

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

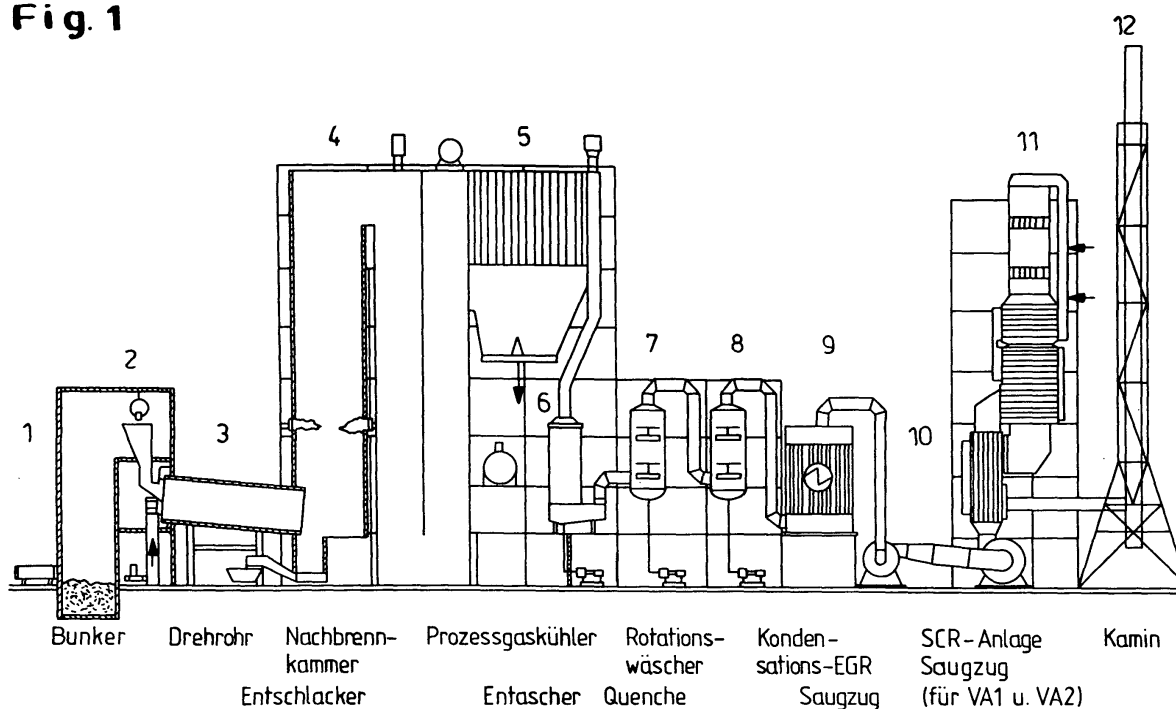
EP 1 271 053 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(43) Veröffentlichungstag:
02.01.2003 Patentblatt 2003/01(51) Int Cl.7: **F23G 5/50**, F23J 7/00,
F23J 15/04, F23G 5/14(21) Anmeldenummer: **02013485.4**(22) Anmeldetag: **17.06.2002**(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI(72) Erfinder:
• **Vosteen, Bernhard, Prof. Dr.**
51061 Köln (DE)
• **Beyer, Joachim**
51515 Kürten (DE)
• **Krippner, Peter**
51371 Leverkusen (DE)(30) Priorität: **29.06.2001 DE 10131464**(71) Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft**
51368 Leverkusen (DE)(54) **Verfahren zur korrosions- und emissionsarmen Mitverbrennung hochhalogener Abfälle in Abfallverbrennungsanlagen**

(57) Die Erfindung besteht in einem Verfahren und einer Vorrichtung zur korrosions- und emissionsarmen Mitverbrennung hochhalogener Abfälle, insbesondere Flüssigabfall, in Abfallverbrennungsanlagen, wobei die Abfallverbrennungsanlage mindestens einen Feuerraum, einen Abhitzeessel, eine mehrstufige Rauchgaswäsche, bestehend aus einer ein- oder mehr-

stufigen sauren Wäsche und einer alkalischen Wäsche, enthält, wobei in den primären und/oder sekundären Feuerraum Schwefel oder ein entsprechender Schwefelträger geregelt zudosiert wird. Die Regelung der Schwefelmenge erfolgt im wesentlichen proportional zur mit den Abfällen eingetragenen aktuellen Halogengesamtfracht im Kesselrauchgas.

Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die korrosions- und emissionsarme Mitverbrennung von hochhalogenierten Abfällen, vorzugsweise von Flüssigabfällen, in einer Abfallverbrennungsanlage. Unerwünschte freie Halogene wie z.B. freies Chlor Cl_2 , freies Brom Br_2 und/oder freies Jod I_2 bilden sich teilweise schon in der Feuerung und dann - in verstärktem Maße - mit beginnender Rauchgasabkühlung im nachfolgenden Kessel. Die temperaturabhängige, kinetisch begrenzte Nachbildung freier Halogene aus den entsprechenden Halogenwasserstoffen folgt der sogenannten Deacon-Reaktion, die erfreulicherweise aber stark gehemmt ist. Durch die geregelte, d.h. auf die jeweilige Halogensamtfracht abgestimmte Zugabe von Schwefel in den Feuerraum der Abfallverbrennungsanlage und das infolge Verbrennung daraus gebildete SO_2 gelingt es, diese freien Halogene noch im Kessel, d.h. auf dem Weg des Rauchgases bis zum Kesselende, weitgehend zu unterdrücken.

[0002] Eine Abfallverbrennungsanlage ist zum Beispiel in H.W. Fabian et al. [1] beschrieben. Typische Abfallverbrennungsanlagen enthalten einen primären Feuerraum (z.B. Drehrohrofen), einen sekundären Feuerraum (Nachbrennkammer), einen Abhitzeessel, mitunter auch einen elektrostatischen oder filternden Staubabscheider, eine Rauchgaswäsche mit z.B. einstufiger oder mehrstufiger saurer Wäsche (Quenche und z.B. saurer Rotationszerstäuber-Wäscher) und alkalischer Wäsche (z.B. alkalischer Rotationszerstäuber-Wäscher), gegebenenfalls auch mit einem Tropfenabscheider und z.B. einem Kondensationselektrofilter.

[0003] Bei der Verbrennung halogenhaltiger Abfälle entstehen im Feuerraum durch Hydrolyse zunächst überwiegend Halogenwasserstoffe wie HCl und in geringerem Umfang auch freie Halogene sowie Spuren zunächst ungebundener Halogenradikale und -atome. Mit der Rauchgasabkühlung rekombinieren letztere zu freien Halogenen. Zusätzlich bilden sich - insbesondere in Gegenwart metalloidreicher Flugstäube als Katalysatoren der Deacon-Reaktion ($4 \text{HX} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{X}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{X} = \text{Cl, Br oder I}$) - aus den Halogenwasserstoffen vermehrt freie Halogene wie Chlor Cl_2 . Das Ausmaß dieser Nachbildung freier Halogene gemäß der katalysierten Deacon-Reaktion ist von Art und Menge der Kesselflugstäube mitabhängig.

[0004] Freie Halogene sind aus vielen Gründen unerwünscht.

- Im Gegensatz zu den Halogenwasserstoffen sind freie Halogene im sauren Wäscherbereich unlöslich und können erst durch Chemisorption mit z.B. Natronlauge (NaOH) in der alkalischen Wäsche als Natriumhalogenid und - zu gleichen Teilen - als Natriumhypohalogenid ausgewaschen werden.
- Die Hypohalogenid-Konzentration im Wasser der alkalischen Wäsche muss - mittels eines ausreichenden Angebots an Reduktionsmitteln - niedrig gehalten werden, d.h. durch z.B. Hydrogensulfid oder Thiosulfat zum stabilen Natriumhalogenid reduziert werden, um reingasseitig Emissionen freier Halogene zu vermeiden. Bei unzureichendem Reduktionsmittelangebot besteht die Gefahr, dass gesetzlich vorgeschriebene Grenzwerte im Reingas nach Rauchgaswäsche nicht eingehalten werden.
- Höhere Konzentrationen freier Halogene im Kesselrauchgas können Korrosionen im Kessel wie auch in der weiteren Anlage verursachen.
- Freie Halogene begünstigen die sogenannte Denovo-Synthese von Dioxinen und Furanen im mittleren und hinteren Kesselbereich wie gegebenenfalls auch in einem dem Kessel direkt nachgeschalteten elektrostatischen oder filternden Staubabscheider.

[0005] Durch Unterdrückung freien Chlors und/oder anderer freier Halogene mittels SO_2 können die oben beschriebenen unerwünschten Wirkungen wie die Neubildung von Dioxinen und Furanen [1] unterdrückt oder zumindest stark eingeschränkt werden, vgl. [2], [3], [4].

[0006] Es ist bekannt, dass die freien Halogene noch im Kessel mit SO_2 reagieren. Freies Chlor z.B. reagiert mit SO_2 und Wasserdampf unter Bildung von SO_3 zurück zum Chlorwasserstoff, vgl. z.B. [1] zur Cl_2 -Unterdrückung. Auch freies Brom reagiert mit SO_2 , vgl. [5]; vermutlich führt diese Reaktion zwischen Br_2 und SO_2 aber nicht direkt zu Bromwasserstoff, sondern im Kessel zunächst zu SO_2Br_2 (Sulfurylbromid), das nachfolgend in der sauren Wäsche zur HBr und SO_4^{2-} hydrolysiert wird. Bei der Verbrennung hochhalogenierter Abfälle ist bisher nicht genau bekannt, welche Anteile der jeweiligen Halogenfracht im Kesselrauchgas zwischenzeitlich als freie Halogene X_2 (z.B. als Cl_2 und/oder Br_2) vorliegen; man weiß nur, dass - gemäß der Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Gleichgewichte der jeweiligen "Deacon-Reaktion" - im Fall Brom und Jod tendenziell ein weit höherer Anteil an freien Halogenen nachgebildet wird als im Fall Chlor.

[0007] Gemäß Fabian et al. [1] sollte das Mengenverhältnis von Schwefel und Chlor im verbrannten Abfallmenü derart sein, dass sich ein "molares Verhältnis von Schwefel/Chlor >1 " ergibt. Jedoch war nicht näher bekannt, wieviel "Chlor" (gemeint ist freies Chlor) als molare Bezugsgröße bei wechselnden Chorgesamtfrachten im Kesselrauchgas

zwischenzeitlich vorliegt. Entsprechende Ungewissheit bestanden und bestehen bis heute auch bei den anderen freien Halogenen wie insbesondere Br_2 und I_2 .

[0008] Bekannt ist auch, dass die (im starksauren Wäscherbereich nahezu unlöslichen und daher dort nicht auswaschbaren) freien Halogene wie z.B. Cl_2 und/oder Br_2 mit dem (im starksauren Wäscherbereich ebenfalls nahezu unlöslichen) Rest- SO_2 aus dem Kesselrohgas vor Quenche erst bei der nachfolgenden gemeinsamen Chemisorption im alkalischen Wäscher gelöst und dann auch stabil als z.B. NaX eingebunden werden, nämlich durch Reduktion des bei der Chemisorption neben NaX zunächst mitgebildeten, instabilen Hypohalogenids NaOX zum stabilen NaX , vgl. [6].

[0009] Bekannt ist schließlich auch, dass diese Reduktion von NaOX zum stabilen NaX nicht nur durch das Hydrogensulfid, das sich prozessintern aus dem im alkalischen Wäscher zugleich chemisorbierten Rest- SO_2 bildet, erfolgen kann, sondern auch durch ein in den alkalischen Wäscher extern eingespeistes Reduktionsmittel wie z.B. Thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), vgl. [7].

[0010] Die aus dem Stand der Technik bisher bekannten Maßnahmen an Abfallverbrennungsanlagen sind für eine zuverlässige und zugleich kostengünstige Unterdrückung und/oder Einbindung der bei der Verbrennung von hochhalogenierten Abfällen gebildeten freien Halogene nicht ausreichend. Infolge von gezielten Wechseln im Abfallmenü und von betrieblichen Schwankungen kommt es häufig zu variierenden Halogengesamtfrachten. Dennoch fehlen geeignete Maßnahmen für eine der aktuellen Halogengesamtfracht stets optimal angepasste Betriebsmittelzugabe und eine demzufolge kostenoptimierte Unterdrückung freier Halogene, insbesondere bei hohen Halogengesamtfrachten.

[0011] Die erfindungsgemäße Aufgabe ist es daher, ein Verfahren zur korrosions- und emissionsarmen Mitverbrennung hochhalogener Abfälle in Abfallverbrennungsanlagen unter minimalem Betriebsmittelverbrauch sowie minimalem Reststoffanfall zu finden.

[0012] Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe besteht in einem Verfahren und einer Vorrichtung zur korrosions- und emissionsarmen Mitverbrennung hochhalogener Flüssigabfälle in Abfallverbrennungsanlagen mit mindestens einem Feuerraum, einem Abhitzeessel, einer Rauchgaswäsche (z.B. bestehend aus einer ein- oder mehrstufigen sauren Wäsche und einer alkalischen Wäsche), wobei dem Feuerraum, neben sonstigen schwefelhaltigen Abfällen, Fest- oder Flüssigschwefelschwefel oder entsprechende Schwefelträger wie z.B. Abfallschwefelsäure geregelt zudosiert werden. Die Regelung der Zudosierung von Schwefel oder entsprechender Schwefelträger erfolgt - im wesentlichen - proportional zur aktuellen Halogengesamtfracht (z.B. der Chlor- und/oder Bromgesamtfracht) im Rauchgas.

[0013] Der Schwefel kann dem primären oder sekundären Feuerraum in Form von Festschwefel, Flüssigschwefel oder sonstiger Schwefelträger, wie z.B. Abfallschwefelsäure, direkt zugegeben werden.

[0014] Festschwefel wird vorzugsweise in pelletierter oder granulierter Form zugegeben. Diese Zugabeform hat den Vorteil, dass der pelletierte oder granulierten Festschwefel (z.B. sogenanntes Schwefelgranulat) sicher handhabbar sowie gut dosierbar ist, besser als z.B. pulverige Schwefelblüte. Das Schwefelgranulat wird bevorzugt durch pneumatischen Eintrag in den primären Feuerraum zugegeben. Der Eintrag des Schwefelgranulats sollte mit einem regelbaren Dosier- und Förderaggregat wie einer Dosierschnecke oder Vibrationsrinne erfolgen. Bevorzugt wird eine drehzahlregelbare Dosierschnecke mit anschließendem Injektor und pneumatischer Förderleitung zum Feuerraum, vorzugsweise zum Kopf des Drehrohrofens ("Einblasen des Schwefelgranulats"). Abfallschwefelsäure wird mittels einer regelbaren Dosierpumpe über Zerstäuberdüsen oder entsprechende Düsenstöcke in den primären oder sekundären Feuerraum zugegeben.

[0015] Sonstige schwefelhaltige Abfälle wie auch der geregelt zudosierte Fest- oder Flüssigschwefel oder Schwefelträger verbrennen im primären und/oder sekundären Feuerraum unter Bildung von SO_2 .

[0016] Die Zudosierung von Schwefel oder anderer Schwefelträger in den Feuerraum ist erfindungsgemäß - ausgehend von der aktuellen Rauchgas-Halogengesamtfracht - so zu regeln, dass ein rechnerisch ermittelter Soll- SO_2 -Gehalt im Rauchgas vor Kessel oder - alternativ - ein entsprechender Soll- SO_2 -Restgehalt im Kesselrohgas vor Quenche fortlaufend eingehalten wird.

[0017] Der geregelt zudosierte Schwefel oder Schwefelträger soll das SO_2 -Angebot im Kesselrauchgas hinreichend, aber nicht übermäßig erhöhen. Der sowohl für die Unterdrückung freier Halogene im Kessel als auch für die Hypochlorid-Reduktion in der nachfolgenden alkalischen Wäsche erforderliche SO_2 -Bedarf wächst mit der Halogengesamtfracht, d.h. der notwendige SO_2 -Gehalt im Rauchgas vor Kessel (nach Nachbrennkammer) bzw. der entsprechende SO_2 -Restgehalt im Kesselrohgas nach Kessel (vor Quenche) müssen mit der Halogengesamtfracht angehoben werden. Dabei ist der Anteil freier Halogene an der Halogengesamtfracht im Fall Brom oder gar Jod erheblich größer als im Fall Chlor und damit auch der spezifische, d.h. auf die Rauchgas-Halogengesamtfracht bezogene Schwefelbedarf.

