

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 709 116 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.05.1996 Patentblatt 1996/18

(51) Int. Cl.⁶: A62D 3/00

(21) Anmeldenummer: 95116796.4

(22) Anmeldetag: 25.10.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE DK FR GB IT NL

(30) Priorität: 27.10.1994 DE 4438414

(71) Anmelder: Gesellschaft für
Kampfmittelbeseitigung Dr. Ing. Koehler mbH
D-29633 Munster (DE)

(72) Erfinder:

- Katzung, Walter Dr.
D-39288 Burg (DE)
- Koehler, Klaus Friedrich Dr.-Ing.
D-29633 Munster (DE)

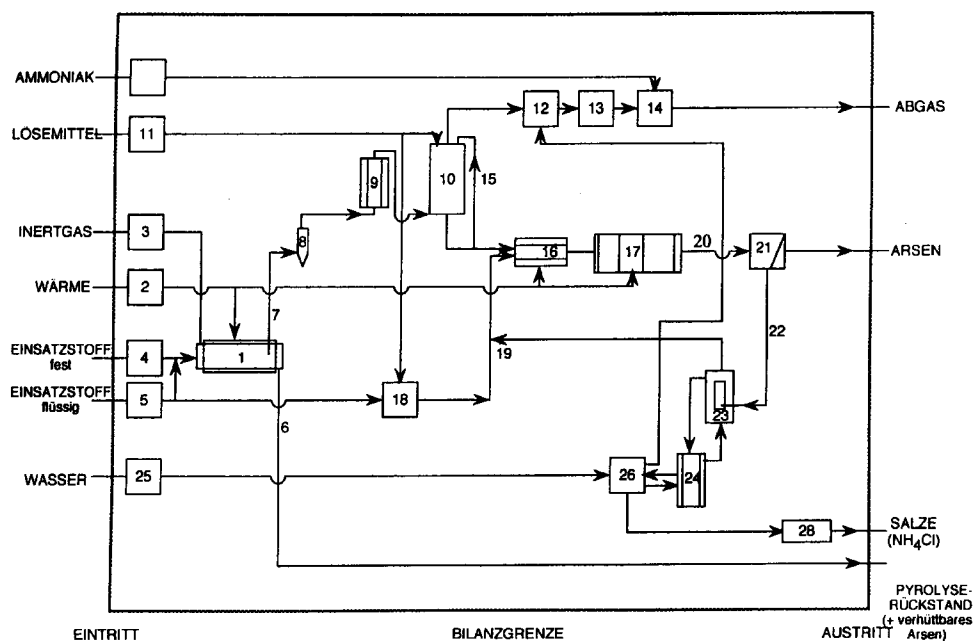
- Gutmann, Manfred, Prof. Dr.
D-12489 Berlin (DE)
- Klare, Heinrich, Dr.
D-12489 Berlin (DE)
- Nowak, Siegfried, Prof. Dr.
D-12489 Berlin (DE)

(74) Vertreter: Dost, Wolfgang, Dr.rer.nat., Dipl.-Chem.
et al
Patent- und Rechtsanwälte
Bardehle . Pagenberg . Dost . Altenburg .
Frohwitter . Geissler & Partner
Postfach 86 06 20
D-81633 München (DE)

(54) Verfahren zur thermischkatalytischen Aufarbeitung chemischer Kampfstoffe

(57) Es wird ein Verfahren zur thermisch-katalytischen Aufarbeitung chemischer Kampfstoffe bereitgestellt. Die Aufarbeitung erbringt bei einigen Kampfstoffarten, besonders bei arsenorganischen

Kampfstoffen, Wertstoffe, die nach ihrer Aufarbeitung kommerziell weiter verwendbar sind bzw. der Verwertung zugeführt werden können.



EP 0 709 116 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein thermisches Gasphasenverfahren zur vollständigen Aufarbeitung chemischer Kampfstoffe, ihrer Bei- und Zersetzungsprodukte.

