

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 617 985 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94104151.9**

51 Int. Cl.⁵: **A62D 3/00**

22 Anmeldetag: **17.03.94**

30 Priorität: **27.03.93 DE 4310064**
23.04.93 DE 4313266

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.10.94 Patentblatt 94/40

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB GR IE IT NL PT SE

71 Anmelder: **VAW Aluminium AG**
Georg-von-Boeselager-Strasse 25
D-53117 Bonn (DE)

72 Erfinder: **Thome, Roland, Dr.**
Brüsseler Str. 58
D-53117, Bonn (DE)

Erfinder: **Bings, Hubert, Ing. Chem.**
Friedensstrasse 3
D-44532 Lüben (DE)

Erfinder: **Ade, Thomas, Dr.**
Schedestrasse 4
D-53113 Bonn (DE)

Erfinder: **Kudermann, Gerhard, Dr.**
Henri-Spaak Str. 19
D-53347 Alfter (DE)

Erfinder: **Schubert, Jürgen, Dipl.-Ing.**
Auf dem Grevel 3
D-53343 Wachtberg (DE)

Erfinder: **Hagenmaier, Hans-Paul, Prof. Dr.**
Liegnitzer Str. 8
D-72072 Tübingen (DE)

74 Vertreter: **Müller-Wolff, Thomas, Dipl.-Ing. et al**
HARWARDT NEUMANN
Patent- und Rechtsanwälte,
Brandstrasse 10
D-53721 Siegburg (DE)

54 Verfahren zur Dehalogenierung von halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen.

57 Es war ein Verfahren zur Dehalogenierung von halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen zu entwickeln, bei dem in einem geschlossenen Kreislauf unter Vermeidung einer pyrolytischen Reaktion die halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffe dehalogeniert und die Rückstände ohne umweltschädigenden Einfluß einer sinnvollen Wiederverwertung zugeführt werden oder auf einer normalen Deponie gelagert werden können.

Dies gelang in einem großtechnisch durchführbaren Verfahren dadurch, daß halogenierte aromati-

sche Kohlenwasserstoffe enthaltende Feststoffe in wässrigen Suspensionen oder Lösungen bei Temperaturen von 150 bis 330 °C 5 bis 200 Minuten hydrothermal behandelt werden.

EP 0 617 985 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dehalogenierung von halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von mit polyhalogenierten Dibenzodioxinen und/oder Furanen beladenen Feststoffen.

Halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe kommen beispielsweise als PCB's, PCDD's und PCDF's in Müllverbrennungsanlagen, in Metallum-schmelzanlagen und in mit Rückständen industrieller Prozesse kontaminierten Böden vor. Die Dehalogenierung derartiger Kohlenwasserstoffe ist deshalb schwierig, weil die hochtoxischen polychlorierten Dibenzodioxine und Furane sehr stabil sind und nur in Spuren in den kontaminierten Böden oder Stäuben der Gasreinigungsanlagen enthalten sind. Zur Entsorgung derartiger Stäube und kontaminierten Böden sind folgende Verfahren vorgeschlagen worden:

1. Nach EP 92250343 werden die organischen Halogenide mit Toluol und Xylol extrahiert und anschließend einer katalytischen Hydrodehalogenierung unterworfen. Dieses aufwendige Verfahren ist insbesondere für die großtechnische Reinigung von kontaminierten Böden oder Stäuben aus energetischen Gründen nicht sinnvoll einsetzbar.

2. Die Dechlorierung organischer Chlorverbindungen mit elementarem Natrium wird in DE 28 13 200 beschrieben. Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist jedoch durch den hohen Wassergehalt der Filterstäube beeinträchtigt.

3. In "Environ. SCI. Technol., 21 (11) 1058-88" ist die direkte thermokatalytische Zerstörung von organischen Chlorverbindungen in Filterstäuben beschrieben. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die thermokatalytisch behandelten Staub-Rückstände wasserlösliche anorganische Bestandteile enthalten. Die Auslaugbarkeit dieser Rückstände verursacht Entsorgungsschwierigkeiten, da ihre obertägige Deponierung problematisch ist.

4. Bei dem Einsatz von Aktivkohle oder Kalk/Aktivkohlegemischen als Adsorptionsmittel wird die Entsorgungsproblematik durch die Brandgefahr von Aktivkohle zusätzlich verstärkt, was erhöhten Sicherheitsaufwand erforderlich macht. Die Entsorgung derartiger Rückstände kann durch thermokatalytische Zerstörung der organischen Chloride bei 400 °C unter Sauerstoffausschluß erfolgen, jedoch ist auch in diesem Fall die obertägige Deponierung wegen den auslaugbaren anorganischen Verbindungen in den Rückständen problematisch.

