

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 913 172 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

06.05.1999 Patentblatt 1999/18

(51) Int. Cl.⁶: **A62D 3/00**

(21) Anmeldenummer: **98117445.1**

(22) Anmeldetag: **15.09.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **28.10.1997 DE 19747504**

(71) Anmelder:

**DEUTSCHE BABCOCK ANLAGEN GMBH
46049 Oberhausen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Dohmann, Joachim, Dr.
46149 Oberhausen (DE)**
- **Keldenich, Kai, Dr.
45134 Essen (DE)**
- **Mian, Iqbal Muhammad
44149 Dortmund (DE)**

(74) Vertreter:

**Radünz, Ingo, Dipl.-Ing.
Patentanwalt,
Ed.-Schloemann-Strasse 55
40237 Düsseldorf (DE)**

(54) Verfahren zur Behandlung von Verbrennungsrückstände

(57) Verbrennungsrückstände, insbesondere aus Reststoffverbrennungsanlagen werden dadurch mit CO₂ behandelt, daß sie in Wasser suspendiert, relativ zu dem Wasser bewegt und während dieser Bewegung mit dem CO₂ in Kontakt gebracht werden.

EP 0 913 172 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Verbrennungsrückständen mit den Merkmalen des Oberbegriffes des Anspruches 1.

[0002] Die bei der Verbrennung von Reststoffen unvermeidbar entstehenden Rostaschen unterliegen gewissen Qualitätsmerkmalen, die ausschlaggebend für die wirtschaftliche Verwertung der Rostaschen sind. Eines dieser Merkmale ist der Gehalt der Aschen an unverbrannten Stoffen. Minimale Anteile unverbrannter Bestandteile in den Aschen von Verbrennungsanlagen werden meist durch die Einstellung bestimmter Feuerungsbedingungen erreicht. Ferner kann der Anteil unverbrannter Bestandteile der Asche durch nachgeschaltete Trennverfahren erreicht werden. Ein geeignetes Verfahren unter Verwendung einer Setzmaschine ist in der DE-PS 41 23 277 beschrieben. Dabei kann eine Separation verbrannter und unverbrannter Bestandteile durch das unterschiedliche Schwimm-Sinkverhalten der beiden Fraktionen "Unverbranntes" und "Verbranntes" erreicht werden. Ferner eignet sich das beschriebene Verfahren zur Trennung metallischer Bestandteile von nichtmetallischen und sogar zur Trennung von Metallfraktionen unterschiedlicher Dichte.

[0003] Ein anderes Qualitätsmerkmal für die wirtschaftliche Verwertung der Rostaschen ist deren Beständigkeit gegen Auslaugen von Schwermetallen, insbesondere Blei durch Niederschlagswasser. In der EP-PS 0 538 598 ist beschrieben, daß die Auslaugbeständigkeit verbessert werden kann, indem dem Flüssigkeitsbad eines Entaschers als chemische Puffer wirkende Zusätze zugeführt werden. Neben anderen Zusätzen wird die Verwendung von Kohlendioxid vorgeschlagen. Dieses Verfahren führt zu Änderungen des pH-Wertes der Asche bzw. des Ascheeluats, was mit dem in der DE-PS 41 23 277 beschriebenen Verfahren nicht oder nur in sehr geringem Umfang möglich ist.

[0004] Nachteilig an dem in EP-PS 0 538 598 beschriebenen Verfahren ist, daß die Einleitung gasförmiger Stoffe in den Entascher moderner Müllverbrennungsanlagen nur schwer möglich ist. Zur Herstellung des Kontaktes eines gasförmigen, kohlendioxidhaltigen Mediums mit der Flüssigkeit aus dem Entascher sollte diese besser abgezogen und extern behandelt werden. Nachteilig an dem bekannten Verfahren ist ferner, daß moderne Entascher nur über ein Flüssigkeitsbad mit vergleichsweise geringem Flüssigkeitsinhalt verfügen. Eine Direkteinleitung von Kohlendioxid oder kohlendioxidhaltigen Gasen in das Flüssigkeitsbad des Naßentaschers wäre zwar prinzipiell möglich. Die durch eine chemische Reaktion sich dabei bildenden Feststoffe (Karbonate) können jedoch die Gaseinlaßöffnungen durch Verkrustungen verstopfen. Ein geringer Füllstand des Flüssigkeitsbades erlaubt zudem nur eine unvollständige Ausnutzung des in dem verwendeten Gasstrom enthaltenen Kohlendioxids. Nachteilig ist auch, daß die Behandlung der Rostasche in einem räumli-

chen Zusammenhang mit dem Ascheaustrag des Naßentaschers steht. Dies wirkt sich insbesondere bei der Nachrüstung bestehender Anlagen ungünstig aus, da nicht immer in ausreichendem Maße Platz für den Einbau der erforderlichen Aggregate vorhanden ist.

[0005] In der älteren, nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung 197 07 914.8 ist ein Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe die in einer Müllverbrennungsanlage anfallende Rostaschen derart nachbehandelt wird, daß die Eigenschaften der Asche positiv beeinflußt werden. Bei diesem Verfahren werden die Rostaschen in einem ruhenden oder bewegten Bett von gasförmigem Kohlendioxid durchströmt. Das bewegte Bett wird dabei durch eine Fördereinrichtung für die feucht anfallende Rostasche erzeugt.

[0006] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das gattungsgemäße Verfahren so zu gestalten, daß der Kontakt zwischen dem Kohlendioxid und den Verbrennungsrückständen verbessert wird.

[0007] Diese Aufgabe wird bei einem gattungsgemäßen Verfahren erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0008] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren führt die pulsierende Strömung des Wassers zu einer sich wiederholenden Lockerung des Bettes und zu einem Aufschwimmen und Absinken der Partikel. Einzelne Partikel erfahren bei diesem Vorgang wiederkehrende Bewegungen relativ zu dem umgebenden Wasser, was zu einer Intensivierung des Stoffübergangs zwischen dem Kohlendioxid bzw. den in dem Wasser gelösten Stoffen und den festen Partikeln führt. Die auf diese Weise mit dem Kohlendioxid behandelte Rostasche weist eine verbesserte Beständigkeit gegen das Auslaugen von Schwermetallen, insbesondere Blei durch Niederschlagswasser auf.

[0009] Mehrere Ausführungsbeispiele der Erfindung seien nachfolgend in Verbindung mit der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Vorrichtung mit einem Verfahrensschema zur Behandlung von Verbrennungsrückständen und

Fig. 2 die Seitenansicht der Vorrichtung.

[0010] Die dargestellte Vorrichtung ist eine an sich bekannte Setzmaschine 1 zur Durchführung eines naßmechanischen Aufbereitungsprozesses für körniges Material. In einem Bunker 2 werden Verbrennungsrückstände, insbesondere Schlacke oder Rostasche aus einer Müll- oder Reststoffverbrennungsanlage bereit gehalten. An den Bunker 2 schließt sich eine Fördereinrichtung 3 an, über die die Rostasche von oben der Setzmaschine 1 zugeführt wird.

[0011] Die Setzmaschine 1 besteht aus einem Gehäuse 4, in dem ein Sieb- oder Lochboden 5 angeordnet ist. Unterhalb des Lochbodens 5 befindet sich in

dem Gehäuse 4 eine Kammer 6, die mit Wasser gefüllt ist. Auf dem Lochboden 5 ist ein Bett 9 aus den Verbrennungsrückständen aufgebaut, dessen Dichte von unten nach oben abnimmt. Eine gedachte Ebene trennt eine sogenannte Schwergutschicht 7 von einer sogenannten Leichtgutschicht 8.

[0012] In Verlängerung des Lochbodens 5 ist eine durch ein Wehr 10 begrenzte Auslaßkammer 11 für das Schwergut vorgesehen. Die Auslaßkammer 11 ist mit einer durch eine Klappe 12 verschließbare Auslaßöffnung 13 versehen. Die Klappe 12 ist durch einen Schwimmer 14 gesteuert, der die Höhe der Schwergutschicht 7 abtastet. Seitlich neben der Auslaßkammer 11 für das Schwergut ist eine Auslaßkammer 15 für das Leichtgut vorgesehen, die mit einer während des Betriebes ständig geöffneten Auslaßöffnung 16 versehen ist.

[0013] Die Auslaßöffnungen 13, 16 der Auslaßkammern 11, 15 sind jeweils mit einer Trennvorrichtung 17, 18 zur Abtrennung der Rostasche von dem Wasser verbunden. Der Wasserauslaß der Trennvorrichtungen 17, 18 ist mit einem Zwischenbehälter 19 verbunden. Der Zwischenbehälter 19 steht mit der Kammer 6 der Setzmaschine 1 über eine Leitung 20 in Verbindung, in der eine Umwälzpumpe 21 angeordnet ist. Über die Leitung 20 wird Wasser im Kreislauf durch die Setzmaschine 1 geführt. Ein Zusatz von Frischwasser in den Zwischenbehälter 19 sorgt für einen Ausgleich von Wasserverlusten.

[0014] Die Kammer 6 unterhalb des Lochbodens 5 steht über eine Öffnung 22 in der Seitenwand des Gehäuses 4 mit einer Pulschammer 23 in Verbindung. In dem oberen Teil der Pulschammer 23 wird ein Gaspolster 24 eingestellt. In die Pulschammer 23 wird impulsartig ein Gas, z. B. Luft eingedrückt, das das Wasser aus der Pulschammer 23 in die Kammer 6 drückt. Das Wasser tritt vertikal durch den Lochboden 5 in das aus den Rostaschen bestehende Bett 9 ein. Nach der Beendigung des Hubes strömt das Wasser teilweise zurück.

[0015] Die durch die impulsartige Aufgabe des Gases bewirkte, vertikal pulsierende Strömung des Wassers führt zu einer sich wiederholenden Lockerung des Bettes 9, verbunden mit einem Aufschwimmen und Absinken der Rostaschepartikel. Diese Bewegung der Partikel bewirkt eine Klassierung der Partikel, die in einer horizontale Schichtung des Bettes 9 mit der Ausbildung der zwei Schichten 7, 8 des Bettes 9 resultiert. Bei diesem Vorgang erfahren einzelne Rostaschepartikel wiederkehrende Bewegungen relativ zu dem umgebenden Wasser. Der vertikalen pulsierenden Strömung kann eine horizontale Strömung überlagert sein, mit der die Rostaschepartikel durch die Setzmaschine 1 transportiert werden. Diese horizontale Bewegung wird dadurch erreicht, daß ständig Rostasche aus der Auslaßöffnung 16 der Leichtgutseite abgeführt und Wasser in die Kammer 6 über die Leitung 20 zurückgeführt wird.

[0016] Während ihrer relativen Bewegung zu dem umgebenden Wasser werden die Rostaschepartikel mit CO₂ in Kontakt gebracht. Dies kann dadurch gesche-

hen, daß CO₂ in dem als Arbeitsfluid für den Betrieb der Setzmaschine 1 dienenden Wasser gelöst wird. Das CO₂-haltiges Wasser wird in einem vorzugsweise atmosphärischen oder auch unter erhöhtem Druck betriebenen Absorber 25 bereit. In diesem Absorber 25 wird Wasser, das der Kammer 6 entnommen wird, mit CO₂ beladen. Anschließend wird das Wasser in die Kammer 6 zurückgeführt. Da das Wasser mit der Rostasche in Kontakt steht, weist es einen hohen pH-Wert auf und ist aufgrund dessen in der Lage, verhältnismäßig große Mengen an CO₂ zu lösen. Die beschriebenen, sich wiederholenden Bewegungen der Rostaschepartikel relativ zu dem CO₂-haltigen Wasser führen zu einer Intensivierung des Stoffüberganges zwischen den in dem Wasser gelösten Stoffen und der Rostasche.

[0017] Als CO₂-Quelle wird Rauchgas, insbesondere Reingas aus einer Rauchgasreinigungsanlage verwendet. In dem Rauchgas kann das CO₂ zuvor durch physikalische Wäschen oder durch eine Druchwechseladsorption angereichert sein. Das CO₂ kann auch synthetisch gewonnen sein durch eine separate Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Materialien oder durch eine chemische Umsetzung von mineralischen Karbonaten, wie Calcit oder Dolomit mit Säuren, insbesondere mit solchen Säuren, die in der Rauchgasreinigung anfallen. Ebenso kann CO₂ aus Naturvorkommen eingesetzt werden.

[0018] Es ist auch möglich, gasförmiges CO₂ oder ein CO₂-haltiges Gas über eine Leitung 26 direkt in die mit Wasser gefüllte Kammer 6 einzublasen und durch den Lochboden 5 hindurch treten zu lassen. Dies führt zu einer Senkung der mittleren Dichte des Wasserstromes, der durch die Feststoffschichtung des Bettes 9 durchsetzt. Auf diese Art kann einerseits ein hoher Reaktionsumsatz erreicht werden, zum anderen kann damit die Wirkung der Klassierung günstig beeinflusst werden. Bekanntlich hängt das Setzverhalten eines körnigen Materials während der pulsierenden Flüssigkeitsbewegung in entscheidendem Maße von dem Verhältnis der Dichten des Feststoffes und des Arbeitsfluids ab.

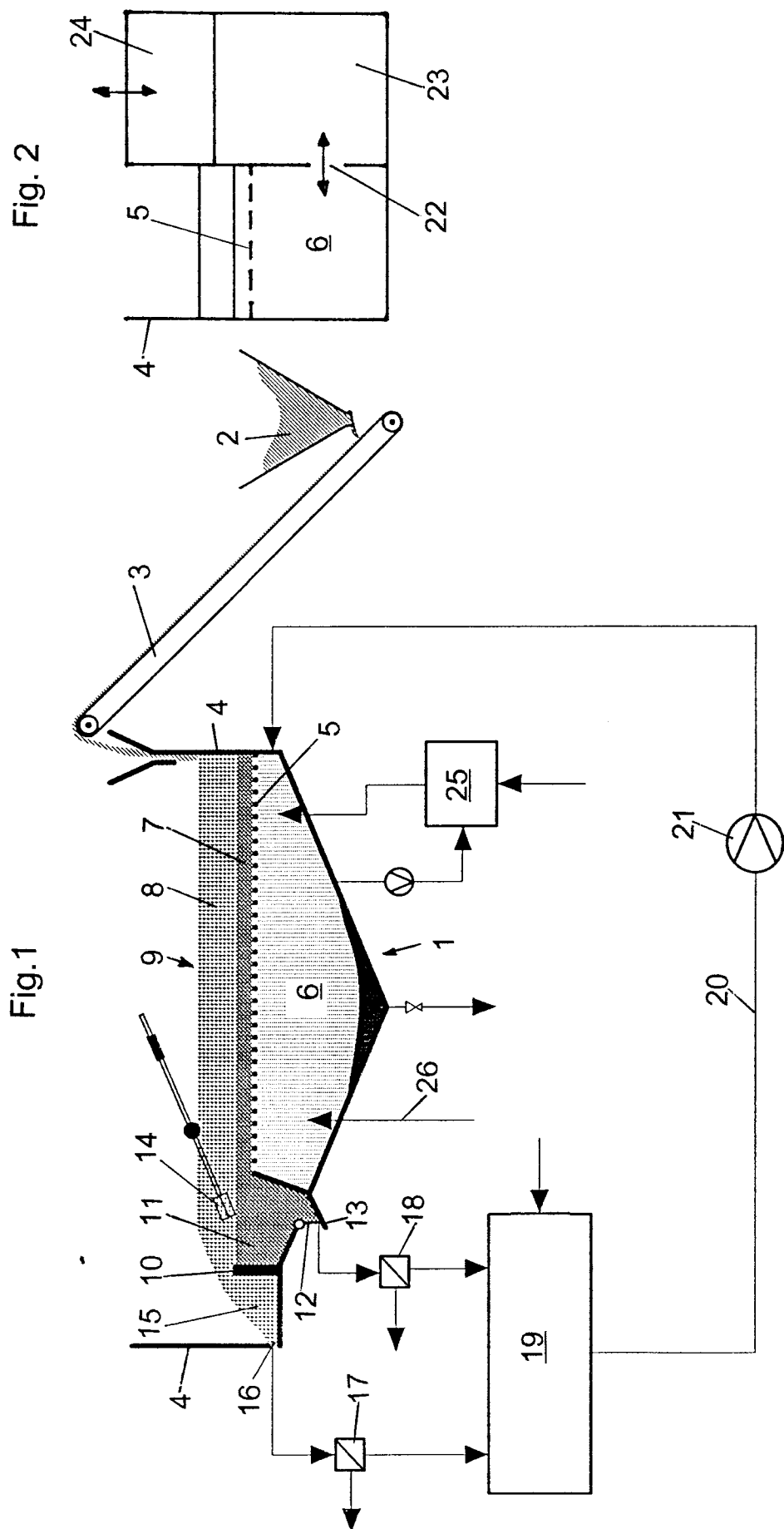
[0019] Das Gaspolster 24 der Pulschammer 23 kann aus CO₂ oder aus einem CO₂-haltigen Gas bestehen. Die das Gaspolster 24 umschließende Pulschammer 23 kann direkt als Absorber für das CO₂ verwendet werden, wenn das Umlaufwasser in fein verteilter Form in diese Pulschammer 23 eingebracht wird.

[0020] Dem Wasser kann ein als Fällungs- und/oder Flockungsmittel wirkendes Additiv oder ein Gemisch aus solcher Additiven zugesetzt werden. Die Additive bestehen aus hydrolysierbaren anorganischen Salze mit zwei- oder mehrwertigen Kationen oder aus wäßrigen Lösungen oder Suspensionen dieser Salze. In Frage kommen außerdem natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Schichtsilikate oder Zweischicht- oder Dreischichttonminerale wie Kaolin, Kaolinit, Montmorillonit, Bentonit, Vermiculit, Glimmer, Pyrophillit und andere Tonschichtminerale. Diese Additive verbessern die Auslaugbeständigkeit der Rost-

aschen und erhöhen deren mechanische Festigkeit.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Verbrennungsrückständen, insbesondere aus Reststoffverbrennungsanlagen mit CO₂ in einem bewegten Bett, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrennungsrückstände in Wasser suspendiert, relativ zu dem Wasser bewegt und während dieser Bewegung mit dem CO₂ in Kontakt gebracht werden. 5
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch das aus den Verbrennungsrückständen bestehende Bett eine vertikal gerichtete, pulsierende Strömung des Wassers geleitet wird. 15
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der pulsierenden Strömung des Wassers eine horizontale, kontinuierliche Strömung überlagert wird. 20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß gasförmiges CO₂ oder ein CO₂-haltiges Gas direkt in das die pulsierende Strömung ausführende Wasser eingeblasen wird. 25
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teilstrom des Wassers abgezogen, in einem externen Absorber mit CO₂ beladen und anschließend zurückgeführt wird. 30
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das die pulsierende Strömung des Wassers erzeugende Gaspolster aus einem CO₂-haltigen Gas besteht. 35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wasser oder den Verbrennungsrückständen aus hydrolysierbaren anorganischen Salzen mit zwei- oder mehrwertigen Kationen oder aus wäßrigen Lösungen oder Suspensionen dieser Salze bestehende Additive zugesetzt werden. 40
45
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wasser oder den Verbrennungsrückständen als Additive natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Schichtsilikate oder Zweischicht- oder Dreischichttonminerale zugesetzt werden. 50
55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 7445

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	EP 0 264 990 A (STAMICARBON) 27. April 1988 * Ansprüche *	1-6	A62D3/00
Y	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 9001 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J01, AN 90-002902 XP002087783 & JP 01 284382 A (NIPPON KOKAN KK) , 15. November 1989 * Zusammenfassung *	1-6	
Y	--- WO 97 30757 A (B C RESEARCH INC) 28. August 1997 * Seite 2, Zeile 5-6 * * Ansprüche 1,6; Abbildung 1 *	1-6	
A	--- EP 0 538 598 A (AUSTRIAN ENERGY & ENVIRONMENT) 28. April 1993		
A	--- FR 2 732 910 A (VIAFRANCE SA) 18. Oktober 1996		
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 7926 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 79-48066B XP002087784 & JP 54 062654 A (NIPPON KOKAN KK) , 19. Mai 1979 * Zusammenfassung *	1-6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14. Dezember 1998	
		Prüfer Dalkafouki, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 7445

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-12-1998

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0264990 A	27-04-1988	NL 8602447 A	18-04-1988
		JP 63171636 A	15-07-1988
		US 4957627 A	18-09-1990
WO 9730757 A	28-08-1997	AU 1715297 A	10-09-1997
EP 0538598 A	28-04-1993	AT 396104 B	25-06-1993
		AT 213191 A	15-10-1992
		DE 59205835 D	02-05-1996
FR 2732910 A	18-10-1996	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82