



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 424 865 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90120277.0**

51 Int. Cl.⁵: **A62D 3/00, B08B 5/04,
B08B 7/00**

22 Anmeldetag: **23.10.90**

30 Priorität: **25.10.89 DE 3935534**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.05.91 Patentblatt 91/18

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **SPRINTSYSTEM GMBH
GESELLSCHAFT FÜR SANIERUNGSTECHNIK,
ORGANISATION UND WEITERBILDUNG & CO.
Graf-Adolf-Strasse 64
W-4000 Düsseldorf 1(DE)**

72 Erfinder: **Esser, Alfred
Kaiser-Wilhelm-Ring 36
W-4000 Düsseldorf 11(DE)**

74 Vertreter: **von Kreisler, Alek, Dipl.-Chem. et al
Patentanwälte Von Kreisler-Selting-Werner,
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
W-5000 Köln 1(DE)**

54 **Entfernung von Dioxinen und Furanen.**

57 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Dioxinen und/oder Furanen aus oberflächennahen Schichten, bei dem insbesondere die kontaminierten oberflächennahen Schichten von der umgebenden Raumluft isoliert und durch Überleiten von Luft und/oder einem Austauschgas über den Schichten ein Gasstrom an den oberflächennahen Schichten erzeugt wird, der vor oder nach dem Überstreichen der oberflächennahen Schichten über ein oberflächenaktives Adsorptionsmittel geleitet und einer ionisierenden Strahlung ausgesetzt wird.

In einer weiteren Ausgestaltung wird vor, während und/oder nach der Behandlung durch den Gasstrom die zu dekontaminierende oberflächennahe Schicht einer künstlichen Bestrahlung mittels UV-C-Licht ausgesetzt.

EP 0 424 865 A2

ENTFERNUNG VON DIOXINEN UND FURANEN

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Dioxinen und/oder Furanen aus oberflächennahen Schichten, insbesondere aus durch Brandschäden kontaminierten Flächen.

Aus Alfons Weiss, "Versicherungswirtschaft" 11/1987 ist beispielsweise bekannt, daß bei Bränden, bei denen in elektrischen Betriebsmitteln und Anlagen die als Kühlmittel und Dielektrikum vorhandenen Askarele überhitzt wurden, polychlorierte Dibenzofurane und polychlorierte Dibenzo-p-dioxine entstehen. Dioxinspuren können auch beim Verschwelen oder Verbrennen von Produkten entstehen, die polyfluorierte Phenole enthalten. Auch in vielen geschäumten und ungeschäumten Kunststoffen sind als Flammschutzmittel polybromierte Biphenyle und polybromierte Diphenylether enthalten, die potentielle Dioxinlieferanten darstellen. Praktisch stellen alle Stoffe, die beim Verschwelen oder Verbrennen einen Halogenwasserstoff oder das entsprechende Halogenradikal freisetzen, mindestens eine der beiden Komponenten für die Bildung von halogenierten Dioxinen und Furanen dar. Als besonderes Problem hat sich die Verbrennung von PVC-haltigen Materialien herausgestellt. Daneben zählen beispielsweise auch die in der Industrie in großen Mengen als Entfettungs- und Reinigungsmittel verwendeten chlorierten Kohlenwasserstoffe sowie die Chlorfluorkohlenwasserstoffe und die als Löschmittel eingesetzten Halone zu den problematischen Dioxin- und Furanbildnern.

Von allen Dioxinen ist ihr mit Abstand giftigster Vertreter, das vierfach chlorierte 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD), am besten untersucht. Annäherungsweise werden die Toxizitätsdaten verschiedener Dioxine auf 2,3,7,8-TCDD-Äquivalente bezogen. Dies besagt, daß alle übrigen Dioxine in Relation zu ihrer geringeren Toxizität gegenüber 2,3,7,8-TCDD mit Hilfe von (teilweise geschätzten) Toxizitätsfaktoren in 2,3,7,8-TCDD-Mengen bzw. -Äquivalente umgerechnet werden.

So gelten zum Teil noch in der Diskussion befindliche akzeptable Grenz- und Richtwerte für die Oberflächenkontamination durch Dioxine und/oder Furane für Büro- und Wohnräume von 10 ng/m² TCDD oder 50 ng/m² polychlorierter Dibenzop-furane/-dioxine (PCDF/PCDD).

