sogenannte Stoffaustausch an der Oberfläche Gas, Füllkörper (Blase oder Strahl) und dem Waschmedium. Theoretisch wird die Wirkungsweise einer Kolonne speziell auf den Anwendungsfall einzeln zu berechnen sein unter Verwendung der Theorie der theoretischen Böden und den Stoffaustauschgleichungen der Verfahrenstechnik.

Um letzte Reste aus den Gasströmen im Abgaskamin zu entfernen werden, werden spezielle Abgas-Reinigungsverfahren angewendet, wie z.B. im Falle der  $\text{NO}_x$ -Entfernung katalytische Oxidation in keramischen Waben (Mitsubishi Verfahren, z.B.), wobei vereinfacht folgende Reaktionen auftreten (SCR-Verfahren):



Üblicherweise werden in wasserbeaufschlagten Absorptionskolonnen 60 – 65 % der eingesetzten, verdampften, bzw. zersetzten Salpetersäure zurückgewonnen. Das entspricht bezogen auf NO einem Oxidationsgrad von ca. 50%. Die Wirkungsweise einer Absorberkolonne hängt damit von den Stoffaustauschfaktoren an den Oberflächen der Füllkörper ab, dem intensiven Austausch an NO<sub>x</sub>-Gasen und dem Luftsauerstoff und dem Spülwasser. Konstruktive Maßnahmen wurden erörtert zur Verbesserung der Abscheiderleistung bei Säureregenerationsanlagen, wie das EP 0296 147 von Andritz beschreibt.

Eine Erhöhung über 50% an NO-Oxidation ist normalerweise nicht möglich, d.h. der Rest von 50% an NO muss aus der Gasphase über andere Reinigungsmaßnahmen herausgeholt werden, den oben erwähnten katalytischen Verfahren, um nicht in die Atmosphäre zu gelangen. Dies bedeutet eine erhebliche Einbusse aus wirtschaftlicher Sicht, einerseits der Verlust an Salpetersäure und einen kostenintensiven Katalysatorbetrieb.

Weitere Maßnahmen die dzt. industriell angewendet werden. Zugabe von Oxidationsmitteln direkt in die Lösung (z.B. in die Beizlösung) wie:

- a) Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Lösung (Perhydrol 30%)
- b) Zugabe von Permanganatlösung , z.B. KMnO<sub>4</sub>
- c) Zugabe von Fe(III)-Salzen
- d) Zugabe von Fenton Reagens, einem Gemisch von Fe(III)-Salz und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- e) Zugabe von O<sub>3</sub> (Ozon) -Gas ins Waschwasser

All diese Maßnahmen wurden versuchsweise durchgeführt und in Patenten belegt, wie z.B. US Pat. 2,546 ,549 , US 2,474,526 oder UK Patent GB 2000196 (Japan Tokay Denka) für den Anwendungsfall Mischsäurebeize.

Die gegenwärtige Erfindung beruht auf dem Einbringen von elektrolytisch behandeltem Wasser in einen Strahlwäscher, wobei die Elektrolyse in eigens konstruierten zylindrischen, röhrenförmigen Behältnissen an Diamantelektroden bei geringen Gleichspannungen vorgenommen wird. Diamant Elektroden werden durch Beschichtung von legiertem Titanblech über Gasphasendeponierung im Hochvakuum erzeugt (CVRD-Prozess aus Methangas) ,wobei es nachgewiesen ist, dass durch die Elektrolyse aus dem Wasser über Diamantelektroden (diamantbeschichtete Titanelektroden) Hydroxyl-

Radikale [(OH)'] entstehen, welche eine große Oxidationskraft besitzen. Das Verfahren ist industriell bekannt, also Stand der Technik und wird zum Reinigen von Industrierwasser verwendet, also der Entfernung von organischen Schweb- und Trübstoffen, nachweisbar im Wasser durch die TOC, CSB oder BSB-Gehalte. Die Verweilzeit der (OH)-Radikale ist jedoch kurz, sodass deren Einbringung zum gewünschten Reaktanten auf schnellstem Weg erfolgen muss, um deren Reaktion untereinander (Rekombination unter Wasserbildung) zu vermeiden.

