

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 679 411 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95102847.1**

(51) Int. Cl.⁶: **A62D 3/00**

(22) Anmeldetag: **01.03.95**

(30) Priorität: **30.04.94 DE 4415202**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.95 Patentblatt 95/44

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE

(71) Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder: **Möller, Alexander, Dr.**
Philipp-Reis-Strasse 10
D-63571 Gelnhausen (DE)
Erfinder: **Schelbert, Ulrich**
Messmerstrasse 16
D-63755 Alzenau (DE)
Erfinder: **Weck, Manfred, Dr.**
In den Mühlgärten 21
D-63755 Alzenau (DE)
Erfinder: **Eickhoff, Hubertus**
Julius-Pfister-Ring 12
D-63755 Alzenau (DE)

(54) **Verfahren zur Dekontaminierung von mit polychlorierten Dibenzodioxinen und/oder polychlorierten Dibenzofuranen kontaminierten Feststoffen.**

(57) Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Dekontaminierung von mit polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und/oder Dibenzofuranen (PCDF) kontaminierten Feststoffen.

Die bisher bekannten Verfahren zur Dekontaminierung gattungsgemäß kontaminierter Feststoffe sind aufwendig und erfordern teilweise außer einem Oxidationsmittel weitere Chemikalien.

Erfindungsgemäß läßt sich die Dekontaminierung in sehr einfacher Weise durch Behandlung des kontaminierten Feststoffs mit einem Wasserstoffperoxid enthaltenden Gas oder mit einer Wasserstoffperoxid enthaltenden wäßrigen Lösung erzielen. Hierbei wird das H₂O₂ enthaltende Gas über den kontaminierten Feststoff geleitet oder dieser mit einer wäßrigen H₂O₂-Lösung in Kontakt gebracht. Es werden Abbauraten von 70 bis nahezu 100 % erzielt.

EP 0 679 411 A1

Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Dekontaminierung von mit polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und/oder polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) kontaminierten Feststoffen.

In der öffentlichen Diskussion gewinnen Verfahren zur Dekontaminierung von PCDD/PCDF-kontaminierten Feststoffen, etwa kontaminiertem Kieselrot, mit welchem Sportflächen belegt wurden, oder beladenen teilchenförmigen Katalysatorschüttungen oder Füllungen von Adsorptionstürmen zur Reinigung von Gasen aus chemischen und Verbrennungsprozessen, zunehmend an Bedeutung.

Es ist bekannt, daß sich die genannten Schadstoffe unter Verwendung von Fenton's Reagens ($H_2O_2 + Fe(II)$ - oder $Fe(III)$ -Salze) oxidieren und damit zerstören lassen. Derartige Verfahren gestalten sich aber zur Dekontaminierung kontaminierter teilchenförmiger Feststoffe mit häufig sehr hoher spezifischer Oberfläche aufwendig, so daß sie selten praktische Anwendung finden.

Bei den meisten Verfahren zur Entfernung von PCDD/PCDF-Schadstoffen handelt es sich um die Abtrennung der Schadstoffe aus Abgasen und deren oxidative Zerstörung in Gegenwart von Katalysatoren.

Aus der EP-A 0 228 086 ist bekannt, mit organischen Verunreinigungen, wie halogenierten Kohlenwasserstoffen, Phenolen und anderen schwer abbaubaren toxischen Verbindungen, kontaminiertes Wasser oxidativ zu dekontaminieren. Das kontaminierte Wasser wird über einen organophilen, SiO_2 -reichen Zeolithen geleitet, wobei die Verunreinigungen an dem Zeolithen adsorbiert und dabei konzentriert werden. Der dabei erhaltene beladene (kontaminierte) Zeolith wird durch Behandlung mit einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung dekontaminiert und anschließend erneut in der Adsorptionsstufe verwendet. Das Dokument erwähnt weder halogenierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane noch die Möglichkeit, solche Stoffe in Gegenwart spezieller Zeolithe oxidativ abzubauen, weil sich dieses Problem bei Wasser wegen der völligen Unlöslichkeit der vorgenannten Schadstoffe gar nicht stellt.

