



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 847 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 62 D 3/00
B 09 B 3/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 62 D / 339 949 6	(22)	20.04.90	(44)	19.12.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Wilwerding, Michael; Hoch, Robert, US				
(73)	Wilwerding, Michael, 2328 Eberlein, Klamath Falls, Oregon, 97601, US				
(74)	Hübner, Neumann, Radwer, Rechtsanwalt und Patentanwälte, Frankfurt am Main, Allee 286, D - 1130 Berlin, DE				
(54)	Verfahren zum Abbau polychlorierter Biphenyle				

(55) Verfahren; polychlorierte Biphenyle; Abbau; Lewis-Säure-Katalysator; Metallhalogenide; Aluminiumchlorid; Eisen(III)-chlorid; Kaliumhydroxid

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abbau polychlorierter Biphenyle. Die polychlorierten Biphenyle werden durch den Kontakt mit einem Lewis-Säure-Katalysator in einem wasserfreien flüssigen Medium in Anwesenheit eines Kations abgebaut, das sich mit dem Chlor der PCBs unter Bildung eines festen Chlorids des Kations verbindet, das aus dem flüssigen Medium ausgefällt wird. Bevorzugte Lewis-Säuren sind Metallhalogenide, insbesondere eine Mischung von Aluminiumchlorid und Eisen(III)-chlorid, und das bevorzugte Kation ist Kalium in Form von Kaliumhydroxid. Das Verfahren ist sowohl für den diskontinuierlichen als auch für den kontinuierlichen Betrieb geeignet. Das Verfahren zum chemischen Abbau von PCBs mit Hilfe eines Lewis-Säure-Katalysators kann bei PCB-haltigen Böden, Sedimenten und Schlämmen durch Kontakt dieser Stoffe unter wasserfreien Bedingungen mit Lewis-Säuren und vorzugsweise mit Lewis-Säuren und einem Metallkation, das zur Reaktion mit dem durch die Lewis-Säure aus den PCBs freigesetzten Hydrohalogen fähig ist, angewandt werden. Die Lewis-Säuren können dem Verfahren durch zufällige Korrosion eines Gefäßes, das den durch PCBs verunreinigten Boden enthält, zugesetzt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Abbau polychlorierter Biphenyle in einem nichtwäßrigen flüssigen Medium, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahren den Kontakt des besagten Mediums unter im wesentlichen wasserfreien Bedingungen mit einer katalytisch wirkenden Menge eines Lewis-Säure-Katalysators in Anwesenheit eines Kations beinhaltet, das sich mit Chlor unter Bildung eines festen Niederschlages im nichtwäßrigen Medium bei erhöhter Temperatur verbindet, wobei mindestens ein wesentlicher Anteil Chlor in besagten polychlorierten Biphenylen als Chloridsalz des besagten Kations ausgefällt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Lewis-Säure-Katalysator ein Metallhalogenid aus der Gruppe der Aluminium-, Beryllium-, Cadmium-, Zink-, Bor-, Gallium-, Titan-, Zirkonium-, Zinn-, Antimon-, Bismut-, Eisen- und Uranhalogenide und Mischungen davon ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Metallhalogenid ein Glied der Gruppe der Aluminium- und Eisenhalogenide und Mischungen davon ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kation ein Metallion aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallionen ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kation ein Metallion aus der Gruppe Natrium, Kalium und Calcium ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erhöhte Temperatur zwischen 100°C und etwa 500°C liegt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erhöhte Temperatur zwischen 300°C und etwa 350°C liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Masseverhältnis von Lewis-Säure-Katalysator zum polychlorierten Biphenyl zwischen 0,5:1 und etwa 50:1 liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Masseverhältnis von Lewis-Säure-Katalysator zum polychlorierten Biphenyl zwischen etwa 1:1 und etwa 20:1 liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kation in ausreichender Menge vorliegt, um im wesentlichen das gesamte Chlor aus den polychlorierten Biphenylen auszufällen.
11. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nichtwäßrige flüssige Medium über ein Feststoffbett geleitet wird, das den Lewis-Säure-Katalysator und eine Verbindung des Kations enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß Lewis-Säure-Katalysator und Verbindung des Kations in einzelne Schichten im Bett getrennt sind.
13. Verfahren zum Abbau polychlorierter Biphenyle in einem nichtwäßrigen flüssigen Medium, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nichtwäßrige flüssige Medium bei einer Temperatur von mindestens etwa 100°C über ein Feststoffbett geleitet wird, das sich in eine erste Schicht aus Aluminiumchlorid, eine zweite Schicht aus Eisen(III)-chlorid und eine dritte Schicht aus Kaliumhydroxid unterteilt.
14. Verfahren zum Abbau polychlorierter Biphenyle in einem nichtwäßrigen flüssigen Medium, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Medium unter wasserfreien Bedingungen und in Anwesenheit eines Metallhydroxides in alkoholischer Lösung mit einer Metallhalogenid-Lewis-Säure in Kontakt kommt, wobei sich das Metall jenes Metallhydroxids unter Bildung eines festen Niederschlages in dem nichtwäßrigen Medium bei einer erhöhten Temperatur mit Chlor verbindet, wobei mindestens ein wesentlicher Teil des Chlors aus den polychlorierten Biphenylen als Chlorsalz des Kations ausgefällt wird.
15. Verfahren zum Abbau polychlorierter Biphenyle in einem nichtwäßrigen flüssigen Medium, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Medium unter im wesentlichen wasserfreien Bedingungen mit Aluminiumchlorid und Eisen(III)-chlorid in Anwesenheit von Kaliumhydroxid in alkoholischer Lösung bei erhöhter Temperatur in Kontakt kommt, wobei mindestens ein wesentlicher Teil des Chlors aus den polychlorierten Biphenylen als Kaliumchlorid ausgefällt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich die Lewis-Säure aus einer Mischung von Aluminiumchlorid und Eisen(III)-chlorid, jeweils in einem Masseverhältnis zwischen etwa 1:1 und etwa 10:1, bezogen auf den Gehalt an polychlorierten Biphenylen, zusammensetzt, und das Metallhydroxid Kaliumhydroxid mit einem Masseverhältnis zwischen etwa 1:1 und etwa 20:1, bezogen auf den Gehalt an polychlorierten Biphenylen, ist.