Die Entstehung derartiger (OH)-Radikale wurde ebenfalls bei der Anwendung von Ultraschall in wässrigem Medium nachgewiesen (Arbeiten von Prof. Dr. Uwe Neis, TU Hamburg). Ein diesbezügliches Patent zur desinfizierenden Behandlung von Wasser in Schwimmbädern wurde dabei angemeldet.

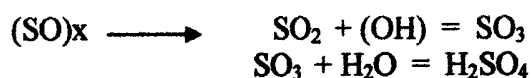
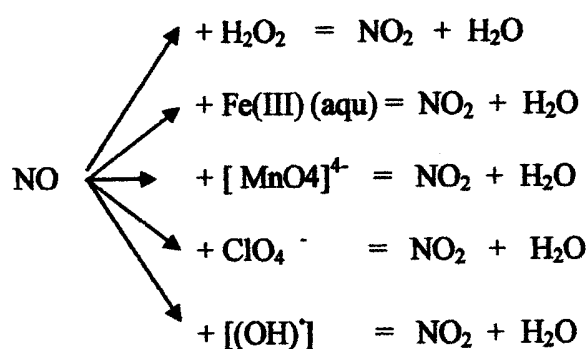
Die vorliegende Erfindung empfiehlt daher die Verwendung von Überschalldüsen, sogenannten Laval-Zweistoff-Injektoren, zur Einbringung des elektrolytisch aktivierten Wassers. Laval-Düsen haben eine spezielle Konstruktion, grundsätzlich nach dem Venturiprinzip und könne so mittels Zusatzluft das durchtretende Medium, hier also das Wasser, mittels eingepresster Zusatzluft auf hohe Geschwindigkeiten beschleunigen. Kinetische Untersuchungen der oxidativen Reaktion von Hydroxylionen an Olefinen mittels Lavaldüsen wurden an der Univ.Göttingen (Dept..f.Physikalische Chemie, Diplomarbeit T.Spangenberg, Inst.Prof.Troer) durchgeführt.

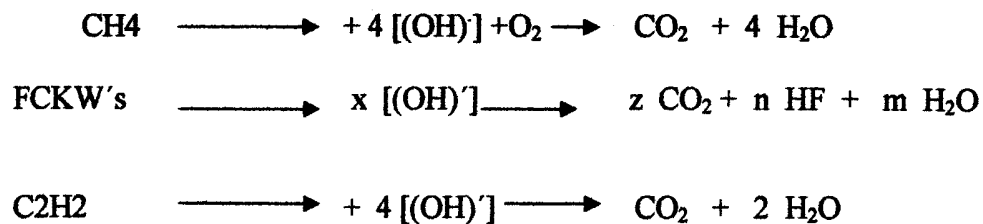
Wesen der gegenständlichen Erfindung ist eine Vorrichtung zur Erzeugung aktivierten Waschwassers, über die Elektrolyse mittels Diamantelektroden, welches in dieser Form auf schnellstem Wege in Venturi eingebracht wird. Dabei wird der Austausch an der Stoffübergangszone im Venturi, also innerhalb dessen Kehle zwischen den Schadgasen wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  unter oxidativer Aufarbeitung zu deren stabilen Endformen, wie  $\text{SO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  erreicht, damit kann die Auslegung von Füllkörperkolonne vereinfacht, bzw. verkleinert werden, da ein wesentlich höherer oxidierender Wirkungsgrad erreicht wird.

So konnte in Vorversuchen im Labormaßstab bei Durchperln eines  $\text{NO}_x$ - Gasgemisches in einer mit Füllkörper befüllten Waschkolonne eine Wirkungsverbesserung des  $\text{NO}$ -Oxidationsgrades zu  $\text{NO}_2$  mit nahezu 100% erreicht werden, auf kürzestem Reaktionsweg und innerhalb kürzester Zeit.

Auch bei  $\text{SO}_2$  Gas konnte in kurzer Zeit eine Oxidation zu Schwefelsäure mit Beaufschlagung von verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung erreicht werden. Dies lässt auch hier eine vereinfachte Kolonnenauslegung und verkleinerte Bauweise bei Nasswäschern zu um trotzdem völlige Abscheidung von  $\text{SO}_x$  - Gasen zu erreichen.

Die wesentliche Wirkungsweise in Waschkolonnen ist hier schematisch dargestellt und die Oxidationsreaktionen verglichen.