[0018] Es wurde anhand von "Chlor- und Schwefelbilanzen" in betrieblichen Versuchen ermittelt, dass im Kesselrauchgas einer typischen Abfallverbrennungsanlage (betrieben mit Sauerstoffgehalten von z.B. 11 Vol.-% tr. O_2 und Wasserdampfgehalten von z.B. 10 ... 30 Vol.-% tr. H_2O) aus Chlorwasserstoff via der sogenannten Chlor-Deacon-Reaktion ($4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) mit fortschreitender Rauchgasabkühlung ca. 4 % von der Chlorgesamtfracht als freies Chlor Cl_2 nachgebildet werden. Von diesen 4 % an nachgebildetem freiem Chlor werden etwa 75 % (entsprechend etwa 3 % der Chlorgesamtfracht) noch im Kessel - via der Griffin-Reaktion $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{SO}_3$ - mit SO_2 und Wasserdampf wieder zu HCl zurückgebildet. Bei ausreichendem Schwefelangebot gelangen also ca.

99 % der Chlorfracht insgesamt als wasserlösliches HCl direkt ins Abwasser der sauren Wäsche. Dementsprechend gelangen nur ca. 1 % von der Chlorfracht insgesamt als freies Chlor Cl_2 ins Abwasser der anschließenden alkalischen Wäsche. Dort wird das freie Chlor Cl_2 zugleich mit dem SO_2 chemisorbiert und - bei ausreichendem Rest- SO_2 -Angebot aus dem Kesselrohgas vor Quenche - zu Natriumchlorid reduziert.

[0019] Aus Betriebsversuchen und entsprechenden Bilanzen für den Fall Brom wurde ermittelt, dass der nachgebildete Anteil freien Broms Br_2 im Kesselrauchgas einer Abfallverbrennungsanlage (betrieben mit Sauerstoffgehalten von z.B. 11 Vol.-% tr. O_2 und Wasserdampfgehalten von z.B. 10 ... 30 Vol.-% tr. H_2O) weit größer ist als der bei Chlor: Der Br_2 -Anteil lag hier nämlich nicht bei nur 4 % von der Halogengesamtfracht (vgl. Chlor), sondern zwischen 40 % bei kleineren Bromgesamtfrachten und 65 % bei sehr großen Bromgesamtfrachten.

[0020] Solche Bilanzen im Fall Brom belegen, dass das freie Brom bei ausreichendem SO_2 -Angebot noch im Kessel zu > 90 % unterdrückt wird, wahrscheinlich durch die Bildung von Sulfurylbromid SO_2Br_2 gemäß der Reaktionsgleichung $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Br}_2$. Unsere Betriebsversuche mit kleineren bis hin zu sehr großen Bromgesamtfrachten ergaben jedenfalls, dass - wie bisher nicht bekannt - schon im Kessel ein Reaktionsprodukt gebildet wird, wahrscheinlich dieses z.Zt. noch nicht direkt nachweisbare SO_2Br_2 , das - nachweislich - im sauren Wäscherbereich zu HBr und SO_4^{2-} hydrolysiert. Bei ausreichendem SO_2 -Angebot im Rauchgas findet man auch im Fall Brom ca. 99 % der Halogengesamtfracht als Bromid HBr im Abwasser der sauren Wäsche wieder. Auch in diesem Fall gelangen - ähnlich wie im Fall Chlor - nur ca. 1 % der Halogengesamtfracht als Br_2 ins Wasser der alkalischen Wäsche, wo es chemisorbiert und - bei ausreichendem Rest- SO_2 -Angebot - zum stabilen NaBr reduziert wird.

[0021] Die Halogenidfracht des sauren Abwassers ist also ein gutes Maß der Halogengesamtfracht des Kesselrauchgases, zumindest im stationären Betriebszustand, denn bei konstanter Beaufschlagung ist die Halogengesamtfracht des Kesselrauchgases sowohl im Fall Chlor als auch im Fall Brom - bei ausreichendem Schwefelangebot - zu ca. 99 % mit der Halogenidfracht des Abwassers der sauren Wäsche identisch.

[0022] Im instationären Betriebszustand dagegen, d.h. bei schnellen Frachtänderungen, folgt die mit dem sauren Abwasser aus der Quenche momentan ausgetragene Halogenidfracht der aktuellen Halogengesamtfracht des Kesselrauchgases nur langsam nach, d.h. sie erscheint mit dem Quenchenabwasser erst verspätet, nämlich zeitlich verzögert um die mittlere Verweilzeit des Waschwassers im Sumpf der sauren Wäsche (Größenordnung: z.B. 45 min).

[0023] Die Halogenid-Konzentration im sauren Abwasser ergibt sich z.B. aus einer Leitfähigkeitsmessung. Bekanntlich ist die elektrische Leitfähigkeit wässriger Halogenidlösungen stark temperaturabhängig; daher ist in die Leitfähigkeitsmessung zur Temperaturkompensation eine Temperaturmessung integriert. Die zugehörige Halogenidfracht im sauren Abwasser ergibt sich dann durch die Multiplikation der Halogenid-Konzentration mit dem z.B. mittels induktivem Durchflussmesser gemessenen Volumenstrom des sauren Abwassers.

[0024] Alternativ zu der beschriebenen indirekten Ermittlung der Rauchgas-Halogengesamtfracht als Halogenidfracht im sauren Abwasser könnte die aktuelle Rauchgas-Halogengesamtfracht auch direkt, aber vergleichsweise aufwendig aus den HX- und X_2 -Gehalten im Kesselrohgas und aus dem Rauchgasvolumenstrom oder einer dem Rauchgasvolumenstrom proportionalen Größe wie der Dampfleistung des Kessels bestimmt werden; dazu müssten z.B. mit Messgeräten auf Basis der Nah-Infrarot-Spektrometrie die HX- und X_2 -Gehalte im Kesselrohgas vor Quenche gemessen werden.

[0025] Um den Schwefelbedarf - ausgehend von der aktuellen Halogengesamtfracht - stets hinreichend zu decken, dabei aber nicht unnötig viel Schwefel anzubieten, empfiehlt sich für den zuzudosierenden Schwefelmassenstrom zunächst ein "primärer Regelkreis unter Nutzung einer betrieblich vorermittelten Schwefel-Dosierrampe". In diesem primären Regelkreis dient der kontinuierlich gemessene SO_2 -Restgehalt im Kesselrohgas vor Quenche (nach Kessel) als "geführte Regelgröße", siehe weiter unten.

[0026] Die Unterdrückung von intermediären freien Halogenen vollzieht sich - wie erläutert - im Kessel nicht immer vollständig, nämlich beispielsweise im Fall Chlor zu nur ca. 75 %. Die restlichen ca. 25 % freien Chlors gelangen in die alkalische Wäsche. Sofern dort von externer Seite keine sonstigen Reduktionsmittel zugesetzt werden, bedarf es also stets noch eines gewissen SO_2 -Restgehalts im Kesselrohgas vor Quenche (nach Kessel), um in der alkalischen Wäsche prozessintern hinreichend viel Bisulfid als Reduktionsmittel bereitzustellen.

[0027] Das aus dem Rest- SO_2 des Kesselrauchgases im alkalischen Wäscher prozessintern gebildete Bisulfid ist bekanntlich nicht oxidationsstabil, d.h. es dient dort nicht nur der erwünschten Reduktion von Hypochlorid (NaOCl), sondern reagiert zugleich auch mit gelöstem Sauerstoff. Der im Fall Chlor erforderliche SO_2 -Restgehalt im Kesselrohgas vor Quenche ist daher erheblich höher als der in der alkalischen Wäsche chemisorbierten Cl_2 -Restfracht - stöchiometrisch gesehen - entspräche. Diese Erkenntnisse führen für den Sollwert des SO_2 -Restgehalts im Kesselrohgas vor Quenche in Abhängigkeit von der aktuellen Chlorgesamtfracht ($\text{kg Cl}_{\text{ges}}/\text{h}$) bzw. - bei Bezug dieser Fracht auf den trockenen Rauchgasvolumenstrom - von der entsprechenden Cl_{ges} -Konzentration im Kesselrohgas ($\text{mg Cl}_{\text{ges}}/\text{Nm}^3_{\text{tr}}$) auf den Begriff einer anlagenspezifischen, betrieblich vorzuermittelnden "Schwefel-Dosierrampe".

[0028] Die Schwefel-Dosierrampe kann betrieblich - z.B. im Fall Chlor - folgendermaßen bestimmt werden: Man führt einen dazu erforderlichen "Betriebsversuch bei einer vorgewählten hohen Chlorgesamtfracht" durch und beginnt diesen mit einem zunächst stark überhöhten Schwefelangebot und demzufolge einem stark überhöhten SO_2 -Restgehalt

im Kesselrohgas vor Quenche (nach Kessel). Folglich besteht im alkalischen Wäscher zunächst auch ein erhebliches Bisulfid-Angebot; dagegen findet sich dort kein Hypochlorid und entsprechend ist im Reingas nach alkalischer Wäsche zunächst kein freies Chlor nachweisbar. Dann senkt man das Schwefelangebot schrittweise so weit ab, bis reingasseitig freies Chlor nachweisbar wird. Die vorgewählte Chlorgesamtfracht bzw. die entsprechende vorgewählte Cl_{ges} -Konzentration im Kesselrohgas ($\text{mg Cl}_{\text{ges}}/\text{Nm}^3_{\text{tr}}$), einerseits und der so ermittelte zugehörige SO_2 -Restgehalt im Kesselrohgas andererseits, bei dem freies Chlor merklich nachweisbar wird, bilden einen Punkt der Schwefel-Dosierrampe.

[0029] An sich genügt schon dieser eine Punkt, um einen Zusammenhang zwischen der Chlorgesamtfracht bzw. der Cl_{ges} -Konzentration im Rauchgas einerseits und dem notwendigen Mindestwert des kontinuierlich gemessenen SO_2 -Restgehalts im Kesselrohgas vor Quenche (nach Kessel) andererseits festzulegen, denn die Schwefel-Dosierrampe ist die Gerade durch diesen einen Messpunkt und den Koordinatenursprung. Die so ermittelte Gerade gibt demnach für einen weiten Chlorfrachtbereich hinreichend genau an, welcher Soll- SO_2 -Restgehalt im Kesselrohgas vor Quenche (nach Kessel) bei unterschiedlichen Chlorgesamtfrachten eingehalten werden muss, damit in der alkalischen Wäsche stets hinreichend Bisulfid vorliegt und die dort erwünschte Hypochlorid-Reduktion erfolgt, so dass kaum mehr freies Chlor Cl_2 im Reingas nach der alkalischen Wäsche vorzufinden ist oder nur eine minimale, unter einem vorgegebenen Grenzwert liegende Cl_2 -Reingaskonzentration.

[0030] Eine entsprechende anlagenspezifische Schwefel-Dosierrampe für die Zudosierung von Schwefel kann auch im Fall Brom oder Jod ermittelt werden.

[0031] Infolge des " SO_2 -Verzehrs" im Kessel muss der (betrieblich nicht gemessene) SO_2 -Gehalt im Rauchgas vor Kessel deutlich höher sein als der (betrieblich fortlaufend gemessene) SO_2 -Restgehalt im Kesselrohgas vor Quenche (nach Kessel). Die Bestimmung der Differenz, d.h. des halogenbedingten SO_2 -Verzehrs im Kessel kann rechnerisch erfolgen: Zur Berechnung im Fall Chlor ist beispielsweise die aktuelle Chlorgesamtfracht (bzw. die entsprechende Chloridfracht im sauren Abwasser) mit dem anlagenspezifischen Cl_2 -Umsatz im Kessel (z.B. 3 % von der Chlorgesamtfracht, nämlich 75 % von insgesamt 4 %) zu multiplizieren, dieser Wert dann durch die Molmasse von Cl_2 (70,914 kg Cl_2 /kmol) zu teilen und schließlich mit der Molmasse von Schwefeldioxid (64,06 kg S/kmol) zu multiplizieren. Dieser berechnete chlorbedingte SO_2 -Verzehr im Kessel ist nun dem der Chlorgesamtfracht entsprechenden SO_2 -Restbedarf laut Schwefel-Dosierrampe hinzuzurechnen. Schließlich ist noch der SO_2 -Verzehr durch die bekannte, unvermeidliche oxidative SO_2/SO_3 -Konversion zu berücksichtigen; in Abfallverbrennungsanlagen unter 11 Vol.-% Sauerstoff sind das ca. 8 % von der SO_2 -Gesamtfracht. Demzufolge ist der bisher ermittelte SO_2 -Gehalt im Rauchgas vor Kessel noch um den entsprechenden Faktor $1 + 0,08/0,92 = 1,09$ zu vergrößern. Der rechnerisch so ermittelte SO_2 -SOLL-Gehalt im Rauchgas vor Kessel bzw. der entsprechende Schwefelmassenstrom reicht sowohl für die kesselinterne Teilunterdrückung von freiem Chlor als auch für die Hypochlorid-Reduktion im Umlaufwasser der alkalischen Wäsche aus.

[0032] Entsprechend kann im Fall Brom verfahren werden. Hierbei wird die rauchgasseitige Bromgesamtfracht bzw. die abwasserseitige Bromidfracht mit dem für den Fall Brom ermittelten anlagenspezifischen Anteil intermediären freien Broms multipliziert. Dieser Anteil beträgt nach unseren Betriebsversuchen zwischen 40 % bei niedrigen Bromgesamtfrachten bis hin zu 65 % bei hohen Bromgesamtfrachten, ist also weit größer als im Fall Chlor. Im Gegensatz zum freien Chlor setzt sich das freie Brom mit SO_2 noch im Kessel weitgehend um (vermutlich zu SO_2Br_2), nämlich zu > 90 %. Näherungsweise ist im Kessel von einem 100 %igen Br_2 -Umsatz auszugehen. Zwecks Berechnung wird demzufolge die gesamte intermediäre Br_2 -Fracht durch die Molmasse von Br_2 (159,88 kg Br_2 /kmol) geteilt und mit der Molmasse von Schwefeldioxid (64,06 kg S/kmol) multipliziert. Mit einem entsprechenden Zuschlag um den Faktor 1,09 wird auch hier - wie oben beschrieben - noch der Schwefelverzehr infolge der oxidativen SO_2/SO_3 -Konversion berücksichtigt.

[0033] Das hier beschriebene alternative Vorgehen einer Regelung mit einem mitlaufend berechneten SO_2 -SOLL-Gehalt im Rauchgas vor Kessel als "geführtem Sollwert" eines primären Regelkreises ist immer dann von Interesse, wenn man den in der alkalischen Wäsche erforderlichen Reduktionsmittelbedarf für die Hypohalogenid-Reduktion nicht über das Rest- SO_2 aus dem Kesselrohgas vor Quenche decken will, sondern durch ein extern zugeführtes, oxidationsstabileres Reduktionsmittel wie Thiosulfat. In diesem Fall wird man die Schwefel-Dosierrampe auf Werte dicht über Null ("kein Bedarf für Rest- SO_2 als Reduktionsmittel") setzen; der zudosierte Schwefel dient also nur dem kesselinternen Halogen-Verzehr und statt des Rest- SO_2 aus dem Kesselrohgas bildet z.B. extern eingespeistes Thiosulfat das Reduktionsmittel.

[0034] Bei SO_2 -Mangel ins Reingas durchschlagendes freies Chlor oder Brom wird durch direkte Messung des Cl_2 - oder Br_2 -Gehalts im Reingas nach alkalischer Wäsche (z.B. nach Saugzug, aber wohlgeachtet noch vor einem gegebenenfalls nachgeschaltetem SCR-Katalysatorbett) gemessen, vorzugsweise mittels einer elektrochemischen Messzelle wie dem sogenannten Chemosensor der Fa. Dräger Sicherheitstechnik (vgl. [8]). Das Messgas wird im Bypass kontinuierlich aus dem Rauchgaskanal abgezogen, getrocknet und dann im Chemosensor analysiert. Freies Chlor (oder freies Brom) bewirkt in der Messzelle des Chemosensors eine Spannungsänderung, die in eine Konzentration umgerechnet wird. Wegen der großen Querempfindlichkeit des Sensors gegenüber den im Reingas vor SCR mitgehaltenen Stickoxiden (NO_x) sind die primären Cl_2 -Messwerte allerdings bezüglich der NO_x -bedingten Cl_2 -Scheinanzeige mittels des aktuellen NO_x -Reingasgehalts fortlaufend zu korrigieren.

