

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88103654.5**

51 Int. Cl.4: **F23G 7/00**, **C01B 17/92**,
C01B 17/58

22 Anmeldetag: **09.03.88**

30 Priorität: **14.03.87 DE 3708310**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.09.88 Patentblatt 88/38

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **Grillo-Werke AG**
Weseler Strasse 1
D-4100 Duisburg-Hamborn(DE)

72 Erfinder: **Driemel, Klaus, Dipl.-Ing.**
Am Langen Bongert 3
D-4100 Duisburg 25(DE)
Erfinder: **Wolf, Joachim, Dipl.-Ing.**
Dahlmannstrasse 20
D-4100 Duisburg 11(DE)
Erfinder: **Schwarz, Wolfgang, Ing. grad.**
Hermannstrasse 10
D-4100 Duisburg 11(DE)

74 Vertreter: **Werner, Hans-Karsten, Dr. et al**
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
D-5000 Köln 1(DE)

54 **Verfahren zur umweltfreundlichen Vernichtung von polychlorierten Abfallstoffen.**

57 Polychlorierte Abfallstoffe wie Dibenzodioxinen (PCDD), polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) und polychlorierten Biphenylen (PCB) können umweltfreundlich vernichtet werden, indem sie zusammen mit Abfallschwefelsäuren, Säureteeren und ähnlichen Schwefel und Kohlenstoff enthaltenden Abfallprodukten unterschiedlicher Zusammensetzung und Konsistenz in einem mehrstufigen Verbrennungssofen verbrannt werden gemäß DE-OS 29 47 497.

EP 0 282 880 A2

Verfahren zur umweltfreundlichen Vernichtung von polychlorierten Abfallstoffen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur umweltfreundlichen Vernichtung von polychlorierten Abfallstoffen, insbesondere Dibenzodioxinen (PCDD), polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) und polychlorierten Biphenylen (PCB). Die polychlorierten Abfallstoffe gehören heute zu den besonders problematischen Abfallstoffen, da sie zum Teil auch in geringen Mengen außerordentlich toxisch sind und zu langanhaltenden Schäden führen. Es ist bekannt, daß diese Abfallstoffe in einfachen Verbrennungsanlagen oder Müllverbrennungsanlagen nur unvollständig zerstört werden und daher eine nicht akzeptable Belastung und Gefährdung der Umwelt darstellen.

Durch eingehende Untersuchungen wurde jetzt festgestellt, daß es möglich ist, diese Abfallstoffe problemlos und sicher zu vernichten, wenn man diese Substanzen oder mit diesen Substanzen verunreinigte, brennbare Reststoffe zusammen mit Abfallschwefelsäuren, Säureteeren und ähnlichen Schwefel und Kohlenstoff enthaltenden Abfallprodukten unterschiedlicher Zusammensetzung und Konsistenz in einem mehrstufigen Verbrennungsverfahren verbrennt, wobei man

a) in einer ersten Stufe die Abfallschwefelsäure, Säureteere und ähnliche Schwefel und Kohlenstoff enthaltende Abfallprodukte unterschiedlicher Zusammensetzung und Konsistenz gegebenenfalls zusammen mit elementarem Schwefel in einem Drehrohrofen auf ein Koksbett von mindestens 400°C aufgibt und 25 bis 55% der insgesamt für das Verfahren erforderlichen Luft als Primärluft einbläst, so daß das entstehende reduzierende Gemisch und der hintere Teil des Koks bettes sich auf 800 bis 1100°C erwärmen, wobei der gegebenenfalls sich bildende überschüssige Koks am Ende des Drehrohrofens ausgeht, das Gasgemisch

b) in einer zweiten Stufe in einer Zwischenkammer mit weiteren 10 bis 15% der erforderlichen Luft versetzt, wobei eine Raumgeschwindigkeit von 200 bis 400 Nm³ Gas/m³ Brennraum eingehalten wird und sich die Temperatur des Gasgemisches auf 1150 bis 1350°C erhöht,