Die bekannten Verfahren können daher nicht bei den immer drängender werdenden Entsorgungsproblemen auf dem Gebiet der halogenierten Kohlenwasserstoffe zufriedenstellende Abhilfe schaffen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein großtechnisch durchführbares Verfahren anzugeben, bei dem die halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffe in einem geschlossenen Kreislauf unter Vermeidung einer pyrolytischen Reaktion dehalogeniert und die Rückstände ohne umweltschädigenden Einfluß einer sinnvollen Wiederverwertung zugeführt werden oder auf einer normalen Deponie gelagert werden können.

Eine spezielle Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, die in den Filterstäuben von Umschmelzanlagen der NE-Metallindustrie auftretenden und den Filterhilfsstoffen anhaftenden organischen Halogenverbindungen zu zerstören und die als Filterhilfsmittel eingesetzten Kalkstäube nach Zerstörung der organischen Chloride wieder für die Abgasreinigung einsetzbar zu machen, wobei das Calciumchlorid aus den Lösungen auszukristallisieren, zu aktivieren und z.B als Trocknungsmittel zu verwenden ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die an Feststoffen gebundenen halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, die polyhalogenierte Dibenzodioxine und/oder Furane enthalten, in wässrigen Suspensionen oder in Lösungen hydrothermal behandelt werden, wobei die Temperaturen zwischen 150 - 330 °C und die Verweilzeiten zwischen 5 und 200 Minuten liegen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei einer derartigen hydrothermalen Behandlung in alkalischen Medien vorzugsweise bei Temperaturen von 230 - 330 °C und Verweilzeiten von weniger als 30 Minuten mehr als 90% der organischen Halogenide abgebaut werden, wenn der Aufschlußflüssigkeit Zusätze an Aluminium, Kupfer, Zink, Nickel, Chrom oder Eisen in Gehalten von 0,01 - 10 g pro Liter zugesetzt werden.

Die polyhalogenierten Dibenzodioxine und Furane werden mit besonders hoher Wirkung bei Temperaturen von 250 - 330 °C hydrolytisch dehalogeniert, wenn der pH-Wert größer als 7 ist.

Die abgespaltenen Halogenide gehen dabei in Lösung und werden durch Auskristallisation in einem nachfolgenden Schritt abgetrennt.

Das Verfahren ist auch anwendbar auf Filterstäube aus Müll- bzw. Sondermüllverbrennungsanlagen sowie auf kontaminierte Böden.

Bevorzugt wird das Verfahren in kontinuierlich arbeitenden Rohrreaktoren durchgeführt, in denen die wässrige Suspension aus kontaminierten Stäuben (30 - 300g/l Feststoffgehalt) bei turbulenter Strömung in wenigen Minuten auf 250 - 330 °C aufgeheizt und nach einer Verweilzeit von 10 - 15 Minuten bei dieser Temperatur auf unterhalb des Siedepunktes abgekühlt wird.

Diese Angaben beziehen sich sowohl auf kohle- als auch auf kalkhaltige Feststoffe, wobei erfindungsgemäß bei kalkhaltigen Feststoffen diese

nach der hydrothermalen Behandlung abfiltriert, getrocknet und als Calciumhydroxyd wieder der Abgasreinigung zugeführt werden. In einer besonderen Verfahrensvariante wird aus dem Filtrat Calciumchlorid auskristallisiert und nach der Filtration und Trocknung als Trocknungsmittel eingesetzt.

Die recyklierten Filterstäube können nach einem Abbaugrad von größer als 90 % ohne Beeinträchtigung in die Filteranlage zurückgegeben werden.

Die erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen weisen einen Temperaturbereich von 150 - 330 °C bei einer Verweilzeit von 5 - 200 Minuten auf. Oberhalb der angegebenen Temperaturgrenze nähert sich die Reaktionstemperatur der kritischen Temperatur, während bei Temperaturen unter 150 °C die Reaktionszeiten für ein großtechnisches Verfahren zu lang sind, um eine sinnvolle Raum-/Zeitausbeute zu erzielen. Grundsätzlich handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um eine hydrolytische Dehalogenierung, die unter reduzierenden und oxydierenden Bedingungen in Wasserstoff- oder Sauerstoffatmosphäre stattfinden kann.