17. Verfahren zum Abbau von PCBs, die in einer organischen Flüssigkeit enthalten sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeit unter wasserfreien Bedingungen mit einer wirksamen Menge Metallhalogenid-Lewis-Säure in Kontakt gebracht wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallhalogenid-Lewis-Säure Aluminiumchlorid, Eisen(III)-chlorid oder Gemische davon enthält.
19. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallhalogenid-Lewis-Säure durch Korrosion einer Innenfläche eines die organische Flüssigkeit enthaltenden Gefäßes in den Prozeß gelangt.
20. Verfahren zur Dehydrohalogenierung von in Spuren in organischer Flüssigkeit enthaltenen PCBs, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeit unter wasserfreien Bedingungen mit einer wirksamen Menge einer Metallhalogenid-Lewis-Säure in Kontakt kommt.
21. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß die organische Flüssigkeit ein Transformatorenöl ist.
22. Verfahren zum Abbau von PCBs, die in einer organischen Flüssigkeit enthalten sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeit unter wasserfreien Bedingungen mit
 - (a) einer wirksamen Menge einer Metallhalogenid-Lewis-Säure und
 - (b) einem zur Verbindung mit aus PCBs freigesetztem Halogenid fähigen Metallkationin Kontakt gebracht wird.
23. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallhalogenid-Lewis-Säure Aluminiumchlorid, Eisen(III)-chlorid oder ein Gemisch davon ist.
24. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallhalogenid-Lewis-Säure durch Korrosion einer Innenfläche eines die organische Flüssigkeit enthaltenden Gefäßes in den Prozeß gelangt.
25. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Metallkation dem Verfahren als Alkali- oder Erdalkalihydroxid, Alkoholat, Azetat oder Carbonat zugesetzt wird.
26. Verfahren zur Dehydrohalogenierung von PCB-Spuren in einer organischen Flüssigkeit, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeit unter wasserfreien Bedingungen mit einer wirksamen Menge
 - (a) einer Metallhalogenid-Lewis-Säure und
 - (b) eines zur Reaktion mit aus den PCBs freigesetztem Hydrohalogen fähigen Kationsin Kontakt gebracht wird.
27. Verfahren nach Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet**, daß die organische Flüssigkeit ein Transformatorenöl ist.
28. Verfahren zum katalytischen Abbau von PCBs in einer organischen Flüssigkeit, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeit unter wasserfreien Bedingungen mit einer katalytisch wirksamen Menge eines Katalysators, der eine Metallhalogenid-Lewis-Säure enthält, in Kontakt gebracht wird.
29. Verfahren nach Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallhalogenid-Lewis-Säure Aluminiumchlorid, Eisen(III)-chlorid oder Gemische davon enthält und die Metallhalogenid-Lewis-Säure durch Korrosion einer Innenfläche eines die genannte Flüssigkeit enthaltenden Gefäßes in den Prozeß gelangt.
30. Verfahren zur katalytischen Dehydrohalogenierung von PCB-Spuren einer organischen Flüssigkeit, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeit unter wasserfreien Bedingungen mit einer wirksamen Menge einer Metallhalogenid-Lewis-Säure in Kontakt gebracht wird.
31. Verfahren zum katalytischen Abbau von PCBs in einer organischen Flüssigkeit, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeit unter wasserfreien Bedingungen mit
 - (a) einer katalytisch wirksamen Menge eines Katalysators mit einer Metallhalogenid-Lewis-Säure und
 - (b) einem Metallkation, das zur Verbindung mit aus den PCBs freigesetztem Halogen fähig ist,in Kontakt gebracht wird.
32. Verfahren nach Anspruch 31, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallhalogenid-Lewis-Säure Aluminiumchlorid, Eisen(III)-chlorid oder Gemische davon enthält.
33. Verfahren nach Anspruch 31, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallhalogenid-Lewis-Säure durch Korrosion einer Innenfläche eines die genannte Flüssigkeit enthaltenden Gefäßes in den Prozeß gelangt.
34. Verfahren nach Anspruch 31, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Metallkation dem Verfahren als Alkali- oder Erdalkalihydroxid, Alkoholat, Azetat oder Carbonat zugesetzt wird.