c) in einer dritten Stufe am Anfang einer Nachbrennkammer weitere 20 bis 45% der erforderlichen Luft zugibt, wobei eine Raumgeschwindigkeit von 50 bis 180 Nm³ Gas/m³ Brennraum eingehalten wird und sich das Gasgemisch auf 1000 bis 1200°C abkühlt, und schließlich

d) in einer vierten Stufe etwa in der Mitte der Nachbrennkammer den Rest der erforderlichen Luft zugibt, wobei sich im hinteren Teil der Nachbrennkammer Temperaturen von 1000 bis 1200°C ein-

stellen und eine Raumgeschwindigkeit von 150 bis 400 Nm³ Gas/m³ Brennraum eingehalten wird, woraufhin man das durchreagierte Gasgemisch in an sich bekannter Weise in einem Abhitzekessel abkühlt und vorzugsweise in einem Schwefelsäure-Kontaktverfahren zu Schwefelsäure aufarbeitet.

Das Verfahren zur Aufarbeitung von Abfallschwefelsäuren, Säureteeren und ähnlichen Schwefel und Kohlenstoff enthaltenden Abfallprodukten unterschiedlicher Zusammensetzung und Konsistenz ist Gegenstand der DE-OS 29 47 497 sowie des darauf erteilten deutschen Patentes.

Dieses Verfahren hat sich in der Praxis als zuverlässig und wirtschaftlich erwiesen, so daß es eine wesentliche Voraussetzung für die umweltfreundliche Vernichtung von polychlorierten Abfallstoffen besitzt. Völlig ungeklärt war jedoch, wie sich die polychlorierten Abfallstoffe unter den Verfahrensbedingungen des bekannten Verfahrens zur Aufarbeitung von Abfallschwefelsäuren verhalten würden, so daß keinerlei Vorhersagen möglich waren, ob die polychlorierten Abfallstoffe vollständig verbrennen und ob die dabei entstehenden chlorhaltigen Produkte zu Störungen des Reaktionsablaufes führen würden.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß weder Störungen auftreten noch unverbrannte Reste der polychlorierten Abfallstoffe im Spaltgas oder in den festen Verbrennungsrückständen gebildet werden.

Um dies festzustellen, waren umfangreiche Untersuchungen und Messungen nötig, wobei auch die Meßmethoden zunächst darauf zu überprüfen waren, ob sie unter den Verfahrensbedingungen zu zuverlässigen Werten führen. Schließlich war es notwendig, die Verfahrensbedingungen zu variieren, um festzustellen, ob es durch Variation der Verfahrensbedingungen nicht dennoch zum Austritt unzulässig hoher Mengen gebildeter oder unverbrannter polychlorierter Abfallstoffe kommt. Weiterhin war es notwendig, in den einzusetzenden Abfallstoffen die polychlorierten Anteile zu bestimmen.

Die Ergebnisse haben schließlich gezeigt, daß auch bei erheblichem Zusatz von polychlorierten Abfallstoffen diese weder im Spaltgas noch in den Reingasen auffindbar sind, das heißt zumindest auf Mengen reduziert worden sind, die unterhalb der Nachweisgrenze liegen.

So gilt beispielsweise derzeit für 2,3,7,8-TCDD im Spaltgas die Nachweisgrenze von ca. 0,02 µg/m³. Das Verfahren gemäß DE-OS 29 47 497 kann daher problemlos auch für die Vernichtung von polychlorierten Abfallstoffen eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist in dem nachfolgenden Beispiel näher erläutert:

Beispiel

Verwendet wurde die vorhandene Anlage zur Spaltung von Abfallschwefelsäuren im Haus der Anmelderin. Sie besteht aus zwei baugleichen Drehrohröfen mit jeweils einer Zwischen- und zwei Nachbrennkammern sowie einem nachgeschalteten Abhitzekeessel. Die Prozeßgase aus beiden Öfen werden hinter den Abhitzekeeseln vereinigt und in zwei Waschanlagen und einem Elektrofilter gereinigt. In jeweils einer aus vier hintereinander geschalteten Absorbieren bestehenden Waschbatterie wird das Schwefeldioxid aus dem Abgas entfernt und anschließend einem Weiterverarbeitungsbetrieb zugeführt. Das Abgas wird nach einer alkalischen Wäsche über einen Kamin ins Freie abgeleitet.