Bei Bränden chlorierter Kunststoffmaterialien und/oder chlorierter Lösungsmittel ist in den Bereichen stärkster Beaufschlagung damit zu rechnen, daß die Grenzwerte um den Faktor 1000 überschritten werden. Bei Brandschäden mit Chlophengefüllten Transformatoren sind auch weit höhere Dioxinbeaufschlagungen ermittelt worden.

Zur teilweisen Beseitigung derartiger dioxinhaltiger Brandgaskondensate können im Stand der Technik bekannte Verfahren durchgeführt werden, die ohnehin in der Brandsanierung seit längerer Zeit praktisch eingesetzt werden. Hierzu zählen insbesondere die Dampfstrahlreinigung, Heißwasserhochdruckreinigung, Sandstrahlreinigung oder der Abtrag von kontaminiertem Material. Im Brand-schadensfall sind die gebildeten Dioxine und Furan fast immer an den ebenfalls beim Brand entstandenen Ruß gebunden, der mehr oder weniger an der Oberfläche haftet, so daß mit der Entfernung der Rußbeaufschlagung auch die Dioxine weitgehend entfernt werden. Eine Naßreinigung führt jedoch in der Regel nicht zu einer Absenkung der Kontamination unter die geforderten Richtwerte. Zudem bereitet die Entsorgung der nunmehr kontaminierten Reinigungsmittel, insbesondere des Waschwassers, des Abtrages und des Sandstrahl-gutes erhebliche Probleme.

Sofern die baulichen Voraussetzungen zum Auffangen von anfallendem Schmutzwasser gegeben sind, kann gemäß dem Stand der Technik eine Naßreinigung (Hochdruckheißwäsche mit Zusatz eines Benetzungsmittels) oder die Behandlung der Oberflächen mit Lösungsmitteln wie Toluol in Betracht gezogen werden. Ist eine weitergehende Reinigung erforderlich, liegen vor allem für unbeschichtete Oberflächen, beispielsweise Metalloberflächen, keine zufriedenstellenden Ergebnisse mit der manuellen Feuchtreinigung vor.

Darüberhinaus ist bekannt, in dioxinverseuchten Räumen mit Hilfe von Absauggeräten unter Adsorption des Luftstroms an Aktivkohlefiltern die Konzentration an Dioxinen und Furanen in der Raumluft auf akzeptable Werte zu reduzieren. Hierbei wird jedoch in den angrenzenden Oberflächen der kontaminierten Materialien keine ausreichende Verminderung der Dioxine und Furane beobachtet.

Aus "Versicherungswirtschaft" 11/1987, Seite 704 ist bekannt, nach einem Brandfall die eigentliche Gebäudereinigung durch eine intensive Trockenreinigung mit Hochleistungsstaubsaugern, die mit Aktivkohlefiltern für die Abluft ausgerüstet sind, durchzuführen. Dies führt jedoch nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen, da die Dioxine aufgrund der molekularen Natur geeignet sind, in tiefer liegende Schichten zu diffundieren.

Aus den Berichten 5/85 des Umweltbundesamtes vom November 1984, Seiten 94-97 ist der photochemische Abbau polychlorierter Dibenzop-dioxine in Lösung bekannt.

Aus EP-A 0 257 170 ist ein Verfahren zur Dekontamination von Oberflächen und Flüssigkeiten bekannt, bei dem mittels UV-Strahlung gegeb-

nenfalls in Anwesenheit von Wasserstoffatomen bei Verwendung spezieller Reagenzien zur Reaktion mit den Dioxinen und/oder Furanen, nämlich Netzmittel, Alkoholate und/oder Radikalbildner, halogenierte und polyhalogenierte organische Verbindungen abgebaut werden.

WO 79/00835 beschreibt die Dehalogenierung von halogenierten Verbindungen in Lösung mittels UV-Strahlung unter Einwirkung von oxidierenden Gasen wie Sauerstoff, Luft oder Ozon als Stand der Technik (US-PS 3 977 952), verwendet jedoch UV-Strahlung in Anwesenheit von Wasserstoff-Gas bei Abwesenheit von Oxidationsmitteln.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Dioxine und/oder Furane aus oberflächennahen Schichten, insbesondere bei Brandeinwirkungen, zu entfernen. Besondere Bedeutung kommt der Tatsache zu, daß es beispielsweise bei der Dekontaminierung von Schaltschränken oder sonstigen Maschinenanlagen erwünscht ist, diese während der Sanierung weiter in Betrieb zu halten.