Die erfindungsgemäßen Zusätze müssen so dosiert sein, daß mit Sicherheit das Erreichen der unteren Explosionsgrenze von Knallgas durch freier werdenden Wasserstoff vermieden wird.

Im folgenden wird die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 Prinzipieller Ablaufplan eines Verfahrens zur Dehalogenierung von Filterstäuben,
- Fig. 2 Prinzipieller Verfahrensablauf bei der Dehalogenierung von Lösungen
- Fig. 3 Analyse eines typischen kalkhaltigen Filterstaubes (Metallumschmelzanlage)
- Fig. 4 Analyse einer typischen Flugasche (Müllverbrennungsanlage)
- Fig. 5 Analyse eines mit 1.2.3.4. TCDD dotierten Einsatzkalks
- Fig. 6 Analyse eines typischen kokshaltigen Filterstaubs (Müllverbrennungsanlage)
- Fig. 7 Abbaugrade von polyhalogenierten Dibenzodioxinen/Furanen.

Nach Fig. 1 wird Filterstaub unter Zugabe der erfindungsgemäßen Zusätze mit Wasser angerührt, aufgeheizt und nach Erreichen der Reaktionstemperatur einer Verweilzeit gemäß den in den Verfahrensansprüchen angegebenen Bedingungen unterworfen.

Nach Abkühlen der Suspension erfolgt die Filtration mit anschließender Trocknung des Feststoffes.

Aus dem Filtrat wird Calciumchlorid auskristallisiert und das Restwasser im Kreislauf geführt.

Der prinzipielle Verfahrensablauf bei der Dehalogenierung von Lösungen ist der Fig. 2 zu entnehmen.

Im folgenden werden mehrere Versuchsdurchführungen des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben. Bei den Versuchen werden Filterstäube gemäß der in Fig. 3 bis 6 angegebenen Analysen verwendet. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Beispiel 1

Es wurde eine Suspension aus Filterstaub (Analyse in Fig. 3) und Wasser mit einem Feststoffgehalt von 300 g pro Liter hergestellt. Der Suspension wurden 3 g/l metallisches Aluminium zugegeben. Anschließend wurde in einem Autoklaven unter Luftatmosphäre in 50 Minuten auf 270 °C aufgeheizt. Nach einer Verweilzeit von 20 Minuten wurde auf 50 °C abgekühlt. Wie in Fig. 7, Spalte 1 zu sehen ist, zeigt sich, daß ein Abbaugrad von 90 % erreicht werden kann.

Beispiel 2

Filterstaub (Fig. 3) wurde wie in Beispiel 1 behandelt, jedoch zusätzlich mit Sauerstoff überlagert. Das Analyseergebnis (Fig. 7, Spalte 2) zeigt, daß zusätzlicher Sauerstoff keinen positiven Einfluß auf den Abbau der Gehalte an polyhalogenierten Dibenzodioxinen und Furanen besitzt.

Beispiel 3

Eine Suspension wurde wie in den vorhergehenden Beispielen hergestellt und in einem Autoklaven in einer Wasserstoffatmosphäre in 50 Minuten auf 270 °C aufgeheizt. Die Analyseergebnisse des Rückstandes zeigen gemäß Fig. 7, Spalte 3, daß zusätzlicher Wasserstoff für den Abbau der organischen Chloride keine Verbesserung bringt.

Beispiel 4

Eine Suspension aus Filterstaub und Wasser mit einem Feststoffgehalt von 300 g/l wurde ohne zusätzliche Zugabe von Aluminium in Luftatmosphäre in 50 Minuten auf 270 °C aufgeheizt. Nach einer Verweilzeit von 20 Minuten wurde die Suspension auf 50 °C abgekühlt und der Rückstand abfiltriert. Die Analyse des Rückstandes zeigt, daß zwar ein Abbau der organischen Chloride erfolgt, die Abbaurate (Fig. 7, Spalte 4) jedoch wesentlich niedriger als in Beispiel 1 ist.

Beispiel 5

Eine Suspension aus Filterstaub (Analyse in Fig. 3) und Wasser mit einem Feststoffgehalt von 100 g/l und einer Kupfersulfatzugabe von 1,5 g/l wurde unter Sauerstoffatmosphäre in 50 Minuten auf 270 °C aufgeheizt. Nach einer Verweilzeit von 20 Minuten wurde auf 50 °C abgekühlt und der Rückstand abfiltriert. Die Analyse des Rückstandes (Fig. 7, Spalte 5) zeigt, daß der Zusatz von Kupfersulfat und Sauerstoff eine Erhöhung der Abbaurrate im Vergleich zu Beispiel 4 bewirkt.