35. Verfahren zur katalytischen Dehydrohalogenisierung von PCB-Spuren in einer organischen Flüssigkeit, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeit unter wasserfreien Bedingungen mit
 - (a) einer katalytisch wirksamen Menge eines Katalysators mit einer Metallhalogenid-Lewis-Säure und
 - (b) einem Metallkation, das zur Verbindung mit aus PCBs freigesetztem Hydrohalogen fähig ist, in Kontakt gebracht wird.
36. Verfahren zur Entgiftung von Böden, Sedimenten und Schlämmen, die eine organische Flüssigkeit mit Spuren von darin gelösten PCBs enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß es aus folgenden Schritten besteht:
 - (a) Wasserentzug aus dem Boden, Sediment oder Schlamm und aus der darin enthaltenen organischen Flüssigkeit und
 - (b) Kontakt der Flüssigkeit mit einer wirksamen Menge einer Metallhalogenid-Lewis-Säure unter wasserfreien Bedingungen.
37. Verfahren nach Anspruch 36, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallhalogenid-Lewis-Säure Aluminiumchlorid, Eisen(III)-chlorid oder ein Gemisch davon enthält und die Lewis-Säure durch Korrosion einer Innenfläche eines Gefäßes mit der organischen Flüssigkeit in den Prozeß eingebracht wird.
38. Verfahren nach Anspruch 36, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallhalogenid-Lewis-Säure im Boden, Sediment oder Schlamm enthalten ist.
39. Verfahren zur Entgiftung von Böden, Sedimenten und Schlämmen, die eine organische Flüssigkeit mit darin gelösten PCB-Spuren enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß es aus folgenden Schritten besteht:
 - (a) Wasserentzug aus dem Boden, Sediment oder Schlamm und aus der darin enthaltenen organischen Flüssigkeit und
 - (b) Kontakt der organischen Flüssigkeit mit einer wirksamen Menge
 - (I) einer Metallhalogenid-Lewis-Säure und
 - (II) eines Metallkations, das zur Verbindung mit aus den PCBs gelöstem Halogen fähig ist.
40. Verfahren nach Anspruch 39, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallhalogenid-Lewis-Säure Aluminiumchlorid, Eisen(III)-chlorid oder Gemische davon enthält und die Lewis-Säure durch Korrosion einer Innenfläche eines Gefäßes mit der organischen Flüssigkeit in den Prozeß gelangt.
41. Verfahren nach Anspruch 39, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Metallkation dem Verfahren als Alkali- oder Erdalkalihydroxid, Alkoholat, Azetat oder Carbonat zugesetzt wird.
42. Verfahren zur Entgiftung von Böden, Sedimenten und Schlämmen mit Spuren von PCBs, **dadurch gekennzeichnet**, daß es aus folgenden Schritten besteht:
 - (a) Wasserentzug aus dem Boden, Sediment oder Schlamm und
 - (b) Kontakt des Bodens, Sediments oder Schlammes mit einer wirksamen Menge Metallhalogenid-Lewis-Säure unter wasserfreien Bedingungen.
43. Verfahren nach Anspruch 42, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine organische Flüssigkeit in den Boden, das Sediment oder den Schlamm gebracht wird, bevor es mit der Lewis-Säure in Kontakt gebracht wird.
44. Verfahren nach Anspruch 42, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Wasser aus dem Boden, Sediment oder Schlamm durch Strippen bei erhöhter Temperatur entfernt wird.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abbau polychlorierter Biphenyle, allgemein bekannt als PCBs. Speziell betrifft die Erfindung Verfahren zur Entgiftung von Böden, Schlämmen und Sedimenten durch Abbau der darin enthaltenen PCBs zu umweltverträglichen und toxikologisch harmlosen Verbindungen. Noch spezieller betrifft diese Erfindung Methoden zur Entkontaminierung von Erdreich nach einem ökonomisch und technisch günstigen Verfahren.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Am häufigsten kommen PCBs in Form von Gemischen der Isomere von Trichlorbiphenyl, Tetrachlorbiphenyl, Pentachlorbiphenyl und geringen Mengen Dichlorbiphenyl und Hexachlorbiphenyl vor. Bis Anfang der 70er Jahre fanden PCBs aufgrund ihrer einzigartigen Kombination von Feuer-, Wärme- und Oxydationsbeständigkeit, elektrischen Eigenschaften, Lösungsvermögen, Inaktivität und Flüssigkeitsbereich vielfältige Verwendung. Zu den wichtigsten Anwendungsgebieten zählten: der Einsatz als

