



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **696 425 A5**

(51) Int. Cl.: **B03D** **1/02** (2006.01)
 B03D **1/006** (2006.01)
 B03D **1/008** (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTCHRIFT**

(21) Gesuchsnummer: 01421/03	(73) Inhaber: Von Roll Umwelttechnik AG, Hardturmstrasse 131-135 8005 Zürich (CH)
(22) Anmeldedatum: 20.08.2003	(72) Erfinder: Dr. Rainer Bunge, 8057 Zürich (CH)
(24) Patent erteilt: 15.06.2007	(74) Vertreter: Patentanwälte Schaad, Balass, Menzl & Partner AG, Dufourstrasse 101 8034 Zürich (CH)
(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.06.2007	

(54) **Verfahren zur Entfernung von organischen Schadstoffen aus der Flugasche.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von organischen Schadstoffen aus der Flugasche einer Abfallverbrennungsanlage. Dabei wird in einem ersten Schritt die anfallende Flugasche in Gegenwart einer wässrigen Flüssigkeit und eines Flotierungsmittels flotiert. In einem zweiten Schritt wird ein an der Oberfläche entstandener Schaum abgetrennt, der die Russpartikel enthält, die die organischen Schadstoffe umfassen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von organischen Schadstoffen aus der Flugasche einer Abfallverbrennungsanlage.

[0002] Bei der Verbrennung von Siedlungsabfällen entstehen zwei Abfallströme, die beide Feststoffe enthalten. Der eine Abfallstrom enthält den Verbrennungsrückstand, das heisst, die am Ende des Rostes abgeworfene Rostasche. Rostasche enthält rund 90% der Masse an mineralischen Reststoffen des Verbrennungsprozesses. Der andere Abfallstrom enthält Rauchgas und Flugasche. Letztere wird mit Gewebe- oder Elektrofiltern aus den Rauchgasen vor der Rauchgaswäsche entfernt. Nebst Salzen und Schwermetallen enthält Flugasche auch organische Schadstoffe und Russ. Russ entsteht bei der unvollständigen Verbrennung der Abfälle und enthält neben reinem Kohlenstoff auch Kohlenwasserstoffe.

[0003] In CH 681 810 A5 wurde ein Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen mittels saurer Wäsche aus der Flugasche beschrieben. Durch dieses Verfahren können allerdings organische Schadstoffe nicht entfernt werden.

[0004] Ausserdem werden in der Praxis zur Entfernung von organischen Schadstoffen, wie beispielsweise Dioxin, anlageninterne Verfahren angewendet, beispielsweise lange Aufenthaltszeiten im Feuerungsraum, um die Dioxine vollständig zu zerstören beziehungsweise deren Neubildung zu verhindern. Dies gelingt allerdings selbst in modernen Verbrennungsanlagen nur unvollständig.

[0005] Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Gehaltes an organischen Schadstoffen besteht in der nachträglichen Behandlung durch thermische Prozesse. Hierbei wird die Flugasche trocken erhitzt und die organischen Schadstoffe werden bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C katalytisch zerstört.

[0006] Andere Prozesse beruhen auf hydrothermalen chemischen Verfahren, beispielsweise auf der katalytischen Zerstörung der organischen Schadstoffe in wässrigen Suspensionen, wie dies zum Beispiel in JP 11 244 826 A2 beschrieben ist. Nachteilig bei diesem Verfahren sind jedoch die hohen zusätzlichen Kosten.

[0007] Die Flotation ist ein bekanntes Trennverfahren zur Aufbereitung von Erzen, Kohle, Salzen oder Abwässern. In US 4 426 282 wird ebenso wie in US 5 456 363 die Rückgewinnung von Kohle aus der Flugasche von Kohlekraftwerken beschrieben.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein einfaches, wirtschaftliches Verfahren zur Entfernung von organischen Schadstoffen aus Flugasche bereitzustellen.

[0009] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäss Anspruch 1 gelöst. Weitere bevorzugte Verfahren sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche, auf die hier Bezug genommen wird.