Im Drehrohröfen wird eine Koksbett-Temperatur von etwa 1000°C aufrechterhalten. Der Koksgrus wird am Ende des Drehrohröfens kontinuierlich abgezogen. Das im Drehrohröfen in reduzierender Atmosphäre erzeugte Gasgemisch, das Schwefeldampf, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxidsulfid, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe enthält, verläßt den Drehrohröfen mit einer Temperatur von 900 bis 1000°C und gelangt in eine Zwischenkammer. Hier werden bei 1200 bis 1300°C die noch vorhandenen H₂SO₄-Dämpfe und Schwefeltrioxid vollständig zu SO₂ reduziert sowie höhere Kohlenwasserstoffe gekrackt und in niedrigermolekulare Verbindungen umgewandelt, die in den Nachbrennkammern schneller verbrennen können. In den Nachbrennkammer erfolgt die weitere vollständige Verbrennung aller brennbaren Gase und Dämpfe, wobei ein Sauerstoffüberschuß von 1 bis 2% angestrebt wird und das Endgas die Nachbrennkammer mit einer Temperatur von 1080 bis 1200°C verläßt.

Das Prozeßgas wird anschließend auf etwa 350°C abgekühlt unter Gewinnung von Dampf. Das Gas wird dann der Abgasreinigung zugeführt.

Die Überwachung der Verbrennungstemperaturen erfolgt an insgesamt sieben Temperaturmeßstellen durch Thermolemente.

Die Druckverhältnisse werden am Gaseintritt der Zwischenkammer, am Gasaustritt des Abhitzekeessels und in der Gasleitung nach dem Heißgasgebläse gemessen und registriert. Im Abhitzekeessel befindet sich eine Sonde zur Entnahme von Probegas zur Bestimmung des Gehaltes an Sauerstoff, Schwefeldioxid, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Die Konzentrationen werden kontinuierlich gemessen, angezeigt und registriert.

Es wurden insgesamt vier Meßreihen erstellt, nämlich eine Nullmessung ohne Altöl, die Messung I mit 100 kg/h und Ofen Altöl, enthaltend 500 ppm PCB, die Messung II mit 100 kg/h und Ofen Altöl, enthaltend 1000 ppm PCB, und die Messung III mit

250 kg/h und Ofen Altöl, enthaltend 1000 ppm PCB.

Außer den üblichen Messungen der Gasbestandteile wurden Gasproben entnommen und nach der Methode des Rheinisch-Westfälischen Technischen Überwachungsvereins untersucht. Dazu werden repräsentative Proben des Abgases bei Temperaturen bis zu 773 K entnommen und auf Temperaturen unterhalb von 323 K abgekühlt. Hierbei kondensieren dampfförmige Verbindungen aus und werden teilweise an vorhandene Festkörperteilchen absorbiert. Die im Mischgas enthaltenen Teilchen werden auf entsprechenden Filtern abgeschieden und die Feinstpartikel und leichtflüchtigen Verbindungen in einem nachgeschalteten Feststoffbett absorbiert. Als Sorbens wurde bei der Nullmessung und den Meßreihen I und III Florisil und bei der Meßreihe II XAD-2 verwendet. Vergleichsmessungen mit den Sorbentien Parapak PS, XAD-2 und Florisil zeigten, daß die sorptive Abscheidung von PCDD und PCDF gleich groß ist und daher gleichwertige Ergebnisse liefert. Die Volumenströme im Abgas und der Kühlluft wurden über einen Rechner gesteuert, mit elektronischer Meßwerterfassung und -auswertung der Filtertemperatur, des Sondenquerschnittes und des Abgaszustandes, so daß isokinetische Teilstromentnahmen gewährleistet waren. Bei der Reingasmessung wurden Filtertemperaturen von 301 K eingehalten, bei einer abgesaugten Teilgasmenge von 3,5 m³/h und einem Verdünnungsfaktor von etwa 1:5. Die Filtertemperatur bei der Rohgas-Messung betrug 313 K, die abgesaugte Teilgasmenge durchschnittlich 2,2 m³/h bei einem Verdünnungsfaktor von 1:10. Die Kühlluft wurde in einem Gegenstrom-Wärmeaustauscher durch Wasser vorgekühlt. Die Probenahmefraktionen, Filter und Feststoffsorbentien wurden nach Beendigung der Messung geschützt gegen Wärme und Lichteinstrahlung verpackt und der Analyse zugeführt.

Allen Proben wurde vor der Extraktion eine Mischung folgender ¹³C-markierter PCDD zugesetzt: 5 ng 2,3,7,8-TCDD, 5 ng 1,2,3,7,8-PentaCDD, 5 ng 1,2,3,6,7,8-HexaCDD, 10 ng 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD und 10 ng OCDD. Die Filter der Roh- und Reingasproben wurden extrahiert und chromatographisch analysiert. Die Analyseergebnisse zeigten, daß in den Reingasen keine polychlorierten Abfallstoffe mehr auffindbar waren und somit in Mengen deutlich unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Die Nachweisgrenze der Analyseverfahren betrug für 2,3,7,8-TCDD ca 0,02 ng/m³. Von der Umweltbehörde zugelassen werden als Emissionen zur Zeit 0,1 ng/m³.

Ansprüche

Verfahren zur umweltfreundlichen Vernichtung von polychlorierten Abfallstoffen wie Dibenzodioxinen (PCDD), polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) und polychlorierten Biphenylen (PCB), dadurch gekennzeichnet, daß diese Substanzen oder mit diesen Substanzen verunreinigte, brennbare Reststoffe zusammen mit Abfallschwefelsäuren, Säureteeren und ähnlichen Schwefel und Kohlenstoff enthaltenden Abfallprodukten unterschiedlicher Zusammensetzung und Konsistenz in einem mehrstufigen Verbrennungsofen verbrannt werden, wobei man

a) in einer ersten Stufe die Abfallschwefelsäure, Säureteere und ähnliche Schwefel und Kohlenstoff enthaltende Abfallprodukte unterschiedlicher Zusammensetzung und Konsistenz gegebenenfalls zusammen mit elementarem Schwefel in einem Drehrohrofen auf ein Koksbett von mindestens 400°C aufgibt und 25 bis 55% der insgesamt für das Verfahren erforderlichen Luft als Primärluft einbläst, so daß das entstehende reduzierende Gemisch und der hintere Teil des Koksbettes sich auf 800 bis 1100°C erwärmen, wobei der gegebenenfalls sich bildende überschüssige Koks am Ende des Drehrohrofens ausgetragen wird, das Gasgemisch

b) in einer zweiten Stufe in einer Zwischenkammer mit weiteren 10 bis 15% der erforderlichen Luft versetzt, wobei eine Raumgeschwindigkeit von 200 bis 400 Nm³ Gas/m³ Brennraum eingehalten wird und sich die Temperatur des Gasgemisches auf 1150 bis 1350°C erhöht,

c) in einer dritten Stufe am Anfang einer Nachbrennkammer weitere 20 bis 45% der erforderlichen Luft zugibt, wobei eine Raumgeschwindigkeit von 50 bis 180 Nm³ Gas/m³ Brennraum eingehalten wird und sich das Gasgemisch auf 1000 bis 1200°C abkühlt, und schließlich

d) in einer vierten Stufe etwa in der Mitte der Nachbrennkammer den Rest der erforderlichen Luft zugibt, wobei sich im hinteren Teil der Nachbrennkammer Temperaturen von 1000 bis 1200°C einstellen und eine Raumgeschwindigkeit von 150 bis 400 Nm³ Gas/m³ Brennraum eingehalten wird, woraufhin man das durchreagierte Gasgemisch in an sich bekannter Weise in einem Abhitzekessel abkühlt und vorzugsweise in einem Schwefelsäure-Kontaktverfahren zu Schwefelsäure aufarbeitet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55