

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 401 810
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **90110755.7**

(51)

Int. Cl.⁵: **A62D 3/00, C01F 11/02**

(22)

Anmeldetag: **07.06.90**

(30)

Priorität: **08.06.89 DE 3918716**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.12.90 Patentblatt 90/50

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

(71)

Anmelder: **Nukem GmbH**
Rodenbacher Chaussee 6
D-6450 Hanau 11(DE)

(72)

Erfinder: **Huschka, Hans, Dr. Dipl.-Chem.**
Grünaustrasse 5
D-6450 Hanau 9(DE)
Erfinder: **Demmich, Jörg, Dr. Dipl.-Ing.**
Wiener Ring 95
D-8700 Würzburg(DE)
Erfinder: **Maurer, Paul-Gerhard, Dr.**
Dipl.-Chem.
Bergstrasse 1
D-6451 Neuberg 1(DE)

(54)

Verfahren zur chemisch-termischen Zersetzung von halogenierten Kohlenwasserstoffen.

(57)

Zur chemisch-thermischen Zersetzung von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit Kalk werden dem Kalk 1 bis 10 Gewichtsteile Sand zugesetzt, das Reaktionsprodukt aus Kalziumhalogenid und Sand mit Wasserdampf dehalogeniert und das dehalogenierte Produkt wieder zur Umsetzung mit halogenierten Kohlenwasserstoffen eingesetzt.

EP 0 401 810 A1

Verfahren zur chemisch-thermischen Zersetzung von halogenierten Kohlenwasserstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemisch-thermischen Zersetzung von halogenierten Kohlenwasserstoffen unter Luftausschluß durch Reaktion mit einer überstöchiometrischen Menge von Kalziumoxid und/oder Kalziumhydroxid bei Temperaturen von 600 bis 800° C in einem Reaktor.

Halogenierte Kohlenwasserstoffe werden in Industrie und Forschung sehr häufig eingesetzt. So dienen
 5 Fluorkohlenwasserstoffe als Treibgas und Kältemittel und sind Ausgangsstoffe zur Herstellung von chemisch sehr beständigen Kunststoffen. Chlorkohlenwasserstoffe werden in großen Mengen als Entfettungsmittel in metallverarbeitenden Betrieben eingesetzt. Weitere Anwendungsgebiete sind chemische Reinigungen aller Art. Darüberhinaus sind die Chlorkohlenwasserstoffe Ausgangsstoffe zur Herstellung von Polymeren, Pestiziden und Herbiziden. Insbesondere die polychlorierten Kohlenwasserstoffe wurden aufgrund ihrer
 10 hohen chemischen und thermischen Beständigkeit als Wärmeträgeröle oder Hydraulikflüssigkeiten eingesetzt. Die polychlorierten Biphenyle (PCB) sind typische Vertreter dieser Stoffklasse.

Obwohl von der Möglichkeit der Rezyklierung gebrauchter Halogenkohlenwasserstoffe, soweit dies technisch möglich und wirtschaftlich vertretbar ist, Gebrauch gemacht wird, fallen allein in der Bundesrepublik Deutschland jährlich ca. 30 000 bis 40 000 t Chlorkohlenwasserstoffe mit Chlorgehalten von mehr als
 15 20 Gew. % an, die entsorgt werden müssen.

Bei diesen Sonderabfällen handelt es sich neben Rückständen aus Rezyklierungsanlagen und Produktionsrückständen auch um Stoffe, deren Verwendung aus sicherheits- und umwelttechnischen Gesichtspunkten immer mehr eingeschränkt wird und die letztendlich einer Entsorgung zugeführt werden müssen. Das bekannteste Beispiel hierfür sind die polychlorierten Biphenyle, die in der Vergangenheit hauptsächlich
 20 als Trafoöle und als Dielektrika in Kondensatoren eingesetzt wurden. Allein durch Austausch dieser Flüssigkeiten gegen Ersatzstoffe rechnet man in der Bundesrepublik in den nächsten zehn Jahren mit jährlich ca. 6 000 t zu entsorgenden polychlorierten Biphenylen.

Die Entsorgung von Halogenkohlenwasserstoffen erfolgt derzeit hauptsächlich durch Verbrennung auf See. Internationale Abkommen (Osloer und Londoner Konvention) zielen jedoch darauf hin, die Verbrennung
 25 auf See bis Ende dieses Jahrzehnts gänzlich einzuschränken. Als Alternative dazu bleibt dann nur noch die Verbrennung an Land. Die Verbrennung von Halogenkohlenwasserstoffen, insbesondere fluorierten und höher chlorierten, in bestehenden Sonderabfallverbrennungsanlagen ist problematisch. Die wesentlichen Gründe für die Schwierigkeiten sind die Korrosionsgefahr für die Ausmauerung und die Abgasstrecke durch eine hohe Rohgasbeladung an Halogenwasserstoffen (HF und HCl), die Emissionssituation, insbesondere
 30 bei Verbrennung von fluorierten Kohlenwasserstoffen, der hohe Einsatz an Energie sowie der durch den hohen Halogengehalt im Abgas in Verbindung mit dem zur Verfügung stehenden Rauchgasreinigungssystem begrenzte Durchsatz.