Dielektrikum in Transformatoren, entweder allein oder in Verbindung mit anderen Stoffen wie z.B. Trichlorbenzen, als dielektrisches Imprägniermittel in Kondensatoren, als Weichmacher, als Bestandteile von Zelluloselacken, Ölfarben und Öllacken sowie Klebstoffen, als wasserdichtmachende Verbindung in verschiedenen Arten von Schutzschichten, als Schmiermittel oder Schmiermittelzusätze unter extremen Bedingungen, als Wärmeübertragungsmittel, als feuerbeständige Hydraulikflüssigkeiten, als Vakuumpumpenflüssigkeiten und als Schmiermittel für Luftkompressoren. Ihr Hauptanwendungsgebiet war die elektrotechnische Industrie, wo sie als Dielektrikum für Transformatoren und Kondensatoren zum Einsatz kamen.

Ende der 60er und Anfang der 70er Jahre wurde festgestellt, daß PCBs aufgrund ihres extrem langsamen biologischen Abbaus potentiell wesentlich zur Umweltverschmutzung beitragen. Wegen der Beständigkeit und Toxizität von PCBs war man staatlicherseits gezwungen, Maßnahmen zur Einschränkung ihrer Nutzung und Anwendung einzuleiten; der Toxic Substance Control Act von 1976 enthält Vorschriften zur Einstellung ihrer Anwendung und letztlichen Entsorgung. Selbst Spuren von PCBs sind unerwünscht.

Die gegenwärtig gültigen Vorschriften, herausgegeben von der Environmental Protection Agency, führen die Veraschung als einzige annehmbare Methode der PCB-Entsorgung bei Fehlen einer speziellen Abführung an. Die Veraschung ist natürlich teuer und gefährlich. Zudem geht in Fällen, wo PCBs nur einen unbedeutenden Bestandteil im Gemisch mit einem nichtverbotenen Fluid, z.B. einer der verschiedenen Austauschstoffe für dielektrische Flüssigkeiten, ausmacht, die nichtverbotene Flüssigkeit durch Veraschung des gesamten Gemisches ebenfalls verloren.