So ist es weiterhin Aufgabe der vorliegenden Erfindung, kontaminierte oberflächennahe Schichten derart aufzubereiten, daß eine sinnvolle Nutzung der Anlagen, Geräte oder Bauteile während und nach der Dekontaminierung möglich ist.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Entfernung von Dioxinen und/oder Furanen aus oberflächennahen Schichten, wobei man die kontaminierten, festen Oberflächen gegebenenfalls zunächst trocken absaugt, das Absauggut an einem Substrat adsorbiert und entsorgt, dadurch gekennzeichnet, daß die kontaminierten oberflächennahen Schichten von der umgebenden Raumluft isoliert werden und durch Überleiten von Luft und/oder einem Austauschgas über den Schichten ein Gasstrom an den oberflächennahen Schichten erzeugt wird, der vor oder nach dem Überstreichen der oberflächennahen Schichten über ein oberflächenaktives Adsorptionsmittel geleitet wird und der Gasstrom einer ionisierenden Strahlung ausgesetzt wird.

Der Begriff "oberflächennahe Schicht" im Sinne der Erfindung schließt selbstverständlich die eigentliche feste Oberfläche und insbesondere die sichtbare feste Oberfläche mit ein.

Bei der Behandlung des Gasstroms mit ionisierender Strahlung entstehen naturgemäß ionische Moleküle oder Teilchen, die auch auf die kontaminierte Oberfläche einwirken, wenn die Ionisierungsstufe vor dem Überleiten auf die kontaminierte Oberfläche durchgeführt wird.

Für den Fall, daß die ionisierende Strahlung erst nach dem Überleiten über die kontaminierte Oberfläche auf den Gasstrom einwirkt, ist eine Verminderung der Dioxin- und/oder Furanwerte in der Abluft zu beobachten.

Die Isolierung der kontaminierten oberflächen-

nahen Schichten von der Raumluft kann beispielsweise durch Abschotten mit einer Folie erfolgen, wobei ein Gasstrom auf der kontaminierten Oberfläche erzeugt werden kann, der von der umgebenden Raumluft isoliert ist.

Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung ist es somit möglich, die Konzentrationen an Dioxinen und Furanen in kontaminierten, festen Oberflächen auf akzeptable Werte zu reduzieren. Bei der Behandlung von losen Gütern wie beispielsweise Bauschutt, Schrott oder auch Waren und Vorräte, d.h. insbesondere bewegliche Sachen, führt das erfindungsgemäße Verfahren zu einer Verringerung der Menge an hochverseuchtem Abfall, wodurch hohe Deponiekosten vermindert werden, und die überlasteten Verbrennungsanlagen entlastet werden können.

Vorrichtungen zum Ansaugen von Raumluft aus dioxinkontaminierten Räumen sind an sich bekannt. Hierbei wird die Raumluft an einem Substrat adsorbiert, insbesondere durch ein Filtersystem, bestehend aus Vorfilter und speziellem Aktivkohlefilter, sowie anschließend durch eine Ionisationsstufe geleitet, in der vorhandene gasförmige Bestandteile oder Aerosole gespalten werden können.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bereits beim Überleiten von Luft und/oder einem Austauschgas über die oberflächennahen Schichten auch dann eine Verminderung der Konzentration an Dioxinen und/oder Furanen in den oberflächennahen Schichten registriert werden konnte, wenn der Gasstrom vor dem Kontakt mit den oberflächennahen Schichten über ein oberflächenaktives Adsorptionsmittel geleitet und einer ionisierenden Strahlung ausgesetzt wird. Als Austauschgase für Luft eignen sich prinzipiell alle bei Raumtemperatur gasförmigen Schutzgase. Bevorzugt sind jedoch nicht brennbare Gase wie Stickstoff oder Kohlendioxid. Diese erlauben das Arbeiten in brandgefährdeten Bereichen. Im Stand der Technik sind an sich auch reaktive Austauschgase wie Sauerstoff, Ozon oder Wasserstoff bekannt, die gegebenenfalls auch im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für oberflächennahe Schichten wie Fußböden, Wandflächen, Decken, Bauschutt, Schrott, Erdboden, Verkehrsmittel, insbesondere Fahrzeuge oder Schiffe, technische Anlagen, elektronische Geräte, Maschinen, Transportbehälter und/oder Schaltschränke. Eine Abschaltung der Geräte, die durch Dioxine und/oder Furane kontaminiert sind, ist während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht unbedingt erforderlich, da keine Naß reinigungsstufe erforderlich ist, die bisher im Stand der Technik als notwendig erachtet wurde. Neben der Verminderung der Konzentration an Dioxinen und/oder Furanen wird in der

Regel auch der nach Brandschäden praktisch immer auftretende typische Brandgeruch beseitigt.