Die nachfolgende Ausführung zeigt die Methodik der Abscheidung eines solchen variable einstellbaren und mit Ultraschall beaufschlagten Venturis (**Zeichnungen 1,2**) im Vertikalschnitt jeweils. Hierbei stellt die Nummerierung die Funktionsweise jeweils dar:

**ad ) Figur 1:**

1) Gaseintrittsteil (Oberteil des Venturi) 2) Gasaustrittsteil (Unterteil des Venturi), 3) fixe Kehlbegrenzung durch Hohlrohre , 4) variabel einstellbare Kehlbegrenzung durch einen Hohlzylinder welcher von oben her zur Venturikehle (hergestellt durch die beiden fix angeordneten Zylinder aus 3) mittels externer Drehspindelhubvorrichtung , 5) variable resultierender Kehlquerschnitt des Venturi. Druckdifferenzen welche innerhalb des Kehlquerschnittes durch das eintretende Wasser resultieren sind dargestellt mit : 6.1) Druckverlust -  $\Delta p$  (Unterdruck im Oberteil der Kehle), 6.2) Druckanstieg +  $\Delta p$  bedingt durch die Vermischung von Gas und Wasser innerhalb des Venturi-Kehl-Innenteiles, 6.3.) Druckverlust durch Entspannung im Unterteil der Kehle, 7) fixe Blenden zur Gasstrom-Regulierung, 8) Wassereintritt der Düsen, 9) Düsen mit 45°Sprühwinkel, 10) Ultraschallsonoren mit externer Anspeisung zur Beschallung der Flüssigkeit mit variabel einstellbarer Leistung im bevorzugten Bereich von 20-100 KHz. 11) externer Behälter mit Diamantelektroden, in PP-Rohr eingeschweißt .