Bisherige Verfahren zur Vernichtung und Entsorgung chemischer Kampfstoffe haben den Nachteil, daß bei diesen die enthaltenen Heteroatome der halogen-, schwefel-, stickstoff-, phosphor- oder arsenorganischen Kampfstoffverbindungen als Oxidationsprodukte anfallen, die nur schwer abgeschieden werden können. Beispielfhaft sei auf Babievsky, K.K., *Methods of Destruction of Chemical Warfare Agents*, in SIPRI: *Chemical Disarmament. New Weapons for Old*, Stockholm, S. 102-103 (1975); Mc Andless et al., *Destruction and Waste Treatment Methods used in a Chemical Agent Disposal Project*; Govt. Report Announcements & Index, Issue 10 (1993); National Research Council: *Alternative Technologies for the Destruction of Chemical Agents and Munitions*, National Academy Press, Washington (1993); und Umjarow, I.A. et al., *Methoden der Vernichtung und Utilisation der Bestände an Lewisit und Yperit*, in J. Russ. Chem. Ges. "D.I. Mendeleew" 37.3., S. 25-29 (1993) (Russisch) verwiesen.

Ein weiterer Nachteil bekannter Verfahren ist, daß abgeschiedene Elemente oder Rückstände, in denen diese enthalten sind, besonders Arsen, durch Verhütung volkswirtschaftlich nicht wieder nutzbar gemacht werden können und eine Deponie von Problemstoffen anfällt.

Bisher war es auch nicht möglich, die Vernichtung chemischer Kampfstoffe sowohl in einer großtechnischen, als auch in einer semimobilen oder einer mobilen Anlage zu realisieren und die Kampfstoffvernichtung konnte nicht vor Ort durchgeführt werden, und gefährliche Transporte über öffentliche Wege mußten stattfinden.

Der vorliegenden Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur vollständigen Aufarbeitung chemischer Kampfstoffe bereitzustellen, ohne daß eine Verbrennung der Kampfstoffe erforderlich ist, die Aufarbeitungsreste auf Sondermülldeponien gelagert werden müssen und vor der Aufarbeitung der Kampfstoffe ein langer Transport der Kampfstoffe notwendig ist.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Merkmale von Anspruch 1. Die Unteransprüche enthalten vorteilhafte Ausgestaltungen.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht die Vernichtung bzw. Aufarbeitung flüssiger und fester chemischer Kampfstoffe, und zwar aus Munition und aus Lagerbehältnissen, unabhängig davon, ob sie allein, als flüssige oder feste Gemische untereinander oder gemischt mit organischen Lösungsmitteln oder formuliert in Treib- und Schwelgemischen vorliegen. Die Kampfstoffe können auch an eine brenn- oder unbrennbare Matrix gebunden sein, z.B. wenn es um die Sanierung von Rüstungs- und Kriegsallasten geht. Die Matrix kann ein Medium (z.B. eine Lösung, Erdboden oder ein Werkstoff), eine metal-

liche Oberfläche (z.B. ein Behältnis oder Munition) oder ein Zusatzstoff sein.

Bei den chemischen Kampfstoffen handelt es sich vorzugsweise um halogen-, schwefel-, stickstoff-, phosphor- oder arsenorganische Kampfstoffe, ihre Bei- und Zersetzungsprodukte, ganz bevorzugt arsenorganische Kampfstoffe, wobei auch arsenorganische Verbindungen nichtmilitärischer Herkunft darunter verstanden werden sollen, von denen eine Umweltbelastung ausgeht, wie z.B. Pestizide.

