



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 61 204 A1** 2004.07.08

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 61 204.8**

(22) Anmeldetag: **20.12.2002**

(43) Offenlegungstag: **08.07.2004**

(51) Int Cl.⁷: **A62D 3/00**

(71) Anmelder:
ZOZ GmbH, 57482 Wenden, DE

(74) Vertreter:
**Patentanwälte Valentin, Gihlske, Große, 57072
Siegen**

(72) Erfinder:
**Kaupp, Gerd, Prof. Dr., 26188 Edewecht, DE; Zoz,
Henning, Prof., 57258 Freudenberg, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Dekontamination bzw. Detoxifizierung von Umweltgiften z. B. Dioxiden, Dibenzofuranen und Beiprodukten (Congenere) oder dergleichen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dekontamination bzw. Detoxifizierung von mit Umweltgiften wie polyhalogenierten Verbindungen bzw. chlororganischen Stoffen z. B. Dioxinen, Dibenzofuranen und Beiprodukten (Congenere) belasteten festen oder flüssigen Produkten mittels hochkinetischer Prozesse unter Verwendung sogenannter Tribomaterialien. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Produkte in vorgebbaren Mengeanteilen einer festen oder flüssigen Matrix den Tribomaterialien hinzugefügt und der hochkinetischen Feinstzerkleinerung durch vielfältige Einwirkung von Prall- oder Scherkräften unterzogen werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dekontamination bzw. Detoxifizierung von mit Umweltgiften wie polyhalogenierten Verbindungen bzw. chlororganischen Stoffen, z. B. Dioxinen, Dibenzofuranen und Beiprodukten (Congenere) belasteten festen oder flüssigen Produkten mittels hochkinetischer Prozesse unter Verwendung sogenannter Tribomaterialien.

[0002] Polychlorierte niedrig konzentrierte Dioxine (PCDD), Dibenzofurane (PCDF) und Beiprodukte (Congenere), sind beispielsweise in Papiermühlenabfällen enthalten, die zumeist deponiert werden, weil während der Verbrennung diese Umweltgifte teilweise in die Atmosphäre gelangen.

[0003] Auch bei chemischen Prozessen, wie der Produktion von Polychlorphenolen entstehen PCDD sowie PCDF und Congenere als Nebenprodukte, die sodann hoch angereichert in Fässern zwischengelagert werden.

[0004] Solche hoch angereicherten Umweltgifte können jedoch über eine Verbrennung nicht entsorgt werden, weil sie wegen ihrer hohen thermischen Persistenz bei verschiedenartig ausgelegten Abfallverbrennungsanlagen bei unvollständiger Verbrennung in die Atmosphäre emittiert werden. Bisher ist kein kostengünstiges Verfahren bekannt, um solche Umweltgifte schadlos zu entsorgen, weil auch die Ablagerung in Deponien kein geeignetes Mittel ist.

[0005] Es ist zwar aus der Fachzeitschrift Chemie Technik, 31. Jahrgang, Nr. 6, Seiten 58 bis 60 bekannt, zur technischen Dekontaminierung von PCB, HCH, DDT, Dioxinen, $R_nSnX_{(4-n)}$ Quarzsand (SiO_2) als Tribomaterial zu verwenden und die genannten umweltschädlichen Stoffe mittels einer Hochenergie-Kugelmühle tribochemisch zu neutralisieren, es hat sich jedoch herausgestellt, dass weitere Verbesserungen erforderlich sind, um eine kostengünstige Entsorgung der umweltschädlichen Stoffe bereitzustellen.

[0006] Die Tribochemie – im erweiterten Sinne auch als Mechanochemie bezeichnet – ist an sich bekannt. Sie ist ein verhältnismäßig junges Teilgebiet der Chemie, das sich mit der Veränderung der Reaktivität von Festkörpern allein oder mit Transformationen von festen und/oder fluiden Reaktionspartnern unter Einfluss mechanischer Energie befasst.

[0007] Die Bedeutung und die Möglichkeiten der Tribochemie sind umstritten. Jüngere Arbeiten weisen allerdings darauf hin, dass auch organische Reaktionen, ohne Lösungsmittel nichtklassisch, also durch Reibe-, Stoß- und Prallkräfte initiiert werden können. So lassen sich halogenorganische Schadstoffe im Labormaßstab recht effektiv reduzieren, Alkohole oxidieren und Cellulose aktivieren u. a. m.

