

19



Octroiraad
Nederland

11 194069

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 8401254

22 Ingediend: 18.04.1984

51 Int.Cl.⁷
B01D53/34, B01D53/64, B01D53/75,
B01D53/96

30 Voorrang:
07.06.1983 DE P003320466
05.07.1983 DE P003324133

43 Ter inzage gelegd:
02.01.1985 I.E. 1985/01

44 Openbaargemaakt:
01.02.2001 I.E. 2001/02

47 Dagtekening:
05.06.2001

45 Uitgegeven:
01.08.2001 I.E. 2001/08

73 Octrooihouder(s):
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH te
Karlsruhe, Bondsrepubliek Duitsland (DE).

74 Gemachtigde:
Ir. H.J.G. Lips c.s. te 2596 HG Den Haag.

54 Werkwijze voor het reinigen van rookgas.

Werkwijze voor het reinigen van rookgas

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het reinigen van rookgas dat ontstaat bij de vuilverbranding en dat deeltjes vaste stof van de meest verschillende samenstelling, alsmede schadelijke gassen, waterdamp en zware metalen in gasvorm bevat, waarbij het rookgas wordt toegevoerd naar een droge stofafscheider waarin de deeltjes vaste stof in hoofdzaak uit het gas worden verwijderd en als vlieg-
5 stof worden verzameld, waarna het rookgas aan een wasproces wordt onderworpen voor het verwijderen van de resterende vaste deeltjes en schadelijke gassen.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit een artikel van H. Grimm, "Rauchgaswäsche technisch beherrsch-
10 bar", gepubliceerd in UMWELT, Nr. 1 (1977), blz. 24-28.

Bij de rookgasreiniging worden de vaste, vloeibare of gasvormige schadelijke stoffen uit het rookgas afgescheiden met het doel de milieubeïnvloeding tot een aanvaardbare maat terug te brengen. Principeel geschiedt de afscheiding van schadelijke stoffen uit de gassen door mechanische en elektrische processen, alsook bij de natte-stofverwijdering door absorptie, adsorptie of chemisorptie. Basisprocessen voor de
15 afscheiding van schadelijke gassen zijn de absorptie, adsorptie, de condensatie, alsook chemische reactieprocessen. Bij het natwassen treden slikken, zout en afvalwater op.

In rookgasreinigingsinrichtingen worden vaak meerdere basisprocessen gecombineerd tot een totaalproces. Eén van de gebruikelijkste vuilverbrandingsprocessen voorziet bij het rookgas in de reiniging van het afvalgas van vaste stoffen door elektro- of weefselfilters, en ook de deeltjesverwijdering van de
20 schadelijke gassen HCl, SO₂, HF in de afvallucht door zure of alkalische behandelingsmethoden voor of achter de filterinrichting (Abfallwirtschaft an der TU Berlin, publ. 1981, Bd. 7, blz. 1-41). Gasvormig aanwezige zware metalen, bijvoorbeeld Hg, of organische schadelijke stoffen, bijvoorbeeld gechlorideerde dioxinen, kunnen tot nog toe op betrouwbare wijze slechts worden verwijderd door een nat proces na het filteren.

Een bijzonder nadeel van het gebruikelijke proces is het feit dat per verbrande ton vuil, ongeveer 30 kg sterk halogeenhoudend vliegstof optreedt, waarin zware metaalstoffen gedeeltelijke gemakkelijk mobiliseerbaar aanwezig zijn. Een gebruik van de stoffen uit de rookgasontstopping vindt daarom in toenemende mate niet meer plaats, men gelooft eerder om de vliegstoffen slechts nog onder bijzondere voorschriftmaatregelen in depots te kunnen opslaan. De betrouwbare verwijdering van de uit zware metalen bestaande schadelijke
30 stoffen uit het ecologische systeem is voornamelijk onder langere tijdaspecten nog niet gegarandeerd. Er blijft een de voorrang bezittende problematiek bestaan in verband met de schadelijke stoffen Hg, Cd, Pb, Sb, Sn, Zn, en andere in de vliegafval, resp. in het schadelijke gas en/of in de slak van vuilverbrandingsinrichtingen.

Het is nu het doel van de uitvinding een werkwijze te verschaffen waarbij bij de rookgasreiniging zowel de gasvormige, uit zwaar metaal bestaande schadelijke stoffen, alsook boven alles de in de vliegstoffen los
35 aanwezige, uit zwaar metaal bestaande schadelijke stoffen in zo compact mogelijke vorm uit het rookgasreinigingsproces kunnen worden verwijderd, waarbij tegelijk een goede reiniging van HCl, SO₂, NO_x wordt bereikt, en zelfs kan worden verbeterd. Alle andere residu's moeten aan een hergebruikmogelijkheid toegevoerd kunnen worden.