[0010] Durch das erfindungsgemässen Verfahren werden aus Flugasche einer Abfallverbrennungsanlage mittels selektiver Flotation Russpartikel entfernt, die organische Schadstoffe beinhalten. Dabei wird in einem ersten Schritt die anfallende Flugasche in Gegenwart einer wässrigen Flüssigkeit und eines Flotationsmittels unter Rühren flotiert. Das Flotationsmittel kann bereits in der Flüssigkeit vor dem Kontakt mit der Flugasche vorliegen oder nachträglich zugegeben werden. Die Flotation wird in Gefässen wie Freiluftzellen oder Rührzellen durchgeführt. Sie beruht darauf, dass wasserbenetzbare (hydrophile) Partikel absinken, während wasserabweisende (hydrophobe) Partikel sich an Luftblasen anlagern und an die Oberfläche wandern. Dabei entsteht an der Oberfläche der Flüssigkeit, die im Allgemeinen als Suspension vorliegt, ein Schaum. Dieser Schaum wird anschliessend abgetrennt.

[0011] In dem erfindungsgemässen Verfahren enthält dieser Schaum die Russpartikel. Überraschenderweise lassen sich die organischen Schadstoffe fast quantitativ mit dem entstandenen Schaum abtrennen. Die Russpartikel, die in der Flugasche dispergiert vorliegen, beinhalten dabei die Schadstoffe. Durch die Auswahl von geeigneten Flotationsmitteln können diese Russpartikel in der Flotation an Luftblasen angekoppelt werden, und somit als Schaum, der auch Flotationskonzentrat genannt wird, ausgelesen werden.

[0012] Eine besonders gute Entfernung wird erzielt, wenn die Flugasche, die in das erfindungsgemässe Verfahren eingespeist wird, eine Elektrofilterasche ist.

[0013] Mit dem erfindungsgemässen Verfahren werden organische Schadstoffe wie Organochlorverbindungen aus der Flugasche entfernt. Besonders effizient ist das Verfahren bei der Entfernung von Dioxinen, Furanen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Flugasche in einem ersten Schritt mittels saurer Wäsche behandelt, wie dies in der CH 681 810 A5 beschrieben ist. Dabei werden mobile und mobilisierbare Schwermetalle gelöst. Die erhaltene Suspension wird anschliessend ohne vorgängige Filtration gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren in Gegenwart eines Flotierungsmittels flotiert. Die saure Wäsche und der Flotierungsvorgang werden in dieser bevorzugten Ausführungsform im gleichen Behälter durchgeführt. Der apparative und räumliche Aufwand ist somit gering. Die behandelte Flugasche weist nur geringe Konzentrationen an organischen Schadstoffen und Schwermetallen auf.

[0015] Es wurde gezeigt, dass das erfindungsgemässe Verfahren bei einem pH-Wert von 1 bis 8, besonders bevorzugt bei einem pH-Wert von 3 bis 6, ausserordentlich selektiv ist. Das heisst es wird durch die Flotation mit dem Russ ein Grossteil der organische Schadstoffe aber nur eine kleine Menge mineralischer Flugaschepartikel entfernt. Daher kann das erfindungsgemässe Verfahren unmittelbar und ohne erheblichen Aufwand in eine konventionelle saure Flugaschenwäsche

integriert werden. Der gewünschte pH kann durch Zugabe von Säure eingestellt werden. Vorzugsweise wird dazu die saure Abschlämmung aus der nassen Rauchgasreinigung verwendet; falls diese Säuremenge nicht ausreicht oder nicht zur Verfügung steht, kann der pH-Wert der Suspension durch eine starke mineralische Säure, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure in technischer Qualität, eingestellt werden.

[0016] Das erfindungsgemässe Verfahren wird im Allgemeinen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, d.h. bei 30 bis 70°C durchgeführt.

[0017] Geeignete Flotationsmittel sind solche, mit denen insbesondere in der Kohleflotation gearbeitet wird, also beispielsweise Mischungen von Schweröl und Petroleumsulfat, Gemische von aliphatischen Alkoholen, Estern und Ethern.