[0008] Gegenüber früheren Auffassungen einer tribomechanischen Anregung von chemischen Reaktionen, die sich ausnahmslos über Reibungswärme erklärt, ist das Triboplasma-Modell von wesentlich komplexerer Natur. Unmittelbar beim mechanischen Eingriff ist mit dem Auftreten hochangeregter Zustände und mit stochastischen Umsetzungen zu rechnen. Das aus Bruch- und Deformationsprozessen erzeugte Plasma führt zu Photonenwanderungen und zur Emission von Elektronen, die als wesentliche Ursache für tribochemische Reaktionsanregungen gedeutet wurden. Nach Abklingen der schnell verlaufenden Dissipationsprozesse bleiben im Festkörper fehlgeordnete Zustände zurück, die auf Grund ihres Gehaltes an überschüssiger Energie eine Ursache erhöhter Reaktivität darstellen. Auch die mit der Bearbeitung verbundene Vergrößerung der Oberfläche, die Schaffung von Frischflächen und die mechanisch bedingte Änderung der Textur werden als Ursachen für Reaktivitätsänderungen angesehen.

[0009] Ausgehend von diesem Stand der Technik betrifft die Erfindung ein Verfahren zur restlosen Mineralisierung von insbesondere angereicherten chlorierten Dioxinen, Furanen, aber auch von anderen starken Umweltgiften, wie PCBs, Nitrofen, DDT usw., wie sie häufig in Restbeständen der chemischen Produktion anfallen oder an Adsorptionsmedien, bspw. Kieselgel, Aluminiumoxid und Aktivkohle sowie Flugasche abgeschieden werden.

[0010] Das Verfahren zur Dekontamination bzw. Detoxifizierung von mit Umweltgiften belasteten Produkten gemäß Oberbegriff von Anspruch 1 besteht erfindungsgemäß darin, dass die Produkte in vorgebbaren Mengenanteilen einer festen oder flüssigen Matrix den Tribomaterialien hinzugefügt und der hochkinetischen Feinstzerkleinerung durch vielfache Einwirkung von Prall- oder Scherkräften unterzogen werden.

[0011] Das Verfahren nach der Erfindung nutzt damit tribochemische Mahlungen, insbesondere mit Quarzsand oder Glas, fallweise auch mit anderen Tribomaterialien mit kovalenten unendlichen Gittern, die beim Brechen hochreaktive Oberflächenplasmen bilden.

[0012] Dabei stellt sich nunmehr die Erkenntnis heraus, dass die frisch gebrochenen Oberflächen so reaktiv sind, dass sie sogar in der Lage sind, Methan oder Benzol zu Graphit zu mineralisieren.

[0013] Erfindungsgemäß lassen sich auf diese Weise auch polychlorierte Dioxine (PCDD), Furane (PCDF) und Congenere sowie PCBs vollständig mineralisieren, wobei als Tribomaterial Glasscherben verwendet werden in allen vorkommenden Sorten von gebrochenem Duran / Solidex bis zu Fensterglas.

[0014] Eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass die Feinstzerkleinerung der Mischung von Schadstoffen und Tribomaterialien unter Verwendung einer Kugelmühle bei normalem Atmosphärendruck innerhalb einer Füllung von Mahlkugeln bei einer Arbeitsdrehzahl dicht unterhalb der kritischen

Drehzahl vorgenommen wird.

[0015] Dabei sieht eine weitere Ausgestaltung vor, dass Mahlkugeln aus gehärtetem Stahl verwendet werden.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren sieht weiterhin vor, dass die schadstoffhaltigen Produkte durch den Prozess der Feinstmahlung in statu nascendi an die Tribomaterialien gebunden werden. Besonders zweckmäßig werden hierbei – wie zuvor erwähnt – Glasscherben oder Glasbruch verwendet.

[0017] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird erreicht, dass die genannten Dioxine, Furane und/oder Congenere usw. durch Einwirkung hoher mechanischer Energie auf den hoch reaktiven Grenzflächen der Tribomaterialien bei der Feinstmahlung vollständig zu Graphit und HCl mineralisiert werden. Die HCl wird von Glasbestandteilen zu Kochsalz, Kaliumchlorid oder anderen Salzen neutralisiert.

[0018] Und schließlich sieht eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit dem Tribomaterial Glas weiter vor, dass der Rückstand aus dem Mineralisierungsprozess in Form eines Feinpulvers im μm -Bereich ohne Zusätze zu Glas verschmolzen wird, wobei der Graphit verbrennt. Das so erzeugte Glas wird als Tribomaterial für Folgemahlungen rezykliert. Zur Erhöhung der Entsorgungskapazität werden die Glassorten bspw. mit Quarzprodukten angereichert. Beim Verfahren nach der Erfindung entstehen keine Rückstände. Das anfallende Feinpulver kann mehrfach im μm -Bereich wieder verschmolzen und erneut für den Mineralisierungsprozess verwendet werden.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand dreier Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1: Mineralisierung von TCDD (2,3,7,8-Tetrachlordibenzo[1,4]dioxin)