Vorzugsweise weist das Verfahren für feste Kampfstoffe folgende Schritte auf:

a) feste, ggf. auf/in einer festen Matrix befindliche Kampfstoffe bei 300 bis 1000°C, bevorzugt 400-700°C, werden in einer Inertgasatmosphäre pyrolysiert (vergast);

b) das Pyrolysegas und ggf. der Flugstaub werden extraktiv mit einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt einem aliphatischen Alkohol bis C₄, einem C₃-C₅-Keton oder einem Ester einer C₁-C₄-Carbonsäure behandelt,

c) die Lösung aus b) wird einer Verdampfung zugeführt und bei einer Temperatur von 500-1000°C, bevorzugt 700 - 800°C, in bevorzugt einem Festbettreaktor unter der Katalyse eines Calciumaluminatkatalysators reduktiv umgesetzt, wobei entstehende Reaktionsgase verbrannt oder als Heizgas benutzt werden nachdem ggf. entstandene Hydride, Halogen-, Ammonium-, Schwefel- und Phosphorverbindungen als Abgase, Flüssigkeiten oder Feststoffe abgetrennt worden sind.

Dieses oben beschriebene Verfahren für feste Kampfstoffe kann auch für flüssige Kampfstoffe angebracht sein, wenn es sich um technisch reine Kampfstoffe oder um Kampfstoffgemische handelt.

Vorzugsweise weist das Verfahren für flüssige Kampfstoffe oder sich in Suspension befindliche feste Kampfstoffe die folgenden Schritte auf:

A) flüssige Kampfstoffe oder suspendierte feste Kampfstoffe werden mit einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt einem aliphatischen Alkohol bis C₄, einem C₃-C₅-Keton oder einem Ester einer C₁-C₄-Carbonsäure vermischt,

B) die Lösung aus A) wird einer Verdampfung zugeführt und bei einer Temperatur von 500-1000°C, bevorzugt 700 - 800 °C in bevorzugt einem Festbettreaktor unter der Katalyse eines Calciumaluminatkatalysators reduktiv umgesetzt, wobei entstehende Reaktionsgase verbrannt oder als Heizgas benutzt werden nachdem ggf. entstandene Hydride, Halogen-, Ammonium- Schwefel- und Phosphorverbindungen als Abgase, Flüssigkeiten oder Feststoffe abgetrennt worden sind.

Wenn ein flüssiger Kampfstoff einer Verdampfung unterworfen wurde und sich danach in der Gasphase befindet, wird dieses Gas direkt zusammen mit einem Gemisch von verdampftem organischen Lösungsmittel und Wasserdampf in den Reaktor eingespeist und der thermisch-katalytischen Aufarbeitung unterworfen, d.h. bei einer Temperatur von 500-1000°C, bevorzugt 700-800°C unter der Katalyse eines Calciumaluminatkatalysators reduktiv umgesetzt, wobei entstehende Reaktionsgase verbrannt oder als Heizgas benutzt werden nachdem ggf. entstandene Hydride, Halogen-, Ammonium-, Schwefel- und Phosphorverbindungen als Abgase, Flüssigkeiten oder Feststoffe abgetrennt worden sind.

Als Feststoffe werden aus den Reaktionsgasen auch anfallende elementare Verbindungen, wie z.B. Arsen, abgetrennt.

Bei den aus den Reaktionsgasen abzutrennenden Abgasen handelt es sich bevorzugt um Chlor-, Brom-, Fluor-, Schwefelwasserstoff oder Ammoniak.

Für die Behandlung der meisten chemischen Kampfstoffe ist es ausreichend, die Pyrolyse durchzuführen, um die Kampfstoffverbindungen in Verbindungen ohne Kampfstoffeigenschaften umzuwandeln.

Der Pyrolysator kann ein Drehrohrofen, eine Brennkammer, bevorzugt ein Strahlungsrohr mit einer indirekten Wärmeeinkopplung sein. Der Pyrolysator ebenso wie auch die Schleusen für die Einsatzstoffe und den Pyrolyserückstand sind mit einem Inertgas, bevorzugt Stickstoff, Argon oder Kohlendioxid beschickt. Auf je 10 Liter Reaktionsraum wird das System mit 1 bis 5 Liter beschickt.