Die Verfahren zur Entkontaminierung von Böden, Sedimenten und Schlämmen umfassen unter anderem Veraschung, Solventextraktion und chemische Behandlung. Jedes dieser dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren hat seine Nachteile, und die Technik hat nach neuen und besseren Verfahren zur Zerstörung toxischer PCBs in Böden, Sedimenten und Schlämmen gesucht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den ökologischen Erfordernissen entsprechend die Zerstörung von PCBs in Böden, Sedimenten und Schlämmen zu ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, welches katalytisch den Abbau von PCBs in einem weiten Konzentrationsbereich gestattet.

Unlängst wurde festgestellt, daß PCBs bei Kontakt mit einem Lewis-Säure-Katalysator chemisch abgebaut werden. Obwohl hierbei ein katalytischer Reaktionsmechanismus angenommen wird, setzt die Erfindung diesen Mechanismus nicht voraus, so daß die beobachtete Abbaureaktion auch auf andere Mechanismen zurückgeführt werden kann.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Abbau in Anwesenheit eines Kations, das sich mit dem beim Abbau der PCBs freigesetzten Chloridion unter Bildung eines festen Niederschlags verbindet, der leicht entfernt werden kann. Das Verfahren ist bei PCBs in Lösungen über einen weiten Konzentrationsbereich, einschließlich Spuren, anwendbar und gestattet die vollständige Rückgewinnung der von PCBs freien Lösungsmenge. Das Verfahren kann in einen diskontinuierlichen, kontinuierlichen und halbkontinuierlichen Prozeß eingebaut werden.

Weitere Besonderheiten, Vorteile und Ausführungsformen der Erfindung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor. Fig. 1 zeigt ein Fließschema für ein diskontinuierliches Verfahren als eine der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung. Fig. 2 zeigt ein Fließschema für ein kontinuierliches Verfahren als eine zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Fig. 3 zeigt ein Fließschema für ein kontinuierliches Verfahren zur Entkontaminierung PCB-haltiger Böden, Sedimente und Schlämme.

Der Begriff „Lewis-Säure“ wird hier gemäß seiner allgemein anerkannten Bedeutung im chemischen Bereich verwendet, d.h. als ein Molekül oder Ion, das sich mit einem zweiten Molekül oder Ion unter Bildung einer kovalenten Bindung mit zwei Elektronen des letzteren verbindet. Bevorzugt sind Lewis-Säuren vom Metall-Halogen-Typ, die über ein elektronenarmes zentrales Metallatom verfügen, durch das Elektronen aufgenommen werden können. Eine Vorzugsstellung nehmen dabei die Halogenide von Aluminium, Beryllium, Cadmium, Zink, Bor, Gallium, Titan, Zirkonium, Zinn, Antimon, Bismut, Eisen und Uran ein. Von den Halogeniden werden Chloride und Bromide bevorzugt. Gemischte Arten fallen ebenfalls in den Geltungsbereich der Erfindung. Besonders bevorzugte Lewis-Säuren sind Aluminium- und Eisen(III)-halogenide, speziell Aluminium- und Eisen(III)-chloride (AlCl_3 und FeCl_3). In den bevorzugtesten Ausführungsformen der Erfindung kommen Aluminiumchlorid und Eisen(III)-chlorid kombiniert zum Einsatz. Die Lewis-Säure ist in wasserfreier Form zu verwenden.

Das Kation, das sich mit dem freigesetzten Chloridion unter Bildung eines Niederschlags verbindet, ist vorzugsweise ein Alkali- oder Erdalkalimetallion. Besonders bevorzugte Metallionen sind Natrium, Kalium und Calcium, wobei Kalium der Vorrang gebührt. Das Kation kann dem Reaktionsmedium in jeder beliebigen Form zugeführt werden, die es für die Reaktion mit dem Chloridion verfügbar macht. Es kann z.B. als Hydroxid, Acetat, Carbonat oder Alkoholat eingebracht werden. Das Metallhydroxid ist eine besonders bevorzugte Form.

Obgleich die Anwesenheit des Kations für eine Reaktion mit den Halogenatomen oder, genauer gesagt, mit Hydrohalogen, das aus den abgebauten PCBs freigesetzt wurde, sehr erwünscht ist, kann die Reaktion auch ohne diese Kationen erfolgen. Das so erhaltene Reaktionsprodukt ist Hydrohalogen, das nach dem bekannten Stand der Technik beseitigt werden kann.

Wasser gelangt entweder mit verunreinigtem Fluid in das Reaktionssystem, es kann dem System mit normal zerfließlichen Alkalihydroxiden zugesetzt werden, was unvorteilhaft ist, oder es kann durch die Reaktion von Alkalihydroxid und Alkohol entstehen. Unten ausführlicher beschriebene Schritte werden unternommen, um dieses Wasser vor der Behandlung zu entfernen.

Dieses Verfahren ist anwendbar bei PCBs, die als Verunreinigungen in nichtwäßrigen Fluiden, d. h. in Konzentrationen bis herab auf 10 ppm, vorzugsweise aber zwischen 100 und 10000 ppm, vorliegen. Das erfindungsgemäße Verfahren macht ein nichtwäßriges Reaktionsmedium erforderlich. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft zur Entgiftung von organischen Flüssigkeiten, z. B. von Transformatorenöl, eingesetzt. Ist in dem verunreinigten Fluid Wasser enthalten, so ist dies folglich zuerst zu entfernen, z. B. durch Vakuumtrocknung oder Gasstrippen bei erhöhten Temperaturen. Handelt es sich bei dem mit PCBs verunreinigten Fluid selbst um Wasser, dann können die PCBs mit Hilfe von Toluol unter Bildung einer Toluollösung der PCBs extrahiert werden. Die Toluollösung wird dann erfindungsgemäß behandelt.

Nichtwäßrige Lösungsmittel, die mit dem PCBs-haltigen flüssigen Medium mischbar sind, können zur Lösung des Lewis-Säure-Katalysators und des Kations verwendet werden und so deren Zusatz zur verunreinigten Flüssigkeit erleichtern. Bevorzugt werden niedrigsiedende Lösungsmittel, weil sie leicht aus dem Reaktionsgemisch ausgedampft werden können, bevor das Gemisch auf Reaktionstemperatur gebracht wird. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Alkohole, wobei Methanol besonders günstig ist. Die Verwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid, in Methanol gelöstem Eisen(III)-chlorid und in Methanol gelöstem Kaliumhydroxid, die letzteren beiden in der höchstmöglichen Konzentration, ist besonders wirksam. Als ein Beispiel für eine mögliche Dosierung auf der Grundlage von 3785 l mit 500 ppm PCBs verunreinigtem Öl können 2,4 kg wasserfreies $AlCl_3$, 3,785 l einer 60%igen $FeCl_3$ -Lösung in Methanol und 5,7 l einer etwa 25%igen Kaliumhydroxid-Lösung in Methanol verwendet werden. Als Alkohol ist Polyethylenglykol (PEG) sehr gut verwendbar, da das bei der Reaktion von Alkalihydroxid und PEG gebildete Wasser bei erhöhten Temperaturen ausgedampft werden kann, ohne daß es zum Ausdampfen von PEG kommt, wodurch das Einbringen des Alkohols, z. B. NaPEG oder KPEG, in das Reaktionssystem ermöglicht wird. Die Lewis-Säuren können auch durch Korrosion eines die organische Flüssigkeit enthaltenden Metallbehälters in die PCB-haltige organische Flüssigkeit eingebracht werden. Eine Korrosion von Rohren, Ventilen, Reaktionsgefäßen etc. aus Kohlenstoffstahl oder rostfreiem Stahl kann entsprechende Mengen Lewis-Säure liefern, um die Reaktion in Gang zu bringen und die in der organischen Flüssigkeit enthaltenen PCBs im wesentlichen mengenmäßig abzubauen.

Die Mengenverhältnisse können in starkem Maße variiert werden und sind nicht kritisch. Im allgemeinen werden jedoch die besten Ergebnisse bei einem Masseverhältnis von Lewis-Säure zu PCBs zwischen etwa 0,5:1 und etwa 50:1, am besten zwischen etwa 1:1 und etwa 20:1, erreicht. Bei Verwendung von Aluminiumchlorid und Eisen(III)-chlorid liegen die bevorzugten Bereiche jeweils zwischen etwa 1:1 und etwa 10:1. Das Kation, das sich mit dem freigesetzten Chloridion verbindet, wird im allgemeinen im Überschuß verwendet. Handelt es sich bei der Kationen-Quelle um Kaliumhydroxid, dann werden die besten Ergebnisse erzielt, wenn letzteres in einem Masseverhältnis von etwa 1:1 bis etwa 20:1 in bezug auf die PCBs verwendet wird.