[0020] Eine horizontale Kugelmühle mit Stellite Auskleidung und Hartmetall Rotor bei 2 Liter Mahlvolumen wird mit 2 kg Stahlkugeln (CR6) mit 5 mm Durchmesser und 200 g Duran Glasscherben beschickt. Nach Zugabe von 0.70 g eines Gemischs von TCDD (30 Teile) mit Congeneren (42 Teile) und Kaliumchlorid (28 Teile) wird 30 min mit 1300 Umdrehungen pro Minute gemahlen. Die Temperatur steigt dabei auf 40 – 60°C. Die Energieaufnahme beträgt 650 W, die Relativgeschwindigkeit der Mahlkörper 7.9 m/s. Das Feinpulver wird ausgemahlen und lässt bei direkter Eingabe im Massenspektrum (Finnigan MAT 212) kein TCDD und keine Congenere mehr nachweisen. Ebenso wenig lassen sich organische Bestandteile im Hochvakuum bei 100 – 600°C aus dem Pulver austreiben. Die XPS Analyse belegt die vollständige Mineralisierung zu Graphit (7.1 Atomprozent auf der Pulveroberfläche mit einem Chlorgehalt an der Nachweisgrenze von < 0.1 Atomprozent). Der Graphit wird in einem elektrischen Rohrofen unter Luftzutritt bei 600°C verbrannt. Der Glasstaub wird bei 1000°C in einem Muffelofen geschmolzen. Das abgekühlte Glas wird zerstoßen und erneut für die Mineralisierung von TCDD und Congeneren eingesetzt.

Beispiel 2: Mahlung von Flugstaub.

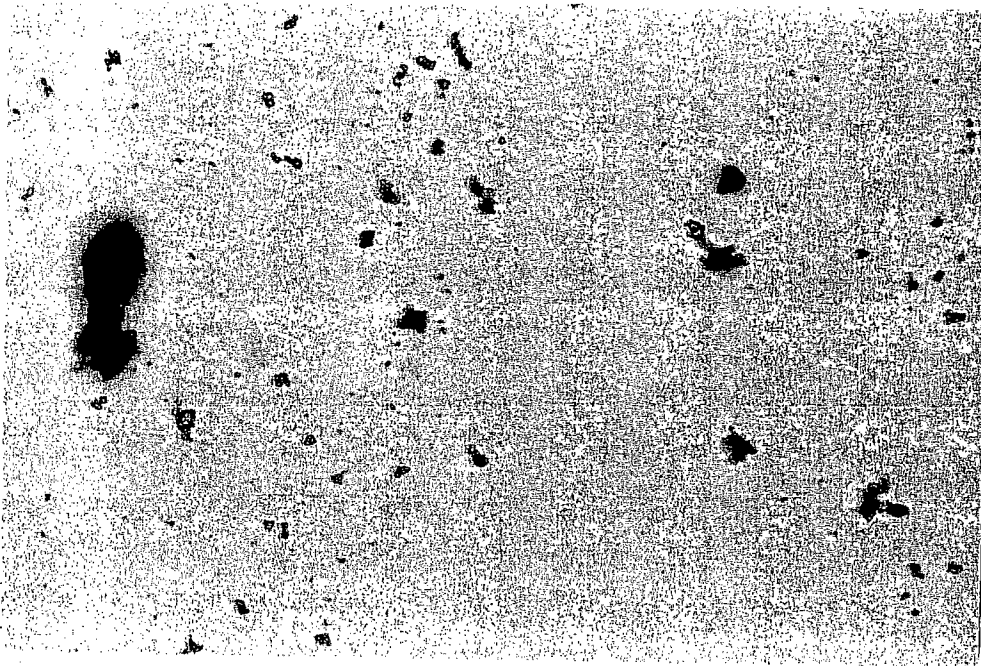
[0021] Eine wassergekühlte (14°C) horizontale Kugelmühle mit Stellite Auskleidung und Hartmetall Rotor bei 2 Liter Mahlvolumen wird mit 2 kg Stahlkugeln (CR6) mit 5 mm Durchmesser, 200 g Glasscherben (Duran, Soli-dex, Pyrex) und 100 g Flugstaub aus dem Elektrofilter einer kommunalen Müllverbrennungsanlage mit der üblichen Belastung an Dioxinen und Furanen usw. beschickt. Nach halbstündiger Reaktivmahlung mit 1200 Umdrehungen pro Minute (Energieaufnahme 600 W; Relativgeschwindigkeit der Mahlkörper 7.3 m/s; Temperatur 18 bis 20°C) lassen sich die Dioxin/Furan Signale bei direkter Pulvereingabe massenspektroskopisch nicht mehr nachweisen. Auch alle anderen dem Flugstaub anhaftenden organischen Bestandteile sind vollständig mineralisiert.