[0035] Alternativ könnte man zur Kontrolle der Cl_2 - oder Br_2 -Gehalte im Reingas nach Rauchgaswäsche (z.B. nach Saugzug, aber wohlgedenkt noch vor einem gegebenenfalls nachgeschaltetem SCR-Katalysatorbett) - anstelle oder zusätzlich zu der elektrochemischen Messzelle - aber auch ein anderes kontinuierlich anzeigendes Cl_2 - oder/und Br_2 -Messgerät positionieren, z.B. ein Gerät auf Basis der Nah-Infrarot-Spektrometrie.

[0036] Im Fall Chlor muss die Reingas-Messung durchschlagender freier Halogene vor SCR-Katalysatorbett erfolgen, da das freie Chlor beim Reingasdurchgang durch die SCR nachweislich - gemäß der am SCR-Katalysator katalysierten Chlor- Deacon-Reaktion unter den dort vorliegenden Reingasbedingungen (geringe Chlor-Restfracht, hoher Wasserdampfgehalt, ca. 300°C) - weitgehend zu HCl zurückreagiert. Dies gilt allerdings nicht für freies Brom (Brom-Deacon-Reaktion) und freies Jod (Jod-Deacon-Reaktion).

[0037] Eine weitere Kontrolle der ausreichenden Bereitstellung von SO_2 wäre z.B. auch durch Messung des Hypohalogenid-Gehalts im Abwasser der alkalischen Wäsche möglich.

[0038] Bei sprunghafter Erhöhung des Durchsatzes an hochhalogenierten Abfällen folgt die Halogenidfracht im Abwasser der sauren Wäsche der aktuellen Halogengesamtfracht im Rauchgas - wie erläutert - verzögert, bedingt durch die Verweilzeit des sauren Abwassers im sauren Wäscherumlauf/Wäschersumpf.

[0039] Im Fall derartiger sprunghafter Frachtanhebungen wird also der Soll- SO_2 -Gehalt (sei es der rechnerisch geführte Soll- SO_2 -Gehalt im Rauchgas vor Kessel oder der über eine Leitfähigkeits- und Abwassermengenmessung direkt geführte Soll- SO_2 -Restgehalt im Kesselrohgas vor Quenche) trotz des Regelungseingriffs durch den primären Regelkreis nicht ausreichend schnell der aktuellen Halogengesamtfracht angepasst, so dass es zwischenzeitlich zu einem SO_2 -Mangel und demzufolge zu einem unerwünschten Durchschlag von z.B. freiem Cl_2 oder Br_2 ins Reingas nach alkalischer Wäsche kommen kann.

[0040] Um durch schnelle Frachtanhebungen bedingte Durchbrüche gänzlich zu vermeiden, muss die zudosierte Schwefelmenge rechtzeitig angehoben und zwischenzeitlich so lange überhöht werden, z.B. um 5-100 %, bevorzugt um 10-50 %, bis die vom primären Regelkreis angeforderte Schwefelmenge wieder allein für die X_2 -Unterdrückung und die NaOX -Reduzierung ausreicht.

[0041] Um diese Anhebung zu realisieren, wird der Soll- SO_2 -Restgehalt im Kesselrohgas vor Quenche über einen "erweiterten Regelkreis" um bis zu $1000 \text{ mg SO}_2/\text{Nm}^3_{\text{tr}}$ erhöht, beispielsweise im Fall Chlor ab einem Cl_2 -Gehalt im Reingas $\geq 0,5 \text{ mg Cl}_2/\text{Nm}^3_{\text{tr}}$ und zunehmend mit der Höhe des im Reingas gemessenen Cl_2 -Gehalts. Damit ist gesichert, dass auch bei sprunghafter Chlorfrachterhöhung im Kesselrohgas vor Quenche stets ein genügend großer SO_2 -Überschuss vorliegt.

[0042] Alternativ kann die Schwefelmenge auch beim entsprechenden ersten Ansteigen der Halogenid-Fracht im sauren Abwasser (als Indiz für eine erfolgende sprunghafte Erhöhung der Halogengesamtfracht) überhöht werden, vorzugsweise proportional zur beobachteten Anstiegsgeschwindigkeit der Leitfähigkeit.

[0043] Beide Maßnahmen, sowohl der mögliche Eingriff auf Grund der Konzentration freien Halogens im Reingas hinter Rauchgaswäsche als auch der mögliche Eingriff auf Grund eines schnellen Ansteigens der Halogenidfracht im sauren Abwasser, können im "erweiterten Regelkreis" zusammen oder getrennt genutzt werden.

[0044] Das erfindungsgemäße Verfahren zur kontrollierten Unterdrückung von freien Halogenen kann sinngemäß auch bei diskontinuierlicher Abfallaufgabe ("Gebinde-Fahrweise") eingesetzt werden. In diesem Fall ist die Dosierung von Schwefel und/oder sonstiger Schwefelträger mit der Gebindeaufgabe zu koppeln, d.h. periodisch anzuheben und zwar - je nach Halogen- oder Halogenidinhalt der Gebinde - sowohl hinsichtlich Höhe, Zeitpunkt und Dauer des zugehörigen Schwefel-Dosierstoßes.

[0045] Die an den Aufgabetafel gebundene, hinsichtlich Höhe, Zeitpunkt und Zeitdauer auf die Gebindegröße abgestimmte Dosierung von Schwefel und/oder sonstiger Schwefelträger kann auf automatisch eingelesene individuelle Bar-Codes zu Heizwert, Halogenart und Halogenmenge der einzelnen Gebinde zurückgreifen.

[0046] Für den Fall, dass Schwefel-Granulat zudosiert wird, ist die Vorrichtung zur Zudosierung auch hier bevorzugt eine Dosierschnecke mit nachfolgender pneumatischer Förderstrecke zum primären Feuerraum.

[0047] Für den Fall, dass Abfallschwefelsäure zudosiert wird, ist die Vorrichtung zur Zudosierung des Schwefels bevorzugt eine Dosierpumpe mit nachfolgender Düse oder Düsenstock, über die in den primären oder sekundären Feuerraum zerstäubend eingedüst wird.

[0048] Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass durch die geregelte Zudosierung von Schwefel oder sonstigen Schwefelträgern in den Feuerraum gleich an zwei Stellen der Verbrennungsanlage freie Halogene wie Cl_2 und/oder Br_2 beseitigt werden, nämlich einmal schon im Abhitzekegel (direkte Gasphasenreaktion mit SO_2) und zum anderen in der alkalischen Wäsche (Hypohalogenid-Reduktion mit aus chemisorbiertem Rest- SO_2 gebildetem Bisulfid). Durch die geregelte Zudosierung von Schwefel proportional zur variierenden Halogengesamtfracht (primärer Regelkreis) und die Störgrößenaufschaltung mit zwischenzeitlicher Überhöhung der Schwefelmenge bei Durchschlagen von freien Halogenen ins Reingas (erweiterter Regelkreis mit Störgrößenaufschaltung) wird sichergestellt, dass einerseits der Mindestbedarf an Schwefel gedeckt wird, andererseits aber die saure bzw. alkalische Wäsche nicht unnötig mit oxidierten Schwefelverbindungen wie $\text{SO}_3/\text{SO}_4^{2-}$ (saure Wäsche) bzw. SO_2 (alkalische Wäsche) belastet werden. Demnach erfolgt kein unnötig hoher Schwefelverbrauch und damit auch kein unnötig hoher Alkaliverbrauch, weder in

der alkalischen Wäsche (Verbrauch an NaOH), noch in einer nachgeschalteten Abwasserbehandlung / Schwermetallfällung (z.B. Verbrauch an $\text{Ca}(\text{OH})_2$), und somit schließlich auch kein unnötig hoher Anfall von zu deponierenden Reststoffen wie z.B. Calciumsulfatdihydrat $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$.

Literatur

[0049]

[1] H.W. Fabian, P. Reher und M. Schoen
"How Bayer incinerates wastes",
Hydrocarbon Processing, April 1979, S. 183

[2] R.D.Griffin
"A New Theorie of Dioxin Formation in Municipal Solid Waste
Combustion",
Chemosphere Vol. 15 (1986), S. 1987-1990;

[3] T. Geiger, H. Hagemeyer, E. Hartmann, R. Römer, H. Seifert
"Einfluss des Schwefels auf die Dioxin- und Furanbildung bei der Klärschlammverbrennung",
VGB Kraftwerkstechnik 72(1992), S. 159-165;

[4] P. Samaras, M. Blumenstock, D. Lenoir, K. W. Schramm, A. Ketttrup
"PCDD/F Prevention by Novel Inhibitors: Addition of Inorganic S- and N-Compounds in the Fuel before Combustion",
Environ. Sci. Technol. 34 (2000), S. 5092 -5096

[5] D.A. Oberacker, D.R. Roeck, R. Brzezinski
"Incinerating the Pesticide Ethylene Dibromid (EDB: a Field-Scale Trial
Burn Evaluation Environmental Performance",
Report EPA/600/D-88/198, Order No. PB89-118243 (1988)

[6] EP 0 406 710

[7] W. Oppenheimer, K. Marcek: "Thermische Entsorgung von Produktionsabfällen",
Entsorgungs-Praxis 6 (2000), S. 29- 33

[8] Fa. Dräger Sicherheitstechnik: Produktspezifikation für DrägerSensor Cl_2 - 68 09 725

Figuren und Beispiele

[0050] Es zeigen:

Figur 1 Schema einer Abfallverbrennungsanlage (Sonderabfall-Verbrennungsanlage VA1 im BAYER-Entsorgungszentrum Leverkusen-Bürrig)

Figur 2 Geschlossene Schwefelbilanz über Feuerung, Kessel und saure Wäsche für die Verbrennung hochchlorierter Abfälle

Figur 3 Chlorbilanz (HCl-Austrag mit dem Abwasser der sauren Wäsche bzw. NaCl-Austrag mit dem Abwasser der alkalischen Wäsche)

Figur 4 Primärer Regelkreis

Figur 5 Schwefel-Dosierrampe für die Verbrennung hochchlorierter Abfälle

Figur 6 Ermittlung eines Punktes der linearen Schwefel-Dosierrampe

Figur 7 Sprunghafte Anhebung der Halogengesamtfracht im Rauchgas und demgegenüber verzögerter Anstieg

der Halogenidfracht im sauren Abwasser

Figur 8 Beispiel für Cl_2 -Durchbruch bei sprunghafter Frachtanhebung unter Nutzung allein des primären Regelkreises

Figur 9 Erweiterter Regelkreis mit Störgrößenaufschaltung

Figur 10 Korrektur der Cl_2 -Scheinanzeige infolge NO_x -Querempfindlichkeit eines Cl_2 -Messgeräts im Reingas vor SCR

Figur 11 Aufgeprägte Chlorfrachtsprünge zum in nachfolgender Figur 12 dargestellten Versuch unter Nutzung des erweiterten Regelkreises

Figur 12 Bei Nutzung des erweiterten Regelkreises mit Störgrößenaufschaltung ist trotz sprunghafter Frachtanhebung ein Cl_2 -Durchbruch nicht zu beobachten

Figur 13 Geschlossene Schwefelbilanz über Feuerung, Kessel und saure Wäsche für die Verbrennung hochbromierter Abfälle

Figur 14 Brombilanz (HBr-Austrag mit dem Abwasser der sauren Wäsche bzw. NaBr-Austrag mit dem Abwasser der alkalischen Wäsche)

Figur 15 Vergleich der Leitfähigkeit von wässrigen HCl- und HBr-Lösungen

Figur 16 Rückkonversion von Cl_2 zu HCl beim Reingasdurchgang durch die nachgeschaltete SCR

[0051] Figur 1 zeigt eine typische Abfallverbrennungsanlage (hier die Sonderabfall-Verbrennungsanlage VA1 im BAYER-Entsorgungszentrum Leverkusen-Bürrig) mit Aufgabevorrichtungen für Festabfälle und Gebinde 1 sowie für Flüssigabfälle 2, dem Drehrohrofen 3, der Nachbrennkammer 4, dem Abhitzekegel 5, der Quenche 6, dem sauren Rotationszerstäuberwäscher 7, dem alkalischen Rotationszerstäuberwäscher 8, der Kondensations-EGR 9, Saugzügen 10, einer nachgeschalteten SCR-Entstickungsanlage 11 und dem Kamin 12.

[0052] Figur 2 zeigt beispielhaft für den Fall Chlor, d.h. die Verbrennung hochchlorierter Abfälle, eine "geschlossene Schwefelbilanz über Feuerung, Kessel und saure Wäsche". Diese Darstellung liefert den Nachweis, dass im Kessel ca. 3 % der Chlorgesamtfracht als intermediäres Cl_2 noch im Kessel mittels SO_2 wieder zu HCl und SO_3 zurückreagieren; das dabei gebildete SO_3 findet man im sauren Quenchenabwasser als SO_4^{2-} wieder. Die betrieblichen Versuche zu Figur 2 wurden unter einem konstanten hohen Schwefelangebot bei schrittweise steigender Chlorgesamtfracht durchgeführt. Abszisse des Diagramms ist die Chlorfracht insgesamt, bezogen auf den trockenen Rauchgasvolumenstrom, also beschrieben als $\text{mg Cl}_{\text{ges}}/\text{Nm}^3_{\text{tr}}$. Ordinate des Diagramms ist der "Schwefelmassenstrom", enthalten im rauchgasseitigen SO_2 bzw. im abwasserseitigen SO_4^{2-} , jeweils ebenfalls bezogen auf den trockenen Rauchgasvolumenstrom von ca. 40 000 $\text{Nm}^3_{\text{tr}}/\text{h}$ an der hier untersuchten Anlage ($\text{mg S}/\text{Nm}^3_{\text{tr}}$). Mitangegeben in Figur 2 sind einige SO_2 -Messwerte hinter der sauren Wäsche, also im sauer gewaschenen Reingas vor der alkalischen Wäsche, um zu belegen, dass das rohgasseitige SO_2 (nach Kessel/vor Quenche) den sauren Wäscherbereich erwartungsgemäß passiert.

[0053] Figur 3 zeigt die zugehörige Chlorbilanz, nunmehr einschließlich der alkalischen Wäsche (alkalischer Rotationszerstäuberwäscher (ARW)), um beispielhaft zu belegen, dass - bei ausreichendem Schwefelangebot - 99 % der Chlorgesamtfracht als HCl in die saure Wäsche und nur 1 % der Chlorgesamtfracht als Cl_2 in die alkalische Wäsche gelangen und dort (über das Rest- SO_2 im Kesselrohgas vor Quenche) letztlich zum stabilen Chlorid reduziert werden.

[0054] Figur 4 zeigt beispielhaft für den Fall Chlor den primären Regelkreis mit Nutzung der chlorespezifischen Schwefel-Dosierrampe 13 unter Führung des Rest- SO_2 -SOLL-Werts 14a im Kesselrohgas 14 vor Quenche anhand der Halogenidfracht im Quenchenabwasser; letztere wird aus dem HCl-Gehalt 15 im Abwasser (bestimmt anhand temperaturkompensierter Leitfähigkeitsmessung 16) durch Multiplikation mit dem Abwasservolumenstrom 17 (MID-Messung) ermittelt. Die Eindosierung des erforderlichen Massenstroms an Schwefelgranulat 18 zum Kopf des primären Feuerwerks (Drehrohrofen) 3 erfolgt über die Dosierschnecke 19 und eine pneumatische Transportleitung 20. Stellgröße ist die Drehzahl des Dosierschneckenantriebs 21. Diese Drehzahl wird über den P-I-Regler R.3332 22 verändert. Dieser Regler 22 gleicht den hinter dem Abhitzekegel 5 gemessenen Rest- SO_2 -IST-Wert 14a ständig mit dem gemäß Schwefeldosierrampe 13 erforderlichen Rest- SO_2 -SOLL-Wert 23 ab.