Besonders durch den Umstand, daß bei unzureichenden Verbrennungsbedingungen bei der Chlorkohlenwasserstoff-Verbrennung hochgiftige polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane gebildet
 35 werden können, ist diese Entsorgungspraxis zunehmender Kritik ausgesetzt.

In der DE-OS 30 28 193 wird ein Verfahren zur pyrolytischen Zersetzung von Halogene und/oder Phosphor enthaltenden organischen Substanzen beschrieben, wobei diese mit Kalziumoxid/Kalziumhydroxid in einem überstöchiometrischen Verhältnis gemischt und bei Temperaturen von 300 bis 800° C in einem Reaktor umgesetzt werden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist es, daß nicht alle Halogenkohlenwasserstoffe
 40 problemlos zersetzt werden können. Die notwendigen Temperaturen zur quantitativen Zersetzung der chemisch und thermisch sehr stabilen höherhalogenierten Kohlenwasserstoffe, zu denen insbesondere die polychlorierten Biphenyle gezählt werden müssen, liegen über 600° C. Oberhalb dieser Temperatur bilden Mischungen aus CaO und Ca(OH)₂ mit den entsprechenden Kalziumchloriden Schmelzen. Diese Tatsache bereitet erhebliche Schwierigkeiten, da der notwendige kontinuierliche Feststoffdurchsatz durch den Reaktor
 45 dadurch behindert und unter Umständen sogar unmöglich wird. Neben den verfahrenstechnischen Schwierigkeiten führt die Bildung von Schmelzen gleichzeitig zu einer erheblichen Herabsetzung der Zersetzungsrate der halogenierten Kohlenwasserstoffe. Dies ist auf die starke Verringerung der Oberfläche der festen Reaktionspartner zurückzuführen, die bei Gas-Feststoffreaktionen einen wesentlichen Einfluß auf die Reaktion ausüben. Selbst ein starker Überschuß der genannten basischen Verbindungen vermag bei Temperaturen
 50 über 600° C eine Schmelzenbildung mit anschließender Verkrustung in der Abkühlphase nicht zu verhindern.

In der DE-OS 34 47 337 wird ein Verfahren zur chemisch-thermischen Zersetzung von höher halogenierten Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung mit Kalziumoxid und/oder Kalziumhydroxid in einem überstöchiometrischen Verhältnis bei Temperaturen von 600 bis 800° C in einem Reaktor beschrieben, bei dem durch Zusatz von Eisenoxid die Bildung von Schmelzen im Temperaturbereich von 600 bis 800° C

vermieden wird.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß die Temperatur von 800° C nicht überschritten werden darf, wenn Verkrustungen zuverlässig verhindert werden sollen. Das Vermeiden von Verkrustungen im Reaktorbereich ist aber notwendige Voraussetzung für den Erfolg dieses Zersetzungs-Verfahrens. Zwar reicht eine Temperatur von 800° C für die Umsetzung der chemisch und thermisch äußerst stabilen PCB aus, doch kann die Reaktion der hochhalogenierten Kohlenwasserstoffe mit CaO stark exotherm sein. Es kann also bei entsprechend hoher Dosierate zu einem starken Temperaturanstieg im Reaktor kommen, der dann durch entsprechende Maßnahmen auf 800° C begrenzt werden muß, was in der Praxis auf eine Begrenzung der Dosierate an halogenierten Kohlenwasserstoffen hinausläuft.