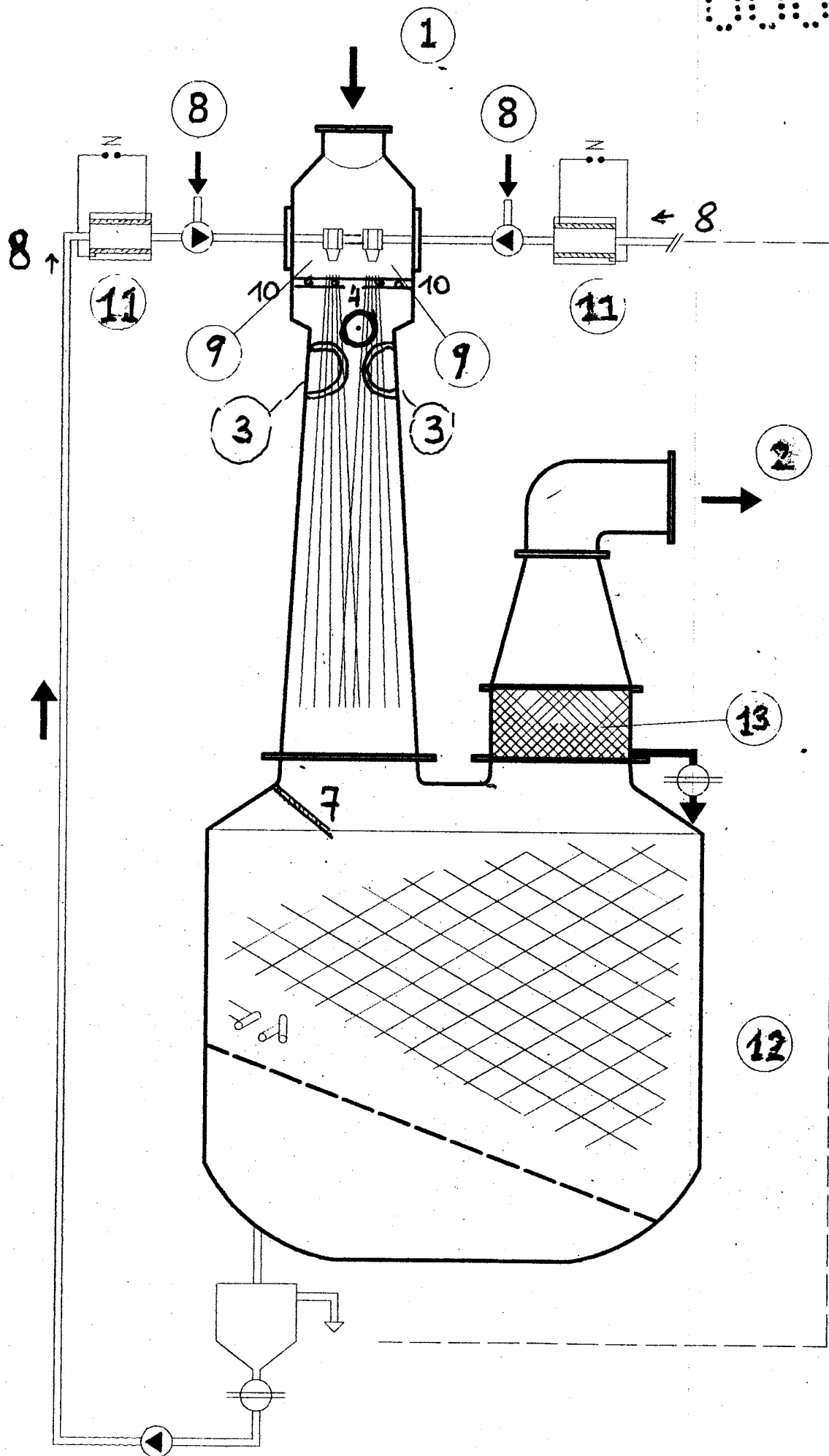
**ad ) Figur 2:**

Gibt den Querschnitt des Venturis aus Figur 1: die Anordnung der Einspritzdüsen zur Wassereinbringung ( 8 ) , sowie der Kranz an Ultraschallsonoren (10) welche am inneren Teil des Venturi-Zylinders fix aufmontiert sind.

