

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 027 109 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:

23.10.2002 Patentblatt 2002/43

(21) Anmeldenummer: **98954202.2**

(22) Anmeldetag: **19.09.1998**

(51) Int Cl.7: **A62D 3/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE98/02787

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 99/015239 (01.04.1999 Gazette 1999/13)

(54) **VERFAHREN ZUR REDUKTIVEN DEHALOGENIERUNG VON HALOGENORGANISCHEN
STOFFEN**

METHOD FOR REDUCTIVE DEHALOGENATION OF HALOGEN-ORGANIC SUBSTANCES

PROCEDE DE DESHALOGENATION REDUCTRICE DE SUBSTANCES

HALOGENO-ORGANIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

(30) Priorität: **25.09.1997 DE 19742297**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.08.2000 Patentblatt 2000/33

(73) Patentinhaber: **Birke, Volker**
31515 Wunstorf (DE)

(72) Erfinder: **Birke, Volker**
31515 Wunstorf (DE)

(74) Vertreter:
Läufer, Martina, Dipl.-Chem. rer. nat. et al
Gramm, Linns & Partner GbR,
Theodor-Heuss-Strasse1
38122 Braunschweig (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 225 849	EP-A- 0 288 408
WO-A-94/14503	WO-A-95/18652
DE-A- 3 410 239	US-A- 4 377 471

- **CHEMICAL ABSTRACTS**, vol. 126, no. 1, 1.
Januar 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no.
7744, LOISELLE, STEVEN ET AL: "Selective
Mechanochemical Dehalogenation of
Chlorobenzenes over Calcium Hydride"
XP002091198 & ENVIRON. SCI. TECHNOL.
(1997), 31(1), 261-265 CODEN: ESTHAG;ISSN:
0013-936X, 1997,

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 027 109 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur reduktiven Dehalogenierung von halogenorganischen Stoffen in festen und flüssigen Stoffgemischen, bei welchem der Stoff oder das Stoffgemisch unter Zusatz von elementarem Alkalimetall, Erdalkalimetall, Aluminium oder Eisen als Reduktionsmittel und wenigstens einem Reagenz mit zumindest leicht aktiviertem Wasserstoff als Wasserstoffquelle behandelt wird. Es ist insbesondere zur Detoxifizierung von halogenorganisch kontaminierten Böden und anderen komplex zusammengesetzten Materialien, aber auch zur Dekontaminierung und gegebenenfalls Recyclierung flüssiger oder überwiegend flüssiger halogenorganisch belasteter Stoffe geeignet.

[0002] Toxische polyhalogenierte organische Schadstoffe lassen sich bislang unter ökonomisch wie ökologisch gleichermaßen vorteilhaften und zukunftsweisenden Bedingungen mit keiner der heutzutage bekannten Sanierungstechnologien detoxifizieren. Häufig liegen diese Stoffe als Verunreinigungen, zudem in großen Mengen, in Böden, Fluß- oder Meeressedimenten, Klärschlämmen, Filterstäuben, Baumaterialien, Sickerölen, Altölen etc. vor, d.h. vergesellschaftet mit einer undefinierbaren Zahl von Fremd- und Begleitstoffen unterschiedlichster Eigenschaften. Die Entgiftung und Sanierung solcher komplex zusammengesetzten, heterogenen, festen, fest-flüssigen oder flüssigen Materialien und Altlasten wirft besonders umfangreiche Probleme auf.

[0003] Es gibt zwar eine Anzahl thermischer und anderer hochenergetischer Verfahren zur Zerstörung gefährlicher Kohlenwasserstoffe der oben genannten Art, auch für solche, die speziell in komplex aufgebauten Materialien verteilt vorliegen. Dazu gehören u. a. die Hochtemperaturverbrennung und die Verbrennung in Glas- oder Salzbadern. Jedes dieser Verfahren weist allerdings einige spezifische Nachteile auf, so daß Entwicklungsbedarf für alternative Technologien vorhanden ist.

[0004] Beispielsweise ist die Hochtemperaturverbrennung nicht nur äußerst kostenintensiv, sondern sie wirft auch neue Probleme auf. Bei polychlorierten Verbindungen führt sie etwa zur Bildung von PCDD/PCDF, die in aufwendigen nachgeschalteten Verfahrensschritten aus dem Rauchgas und den Filterstäuben entfernt und schließlich entsorgt werden müssen. Die heute gängige Art der "Entsorgung" dieser hochtoxischen Stäube besteht dabei vielfach in einer Ablagerung auf sogenannten Sondermülldeponien.

[0005] Biologische Methoden zum Abbau toxischer organischer Verbindungen in komplexen Matrices weisen ebenfalls methodenspezifische Nachteile auf, die ihre generelle Einsetzbarkeit beschränken.

[0006] Eine gewisse Verbreitung haben alkalimetallgestützte Verfahren gefunden, bei denen feinverteilte Metallsuspensionen oder -dispersionen in indifferenten flüssigen Medien, wie z. B. Weißöl, eingesetzt werden; sie sind in ihrer Anwendbarkeit jedoch überwiegend beschränkt auf wenige Spezialprobleme, d.h. die Detoxifizierung von relativ reinen, flüssigen Schadstoffen oder Schadstoffgemischen oder praktisch homogenen, kontaminierten, wasserfreien Flüssigkeiten, wie z. B. PCB-haltigen Transformatoren- oder Motorenaltölen.

[0007] Weitere Verfahren, bei denen allein andere unedele Metalle mit geringer Reduktionskraft zum Einsatz kommen, wie z. B. Aluminium, Zink, oder Eisen, sind nicht zur Detoxifizierung wichtiger spezieller Stoffgruppen, z. B. polychlorierter Aromaten, geeignet, weil letztere mit diesen Metallen nicht vollständig dechloriert werden können. Nicht alle Chloratome eines polychlorierten Moleküls werden so entfernt, und eine Detoxifizierung wird nicht erreicht oder nur in Gegenwart toxischer Katalysatoren oder Promotoren, beispielsweise Triphenylphosphin, Nickel oder Nickelverbindungen, was ebenfalls aus toxikologischen Gründen große Probleme verursacht. Die Verwendung von toxischen Substanzen zur Dehalogenierung von Organohalogenen in Böden, Sedimenten etc.

bedeutet lediglich den Austausch einer bestehenden Kontamination durch eine andere und bietet damit keine Lösung des Problems.

[0008] Die für Flüssigkeiten oder Flüssig-Gemische bekannten Verfahren lassen sich nicht ohne weiteres auf Feststoffe übertragen. In Feststoffen enthaltene Halogenorganika können aufgrund der hohen Transporthemmungen bei Feststoff-Feststoff-Reaktionen häufig nur schwer von Reagentien erreicht werden. Insbesondere lassen sich polyhalogenierte organische Stoffe, die in der Umwelt als Verunreinigungen z. B. in Böden, Fluß- oder Meeressedimenten, Klärschlämmen, Filterstäuben, Baumaterialien oder Sickerölen, mithin festen oder fest-flüssigen, ausnahmslos sehr heterogenen Materialien, in großen Mengen angetroffen werden, aufgrund der komplexen Zustandsformen dieser Matrices und den daraus resultierenden vielfältigen Transporthemmungen besonders schwer angreifen und damit nur unvollständig oder gar nicht zur Reaktion bringen.

[0009] Das der Erfindung zugrundeliegende Problem besteht daher darin, ein Verfahren zur reduktiven Dehalogenierung von halogenorganischen Stoffen so auszugestalten, daß es möglich ist, verschiedene heterogene feste und flüssige Stoffgemische, insbesondere auch komplex zusammengesetzte Mischungen und kontaminierte Böden mit teilweise unbekannten anderen Inhaltsstoffen in einem universellen Verfahren weitestgehend zu dehalogenieren, wobei keine neuen schädlichen Nebenprodukte entstehen sollen.

[0010] Das Verfahren soll dabei einen möglichst einfach zu handhabenden Verfahrensablauf besitzen und relativ schnell arbeiten.

[0011] Zur Lösung dieses Problems ist gemäß der Erfindung bei einem Verfahren der eingangs genannten Art vorgesehen, daß der halogenorganische Stoff oder das Stoffgemisch in einer sämtliche Stoffe umfassenden Mahlung

unter mechanischer Aktivierung in einem Schritt reduktiv praktisch vollständig dehalogeniert wird.

[0012] Die Erfindung ist anwendbar auf Organohalogenverbindungen, die in festen oder flüssigen Fremdstoffen oder Fremdstoffgemischen enthalten sind, aber auch als feste oder flüssige Reinstoffe oder in Gemischen aus diesen vorliegen können. Diese Stoffe oder Stoffgemische werden, was das Grundverfahren angeht, in nur einem einzigen Verfahrensschritt behandelt, d.h. es werden unter milden Reaktionsbedingungen alle Komponenten, darunter wenigstens ein Reduktionsmittel und eine Wasserstoffquelle, innig vermischt.

[0013] Das Verfahren umfaßt die Vermahlung der Reaktionspartner unter Eintrag eines mehr oder weniger großen Betrages an mechanischer Energie. Hierdurch wird zumindest eine Feinverteilung in sehr kleine Partikel und dadurch eine intensive Vermischung sämtlicher Bestandteile des Gemisches bewirkt, so daß zwischen den eingesetzten Reagentien und den Organohalogenen im zeitlichen Mittel ein intensiver Kontakt hergestellt wird und diese dadurch zur gewünschten Reaktion gebracht werden. Zusätzlich wird die Reaktivität der festen Bestandteile durch die Feinverteilung aufgrund von oberflächenphysikalischen Effekten gesteigert.

[0014] Darüber hinaus wird bei genügendem Energieeintrag die Reaktivität stark erhöht. Die mechanisch aktivierte Behandlung in fester oder fest-flüssiger Phase scheint besonders geeignet für den vollständigen oder nahezu vollständigen Abbau polyhalogener Verbindungen mit Hilfe von Wasserstoffdonoren.

[0015] Durch die Steigerung der Reaktivität von Feststoffen infolge spezieller mechanischer Aktivierung, können auch Stoffe, die in komplexen festen oder fest-flüssigen Materialien verteilt sind, chemisch angegriffen und effizient umgesetzt werden. Folglich lassen sich auch organische Schadstoffe, die in festen Matrices wie Böden, Sedimenten usw. vorliegen, durch mittels mechanischer Aktivierung unterstützte Abbaureaktionen gezielt zerstören.

[0016] Im Vergleich zur Hochtemperaturverbrennung und anderen hochenergetischen Verfahren hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß es unter milden Reaktionsbedingungen, d.h. im allgemeinen bei Raumtemperatur und unter Normaldruck, durchführbar und technisch weitaus weniger aufwendig ist. Es ist daher auch für kleine mobile Anlagen auslegbar. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß ggf. ein Recycling oder eine Weiterverwertung der zu dekontaminierenden Materialien möglich ist, die bei einer Verbrennung grundsätzlich vernichtet würden.

[0017] Das Verfahren arbeitet grundsätzlich bei niedrigen Temperaturen, vorzugsweise bei Raumtemperatur unter Normaldruck. Dabei ist es jedoch möglich, daß durch den intensiven Eintrag mechanischer Energie und/oder die bei der Dehalogenierung frei werdende Reaktionswärme im Verlaufe des Verfahrens eine Erwärmung eintritt.

[0018] Das metallische Reduktionsmittel wird vorteilhaft wenigstens in geringem Überschuß eingesetzt. Die erforderliche Menge an Reduktionsmittel kann in Vorversuchen an Proben des konkreten Dekontaminierungsobjekts bestimmt werden.

[0019] Als Reduktionsmittel sind allgemein unedele Metalle, und zwar im besonderen Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Aluminium und Eisen vorgesehen. Unter den Alkalimetallen sind Natrium und Kalium bevorzugt, unter den Erdalkalien Magnesium und Calcium. Unter Anwendung der Prinzipien dieser Erfindung können jedoch auch andere unedle Metalle eingesetzt werden, wobei zu beachten ist, daß die Bildung toxischer Produkte vermieden werden sollte.

[0020] Die reduktive Entfernung von Halogenen aus halogenorganischen Stoffen mit Hilfe von unedlen Metallen, insbesondere Alkalimetallen, ist im Prinzip seit langem bekannt und mechanistisch gut untersucht. Bis heute ist jedoch nur unzureichend erkannt worden, daß sich einige dieser Reaktionen auch zur Eliminierung von toxischen organischen Stoffen in unserer Umwelt nutzen lassen. Nach der Erfindung wird die Reduktion mit dem Metall außerdem durch die Zuführung mechanischer Energie und Zugabe wenigstens eines Wasserstoffdonors unterstützt.

[0021] Überraschend ist, daß polychlorierte Aromaten in flüssigen, festen oder fest-flüssigen Stoffen auch mit Magnesium in einer Eintopfreaktion bei Raumtemperatur reduktiv vollständig dechlorierbar sind. U.a. wurden Magnesium-Späne eingesetzt, die im Laboratorium wie auch in der Industrie seit Jahrzehnten in großem Umfang zur Erzeugung von Grignard-Reagentien verwendet werden. Im Gegensatz zur landläufigen Auffassung, daß Grignard-Reaktionen praktisch nur in speziellen, hochgereinigten, toxikologisch bedenklichen und leicht entzündlichen Lösungsmitteln, wie z. B. Diethylether oder Tetrahydrofuran, dazu unter striktem Feuchtigkeitsschluß, mit Schutzgas und unter Einsatz spezieller Katalysatoren durchführbar sind, zeigte sich beispielsweise, daß in einer rein flüssigen Phase allein durch Auflösung des Metalls in Methanol, in einer festen Matrix durch Anwendung einer Kugelmahlung unter geringem Zusatz von Methanol, Ethanol oder niedermolekularen primären Aminen die Durchführung von miteinander gekoppelten Grignard- und Zerewitinoff-Reaktionen in einer festen Sandmatrix gelang.

[0022] Als Wasserstoffquelle mit zumindest leicht aktiviertem Wasserstoff werden vorzugsweise Alkohole, Ether, Polyether, Amine oder Hydroxide, wie z. B. Calciumhydroxid, oder Metall- oder Nichtmetallhydride wie z.B. Calciumhydrid, Natriumhydrid, Natriumborant, Lithiumalanat, Trialkylsilane, Polyalkylhydrogensiloxane, einzeln oder in Kombination, eingesetzt.

[0023] Aus der Gruppe der Alkohole können beispielsweise niedermolekulare aliphatische Alkohole verwendet werden. Unter niedermolekularen Alkoholen sind beispielsweise aliphatische Alkohole mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen zu verstehen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, sek.- und tert.-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Cyclopropanol, Cyclobutanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cycloheptanol, 2-Methylcyclopropanol, Cyclopropylmethanol, Polyalkylenglykole, einfach veretherte Polyalkylenglykole, Aminoalkohole, Polyole, wie z.B. Ethylenglykol,

Glycerin, Pentaerythrit u.a.m.

[0024] Aus der Gruppe der Ether können beispielsweise einfache symmetrische oder asymmetrische aliphatische Ether, cyclische Ether oder Polyether verwendet werden. Beispiele umfassen Diethylether, Propylether, Isopropylether, n-Butylether sowie dimere oder trimere Polyether, Coronanden, Cryptanden, Spheranden, Etheramine, wie z.B. 2-Methoxyethylamin usw.

[0025] Aus der Gruppe der Amine sind aliphatische Amine und darunter niedere primäre oder sekundäre aliphatische Amine bevorzugt. Beispiele für geeignete Amine sind: Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische und alicyclische Mono- oder Polyamine, Methylamin, Ethylamin, 1- und 2-Propylamin, 1- und 2-Butylamin, Ethylendiamin, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexamethyldiamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Cyclopentyl- und Cyclohexylamin, Stickstoffheterocyclen und Perhydrostickstoffheterocyclen, z.B. Piperidin, 1-(2-Aminoethyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)-pyrrolidin und 1-(2-Aminoethyl)-piperidin, 4-(2-Aminoethyl)-morpholin. Ferner eignet sich für denselben Zweck flüssiger Ammoniak.

[0026] Alternativ zu den Aminen kommen auch bestimmte Amide in betracht. Verwendet werden können beispielsweise: 1,3 Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidon (Dimethylpropylenharnstoff, DMPU), 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (N,N-Dimethylethylenharnstoff, DMEU), 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), 1-Ethyl-2-pyrrolidon, N,N-Diethylacetamid, N,N-Diethylpropionamid, N,N-Diethylisobutyramid.

[0027] Auf die gesonderte Zugabe einer Wasserstoffquelle kann verzichtet werden, wenn bekannt ist, daß sich in dem zu behandelnden Gemisch bereits eine als Wasserstoffquelle geeignete Substanz in ausreichender Menge befindet.

[0028] Die erfindungsgemäße mechanische Aufbereitung kann in einem Vermahlen in einer mechanischen Mühle bestehen, beispielsweise einer Kugelmühle, einer Hammermühle oder einer Schwingmühle. Bei diesem Vermahlen können zusätzlich Mahlhilfen eingesetzt werden. Als Mahlhilfen kommen allgemein Stoffe zum Einsatz, die die Oberflächenenergie und/oder die plastische Deformation von Feststoffen bei Einwirkung mechanischer Energie reduzieren können. Hierzu zählen beispielsweise: Oberflächenaktive Stoffe in verschiedenen Zustands- oder Aufbereitungsformen, wie z.B. quartäre Ammoniumverbindungen, die nicht nur in Reinsubstanz eingesetzt werden können, sondern auch immobilisiert an inerten, oberflächenaktiven Trägern, wie Schichtsilikaten, Tonen (sog. "organophilen Bentoniten") ferner substituierte Alkylimidazoline und Sulfosuccinamide, Fettsäuren, Fettsäureester und -amide, primäre, sekundäre und tertiäre Alkyl- und Fettamine mit einer oder mehreren Amingruppen, alicyclische Amine, wie beispielsweise Cyclohexylamin, Polyhydrostickstoffheterocyclen, wie z.B. Piperidin (Hexahydropyridin) Mono-, Di- oder Trialkanolamine, einfache Glykole, Polyalkylenglykole, wie z.B. Polyethylen- und Polypropylenglykole, und deren Mono- oder Diether, Organosiliumverbindungen, insbesondere Silikone, spezielle für den Zweck geeignete anorganische Salze, z.B. Aluminiumchlorid.

[0029] Der mechanisch bereits aktivierte Reaktionsablauf kann durch den zusätzlichen Einsatz von Reaktionsbeschleunigern weiter verstärkt bzw. beschleunigt werden. Als Reaktionsbeschleuniger können Stoffe verwendet werden, die in der Lage sind, unedle Metalle, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetalle, teilweise oder vollständig zu lösen und/oder deren Dissoziation in Metallkationen und -anionen und/oder die Bildung solvatisierter Elektronen zu befördern und/oder metallorganische Verbindungen, wie z.B. alkali- oder erdalkalimetallorganische Verbindungen, zu solvatisieren und/oder zu stabilisieren, wie z.B. flüssiger Ammoniak, primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische und alicyclische Mono- oder Polyamine, Polyhydrostickstoffheterocyclen, aliphatische und cyclische Monoether, Podanden, Coronanden, Cryptanden, Spheranden, Etheramine, wie z.B. 2-Methoxyethylamin, Amide, wie z.B. 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidon (Dimethylpropylenharnstoff, DMPU), 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (N,N-Dimethylethylenharnstoff, DMEU), 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), 1-Ethyl-2-pyrrolidon, N,N-Diethylacetamid, N,N-Diethylpropionamid, N,N-Diethylisobutyramid.

[0030] Die Mahlhilfe(n) und/oder Reaktionsbeschleuniger können dem Stoff oder Stoffgemisch in einem nachgeschalteten Schritt, d.h. gesondert nach Zugabe der Reaktanden, zugegeben und mechanisch eingearbeitet werden.

[0031] Das metallische Reduktionsmittel kann einerseits dem Gemenge direkt in reiner Form zugegeben werden. Dies bietet sich insbesondere bei den Erdalkalimetallen an, die an der Luft weniger reaktiv sind als die Alkalimetalle, z.B. bei Magnesiumspänen.

[0032] Alternativ kann das metallische Reduktionsmittel in einer Zubereitung dispergiert oder suspendiert vorliegen, beispielsweise dispergiert in einer nicht oxidierenden Flüssigkeit oder der flüssigen Wasserstoffquelle. Vorteilhaft zu verwenden sind Dispersionen aus dem gewählten Metall in Weißöl, Paraffin oder in Ethern, auch Polyethern wie Diglyme, Triglyme, Tetraglyme, Polyethylenglykol und Polyethylenglykolderivaten, verätherten Diund Polyglymen.

[0033] Weiterhin kann das metallische Reduktionsmittel mit einem festen Träger vermengt bzw. auf diesen aufgebracht werden. Als vorteilhafte Zubereitung hat sich z.B. eine Mischung aus Alkalimetall, insbesondere Natrium, mit Calciumsilicat oder Calciumoxid erwiesen.

[0034] Es wurde gefunden, daß sich die Kugelmahlung auch zur Reaktivitätssteigerung der Metalle allein in einem isolierten Arbeitsschritt durch mechanische Feinverteilung eignet, insbesondere zur Feinverteilung von Alkalimetallen auf oberflächenaktiven festen Inerträgerstoffen. Gegenüber herkömmlichen Verfahrensweisen, bei denen in einer

Spezialapparatur unter Rühren bei hohen Temperaturen geschmolzenes Alkalimetall auf feste Inertträgerstoffe aufgebracht wird, bietet die neue Methode den Vorteil, daß bei Raumtemperatur gearbeitet wird und die Vorgehensweise einfacher und schneller ist, indem man das Alkalimetall und das Trägermaterial einfach zusammen in ein Mahlgefäß oder die Mühle füllt und innerhalb weniger Minuten zu einer homogenen, feinpulverigen Dispersion vermahlt.

[0035] Wahlweise kann das Verfahren somit auch zweistufig gestaltet werden, wobei z.B. durch Kugelmahlung in einem ersten Schritt vorproduziertes feinverteiltes Metall erst in einem zweiten Schritt unter Zusatz von Reaktionsbeschleunigern sowie ggf. weiteren Zuschlagsstoffen vermahlen wird. Weiterhin ist es möglich, auch auf konventionellem Weg gewonnene Alkalimetalldispersionen, d.h. sowohl Dispersionen in inerten Fluiden als auch auf inerten festen Trägern, mit Reaktionsbeschleunigern und ggf. weiteren Zuschlagsstoffen in einen organohalogenhaltigen Feststoff einzumahlen oder einzumischen und dadurch die Enthaloxygenierung zu bewirken.

[0036] Das Verfahren kann auch zur Ergänzung anderer Verfahren, z.B. von Waschprozessen, herangezogen oder mit diesen kombiniert werden. Eine vorherige Aufbereitung kontaminierter Böden mit Calciumoxid (Ätzkalk oder Branntkalk), die auch bei anderen Aufbereitungsverfahren bekannt ist und u.a. zur Trocknung des Gemisches dient, kann fallweise sinnvoll sein.

[0037] Das Verfahren kann diskontinuierlich, batchweise, oder kontinuierlich durchgeführt werden.

[0038] Bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise werden zunächst alle Reaktionspartner, d.h. wenigstens der zu behandelnde Stoff oder das Gemisch/Gemenge, das metallische Reduktionsmittel und der Wasserstoffdonor, in ein Gerät gegeben, das eine mechanische Bearbeitung ermöglicht, wie eine Mühle oder einen (dynamischen) Mischer. Bei der Dekontaminierung in festen oder fest-flüssigen Medien wird eher eine Mühle, z.B. eine Kugelmühle, eine Hammermühle oder eine Schwingmühle verwendet werden, während bei flüssigen Systemen ein Mischer genügen kann. Als Mischer sind beispielsweise Reib-, Schnecken- oder Walzenmischer geeignet.

[0039] Es ist ein Vorteil der Erfindung, daß die Bearbeitung in nur einem Schritt erfolgen kann, wobei die Reaktionspartner nacheinander oder allmählich zugegeben werden können. Eine kontinuierliche Verfahrensführung könnte beispielsweise in einer Schneckenmühle oder einem Schneckenmischer erfolgen.

[0040] Im folgenden wird das Verfahren anhand einiger Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Chlophen-kontaminierter Modellboden/Na-Ca-Silikat/n-Butylamin

[0041] In einer Exzenter-Schwingmühle "ESM 234", Fa. Siebtechnik, Mülheim a. d. Ruhr, die zu 80% mit Stahlkugeln (Durchmesser je 20 mm) gefüllt ist, werden 3,8 kg Quarzsand (Schüttgewicht 1,27 g/ml) mit 180 g Calciumoxid zwecks Trocknung für zehn Minuten durch Vermahlen vermengt. Man mischt, gleichfalls durch Vermahlen, 10,2 g n-Butylamin eine Minute lang ein. Zuletzt werden 156,7 g einer 26%igen Natrium-Calciumsilikat-Dispersion zugefügt und für 30 Minuten mit dem kontaminierten Modellboden vermahlen.

[0042] Der Modellboden war künstlich durch Zugabe einer Mischung aus 5 g Chlophen A30 und 150 g Calciumoxid/Calciumhydroxid, die fünf Minuten lang eingemahlen wurden, kontaminiert worden.

[0043] Die GC-ECD-Analyse (interner Standard: Decachlorbiphenyl) einer Modellbodenprobe nach dieser Behandlung belegt einen Abbau der PCB um 99,7%. Ferner kann aufgrund der GC-Befunde die Anwesenheit bzw. Bildung anderer halogener Stoffe ausgeschlossen werden.

[0044] Herstellung der 25%igen Natrium-Calciumsilikat-Dispersion: In einer Fliehkraftkugelmühle S1, Fa. Retsch, Haan, 500 ml-Edelstahl-Mahlbecher mit 3 Edelstahlkugeln (Durchmesser je 20 mm) und Edelstahl-Verschlußdeckel mit Gummidichtring, werden 150 g oberflächenaktives Calciumsilikat (z.B. Fa. "Cape-Boards Siborit" GmbH, Lüneburg, oder Xonolit, Fa. "Eternit" SA, Kapelle Op den Bor, Belgien), versetzt mit 50 g Natriumstücken und mit Argon überschichtet für 5 bis 15 Minuten bei höchster Drehzahl ($\approx 500 \text{ min}^{-1}$) vermahlen. Man erhält ein dunkelgraues, homogenes, hochreaktives Pulver. Als weiterhin besonders günstige Trägermaterialien haben sich wasserfreie Tone, z.B. Tixogel oder Tixosorb der Fa. Südchemie, Moosburg, erwiesen.

Beispiel 2

Chlophen-kontaminierter Modellboden/Mg/Tetraglyme/n-Butylamin

[0045] In einer Exzenter-Schwingmühle "ESM 234" (Daten s. Bsp.1) werden 3,8 kg Quarzsand (Schüttgewicht 1,27 g/ml) mit 200g Calciumoxid zwecks Trocknung für zehn Minuten durch Vermahlen vermengt. Man mischt, gleichfalls durch Vermahlen, eine Mischung aus 5 g Chlophen A30 und 150 g Calciumoxid/Calciumhydroxid, 18,2 g n-Butylamin und 51,1 g Tetraethylenglykoldimethylether (Tetraglyme) zwei Minuten lang ein. Zuletzt werden 102 g Magnesium-Späne zwei Stunden lang eingemahlen.

[0046] Die GC-ECD-Analyse (interner Standard: Decachlorbiphenyl) belegt einen Abbau der PCB um 99,7%. Die

Anwesenheit bzw. Bildung anderer halogener Stoffe kann ausgeschlossen werden.

Beispiel 3

5 **[0047]** Vorbehandelter PCB-kontaminierter Boden/Na/n-Propylamin Behandelt wird ein PCB-kontaminierter, bindiger Boden, der zuvor einem Waschprozeß mit Wasser und Tensiden unterworfen wurde. Aus der Schwebfraktion dieses Prozesses, die mit Hilfe von Flockungsmitteln auf Polyamidbasis ausgefällt wurde, ließ sich eine Restkontamination von ca. 250 ppm PCB nicht mehr entfernen. In einer Exzenter-Schwingmühle "ESM 234" (Daten s. Bsp.1). werden 3 kg dieser PCB-kontaminierten Bodenfraktion, Restfeuchte nach thermischer Vortrocknung ca. 2 %, mit 200 g Calciumoxid zwecks Trocknung für 30 Minuten durch vermahlen vermengt. Man mischt, gleichfalls durch Vermahlen, 150 g n-Propylamin eine Minute lang ein und wartet noch 5 Minuten. Zuletzt werden 200 g Natrium in Form zylindrischer Stücke (jeweils 1 bis 2 cm lang und dick) 45 Minuten lang eingemahlen.

[0048] Die GC-ECD-Analyse (interner Standard: Decachlorbiphenyl) belegt einen Abbau der PCB um 98,5%. Die Anwesenheit bzw. Bildung anderer halogener Stoffe kann ausgeschlossen werden.

15 **[0049]** Aufgrund der hohen Polyamid-Beimengungen mußte eine deutlich höhere Natrium-Portion eingesetzt werden, als dies für die vollständige Dechlorierung der PCB allein erforderlich gewesen wäre.

Beispiel 4

20 **[0050]** Vorbehandelter PCB-kontaminierter Boden/Na/Tetraglyme In einer Exzenter-Schwingmühle "ESM 234" (Daten s. Bsp.1) werden 3 kg der in Beispiel 4 eingesetzten, PCB-kontaminierten Bodenfraktion aus einem Waschprozeß, Restfeuchte nach thermischer Vortrocknung ca. 2 %, mit 200 g Calciumoxid zwecks Trocknung für 30 Minuten durch Vermahlen vermengt. Man mischt, gleichfalls durch Vermahlen, 100 g Tetraglyme eine Minute lang ein. Zuletzt werden 200 g Natrium (zylindrische Stücke, 1 bis 2 cm lang und dick) 90 Minuten lang eingemahlen, und man läßt dann den Inhalt der Mühle über Nacht ohne weitere Maßnahmen stehen.

25 **[0051]** Die GC-ECD-Analyse (interner Standard: Decachlorbiphenyl) belegt einen Abbau der PCB nach 90 Minuten um 92 %, nach Stehenlassen über Nacht von mehr als 99,9 %. Die Anwesenheit bzw. Bildung anderer halogener Stoffe kann ausgeschlossen werden.

Beispiel 5

Chlophen-kontaminierter Seesand /Na-CaO/ECOH-Triglyme

35 **[0052]** 0,05 g Chopphen A30 werden mit 10 g Seesand p.A., 0,25 g Triglyme und 0,52 g Ethanol (=19,1 Äquivalente pro Gesamtchlor) in einer Fliehkraftkugelmühle S1, Fa. Retsch, Haan, 50 ml-Edelstahl-Mahlbecher mit 3 Edelstahlkugeln (Durchmesser je 10 mm) und Edelstahl-Verschlußdeckel mit Gummidichtring, für eine Minute bei höchster Drehzahl ($\approx 500 \text{ min}^{-1}$) vermahlen. Nach 1 Minute Mahldauer entnimmt man das Mahlgefäß aus der Mühle, öffnet es und spült es unter einem umgestülpten Trichter mit Argon (5,0, Fa. Linde). Dann wird rasch unter einer Argon-Dusche Natrium-Calciumoxid-Dispersion (52 % Na) hinzugefügt, noch kurz mit Argon weiter begast und schließlich der Mahlbecherdeckel wieder aufgesetzt. Die Mahldauer beträgt eine Stunde bei höchster Drehzahl.

40 **[0053]** Die GC-MS-Analyse belegt einen vollständigen Abbau der PCB (Hauptabbauprodukt Phenylcyclohexan). Die Anwesenheit bzw. Bildung anderer halogener Stoffe kann ausgeschlossen werden.

[0054] Herstellung einer 52%igen Natrium-Calciumoxid-Dispersion: Eine Möglichkeit, auf trockenem Wege Natrium auf Calciumoxid zu verteilen, besteht darin kleine Natriumstücke mit Calciumoxid in einer Fliehkraftkugelmühle für 5 bis 15 Minuten, wie bei oberflächenaktiven Materialien beschrieben (s.o.), zu vermahlen. Auf diese Weise lassen sich 5 % des Alkalimetalls auf dem Träger homogen verteilen. Man erhält brauchbare Natrium-Calciumoxid-Dispersionen, wenn man zunächst das Alkalimetall in Gegenwart von Toluol unter Rückflußbedingungen auf Calciumoxid einwirken läßt und anschließend den Ansatz mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer oder Dispergator, z.B. Ultra-Turrax der Fa. "Janke & Kunkel", bei hoher Geschwindigkeit durchmischt. Nach Abdestillation des Toluols bleibt ein dunkelgrauer, fein gepulverter, bei visueller Prüfung völlig homogener Feststoff zurück. Nach dieser Vorgehensweise lassen sich praktisch stufenlos verschiedene Konzentrationen des Alkalimetalls in der Dispersion realisieren. Die Methode ist über das System Natrium-Calciumoxid hinaus sehr flexibel anwendbar: Beispielsweise gelingt mit ihr auch die Bereitung einer 25 %igen Kalium-Calciumoxid-Dispersion, die äußerlich der Natrium-Dispersion gleicht. Man gewinnt ein dunkelgraues, völlig homogenes Pulver. Es ist jedoch an der Luft pyrophor und kann daher nicht ohne weiteres für die Dechlorierung von Polychloraromaten in festen oder fest-flüssigen Matrices herangezogen werden. Für organisch-chemische Umsetzungen im Laboratoriumsmaßstab mit geeigneter Schutzgas- und Sicherheitstechnik besäße eine derartige Kalium-Calciumoxid-Dispersion jedoch interessante Anwendungsmöglichkeiten.

Beispiel 6**Chlophen, kontaminierter Seesand (Modell)/Mg/MeOH**

[0055] In einer Fliehkraftkugelmühle S 1 (s. Bsp. 5) werden 15 g Seesand (p.A.), 0,5 g Calciumoxid-Calciumhydroxid-Gemisch, hergestellt durch partielles Löschen von 56 g CaO mit 14 g H₂O, 0,5 g Triglyme, 0,11 g Chlophen A30, 0,3544 g Methanol und 0,51 g Magnesium-Pulver, nachdem das Gemisch im offenen Mahlbecher mit Argon überschichtet wurde, für 5 Stunden bei höchster Drehzahl vermahlen.

[0056] Die GC-MS-Analyse belegt einen vollständigen Abbau der PCB (Hauptabbauprodukt: Biphenyl, daneben wenig Phenylcyclohexan). Die Anwesenheit bzw. Bildung anderer halogener Stoffe kann ausgeschlossen werden.

Beispiel 7**Chlophen-kontaminierter Seesand (Modell)/Mg/n-Propylamin**

[0057] In einer Fliehkraftkugelmühle S 1 (s. Bsp. 5) werden 15 g Seesand (p.A.), 1 g Calciumoxid-Calciumhydroxid-Gemisch, 0,25 ml n-Propylamin, 0,1 g Chlophen A30, und 0,76 g Magnesium-Späne für 1 Stunde bei höchster Drehzahl vermahlen.

[0058] Die GC-Analyse belegt einen vollständigen Abbau der PCB (Hauptabbauprodukt: Biphenyl, daneben 1-Phenylcyclohexan, wenig Phenylcyclohexan). Die Anwesenheit bzw. Bildung anderer halogener Stoffe kann ausgeschlossen werden.

Beispiel 8**Enthalogenierung von Polychloraromaten in Lösung unter Zusatz von geringen Mengen niederkettiger aliphatischer Amine.**

[0059] Es wird überraschend gefunden, daß sich Polychloraromaten wie 1,3,5-TCB mit Natrium in Gegenwart selbst geringer Anteile an n-Butylamin weitaus besser dechlorieren lassen als in anderen untersuchten Systemen.

Tabelle 1

Dechlorierung von 1,3,5-Trichlorbenzol in Dodecylbenzol (je 3 ml) ^{a)} durch Einwirkung von jeweils ca. 2 Äquivalenten ^{a)} Natrium ^{b)} unter Zusatz verschiedener Polyether (je 5 ml) bei Raumtemperatur nach 2 Stunden.					
Na-Äq.	1,99	2,05	2,11	2,02	2,05
Zusätze	-	Diglyme	Triglyme	PEGDM 500 ^{d)}	TEGM ^{e)}
n _{rel} (Cl ⁻) ^{c)} [mol%]	3,7	59,0	58,9	69,6	44,1

^{a)} Äquivalente bzgl. org. Gesamtchlor.

^{b)} Na in Form einer 45%igen Na-Hartparaffin-Dispersion.

^{c)} Prozentuales Verhältnis von freigesetztem Chlorid (Bestimmung: mercurimetrisch) zu org. Gesamtchlor.

^{d)} Polyethylenglykoldimethylether-Gemisch mit einer mittleren molaren Masse von 500

^{e)} Triethylenglykolmonomethylether.

Tabelle 2

Dechlorierung von 1,3,5-Trichlorbenzol in Dodecylbenzol (je 3 ml) mit jeweils ≈ 2 Äquivalenten ^{a)} Natrium ^{b)} in Gegenwart verschiedener aliphatischer Amine unter wechselnden Bedingungen nach 2 Stunden bei Raumtemperatur.			
Na-Äq.	2,03	2,07	1,97
Amin	Et ₃ N	Et ₂ NH	n-BuNH ₂
Amin-Menge[ml]/Äq. ^{a)}	2/3,5	2/4,6	1/2,4
n _{rel} (Cl ⁻) ^{c)} [mol%]	2,3	31,4	94,2

^{a)} Äquivalente bzgl. org. Gesamtchlor.

^{b)} Na in Form einer 45%igen Na-Hartparaffin-Dispersion

Tabelle 3

Dechlorierung von 1,3,5-Trichlorbezol in Dodecylbenzol (je 3 ml) mit jeweils ≈ 2 Äq. Natrium in n-Butylamin-Diglyme-Gemischen, Verminderung des Amin-Gehaltes nach 2 Stunden Raumtemperatur.

Na-Äq.	2.04	2.04	2.01	2.02
n-BuNH ₂ [ml]/Äq.	2/4,88	0,4/0,98	0,2/0,49	0,05/0,12
Diglyme[ml]	0,5	4	4	4
$n_{\text{rel}}(\text{Cl}^-)$ [mol%]	95,5	91,7	91,3	91,4

[0060] Die mechanische Bearbeitung kann durch Rühren in einem Reaktor oder in einem geeigneten Mischer geschehen.

Beispiel 9

Clophen-kontaminierter Seesand (Modell)/Mg/DMPU

[0061] In einer Fliehkraftkugelmühle S 1 (s. Bsp. 5) werden 7,5 g Seesand (p.A.) und 2,0 g Magnesium-Späne unter Argon für fünf Minuten vermahlen. Dann fügt man 0,1 g Chlophen A30, 7,5 g Seesand (p.A.) und 0,5 g 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidin (Dimethylpropylenharnstoff, DMPU) hinzu, spült mit Argon und vermahlt bei höchster Drehzahl für 30 Minuten. Die GC-Analyse belegt einen vollständigen Abbau der PCB (Hauptabbauprodukt: Biphenyl). Der Versuch läßt sich mit weiteren speziellen Amiden anstatt von DMPU, wie z.B. 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (N-N-Dimethylethylenharnstoff, DMEU) oder 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), in sehr ähnlicher Ausgestaltung mit dem gleichen Resultat durchführen.

Beispiel 10

Dehalogenierung in reinen Flüssigkeiten

[0062] In einer Fliehkraftkugelmühle S 1 (s. Bsp. 6) werden 7,0g Decan, in denen 0,8g Chlophen A 30 gelöst wurden und die noch 2g n-Propylamin enthalten, mit 9,4g Magnesium-Spänen bei höchster Drehzahl für 30 Minuten vermahlen.

[0063] Die GC-FID-Analyse belegt danach einen fast vollständigen Abbau der PCB (Abauprodukt: Biphenyl, daneben lediglich noch untergeordnet drei Mono- bzw. Dichlorbiphenyle).

[0064] Unbehandelte und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelte Proben wurden jeweils gaschromatographisch untersucht. Abbildungen 1 bis 6 zeigen die Ergebnisse einiger beispielhafter gaschromatographischer Analysen jeweils vor und nach der Behandlung. Die Analysen belegen, daß es möglich ist, auch komplexe Gemische in kurzer Zeit effektiv zu behandeln (s. Abb. 3 bis 6)

[0065] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es also polychlorierte organische Schadstoffe, die selbst mit einer Fülle von Fremd- und Begleitstoffen in komplexen festen oder fest-flüssigen Materialien verteilt vorliegen und an diese sogar stark adsorptiv gebunden sein können, selektiv durch vollständige reduktive Dechlorierung bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten vollständig zu eliminieren. Selbstredend lassen sich Schadstoffe, die in relativ reiner Form angetroffen werden, wie z.B. hochkonzentrierte PCB-Öle oder insektizid unwirksame HCH-Isomere, die z.B. in der Größenordnung von mehreren 10.000 Tonnen in offenen Gruben im Bitterfelder Raum abgelagert wurden (Reinheitsgehalt bis zu 95%), besonders effektiv detoxifizieren.

[0066] Im Falle von Transformatorenölen bietet sich das erfindungsgemäße Verfahren als Alternative zu bestehenden Verfahren (Degussa-Natrium, NaPEG-, KPEG-, KPEG-PLUS) an, da es eine einfachere und sichere Konzeption besitzt und mit einfachen Mitteln unter milden Bedingungen realisierbar ist. Damit bietet sich die Möglichkeit, belastete Öle in hohem Umfang einer Wiederverwertung zuzuführen, anstatt sie verbrennen zu müssen. Speziell Transformatorenöle besitzen einen hohen Material- und damit Wiederverwendungswert, der bei einer Verbrennung jedoch vollständig abzuschreiben wäre.

[0067] Die organischen Schadstoffe lassen sich unter ökologisch und ökonomisch günstigen Bedingungen bei Raumtemperatur und in kurzer Zeit, insbesondere auch dann, wenn sie in unterschiedlichen Gemischen auftreten, vollständig eliminieren.

[0068] Die Schadstoffe werden direkt in der Matrix, in der sie verteilt sind, abgebaut durch einfach strukturierte Reagentien. Dabei kann es sich beispielsweise um Materialien handeln, die an anderer Stelle als Reststoffe in erheb-

lichen Mengen anfallen, und sich hierdurch einer sinnvollen Verwertung zuführen lassen.

[0069] Es werden nur wenige, nicht- oder mindertoxische und biologisch abbaubare Produkte gebildet. Die besondere Umweltverträglichkeit resultiert aus der vollständigen Umsetzung des Reduktionsmittels mit sämtlichem organisch gebundenem Halogen zu ungefährlichem, anorganischem Halogenid. Zugleich bilden sich die halogenfreien Grundkörper der polyhalogenierten Verbindungen.

[0070] Detoxifizierte Materialien wie z.B. Baumaterialien oder Altöle können sinnvollen Verwertungsmaßnahmen zugeführt bzw. recycelt werden.

[0071] Auf umständliche und kostenintensive Nachbehandlungen, wie z.B. das Entfernen und Eliminieren überschüssiger Reagentien bzw. von toxischen Abbauprodukten kann meist verzichtet werden.

[0072] Bei dem neuen Verfahren werden folglich die Nachteile der heute bei der Altlastensanierung in größeren Maßstäben praktizierten Prozesse, wie z.B. die Hochtemperaturverbrennung, vermieden.

[0073] Als Einsatzgebiete für das erfindungsgemäße Verfahren bieten sich insbesondere an:

Halogenorganisch belastete Böden und Sedimente;

PCB-kontaminierte Baumaterialien und Gebäudeeinrichtungen (Wandanstriche, Feinputz, elastische Dehn- und Fensterfugenmassen in Gebäuden unterschiedlicher Art);

PCB-belastete Klärschlämme;

Detoxifizierung von halogenorganisch kontaminierten Filterstäuben, beispielsweise aus der Stahlindustrie oder Müllverbrennungsanlagen;

Entsorgung von Produktionsrückständen aus der chemischen Industrie, etwa aus der Lindanherstellung (HCH-Isomere in der Größenordnung von mehreren 10.000 t im Raum Bitterfeld);

Dioxin-haltiger Rotschlamm;

Dekontaminierung von PCB-belasteten Transformatoren- und Motorölen;

Dekontaminierung von halogenorganisch kontaminierten Filtermaterialien, z.B. Adsorbentien zur Reinigung von Abgasen, Abwasserströmen, wie etwa Aktivkohle, Tone etc.

Patentansprüche

1. Verfahren zur reduktiven Dehalogenierung von halogenorganischen Stoffen in festen und flüssigen Stoffgemischen, bei welchem der Stoff oder das Stoffgemisch unter Zusatz von elementarem Alkalimetall, Erdalkalimetall, Aluminium oder Eisen als Reduktionsmittel und wenigstens einem Reagenz mit zumindest leicht aktiviertem Wasserstoff als Wasserstoffquelle behandelt wird,
dadurch gekennzeichnet, daß der halogenorganische Stoff oder das Stoffgemisch in einer sämtliche Stoffe umfassenden Mahlung unter mechanischer Aktivierung in einem Schritt reduktiv praktisch vollständig dehalogeniert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Reduktionsmittel vorzugsweise Na, K, Mg, Ca oder Al eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Wasserstoffquelle Alkohole, Ether, Polyether, Amine, Hydroxide oder Hydride, einzeln oder in Kombination, eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Amin wenigstens ein aliphatisches, vorzugsweise primäres oder sekundäres aliphatisches Amin eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich Mahlhilfen und/oder Reaktionsbeschleuniger eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Mahlhilfe Stoffe eingesetzt werden, die eine mögliche plastische Deformation und/oder Agglomeration von Feststoffen bei Einwirkung mechanischer Energie re-

duzieren oder verhindern können, wie z.B. bestimmte oberflächenaktive Stoffe.

7. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** Reaktionsbeschleuniger eingesetzt werden, welche unedle Metalle wenigstens teilweise lösen und/oder deren Dissoziation in Metallkationen und -anionen und/oder die Bildung solvatisierter Elektronen befördern und/oder metallorganische Verbindungen solvatisieren und/oder stabilisieren.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Mahlhilfe(n) und/oder Reaktionsbeschleuniger dem Stoff oder Stoffgemisch in einem vor- oder nachgeschalteten Schritt zugegeben und mechanisch eingearbeitet bzw. vermahlen werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das metallische Reduktionsmittel in einer Zubereitung, beispielsweise dispergiert in einer nichtoxidierenden Flüssigkeit oder der flüssigen Wasserstoffquelle oder auf einem inerten festen Träger, vorliegt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Reduktionsmittel in Form einer Paraffinsuspension, einer Ether-Dispersion oder einer Polyether-Dispersion vorliegt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Stoffgemisch in einem vorgeschalteten Verfahrensschritt mit Calciumoxid und/oder anderen Zuschlagstoffen aufbereitet bzw. getrocknet wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mechanische Aufbereitung in einer Mühle, beispielsweise einer Kugelmühle, einer Hammermühle oder einer Schwingmühle, oder einem mechanische Energie hinlänglich übertragenden, vorzugsweise dynamischen Mischer, wie z.B. einem Reib-, Schnecken- oder Walzenmischer, vorgenommen wird.

Claims

1. Process for the reductive dehydrogenation of organohalogen compounds in solid and liquid mixtures, in which the compound or the mixture is treated with addition of elemental alkali metal, alkaline earth metal, aluminium or iron as reducing agent and at least one reagent containing at least slightly activated hydrogen as hydrogen source, **characterized in that** the organohalogen compound or the mixture is reductively dehalogenated virtually completely with mechanical activation in one step in a grinding comprising all materials.
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the reducing agent is preferably Na, K, Mg, Ca or Al.
3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the hydrogen source is alcohols, ethers, polyethers, amines, hydroxides or hydrides, individually or in combination.
4. Process according to Claim 3, **characterized in that** the amine is at least one aliphatic amine, preferably primary or secondary aliphatic amine.
5. Process according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** grinding aids and/or reaction accelerators are additionally used.
6. Process according to Claim 5, **characterized in that** the grinding aids are substances which can reduce or prevent possible plastic deformation and/or agglomeration of solids under the action of mechanical energy, for example certain surface-active substances.
7. Process according to Claim 5, **characterized in that** reaction accelerators are used which at least partially dissolve base metals and/or promote their dissociation into metal cations and metal anions and/or promote the formation of solvated electrons and/or solvate and/or stabilize organometallic compounds.
8. Process according to one of Claims 5 to 7, **characterized in that** the grinding aid(s) and/or reaction accelerator(s) are added to the compound or mixture in an upstream or downstream step and are mechanically incorporated or ground.

9. Process according to one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the metallic reducing agent is present in a preparation, for example dispersed in a non-oxidizing liquid or the liquid-hydrogen source or an inert solid support.
10. Process according to Claim 9, **characterized in that** the reducing agent is present in the form of a paraffin suspension, an ether dispersion or a polyether dispersion.
11. Process according to one of Claims 1 to 10, **characterized in that** the mixture is treated and/or dried in an upstream process step with calcium oxide and/or other additives.
12. Process according to one of Claims 1 to 11, **characterized in that** the mechanical treatment is performed in a mill, for example a ball mill, a hammer mill or a vibratory mill, or in a mixer which adequately transmits mechanical energy, preferably a dynamic mixer, for example a friction mixer, screw mixer or roller mixer.

Revendications

1. Procédé pour déhalogéner par réduction les substances halogéno-organiques dans des mélanges de substances solides et liquides, dans lequel on traite la substance ou le mélange de substances avec de l'hydrogène au moins légèrement activé en tant que source d'hydrogène sous apport de métal alcalin, métal alcalino-terreux, aluminium ou fer élémentaire comme agent réducteur et d'au moins un réactif,
caractérisé en ce que la substance halogéno-organique ou le mélange de substances est déhalogéné pratiquement en totalité par réduction en une seule étape sous activation mécanique dans un broyage englobant toutes les substances
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** utilise de préférence Na, K, Mg, Ca ou Al comme agent réducteur.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** comme source d'hydrogène on utilise des alcools, éthers, polyéthers, amines, hydroxydes ou hybrides, isolément ou en combinaison.
4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** comme amine on utilise au moins une amine aliphatique, de préférence une amine aliphatique primaire ou secondaire.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'on** utilise en outre des moyens d'aide au broyage et/ou des accélérateurs de réaction.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** comme moyen d'aide au broyage on utilise des substances capables d'empêcher ou diminuer une éventuelle déformation plastique et/ou agglomération de substances solides sous l'action d'une énergie mécanique, comme par exemple des agents tensio-actifs.
7. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'on** utilise des accélérateurs de réaction qui dissolvent au moins partiellement les métaux communs et/ou favorisent leur dissociation en cations métalliques et anions métalliques et/ou la formation d'électrons solvatés et/ou solvatisent et/ou stabilisent les composés organométalliques.
8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, **caractérisé en ce que** le(s) moyen(s) d'aide au broyage et/ou l(es) accélérateur(s) de réaction sont, dans une étape précédente ou suivante, ajoutés à la substance ou au mélange de substances et incorporés et en particulier broyés mécaniquement.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'agent réducteur métallique se trouve dans une préparation, par exemple dispersé dans un fluide non oxydant ou dans la source d'hydrogène fluide ou sur un porteur solide inerte.
10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** l'agent réducteur se trouve sous forme d'une suspension de paraffine, d'une dispersion d'éther ou d'une dispersion de polyéther.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le mélange de substances est préparé, en particulier séché, dans une étape de procédé précédente avec de l'oxyde de calcium et/ou d'autres substances d'agrégation.

12. Procédé selon l'un des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** la préparation mécanique est réalisée dans un broyeur, par exemple un broyeur à boules, un broyeur à marteaux ou un broyeur vibrant, ou dans un mélangeur, de préférence dynamique, transmettant suffisamment d'énergie mécanique, comme par exemple un mélangeur à friction, à vis ou à cylindres.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

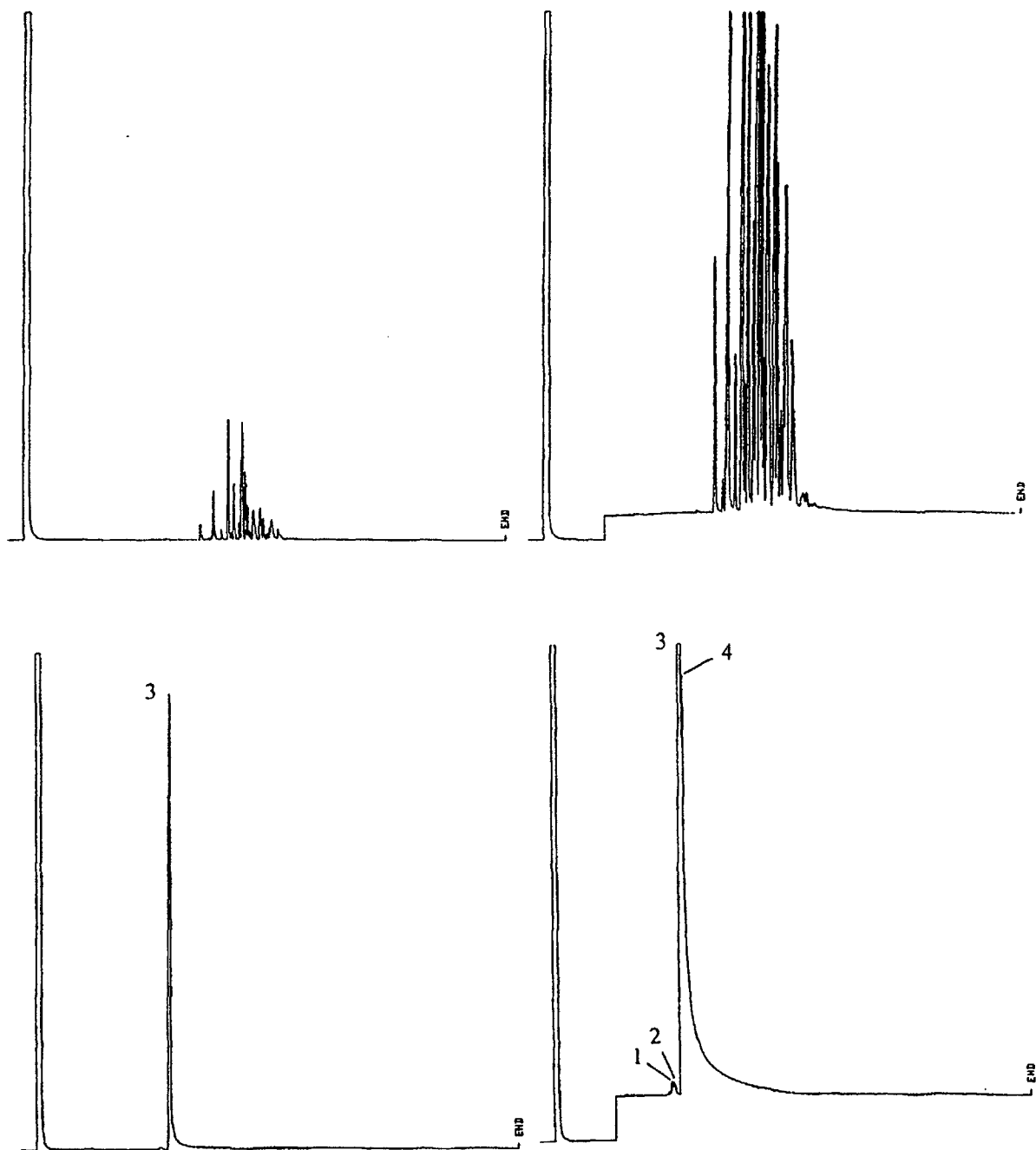


Abb. 1.