Beide Verfahren weisen darüberhinaus den schwerwiegenden Nachteil auf, daß durch überstöchiometrische Zugabe von Reaktionspartnern eine im Vergleich zum Durchsatz an halogenierten Kohlenwasserstoffen wesentlich größere Sekundärabfallmenge - Reaktionsprodukt (Kalziumhalogenid) und überschüssige Reaktionspartner - ebenfalls als Sonderabfall zu entsorgen ist.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur chemisch-thermischen Zersetzung von halogenierten Kohlenwasserstoffen unter Luftabschluß durch Reaktion mit einer überstöchiometrischen Menge von Kalziumoxid und/oder Kalziumhydroxid bei Temperaturen von 600 bis 800° C in einem Reaktor zu entwickeln, bei dem sehr hohe Zerstörungseffizienzen für halogenierte Kohlenwasserstoffe erzielt werden, ohne Bildung von Dioxinen und Furanen, ohne Bildung von Schmelzen bzw. irreversiblen Verkrustungen und ohne wesentlichen Anfall an zu entsorgenden Sekundärabfällen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß mit dem Kalziumoxid und/oder Kalziumhydroxid 1 bis 10 Gewichtsteile Sand, bezogen auf einen Teil Kalziumoxid, in den Reaktor eingeführt werden, daß das vorwiegend aus Kalziumhalogenid und Sand bestehende Reaktionsprodukt mit Wasserdampf bei Temperaturen von 150 bis 800° C in einem anderen Reaktor dehalogeniert wird, und daß das so erhaltene Gemisch aus Kalziumoxid und Sand wieder dem ersten Reaktor zugeführt wird.

Vorzugsweise setzt man dem Kalziumoxid und/oder Kalziumhydroxid 2 bis 5 Gewichtsteile Sand zu. Weiterhin ist es günstig, wenn die Dehalogenierung bei Temperaturen von 500 bis 800° C durchgeführt wird. Außerdem ist es von Vorteil, dem Wasserdampf Luft oder Sauerstoff zuzumischen, um den im festen Reaktionsprodukt enthaltenen Kohlenstoff zu verbrennen.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß durch Zuführung von Sand in den Reaktor, welcher als Kugel-Rührbettreaktor gemäß DE-OS 30 28 193 oder DE-OS 32 05 569 ausgeführt sein kann, Verkrustungen an der Reaktorwand, auf dem Rührer und an den Kugeln auch bei Temperaturen oberhalb von 800° C sicher vermieden werden können.

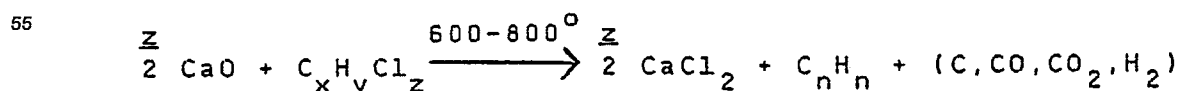
Das anfallende Reaktionsprodukt (Kalziumhalogenid mit Sand und überschüssigem Kalziumoxid) läßt sich vorzugsweise bei 500 bis 800° C zu dem ursprünglich eingesetzten Kalziumoxid regenerieren, bzw. dehalogenieren. Hierbei fällt als einziger Sekundärabfall Säure an - bei chlorierten Kohlenwasserstoffen z.B. Salzsäure - die gegebenenfalls verwertet werden kann.

Für die Durchführung der Dehalogenierungsreaktion verwendet man wegen seiner hervorragenden Wärme- und Stoffübergangseigenschaften vorzugsweise ein Wirbelbett.

Kombiniert man die beiden Verfahrensschritte, die Zersetzungsreaktion der Halogenkohlenwasserstoffe und die Dehalogenierung der Reaktionsprodukte zu einem geschlossenen Kreislauf für die Feststoffe, ergibt sich energetisch der günstigste Weg, wenn die Temperatur des Feststoffs zu keinem Zeitpunkt nennenswert unter die Reaktionsstemperatur absinkt. Man muß dann lediglich für den Zersetzungsprozeß die flüssigen Halogenkohlenwasserstoffe verdampfen und die Gasphase bis zur Reaktionstemperatur aufheizen. Die für die Dehalogenierungsreaktion notwendige Energie liefert einerseits das aufgeheizte feste Reaktionsprodukt sowie der zugeführte Wasserdampf, der in der Regel in einem nachgeschalteten Verbrennungsschritt der Abgase durch Wärmeaustausch erzeugt wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreicht man Zerstörungseffizienzen für halogenierte Kohlenwasserstoffe, die oberhalb von 99,99999 % liegen.

Das Verfahren der chemisch-thermischen Zersetzung von Halogenkohlenwasserstoffen beruht im wesentlichen darauf, daß die in den HKW enthaltenen Halogen-Atome an ein festes, zur Reaktion mit den organischen Halogeniden befähigtes Reagenz, wie pulverförmiges Kalziumoxid, unter Sauerstoff-Ausschluß (Inertgas-Atmosphäre) bei 600 bis 800° C gebunden werden. Die Reaktion erfolgt nach folgender Reaktionsgleichung:

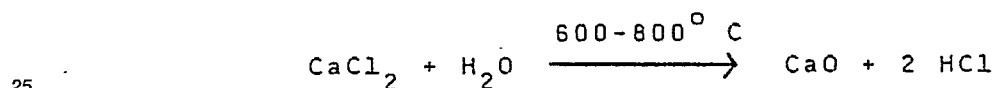


Bei der Reaktion entstehen demnach gasförmige Reaktionsprodukte, die verbrannt werden, sowie feste Reaktionsprodukte bestehend aus CaCl_2 und Kohlenstoff sowie überschüssigem CaO .