Bei einer Verweilzeit bis zu 30 Minuten werden u. a. auch arsenorganische Einsatzstoffe zu über 99 % umgesetzt. Andere Kampfstoffe ohne Arsen brauchen nur 15-25 Minuten der Pyrolyse ausgesetzt werden.

Im Pyrolysekokk erfolgt die Einbindung anorganischer Rückstände (insbesondere von Arsen, falls im Kampfstoff vorhanden), auch der in den eingesetzten Kampfstoffen unter Umständen enthaltenen Schwermetalle. Dieser Pyrolyserückstand ist für spezielle Anlagen zur Wiedergewinnung von Arsen und Metallen verhältnismäßig.

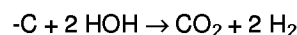
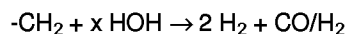
Die extraktive Behandlung der Pyrolysegase (Schritt b)) und ggf. des anfallenden Flugstaubs erfolgt in einem Extraktor mit einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt einem aliphatischen Alkohol bis C₄, einem C₃-C₅-Keton oder einem Ester einer C₁-C₄-Carbonsäure, ganz bevorzugt mit Methanol, Ethanol, Propanol, Ameisensäuremethylester, Ameisensäureethylester, Essigsäuremethylester, Propionsäuremethylester, Aceton oder Butanon. Diese Lösungsmittel eignen sich auch für den obigen Schritt A). In diesen Lösungsmitteln werden die Pyrolysegase bzw. flüssigen Kampfstoffe oder die sich in Lösung befindlichen Kampfstoffe von organischen Anteilen befreit. Nichtextrahierbare Restgase und noch vorhandene Stäube werden gefiltert und dann einer Verbren-

nungsanlage mit einer nachgeschalteten DENOX-Anlage zugeführt.

Die Lösung aus Schritt b) bzw. A) bzw. ein in die Gasphase überführter Kampfstoff wird bei Temperaturen von 500 bis 1000 °C nach Zusatz von Wasserdampf aus einem Überhitzer in einen Festbettreaktor eingespeist und dort zu den jeweiligen Endprodukten unter der Katalyse eines Calciumaluminat-Katalysators abgebaut. Zum Beispiel entsteht bei der Behandlung einer Lösung, bei der Methanol, Aceton oder ein Ester das Lösungsmittel war, Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.

Das Lösungsmittel-Wasserdampf-Verhältnis liegt zwischen 0,5 - 2 : 1, bevorzugt 1 : 1 bei arsenorganischen Verbindungen als Einsatzstoffe.

In der Gasphase im Festbettreaktor finden folgende formal formulierte Reaktionen mit den Bruchstücken der Kampfstoffe statt:



Der dabei entstehende hydrierende, bzw. hydrosplattende Wasserstoff führt je nach den Einsatzstoffen zur Bildung hydrierter, bzw. teil- oder nichthydrierter Endprodukte, wie Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Halogenwasserstoffe und bei arsenorganischen Kampfstoffen zu elementarem Arsen. Die über 700 °C liegenden Reaktionstemperaturen verhindern die Bildung von Arsin.

Erfindungsgemäß werden als Katalysatoren solche auf Calciumaluminatbasis eingesetzt, bevorzugt TZ 70 und Calciumaluminat mit anderen Aluminiumoxidgehalten, wie z.B. 3 CaO * Al₂O₃(C₃A).

Im Festbettreaktor werden unter der Katalyse des Calciumaluminat-Katalysator alle Kohlenwasserstoffe abgebaut, die Wassergasreaktion wird gefördert und der als Koks abscheidende Kohlenstoff in Kohlenmonoxid/Kohlendioxid umgewandelt.

Der Vorteil des Verfahrens liegt auch darin, daß durch das reduktive Gasphasemedium die Rückbildung von Dioxinen ausgeschlossen wird.

Das im Festbettreaktor entstehende Wasser wird im Kreislauf gefahren und bei Bedarf ergänzt oder ausgeschleust.

Bevor die nach der Reaktion im Festbettreaktor entstehenden Reaktionsgase verbrannt werden oder als Heizgas verwendet werden können, müssen angefallene Hydride, Halogen-, Schwefel-, Ammonium- und Phosphorverbindungen als Abgase bzw. Flüssigkeiten bzw. Feststoffe und auch anfallende elementare Verbindungen entfernt werden. So ist dies z.B. bei der Aufarbeitung von arsenorganischen Verbindungen Arsen und bei der Aufarbeitung von Chlorstickstoff-arsenorganischen Verbindungen Ammoniumchlorid und Arsen. Beispielsweise entsteht bei der Umsetzung von Adamsit (Phenarsazinchlorid) neben elementarem Arsen Ammoniumchlorid, beim Lewisit (2-Chlorethenyldichlorarsin) oder beim Clark (Diphenylchlorarsin) neben elementa-

rem Arsen Chlorwasserstoff. Diese Stoffe werden nach dem katalytischen Prozeß aus dem Reaktionsgas durch Adsorption an Festkörper oder durch Auswaschen entfernt.

Die nach einer Gas-Flüssigkeitstrennung enthaltenen Restabgase werden einer der DENOX-Anlage vorgeschalteten Verbrennung zugeführt. Der Gasanfall beträgt z.B. bei der Verwendung von Methanol 1,4 m³ je kg. Das Gas hat die Zusammensetzung von etwa 55 Vol.-% Wasserstoff, 10 Vol.-% Kohlenmonoxid, 11,5 Vol.-% Kohlendioxid, 11 % Methan und einen Rest an Inertgas.

Arsenhaltige Pyrolyserückstände aus Schritt a) oder das bei Schritt c) bzw. B) anfallende Arsen können einer Verhüttung zur Wiedergewinnung von anorganischen Arsenverbindungen zugeführt werden.

Die Erfindung wird nun mit Bezug auf Figur 1 in Kombination mit Beispiel 1 näher beschrieben.

Die Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung einer Anlage zur Entsorgung arsenorganischer Kampfstoffe.

Beispiel 1

Der Pyrolysator (1) besteht aus einem Strahlungsrohr. Er erhält die Wärme indirekt aus dem Wärmeerzeuger (2) durch elektrische oder durch Gasbeheizung. Das Inertgas, z.B. Stickstoff, wird aus (3) direkt zugeführt. Die Beschickung mit festem arsenorganischen Kampfstoff (z.B. Adamsit) erfolgt von (4) über eine Einführungsschleuse. Zur Beschickung kann auch eine mit Kampfstoff gefüllte Munition, die frei von Treibmitteln, Bezündung und Sprengladung ist, eingeführt werden. In den Pyrolysator können auch flüssige Einsatzstoffe über (5) eingebracht werden. Der Austrag des Pyrolyserückstandes erfolgt durch eine Schleuse in die Leitung (6).

Das Pyrolysegas gelangt über Leitung (7) zu einem Zyklon (8) (Staubabscheidung), passiert einen Wärmeaustauscher (9) und tritt danach in einen Extraktor (10) ein. In den Extraktor wird aus (11) das organische Lösungsmittel, z.B. Methanol, eingesprüht. Die nichtextrahierbaren Gase, wie Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid, werden gefiltert (12) und einer Verbrennungs- bzw. DENOX-Anlage (13, 14) zugeführt, aus der sie abgegeben werden.

Der Lösungsmittelfluß wird im Extraktor bis zu einem bestimmten Anreicherungsgrad im Kreislauf (15) geführt und als Nebenstrom einem Überhitzer (16) zugeführt, wobei aus (23) Wasserdampf über (19) zugeführt wird. Im Überhitzer entstehenden Gase und Dämpfe gelangen zum Festbettreaktor (17), in dem sie bei ca. 750°C unter Einsatz eines Calciumaluminat-Katalysators gespalten werden. (16) und (17) werden durch einen Wärmeerzeuger (2) versorgt.