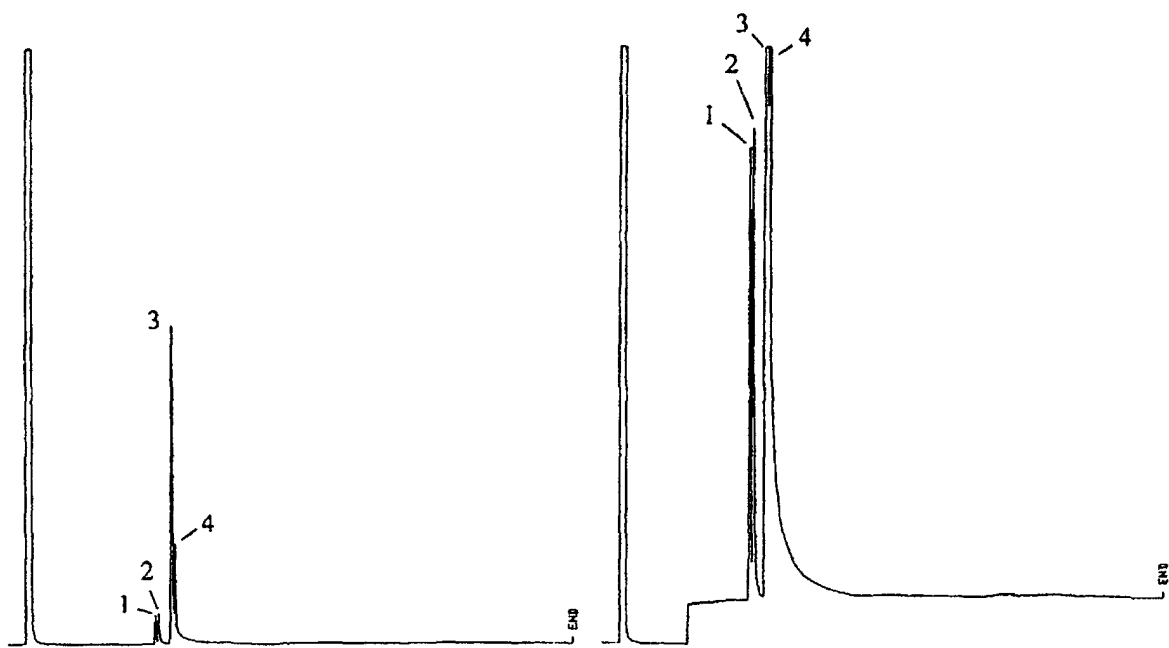


Abb. 2.

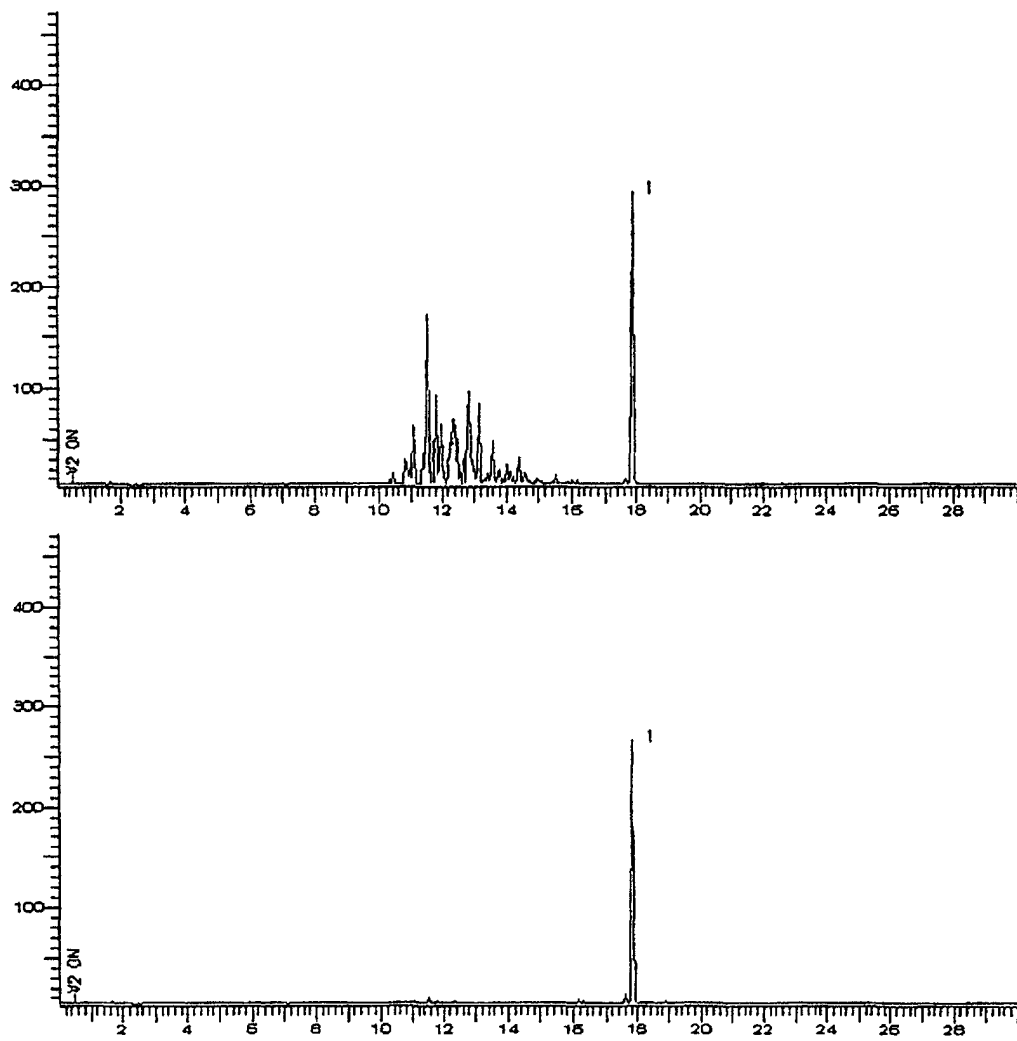


Abb. 3.

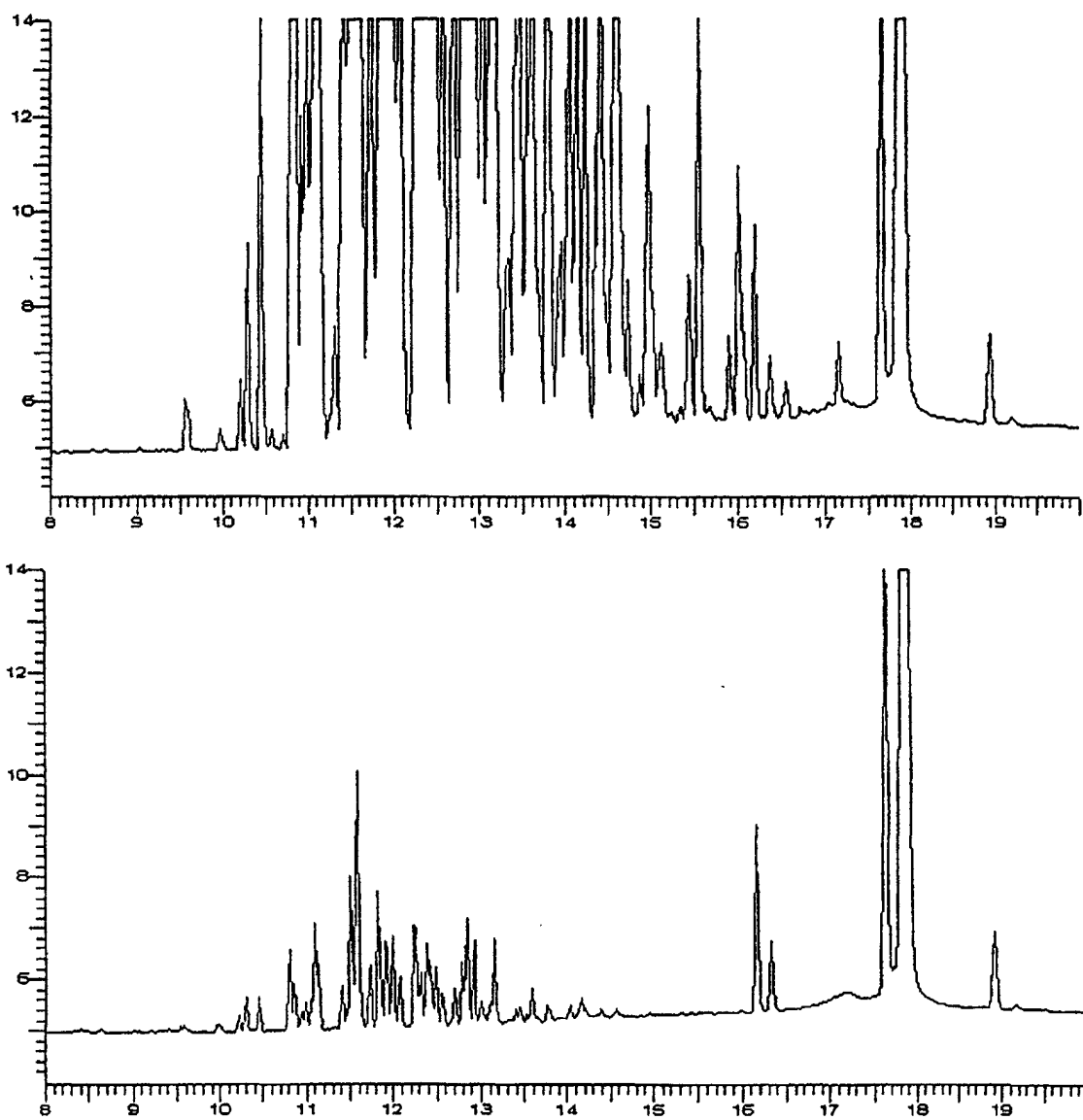


Abb. 4.

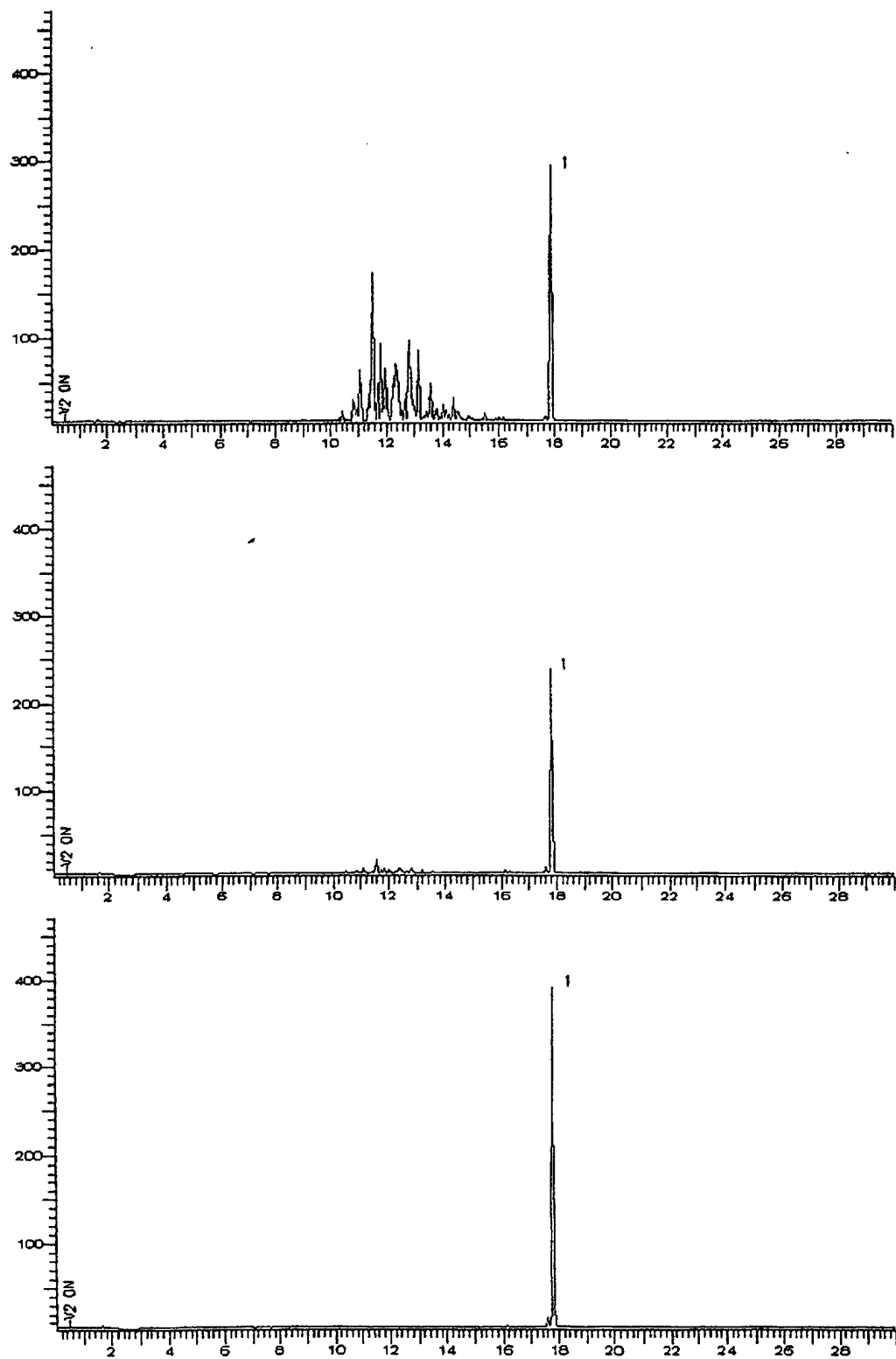


Abb. 5.

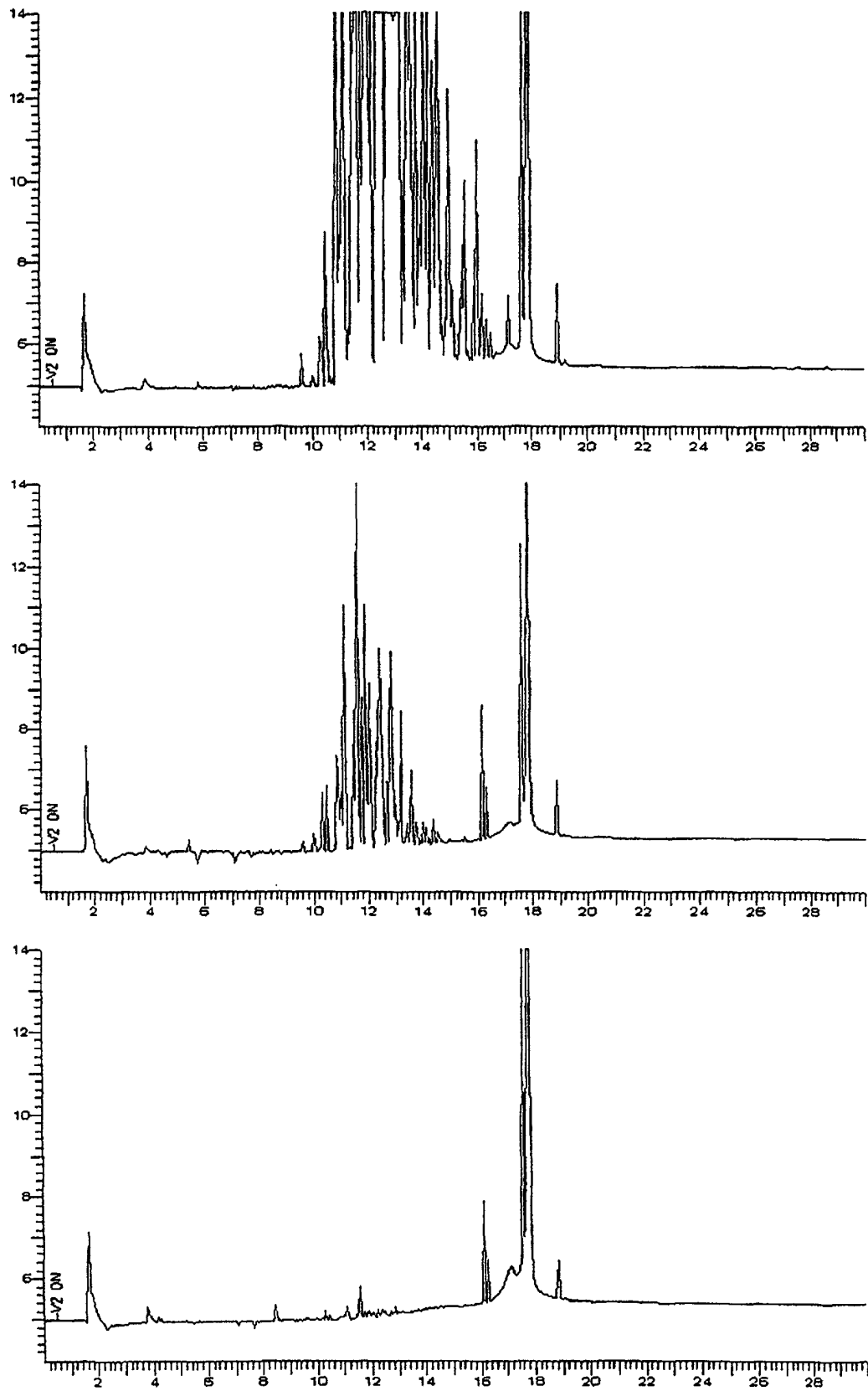


Abb. 6.