

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **85103522.0**

(51) Int. Cl.⁴: **C 10 K 1/10**
B 01 D 53/34

(22) Anmeldetag: **25.03.85**

(30) Priorität: **04.04.84 DE 3412581**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.01.86 Patentblatt 86/5

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE GB LI NL SE

(71) Anmelder: **KIENER PYROLYSE Gesellschaft für
thermische Abfallverwertung mbH**
Kriegsbergstrasse 32
D-7000 Stuttgart 1(DE)

(72) Erfinder: **Bandel, Gebhard, Dr.**
Kirchgasse 3
D-6000 Frankfurt/Main 60(DE)

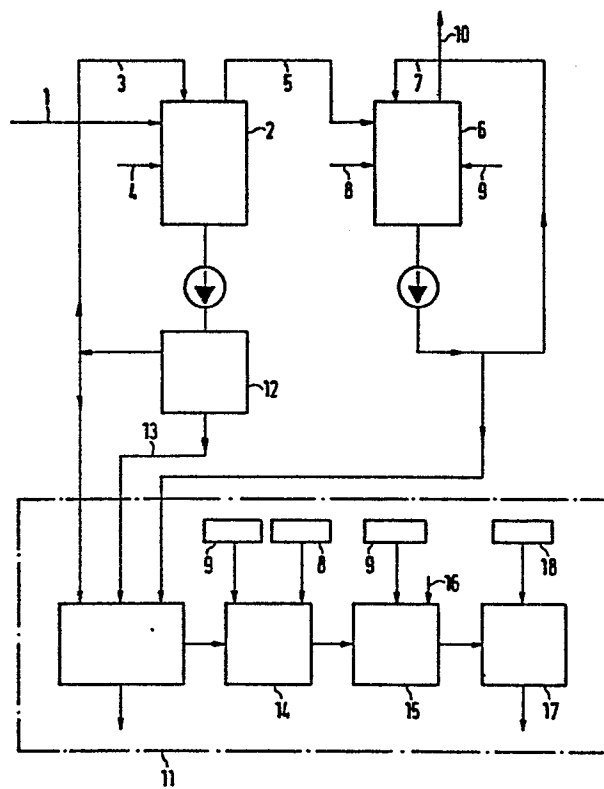
(72) Erfinder: **Engelke, Guido**
Darmstädter Strasse 33a
D-6082 Mörfelden(DE)

(72) Erfinder: **Hankel, Dirk, Dr.**
Wiesenstrasse 3
D-6052 Mühlheim 3(DE)

(74) Vertreter: **Mehl, Ernst, Dipl.-Ing. et al,**
Postfach 22 01 76
D-8000 München 22(DE)

(54) **Verfahren zur Reinigung von Gasen aus Pyrolyseanlagen von Abfallstoffen.**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reinigung von brennbaren Bestandteilen enthaltenden Gasen aus der Pyrolyse von Abfallstoffen. Solche Gase enthalten eine Vielzahl von toxischen Bestandteilen, die von der Art der eingesetzten Abfallstoffe abhängig sind. Die Gase müssen vor ihrer Verbrennung von diesen Bestandteilen befreit werden. Hierzu sieht die Erfindung vor, daß das Rohgas in einer ersten Waschstufe mit Wasser und Formalin gewaschen wird, das Gas aus der ersten Waschstufe in einer zweiten Waschstufe mit Wasser, Lauge und Wasserstoffsuperoxyd gewaschen wird, das Reingas aus der zweiten Waschstufe abgeleitet wird und aus der Waschflüssigkeit der ersten und zweiten Waschstufe die suspendierten Stoffe entfernt und die in der Waschflüssigkeit gelösten Umsetzungsprodukte in unschädliche Verwendung umgesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für den Einsatz in Pyrolyseanlagen geeignet.



Kiener Pyrolyse
Gesellschaft für thermische
Abfallverwertung mbH
Stuttgart

Unser Zeichen
VPA 84 P 8533 E

5 Verfahren zur Reinigung von Gasen aus Pyrolyseanlagen
von Abfallstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von
brennbare Bestandteile enthaltenden Gasen aus der Pyrolyse
10 von Abfallstoffen.

Die Beseitigung von organischen und anorganischen Abfall-
stoffen, wie Hausmüll, Industriemüll, Altreifen, Kunst-
stoffabfällen, Klärschlamm oder dergl., in einer Weise,
15 welche die Umweltbelastung möglichst gering hält, wird
zu einem immer größeren und dringenderen Problem.