Daartoe verschaft de uitvinding een werkwijze, zoals omschreven in de aanhef, met het kenmerk, dat het
40 de vaste stofafscheider verlatende rookgas wordt toegevoerd aan een condensatie/wasinrichting, waarin de in het rookgas aanwezige resterende vaste deeltjes, waterdamp, HCl en dampen van zware metalen worden afgescheiden, waarbij een zuurcondensaat, waarin de vaste metalen zijn opgelost, wordt gewonnen, dat het de condensatie/wasinrichting verlatende rookgas, waaruit de vaste deeltjes, het condensaat en de zware metalen zijn verwijderd, wordt onderworpen aan een alkalische wassing waarbij de schadelijke
45 gassen SO₂ en NO_x uit het rookgas worden verwijderd, dat het gezuiverde rookgas naar een schoorsteen wordt afgevoerd, dat het zure condensaat wordt toegevoerd aan een reactor waarin het in contact wordt gebracht met de, van de droge stofafscheider afkomstige vliegafval, waarbij de oplosbare zware metalen uit de vliegafval worden geëxtraheerd, dat het zure condensaat met de daarin opgeloste zware metalen aan een precipitatie worden onderworpen, waarbij de zware metalen worden neergeslagen, en dat het precipitaat
50 van zware metalen uit een proces wordt afgevoerd.

Doelmatig kunnen daarbij de afgevoerde zware metalen worden toegevoerd naar een recycling.

Verder kunnen alle andere residuen worden teruggevoerd in de verbrandingsruimte voor de afvalstoffen en door een hoge-temperatuur-proces in de aldaar gevormde slak worden ingebonden. Deze residuen worden daardoor opnieuw bruikbaar.

55 Doelmatig wordt daarbij het zure condensaat na precipitatie en verwijdering van de zware metalen onderworpen aan een neutralisatie met de alkalische wassing, waarna het daarbij gevormde zuiveringsslib wordt teruggevoerd naar de verbrandingsruimte, en de overblijvende, geklaarde zoutoplossing wordt

afgevoerd naar een afwateringskanaal.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt er ter bescherming van de omgeving op gelet, dat zowel de gasvormige schadelijke stoffen zoals HCl, SO₂, NO_x, alsook de vliegias, alsmede de gasvormig aanwezige metalen zoals bijvoorbeeld kwik, en de in de vliegias, alsook in de slak van de verbrandingsinrichting

- 5 aanwezige oplosbare, uit zware metalen bestaande schadelijke stoffen, worden geëlimineerd zodanig, dat slechts residu's overblijven, die gebonden kunnen worden aan de verbrandingsslak, waardoor een immobiliteit voor lange tijdsduur en daardoor een hergebruik, respectievelijk opslag van afvalstoffen zonder problemen gewaarborgd is.

- 10 De werkwijze volgens de uitvinding maakt doelmatig gebruik van nat-chemische rookgasreinigingsprocessen, die een minimum aan waterverbruik behoeven, en waarbij na reiniging van de eigenlijke gasfase, het daarbij gevormde zure condensaat doelmatig gebruikt wordt voor het reinigen van de vliegias.

- Volledigheidshalve zij gewezen op het Amerikaanse octrooischrift 4.297.332, waarin een werkwijze beschreven wordt voor het reinigen van rookgas afkomstig van koolverbranding. Daarbij worden de in het gas aanwezige deeltjes vaste stof uit het rookgas verwijderd in een droog werkende stofafscheider, waarna
15 het rookgas wordt toegevoerd aan een koeltoren waarin een zure reinigingsvloeistof versproeid wordt ter koeling en bevochtiging van het gas en voorts voor het verwijderen van in het gas aanwezig HCl en HF, een gedeelte van het zwaveldioxide en de resterende vliegias. Deze zure reinigingsvloeistof wordt gerecirculeerd via een menger, waarin deze zure vloeistof in contact gebracht wordt met een gedeelte van de vliegias, waardoor verontreinigingen daaruit zoals metalen in de vloeistof kunnen worden opgelost.

- 20 Bij de uitvinding zijn de procesgrondslagen zodanig gekozen, dat uit één ton afvalvuil niet, zoals tot nog toe, ongeveer 30 kg vliegiasresidu's geproduceerd worden, die op opslagplaatsen slechts moeilijk op te slaan zijn, maar deze hoeveelheid op ongeveer 1 kg, namelijk de eigenlijke schadelijke stoffen van zware metalen, die gericht aan het proces onttrokken worden, wordt teruggebracht.