Aus der DE-OS 41 28 106 ist bekannt, hochkondensierte, polyzyklische Kohlenwasserstoffe und insbesondere halogenierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane aus entstaubten Abgasen durch Adsorption an einem dealuminierten Zeolithen mit einem SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis von 20:1 bis 1000:1 abzutrennen. Zur Regenerierung wird der beladene Zeolith bei Temperaturen bis $800^\circ C$ mit Inertgas oder einem sauerstoffhaltigen Gas behandelt. Nachteilig ist, daß bei der Regenerierung erneut die Schadstoffe freigesetzt und die Abgase der Regenerierung erneut einem Verbrennungsprozess mit nachgeschalteter Adsorptionsstufe zugeführt werden müssen.

Im Verfahren der DE-PS 42 10 055 werden PCDD/PCDF-haltige Gase dadurch gereinigt, daß sie über ein Festbett oder Wirbelbett aus unbrennbaren Materialien, wie Kieselsäuren, Zeolithen, Silikaten, TiO_2 oder Al_2O_3 , geleitet und mit Caro'scher Säure oder einem ihrer Salze in Kontakt gebracht werden, wobei die PCDD- und PCDF-Schadstoffe oxidativ zerstört werden. Dieses Dokument gibt jedoch keine Anregung, mit PCDD/PCDF-kontaminierte Feststoffe mit anderen Oxidationsmitteln als Caro'sche Säure zu dekontaminieren. Die Notwendigkeit, Caro'sche Säure, selbst wenn diese aus Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure in situ gebildet wird, zur PCDD/PCDF-Zerstörung in Gegenwart von Feststoffen verwenden zu müssen, macht das Verfahren zur Behandlung von PCDD/PCDF-kontaminierten Feststoffen wenig attraktiv, weil die behandelten Feststoffe von Schwefelsäure befreit und letztere entsorgt werden müssen.

In der noch nicht veröffentlichten DE-Patentanmeldung P 43 05 344.0-43 wird zwar gelehrt, daß im zuvor gewürdigten Verfahren bei der Dekontaminierung von Gasen anstelle von Caro'scher Säure auch Wasserstoffperoxid eingesetzt werden kann, dieses Dokument gibt aber keine Anregung, PCDD/PCDF-kontaminierte Feststoffe als solche zu dekontaminieren.

Das US-Patent 4,632,742 lehrt ein Verfahren zur Dekontaminierung von Mineralölen und Böden, welche mit Polychlordiphenylen, Polychlordibenzodioxinen und Polychlordibenzofuranen kontaminiert sind. Die Dekontamination erfolgt durch Behandlung des kontaminierten Materials mit einem Reagens aus (a) einem Polyalkohol oder Polyethylenglykol, (b) einer Base, wie Alkali- oder Erdalkalicarbonat und (c) einem Oxidationsmittel oder einer Quelle für freie Radikale, wie Alkali- oder Erdalkaliperoxid, wobei organisch gebundenes Halogen in anorganisches Halogenid überführt wird. Zwar kann die Behandlung bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur durchgeführt und dabei eine gute Dekontaminierung erzielt werden, jedoch ist als Nachteil anzusehen, daß außer einem Peroxid zusätzlich eine Base und zusätzlich eine alkoholische Verbindung bei der Dekontaminierung anwesend sein müssen. Hierdurch wird die Dekontaminierung teilchenförmiger Materialien erschwert, weil an die eigentliche Dekontaminierungsbehandlung eine aufwendige Abtrennung der Alkohole und Salze angeschlossen werden muß.

Das vorerwähnte Reagens läßt sich gemäß EP-B 0 135 043 auch in der Weise verwenden, daß dieses als Film auf einen teilchenförmigen festen Träger aufgebracht und die zu dekontaminierende Flüssigkeit über den beschichteten Träger geleitet wird. Das Dokument lehrt aber nicht die Dekontamination eines teilchenförmigen Feststoffs.