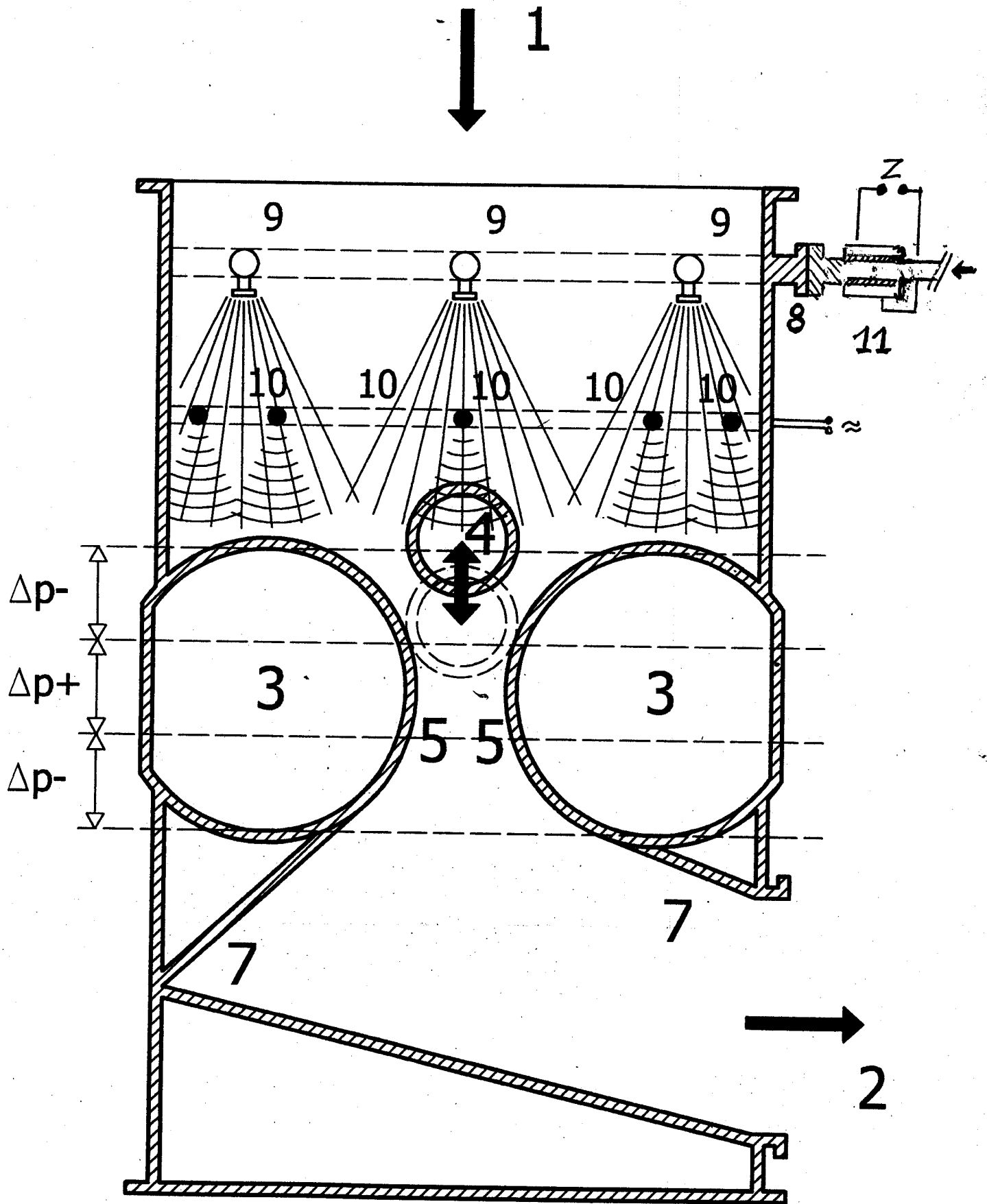
**Ansprüche:**

1. Verfahren zur Abscheidung von Feinstäuben oder Schadgasen wie  $\text{NO}_x$  oder  $\text{SO}_x$  aus Abgasen von Industrieanlagen mit einem Differenzdruckwäscher der Bauart Venturi mit oder ohne Ultraschallbeaufschlagung im Oberteil des Venturi, entweder oberhalb des Kehlquerschnittes oder seitlich davon angebracht, dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig Waschwasser an der Kopfseite des Venturi eingebracht wird, welches mittels Diamantelektroden elektrolytisch aktiviert ist.
2. Vorrichtung nach **Anspruch 1** *dadurch gekennzeichnet*, dass das Waschwasser, welches zum Auswaschen von Staubanteilen und/oder Schadgasen dient, in den Venturi über einen Düsenkranz (8) und den darauf montierten Waschdüsen (9) eingebracht wird, welche zuvor eine extern angebrachte Elektrolysezelle passiert (11) haben, in der das Waschwasser über mit Gleichstrom, Wechselstrom oder pulsierenden Gleichstrom belegte Diamantelektroden (11) derart aktiviert wird, dass Hydroxy - Radikale entstehen, die über höchstes elektrochemisches Oxidationspotential verfügen.
3. Vorrichtung nach **Anspruch 1** *dadurch gekennzeichnet*, dass die Diamantelektroden in der Vorrichtung nach **Anspruch 2** solche sind, wie im Handel erhältlich, via Gasphasendeponierung aus Methangas auf Titanblech beschichtet, oder solche auch mit Diamant Einbettung auf Titanblech im Sinterverfahren oder mittels Aufwalzung auf Titanblech hergestellt worden sind, innerhalb einer in PP Kunststoff eingeschweißten Elektrolysezelle angebracht, über die das Waschwasser geleitet wird, unter Stromeinbringung, damit elektrolytischer Aktivierung und danach unmittelbarer Einbringung in den Venturi Waschapparat.
4. Vorrichtung nach **Anspruch 1** *dadurch gekennzeichnet*, dass das Waschwasser (8) für den Venturi auch über Ultraschall beaufschlagte Düsen (9) eingebracht werden kann.

