



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
03.07.2002 Patentblatt 2002/27

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

(21) Anmeldenummer: **02004190.1**

(22) Anmeldetag: **20.07.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(72) Erfinder: **Rollinger, Guy**
3980 Wickrange (LU)

(30) Priorität: **23.07.1997 LU 90109**
24.12.1997 LU 90191

(74) Vertreter: **Kihn, Pierre Emile Joseph et al**
Office Ernest T. Freylinger S.A.
234, route d'Arlon
B.P. 48
8001 Strassen (LU)

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
98940244.1 / 0 999 878

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 26 - 02 - 2002 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(71) Anmelder: **PAC Holding S.A.**
3980 Wickrange (LU)

(54) **Verfahren zur Entsorgung von halogenierten und nicht halogenierten Abfallstoffen**

(57) Verfahren zur Entsorgung halogenerter und
nicht halogenerter Abfallstoffe wobei die Abfallstoffe mit

TiO_2 , SiO_2 , CaO und/oder Fe_2O_3 oder eine Mischung
daraus unter Ausschluß von Sauerstoff bei Temperatu-
ren von 800°C bis 1100°C umgesetzt werden.

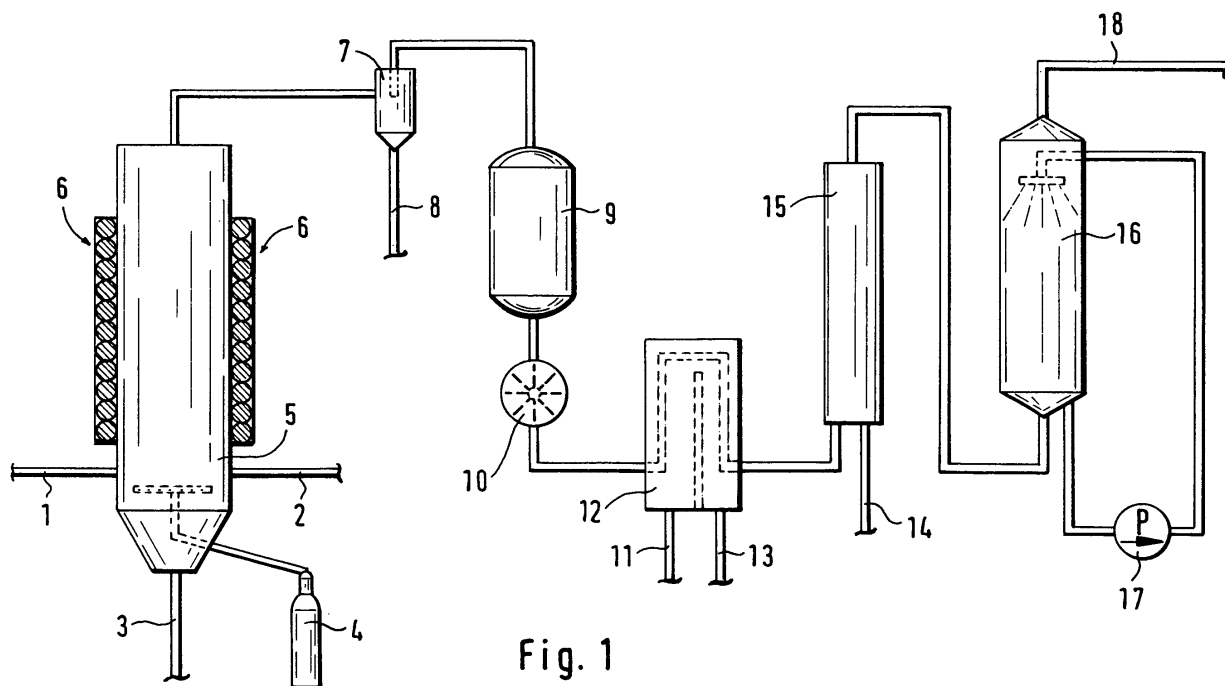


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entsorgung von halogenierten und nicht halogenierten Abfallstoffen.

[0002] Substituierte, insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie sie beispielsweise im Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid, Tetra- und Trichloräthylen, Tetrachloräthan, PCB etc. aber auch im PVC oder Polyvinylidenchlorid vorliegen, sind nach Gebrauch ein mehr oder weniger problematischer Gift- oder Sondermüll, den es zu Entsorgen gilt.