Eingesetzte flüssige Kampfstoffe (5) und Kampfstoffgemische bzw. -Lösungen lassen sich nach der Vermischung (18) mit dem Lösungsmittel (11) über Leitung (19) direkt (16) und (17) zuführen.

Der Austritt der Gase aus dem Festbettreaktor und ihre Beförderung zum Heiß-Kalt-Abscheider für Arsen (21) erfolgt über Leitung (20). Das wiederaufarbeitbare Arsen tritt aus (21) aus.

Das in (21) anfallende Wasserdampf-/Gasgemisch passiert über Leitung (22) einen Wärmeaustauscher (23), der den Umlaufverdampfer (24) für Prozeßwasser (25) aus dem Gas-Flüssigkeitstrennbehälter (26) bedient.

Das in (26) abgetrennte Gas wird einem Filter (12) zugeführt und danach der Verbrennung (13,14) zugeführt.

Der in (23) befindliche Wasserdampf wird über Leitung (19) dem Überhitzer (16) und danach dem Festbettreaktor (17) zugeführt.

Die aus (24) austretenden Salzlösungen, wie z.B. Ammoniumchlorid-Lösung, passieren den Gas-Flüssigkeitstrennbehälter (26) und werden über einen Abscheider (28), als Salze, wie z.B. Ammoniumchlorid, abgegeben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung chemischer Kampfstoffe, **dadurch gekennzeichnet, daß** in die Gasphase überführte chemische Kampfstoffe bei einer Temperatur von 500-1000°C unter der Katalyse eines Calciumaluminatkatalysators in einem Reaktor reduktiv umgesetzt werden, wobei entstehende Reaktionsgase verbrannt oder als Heizgas benutzt werden nachdem ggf. entstandene Halogen-, Schwefel-, Ammonium-, Phosphorverbindungen und Hydride als Abgase, Flüssigkeiten oder Feststoffe abgetrennt worden sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß feste, ggf. auf/in einer festen Matrix befindliche Kampfstoffe oder flüssige Kampfstoffe bei 300-1000°C in einer Inertgasatmosphäre pyrolysiert werden und das Pyrolysegas und ggf. der Flugstaub extraktiv mit einem organischen Lösungsmittel behandelt wird und einer Verdampfung zugeführt wird bevor die reduktive Umsetzung im Reaktor erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß flüssige Kampfstoffe oder suspendierte feste Kampfstoffe mit einem organischen Lösungsmittel vermischt werden oder darin weiter aufgeschlämmt werden und einer Verdampfung zugeführt werden bevor die reduktive Umsetzung im Reaktor erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolyse bei 400 bis 700 °C durchgeführt wird und als Inertgas Stickstoff, Kohlendioxid oder Edelgase verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel aliphatische Alkohole bis C_4 , Ester von C_1 - C_4 -Carbonsäuren oder C_3 - C_5 -Ketone verwendet werden.

5

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperaturen im Reaktor bei 700 bis 800 °C liegen.

10

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß je nach dem eingesetzten Kampfstoff aus dem Reaktionsgas bei arsenorganischen Verbindungen Arsen, bei Chlor-stickstoff-arsenorganischen Verbindungen Arsen und Ammoniumchlorid als Feststoffe abgeschieden werden und entfernt werden.