Die Behandlung von Bauschutt kann beispielsweise derart durchgeführt werden, daß dieser auf einem perforierten luftdurchlässigen Untergrund dem Gasstrom von oben nach unten oder umgekehrt und gegebenenfalls der Bestrahlung mit künstlicher UV-Strahlung ausgesetzt wird.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren in einem abgeschlossenen System durchgeführt. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß bei einem Schaltschrank nach Öffnung der Türen durch Vorsatz einer Abschottung mit einer Schleuse, beispielsweise durch eine Abdeckfolie, zunächst die kontaminierte Oberfläche von der Raumluft isoliert und ein abgeschlossenes System geschaffen wird. An dieses System wird mit Hilfe von Luftkanälen oder Schläuchen ein an sich bekanntes Luftfiltergerät angeflanscht und ein Gasstrom mit Hilfe eines Gebläses in dem System so lange cyclisch umgewälzt, bis der Gehalt an Dioxinen und/oder Furanen auf die gewünschten Werte reduziert wird. Hierbei streicht der Gasstrom über die teilweise schwer zugänglichen Oberflächen der elektrischen Bauelemente des Schaltschranks. Es wurde beobachtet, daß die Konzentration an Dioxinen und/oder Furanen auf den Oberflächen auch dann signifikant vermindert wurde, wenn vor Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Oberfläche nicht trocken abgesaugt wurde. Diese Tatsache war insoweit überraschend, als bisher im Stand der Technik angenommen wurde, daß die in Wasser schwer löslichen Dioxine und Furane besonders gut an den Oberflächen haften würden und somit einer derartigen Entfernung (stripping) nicht unterworfen werden könnten. In gleicher Weise wurde beobachtet, daß der bei einem Brandschaden auftretende und meist fest an der Oberfläche haftende Ruß auch derart dekontaminiert wurde, daß die Dioxine und/oder Furane an Ort und Stelle in unbedenkliche Verbindungen abgebaut wurden. Beim Einsatz eines abgeschlossenen Systems wird insbesondere verhindert, daß nicht ausreichend dekontaminierte Raumluft nach außen abgegeben wird, wodurch letztlich zwar die Konzentration an Dioxinen und/oder Furanen in der betreffenden kontaminierten Oberfläche vermindert, jedoch die Kontamination des Umfeldes bewirkt würde.

In der Fig. 1 wird eine Teilansicht einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wiedergegeben. Die kontaminierte Wandfläche (1) wird durch eine abdichtende Folie (2) von der umgebenden Raumluft isoliert. In dem damit geschaffenen Hohlraum (3) befinden sich in der dargestellten Ausführungsform die an sich nicht zwingend erforderlichen UV-Strahler (4), (4') und (4'') sowie röhrenförmige Lufteintrittsöffnungen (5)

und Luftansaugöffnungen (6), an die eine Filtereinheit (7) angeflanscht ist, die ein Gebläse zur Erzeugung eines Gasstroms, einen Aktivkohlefilter sowie eine Ionisationsvorrichtung enthält. Der Hohlraum (3) zwischen der Wandfläche (1) und der Folie wird seitlich durch Abdichtungsmaßnahmen - nicht eingezeichnet - von der umgebenden Raumluft isoliert. Der Gasstrom wird nach Kontakt mit dem Filter der Ionisierung unterworfen und so lange im Kreis geführt, bis die Dekontamination akzeptable Werte ergibt. Selbstverständlich läßt sich die Gasströmungsrichtung auch entgegen der Pfeilrichtung einstellen.

Die Fig. 2 stellt eine perspektivische Ansicht entlang dem Blickwinkel (II) der Fig. 1 dar und läßt erkennen, daß praktisch die gesamte Wandfläche durch die UV-Strahler (4), (4') und (4'') bestrahlt wird. Mit Hilfe der Abtrenneinrichtungen (8) und (9) wird ein von der Raumluft abgeschlossenes System erzeugt.

In der Fig. 3 wird eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäß einzusetzenden Filtereinrichtung (7) in einem abgeschlossenen System am Beispiel eines Schaltschranks (10) dargestellt. Mit Hilfe des Gebläses (11) wird ein Gasstrom entlang der Pfeilrichtung erzeugt, der nach Kontakt mit dem Vorfilter (12) und anschließendem Hauptfilter (13) die Ionisierungsstufe (14) erreicht. Im Anschluß daran wird der Gasstrom über das Nachfilter (15) geleitet. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem abgeschlossenen System wird der Gasstrom so lange im Kreis geführt, bis die Kontamination an Dioxin und/oder Furanen auf akzeptable Werte gemindert ist.