[0055] Figur 5 zeigt - wiederum beispielhaft für den Fall Chlor - die im primären Regelkreis (Figur 4) genutzte, betrieblich vorermittelte chlorespezifische Schwefel-Dosierrampe. Zur ihrer Ermittlung wurden 6 Verbrennungsversuche

mit unterschiedlicher Gesamtfrachten durchgeführt. Die Hauptparameter dieser Betriebsversuche sind in Tabelle 1 angegeben. Bei jedem der Betriebsversuche wurde der Durchsatz eines hochchlorierten Flüssigabfallgemisch von Dichlorpropan DCP und chloriertem Kohlenwasserstoff CKW (mit jeweils bekannten Chlorgehalten) konstant gehalten. Die jeweilige Chlorfracht (bezogen auf den trockenen Rauchgasvolumenstrom von ca. 40000 Nm³_{tr}/h) ist als Abszissenwert in Figur 5 abzulesen; die Ordinate in Figur 5 gibt den notwendigen Rest-SO₂-SOLL-Wert (Mindest-SO₂-Restgehalt) im Kesselrohgas vor Quenche an, bezogen auf den trockenen Rauchgasvolumenstrom.

Versuchs-Nr.		1	2	3	4	5	6
Durchsatz DCP/CKW	kg/h	600	1800	1400	3000	3000	3000
Chlorgehalt ¹	%	41,6	59	56	55,7	55	55
Brennwert	MJ/kg	21	19,6	19	19,6	20	20
eingetragene Clges-Fracht ²	kg/h	250	1062	826	1671	1650	1650
ausgetragene Chloridfracht ³	kg/h	250	1100	700	1400	1300	1500
SO ₂ im Kesselrohgas bei Versuchsbeginn ⁴	mg/Nm ³ _{tr}	600	1400	900	1700	1400	1400

¹ Chlorgehalt gemäß Laboranalyse des eingesetzten CKW/DCP-Gemischs

² ermittelt über den Chlorgehalt und den verbrannten Gemischmengenstrom

³ im Quenchenabwasser, d.h. ermittelt über die HCl-Konzentration und den Abwassermengenstrom

⁴ Voreinstellung zu Versuchsbeginn, abgeschätzt aus vorausgegangenen Vorversuchen

Tabelle 1: Hauptparameter der 6 Betriebsversuche zur Ermittlung der Schwefel-Dosierrampe im Fall Chlor (VA2-Rauchgasvolumenstrom ca. 40000 Nm³_{tr}/h)

[0056] Figur 6 zu Versuch 4 in Tabelle 1 belegt beispielhaft das Vorgehen bei der Ermittlung eines Punktes der Schwefel-Dosierrampe. Das Diagramm zeigt die Gehalte an Rest-SO₂ im Kesselrohgas (linke Ordinate) und an freiem Chlor im Reingas nach alkalischer Wäsche, gemessen hinter Saugzug (rechte Ordinate) in Abhängigkeit der Versuchszeit. Es wurde zunächst ein hoher SO₂-Restgehalt im Kesselrohgas vorgewählt und mit Versuchsbeginn dann langsam erniedrigt. Ab einem SO₂-Restgehalt von etwa 1400 mg SO₂/Nm³_{tr} im Kesselrohgas vor Quenche beginnt die Cl₂-Konzentration im Reingas vor SCR schwach anzusteigen, bis es nach 12:30 Uhr bei etwa 500 mg Rest-SO₂/Nm³_{tr} zu einem merklichen Anstieg des freien Chlors (Cl₂-Durchbruch) kommt. Der SO₂-Restgehalt, ab dem die Cl₂-Kon-

zentration im Reingas stark ansteigt, und die zugehörige Cl_{ges} -Konzentration im Rauchgas (hier ca. $36 \text{ g Cl}_{\text{ges}}/\text{Nm}^3_{\text{tr.}}$) legen einen Punkt der Schwefel-Dosierrampe fest. Die weiteren Versuche belegen, dass die Schwefel-Dosierrampe tatsächlich eine Gerade ist.

[0057] Wie Figur 7 zu einer gezielten sprunghaften Anhebung des Halogendurchsatzes - wiederum am Beispiel Chlor - zeigt, folgt die über das Abwasser der sauren Wäsche indirekt ermittelte Halogenidfracht der aktuellen Halogengesamtfracht im Rauchgas verzögert nach, bedingt durch die Größe des Wäschersumpfes.

[0058] Figur 8 zeigt den bei sprunghafter Frachtanhebung durch diese Verzögerung bedingten SO_2 -Mangel infolge nacheilender Erfassung der aktuellen Halogengesamtfracht sowie den - bei alleinigem Betrieb des primären Regelkreises - noch zu beobachtenden Cl_2 -Durchbruch ins Reingas nach alkalischer Wäsche. Nach Inbetriebnahme des primären Regelkreises um 13:45 Uhr fährt der primäre Regelkreis den SO_2 -Restgehalt im Kesselrohgass vom vorgeählten Wert zunächst auf den gemäß der Schwefel-Dosierrampe momentan tatsächlich erforderlichen Wert zurück. Um 14:35 Uhr erfolgte hier nun die gezielt herbeigeführte sprunghafte Chlorfrachterhöhung von 900 kg/h auf 1400 kg/h (vgl. Figur 7). Infolge der verzögerten Erfassung der schnell ansteigenden aktuellen Chlorgesamtfracht und somit verzögerter Nachführung des SO_2 -Restgehalts kommt es im Reingas nach 45 min (16:15 Uhr) zu einem Ansteigen der Cl_2 -Konzentration und schließlich zu einem " Cl_2 -Durchbruch" auf Werte $> 5 \text{ mg Cl}_2/\text{Nm}^3_{\text{tr.}}$ im Reingas. Wenn der SO_2 -Restgehalt schließlich den erforderlichen Endwert erreicht, ist zugleich der Cl_2 -Durchbruch beendet.

[0059] Derartige Cl_2 -Durchbrüche lassen sich mit dem in Figur 9 dargestellten, gegenüber dem primären Regelkreis erweiterten "Regelkreis mit Störgrößenaufschaltung" unterbinden. Gemäß dem erweiterten Regelungskonzept wird der Rest- SO_2 -SOLL-Wert 14a im Kesselrohgass 14 vor Quenche nicht allein über die Schwefel-Dosierrampe 13 gemäß der nacheilenden Chloridfracht des sauren Abwassers geführt und damit die zudosierte Schwefelmenge 18 allmählich angehoben. Vielmehr wird der Rest- SO_2 -SOLL-Wert 14a im Kesselrohgass 14 vor Quenche zwischenzeitlich gezielt überhöht, sobald im Reingas nach alkalischer Wäsche 8 / hinter Saugzug 10 (aber wohlgernekt noch vor nachgeschaltetem SCR-Katalysatorbett) vermehrt freies Chlor zu messen ist. Zu dieser Messung des freien Chlors wird vorzugsweise ein Chemosensor 25 der Fa. Dräger Sicherheitstechnik eingesetzt. Das Messgas wird kontinuierlich aus dem Rauchgaskanal abgezogen, getrocknet und analysiert. Das freie Chlor bewirkt in der Messzelle des Chemosensors 25 eine Spannungsänderung, die in eine Konzentration umgerechnet wird. Wegen der großen Querempfindlichkeit des Sensors 25 gegenüber dem im Reingas vor SCR noch mitenthaltenen Stickoxid NO_x 26 wird der primäre Cl_2 -Messwerte aus dem Sensor 25 bezüglich der NO_x -bedingten Scheinanzeige mit gerätespezifischen Korrekturfaktoren 27 korrigiert (Berechnung der Scheinanzeige 28, Subtraktion der Scheinanzeige vom primären Cl_2 -Meßwert 29).

[0060] Die Cl_2 -Scheinanzeige ΔCl_2 (28) infolge NO_x -Querempfindlichkeit der installierten Dräger-Messzelle 25 folgt einer einfachen gerätespezifischen Korrekturgleichung, z.B. in der Form $\Delta\text{Cl}_2/\text{ppm} = a \cdot \text{NO}_x/(\text{mg}/\text{Nm}^3_{\text{tr.}})$. Bei gelegentlich hohen NO_x -Gehalten im Reingas vor SCR ist es - angesichts des niedrigen Cl_2 -Grenzwerts - ratsam, eine Korrekturgleichung der Form $\Delta\text{Cl}_2/\text{ppm} = a' \cdot [(\text{NO}_x/(\text{mg}/\text{Nm}^3_{\text{tr.}}))^2 - b' \cdot \text{NO}_x/(\text{mg}/\text{Nm}^3_{\text{tr.}})]$ anzusetzen und die Koeffizienten a' und b' dieser Korrekturgleichung durch entsprechende Betriebsmessungen abzusichern; dies kann z.B. am betrieblichen Rauchgas bei NO_x -reicher, aber chlorfreier Fahrweise direkt erfolgen (Messergebnisse in Figur 10).

[0061] Wie Figur 9 weiterhin zeigt, wird der NO_x -korrigierte Cl_2 -Messwert ab einem vorwählbaren Cl_2 -Gehalt 30 im Reingas von z.B. $0,5 \text{ mg Cl}_2/\text{Nm}^3_{\text{tr.}}$ durch den Regler R.3401 31 in eine zusätzliche SO_2 -Anforderung umgesetzt, die im Verstärker 32 nochmals um einen vorwählbaren Verstärkungsfaktor 33, z.B. den Faktor 10, angehoben werden kann. Diese zusätzliche SO_2 -Anforderung wird im "Störgrößens-Additionsgerät" 34 zu der SO_2 -Anforderung seitens des primären Regelkreises - hinzuaddiert. So erhöht sich der SO_2 -SOLL-Wert 23 um z. B. $1000 \text{ mg SO}_2/\text{Nm}^3_{\text{tr.}}$. Der Regler 22 gleicht nun wieder den hinter Abhitzekeßel 5 gemessenen Rest- SO_2 -IST-Wert 14a ständig mit dem gemäß der beschriebenen Störgrößens-Aufschaltung erhöhten Rest- SO_2 -SOLL-Wert 23 ab

[0062] Damit ist gesichert, dass bei einer sprunghaften Chlorfrachterhöhung stets ein genügend großes SO_2 -Angebot vorliegt.

[0063] Als redundante Sicherheitsmaßnahme gegen Cl_2 -Durchbrüche kann auch der zeitliche Anstieg der Chloridfracht im Quenchenabwasser mitverwertet werden, z.B. über einen regelungstechnischen Differenzierbaustein DIF (Differenzierung des zeitlichen Anstiegs 24), um im Fall eines schnellen Anstiegs auch von hier aus den Rest- SO_2 -SOLL-Wert 23 unmittelbar zu überhöhen.

[0064] Alle Maßnahmen zur zwischenzeitlichen Anhebung des Rest- SO_2 -SOLL-Werts 23 über den allein von der Schwefel-Dosierrampe 13 nacheilend angeforderten Rest- SO_2 -SOLL-Wert hinaus können zusammen (Addition in Störgrößens-Additionsgerät 34) oder getrennt eingesetzt werden.

[0065] Um die Wirkung des erweiterten Regelkreises mit Störgrößenaufschaltung zu demonstrieren, wurden in einem weiteren Betriebsversuch nochmals große Sprünge der Chlorgesamtfracht gezielt herbeigeführt, vgl. Figur 11. Trotz der in Figur 11 gezeigten starken und schnellen Frachtänderungen lieferte der erweiterte Regelkreis (Figur 9) das in Figur 12 gezeigte hervorragende Ergebnis: Bei Inbetriebnahme des erweiterten Regelkreises um 12:40 Uhr fällt der SO_2 -Restgehalt zunächst auf den gemäß Schwefel-Dosierrampe der Chlorgesamtfracht entsprechenden Wert von ca. $1200 \text{ mg SO}_2/\text{Nm}^3_{\text{tr.}}$ zurück. Nach der Chlorfrachtabsenkung von 1500 kg/h auf 1100 kg/h um 13:10 Uhr verringert sich der SO_2 -Restgehalt im Kesselrohgass weiter. Um 14:30 Uhr wird dann die Chlorfracht sprunghaft angehoben.

Durch das Auftreten von freiem Chlor $> 0,5 \text{ mg/Nm}^3_{\text{tr}}$ im Reingas erfolgt daraufhin über den Regler R. 3401 (vgl. Figur 9) eine voreilende Überhöhung des Rest-SO₂-SOLL-Werts und damit eine zügige Anhebung des tatsächlichen SO₂-Restgehalts im Kesselrohgas vor Quenche um ca. 1000 mg SO₂/Nm³ tr. Demzufolge kommt es zu keinem Cl₂-Durchbruch, vielmehr geht der Cl₂-Gehalt im Reingas sogleich wieder auf Werte $< 0,5 \text{ mg/Nm}^3_{\text{tr}}$ zurück. Hinweis: Um 16:10 Uhr kam es zu einer kurzzeitigen Störung der Schwefel-Dosierschnecke; demzufolge sank der SO₂-Restgehalt kurzzeitig tief ab, so dass es im Reingas nochmals zu einem kleinen Peak an freiem Chlor kam (16:15 Uhr). Als Antwort des erweiterten Regelkreises auf vergleichbare starke Frachtsprünge wie zuvor werden also - im Gegensatz zum primären Regelkreis (vgl. Figur 4) allein - nur noch äußerst kleine Cl₂-Peaks im Konzentrationsbereich $<< 5 \text{ mg Cl}_2/\text{Nm}^3_{\text{tr}}$ festgestellt.

[0066] Die bisher beschriebenen Beispiele beschränkten sich im wesentlichen auf die Verbrennung chlorhaltiger Abfälle. Wie aber die geschlossene Schwefelbilanz für Brom in Figur 13 sowie die Brombilanz in Figur 14 belegen, treffen die früher am Beispiel Chlor ermittelten Grundzusammenhänge im Prinzip auch bei den anderen Halogenen - wie dem hier als weiteres Beispiel betrachteten Brom - zu, allerdings sind weit höhere Anteile der freien Halogene im Spiel.

[0067] Analog zu Figur 2 für den Fall Chlor zeigt Figur 13 für den Fall Brom, dass im Kessel ein Br₂-Anteil von im Mittel ca. 61 % an der Bromgesamtfracht (statt 3 % im Fall Chlor) umgesetzt wird. Hinweis: Der im Versuch verbrannte bromreiche Flüssigabfall enthielt neben 25 % Brom auch ca. 3 % Chlor; dies Chlor ist in Figur 13 berücksichtigt, d.h. das dargestellte Auswertungsergebnis ist "chlorbereinigt".

[0068] Analog zu Figur 3 für den Fall Chlor zeigt Figur 14 für den Fall Brom, dass auch hier nur ca. 1 % der Gesamtfracht in die alkalische Wäsche gelangen, d.h. trotz des wesentlich höheren Anteils freien Broms an der Bromgesamtfracht werden - bei hinreichendem Schwefelangebot - auch hier 99 % der Bromgesamtfracht in der sauren Wäsche abgeschieden.

[0069] Als letztes zeigt Figur 15 den Vergleich der Leitfähigkeit (temperaturkompensiert auf 20°C) von wässrigen HCl- und HBr-Lösungen. Bei gleicher Leitfähigkeit ist der Massengehalt an Bromid gegenüber dem Massengehalt an Chlorid - entsprechend dem Molmassenverhältnis $\text{HBr}/\text{HCl} = 80,948 / 36,465 = 2,22$ - etwas mehr als doppelt so groß.

[0070] Viele hochchlorierte Flüssigabfälle enthalten kein Brom oder nur wenig Brom. Die meisten hochbromierten Flüssigabfälle dagegen enthalten neben Brom auch merklich Chlor. Bei Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen kann man im Fall solcher brom- und zugleich chlorreichen Abfälle, ohne bei der späteren Berechnung des Schwefelbedarfs einen nennenswerten Fehler zu machen, z.B. allein von Brom (als Haupthalogen) ausgehen, d.h. sich nur auf die Leitfähigkeitskurve wässriger Bromidlösungen beziehen, sofern man - bei der anschließenden Berechnung des Schwefelbedarfs - auch wieder nur von Bromid ausgeht, d.h. die zugehörige Molmasse von HBr benutzt. Auf diesem Wege wird bei Auswertung der Leitfähigkeitsmesswerte anstelle der mitvorhandenen Chloridmenge eine hinsichtlich des Schwefelbedarfs "äquivalente Bromidmenge" ermittelt.