15

20

25

30

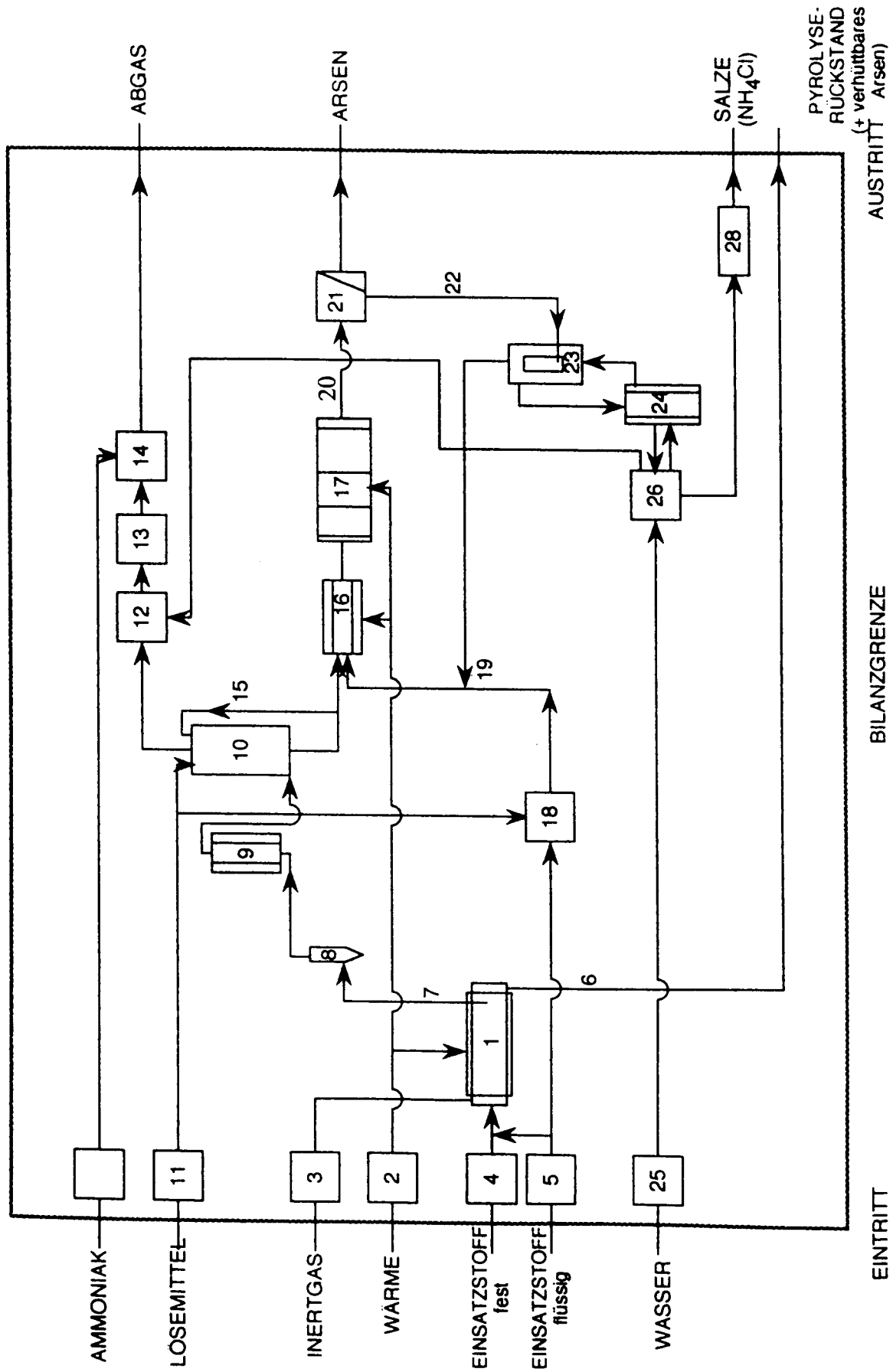
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 6796

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	DE-A-39 40 567 (GSU SYSTEMTECHNIK GMBH) 13.Juni 1991 * Spalte 3, Zeile 35-54; Ansprüche *	1-7	A62D3/00
Y	DE-A-20 32 036 (DOSCH W.) 5.Januar 1972 * das ganze Dokument *	1-7	
A	DE-A-41 31 471 (RHEINMETALL GMBH ;BITTERFELD WOLFEN CHEMIE (DE)) 25.März 1993		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			A62D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19.Dezember 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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)