Die Fig. 4 gibt eine besondere Ausführungsform eines nicht geschlossenen Systems zur Entfernung von Dioxinen und/oder Furanen gemäß der vorliegenden Erfindung wieder. Mit dem Gebläse (11) wird ein Gasstrom erzeugt, der über die kontaminierten Oberflächen geleitet wird und anschließend, nach dem Überstreichen der kontaminierten Oberfläche, - nicht gezeichnet - in die Filtereinheit (7) gelangt, wobei der Gasstrom über ein Vorfilter (12), ein Hauptfilter (13) und eine nachfolgende Ionisierungsstufe (14) geführt wird. Hieran schließt sich eine Nachfilterstufe (15) an. Zur Erhöhung der Gasströmungsgeschwindigkeit oder zur Einstellung eines gewünschten Druckes in dem System kann durch Variation der Ansaugleistung des Gebläses (16) auch in Verbindung mit dem Gebläse (11) der Druck und/oder die Gasströmungsgeschwindigkeit in dem nicht abgeschlossenen System wunschgemäß eingestellt werden. In gleicher Weise ist es erfindungsgemäß möglich, den Gasstrom entgegen der Pfeilrichtung strömen zu lassen. Gegebenenfalls kann es hier erforderlich sein, zum Erhalt der Reihenfolge aus Vorfilter (12), Hauptfilter (13), Ioni-

sierungsstufe (14) und Nachfilter (15) diese in der Filtereinheit (7) umzukehren. In diesem Fall wird der Gasstrom somit in gleicher Weise wie oben zunächst über das Vorfilter (12) und das Hauptfilter (13) geleitet, bevor der Gasstrom die Ionisierungsstufe (14) durchläuft. Das Vorhandensein des Nachfilters (15) ist meist von untergeordneter Bedeutung. Nach Kontakt mit der Ionisierungsstufe (14) wird hier der Gasstrom entgegen der Pfeilrichtung auf die kontaminierte Oberfläche - nicht gezeichnet - geleitet und mit Hilfe des Gebläses (11) abgesaugt.

Eine Möglichkeit der Schaffung eines abgeschlossenen Systems besteht darin, daß bei einem geschlossenen Schaltschrank der Gasstrom durch die Belüftungsschlitze ein- und ausgeführt wird. Darüberhinaus besteht bei nichtbeweglichen Gegenständen, wie Maschinen, auch die Möglichkeit, durch luftdichte Abschottung der Gegenstände insgesamt ein abgeschlossenes System herzustellen, an das die Reinigungselemente über Schlauchleitungen angeflanscht werden. Die Abschottung kann beispielsweise durch ein über dem zu dekontaminierenden Gegenstand gebrachtes Zelt geschehen, unter dem die zu behandelnden Gegenstände und gegebenenfalls erforderliche Geräte unterzustellen sind. Hierbei ist es möglich, Kontaminationen im Inneren der Maschinen oder Anlagen zu beseitigen, ohne daß eine korrosionsgefährdende Naßbehandlung erforderlich ist. Ebenso ist es möglich, stationäre Einrichtungen zu schaffen, in die zu dekontaminierende Gegenstände eingebracht werden.

Prinzipiell ist der in dem System herrschende Druck frei wählbar. Dieser kann somit geringer, gleich oder höher als der äußere Luftdruck sein und darüberhinaus selbstverständlich auch während der Behandlungszeit der kontaminierten Oberfläche einfach oder mehrfach variiert werden.

Neben dem Druck ist es möglich, auch die Gasströmungsgeschwindigkeit einzustellen. Eine erhöhte Gasströmungsgeschwindigkeit bewirkt hierbei eine schnellere Entfernung der Dioxine und/oder Furane von den zu behandelnden kontaminierten Oberflächen. Der Einfluß der Temperatur des Gasstroms und der relativen Luftfeuchtigkeit ist ebenfalls von gewisser Bedeutung. Es ist ohne weiteres möglich, die Behandlung der Oberflächen bei gegenüber der Raumtemperatur erhöhten oder verminderten Temperaturen durchzuführen. Die Erhöhung der Temperatur bei gleichzeitigem Absenken der Luftfeuchtigkeit führt, insbesondere bei vorheriger Benetzung der oberflächennahen Schichten aufgrund der guten Aerosolbindung der Dioxine und/oder Furane dazu, daß diese aus tieferen Schichten hervorgehoben und an die Oberfläche gebracht werden. Dies erlaubt die Entfernung der Kontamination über die sichtbare Oberfläche hinaus in den oberflächennahen Schichten. Durch Ver-

dunstung an der Oberfläche gelangen die abzubauenen Dioxine und/oder Furane dann in den Gasstrom.

Als oberflächenaktive Adsorptionsmittel sind prinzipiell alle Stoffe einsetzbar, die ein ausreichendes Adsorptionsvermögen für die Dioxine und/oder Furane aufweisen. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung wird Aktivkohle als oberflächenaktives Adsorptionsmittel eingesetzt. Auch ist es möglich, Filtersysteme einzusetzen, die beispielsweise aus einem Vorfilter bestehen, aus einem chemischen Hauptfilter - insbesondere speziell dotierte Aktivkohle hohen Gewichts - und einem Nachfilter. Während das Vorfilter sichtbare, in der Luft befindliche Partikel abfangen soll, reagiert das chemische Filter mit den Dioxinen oder Furanen und bindet diese Stoffe. Hierfür ist beispielsweise Aktivkohle Variosorb^R A geeignet.

Das Nachfilter schließlich filtert Restpartikel aus und hält die Reinigungsstufe von innen und das Gebläse sauber.

Die auf den Gasstrom einwirkende ionisierende Strahlung kann nach an sich bekannten Verfahren erzeugt werden. Insbesondere geeignet sind Vakuum-UV-Röhren. Die Aufgabe der Ionisationsstufe bei der Sanierung besteht darin, durch die Herstellung energiegeladener Atome, beispielsweise Sauerstoffatome, Gasmoleküle durch Mikrooxidation zu neutralisieren, die Entfernung und/oder die chemische Umwandlung der Dioxine und/oder Furane in unbedenkliche Verbindungen zu beschleunigen und damit auch die Lebensdauer des chemischen Filters zu verlängern. Als Nebeneffekt werden durch die Ionisation die meisten Osmogene (Gas organischen Ursprungs) neutralisiert und in der Regel auch der typische Brandgeruch beseitigt. Bei Einsatz eines abgeschlossenen Systems tritt keine merkliche Ozonkonzentration nach außen.

Um beispielsweise eine Dioxin- oder Furan-Konzentration von gesundheitsgefährdenden $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf ein relativ ungefährliches Niveau von $10^{-5} \mu\text{g}/\text{m}^3$ zu reduzieren, benötigt man mit an sich bekannten Raumluftfiltergeräten nur etwa 15 Luftwechsel bei 50 %iger Filterwirksamkeit.

Die Entsorgung der verbleibenden Filter kann in bekannter Weise durch katalytische Verbrennung durchgeführt werden.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, die oberflächennahen Schichten vor, während oder nach der Behandlung durch den Gasstrom ultravioletter Strahlung aussetzen. Aus "Berichte" 5/85 ist zwar der Photoabbau polychlorierter Dibenzo-p-dioxine im Labormaßstab prinzipiell bekannt, bei der Bestrahlung von 2,3,7,8-TCDD suspendiert in kristalliner Form in destilliertem Wasser konnte jedoch kein Abbau nachgewiesen werden.