Ein Verfahrensweg besteht darin, daß durch eine Verschwe-
lung der Abfallstoffe bei Temperaturen von etwa 300 bis
20 800°C Schwelgase und ein fester Schwelrückstand erzeugt
werden. Die Schwelgase werden anschließend bei höheren
Temperaturen von etwa 850 bis 1200°C gekrackt. Die ge-
krackten Gase enthalten neben brennbaren Bestandteilen
auch toxische Bestandteile wie NH_3 , HCN , H_2S und COS in
25 Mengen, die von der Art der eingesetzten Abfallstoffe
abhängig sind. Die gekrackten Gase müssen vor ihrer Ver-
brennung von diesen Bestandteilen befreit werden. Dies
geschieht in Gaswäschern. Solche Verfahren sind z.B.
beschrieben in der DE-PS 24 32 504, DE-OS 29 27 240,
30 DE-AS 26 51 302, DE-AS 26 4 041, DE-OS 30 49 259, DE-OS
32 17 030. In der DE-OS 27 32 418 erfolgt die Gaswäsche
durch Kreislaufführung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthaltendem Wasch-
wasser. Dabei werden jedoch nur wenige Prozente des NH_3
und weniger als die Hälfte des H_2S und HCN entfernt.

- 2 - VPA 84 P 8533 E

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die toxischen Bestandteile aus diesen Gasen weitgehend zu entfernen und in Formen zu überführen, die aus dem Waschwasser gut beseitigt werden können.

5

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß

a) das Rohgas 1 in einer ersten Waschstufe 2 mit Wasser 3 und Formalin (HCHO) 4 gewaschen wird,

10

b) die Zugabe an Formalin so eingestellt wird, daß neben weitgehender Umsetzung des Rohgas 1 enthaltenen HCN zu Glyconitril ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CN}$) mindestens der größte Teil des Ammoniak (NH_3) zu Hexamethylenetetramin ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) umgesetzt wird,

15

c) das Gas 5 aus der ersten Waschstufe 2 in einer zweiten Waschstufe 6 mit Wasser 7, Lauge 8 und H_2O_2 9 gewaschen wird,

20

d) der pH-Wert in der zweiten Waschstufe auf 8,5 bis 9,5 eingestellt wird,

e) das Reingas 10 aus der zweiten Waschstufe abgeleitet wird und

25

f) aus der Waschflüssigkeit 3/7 der ersten und zweiten Waschstufe die suspendierten Stoffe entfernt werden und die in der Waschflüssigkeit gelösten Umsetzungsprodukte in unschädliche Verbindungen umgesetzt werden.

30

Das gekühlte Rohgas 1 enthält je nach Zusammensetzung der Abfallstoffe unterschiedliche Gehalte an zum Teil toxischen Bestandteilen. So können z.B. 1500 bis 5000 mg

35

- 3 - VPA 84 P 8533 E

NH_3/Nm^3 (bezogen auf trockenes Gas), 200 bis 1600 mg HCN/Nm^3 , 300 bis 500 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{Nm}^3$ und 40 bis 100 mg COS/Nm^3 enthalten sein, die besonders schädlich sind und deshalb weitgehend entfernt werden müssen. In der

5 ersten Waschstufe 2 werden in den Gasstrom 1 Wasser 3 und Formalin 4 in feinverteilter Form eingebläst und gesprüht. Das Formalin wird z.B. in einer Konzentration von etwa 37 Gew.% eingesetzt. Dabei wird der HCN-Gehalt des Gases 1 sehr schnell und weitgehend zu Glyconitril

10 umgesetzt. Die Umsetzung des NH_3 -Gehaltes zu Hexamethylentetramin erfolgt langsamer. Die Menge des eingesetzten Formalin wird so bemessen, daß neben der Umsetzung des HCN auch mindestens der größte Teil des NH_3 umgesetzt wird. In der zweiten Waschstufe 6 werden in den

15 Gasstrom Wasser 7, Lauge 8 und H_2O_2 9 in feinverteilter Form eingebläst oder eingespritzt. Die zugegebenen Mengen an Lauge und H_2O_2 werden so bemessen, daß sich im Wäscher 6 ein pH-Wert von 8,5 bis 9,5 einstellt und die im Gas 5 enthaltenen Schwefelkomponenten H_2S und COS

20 weitgehend gelöst und im wesentlichen zu Elementarschwefel oxidiert werden. In diesem pH-Bereich wird eine sehr gute Umsetzung bei relativ niedrigem Verbrauch an Reagenzien erzielt. Evtl. in die zweite Waschstufe 6 mit dem Gas 5 eintretende Spuren von Formaldehyd werden

25 durch das H_2O_2 beseitigt. Als Lauge 8 werden NaOH-Lösungen bzw. Kalkmilch oder Gemische dieser Stoffe eingesetzt. Bei der Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung bzw. Kalkmilch werden evtl. gebildete Sulfate in schwerlösliches Ca-Sulfat umgewandelt. Die Waschstufen 2, 6 werden vorteilhafterweise

30 mit einer Kreislaufführung der abgeschiedenen Waschflüssigkeit 11, 12 betrieben, wobei aus dem Kreislauf eine Menge abgezogen wird, die der neu anfallenden Menge an Flüssigkeit entspricht. Die Waschstufen 2, 6 können ein- oder mehrstufig ausgebildet sein. Die aus den Kreis-

35 läufen der ersten und zweiten Waschstufe abgezogene

- 4 - VPA 84 P 8533 E

Waschflüssigkeit wird in eine Reinigung 11 geleitet, in der zunächst die suspendierten Stoffe entfernt werden und dann die gelösten bzw. chemisch gebundenen Schadstoffe in unschädliche Verbindungen umgesetzt werden.

- 5 Bei der Zugabe von Ca(OH)_2 -Lösung bzw. Kalkmilche wird das gebildete Ca-Sulfat mit den suspendierten Stoffen entfernt.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß der
10 pH-Wert gemäß (d) auf 8, 9 bis 9,1 eingestellt wird. Innerhalb dieses Bereiches wird eine besonders gute Umsetzung bei relativ niedrigem Verbrauch an Reagenzien erzielt.

- 15 Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß die Waschflüssigkeit in (a) und (c) im Kreislauf geführt werden. Durch die Kreislaufführung wird eine sehr gute Ausnutzung der Reagenzien erzielt, der Gehalt der Waschflüssigkeit an Umsetzungsprodukten wird erhöht und die
20 Menge der in die Reinigung 11 geleiteten Waschflüssigkeiten wird verringert. Die Menge des Waschwassers 3 im Kreislauf der ersten Waschstufe 2 wird entweder durch die Menge der kondensierten Feuchtigkeit des Gases oder durch Zugabe von frischem Wasser konstant gehalten. Die
25 aus der ersten Waschstufe ablaufende Flüssigkeit wird zweckmäßigerweise in Separatoren 12 geleitet, in denen sich der ausgewaschene Staub und auskondensierte Teere abscheiden. Die Lösung wird in den Kreislauf gepumpt und die Schlammfraktion 13 in die Wasserreinigung 11
30 geleitet. Die Menge des Waschwassers im Kreislauf der zweiten Waschstufe wird durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Wasserzugabe konstant gehalten.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß aus
35 der Waschflüssigkeit gemäß (f) die suspendierten Umset-

- 5 - VPA 84 P 8533 E

zungsprodukte 13 abgetrennt werden, die restliche Lösung mit H_2O_2 und Lauge in einer ersten Behandlungsstufe 14 behandelt wird, danach in einer zweiten Behandlungsstufe 15 mit weiterem H_2O_2 behandelt und über 16 maximal 5 auf $70^\circ C$ aufgeheizt wird und anschließend neutralisiert wird. Die Abtrennung der suspendierten Feststoffe erfolgt in bekannter Weise z.B. durch Flockung, Abtrennung und Filtration. Als Lauge werden NaOH-Lösungen oder $Ca(OH)_2$ -Lösungen bzw. Kalkmilch oder Gemische dieser Stoffe ein- 10 gesetzt. Bei der Zugabe von $Ca(OH)_2$ -Lösung bzw. Kalkmilch fällt das schwerlösliche Ca-Salz der Glycolsäure aus. In der ersten Behandlungsstufe 14 wird durch das H_2O_2 der Überwiegende Teil des Glyconitril zu Glycol-säure, der Schwefelverbindungen zu Sulfat bzw. elemen- 15 tarem Schwefel und das Formaldehyd zu Na- bzw. Ca-Formiat umgesetzt. Durch die Zugabe von Lauge wird der pH-Wert erhöht und die Umsetzung durch Erhöhung des Hydrolyse- und Oxidationspotentials verbessert. In der zweiten Be-handlungsstufe 15 wird die Umsetzung durch Erhöhung des 20 Hydrolyse- und Oxidationspotentials verbessert. In der zweiten Behandlungsstufe 15 wird die Umsetzung opti-miert, wodurch in der ersten Behandlungsstufe 14 kein Überschuß an H_2O_2 zugegeben werden muß. Durch die Tempe-raturerhöhung in der zweiten Behandlungsstufe wird die 25 Reaktion beschleunigt. Eine Erhöhung über $70^\circ C$ ergibt jedoch einen negativen Effekt. Die Neutralisation 17 erfolgt im allgemeinen mit Schwefelsäure 18. Nach einer Filtration enthält die Lösung an organischen Bestand-teilen nur biologisch abbaubare Verbindungen.