Die flüssigen Halogenkohlenwasserstoffe und der gegebenenfalls vorgeheizte Feststoff, bestehend aus Kalziumoxid bzw. Kalziumhydroxid und Sand, werden in bestimmten Massenstrom-Verhältnissen über entsprechende Eintrags- und Dosiervorrichtungen unter Stickstoff (Sauerstoff-Ausschluß) getrennt beispielsweise in einen Kugel-Rührbettreaktor eingespeist. Im Reaktor befindet sich eine Schüttung aus Keramikugeln. Diese liegt auf einem für Gas und feine Feststoffpartikeln durchlässigen Boden, wird langsam gerührt (2 bis 4 min^{-1}) und über die Reaktorwand elektrisch beheizt. Die chemisch-thermische Zersetzung findet unter Sauerstoff-Ausschluß (N_2 -Atmosphäre) auf den Kugeloberflächen sowie innerhalb der Kugelzwischenräume statt. Das sich bildende feste Reaktionsprodukt und das überstöchiometrisch eingesetzte Kalziumoxid werden durch die langsame Rührbewegung über den als Tragrost ausgebildeten Boden nach unten über eine Schleuse aus dem Reaktor ausgetragen. Der zudosierte Sand wirkt dabei als zuverlässiges Abrasionsmittel. Der geringe Gasvolumenstrom verläßt den Reaktionsraum ebenfalls über den Tragrost und wird nach einer Hochtemperatur-Entstaubung mit rückblasbaren Filterkerzen in einer Nachbrennkammer vollständig verbrannt oder einer Sondermüllverbrennungsanlage zugeführt. Das Rauchgas wird gereinigt und über einen Kamin in die Umgebung abgegeben.

Das entstandene feste Reaktionsprodukt wird kontinuierlich ausgetragen und beispielsweise in einer Wirbelbettapparatur mit Wasserdampf und gegebenenfalls Stickstoff fluidisiert. Das zugeführte Reaktionsprodukt braucht nicht aufgeheizt zu werden, da es mit $600 - 800^\circ \text{C}$ aus dem Rührbett austritt und die Dehalogenierung vorzugsweise im gleichen Temperaturbereich erfolgt.

Bei der Dehalogenierung läuft folgende Reaktion ab:



Da der Wasserdampf im Überschuß eingesetzt wird, fällt eine verdünnte Salzsäure an, die nach einer angeschlossenen Aufkonzentrierungs- und Reinigungsstufe weiter verwertet werden kann.

Ansprüche

1. Verfahren zur chemisch-thermischen Zersetzung von halogenierten Kohlenwasserstoffen unter Luftabschluß durch Reaktion mit einer überstöchiometrischen Menge von Kalziumoxid und/oder Kalziumhydroxid bei Temperaturen von 600 bis 800°C in einem Reaktor, dadurch gekennzeichnet, daß mit dem Kalziumoxid und/oder Kalziumhydroxid 1 bis 10 Gewichtsteile Sand, bezogen auf einen Teil Kalziumoxid, in den Reaktor eingeführt werden, daß das vorwiegend aus Kalziumhalogenid und Sand bestehende Reaktionsprodukt mit Wasserdampf bei Temperaturen von 150 bis 800°C in einem anderen Reaktor dehalogeniert wird, und daß das so erhaltene Gemisch aus Kalziumoxid und Sand wieder dem ersten Reaktor zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jedem Teil Kalziumoxid 2 bis 5 Gewichtsteile Sand zugesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dehalogenierung bei Temperaturen von 500 bis 800°C durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wasserdampf bei der Dehalogenierung Luft oder Sauerstoff zugemischt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 0755

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 204 910 (NUKEM) * Seite 3, Zeile 36 - Seite 6, Zeile 36; Beispiele 1,4 * ---	1-4	A 62 D 3/00 C 01 F 11/02
A	DE-A-3 443 722 (K. MANGOLD et al.) * Ansprüche 1-4; Seite 10, Zeile 23 - Seite 11, Zeile 6; Seite 13, Zeile 11 - Seite 14, Zeile 9 * ---	1,2	
A	"Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", Auflage 8, Teil B, 1956, Seite 446, Verlag Chemie, Weinheim, DE * Seite 446, Zeilen 3-29 * -----	1,3,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			A 62 D C 01 F C 04 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	13-09-1990		FLETCHER A.S.
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 : nichtschriftliche 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	