[0071] Abschließend belegt Figur 16 die oben mehrfach angesprochene Tatsache, dass das freie Chlor beim Reingasdurchgang durch eine nachgeschaltete Reingas-SCR gemäß der am metalloxidreichen SCR-Katalysator katalysierten Chlor-Deacon-Reaktion - unter den dort vorliegenden Reingasbedingungen (geringe Chlor-Restfracht, hoher Wasserdampfgehalt, ca. 300°C) - weitgehend zu HCl zurückreagiert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosions- und emissionsarmen Mitverbrennung hochhalogenierter Flüssigabfälle in Abfallverbrennungsanlagen, wobei die Abfallverbrennungsanlage mindestens einen Feuerraum (3), einen Abhitzeessel (5), eine mehrstufige Rauchgaswäsche, bestehend aus saurer Wäsche (7) und alkalischer Wäsche (8), enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Feuerraum (3) in Abhängigkeit von der Halogengesamtfracht und Halogenart geregelt Schwefel oder ein geeigneter Schwefelträger zudosiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schwefelmenge proportional zur aktuellen Chlor-, Brom- oder Jodgesamtfracht im Abfall geregelt zudosiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schwefelmenge gemäß einer betrieblich ermittelten Schwefel-Dosierlampe, die den bei der aktuellen Halogengesamtfracht erforderlichen SO₂-Restgehalt im Rohgas nach Kessel (vor Quenche) für jeweils Chlor-, Brom- oder Jodreiche Abfälle festlegt, geregelt zudosiert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die lineare Schwefel-Dosierlampe für jeweils chlor-, brom- oder jodreiche Abfälle betrieblich ermittelt wird, indem für mindestens eine größere Chlor-, Brom- oder Jodfracht im Abfall der jeweils minimal erforderliche SO₂-Gehalt im Kesselrohgas bestimmt wird, bei dem -

im stationären Betriebszustand - kein oder nur eine unter einem vorgegeben Grenzwert liegende Menge an freiem Chlor, Brom oder Jod im Reingas nach der Rauchgaswäsche nachgewiesen werden kann.

- 5 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aktuelle rauchgasseitige Halogengesamtfracht annähernd als Halogenidfracht im Abwasser der sauren Rauchgaswäsche, d.h. als Produkt von Halogenidkonzentration und Abwasservolumenstrom, kontinuierlich bestimmt wird.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aktuelle rauchgasseitige Halogengesamtfracht rauchgasseitig, über Halogen- und Halogenwasserstoff-Speziesmessungen im Kesselrohgas vor Quenche (nach Kessel) und den trockenen Rauchgasvolumenstrom oder eine dem Rauchgasvolumenstrom proportionale Größe wie die Dampfleistung des Kessels, kontinuierlich bestimmt wird.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schwefelmenge, die der Halogengesamtfracht im Rauchgas bzw. der Halogenidfracht im Abwasser der sauren Wäsche gemäß der Schwefel-Dosierrampe entspricht, kurzfristig um 5-100 %, bevorzugt 10-50 %, überhöht wird, sobald freies Chlor, Brom oder Jod im Reingas nach der Rauchgaswäsche, aber noch vor einem gegebenenfalls nachgeschalteten SCR-Katalysatorbett gemessen wird.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schwefelmenge, die der Halogengesamtfracht im Rauchgas bzw. der Halogenidfracht im Abwasser der sauren Wäsche gemäß der Schwefel-Dosierrampe entspricht, kurzfristig um 5-100 %, bevorzugt 10-50 %, erhöht wird, sobald ein schneller Anstieg der Halogenid-Konzentration im Abwasser der sauren Wäsche gemessen wird.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schwefel in Form von Festschwefel, Flüssigschwefel oder Abfallschwefelsäure zugegeben wird.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** Festschwefel in pelletierter oder granulierter Form über regelbare Dosierorgane zudosiert wird.
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Festschwefel durch pneumatischen Förderung in den primären Feuerraum eingespeist wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abfallschwefelsäure über regelbare Dosierpumpen dem primären oder sekundären Feuerraum zudosiert wird.
- 40 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abfallschwefelsäure über eine Zerstäuberdüse oder entsprechende Düsenstöcke in den primären oder sekundären Feuerraum eingespeist wird.
- 45 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei periodisch wechselnder Halogengesamtfracht im Rauchgas infolge der zeitgetakteten Aufgabe von halogenreichen Einzelgebinden eine an den Aufgabetakt gebundene, hinsichtlich Höhe, Zeitpunkt und Zeitdauer auf die Gebindegröße abgestimmte Dosierung von Schwefel und/oder sonstigen Schwefelträgern erfolgt.
- 50 15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die an den Aufgabetakt gebundene, hinsichtlich Höhe, Zeitpunkt und Zeitdauer auf die Gebindegröße abgestimmte Dosierung von Schwefel und/oder sonstigen Schwefelträgern auf automatisch eingelesene individuelle Bar-Codes zu Heizwert, Halogenart und Halogenmenge der Gebinde zurückgreift.
- 55 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hypohalogenid-Reduktion in der alkalischen Wäsche über das dort aus dem Rest-SO₂ des Kesselrohgasen prozessintern gebildete Bisulfid und zugleich oder allein durch ein extern zugeführtes Reduktionsmittel wie Thiosulfat erfolgt
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine betrieblich für rein chlorhaltige Abfälle ermittelte Schwefel-Dosierrampe auch für die Verbrennung von Halogengemischen, die neben Chlor weitere Halogene enthalten, benutzt wird.
18. Abfallverbrennungsanlage mit Feuerraum (3), einem Abhitzeessel (5), einer mehrstufigen Rauchgaswäsche be-

stehend aus saurer Wäsche (7) und alkalischer Wäsche (8), **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abfallverbrennungsanlage Regeleinrichtungen zur geregelten Zudosierung von Schwefel und/oder sonstiger Schwefelträger in den primären oder sekundären Feuerraum (3), (4) enthält.

- 5 19. Abfallverbrennungsanlage nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Dosieraggregate und Förderaggregate zur geregelten Zudosierung von Schwefel oder sonstiger Schwefelträger in den primären oder sekundären Feuerraum (3), (4) enthält.
- 10 20. Abfallverbrennungsanlage nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aggregat zur geregelten Zudosierung des Schwefels oder sonstiger Schwefelträger ein regelbares Förderaggregat wie eine Vibrationsrinne oder eine Dosierschnecke (19) ist.
- 15 21. Abfallverbrennungsanlage nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aggregat zur geregelten Zudosierung der Abfallschwefelsäure eine regelbare Dosierpumpe ist und über eine Düse und/oder einen Düsenstock in den primären oder sekundären Feuerraum (3), (4) eingedüst wird.
- 20 22. Abfallverbrennungsanlage nach einem der Ansprüche 18 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Regeleinrichtung in einem primären Regelkreis mit Soll-Wert-Führung des kontinuierlich gemessenen SO_2 -Restgehalts im Kesselrohgas vor Quenche oder in einem entsprechenden erweiterten Regelkreis mit zusätzlicher Störgrößenaufschaltung besteht, wobei der primäre Regelkreis die Schwefelzudosierung gemäß einer Schwefel-Dosierrampe proportional zur aktuellen Halogengesamtfracht im Rauchgas bzw. zur Halogenidfracht im sauren Abwasser regelt.
- 25 23. Abfallverbrennungsanlage nach einem der Ansprüche 19 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Regeleinrichtung in einem primären Regelkreis mit Soll-Wert-Führung des mitlaufend berechneten SO_2 -Gehalts im Rauchgas vor dem Kessel oder in einem entsprechenden erweiterten Regelkreis mit zusätzlicher Störgrößenaufschaltung besteht, wobei der primäre Regelkreis die Schwefelzudosierung anhand einer kontinuierlichen halogenspezifischen Umsatzberechnung über die Drehzahl des Dosieraggregats unter Berücksichtigung der Förderkennlinie des Dosieraggregats proportional zur aktuellen Halogengesamtfracht im Rauchgas bzw. zur Halogenidfracht im sauren Abwasser regelt.
- 30 24. Abfallverbrennungsanlage nach Anspruch 22 oder 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** der entsprechende erweiterte Regelkreis - bei beginnendem Cl_2 -Durchschlag ins Reingas und/oder bei schnellem Anstieg des Halogenid-Gehalts im sauren Abwasser - die Schwefelzudosierung zeitweilig überhöht (Störgrößenaufschaltung).
- 35 25. Abfallverbrennungsanlage nach einem der Ansprüche 22 oder 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Regelkreis eine Schwefel-Dosierrampe nach Anspruch 4 genutzt wird.
- 40 26. Abfallverbrennungsanlage nach einem der Ansprüche 22 bis 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aktuelle Halogenfracht nach einem der Ansprüche 5 oder 6 bestimmt ist.

Fig. 1

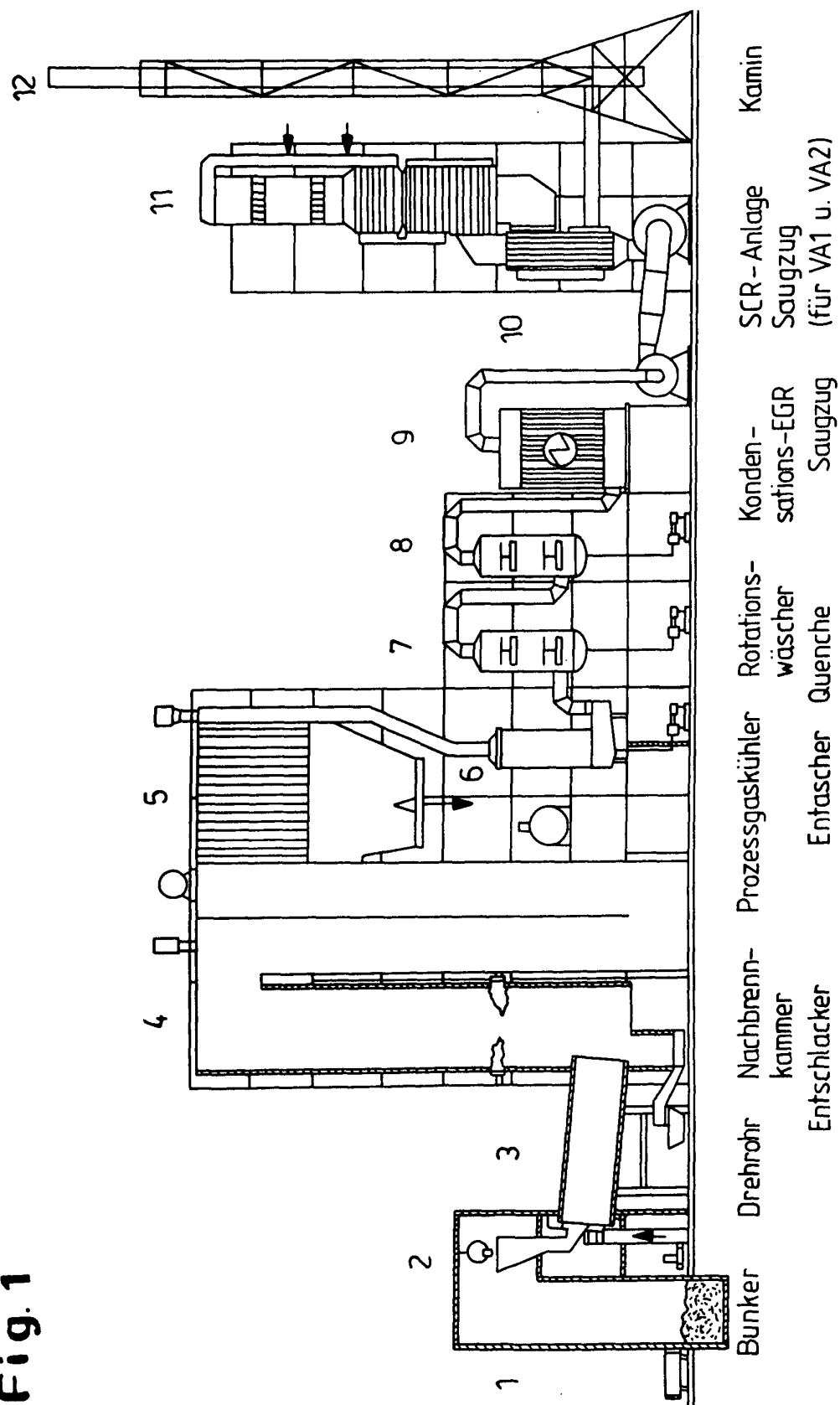


Fig. 2

Schwefelbilanzierung - Chlor

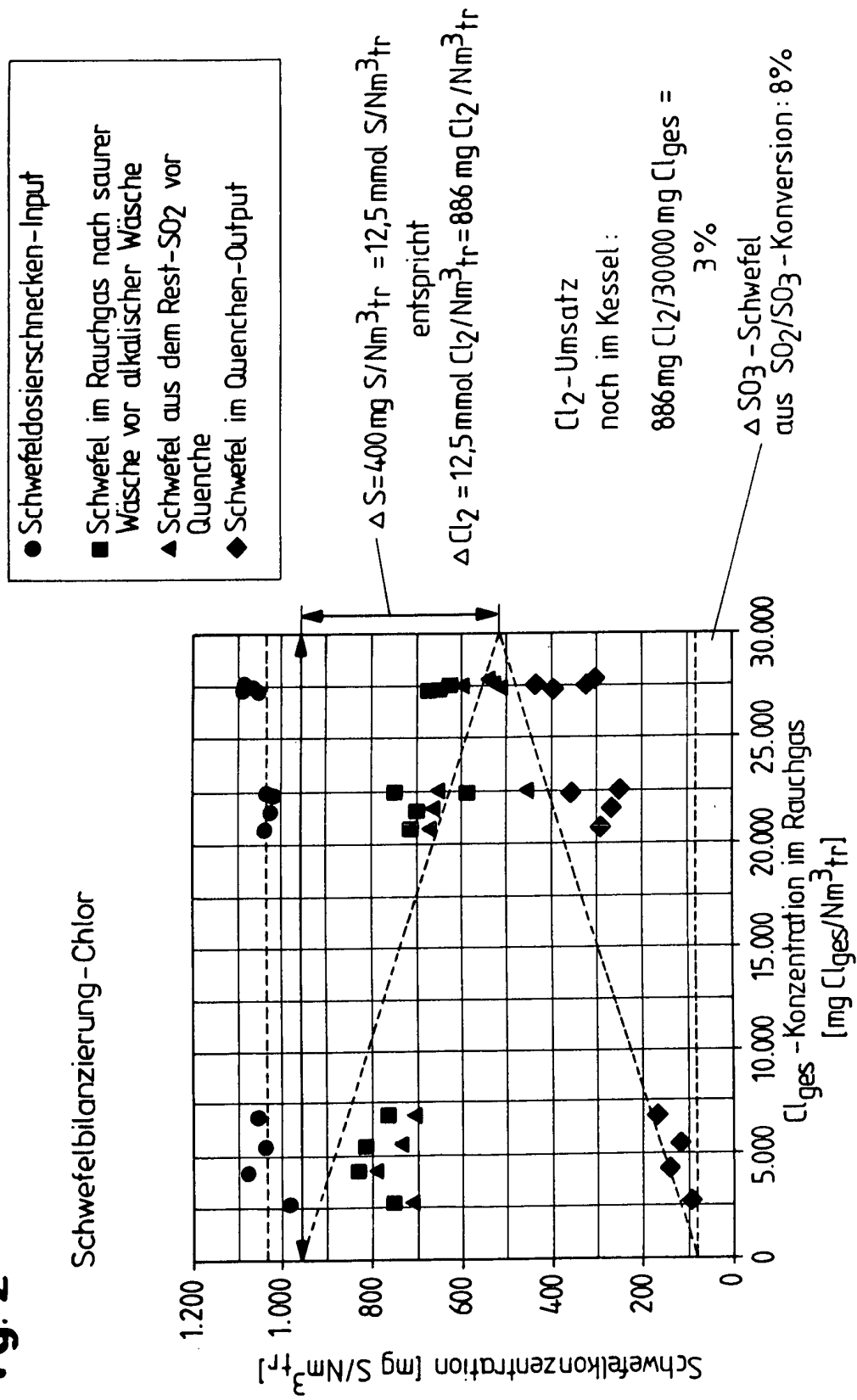


Fig. 3

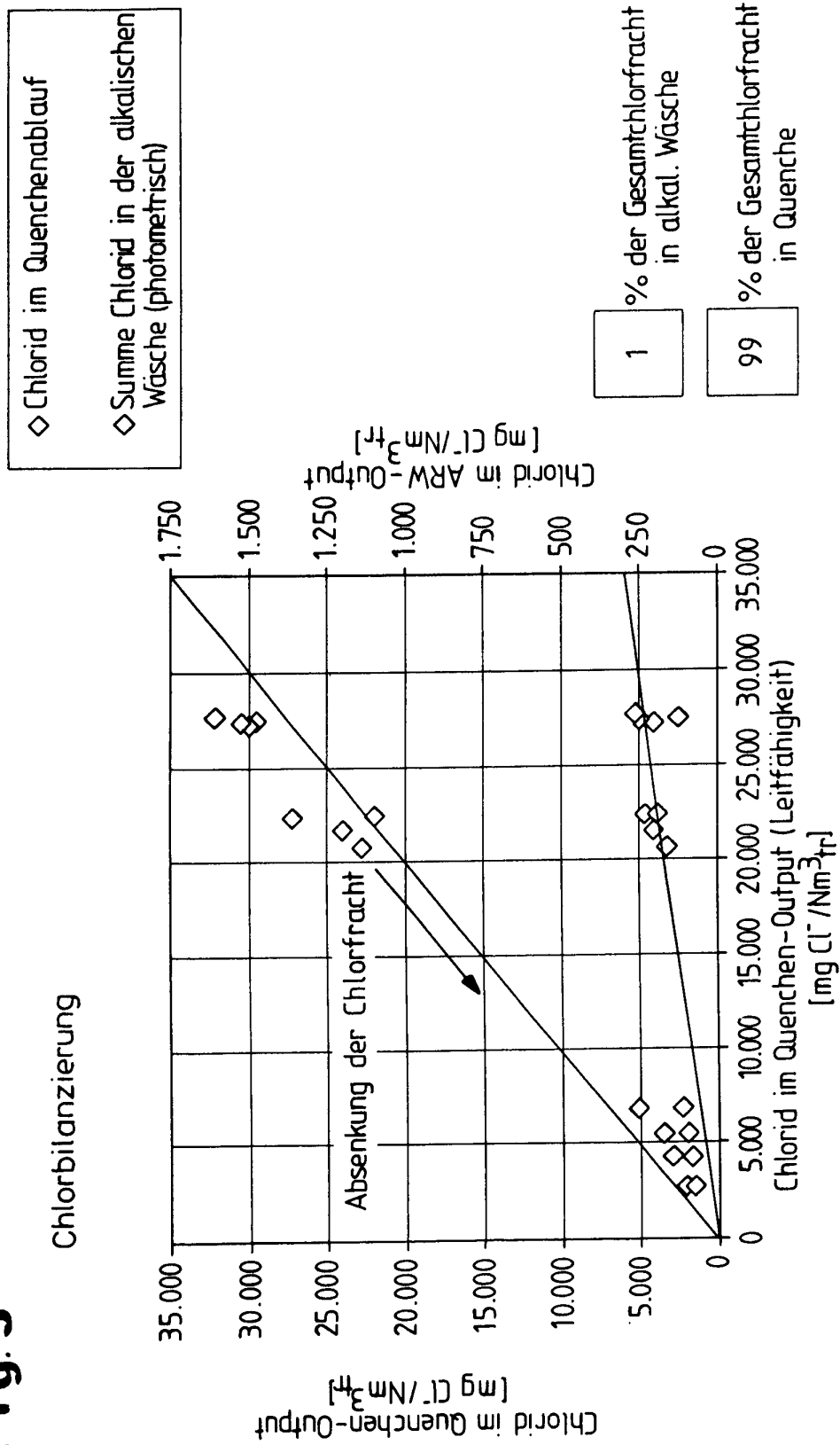


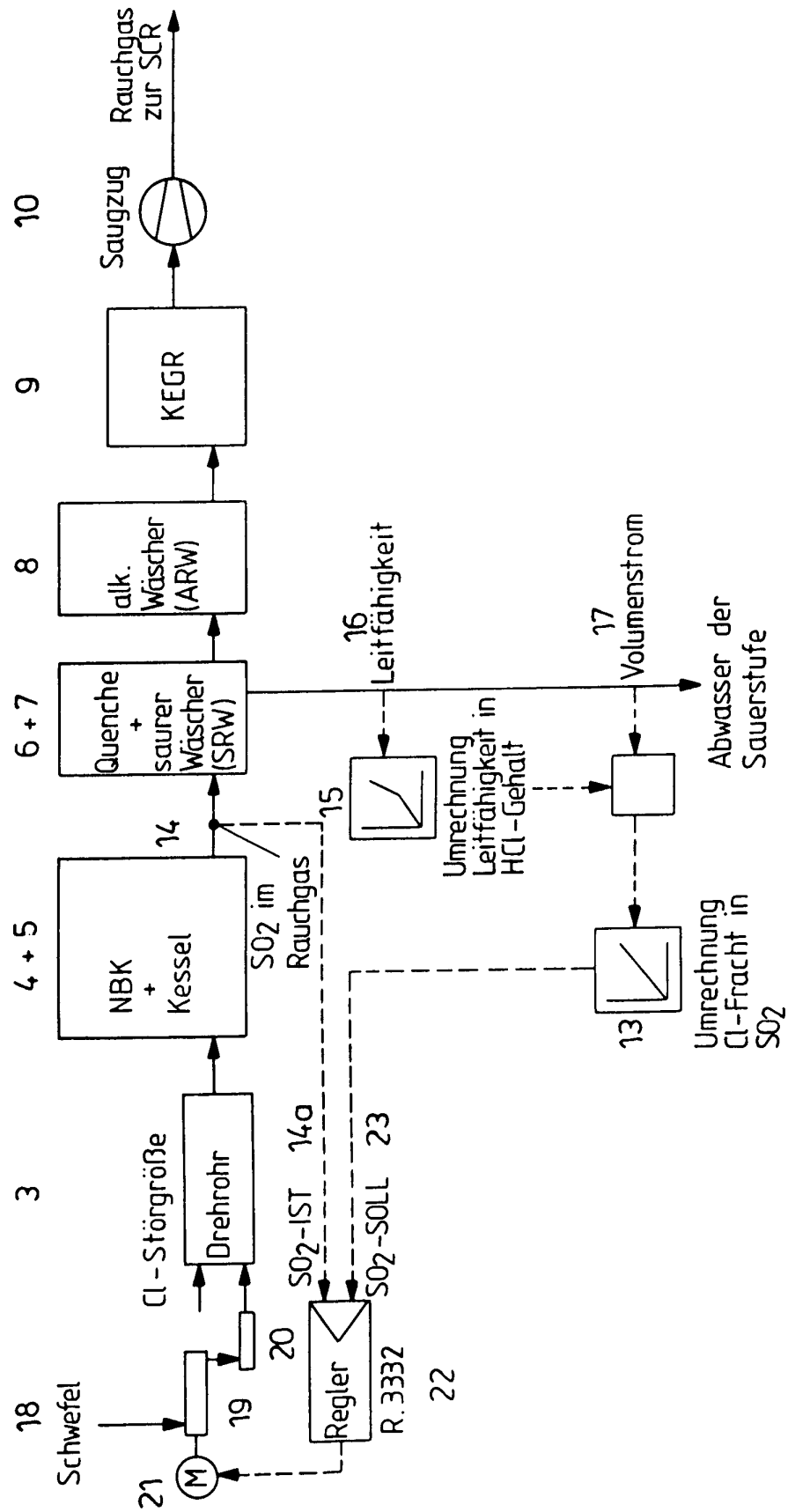
Fig. 4

Fig. 5

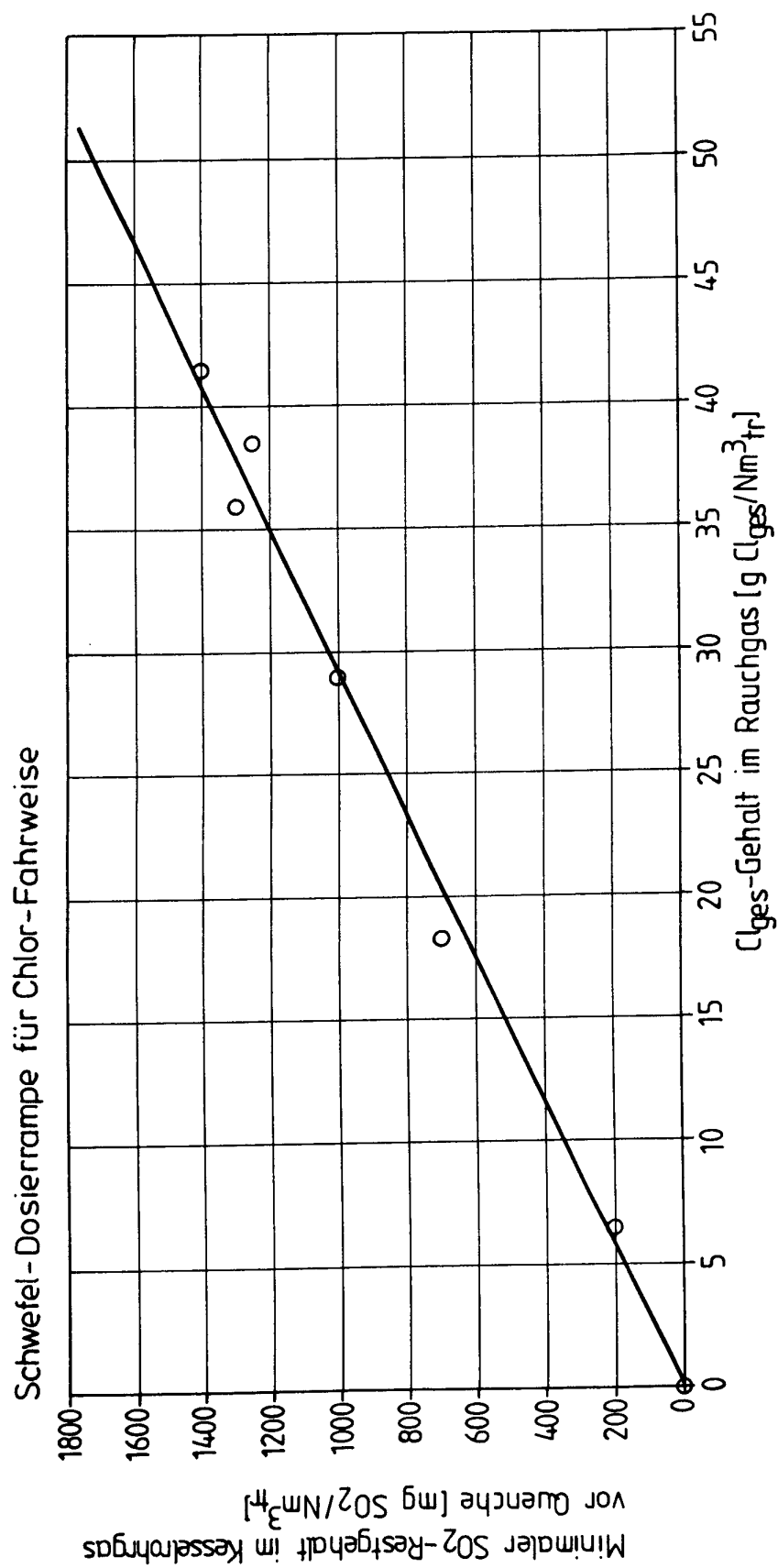


Fig. 6

Konzentrationen im Rauchgas der VA2 bei DCP/CKW-Versuch 4
(Chlorfracht ca. 1400 kg/h)

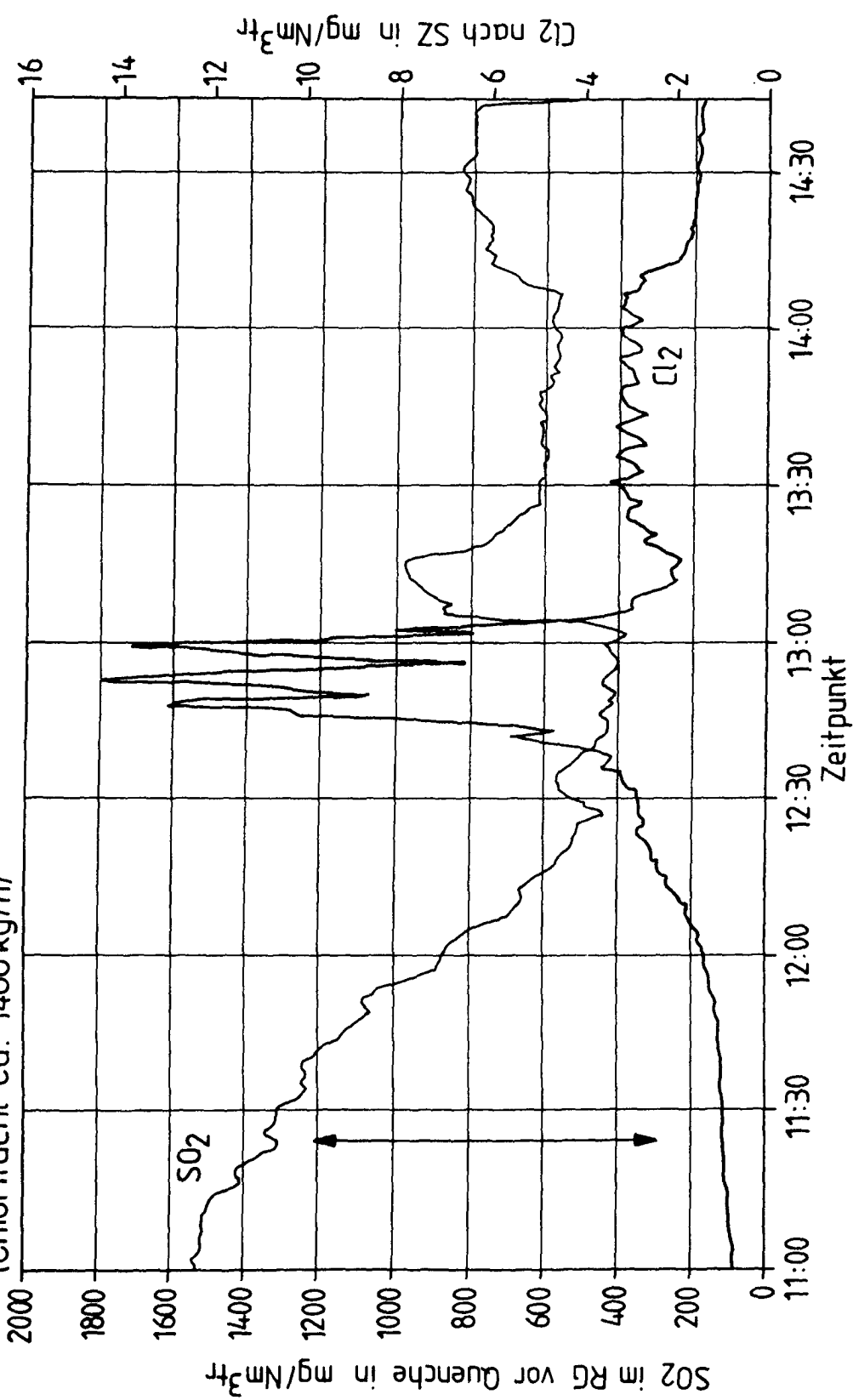


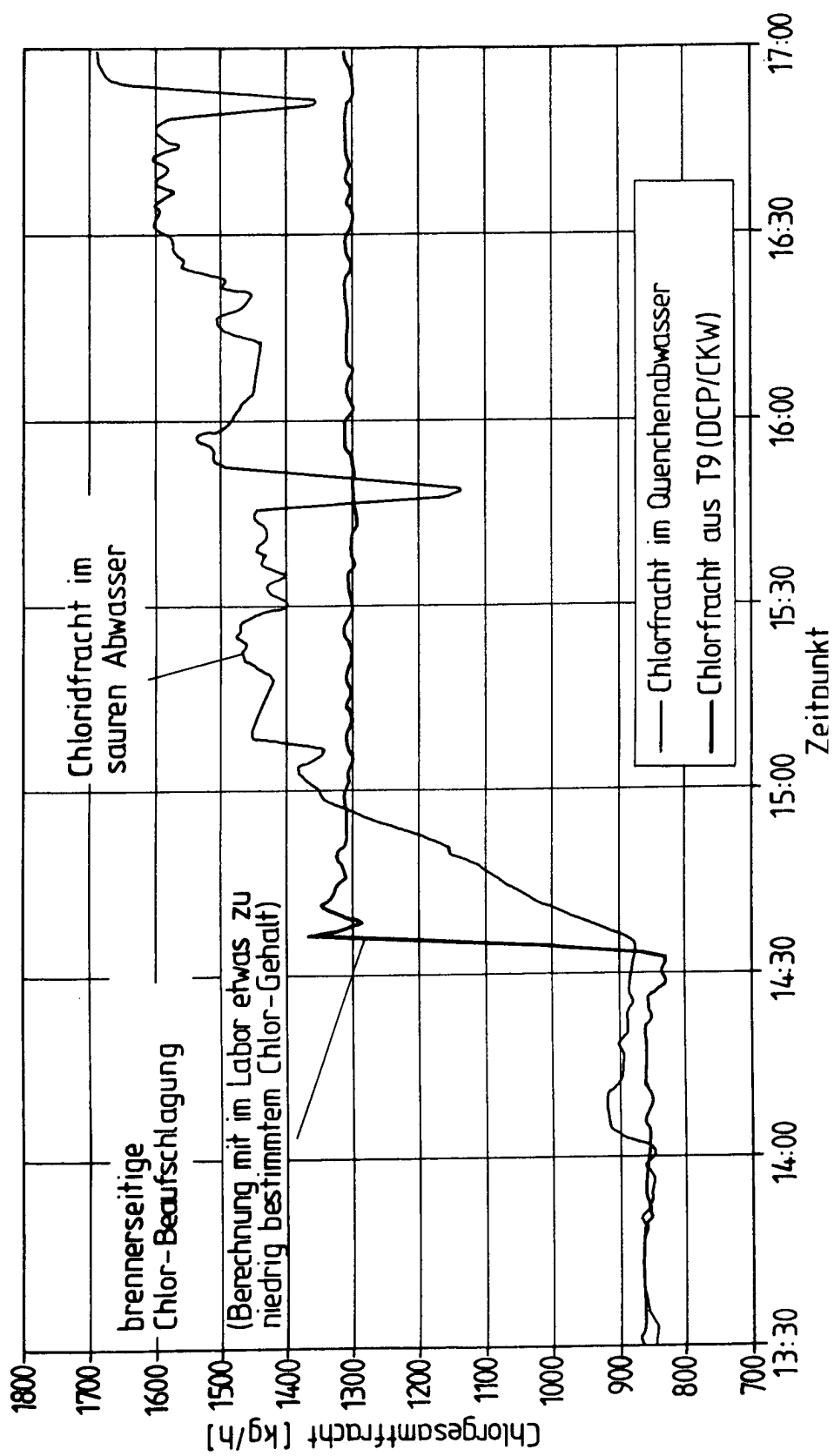
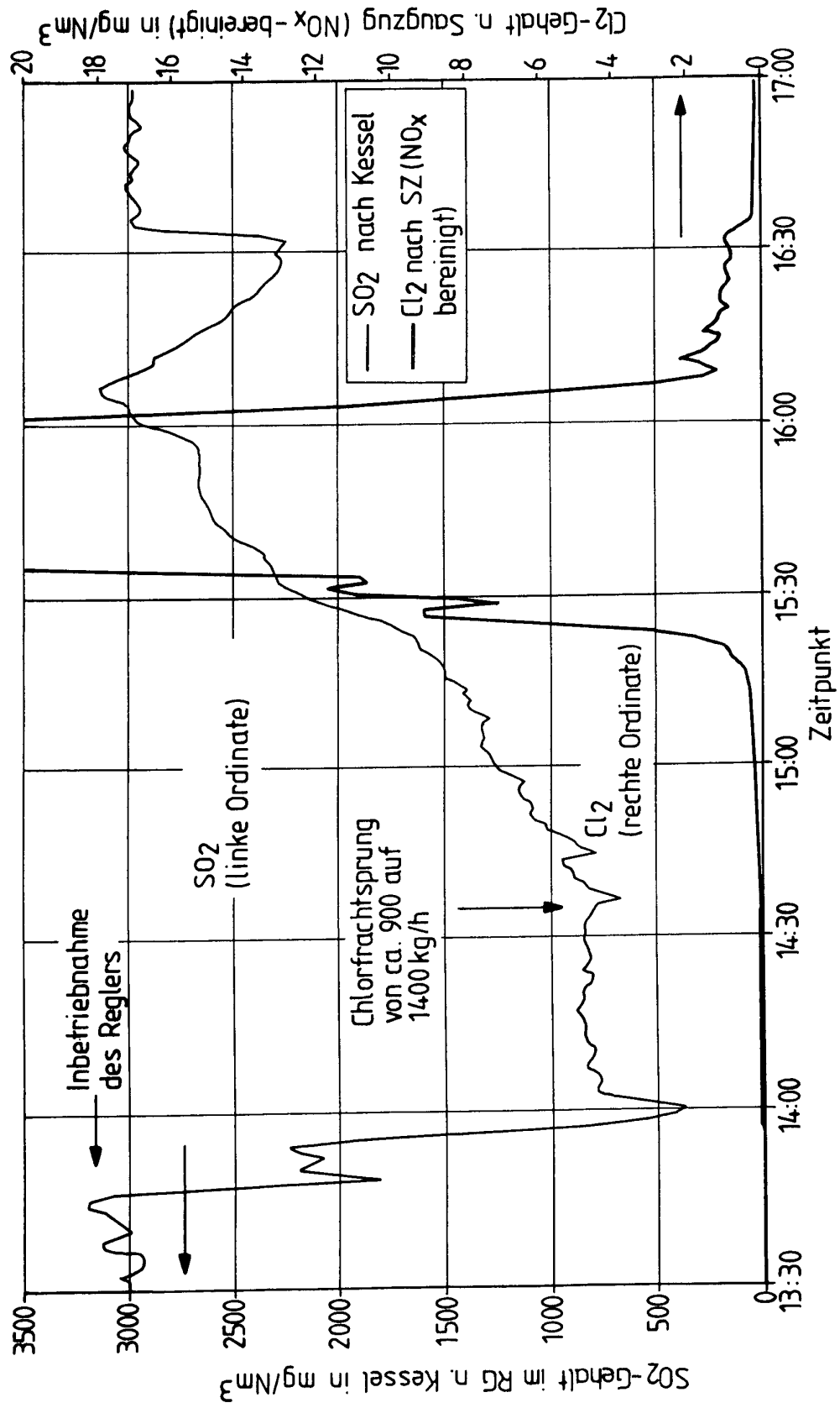
Fig. 7