30

In der Gaswäsche wird ein Gesamtabscheidegrad erzielt von

NH_3	Über 99 %
HCN	Über 95 %
35 S gesamt	Über 80 %.

Das Verfahren ist in dem Fließschema dargestellt.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, daß die
gekrackten Schwelgase 1 weitgehendst von schädlichen
5 Bestandteilen befreit werden, das Waschwasser 3, 7
ebenfalls weitgehendst von nicht abbaubaren Bestand-
teilen befreit werden kann und der Verbrauch an Chemi-
kalien relativ gering gehalten werden kann.

4 Patentansprüche

1 Figur

Bezugszeichenliste (VPA 84 P 8533 DE)

Rohgas	1
erste Waschstufe	2
Wasser (H_2O)	3
Formalin ($HCHO$)	4
Gas	5
zweite Waschstufe	6
Wasser	7
Lauge	8
Wasserstoffsuperoxyd	9
Reingas	10
Reinigung	11
Seperator	12
Schlammfraktion	13
erste Behandlungsstufe	14
zweite Behandlungsstufe	15
Wärme	16
Neutralisationsstufe	17
Säure	18

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von brennbare Bestandteile
enthaltenden Gasen aus der Pyrolyse von Abfallstoffen,
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß
a) das Gas (1) in einer ersten Waschstufe (2) mit
Wasser (3) und Formalin (HCHO) (4) gewaschen wird,
b) die Zugabe an Formalin so eingestellt wird, daß
neben weitgehender Umsetzung des im Gas (1) enthal-
10 tenen HCN zu Glyconitril ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CN}$) mindestens
der größte Teil des Ammoniak (NH_3) zu Hexamethylen-
tetramin ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) umgesetzt wird,
c) das Gas (5) aus der ersten Waschstufe (2) in einer
zweiten Waschstufe (6) mit Wasser (7), Lauge (8)
15 und H_2O_2 (9) gewaschen,
d) der pH-Wert in der zweiten Waschstufe (6) auf 8,5
bis 9,5 eingestellt wird,
e) das Reingas (10) aus der zweiten Waschstufe (6)
abgeleitet wird und
20 f) aus der Waschflüssigkeit (3/7) der ersten und zwei-
ten Waschstufe (2, 6) die suspendierten Stoffe (13)
entfernt werden und die in der Waschflüssigkeit
gelösten Umsetzungsprodukte in unschädliche Ver-
bindungen umgesetzt werden.
- 25
2. Verfahren nach Anspruch 1, daß
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß der pH-Wert gemäß (d) auf 8,9 bis 9,1 eingestellt
wird.
- 30
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Waschflüssigkeiten (3, 7) in (a) und (c) im
Kreislauf geführt werden.

- 4 - VPA 84 P 8533 E

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß aus der Waschflüssigkeit gemäß (f) die suspen-
dierten Umsetzungsprodukte (13) abgetrennt werden,
5 die restliche Lösung mit H_2O_2 (9) und Lauge (8) in
einer ersten Behandlungsstufe (14) behandelt wird, da-
nach in einer zweiten Behandlungsstufe (15) mit weite-
rem H_2O_2 (9) behandelt und maximal auf 70°C aufgeheizt
wird und anschließend neutralisiert (18, 19) wird.

1/1

84 P 8533 E