Ebenso konnten bei reinem 2,3,7,8-TCDD, das

an Bodenproben adsorbiert war und mit UV-Licht bestrahlt wurde, nur geringe Abnahmen ($t_{1/2} > 14$ Tage) beobachtet werden. Einflüsse von Temperaturen und/oder Luftfeuchtigkeit wurden nicht untersucht. Durch Zusatz von Lösungsmitteln für die Dioxine und/oder Furane ließ sich zwar die Photolyserate erheblich steigern. Möglicherweise ist jedoch die Kontamination in tiefer liegende Schichten vorgedrungen. Obwohl die Strahlung normalerweise nur an der direkten Bodenoberfläche wirksam werden kann, wurde beschrieben, daß durch Lösung des 2,3,7,8-TCDD erheblich verbesserte Abbauraten erzielt werden konnten. Eine großflächige Anwendung dieses Prinzips zur Dekontaminierung wurde jedoch wegen der Befürchtung des Eindringens des 2,3,7,8-TCDD in noch größere Bodentiefen nicht durchgeführt. Bei der Bestrahlung von Bodenproben konnte festgestellt werden, daß die Konzentration an Dioxinen und/oder Furanen bis in eine Tiefe von 3 cm erheblich abgesenkt werden konnte, ohne daß diese Bereiche einer direkten Bestrahlung ausgesetzt waren.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß insbesondere bei gegenüber der Raumtemperatur leicht erhöhter Temperatur, beispielsweise 30 bis 40 °C und einer Entfeuchtung der Luft auch ohne Einsatz von Lösungsmitteln für die Dioxine und/oder Furane im Rahmen des hier beschriebenen Verfahrens eine akzeptable Verminderung der Konzentration an Dioxinen und/oder Furanen beträchtliche Abbauraten in den tiefer liegenden Oberflächenschichten erzielt werden können. So zeigte sich beispielsweise auch bei der Einwirkung von Ethanol (Nichtlösungsmittel) auf die Oberflächen eine akzeptable Abbaurate.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung kann es jedoch sein, auf die oberflächennahen Schichten vor und/oder während der Bestrahlung im Bereich der Raumtemperatur flüssige nicht reaktive Medien aufzubringen.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß das aufgebrachte nicht reaktive Medium ausgewählt ist aus Lösungsmitteln oder vorzugsweise Nicht-Lösungsmitteln für Dioxine und Furane. Im Sinne der vorliegenden Erfindung kann auch zunächst ohne Einwirkung eines flüssigen nicht reaktiven Mediums gearbeitet werden und dieses erst im Verlauf der Bestrahlung eingesetzt werden.

So können insbesondere als Lösungsmittel im Bereich der Raumtemperatur flüssige aliphatische, aromatisch-aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Glykole, Ether, Glykolether, Ketone und/oder Ester eingesetzt werden. Bei stark aufsaugendem Untergrund besteht jedoch die Möglichkeit, daß die Dioxine und/oder Furane in tieferliegende, nicht erreichbare Schichten diffundieren.

Aufgrund der außerordentlich geringen Wasserlöslichkeit der Dioxine und/oder Furane ist das Aufbringen von Wasser auf die zu behandelnden kontaminierten Oberflächen besonders bevorzugt, da hierdurch das Eindringen der Dioxine und Furane in noch tiefer liegende Schichten verhindert wird. Die flüssigen nicht reaktiven Medien können beispielsweise vor der Behandlung auf die Oberflächen gespritzt oder gestrichen werden. Geeignete Gegenstände können auch direkt in die Medien getaucht werden. Darüber hinaus können die flüssigen nicht reaktiven Medien dem Gasstrom beigegeben werden.

Bei der Verdunstung des Wassers aus tiefer liegenden Schichten zur Oberfläche können Dioxine und/oder Furane beispielsweise als Suspension, Lösung oder Aerosol mitgeführt und der Strahlung an der Oberfläche ausgesetzt werden. Daneben können auch niedrigsiedende Lösungsmittel oder Nichtlösungsmittel wie Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, Propanole und/oder Butanole eingesetzt werden.

Den vorgenannten Medien kann gegebenenfalls darüberhinaus ein Netzmittel zugegeben werden. Die Aufgabe des Netzmittels besteht erfindungsgemäß darin, das Lösungsmittel und/oder das Nicht-Lösungsmittel für Dioxine und Furane in die kontaminierten Bereiche einzubringen.

Durch geeignete Wahl der Strahlungsintensität und der Dauer der künstlichen UV-Bestrahlung läßt sich in den oberflächennahen Schichten die Kontamination an Dioxinen und Furanen praktisch quantitativ entfernen. Hierzu wird vorzugsweise ultraviolette Strahlung im Bereich von 200 bis 280 nm, d.h. UV-C-Strahlung, eingesetzt.

Beispiele

Beispiel 1

Ein Niederspannungsverteiler-Schaltschrank mit lackierten Oberflächen in einer baulichen Anlage, die durch einen naheliegenden Brand mit Dioxinen und Furanen kontaminiert war, wurde nach dem Öffnen der Türen mit einer Kunststoffolie (2) abgeschottet. Hieran wurde über zwei Luftkanäle (5) und (6) ein Dekontaminierungssystem, bestehend aus einer Filtereinheit (7), einer Vakuum-UV-Strahlungsquelle (14) und einem Gebläse (11), angeflanscht. Als Filtermaterial (13) diente Aktivkohle Variosorb^R A in einer Menge von etwa 8 kg, als Ionisationsstufe 5 IRE-Röhren im Ausblasstrom sowie ein Radialventilator mit einer Pumpleistung von etwa 1000 m³/h. Im Verlauf von 21 Tagen konnte die mittels Wischprobe bestimmte Kontamination

von 104 ng/m² polychlorierter Dibenzofurane auf 9 ng/m² gesenkt werden. Dies entspricht einem Wirkungsgrad von 91 %. Die TCDD-Äquivalente betrugen vor der Einwirkung 2,6 ng/m² und nach der Behandlung 0,22 ng/m². Dies entspricht, bezogen auf die TCDD-Äquivalente, einem Wirkungsgrad von 91 %.