[0003] Stark toxisch auf die Umwelt und den Menschen wirkende Stoffe, wie halogenierte Verbindungen, insbesondere polyhalogenierte Stoffe wie z.B. PCBs oder TCDD/TCDF (Dioxine/Furane) lassen sich nicht ohne weiteres wiederverwerten und müssen umweltgerecht entsorgt werden.

[0004] Die Entsorgung erfolgt entweder durch Deponierung oder durch Verbrennung auf hoher See oder auch auf dem Lande in Hochtemperaturöfen mit einem Überschuß an Luft.

[0005] Der Energiebedarf ist in vielen Fällen nicht unerheblich, da nicht nur die zu beseitigenden Stoffe verdampft und auf die erforderliche Zersetzungstemperatur erhitzt, sondern auch enorme Luftmengen aufgeheizt werden müssen. Dabei wird entweder, wie bei der Verbrennung auf hoher See, eine Verschmutzung der Atmosphäre und die Gefahr sauren Regens in Kauf genommen oder es werden äußerst kostspielige Anlagen zur Luftreinhaltung erforderlich.

[0006] Aus der DE-A-33 13 889 sind ein Verfahren oder eine Vorrichtung zur Beseitigung von Gift und Sondermüll bekannt, bei welchem die giftigen Abfallstoffe mit einem elektrisch leitenden Stoff, insbesondere in Gestalt von Eisenpulver und/oder Koks vermischt und in einem Induktionsofen auf die Zersetzungstemperatur des zu beseitigenden Gift- und/oder Sondermülls gebracht wird.

[0007] Die US-A-4,435,379 beschreibt ein Verfahren zur Zersetzung von chlorierten Kohlenwasserstoffen mit Metalloxyden mit dem Ziel, alle Kohlenstoffatome in Kohlenoxyd zu überführen. Dabei kommt es darauf an, elementares Chlor zur Umwandlung von Wasserstoffgruppen in HCl bereitzustellen. Dabei muß das gesamte Verhältnis von Chlor zu Wasserstoffgruppen mindestens 1 : 1 betragen, um Metallchlorid herstellen zu können.

[0008] Die US-A-4,587,116 beschreibt ein ähnliches Verfahren, bei dem auch stickstoffhaltige Abfallstoffe entsorgt werden können. Die Erhitzung erfolgt ebenfalls von außen und nicht von innen heraus.

[0009] Die US-A- 4 451 907 offenbart ein Verfahren zur Beseitigung von chlorierten organischen Verbindungen. Zunächst werden die chlorierten organischen Verbindungen in einem Salzschnmelzenofen verdampft, und dann zu einem Reaktor geführt. In dem Reaktor werden die chlorierten, organischen Verbindungen auf 800 bis 1200°C erhitzt, dies in Anwesenheit von Aluminiumoxid und reaktivem Kohlenstoff, und folglich zersetzt. Stickstoff wird als Trägergas verwendet, um die verdampften chlorierten organischen Verbindungen vom Salzschnmelzenofen zum Reaktor zu führen.

[0010] Die EP 0 306 540 beschreibt ein Verfahren zur Energiegewinnung aus substituierten Kohlenwasserstoffen, wie sie z.B. als CCl₄, CHCl₃, C₂H₂Cl₄, PCB,

[0011] PVC, Polyvinylidenchlorid etc. in reiner oder gebundener Form vorliegen. Der Abfallstoff wird dabei in einem induktiv beheizbaren Reaktor in Anwesenheit eines schwer verhüttbaren Metalloxides und eines elektrisch leitfähigen Materials, beispielsweise Elektrodenkoks oder Elektrographit sowie im Kontakt mit Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 800 und 1.100°C thermisch zersetzt. Dabei wird ein Anteil des Metalloxids das dem Chlorgehalt der Abfallstoffe entspricht, in flüchtiges Metallchlorid umgesetzt. Ein Anteil des freiwerdenden Kohlenstoffs wird in Kohlenmonoxid umgesetzt und der nicht an dem Metalloxid reagierende Anteil des Kohlenstoffs wird mit Hilfe einer stöchiometrischen Menge Wasserdampf zu Wassergas (CO + H₂) umgesetzt.

[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das es erlaubt, verschiedene halogenierte und nicht halogenierte Abfallstoffe umweltgerecht zu entsorgen.

[0013] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Entsorgung halogenierter nicht halogenerter Abfallstoffe gelöst, bei dem die halogenierten und nicht halogenierten Abfallstoffe mit TiO₂, SiO₂, CaO und/oder Fe₂O₃ oder eine Mischung daraus unter Ausschluß von Sauerstoff bei Temperaturen von 800°C bis 1100 °C umgesetzt werden.

[0014] Das hier beschriebene Verfahren dient zur umweltneutralen Wiederverwertung von halogenierten und nicht halogenierten Abfallstoffen.

[0015] Das Volumen der eingesetzten Abfälle wird weitgehend verringert, so daß möglichst wenig Rückstände zurückbleiben und eine möglichst große Menge von Metallen/Metallverbindungen gewonnen wird. Bei der Umsetzung wird eine möglichst positive Energiebilanz angestrebt.

[0016] In einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens werden kohlenstoffhaltige, halogenierte Abfallstoffe umgesetzt.

[0017] In einer vorteilhaften Ausführung des Verfahrens wird Kohlendioxid als Fluidisierungsgas zugesetzt.

[0018] Weiterhin kann der Reaktor auch mit Kohlenstoff in Form von Graphit und/oder Kohle beaufschlagt werden.

[0019] Als Reaktionspartner können auch verschiedene metalloxidhaltige Abfallstoffe, wie z.B. siliziumhaltige Rück-

stände aus der metallverarbeitenden Industrie, Filterstäube, Flugaschen, Flugsande, Haldenberge, Galvanikschlämme, Schlacken, Schieferreste etc. dienen. Einfacher Quarzsand, der zu etwa 98% aus Siliziumdioxid (SiO₂) besteht, ist das denkbar einfachste Material, was zur Umsetzung eingesetzt werden kann.

[0020] Alle obengenannten Materialien zeichnen sich dadurch aus, daß sie einen relativ hohen Gehalt an halogenierbaren Metalloxiden (CaO, SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃ etc.) enthalten.

[0021] Daraus ergibt sich der Vorteil, daß für bisher mit wirtschaftlichen Mitteln nicht verhüttbare Metalloxide enthaltende Stoffe nunmehr eine nutzbringende Anwendung finden.

[0022] Man kann als halogenierte Abfallstoffe Lösungsmittel wie z.B.: Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid, Tetra- und Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Kühl- oder Kältemittel, PCB, Pestizide, Fungizide und Herbizide, halogenierte Kunststoffe wie z.B. PVC einsetzen.

[0023] Ein Anteil des Metalloxids das dem Chlorgehalt der Abfallstoffe entspricht, wird durch das o.g. Verfahren in Metallchlorid umgesetzt. Es entstehen ökologisch und ökonomisch wertvolle Metallchloride wobei Silizium- und Titan-tetrachlorid (SiCl₄, TiCl₄) besonders bevorzugte Produkte darstellen.

[0024] Es können auch u.a. Altöle, Schmierstoffe, Fette, Lacke, Farben, Teere, Wachse, Kunststoffe, Kühl- und Lösungsmittel, Bremsflüssigkeit oder ähnliche nicht halogenierte Stoffe und Materialien entsorgt werden.

[0025] Die unter diesen Prozeßparametern thermodynamisch bevorzugt gebildeten

[0026] Reaktions- bzw. Umsetzungsprodukte sind primär gasförmig anfallender Wasserstoff (H₂) neben prozentual geringeren Voluminen an Methan (CH₄).

[0027] Die Bildung umweltgefährdender bzw. umweltbelastender, gasförmiger Stoffe wie Kohlenmonoxid (CO), sowie das als sog. Treibhausgas bekannte Kohlendioxid (CO₂) ist, bei den bevorzugten Reaktionsbedingungen, vernachlässigbar gering. Erst bei Temperaturen oberhalb der 1100°C kann durch chemische Zersetzungsprozesse CO bzw. CO₂ gebildet werden.

Die Umsetzung erfolgt in einem Wirbelbettreaktor. Dieser kann entweder aus speziellen Keramiken, Siliziumcarbid (SiC) oder speziell legierten Stählen gebaut sein.

[0028] Der Reaktor kann entweder durch Verwendung von elektrischen Heizelementen (z.B. Heizhalbschalen) oder durch Verwendung einer Induktionsheizung auf die notwendigen Betriebstemperaturen gebracht werden. Die zur Umsetzung notwendigen Temperaturen liegen im Bereich von 800°C bis 1100°C. Die Reaktion selbst erfolgt unter Sauerstoffabschluß. Als Fluidisierungsgas wird Kohlendioxid (CO₂) eingesetzt.

[0029] Die halogenierten Verbindungen werden durch die hohen Temperaturen in ihre einfachsten Bestandteile zerlegt, im Falle von chlorierte Kohlenwasserstoffe werden Chlorwasserstoff, Wasserstoff, Alkane und Chlorgas gebildet. Das Chlorgas und der Chlorwasserstoff dienen als Chlorierungsmittel für die metalloxidhaltigen Produkte bzw. Abfälle. Produkte dieser Chlorierungsreaktion sind die thermodynamisch bevorzugten Metallchloride.

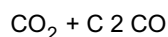
[0030] Neben den Chloriden wird Wasserstoff und Kohlenmonoxid gebildet, welches als Synthesegas entweder zu Gewinnung von elektrischer Energie oder für andere chemische Synthesen, so z.B. die Methanol-Synthese, eingesetzt werden kann.



Reaktionsgleichung 1

[0031] Das als Fluidisierungsgas eingesetzte Kohlendioxid (CO₂) wird durch Reaktion mit dem Kohlenstoff der zersetzten Kohlenwasserstoffe und durch eine zusätzliche Kohle- oder Graphitschüttung im Kopf des Reaktors vollständig zu Kohlenmonoxid (CO) umgesetzt.

[0032] Man spricht in diesem Zusammenhang von der sog. BOUDOUARD-Reaktion:



Reaktionsgleichung 2

[0033] Die Bildung umweltschädigender Verbindungen wie Dioxine, Furane oder z.B. Phosgen (COCl₂) ist bei den vorherrschenden Reaktionsbedingungen extrem unwahrscheinlich.

[0034] Alle erzeugten halogenierten Metallverbindungen liegen zunächst gasförmig vor. Je nach Ausgangsmaterial können durch Kühlung auf Raumtemperatur feste, d.h. kristalline Metallverbindungen gewonnen werden, oder aber durch Kondensation bei tiefen Temperaturen flüssige Metallverbindungen.

[0035] Der Reinheitsgrad dieser Verbindungen liegt bei 96% und kann z.B. durch eine fraktionierende Destillation, oder Rektifikation genannt, noch verbessert werden.

[0036] Im folgenden werden nun verschiedene Ausgestaltungen der Erfindung anhand der beiliegenden Figuren beschrieben. Es zeigt:

[0037] Fig. 1: ein Schema der Anlage zur Entsorgung von halogenierten Abfallstoffen.

[0038] Auf dem schematischen Fließbild des Verfahrens wie in Fig. 1 abgebildet, sieht man eine Zuleitung 1 für die halogenierten Abfallstoffe, eine Zuleitung 2 für metalloxidhaltige Produkte, sowie eine Leitung 3 zum Austragen von nicht umgesetzten Materialien 3. Über eine Zufuhr 4 wird ein Fluidisierungsgas (CO₂) in den Wirbelbettreaktor 5 eingeblasen.

[0039] Der Reaktor 5 wird mittels einer Reaktorheizung 6 auf eine Temperatur zwischen 800°C und 1100°C aufgewärmt, so daß es zur Reaktion zwischen den halogenierten Abfällen und den metalloxidhaltigen Stoffen im Reaktor kommt. Die gebildeten Produkte werden in einem Feststoffabscheider 7 getrennt und die gebildeten festen Metallchloride, insbes. FeCl₃, werden über eine Leitung 8 ausgetragen. Die restlichen Gase werden durch einen Aktivkohlefilter 9 gereinigt und anschließend durch ein Gebläse 10 verdichtet. Die Gase werden dann in einem Kühlbehälter 12, der einen Kühlmittelintrag 11 und einen Kühlmittelaustrag 13 aufweist, abgekühlt, so daß die verbliebenen Metallchloride ausgeschieden werden. Es handelt sich hier hauptsächlich um SiCl₄.