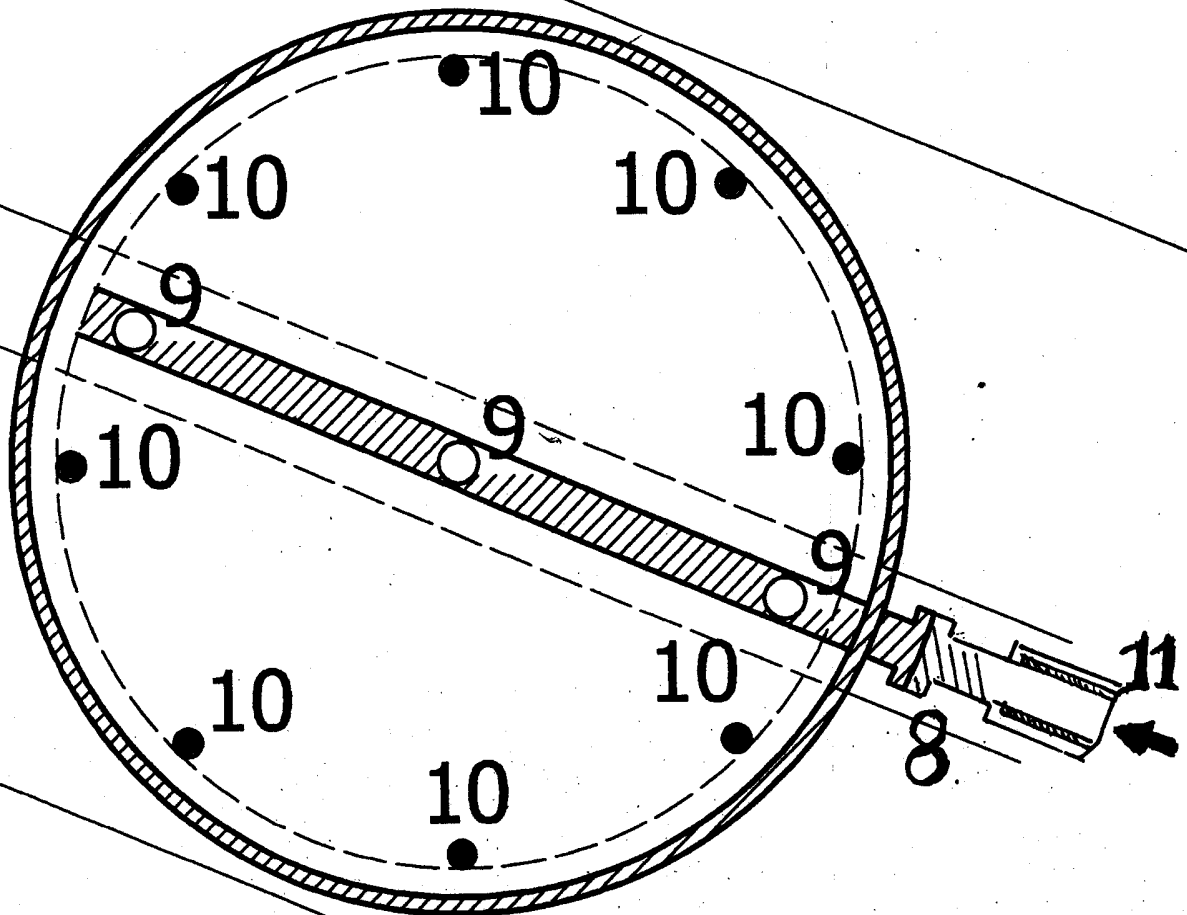
006445



008445



008445



**Ansprüche:**

1. Verfahren zur Abscheidung von Feinstäuben oder Schadgasen wie  $\text{NO}_x$  oder  $\text{SO}_x$  aus Abgasen von Industrieanlagen mit einem Differenzdruckwäscher der Bauart Venturi mit oder ohne Ultraschallbeaufschlagung im Oberteil des Venturi, entweder oberhalb des Kehlquerschnittes oder seitlich davon angebracht, dadurch gekennzeichnet, dass Washwasser an der Kopfseite des Venturi eingebracht wird, welches mittels Diamantelektroden elektrolytisch aktiviert ist.
2. Verfahren nach **Anspruch 1** *dadurch gekennzeichnet*, dass das Washwasser, welches zum Auswaschen von Staubanteilen und/oder Schadgasen dient, in den Venturi über einen Düsenkranz (8) und den darauf montierten Waschdüsen (9) eingebracht wird, welche zuvor eine extern angebrachte Elektrolysezelle passiert (11) haben, in der das Washwasser über mit Gleichstrom, Wechselstrom oder pulsierenden Gleichstrom belegte Diamantelektroden (11) derart aktiviert wird, dass sogenannte Hydroxy - Radikale entstehen, die über höchstes elektrochemisches Oxidationspotential verfügen.
3. Verfahren nach **Anspruch 1** *dadurch gekennzeichnet*, dass das elektrolytisch aktivierte Washwasser (8) in den Venturi auch über Ultraschall beaufschlagte Düsen (9) eingebracht werden kann.