[0018] Eine bevorzugte Möglichkeit zur Entsorgung des eine hohe Konzentration an organischen Schadstoffen aufweisenden Flotationskonzentrates ist die Rückführung in den Verbrennungsofen der Müllverbrennungsanlage, in dem die Schadstoffe bei hohen Temperaturen zerstört werden.

[0019] Die behandelte Flugasche weist nur noch eine geringe Konzentration an organischen Schadstoffen auf, die mengenmässig im Bereich der Schadstoffkonzentration von Rostasche liegt. Insbesondere nach einer sauren Wäsche liegen auch die Schwermetallgehalte der Flugasche im Bereich derer von Rostasche. Daher kann die so behandelte und entwässerte Flugasche zusammen mit der Rostasche in einer geeigneten Deponie gelagert werden. Das Verhältnis der behandelte Flugasche zu der Rostasche liegt dabei vorzugsweise zwischen 1:20 und 6:20 gerechnet als Trockensubstanz. In diesem Bereich wird der Kornaufbau der Schlacke durch die feinteilige Asche ideal ergänzt, weshalb ein besonders kompakte Deponiekörper entsteht.

Beispiel

[0020] In einer Denver-Laborflotationszelle wurden 150g einer sauer gewaschenen Flugasche mit einem Dioxingehalt von 1390 ng/kg in einem Liter Wasser suspendiert. Die Suspension wurde mit Salzsäure auf pH 4 eingestellt, dann wurden 5 Tropfen eines handelsüblichen Flotationsreagens (EKOFOL 440, das ein Gemisch aus aliphatischen Alkoholen, Estern und Ethern ist) zugegeben und 5 Minuten lang konditioniert, d.h. es wird unter Rühren bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht eingestellt. Anschliessend wurde die Luftzufuhr geöffnet und 4,2% (Trockensubstanz) der Flugasche im Schaumprodukt als Schadstoffkonzentrat ausgetragen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1:

[0021]

	Flugasche vor dem erfindungsgemässen Verfahren	Rückstand	Konzentrat
Masse (Trockensubstanz)	100%	95.8%	4.2%
Dioxine (als TEQ)	1390 ng/kg	390 ng/kg	24 100 ng/kg
Organochlorverbindungen (als EOX)	0.28 mg/kg	0.07 mg/kg	5.14 mg/kg

[0022] Offenbar werden die Organochlorverbindungen im Allgemeinen und davon wiederum im Speziellen die Dioxine sehr wirksam im Konzentrat der Flotation ausgebracht. Bei diesem Versuch wurden rund 75% der organischen Schadstoffe mittels Flotation aus der Elektrofilterasche entfernt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von organischen Schadstoffen aus der Flugasche einer Abfallverbrennungsanlage, wobei in einem ersten Schritt die anfallende Flugasche in Gegenwart einer wässrigen Flüssigkeit mit einem pH-Wert von 3 bis 6 und eines Flotierungsmittels flotiert wird, und in einem zweiten Schritt ein an der Oberfläche entstandener Schaum, der die Russpartikel enthält, abgetrennt wird, wobei die Russpartikel die organischen Schadstoffe umfassen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Flugasche eine Elektrofilterasche ist.
3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei Russpartikel, die Organochlorverbindungen umfassen, entfernt werden.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei Russpartikel, die Dioxine, Fürane und/oder polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe umfassen, entfernt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der abgetrennte Schaum mit den die organischen Schadstoffe umfassenden Russpartikeln dem Verbrennungsofen wieder zugeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei nach der Abtrennung des Schaums die Suspension, welche die Flugasche und die Flüssigkeit enthält, entwässerte und anschliessend mit Rostasche vermischt und deponiert wird.

CH 696 425 A5

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der entwässerten Flugasche zu der Rostasche zwischen 1:20 und 6:20 gerechnet als Trockensubstanz liegt.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Flugasche vor der Flotation mittels saurer Wäsche behandelt wird, um Schwermetalle zu entfernen.