Beispiel 3: Mineralisierung von TCDD (2,3,7,8-Tetrachlordibenzo[1,4]dioxin) als Aktivkohle Adsorbat.

[0022] Eine horizontale Kugelmühle mit Stellite Auskleidung und Hartmetall Rotor bei 2 Liter Mahlvolumen wird mit 2 kg Stahlkugeln (CR6) mit 5 mm Durchmesser und 200 g Duran Glasscherben beschickt. Nach Zugabe von 10 g Aktivkohle, an die 0.17 g TCDD und 0.23 g Congenere adsorbiert sind, wird 1 h mit 1300 Umdrehungen pro Minute gemahlen. Die Temperatur steigt dabei auf 40 – 65°C. Die Energieaufnahme beträgt 650 W, die Relativgeschwindigkeit der Mahlkörper 7.9 m/s. Das Feinpulver wird ausgemahlen und lässt bei direkter Eingabe im Massenspektrum (Finnigan MAT 212) kein TCDD und keine Congenere mehr nachweisen. Ebenso wenig lassen sich organische Bestandteile im Hochvakuum bei 100 – 600 °C aus dem Pulver austreiben.

[0023] In allen genannten Beispielen wurde eine horizontale Kugelmühle des Typs Simoloyer® CM01-2RM-S1 der Firma Zoz GmbH in 57482 Wenden, DE eingesetzt.

[0024] Das mikroskopische Bild zu den Glaspartikeln nach der Mahlung, die stark aggregieren, zeigt Teilchen, die kleiner als 1 μm sind. Dabei entspricht 1 mm real 0.7 μm .



Patentansprüche

1. Verfahren zur Dekontamination bzw. Detoxifizierung von mit Umweltgiften wie polyhalogenierten Verbindungen bzw. chlororganischen Stoffen z.B. Dioxinen, Dibenzofuranen und Beiprodukten (Congenere), PCB's usw. belasteten festen oder flüssigen Produkten mittels hochkinetischer Prozesse, unter Verwendung sogenannter Tribomaterialien, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Produkte in vorgebbaren Mengenanteilen einer festen oder flüssigen Matrix den Tribomaterialien hinzugefügt und der hochkinetischen Feinstzerkleinerung durch vielfache Einwirkung von Prall- oder Scherkräften unterzogen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Feinstzerkleinerung der Mischung von Schadstoffen und Tribomaterialien unter Verwendung einer Kugelmühle bei normalem Atmosphärendruck innerhalb einer Füllung von Mahlkugeln bei einer Arbeitsdrehzahl dicht unterhalb der kritischen Drehzahl vorgenommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Mahlkugeln aus gehärtetem Stahl verwendet werden.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Tribomaterialien durch den Prozess der Feinstmahlung in statu nascendi an die schadstoffhaltigen Produkte binden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass polychlorierte Dioxine (PCDD), Furane (PCDF) und/oder Congenere, PCB's usw. durch Einwirkung der hohen mechanischen Energie auf den Grenzflächen der Tribomaterialien bei der Feinstmahlung vollständig zu Graphit und HCl mineralisiert werden.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Tribomaterial alle Sorten von Glas von Duran/Solidex bis zu Fensterglas verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückstand aus dem Mineralisierungsprozess in Form eines Feinpulvers im μm -Bereich ohne Zusätze zu Glas verschmolzen und dabei der Graphit verbrannt und das so erzeugte Glas als Tribomaterial für Folgemahlungen recycliert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erhöhung der Entsorgungskapazität die Glassorten mit Quarzprodukten angereichert werden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Tribomaterial Sand als Körner, Granitpartikel oder Quarzporphyrpartikel bis 5 mm sowie Email als Scherbenpar-

tikel oder Sodalit oder Keramik als Partikel bis 5 mm ggf. in Mischung verwendet werden.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Tribomaterial Oxide wie SiO_2 , CaO , MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ZrO_2 , B_2O_3 bzw. Sulfide wie Pyrit, FeS , Sb_2S_3 , bzw. Nitride wie BN , Si_3N_4 bzw. Carbide wie B_4C_3 , SiC , WC bzw. Silicide wie FeSi_2 , TiSi_2 bzw. Si und B ggf. in Mischung verwendet werden, wobei die Ausgangskorngrößen jeweils nicht unter $10\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise zwischen $100\text{ }\mu\text{m}$ und 1 mm betragen.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Tribomaterial Glas mit einem weiteren oder einem Gemenge der Tribomaterialien der Ansprüche 9 und/oder 10 verwendet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen