



(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1661/89

(51) Int.Cl.⁶ : **F23G 7/00**
F23G 5/10

(22) Anmeldetag: 7. 7.1989

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1996

(45) Ausgabetag: 25. 4.1997

(30) Priorität:

11. 8.1988 DE 318832 beansprucht.
11. 8.1988 DE 318833 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DD 245941A1 US 4438706A US 4582004A

(73) Patentinhaber:

MASCHINEN- UND ANLAGENBAU GRIMMA GMBH (MAG)
D-04668 GRIMMA (DE).

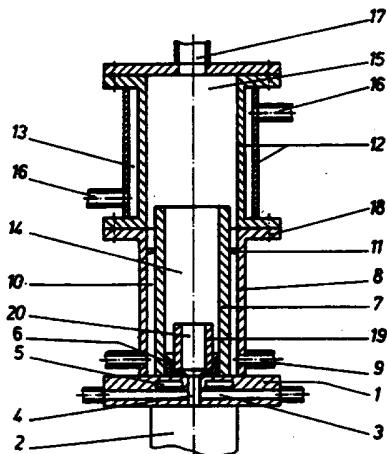
(72) Erfinder:

DUMMERSDORF HANS-ULRICH DR.
GRIMMA (DE).
KUNZE ROBERT DR.
GRIMMA (DE).
WOHLLEBE GERT DR.
GRIMMA (DE).
HEBECKER DIETRICH DR.
LEIPZIG (DE).
NOACK WERNER DR.
GRIMMA (DE).
DUMMERSDORF HEINZ DIPLO.ING.
GRIMMA (DE).
JAHN WOLFGANG DR.
GRIMMA (DE).
MERTEN HARTMUT DIPLO.CHEM.
DRESDEN (DE).

(54) VERFAHREN ZUR VERNICHTUNG TOXISCHER ABPRODUKTE SOWIE PLASMATISCHER REAKTOR ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

(57) Toxische Abprodukte werden auf Sonderdeponien gelagert oder durch Hochtemperaturverbrennung teilweise vernichtet und konzentriert. Eine vollständige Vernichtung ist infolge zu kalter Randzonen nicht möglich, auch bilden sich neue toxische Stoffe. Deshalb sollen die vollständige Vernichtung thermisch und chemisch stabiler toxischer Stoffe, wie halogenierte Kohlenwasserstoffe, und ihre Überführung in unschädliche Stoffe erreicht werden.

Die toxischen Abprodukte werden einem Wasserdampfplasmastrahl zugemischt. In einer Plasmareaktionsstufe werden die Halogenatome in Halogenwasserstoffe überführt und die Kohlenwasserstoffe zu stabilen Brennstoffen vergast. In einer Nachreaktionsstufe erfolgen Abkühlung in oxidierendem Medium und Verbrennung der Brennstoffe zu Kohlendioxid und Wasser, die nach einer basischen Wäsche in die Luft geblasen werden. Die Plasmareaktion erfolgt in einem spannungsfrei angebrachten keramischen Rohr (7), das außen mit dem Medium gekühlt wird, das in der Nachreaktionsstufe zum Oxidieren genutzt wird. Im Rohr (7) ist die Temperatur so ausgeglichen, daß Schadstoffdurchbrüche vermieden werden. Anwendung besonders zur Vernichtung von FCKW.



AT 402 338 B

Die Erfindung ist anwendbar zur Vernichtung stabiler, fester, gasförmiger, flüssiger oder pastöser toxischer Stoffe bzw. toxische Stoffe enthaltender Abprodukte beliebiger Zusammensetzung, insbesondere solcher, die chlorhaltige oder fluorhaltige Verbindungen enthalten, wie sie im Bereich der chemischen Industrie, der Mikroelektronikindustrie und anderer Industriezweige anfallen.

5 Abprodukte chemischer Stoffwandlungsprozesse, Aufbereitungs- und Syntheseprozesse fallen gegenwärtig in allen Industrienationen der Welt in großer Menge an. Dabei enthalten diese festen, flüssigen oder gasförmigen Abprodukte zum Teil hochtoxische, direkt physiologisch wirksame oder kanzerogene Substanzen oder auch solche, die genetisch aktiv sind bzw. in diesem Verdacht stehen. Hierzu gehören z. B. per- oder polychlorierte (bzw. per- oder polyfluorierte) Aliphaten oder Aromaten, Dioxine, Furane, aber auch 10 anorganische Verbindungen, wie Fluoride, Boride, polychlorierte Biphenyle etc. Derartige Substanzen weisen neben ihrer Gefährlichkeit und Gifigkeit meist eine hohe chemische und thermische Beständigkeit auf und sind in den Abprodukten zumeist in relativ geringer Konzentration vorhanden (ppm-Bereich), was ihre Gefährlichkeit in keiner Weise vermindert, aber die Verarbeitungsmöglichkeiten weiter einschränkt. Darüber hinaus können mehrere (bis zu einigen hundert) toxische Spezies nebeneinander in einem 15 Abprodukt auftreten. Typisch für diese Abproduktgruppe sind Produktionsrückstände der chemischen oder pharmazeutischen Industrie und solche, die beim Trockenätzen von Schaltkreisen (Chips) in der Mikroelektronikindustrie entstehen.

Aus den genannten Gründen haben sich weltweit nur 2 Verfahren der Entsorgung kontaminierten Materials durchgesetzt:

- 20 - die direkte Deponie und
- die Hochtemperaturverbrennung.

Im erstgenannten Verfahren werden die Abprodukte generell nicht vernichtet und müssen mit hohem Aufwand und speziellen Sicherheitsvorkehrungen in atmosphärisch und grundwassersicheren Deponien gelagert werden, die ständig überwacht werden müssen und die letztlich trotz allem einen permanenten 25 Gefahrenherd darstellen.