Beispiel 6

Filterstaub wurde wie in Beispiel 5 beschrieben behandelt, jedoch zusätzlich 150 g/l Natriumaluminat zu der Suspension zugegeben. Die Analyse des Rückstandes (Fig. 7, Spalte 6) zeigt, daß die Zugabe von Natriumaluminat eine weitere Erhöhung der Abbaurrate bewirkt.

Beispiel 7

Filterstaub (Fig. 3) wurde wie in Beispiel 1 behandelt, jedoch nicht auf 270 °C sondern in ca. 55 Minuten auf 300 °C aufgeheizt. Nach einer Verweilzeit von 20 Minuten wurde auf 50 °C abgekühlt. Der Abbaugrad von 94 %, aufgeführt in Fig. 7, Spalte 7, zeigt den positiven Einfluß von erhöhter Temperatur.

Beispiel 8

Ein synthetisch hergestellter Filterstaub gemäß Fig. 5 aus Calciumchlorid, der mit 300 µg/l 1.2.3.4-TCDD dotiert war, wurde mit Wasser angerührt und die erhaltene Lösung unter Luft in 55 Minuten auf 300 °C aufgeheizt. Nach einer Verweilzeit von ca. 20 Minuten wurde auf 50 °C abgekühlt. Der Abbaugrad des 1.2.3.4-TCDD (Fig. 7, Spalte 8) betrug 88 %.

Beispiel 9

Filterstaub (Analyse in Fig. 4) wurde mit Wasser angerührt und 3 g/l Aluminium zugegeben. Der Feststoffgehalt der Suspension betrug 300 g/l (pH-Wert > 7). Die Suspension wurde in 55 Minuten auf 300 °C aufgeheizt, 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf 50 °C abgekühlt. Der Abbaugrad (Fig. 7, Spalte 9) der Gehalte an polyhalogenierten Dibenzodioxinen/Furanen betrug 93 %.

Beispiel 10

Filterstaub der nachfolgenden Analyse (Fig. 5) wurde mit 1 n Natronlauge angerührt, in 50 Minuten bei Luftatmosphäre auf 270 °C aufgeheizt und nach einer Verweilzeit von 20 Minuten bei pH ca. 14 wurde auf 50 °C abgekühlt. Der Abbaugrad an 1.2.3.4-TCDD (Fig. 7, Spalte 10) betrug 98%.

Beispiel 11

Filterstaub (Fig. 5) wurde mit Wasser angerührt und nach Zugabe von 1,5 g/l Kupfersulfat im Autoklaven unter Sauerstoff in 55 Minuten auf 300 °C aufgeheizt. Nach einer Verweilzeit von 20 Minuten wurde auf 50 °C abgekühlt. Der Abbaugrad an 1.2.3.4-TCDD (Fig. 7, Spalte 11) betrug 98 %.

Beispiel 12

Kokshaltiger Filterstaub (Analyse in Fig. 6) wurde mit Wasser angerührt und 3 g/l Aluminium zugegeben. Der Feststoffgehalt der Suspension betrug 300 g/l (pH-Wert > 7). Die Suspension wurde in 55 Minuten auf 300 °C aufgeheizt, 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf 50 °C abgekühlt. Der Abbaugrad der Gehalte an polyhalogenierten Dibenzodioxinen / Furanen (Fig. 7, Spalte 12) betrug 85 %.

Beispiel 13

Eine Suspension aus Filterstaub (Analyse in Fig. 3) und Wasser mit einem Feststoffgehalt von 100 g/l und einer Kupfersulfatzugabe von 1,5 g/l und zusätzlich 150 g/l Natriumaluminat wurde ohne zusätzlichen Sauerstoff in 60 Minuten auf 330 °C aufgeheizt. Nach einer Verweilzeit von 20 Minuten wurde auf 50 °C abgekühlt. Die Abbaurrate konnte gegenüber Beispiel 6 durch die Temperaturerhöhung auf 99 % verbessert werden.

Zur Erläuterung von Fig. 1 wird darauf hingewiesen, daß ein Teilstrom des Filtrates im Kreislauf geführt und dabei angereichert wird. Dies wird durch den gestrichelten Pfeil gekennzeichnet.