Beispiel 2

Eine Wandfläche (1) aus Sichtbeton, die durch einen nahen Brand mit Dioxinen und Furanen kontaminiert war, wurde mit einer Vorrichtung gemäß Fig. 1 in einem abgeschlossenen System mit einer Filtereinheit (7) gemäß Beispiel 1 und drei UV-Röhren (4), (4') und (4'') mit einem Strahlungsmaximum im Bereich von 270 bis 280 nm in einem Abstand von 50 cm 8 Tage behandelt.

Die Größe der Wandfläche betrug 8,2 m². Als Abdeckfolie (2) wurde eine schwarze Kunststoffolie eingesetzt, um das weitere Arbeiten in dem kontaminierten Raum zu ermöglichen. Im Verlauf von 8 Tagen konnte die mittels Wischprobe bestimmte Kontamination von 80 ng/m² polychlorierter Dibenzofurane auf 2,8 ng/m² gesenkt werden. Dies entspricht einem Wirkungsgrad von 96 %.

Ansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Dioxinen und/oder Furanen aus oberflächennahen Schichten, wobei man die kontaminierten festen Oberflächen gegebenenfalls zunächst trocken absaugt, das Absauggut an einem Substrat adsorbiert und entsorgt, dadurch gekennzeichnet, daß die kontaminierten oberflächennahen Schichten von der umgebenden Raumluft isoliert werden und durch Überleiten von Luft und/oder einem Austauschgas über den Schichten ein Gasstrom an den oberflächennahen Schichten erzeugt wird, der vor oder nach dem Überstreichen der oberflächennahen Schichten über ein oberflächenaktives Adsorptionsmittel geleitet wird und der Gasstrom einer ionisierenden Strahlung ausgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß oberflächennahe Schichten von Fußböden, Wandflächen, Decken, Bauschutt, Schrott, Erdboden, Verkehrsmittel, insbesondere Fahrzeuge oder Schiffe, technische Anlagen, elektronische Geräte, Maschinen, Transportbehälter und/oder Schaltschränke behandelt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß oberflächennahe Schichten innerhalb eines abgeschlossenen Systems der Behandlung ausgesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekenn-

zeichnet, daß ein gegenüber dem äußeren Luftdruck verminderter oder erhöhter Gasdruck eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß während der Behandlungsdauer der Gasdruck des Systems einfach oder mehrfach geändert wird.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß während der Behandlung der oberflächennahen Schichten die Gasströmungsgeschwindigkeit variiert wird.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als oberflächenaktives Adsorptionsmittel Aktivkohle eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die ionisierende Strahlung mittels Vakuum-UV-Röhren erzeugt wird.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächennahen Schichten zusätzlich vor, während oder nach der Behandlung durch den Gasstrom künstlicher ultravioletter Strahlung ausgesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächennahen Schichten einer UV-Strahlung mit Wellenlängen im Bereich von 200 bis 280 nm ausgesetzt werden.

11. Verfahren nach Ansprüchen 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß während der Bestrahlung die Temperatur der zu behandelnden Oberfläche gegenüber der Raumtemperatur erhöht und/oder die Luftfeuchtigkeit vermindert wird.

12. Verfahren nach Ansprüchen 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß auf die oberflächennahen Schichten vor und/oder während der Bestrahlung im Bereich der Raumtemperatur flüssige nicht reaktive Medien aufgebracht werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß Medien aufgebracht werden, die ausgewählt sind aus Lösungsmitteln und/oder Nichtlösungsmitteln für Dioxine und Furane.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel im Bereich der Raumtemperatur flüssige aliphatische, aromatisch-aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Glykole, Ether, Glykolether, Ketone und/oder Ester eingesetzt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Nichtlösungsmittel Wasser, Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, Propanole und/oder Butanole, eingesetzt werden.

16. Verfahren nach Ansprüchen 13 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß dem flüssigen Medium Netzmittel zugegeben werden.