[0040] Die Gase werden anschließend einem Kondensator 15 zugeführt und in einer Gaswaschkolonne 16 einer alkalischen Gaswäsche unterzogen. Die Kolonne 16 verfügt über eine Umwälzpumpe 17 für die Waschflüssigkeit. Das verbleibende Synthesegas, ein Gemisch aus CO und H₂, wird über die Leitung 18 im oberen Teil der Gaswaschkolonne 16 ausgetragen.

Anwendungsbeispiel 1 : Entsorgung von Kohlenwasserstoff- (KW) oder halogenkohlenwasserstoffhaltigen (HKW) Abfällen in Gegenwart von Calciumoxid

[0041] Die verschiedenen Einsatzmaterialien, wie u.a. Öle, Fette, PCB, FCKW, Lösungsmittel oder dgl., werden über eine Dosiereinrichtung, z.B. eine Exzentrerschneckenpumpe, in die Reaktionszone gefördert. Dort erfolgt schlagartig eine erste thermische Spaltung der Einsatzmaterialien in kurzketten Kohlenwasserstoffe. Durch die Höhe der Reaktionszone wird die Verweilzeit der Einsatzmaterialien bzw. die der entstandenen Spaltprodukte bestimmt.

[0042] In der Regel erfolgt eine nahezu quantitative Aufspaltung zu im wesentlichen Wasserstoff und Methan, wobei das Volumenverhältnis Wasserstoff zu Methan deutlich auf der Seite des Wasserstoffs liegt. Da der Schmelzpunkt von Calciumoxid (CaO) bei rund 2500°C liegt, ist mit keinen größeren Mengen synthetisierter Calciumverbindungen zu rechnen.

[0043] Werden hingegen halogenierte Einsatzmaterialien insbes. chlorierte Materialien zur Reaktion gebracht, dann tritt eine Reaktion zwischen dem Calciumoxid und den Halogenatomen der Einsatzmaterialien ein.

[0044] Als Reaktionsprodukt wird im wesentlichen Calciumchlorid (CaCl₂) gebildet, welches im Reaktor als Schlacke bzw. Schmelze verbleibt. Die folgende Reaktionsgleichung (Reaktionsgleichung 1) berücksichtigt alle wesentlichen Produkte, die bei der Entsorgung bzw. Verwertung eines halogenierten Kohlenwasserstoffs gebildet werden. Die einzelnen Produkte wurden thermodynamisch berechnet und experimentell belegt.



Reaktionsgleichung

[0045] Neben dieser Reaktion wird auch noch Kohlenstoff in Form von feinen Rußpartikeln aus dem Reaktor ausgetragen.

[0046] Die Abtrennung von den übrigen gasförmigen Bestandteilen Wasserstoff und Methan, bzw. Wasserstoff und Kohlenmonoxid (CO), erfolgt durch Schwerkraftseparatoren, wie z.B. ein Hochleistungszyklon.

[0047] Die so gesäuberten Gase können sicherheitshalber noch durch Aktivkohlefilter geleitet werden. Sollten immer noch Fremdbestandteile im Prozeßgas enthalten sein, so können diese entweder durch gezielte Kondensation oder durch eine Gaswäsche entfernt werden.

[0048] Schließlich bleibt i.d.R. nur ein aus Kohlenmonoxid, Methan und Wasserstoff bestehendes Synthesegas übrig, welches für vielseitige techn. Anwendungen, so z.B. der Energiegewinnung oder der Nutzung für chemische Synthesen (Methanolsynthese), eingesetzt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entsorgung halogenierter und nicht halogener Abfallstoffe **dadurch gekennzeichnet, daß** die

EP 1 219 324 A2

Abfallstoffe mit TiO_2 , SiO_2 , CaO und/oder Fe_2O_3 oder eine Mischung daraus unter Ausschluß von Sauerstoff bei Temperaturen von 800°C bis 1100°C umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abfallstoffe Kohlenstoff enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei dem Verfahren Kohlendioxid zugesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei dem Verfahren Kohlenstoff zugesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Kohlenstoff Graphit und/oder Kohle verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** als halogenierte Abfallstoffe, Lösungsmittel wie z.B.: Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid, Tetra- und Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Kühler Kältemittel, PCB, Pestizide, Fungizide und Herbizide, halogenierte Kunststoffe wie z.B. PVC, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Anteil des Metalloxids das dem Chlorgehalt der Abfallstoffe entspricht, in Metallchlorid umgesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** als nicht halogenierte Abfallstoffe Altöle, Schmierstoffe, Fette, Lacke, Farben, Teere, Wachse, Kunststoffe, Kühl- und Lösungsmittel, Bremsflüssigkeit oder ähnliche nicht halogenierte Stoffe und Materialien eingesetzt werden.