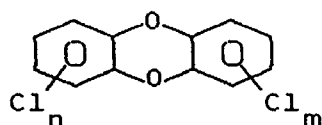
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist demgemäß, ein Verfahren zur unmittelbaren Dekontaminierung PCDD/PCDF-kontaminierter Feststoffe aufzuzeigen, das in einfacher Weise durchgeführt werden kann,

wobei die Schadstoffe unter milden Bedingungen oxidativ zerstört werden. Das Verfahren sollte die Nachteile der vorbekannten Verfahren, wie die Verwendung mehrerer Hilfsstoffe und deren gegebenenfalls aufwendige Entfernung und Entsorgung nach der eigentlichen Dekontaminierung, vermeiden.

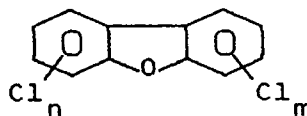
Gefunden wurde ein Verfahren zur Dekontaminierung von mit polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und/oder polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) kontaminierten Feststoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die kontaminierten Feststoffe mit einem Wasserstoffperoxid enthaltenden Gas oder mit einer Wasserstoffperoxid enthaltenden wäßrigen Lösung, ausgewählt aus der Reihe einer wäßrigen H_2O_2 -Lösung oder wäßrigen Lösung von Natriumpercarbonat, solange miteinander in Kontakt bringt, bis eine wirksame Dekontaminierung unter Oxidation der PCDD's und PCDF's erzielt ist.

Die weiteren Ansprüche richten sich auf bevorzugte Verfahrensausgestaltungen.

Bei den polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) handelt es sich um Produkte der nachstehenden Formeln:



**Polychlordibenzo-p-
dioxine (PCDD)**



**Polychlordibenzo-
furane (PCDF)**

wobei die Summe aus $m + n$ in der Formel für eine ganze Zahl zwischen 1 und 8 steht; die Produkte treten in zahlreichen Isomeren und Kongeneren unterschiedlicher Toxizität auf.

Mittels der erfindungsgemäßen Dekontamination ist es möglich, den Gehalt an den am Feststoff adsorbierten polychlorierten Dibenzodioxinen / Dibenzofuranen durch oxidativen Abbau derselben weitgehend zu erniedrigen; erzielt werden im allgemeinen Abbauraten von mindestens 70 %, meist mehr als 80 % und vielfach über 90 %. Üblicherweise lassen sich PCDD/PCDF-Restgehalte von unter 5 ng/g Feststoff gemäß der in der BRD gültigen Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) erzielen. Die Ausgangsgehalte der kontaminierten Feststoffe können je nach Herkunft derselben im Bereich zwischen wenigen ng/g Feststoff und einigen Mikrogramm/g Feststoff liegen. Die PCDD/PCDF-Gehalte der kontaminierten Feststoffe errechnen sich aus der Summe der Gehalte folgender PCDD-beziehungsweise PCDF-Isomere: 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (TCDD); 1,2,3,7,8-Penta-CDD; 1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD; 1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD; 1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD; 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (TCDF); 2,3,4,7,8-Penta-CDF und 1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß unterschiedlichste kontaminierte Feststoffe erfindungsgemäß dekontaminiert werden können. So wurden sehr gute Dekontaminierungsergebnisse nicht nur bei kontaminierten Zeolithen, deren aktivierende Wirkung auf Wasserstoffperoxid aus der eingangs gewürdigten EP-A 0 228 086 bekannt war, erhalten, sondern auch bei der Dekontaminierung kontaminierter Schlacken und Stäuben aus Müllverbrennungsanlagen, kontaminierter Aktivkohle, beispielsweise aus Adsorptionstürmen chemischer Anlagen und Verbrennungsanlagen, ferner kontaminierter natürlicher und synthetischer Oxide und Silikate. Erfindungsgemäß läßt sich auch kontaminiertes Kieselrot, also Schlacke aus der kupferverarbeitenden Industrie, problemlos und allein unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel zur Zerstörung der daran adsorbierten PCDD's / PCDF's dekontaminieren.