Fig. 8



9. 6. 3

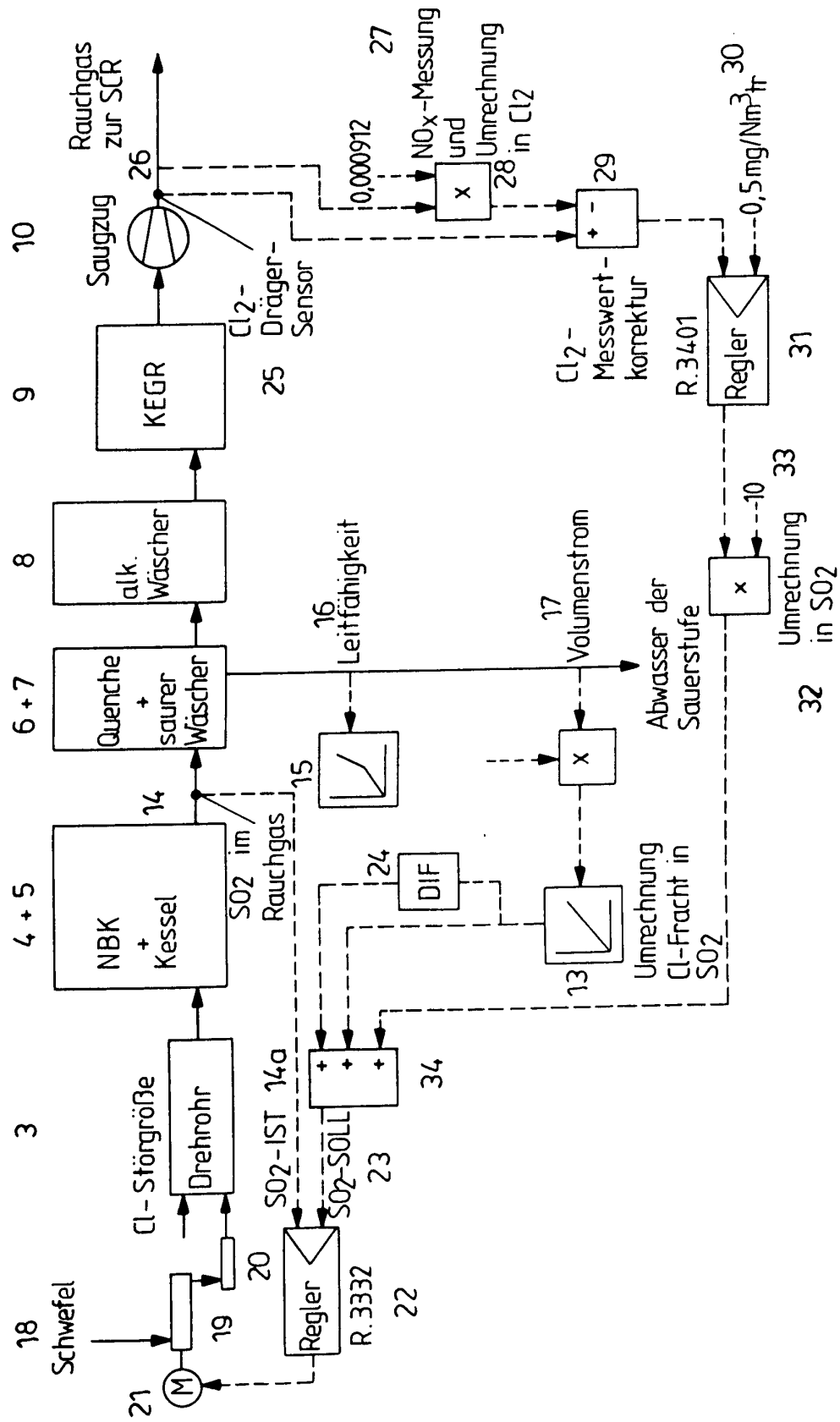


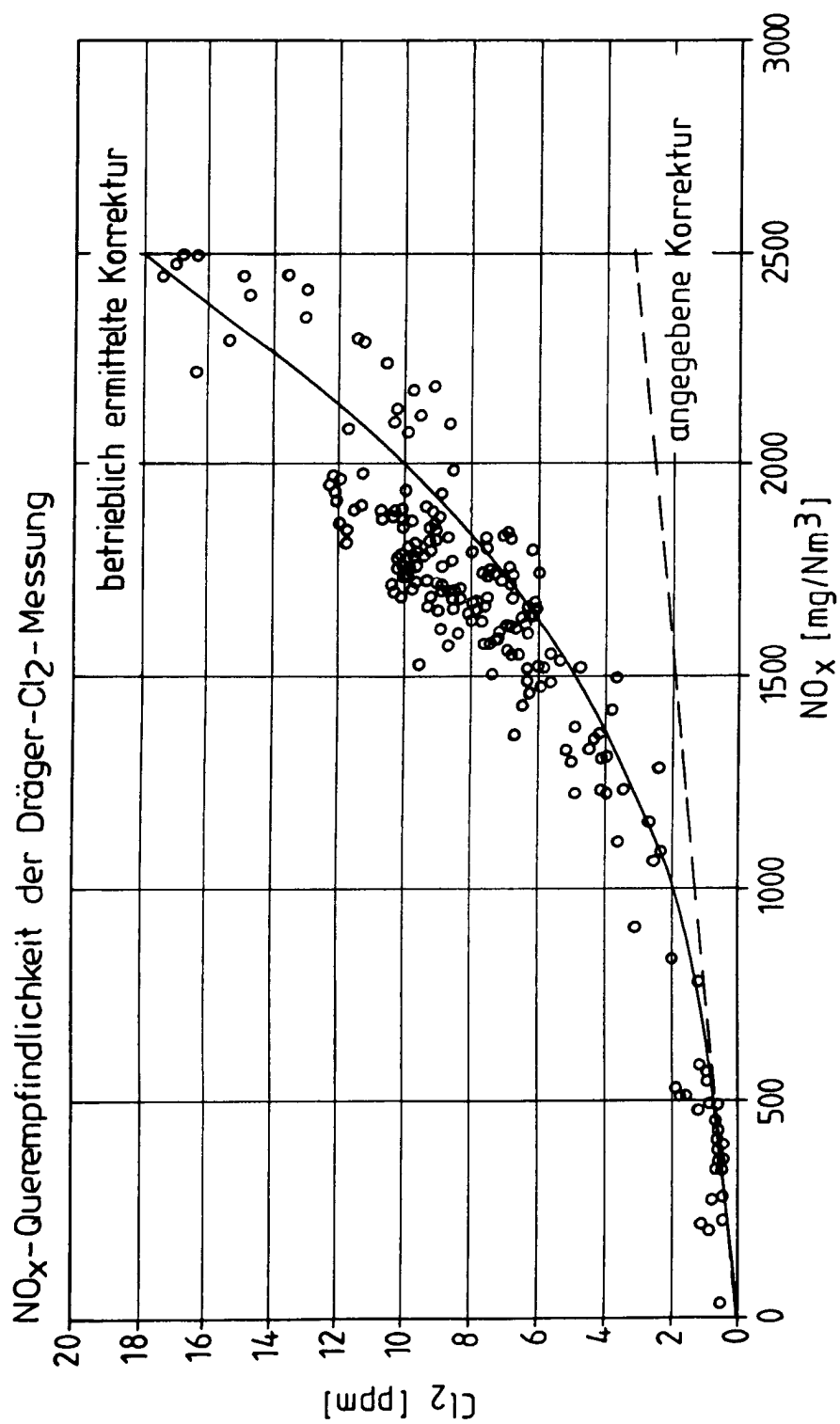
Fig. 10

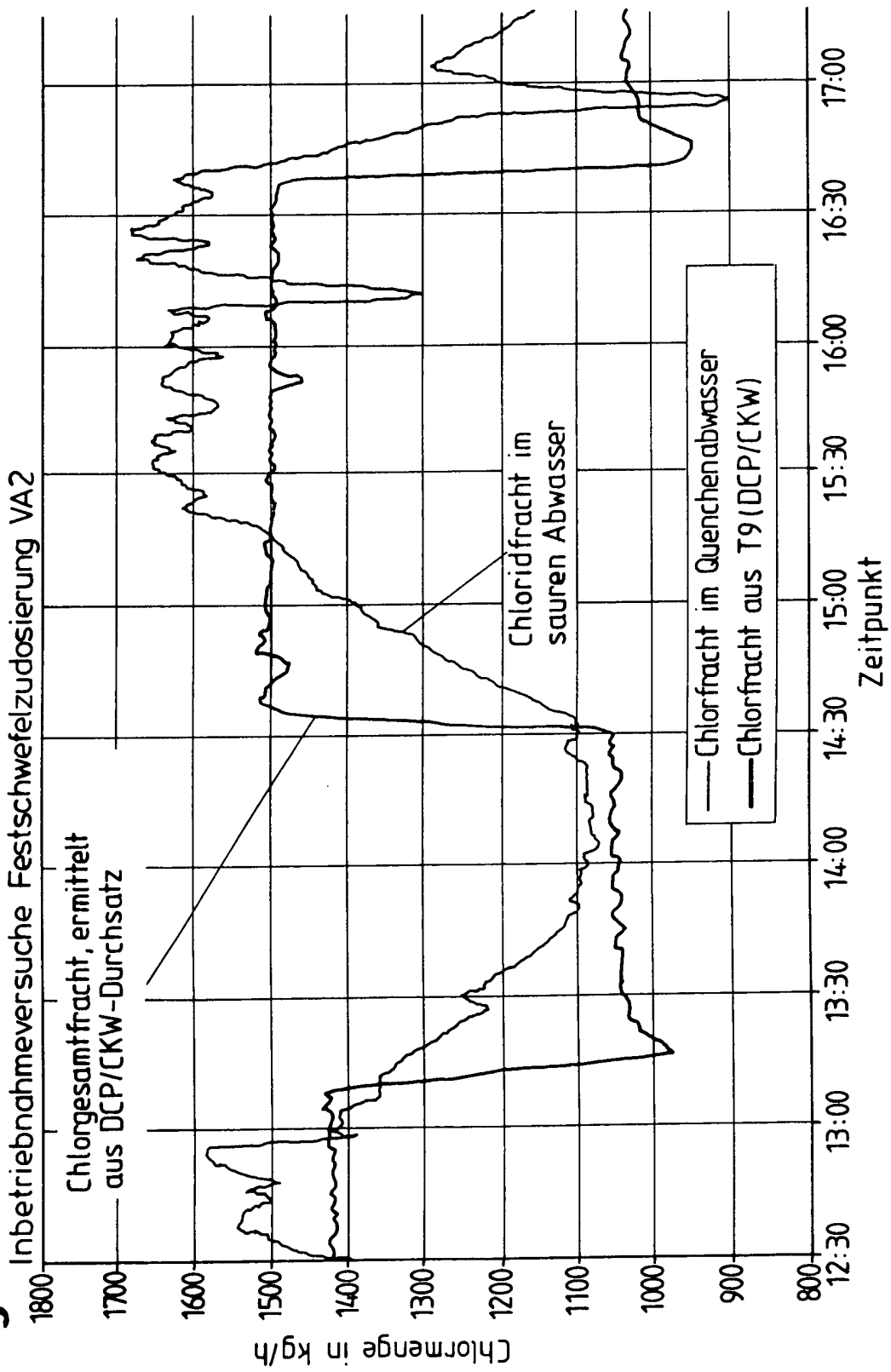
Fig. 11

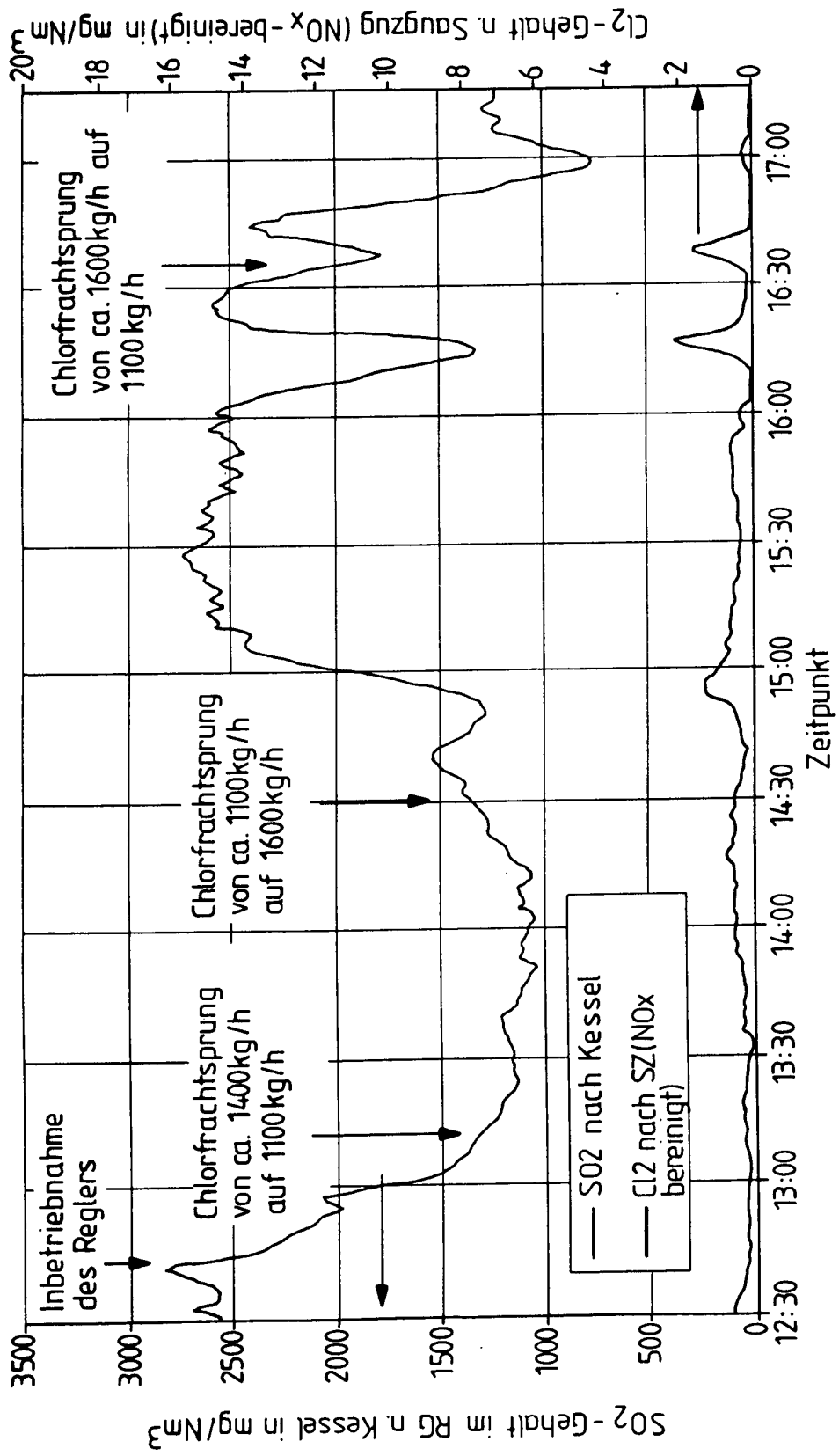
Fig. 12

Fig. 13

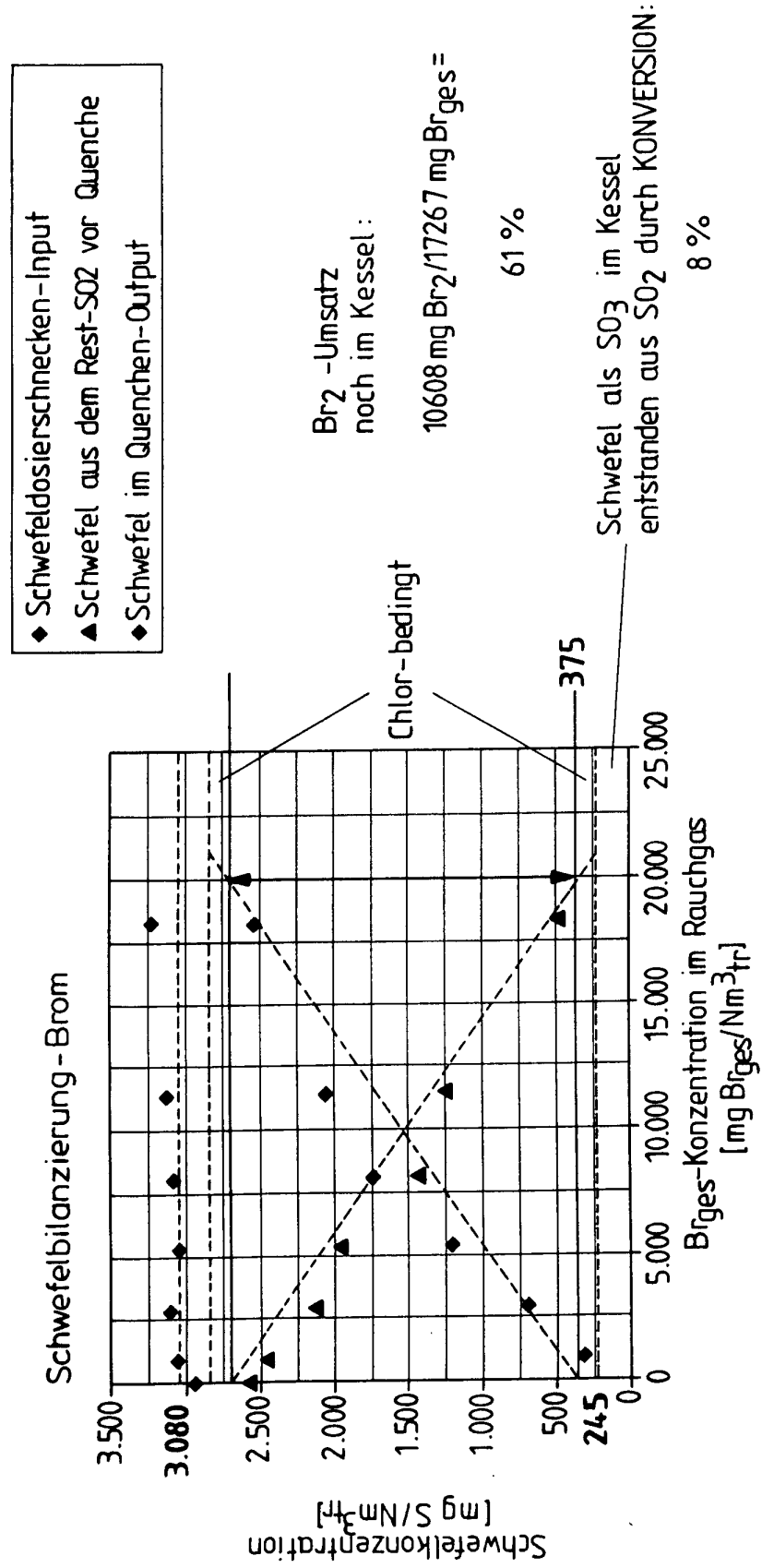


Fig. 14

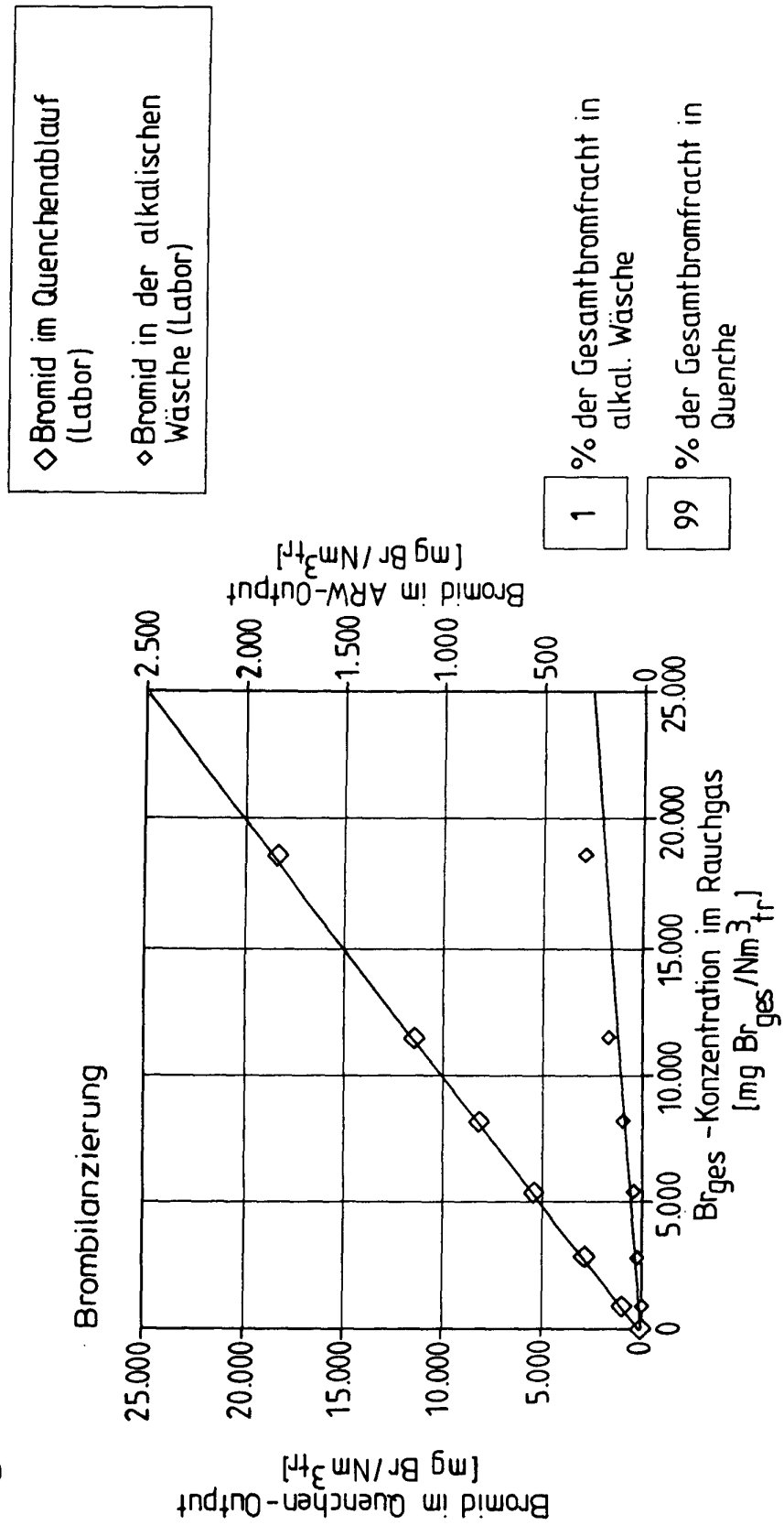


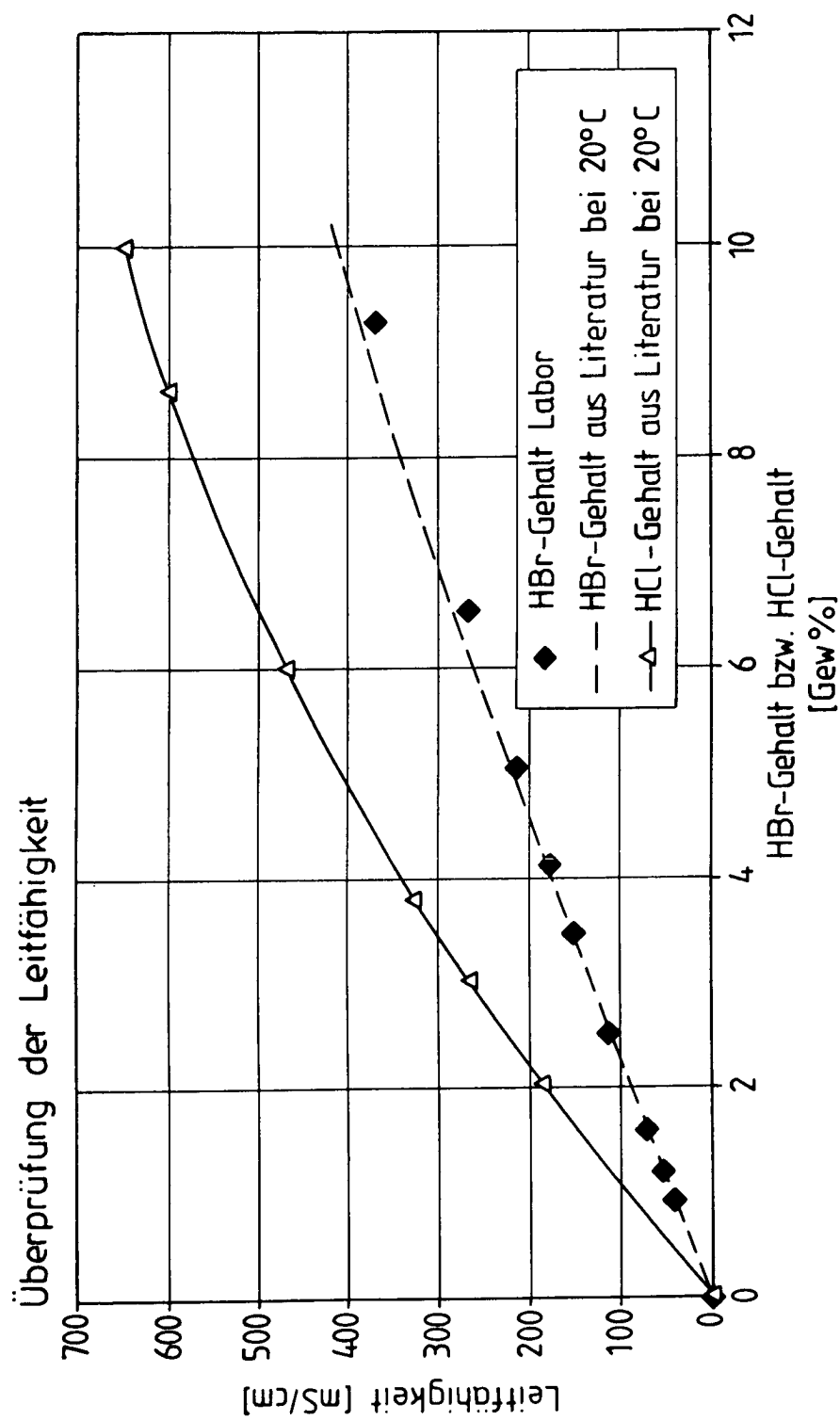
Fig. 15

Fig. 16