Das Hochtemperaturverbrennungsverfahren (z. B. Drehrohrofensystem) arbeitet im Bereich von 1000 °C und hat folgende Nachteile:

1. Die erreichbaren Temperaturen reichen generell nicht aus, alle Schadstoffe zu vernichten, es kann prinzipiell nur eine Verminderung ihrer Menge erreicht werden.
2. Abgabe der thermisch stabilsten Schadstoffe (z. B. polychlorierte Aromaten) in die Atmosphäre, weil bei jedem Verbrennungsprozeß in der Verbrennungsstufe inhomogene Temperaturfelder vorhanden sind, die eine ständige Schadstoffemission aus kälteren Zonen in den Rauchgaskamin und damit in die Atmosphäre gestatten.
3. Im Bereich einiger hundert °C in bestimmten Zonen der Feuerung kann es zur zusätzlichen Bildung von Dioxinen und Furanen kommen. Diese Tatsache begründet die nachgewiesenen Dioxinemissionen von Sondermüllverbrennungsanlagen.
4. Es treten Probleme bei der Vernichtung unverbrennbarer Abprodukte auf. Die Schadstoffe werden aus dem Abproduktmaterial in die Gasphase verdampft und damit nicht umgesetzte Toxine in die Atmosphäre abgegeben.

40 Weitere Nachteile der Drehrohrofensysteme bestehen in einer unkontrollierbaren Verflüchtigung von Gasen durch die Öffnungen am Ein- und Ausgang des Ofens und die Kontaminierung des Ofeninnenteils.

Beide genannten Verfahren (Deponie und HT-Verbrennung) sind nicht für eine Vernichtung von Schadstoffen in gasförmigen Abprodukten geeignet.

45 Für diese Gruppe von Abprodukten werden z. B. im Bereich der Entsorgung von toxischen Abgasen des Trockenätzprozesses zur Herstellung von Mikroprozessoren Ab- bzw. Adsorptionsverfahren eingesetzt, mit welchen eine zumindest partielle Entfernung der Schadstoffe aus dem Abgas gelingt, wodurch die Atmosphäre entlastet wird

(JP - 5812 2025 A; JP - 6203 0525 A, JP - 6213 6230 A, JP - 5910 9227 A, JP - 6004 4025 A).

Der Hauptnachteil dieser Verfahren besteht jedoch darin, daß die Toxine nicht beseitigt werden, sondern 50 wiederum mit gleicher oder höherer Schadstoffkonzentration kontaminierte feste bzw. flüssige Adsorptionsmittel entstehen, für welche nur die Einlagerung in eine Deponie mit allen bekannten und eingangs genannten Nachteilen möglich ist.

Weiterhin ist der Einsatz von Plasmapyrolyse- und Plasmaverbrennungsverfahren bekannt, um Schadstoffe zu beseitigen. Das Bogenplasmaverbrennungsverfahren arbeitet mit dem Einsatz eines Luftplasmas. 55 Die Anlage ist für flüssige und feste Abprodukte mit einem Drehrohrplasmareaktor ausgerüstet, um die Bogenrotation zu gewährleisten. Im Drehrohrplasmareaktor wird eine direkte Lichtbogeneinwirkung auf die Abprodukte initiiert. Dies erfordert verhältnismäßig hohe technische Aufwendungen und ruft eine gewisse Störanfälligkeit hervor, wobei die Gefahr eines Schadstoffaustritts durch bewegte Teile besteht. Nachteilig

ist auch die Existenz von starken Temperaturfeldern zwischen Bogenzone und übrigem Reaktorraum, so daß stets die Gefahr von Schadstoffdurchbrüchen durch relativ kalte Reaktorzonen besteht.

Der Einsatz von Luft als Plasmagas weist überdies einige grundsätzliche Nachteile auf:

1. Bei den zur Wirkung kommenden hohen Temperaturen, insbesondere im Bereich des Bogenplasmas, kommt es zur Bildung von Stickoxiden, die als zusätzlich produzierte Schadstoffe in Erscheinung treten.
 2. Bei Einsatz von Luft als Plasmagas liegt das Verhältnis chemisch reaktiver zu chemisch inerter Plasmakomponente nur bei 1 : 4 (20 % Sauerstoff, 80 % Stickstoff). Dies resultiert daraus, daß Stickstoff als Hauptbestandteil der eingesetzten Luft selbst unter Plasmabedingungen kaum reaktive Spezies bildet, der Prozeß seiner Dissoziation in reaktive Atome setzt erst oberhalb von 5000 K ein, während aus energetischen Gründen im Verfahren eine Plasmatemperatur von 3500 K nicht überschritten werden sollte. Der gesamte eingesetzte Stickstoff wird somit lediglich thermisch wirksam. Ein weiterer unmittelbar daraus resultierender Nachteil besteht darin, daß infolge des im Arbeitsbereich der Anlage nicht dissoziierenden Stickstoffes nur eine wesentlich verminderte Energiedichte erzielt wird.
 3. Das Verfahren ist insbesondere für die Umsetzung hochchlorierter bzw. hochfluorierter wasserstoffarmer Kohlenwasserstoffe, wie sie z. B. in Abgasen der Mikroelektronikindustrie auftreten, nicht geeignet, da große Mengen Chlor und Fluor aus den Produkten in molekularer Form freigesetzt werden, die nicht abgebunden werden können (z. B. durch Wasserstoff in Form von HCl).
 4. Zum destruktiven Abbau kompliziert aufgebauter Toxine fehlt atomarer Wasserstoff für Atomtransferreaktionen.
- Das Plasmaverbrennungsverfahren erfüllt infolge mechanisch bewegter Teile (Drehrohrplasmareaktor, Dichtheitsproblem) mit Freisetzung von mechanischem Abrieb sowie durch den relativ hohen Platzbedarf nicht die Anforderungen, die durch die Hochreinheitsbedingungen in den Weiß- und Grauzonen der Mikroelektronikindustrie bestehen.