Die Durchführung der Dekontaminierung kann entweder unter Verwendung einer Wasserstoffperoxid enthaltenden wäßrigen Lösung oder unter Verwendung von gasförmigem Wasserstoffperoxid erfolgen.

Bei der Dekontaminierung unter Verwendung von wäßriger Wasserstoffperoxidlösung wird letztere mit dem kontaminierten Feststoff in Kontakt gebracht. Die Konzentration der wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung kann in weiten Bereichen liegen. Üblicherweise wird eine 10 bis 50 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung bevorzugt. Das Kontaktieren wird üblicherweise bei einer Temperatur im Bereich zwischen 10 und 95 °C, vorzugsweise bei Raumtemperatur bis 60 °C, durchgeführt. Die Behandlung kann dergestalt erfolgen, daß die wäßrige Wasserstoffperoxidlösung solange durch ein den kontaminierten Feststoff enthaltendes Bett gepumpt wird, bis der gewünschte Dekontaminierungsgrad erreicht ist. In vielen Fällen ist es auch ausreichend, ein Gemisch aus dem kontaminierten Feststoff und der wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung in einem Behälter stehen zu lassen und nur bei Bedarf umzurühren. Nach Ablassen der wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung wird der Feststoff mit Wasser nachgewaschen.

Bei der im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Wasserstoffperoxid enthaltenden Lösung kann es sich außer einer im wesentlichen reinen Wasserstoffperoxidlösung auch um eine wäßrige Lösung von Natriumpercarbonat handeln, da Natriumpercarbonat als H_2O_2 -Additionsverbindung unmittelbar nach dem Auflösen in Wasser Wasserstoffperoxid freisetzt. In der Praxis wird der Fachmann nur dann von einer wäßrigen Natriumpercarbonatlösung Gebrauch machen, wenn die hierdurch bedingte Alkalität im Rahmen des Dekontaminierungsverfahrens nicht stört oder gar zur Neutralisation oder bei der Dekontaminierung saurer Bestandteile dient.

Im Falle der Dekontaminierung unter Verwendung eines H_2O_2 enthaltenden Gases wird dieses Gasgemisch durch ein den kontaminierten Feststoff enthaltendes Bett geleitet. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird 0,01 bis 1 Vol.-% Wasserstoffperoxid enthaltende Luft durch das Feststoffbett geleitet. Üblicherweise erfolgt diese Behandlung über einen Zeitraum von mehreren Stunden. Die Behandlung kann bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Im Gegensatz zur Lehre der DE-Patentschrift 42 10 055, wonach die in Gasen enthaltenen PCDD's und PCDF's in Gegenwart von Feststoffen unter Verwendung von Caro'scher Säure zerstört werden, wurde nun überraschenderweise festgestellt, daß die alleinige Verwendung von Wasserstoffperoxid zur Zerstörung von an Feststoffen adsorbierten PCDD's und PCDF's ausreicht, so daß es im erfindungsgemäßen Verfahren keiner zusätzlichen Maßnahme zur Abtrennung der Schwefelsäure vom dekontaminierten Feststoff und Neutralisation bedarf.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich, wie anhand der nachfolgenden Beispiele gezeigt wird, unterschiedliche Feststoffe, welche PCDD's und PCDF's adsorbiert enthalten, dekontaminieren, ohne daß die Schadstoffe von der festen Phase in eine gasförmige Phase überführt, sondern unmittelbar nahezu quantitativ oxidativ zerstört werden. Das Verfahren zeichnet sich durch außergewöhnliche Einfachheit aus, welche im Hinblick auf die üblicherweise sehr schwer zerstörbaren polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane nicht zu erwarten war. Gegenüber vorbekannten Verfahren sind außer Wasserstoffperoxid oder Natriumpercarbonat keine weiteren Hilfsmittel zur Dekontaminierung erforderlich.

Beispiel 1

Über ein mit einem dealuminierten Y-Zeolith befüllten Adsorberbett (Füllvolumen 20 l) wurde ein Abgas einer Müllverbrennungsanlage, das im Mittel 2,5 ng TE/Nm³ PCDD/PCDF enthielt, geleitet, wobei die PCDD's/PCDF's adsorbiert wurden. Die Konzentration an PCDD's/PCDF's in dem behandelten Abgas betrug < 0,1 ng TE/Nm³. Das mit 9,2 Mikrogramm/kg beladene Adsorbens wurde anschließend mit 80 Nm³/h Luft, die 0,03 Vol.-% Wasserstoffperoxid enthielt, behandelt. Nach 24-stündigem Überleiten der H_2O_2 haltigen Luft war die Beladung an Dioxinen und Furanen auf einen Wert von weniger 0,01 ng/g abgebaut worden.

Beispiel 2

10 g einer mit 67 ng/g polychlorierten Dioxinen und Furanen kontaminierten Kieselrotprobe wurden mit 25 ml einer 50 gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung bei 60 °C behandelt. Nach einer Behandlungsdauer von 6 Stunden wurde die Wasserstoffperoxidlösung aus dem Reaktor abgelassen, der dekontaminierte Feststoff mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Der Restgehalt an Dioxinen und Furanen betrug 4 ng/g; die Dioxine und Furane wurden demgemäß zu 94 % abgebaut. Die aus der Behandlung resultierende wäßrige Wasserstoffperoxidlösung sowie das Waschwasser waren frei von Dioxinen und Furanen.

Beispiel 3

10 g eines mit 4 ng/g polychlorierten Dioxinen und Furanen kontaminierten Filterstaubes aus einer Müllverbrennungsanlage wurden analog dem vorhergehenden Beispiel mit einer Wasserstoffperoxidlösung behandelt. Die Dioxin- und Furanabbaurate betrug unter den gleichen Betriebsbedingungen 70 %.

Beispiel 4

10 g einer mit 12 ng/g polychlorierten Dioxinen und Furanen kontaminierten Aktivkohle aus einem Adsorberturm zur Reinigung eines industriellen Abgases wurde gemäß Beispiel 2 mit einer 50 gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung behandelt - 60 °C, 6 h. Die Abbaurate betrug 80 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Dekontaminierung von mit polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und/oder polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) kontaminierten Feststoffen,
5 dadurch gekennzeichnet,
daß man die kontaminierten Feststoffe mit einem Wasserstoffperoxid enthaltenden Gas oder mit einer Wasserstoffperoxid enthaltenden wäßrigen Lösung, ausgewählt aus der Reihe einer wäßrigen H_2O_2 -Lösung oder wäßrigen Lösung von Natriumpercarbonat, solange miteinander in Kontakt bringt, bis eine wirksame Dekontaminierung unter Oxidation der PCDD's und PCDF's erzielt ist.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß man mit PCDD's und/oder PCDF's kontaminierte Feststoffe aus der Reihe der Oxide, Silikate, Zeolithe, Schlacken und Stäube aus Müllverbrennungsanlagen und metallverarbeitenden Industrie
15 sowie Aktivkohle dekontaminiert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß man den kontaminierten Feststoff mit einer 10 bis 50 gew.-%igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 95 °C behandelt.
20
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß man den kontaminierten Feststoff mit H_2O_2 -haltiger Luft mit einem H_2O_2 -Gehalt von 0,01 bis 1
25 Volumen-% behandelt, vorzugsweise indem die H_2O_2 -haltige Luft durch ein den kontaminierten Feststoff enthaltendes Bett geleitet wird.

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 2847

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	WO-A-92 19364 (LAB SA) 12.November 1992 * Ansprüche *	1-4	A62D3/00
P,X	DE-A-43 05 344 (DEGUSSA) 25.August 1994 * das ganze Dokument *	1-4	
D,A	EP-A-0 546 314 (DEGUSSA) 16.Juni 1993		
D,A	EP-A-0 228 086 (UNION CARBIDE CORP) 8.Juli 1987		
D,A	US-A-5 248 395 (RASTELLI HENRY ET AL) 28.September 1993		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			A62D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20.Juni 1995	
		Prüfer Dalkafouki, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			