Patentansprüche

- Verfahren zur Dehalogenierung von halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe enthaltende Feststoffe in wäßrigen Suspensionen oder Lösungen bei Temperaturen von 150 - 330 °C fünf bis 200 Minuten hydrothermal behandelt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrothermale Behandlung in Lösungen bzw. Suspensionen bei einem pH-Wert > 7 durchgeführt wird. 5
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrothermale Behandlung in verdünnten Lösungen bzw. Suspensionen unter Zugabe von metallischem Aluminium und/oder Verbindungen von Cu, Ni, Cr, Fe durchgeführt wird. 10
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrothermale Behandlung in verdünnter Natriumaluminatlauge durchgeführt wird. 15
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrothermale Behandlung unter Zugabe von metallischem Aluminium im Bereich von 0,3 - 6 g/l durchgeführt wird. 20
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Kupfer, Zink, Nickel, Eisen, Chrom oder deren Verbindungen zugegeben werden, wobei die Gesamtmenge 0,01 - 10 g/l beträgt. 25
7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrothermale Behandlung im Temperaturbereich von 230 - 300 °C durchgeführt wird. 30
8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrothermale Behandlung mit einer Verweilzeit zwischen 5 und 30 Minuten durchgeführt wird. 35
9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einem kontinuierlich arbeitenden Rohrreaktor unter turbulenten Bedingungen mit einer Verweilzeit von 10 - 15 min. bei Temperaturen von 250 - 330 °C durchgeführt wird und danach auf eine Temperatur unterhalb des Siedepunktes abgekühlt wird. 40
10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt auf 30 - 300 g/l eingestellt wird. 45
11. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Feststoffe Filterstäube bzw. Filterhilfsmittel aus Umschmelzanlagen der NE-Metallindustrie eingesetzt werden. 50
12. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Feststoffe Filterstäube bzw. Filterhilfsmittel aus Müllverbrennungsanlagen eingesetzt werden. 55
13. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Filterstäube Kalkstäube mit anhaftenden organischen Halogenverbindungen eingesetzt werden.
14. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß kokshaltige Filterstäube eingesetzt werden.
15. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Filterhilfsmittel nach einem Abbau von mehr als 90 % der anhaftenden organischen Verbindungen wieder in die Abgasreinigung zurückgeführt werden.

Fig. 1 (Suspension)

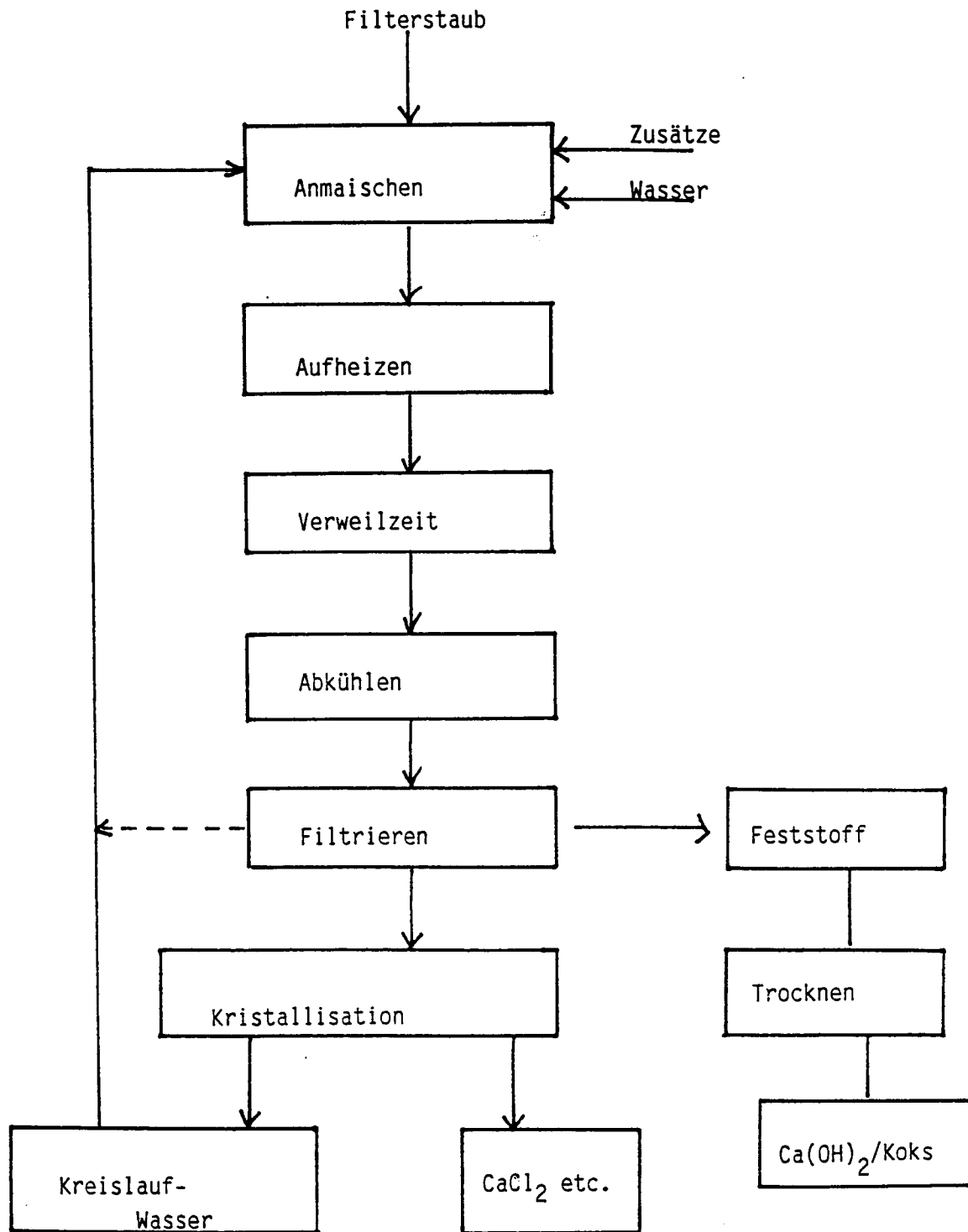


Fig. 2

(Lösung)

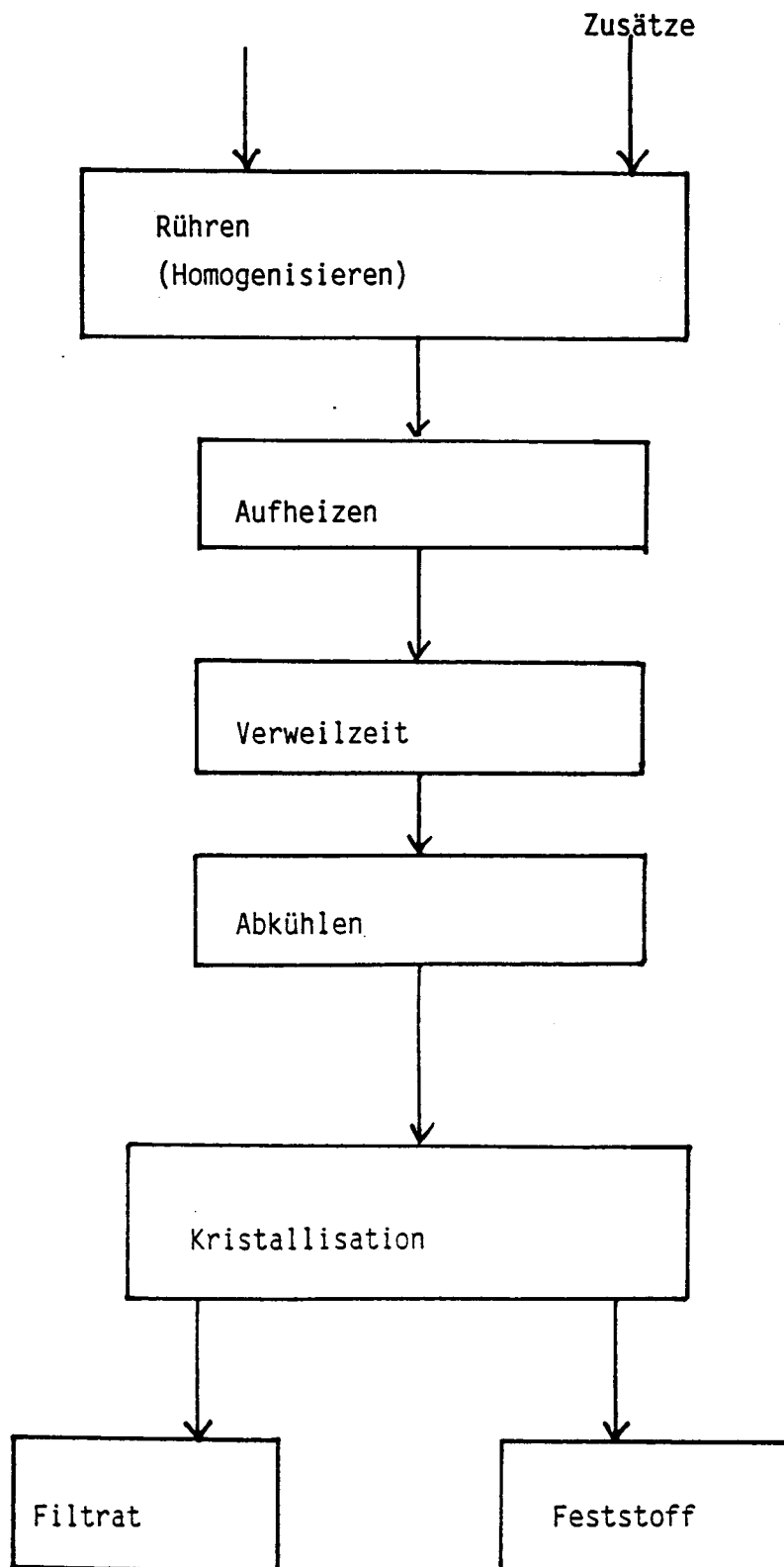


Fig. 3:

Analyse eines typischen kalkhaltigen Filterstaubes
(Metallumschmelzanlage)

Nr.	Parameter	Konzentration
1	Glühverlust bei 1000 °C [%]	31,6
2	Sulfat (ges.) [%]	0,56
3	Chlorid (eludierbar) [%]	9,3
4	Ca [%]	42,1
5	Mg [%]	0,74
6	Al [%]	0,47
7	OCI (aus ECD-Integralmessung) [mg/kg]	60
8	Summe PCDD/F [µg/kg]	2800
9	TE PCDD/F [µg/kg]	26

zu 6.: Al liegt in Form von Flittern und Spänen (Größe bis ca. 3 mm) vor. Dadurch Inhomogenität der Probe

zu 7.: Der OCI-Wert (organisch gebundenes Chlor) wurde mit Hilfe des ECD-Peakintegrals aller Peaks unter Einsatz eines Mixstandards (2- bis 6-fach chlorierte Benzole) erhalten. Die Bestimmung von OCI mit Hilfe der RFA oder naßchemisch hat wegen hohen ACI-Werten (anorganisch gebundenes Chlor) sehr hohe Fehler

zu 8.: Es wurden Mittelwerte mehrerer Analysen von verschiedenen Laboratorien herangezogen

zu 9.: TE = Toxische Einheiten als Äquivalente des 2.3.7.8. TCDD

Fig. 4:

Analyse eines typischen Staubes (Müllverbrennungsanlage)

Nr.	Parameter	Konzentration
1	Glühverlust bei 1000 °C [%]	17,2
2	Sulfat (ges.) [%]	9,6
3	Chlorid (eluiierbar) [%]	17,6
4	Ca [%]	31,6
5	Mg [%]	0,66
6	Al [%]	1,43
7	OCI (aus ECD-Integralmessung) [mg/kg]	5
8	Summe PCDD/F [µg/kg]	45
9	TE PCDD/F [µg/kg]	0,5

zu 7.: Der OCI-Wert (organisch gebundenes Chlor) wurde mit Hilfe des ECD-Peakintegrals aller Peaks unter Einsatz eines Mixstandards (2- bis 6-fach chlorierte Benzole) erhalten. Die Bestimmung von OCI mit Hilfe der RFA oder naßchemisch hat wegen hohen ACI-Werten (anorganisch gebundenes Chlor) sehr hohe Fehler

zu 8.: Es wurden Mittelwerte mehrerer Analysen von verschiedenen Laboratorien herangezogen

zu 9.: TE = Toxische Einheiten als Äquivalente des 2.3.7.8. TCDD

Fig. 5:

Analyse eines mit 1.2.3.4. TCDD dotierten Einsatzkalks

Nr.	Parameter	Konzentration
1	Glühverlust bei 1000 °C [%]	25,4
2	Sulfat (ges.) [%]	0,07
3	Chlorid (eluiert) [%]	<0,1
4	Ca [%]	50,9
5	Mg [%]	0,38
6	Al [%]	0,1
7	OCI (aus ECD-Integralmessung) [mg/kg]	<1
8	Summe PCDD/F [µg/kg]	1000
9	TE PCDD/F [µg/kg]	1

- zu 7.: Der OCI-Wert (organisch gebundenes Chlor) wurde mit Hilfe des ECD-Peakintegrals aller Peaks unter Einsatz eines Mixstandards (2- bis 6-fach chlorierte Benzole) erhalten. Die Bestimmung von OCI mit Hilfe der RFA oder naßchemisch hat wegen hohen ACI-Werten (anorganisch gebundenes Chlor) sehr hohe Fehler
- zu 8.: Es wurden Mittelwerte mehrerer Analysen von verschiedenen Laboratorien herangezogen
- zu 9.: TE = Toxische Einheiten als Äquivalente des 2.3.7.8. TCDD
1.2.3.4. TCDD wird in der Gefahrstoffverordnung nicht explizit als toxisch relevant erwähnt. Üblicher Faktor nach EPA = 0,001

Fig. 6:

Analyse eines typischen kokshaltigen Filterstaubs
(Müllverbrennungsanlage)

Nr.	Parameter	Konzentration
1	Glühverlust bei 1000 °C [%]	97,8
2	Schwefel (ges.) [%]	2,1
3	Chlorid (elulierbar) [%]	0,4
4	Ca [%]	0,04
5	Mg [%]	0,02
6	Al [%]	0,3
7	OCl (aus ECD-Integralmessung) [mg/kg]	n.b.
8	Summe PCDD/F [µg/kg]	50
9	TE PCDD/F [µg/kg]	0,5

zu 7.: Der OCl-Wert (organisch gebundenes Chlor) wurde mit Hilfe des ECD-
 Peakintegrals aller Peaks unter Einsatz eines Mixstandards (2- bis 6-fach
 chlorierte Benzole) erhalten. Die Bestimmung von OCl mit Hilfe der RFA oder
 naßchemisch hat wegen hohen ACl-Werten (anorganisch gebundenes Chlor) sehr
 hohe Fehler

Fig. 7

**Abbaugrade von polyhalogenierten Dibenzodioxinen und -
Furanen in Filterstäuben nach unterschiedlichen hydrothermalen
Behandlungen**

Beispiele	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Feststoffgehalt der Suspension [g/l]	300	300	300	300	100	100	300	---	300	300	300	300	100
Temperatur [° C]	270	270	270	270	270	270	300	300	300	270	300	300	330
Filterstaub siehe Fig. Nr.	3	3	3	3	3	3	3	---	4	5	5	6	3
Aluminiumzugabe [g/l]	3	3	3	---	---	---	3	---	3	---	---	3	-
Kupfersulfatzugabe [g/l]	---	---	---	---	1,5	1,5	---	---	---	---	1,5	---	1,5
NaOH [g/l]	---	---	---	---	---	---	---	---	---	40	---	---	-
Na-Aluminat [g/l]	---	---	---	---	---	150	---	---	---	---	---	---	150
Calciumchlorid [g/l]	---	---	---	---	---	---	---	300	---	---	---	---	-
Zugabe an 1.2.3.4. TCDD [µg/l]	---	---	---	---	---	---	---	300	---	300	300	---	-
Sauerstoff [bar]	---	40	---	---	40	40	---	---	---	---	20	---	-
Wasserstoff [bar]	---	---	40	---	---	---	---	---	---	---	---	---	-
Luft	+	---	---	+	---	---	+	+	+	+	---	+	+
Abbaugrad [%] *	90	83	78	65	90	94	94	88	93	98	98	85	99

In den Filtraten konnten keine Gehalte an polyhalogenierten Dibenzodioxinen /Furanen nachgewiesen werden.

* Abbaugrad der polychlorierten Dibenzodioxine / Furane

Die Analysen wurden nach DIN 3499 durchgeführt. Davon Abweichend wurden die Abbauraten durch Vergleich der Chromatogramme des Ausgangsmaterials mit den jeweiligen Rückstandschromatogrammen ermittelt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	WO-A-88 02268 (BOLSING) * Seite 4, Zeile 24 - Seite 5, Zeile 20 * ---	1,2	A62D3/00
P,X	DE-A-42 07 943 (SRL SOMMER RECYCLING LAUTA GMBH) * Seite 3; Beispiel 1 * * Ansprüche *	1-15	
P,X	US-A-5 197 823 (CUTSHALL E R ET AL) * Spalte 4, Zeile 21-24 * * Spalte 6, Zeile 65 - Spalte 7, Zeile 7 * * Ansprüche *	1-15	
A	US-A-5 039 350 (KORNEL A ET AL) * Ansprüche *	1,2	
A	DE-A-38 10 707 (MANDL J) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			A62D
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	20. Mai 1994	Dalkafouki, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			