Als eine weitere Lösung zur Vernichtung toxischer Abprodukte wird in DD - 245 941 A1 die Durchführung einer Plasmapyrolyse mittels eines H₂-Plasmas für flüssige und gasförmige Abprodukte beschrieben. Dieses Verfahren weist folgende technische Nachteile auf:

1. Das Wasserstoffplasma ist chemisch nicht aggressiv genug, insbesondere gegenüber stabilen polychlorierten Aromaten.
2. Die durch das Wasserstoffplasma stark reduziert vorgegebene Atmosphäre wirkt nachteilig auf das Verfahrensziel, da zwar grundsätzlich die Möglichkeit zum Ablauf von Atomtransferreaktionen zur sukzessiven Abspaltung randständiger H- und Cl-Atome in den Abprodukten und deren stabile Bindung in H₂ bzw. HCl möglich ist, aber keine Möglichkeit einer dauerhaften Zerstörung des Kohlenstoffgerüstes besteht, d. h., daß stabile Schadstoffrumpfe höhermolekularer Struktur erhalten bleiben.
3. Das Verfahren benötigt eine Quenchstufe. Im Wasserstoffplasma wird dabei die unkontrollierte Bildung neuer Schadstoffe mit veränderter chemischer Struktur aus den nicht abgebauten Rümpfen der Ursprungskohlenwasserstoffe begünstigt. Das Verfahren gewährleistet aber keine stabile (unschädliche) Bindung des in den toxischen Abprodukten vorhandenen Kohlenstoffes.
4. Die stark reduzierende Atmosphäre der Plasmapyrolysestufe führt stets dazu, daß sich aus den eingesetzten organischen Produkten Ruß (Pyrolysekoks) bildet. Daraus resultieren folgende Nachteile:
 - 4.1. Es besteht die Notwendigkeit, in bestimmten Abständen eine Reinigung einzelner Prozeßstufen vorzunehmen, wobei abgelagerter Ruß kontaminiert ist und eine Bedrohung des Anlagenpersonals darstellt.
 - 4.2. Der einmal in der Plasmapyrolysestufe prinzipiell gebildete Ruß stellt in der verfahrensgemäß dem Quench nachfolgenden Verbrennungsstufe mit Luft bzw. Sauerstoff ein Problem dar, da eine heterogene Rußverbrennung in einem Strömungsreaktor schwer vollständig realisierbar ist und die Gefahr des Durchbruches kontaminiierter Rußpartikel in nachfolgende Prozeßstufen bzw. in die Atmosphäre gegeben ist.
 - 4.3. Eine Plasmapyrolysestufe muß zur Vermeidung der Bildung explosibler Gemische stets mit geringem Überdruck betrieben werden. Dadurch kommt es mit Sicherheit zum Austritt von Ruß in die Umgebung, was z. B. für die Reinraumzone einer Chipfabrik katastrophale Auswirkungen hätte.
5. Die Plasmapyrolysestufe trägt infolge der ablaufenden pyrolytischen Reaktion endothermen Charakter, wodurch eine axiale Abkühlung des Plasmastrahles eintritt. Die Folge davon ist eine niedrigere Betriebstemperatur der nachfolgenden Verbrennungsstufe. Da aus dem Chlor in der Plasmapyrolysestufe neue chlorierte Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstoffrumpfe entstehen, die eine hohe Stabilität besitzen, ist deren Beseitigung letztlich nicht gewährleistet.
6. Das Verfahren ist nicht geeignet für die Umsetzung anorganischer Bestandteile der Abprodukte (z. B. Silizium-, Vanadium-, Borverbundungen), da daraus in der Plasmapyrolysestufe bzw. der Quenchstufe giftige metallorganische Verbindungen (z. B. BH₃) entstehen.

7. In der verfahrensgemäß nachgeschalteten Verbrennungsstufe besteht die schwierige Aufgabe, eine Vielzahl undefinierter chemischer Verbindungen gleichzeitig definiert verbrennen zu müssen.

Die DE - 3427 710 A1 beschreibt eine Vorrichtung zur Plasmapyrolyse von Abprodukten direkt im Lichtbogen. Für dieses Verfahren gelten analog die bereits zum DD - 245 941 A1 gemachten obigen

5 Aussagen.

Des weiteren sind Verfahren zur Entsorgung (Verbrennung) von Hausmüll bekannt (DE - 3605 785 A1, DE - 3524 316 A1, DE - 3424 710 A1).

Infolge der dargestellten technischen Probleme bei der Vernichtung hochstabiler toxischer Stoffe werden diese in der chemischen- und Mikroelektronikindustrie sowie anderen Industriezweigen anfallenden

10 Produkte gegenwärtig zu einem geringen Teil in konventionellen Hochtemperaturverbrennungsanlagen mit den genannten Nachteilen unvollständig verbrannt, während der größte Teil auf Sondermülldeponien verbracht und endgelagert wird.

Dabei steigt die Menge der gelagerten gefährlichen Abfälle weltweit stark an, so daß es immer größere Schwierigkeiten gibt, geeignete Deponien zu finden und diese zu erschließen (insbesondere in dicht 15 besiedelten Gebieten) und in vermehrtem Umfang gelangen diese Produkte durch Wasser und Luft an die Umwelt.

Plasmachemische Reaktoren sind unabhängig vom gefahrenen Prozeß auf Grund ihrer hohen thermischen Belastung durch den Plasmastrahl stets mit Einrichtungen versehen, die eine intensive Wasserkühlung ermöglichen. Erst dadurch ist es möglich, als Reaktormaterial Stahl bzw. temperaturbeständigen Stahl

20 bzw. Kupfer, Messing etc. zur Abschirmung des plasmachemischen Prozesses von der Umwelt einzusetzen. Die notwendige Kühlung der Reaktoren führt zur Ausbildung eines zum Teil starken radialen Temperaturgradienten zwischen Kernzone des Plasmastrahles und der Reaktorwand. Dadurch entsteht der Nachteil, daß in den Plasmastrahl eingedüste Rohstoffe, die sich im wandnahen Bereich befinden, zum Teil erheblich geringere Umsatzraten aufweisen. Bei einigen plasmachemischen Verfahren (z. B. der Pyrolyse von Erdgas)

25 muß dies nicht unbedingt einen prinzipiellen Nachteil nach sich ziehen, da in den wandnahen Reaktorzonen nicht umgesetztes Erdgas im Kreislauf in den Reaktor zurückgeführt werden kann, jedoch ist mit der notwendigen Wandkühlung stets eine mehr oder minder große thermische Wirkungsgradverminderung bzw. Umsatzverminderung verbunden. Bekannt sind weiterhin Reaktorformen, bei denen der Reaktor mit einem Inlay aus temperatur- bzw. chemisch beständigem Material versehen ist, z. B. Graphit bei Pyrolyseverfahren.

30 Damit kann der Wirkungsgrad prinzipiell verbessert werden, es treten jedoch Probleme dadurch auf, daß durch die notwendige mechanische Verbindung zwischen Inlay und Reaktormantel und deren unterschiedliche thermische Ausdehnung bei Erwärmung auf hohe Temperaturen mechanische Spannungen oder Wechselspannungen (durch An- und Abfahrprozesse) auftreten, die zu einer Ermüdung des Inlay-Materials oder zum Reaktorbruch führen. Bekannt sind eine Reihe von plasmachemischen Verfahren zur

35 Vernichtung toxischer Abprodukte entweder durch Plasmapyrolyse oder durch Plasmaverbrennung mittels H₂- oder Luftplasma (DE - 3424 710 A1, DD - 245 941 A1, DE - 3605 785 A1, DD - 158 128 A5), deren Gegenstand jedoch nicht eine Reaktorbaufom ist, die die Nachteile der bekannten Bauformen vermeidet. Ein bekanntes Plasmaverbrennungsverfahren arbeitet mit direkter Einwirkung des Lichtbogens auf die umzusetzenden Stoffe, wobei infolge starker Temperaturgradienten zwischen Bereichen innerhalb und 40 außerhalb der Bogenzone keine gleichmäßige Umsetzung erreicht werden kann. Die Folge und der Nachteil besteht in der Notwendigkeit des Einsatzes eines zweiten Plasmareaktors zur Nachreaktion.

Die bekannten Reaktorbaufom besitzen sämtlich den Nachteil eines möglichen Schadstoffdurchbruches durch die kühlen wandnahen Zonen und damit einer Kontaminierung nachfolgender Verfahrensstufen oder der Umwelt. Um dennoch einen hohen Entgiftungsgrad zu erreichen, muß gegebenenfalls der Nachteil 45 in Kauf genommen werden, zwei Plasmatrons jeweils mit Plasmareaktor hintereinander zu schalten, wobei neben höherem apparativen und energetischen Aufwand die Gefahr des Schadstoffdurchbruches zwar vermindert, aber nicht völlig ausgeschaltet wird. Darüber hinaus tritt bei den bekannten Reaktorbaufom das Problem der Beherrschung von Wärmespannungen und der Temperaturwechselbeständigkeit auf.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Gesamtheit der in gefährlichen Abprodukten enthaltenen 50 toxischen Stoffe, beispielsweise Dioxine, Furane, polychlorierte Biphenyle, per- bzw. polychlorierte (per- bzw. polyfluorierte) Aliphaten oder Aromaten, Siliziumchlorid, Siliziumfluorid, silizium- oder metallorganische Verbindungen, Borverbindungen u.a. sauber und unspezifisch total zu vernichten und in unschädliche und umweltfreundliche Produkte zu überführen. Dazu ist ein Reaktor erforderlich, der einen 100%igen Umsatz 55 der eingenestzten Stoffe in nur einer plasmachemischen Stufe bei hoher Temperaturwechsel- und Temperaturbeständigkeit garantiert, so daß Durchbrüche von Schadstoffen durch kalte Reaktorzonen ausgeschlossen sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, bei dem die toxischen Abprodukte direkt in einen Wasserdampfplasmastrahl eingebracht werden, daß in einer anschließenden Plasmareak-

tionsstufe etwaige Halogenwasserstoffe umgewandelt und Kohlenwasserstoffe zu stabilen Brennstoffen vergast werden, daß der Plasmastrahl in einer Nachreaktionsstufe am Austritt aus der Plasmareaktionsstufe der Einwirkung eines oxidierenden Mediums bei einer Temperatur, die unter Ausnutzung der Restenthalpie höchstens 1500 °C beträgt, ausgesetzt wird und daß das nach der Oxidation anfallende Produktgas einer an sich bekannten alkalischen Wäsche unterzogen wird. Das oxidierende Quenchmedium kann Luft oder ein anderes, freien Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch sein. Bei einer zweckmäßigen Ausführung der alkalischen Wäsche wird das Produktgas in einem Vorabsorber mit alkalischer Lauge vorgewaschen, auf eine Temperatur unter 100 °C abgekühlt und anschließend in einer Füllkörperkolonne nachgewaschen, wobei eine Abkühlung auf Umgebungstemperatur erfolgt. Vorteilhafterweise werden gasförmige, flüssige und pastöse Abprodukte direkt in den Wasserdampfplasmastrahl eingebracht, während feste Abprodukte auf eine Korngröße unterhalb 300 µm aufgemahlen und mit Hilfe eines Schleppgases in den Wasserdampfplasmastrahl eingebracht werden.

Zur Realisierung dieses Verfahrens ist ein erfindungsgemäßer plasmachemischer Reaktor geeignet, der über einen Flansch mit einem Plasmatron verbunden ist.

Der Flansch besitzt radiale Kanäle zum Eindüsen der toxischen Abprodukte oder anderer Stoffe in den zentral angeordneten Plasmastrahlkanal. Dem Flansch schließt sich im Plasmareaktor ein konischer Erweiterungsring an, dessen Innenraum als Mischkammer dient. Auf ihn ist ein Rohr aus hochtemperaturbeständigem Material locker aufgesetzt, dessen Innenraum die Plasmareaktionsstufe darstellt. Koaxial mit Abstand zu diesem ist der zylindrische Außenmantel des Reaktors angeordnet. Er trägt Distanzstifte zum Rohr, die die Einhaltung eines symmetrischen Ringspaltes zwischen Rohr und Außenmantel gewährleisten. Der Außenmantel besitzt Zuführungsstutzen im unteren, dem Plasmatron zugewandten Teil. Er ist kürzer als das Rohr, so daß dieses in eine Nachreaktionsstufe ragt. Diese wird durch ein Doppelmantelrohr gebildet, das den gleichen Innendurchmesser wie der Außenmantel hat und das an diesen angeflanscht ist. Das Doppelmantelrohr schließt einen ringspaltförmigen Kühlwasserkanal ein und besitzt Zuführungsstutzen für Kühlmittel.

Es kann zweckmäßig sein, in dem hochtemperaturbeständigen Rohr koaxial ein weiteres hochtemperaturbeständiges Rohr mit einem geringeren Durchmesser anzutragen, das nur maximal dessen halbe Länge aufweist und auf dem konischen Erweiterungsring formschlüssig fixiert ist.

Die Wirkungsweise des erfindungsgemäßen Verfahrens beruht darauf, daß sich das Wasserdampfplasma in einem chemischen Gleichgewichtszustand befindet, der seiner mittleren Massentemperatur entspricht und dadurch charakterisiert ist, daß ein großer Teil der ursprünglichen Wassermoleküle in außerordentlich reaktive Radikale, wie z. B. Wasserstoffatome bzw. eine Ionen- und Elektronengaskomponente, gespalten ist. Die Temperatur von mindestens 1500 °C ist erforderlich, weil insbesondere chlorierte bzw. fluorierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Hexachlorbenzol) bis ca. 1300 °C stabil sind.

Das Wasserdampfplasma wirkt nach der Vermischung mit den Schadstoffen sowohl thermisch als auch chemisch auf diese ein, was schnelle Reaktionen mit hohen Umsatzgraden zwischen beiden Komponenten bewirkt. Seine Spezifität besteht darin, nacheinander bzw. gleichzeitig drei Wirkungen auf die eingebrachten Toxine auszuüben:

Zunächst werden die zumeist größeren Moleküle der Toxine durch thermische Einwirkung, d. h. durch ein Bombardement hochenergetischer Konstituenten des Wasserdampfplasmas, in kleinere Bruchstücke gespalten. Der nächste wichtige Schritt besteht im Herausbrechen der randständigen Chlor- bzw. Fluoratome aus dem Kohlenwasserstoffgrundgerüst durch chemisch hochreaktive Wasserstoffatome unter HCl- bzw. HF-Bildung, welche unter den vorliegenden Bedingungen relativ stabile Verbindungen darstellen, die beim späteren Abkühlen endgültig stabilisiert werden. Im dritten Schritt des Wirkungsmechanismus des Wasserdampfplasmas wird der übriggebliebene entchlorierte bzw. entfluorierte Kohlenwasserstoffrumpf, insbesondere durch den chemischen Angriff sauerstoffhaltiger Radikale, wie HO₂, OH, O oder O₂, in die stabilen definierten Verbindungen CO und H₂ überführt, in welchen die Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffsubstanz endgültig und vollständig stabil fixiert ist, ohne daß eine Rückbildung zu höhermolekularen Verbindungen möglich ist. Ein wesentliches Kennzeichen der Erfindung besteht also in der Nutzung des parallelen Auftretens von H-Atomen und Sauerstoffradikalen im H₂O-Dampfplasma, so daß zwei wichtige Aufgaben gleichzeitig gelöst werden können:

- Entchlorierung bzw. Entfluorierung des Kohlenwasserstoffrumpfes von den randständigen Halogenatomen und
- fixierende Vergasung des Kohlenwasserstoffrumpfes.

Die gegebenenfalls im Primärprodukt enthaltenen Silizium- oder oder Borverbindungen (z. B. BH₃) bzw. metallorganischen Verbindungen werden durch die Anwesenheit von Sauerstoffverbindungen in ihre Oxide überführt und dadurch ebenfalls in unschädliche Verbindungen umgewandelt. Der eventuell im Abprodukt vorhandene Schwefel wird in H₂S oder SO₂ überführt. Der beschriebene Prozeß erfordert in Abhängigkeit

von der vor dem Einbringen der Schadstoffe vorgelegten Wasserdampfplasmaenthalpie und der Molekülgröße der Toxine eine Mindestreaktionszeit von 10^{-3} s. Nach Ablauf der in Abhängigkeit von Art und Charakter der Abprodukte und der gewählten Plasmaenthalpie optimalen Reaktionszeit wird der Plasmastrahl, der nun aus HCl, HF, CO, H₂, H₂S, SO₂, Metall- oder Halbmetalloxiden, wie SiO₂, B₂O₅ etc. und aus 5 im Primärprodukt gegebenenfalls enthaltenen Inertkomponenten (z. B. N₂) bestehen kann, anschließend durch Eindüsen eines oxidierenden Mediums (z. B. Luft) abgekühlt, wobei noch vorhandene Radikale rekombinieren und die Temperatur des Plasmastrahles so abgesenkt wird (auf höchstens 1500 °C), daß sich ein Übergang des Plasmas in den gewöhnlichen Gaszustand vollzieht. Gleichzeitig kommt es unter 10 Ausnutzung der Restenthalpie des Gases zu einer vollständigen und gezielten Oxidation der im Gas vorliegenden stabilen Brennstoffe (CO, H₂, H₂S) mit dem Sauerstoff des Quenchgases. Nach diesem 15 Prozeßschritt enthält das Produktgas HCl, HF, CO₂, H₂O-Dampf, eventuell SO₂ sowie Metall- oder Halbmetalloxide oder Elemente und gegebenenfalls N₂. Die Komponenten HCl, HF, SO₂, zum Teil CO₂ werden nunmehr in der nachgeschalteten zweistufigen basischen Laugenwäsche aus dem Produktgas entfernt und ein völlig unschädliches Gasgemisch, bestehend aus CO₂, H₂O-Dampf und gegebenenfalls N₂, wird 20 an die Umwelt abgegeben. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich grundsätzlich ein Entgiftungsgrad von 100 % erreichen. Es können in gleicher Weise gasförmige, flüssige oder breiig-pastöse Abprodukte, aber auch feste, auf kleine Korngrößen aufgemahlene Schadstoffe beseitigt werden.

Die Wirkungsweise des Plasmareaktors soll anhand eines technologischen Beispiels erläutert werden: Während konventionelle wassergekühlte Plasmareaktoren starke radiale Temperaturfelder aufweisen, was 25 zum Durchbruch von Toxinen durch kalte wandnahe Zonen führt, wird die Plasmareaktionsstufe des erfindungsgemäßen plasmachemischen Reaktors durch über die Zuführungsstutzen im unteren Teil des Reaktors zugeführte Luft gekühlt. Dadurch wird es möglich, die mittlere Temperatur der Plasmareaktionsstufe zu erhöhen (z. B. auf 2500 °C) mit einer Kerntemperatur des Plasmas auf der Zonenachse von ca. 3000 °C, wobei die Wandtemperatur auf der Innenseite des hochtemperaturbeständigen Rohres auf ca. 2000 °C hochgenommen wird, die mit Sicherheit eine Abspaltung aller randständigen Halogene gewährleistet. Damit sind keine Schadstoffdurchbrüche durch die primäre Plasmareaktionszone mehr möglich und 30 die im zugeführten Abprodukt enthaltenen Toxine werden vollständig in CO, H₂ und HCl umgewandelt. Das reaktive Plasma strömt nach Reaktion in der Plasmareaktionsstufe in die Nachreaktionsstufe, wo eine Vermischung mit der erhitzten Kühlluft aus dem Ringspalt stattfindet. Dabei findet eine Abkühlung auf ca. 1500 °C statt, wobei diese Temperatur ausreicht, um die in der Plasmareaktionsstufe durch plasmachemische Vergasung gebildeten stabilen Brennstoffe H₂, CO zu CO₂ und H₂O zu oxidieren. Das wird dadurch erreicht, daß die erfindungsgemäße Reaktorform mit mehreren ineinander übergehenden Zonen, insbesondere 35 die direkte Verbindung zwischen Ringspalt als Kühlzone der Plasmareaktionsstufe und der Nachreaktionsstufe, eine Mehrfachnutzung der über die Zuführungsstutzen zugeführten Luft, einerseits als Kühlmittel und andererseits als erhitztes Oxidationsmittel, gestattet, wodurch der Oxidationsprozeß problemlos durchführbar wird. In der Nachreaktionsstufe kommt es zu einer gesteuerten Oxidation der stabilen Brennstoffe, wobei wegen der Exothermie eine Wasserkühlung dieser Zone über den Kühlwasserkanal realisiert wird.

Die Reaktionsprodukte CO₂, H₂O-Dampf, HCl werden über die Gasabführung abgezogen.

Infolge der einseitigen lockeren Halterung des Rohres mit der Möglichkeit freier Raumausdehnung 40 durch den konischen Erweiterungsring und die mit Spiel zum Rohr angebrachten Distanzstifte treten trotz der hohen thermischen Belastung (bis 2000 °C) und der hohen Temperaturwechselbeanspruchung am Rohr keinerlei thermische und mechanische Spannungen auf und es ist dadurch eine hohe Lebensdauer des Reaktors gegeben.

Im erfindungsgemäßen Reaktor treten weiterhin keine Abdichtungsprobleme mehr auf, da infolge eines 45 höheren Druckverlustes im Ringspalt (höhere Strömungsgeschwindigkeit) gegenüber der Plasmareaktionsstufe an der Übergangsstelle zwischen Plasmatronflansch und Rohr prinzipiell keine Abdichtung mehr notwendig ist.

Es kommt stets zu einem geringen Kühlstrom aus dem Ringspalt in die Plasmareaktionszone, was sich 50 nicht negativ auf die Plasmareaktionen in der Plasmareaktionsstufe auswirkt, nie jedoch zu einem Durchbruch von Toxinen aus der Plasmareaktionsstufe in den Ringspalt infolge der herrschenden Druckdifferenz. Aus diesem Grunde ist eine Einspannung des Rohres nicht notwendig und thermische und mechanische Spannungen werden vermieden.

Ausführungsbeispiel

55 Die Erfindung wird nachstehend an einer Ausführungsform einer konkreten Entgiftungsaufgabe erläutert. Diese besteht darin, einen Abgasstrom mit einer Anfallmenge von durchschnittlich 7 m³/h und der Zusammensetzung (Vol-%)

90 % N₂3 % chlorierte Kohlenwasserstoffe
(> 300 perchlorierte Verbindungen)4 % BCl₃5 2 % Cl₂

1 % HCl

total zu entgiften und in ein umweltfreundliches und für Mensch und Biosphäre unbedenkliches Gas umzuwandeln. Dazu wird der Abgasstrom radial in einen plasmachemischen Reaktor eingedüst, in dem sich ein Wasserdampfplasmastrahl befindet, der aus einem Plasmatron gespeist wird und folgende Parameter

10 aufweist:

15	- Wasserdampfmenge	1,5 kg/h	
	- Plasmastrahlleistung	6,6 kW	
	- mittlere MasseTemperatur Plasma	2900 °C	
20	- chemische Gleichgewichtszusammensetzung des Plasmas bei mittlerer MasseTemperatur in % Volumenanteil	H ₂ O	50,00
		H ₂	16,00
		H	10,00
		OH	12,36
		O	4,70
		O ₂	5,50

25 Nach der Vermischung von Abgas und Wasserdampfplasmastrahl in einer Vermischungszone, wobei eine mittlere MasseTemperatur von ca. 2000 °C erreicht wird, findet die Gesamtheit der chemischen Reaktionen (plasmachemische Enthalogenierung und fixierende Vergasung) in dem mit dem Plasmatron 2 verbundenen Plasmareaktor in der primären Plasmareaktionsstufe 14 statt. An dessen Ende erfolgt nach Ablauf der Reaktionszeit in einer sich anschließenden sekundären Reaktionsstufe 15 eine Zumischung von 30 10 m³/h vorgewärmte Luft, wodurch es zum gleichzeitigen "Ablöschen" des Plasmastrahles und einer Sekundärreaktion in Form einer gezielten Oxidation der im Plasmareaktor gebildeten stabilen Brennstoffe H₂ und CO kommt. Nach dem Verlassen der Nachreaktionsstufe liegt ein Gasstrom von ca. 17 m³/h, bestehend aus HCl, N₂, CO₂, H₂O-Dampf und O₂ vor, der eine Temperatur von ca. 1500 °C besitzt. Dieser Gasstrom wird in einem nachfolgenden Vorabsorber mit 500 l/h Natronlauge berieselten, wobei beide Phasen 35 im Gleichstrom geführt werden. Der Natronlaugestrom ist so bemessen, daß eine Abkühlung des Gasstromes auf ca. 100 °C erfolgt, ohne daß eine Verdampfung der Lauge eintritt. Aus dem Vorsorber, wo gleichzeitig ein Teil der HCl absorbiert wird, um die nachfolgende Füllkörperkolonne zu entlasten, werden 40 Gasphase und flüssige Natronlauge getrennt abgezogen, wobei die Natronlauge dem Kolonnensumpf der nachfolgenden Füllkörperkolonne zugeführt wird, während die Gasphase unterhalb der Füllkörperschüttung eingebracht wird.

Nach der Hauptwäsche des Gasstromes in der Füllkörperkolonne besteht dieser nur noch aus N₂, O₂, CO₂ und Wasserdampf und kann über den Gaskamin gefahrlos an die Umwelt abgegeben werden. Es kann aber auch vorteilhaft sein, anstelle der Nachreaktionsstufe zur Verbrennung der stabilen Brennstoffe aus der Plasmareaktionsstufe eine gezielte Quenchung vorzunehmen. Diese führt zur Bildung der gleichen Halogenwasserstoffe wie bei langsamerer Kühlung und zur Bildung von Kohlenwasserstoffen, die einer Weiterverwendung zugeführt werden können. Hierfür kann der Sauerstoffgehalt des Kühlmediums reduziert werden.

Die Zeichnung zeigt die Grundvariante der Reaktorausführung mit einem zusätzlichen koaxialen Rohr aus hochtemperaturbeständigem Material als zweckmäßige Variante.

Der Reaktor ist durch den Plasmatronflansch 1 mit dem Plasmatron 2 verbunden. Im Plasmatronflansch 50 1 befinden sich radiale Kanäle 3 für die Abproduktzufuhr, der axiale, als Zumischkammer ausgebildete Plasmastrahlkanal 4 und ein Kühlwasserringkanal 5. Auf dem Plasmatronflansch 1 ist in axialer Verlängerung auf der vom Plasmatron 2 abgewandten Seite ein im Inneren konischer Erweiterungsring 6 angebracht, um welchen ein Rohr 7 aus Siliziumkarbid befestigungslos auf den Plasmatronflansch 1 aufgesetzt und vom 55 konischen Erweiterungsring 6 in seiner Lage fixiert ist. Das nach oben offene Rohr 7 ist vom Außenmantel 8 des Plasmareaktors koaxial umgeben, wobei sich in unmittelbarer Nähe des Plasmatronflansches 1 Zuführungsstutzen 9 für Kühlluft befinden. Zwischen Rohr 7 und Außenmantel 8 befinden sich Distanzstifte 11, die das Rohr 7 bei Betriebstemperatur spannungsfrei auch in seinem oberen Bereich fixieren. Dabei entsteht zwischen dem Rohr 7 und Außenmantel 8 ein Ringspalt 10 für Kühlung. In axialer Verlängerung des

Außenmantels 8 ist ein Doppelmantelrohr 12 mit einem Kühlwasserkanal 13 und entsprechenden Kühlwasserzuführungsstutzen 16 und einer mittig angeordneten Gasabführung 17 mit Hilfe eines Flansches 18 angebracht. Das Rohr 7 endet hinter dem Flansch 18 in der Nachreaktionsstufe 15. Der Plasmareaktor wird damit in einander übergehende Zonen 4, 10, 14, 15 unterteilt.

5 Eine Ergänzung des Plasmareaktors ergibt sich, wenn z. B. in eine Nut des konischen Erweiterungsrings 6 ein weiteres Rohr 19 aus Siliziumkarbid mit einer geringeren axialen Länge und einem geringeren Durchmesser als das Rohr 7 einsetzt wird, wodurch sich eine zusätzliche Mischstrecke 20 mit kleinerem Durchmesser für Wasserdampfplasma und Abprodukt herausbildet, in dem oberen Bereich sich beim Übergang zwischen der Mischstrecke 20 und der Plasmareaktionsstufe 14 durch das Vorhandensein der 10 Abrißkante des Siliziumkarbidrohres 19 intensive Turbulenzen herausbilden.

Der erfindungsgemäße Reaktor ermöglicht, bei erfindungsgemäßer Verfahrensweise eine vollständige Vernichtung auch hochstabiler Abprodukte durch Realisierung hoher Kern- und Wandtemperaturen, gewährleistet eine optimale Energieausnutzung durch einstufige Arbeitsweise und Ausnutzung der Kühlluftzone als zweckmäßige Isolierung des Plasmastrahles von der Umgebung dadurch, daß die erwärmte Kühl Luft 15 gleichzeitig als Oxidationsmittel genutzt wird. Er arbeitet mit einem hohen thermischen Wirkungsgrad und hoher Standzeit trotz hoher thermischer Belastung des Reaktormaterials. Darüber hinaus kann er auch für andere plasmapyrolytische Prozesse eingesetzt werden.

Die Erfindungen weisen neben dem Hauptvorteil einer vollständigen Beseitigung der toxischen Abprodukte eine Reihe weiterer Vorteile auf:

- 20 - Einsatz von billigem Wasserdampf als Plasmagas
 - Wegfall der Konzentrierung, Zwischenlagerung und des Transportes gefährlicher Abprodukte
 - Wegfall der Erschließung von Sonderdeponien
 - Es entstehen im Verfahren keine neuen toxischen Produkte.
 - Zerstörung aller toxischen Verbindungen einschließlich solcher anorganischer Natur im Abprodukt
 25 - Die Erfindungen werden den hohen Weiß- und Grauzonenanforderungen der Mikroelektronikindustrie gerecht.
 - Das Verfahren ist gleichermaßen für die Vernichtung flüssiger, fester, pastöser und gasförmiger Produkte geeignet und damit universell einsetzbar.
 - Das Verfahren und der Reaktor sind auch anwendbar für wenig stabile toxische Abprodukte, die 30 bereits bei Temperaturen unterhalb von 1300 °C bei anderer Reaktionsführung zerfallen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vernichtung toxischer Abprodukte, insbesondere solcher, die chlorierte oder fluorierte Kohlwasserstoffe enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß die toxischen Abprodukte direkt in einen Wasserdampfplasmastrahl eingebracht werden, daß in einer anschließenden Plasmareaktionsstufe (14) etwaige Halogenwasserstoffe umgewandelt und Kohlerwasserstoffe zu stabilen Brennstoffen vergast werden, daß der Plasmastrahl in einer Nachreaktionsstufe (15) am Austritt aus der Plasmareaktionsstufe der Einwirkung eines oxidierenden Mediums bei einer Temperatur, die unter Ausnutzung der Restenthalpie höchstens 1500 °C beträgt, ausgesetzt wird und daß das nach der Oxidation anfallende Produktgas einer an sich bekannten alkalischen Wäsche unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß gasförmige, flüssige und pastöse Abprodukte direkt in den Wasserdampfplasmastrahl eingebracht werden, während feste Abprodukte auf eine Korngröße unterhalb von 300 µm aufgemahlen und mit Hilfe eines Schleppgases in den Wasserdampfplasmastrahl eingebracht werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das oxidierende Medium ein freien Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das oxidierende Medium Luft ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Produktgas in einem Vorabsorber mit alkalischer Lauge vorgewaschen, auf eine Temperatur unter 100 °C abgekühlt und anschließend in einer Füllkörperkolonne nachgewaschen wird, wobei eine Abkühlung auf Umgebungstemperatur erfolgt.
6. Plasmachemischer Reaktor, insbesondere zur Vernichtung toxischer Abprodukte, der über einen Plasmatronflansch (1) mit radialen Kanälen (3) für die Abproduktzufuhr in den zentralen Plasmastrahlkanal (4)

AT 402 338 B

mit einem Plasmatron (2) verbunden ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich dem Plasmatronflansch (1) im Plasmareaktor ein konischer Erweiterungsring (6) anschließt, daß auf diesen ein Rohr (7) aus hochtemperaturbeständigem Material locker aufgesteckt ist, daß koaxial mit Abstand um das Rohr (7) ein zylindrischer Außenmantel (8) des Plasmareaktors, versehen mit Distanzstiften (11) zum Rohr (7) und mit Zuführungsstutzen (9) nahe dem Plasmatronflansch (1), angebracht ist, daß der Außenmantel (8) kürzer als das Rohr (7) ist und daß an den Außenmantel (8) ein zylindrisches Doppelmantelrohr (12) von gleichem Innendurchmesser wie der Außenmantel (8) angeflanscht ist, das Zuführungsstutzen (9) für Kühlmittel besitzt.

- 5
- 10 7. Plasmachemischer Reaktor nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich koaxial im Rohr (7) ein weiteres Rohr (19) aus hochtemperaturbeständigem Material befindet, welches auf dem konischen Erweiterungsring (6) formschlüssig fixiert ist und einen geringeren Durchmesser als das Rohr (7) und nur maximal die halbe axiale Länge wie dieses aufweist.

15

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