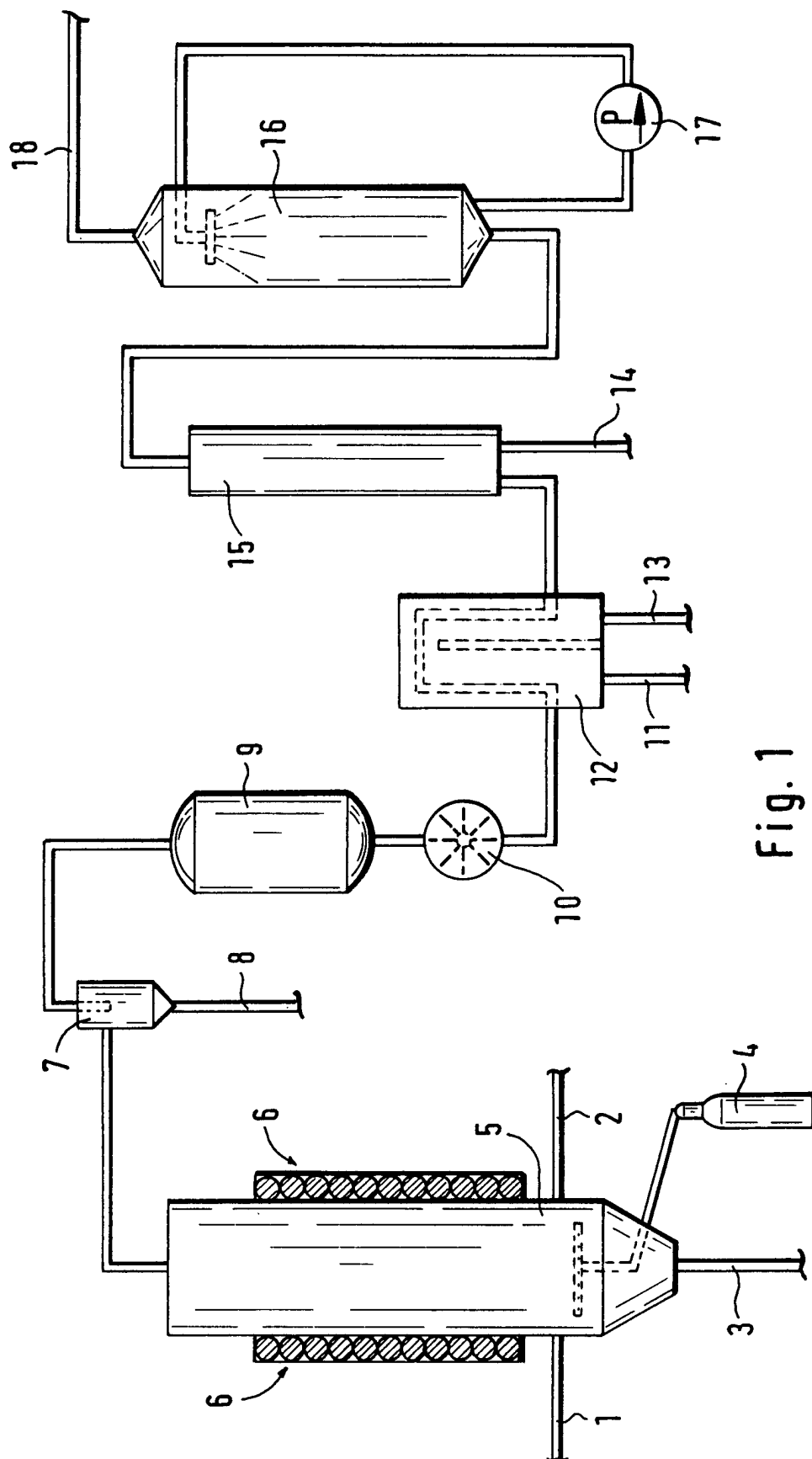


Fig. 1