- In het geval van het terugwinnen van kwik, lood, cadmium, bijvoorbeeld uit de aanwezige sulfiden, is
25 zelfs een volledig residuloze verwijdering mogelijk. Het hangt af van de standplaats hoe met de zoutbelading te werk moet worden gegaan. Normaliter kan deze zonder problemen worden afgegeven in een afwateringskanaal, aangezien zij bevrijd is van de zware metalen. Indien een geschikte afwatering niet ter beschikking staat, wordt een voordelige andere opslagvariant van de zoutbelading gebruikt, bijvoorbeeld door middel van bituminering.

- 30 De uitvinding zal in het volgende nader worden toegelicht aan de hand van een uitvoeringsvoorbeeld onder verwijzing naar figuur 1.

In de figuren is een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding schematisch weergegeven.

- 35 Het afvalvuil 1 wordt in de verbrandingsinrichting 2 ingegeven en verbrand. Hierbij ontstaat warmte met het rookgas in slak 3. Een deel van de warmte wordt uit het rookgas geëxtraheerd in een warmtewisselingsinrichting 4, en verder gebruikt. De rookgassen worden na deze warmtewinning naar keuze onderworpen aan een droge voorreiniging door middel van een cycloon of een elektrofilter 5 bij ongeveer 180°C, waarbij, zoals ook al bij de warmtewinning, erop gelet dient te worden, dat er geen gas of waterdamp beneden het
40 dauwpunt komt.

Op de droogreiniging 5 sluit voor de door het filter of de cycloon heen gekomen gassen en dampen een condensatie/wasproces 6 aan, waarbij waterdamp ontstaat bij gelijktijdig wegreinigen van HCl en Hg. Het overblijvende restrookgas met de schadelijke gascomponenten SO₂, NO_x wordt aansluitend onderworpen aan een alkalische wassing 7 en het gereinigde gas toegevoerd aan een schoorsteen 8.

- 45 Het wascondensaat van het condensatieproces 6 wordt voor het gedeeltelijk oplossen van de zware metalen uit de vliegias 9 met deze vliegias 9 in een oplosreactor 10 gebracht. Hier kan een mechanische mengtrap aanwezig zijn; het zure wascondensaat (HCl-houdend) reageert met het alkalische vliegias, waarbij een eind-pH van ongeveer 3 wordt ingesteld.

- Op deze oplosreactor 10 sluit een vaste stof-vloeistofscheiding (bijv. sedimentatie of centrifuge) aan. Dit
50 resulteert in een vaste residu 11 en een oplossing 12, die in wezen bestaat uit het wascondensaat (voornamelijk HCl en Hg) en de uit de vliegias 9 verwijderde zware metalen. Het vaste residu 11 wordt op voordelige wijze weer toegevoerd aan de verbrandingsinrichting 2, opdat een hoge temperatuurinbinding in de slak 3 plaatsvindt.

- De zure oplossing 12 wordt onderworpen aan een zware metaalprecipitatie 13, bijvoorbeeld een
55 sulfideprecipitatie. Na hernieuwde vaste stof-vloeistofscheiding blijven in compacte vorm 14 de zware metalen over, die voor een eventuele recycling 16 ter beschikking staan, alsook een nog steeds zure oplossing 15, die met de alkalische wassing 7 met het oog op neutralisatie (neutralisatie-inrichting 17) wordt

verenigd.

De bij de neutralisatie 17 genoemde zuiveringsslib 18 wordt bij voorkeur eveneens weer toegevoerd aan de verbrandingsinrichting 2, en daar bij hoge temperatuur in de slak 3 ingebonden. Deze slak 3 kan worden gebruikt voor hergebruik 21, bijvoorbeeld voor stratenbouw.

- 5 Indien de slak 3 ondanks geschikte condities bij de temperatuurbehandeling nog niet ingebonden zware metaalaandelen bevat, die uitgewassen zouden kunnen worden, vindt een nabehandeling plaats. Deze voorziet in een zwak-zure behandeling van de slak 3, die kan worden uitgevoerd bij een pH-waarde van ongeveer 4. Voor de nabehandeling kan op voordelige wijze het bad 27 dienen, waarin de slak 3 na het verlaten van de verbrandingsinrichting 2 in de regel geblust respectievelijk afgekoeld wordt. Het bad 27
10 bestaat uit water. Het is evenwel ook denkbaar, dat de slak 3 wordt besproeid met een zwak-zure nevel, en de optredende blusoplossing wordt verzameld en bevrijd van zware metalen.

De bij de neutralisatie 17 van het zuiveringsslib 18 bevrijde (geklaarde) oplossing 19 wordt in een afwateringskanaal 20 voor het afvoeren van de oplosbare chloride- resp. sulfaatlading, die evenwel van schadelijke stoffen van zwaar metaal gereinigd is, afgegeven.

- 15 Wanneer een dergelijke afvoertrap van de zoutvracht 19 in een afwateringskanaal 20 uit technische of wettelijke gronden niet ter beschikking staat, kan een andere variant gekozen worden, bijvoorbeeld, zoals gebruikelijk in de kerntechniek, door inbituminering. Daarna wordt de afval opgeslagen op een opslagplaats.

In het volgende zijn resultaten gegeven:

1. Bij het condensatieproces 6:

- 20 Bij een verbrandingsinrichting op grote technische schaal werden 1,12 m³ afvalgas in het elektrofilter afgezogen en daaruit bij kamertemperatuur 140 cm H₂O gecondenseerd. De uitgecondenseerde HCl-hoeveelheid bedroeg 1004 mg/m³ afvalgas, dat betekent 95% van het totaal aanwezige HCl. Met het H₂O en de HCl condenserende ook 98 µg Hg/m³ afvalgas, dat betekent 78% van het totaal aanwezige Hg.

2. Bij het elutiedrag van vliegias in de oplosreactor 10:

- 25 Verhouding oplosmiddel H₂O/vliegias 100:1, temperatuur 20°C.

		pH = 10	pH = 3
oplosbare bestanddelen (%)			
30	As	3,6	5,4
	Cd	—	85
	Co	—	20
	Cu	—	10
35	Ni	—	30
	Pb	0,1	4,6
	Sb	1,4	3,0
	Zn	0,01	53

40

Conclusies

1. Werkwijze voor het reinigen van rookgas dat ontstaat bij de vuilverbranding en dat deeltjes vaste stof van
45 de meest verschillende samenstelling, alsmede schadelijke gassen, waterdamp en zware metalen in gasvorm bevat, waarbij het rookgas wordt toegevoerd naar een droge stofafscheider waarin de deeltjes vaste stof in hoofdzaak uit het gas worden verwijderd en als vliegias worden verzameld, waarna het rookgas aan een wasproces wordt onderworpen voor het verwijderen van de resterende vaste deeltjes en schadelijke gassen, met het kenmerk, dat het de vaste stofafscheider (5) verlatende rookgas wordt toegevoerd aan
50 een condensatie/wasinrichting (6), waarin de in het rookgas aanwezige resterende vaste deeltjes, waterdamp, HCl en dampen van zware metalen worden afgescheiden, waarbij een zuurcondensaat, waarin de vaste metalen zijn opgelost, wordt gewonnen, dat het de condensatie/wasinrichting (6) verlatende rookgas, waaruit de vaste deeltjes, het condensaat en de zware metalen zijn verwijderd, wordt onderworpen aan een
55 alkalische wassing (7), waarbij de schadelijke gassen SO₂ en NO_x uit het rookgas worden verwijderd, dat het gezuiverde rookgas naar een schoorsteen (8) wordt afgevoerd, dat het zure condensaat wordt toegevoerd aan een reactor (10) waarin het in contact wordt gebracht met de, van de droge stofafscheider (5) afkomstige vliegias (9), waarbij de oplosbare zware metalen uit de vliegias worden geëxtraheerd, dat het

zure condensaat met de daarin opgeloste zware metalen aan een precipitatie (11, 12, 13) wordt onderworpen, waarbij de zware metalen worden neergeslagen, en dat het precipitaat van zware metalen uit het proces wordt afgevoerd.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de afgevoerde zware metalen (14) worden
5 toegevoerd naar een recycling (16).
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat alle andere residuen (11, 18) worden teruggevoerd in de verbrandingsruimte (2) voor de afvalstoffen en door een hoge-temperatuurproces in de aldaar gevormde slak (3) worden ingebonden.
4. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het zure condensaat (15) na
10 precipitatie en verwijdering van de zware metalen (14) wordt onderworpen aan een neutralisatie (17) met de alkalische wassing (7), waarna het daarbij gevormde zuiveringsslib (18) wordt teruggevoerd naar de verbrandingsruimte (2), en de overblijvende, geklaarde zoutoplossing (19) wordt afgevoerd naar een afwateringskanaal (20).

Hierbij 1 blad tekening

Fig.