Die Reaktion wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt, obwohl die Temperatur selbst nicht kritisch ist und in starkem Maße variiert werden kann. Ein geeigneter Temperaturbereich wird der sein, der einerseits hoch genug ist, um eine Reaktionsgeschwindigkeit zu ermöglichen, bei der die Reaktion in einem angemessenen, ökonomisch effektiven Zeitraum zum Abschluß kommt, aber nicht so hoch, daß die Lewis-Säuren zerfallen oder die erwünschten Bestandteile des verunreinigten Mediums, in dem die PCBs enthalten sind, umgewandelt werden. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte wird die Reaktionstemperatur im allgemeinen bei mindestens 100°C liegen. Bei den meisten Systemen liefern Temperaturen im Bereich von etwa 100°C bis etwa 500°C, vorzugsweise von etwa 300°C bis etwa 350°C, die besten Ergebnisse. Der Druck kann ebenfalls stark variieren. Für die meisten Anwendungsbereiche ist atmosphärischer Druck ausreichend.

Die Reaktion kann diskontinuierlich, kontinuierlich oder halbkontinuierlich erfolgen. In einem diskontinuierlichen Verfahren oder dem diskontinuierlichen Teil eines halbkontinuierlichen Verfahrens kommt es je nach den Reaktionsbedingungen, der Konzentration von PCBs und dem Verhältnis der Systembestandteile zu unterschiedlichen Reaktionszeiten. Die entsprechende Zeitdauer kann in jedem Fall einfach mit Hilfe routinemäßiger Überwachungsverfahren, z. B. regelmäßiger Probenahme und Analyse mittels Chromatografie, durch den Fachmann ermittelt werden. Im allgemeinen werden bei Temperaturen über 300°C Spuren von PCBs (in einer Größenordnung von 1000 ppm) innerhalb von etwa 2 h vollständig abgebaut.

Nach Abschluß der Reaktion können jegliche infolge der Reaktion ausgefällte Feststoffe, insbesondere die Chlorsalze, durch herkömmliche Verfahren, wie z. B. Filtrieren, Dekantieren und Zentrifugieren, leicht entfernt werden.

Als Beispiel für ein kontinuierliches Verfahren wird das zu behandelnde kontaminierte flüssige Medium über ein Feststoffbett geleitet, das die Lewis-Säure und eine Verbindung des Kations enthält. Alternativ dazu können die festen Teilchen aus inertem festen Trägermaterial bestehen, die aktiven Bestandteile durch Imprägnierung oder Oberflächenbeschichtung aufgebracht wurden. Bei dem Bett kann es sich um ein Festbett oder ein Wirbelbett handeln.

Die Lewis-Säure- und Kationen-Teilchen können miteinander vermischt oder so in einzelne Schichten getrennt werden, daß sie von der verunreinigten Flüssigkeit nacheinander passiert werden. Im letzteren Fall ist es günstiger, wenn zuerst ein Kontakt mit der Lewis-Säure und anschließend mit dem Kation erfolgt. Besteht die Lewis-Säure aus einer Kombination von Aluminiumchlorid und Eisen(III)-chlorid, dann ist es außerdem von Vorteil, wenn Aluminiumchlorid als erste Schicht berührt wird und danach der Kontakt mit Eisen(III)-chlorid erfolgt. Mit Schichtbetten, bei denen die verunreinigte Flüssigkeit sich wiederholende Gruppen von Schichten nacheinander passieren mußte, wurden noch bessere Ergebnisse erzielt. Die verunreinigte Flüssigkeit kann zur weiteren Reaktion auch kontinuierlich durch das Mischbett oder Schichtbett zirkulieren. Die Anteile der verschiedenen Systemkomponenten sowie die Temperatur- und Druckbedingungen, die im Zusammenhang mit dem diskontinuierlichen Verfahren beschrieben wurden, sind hier ebenfalls anwendbar.

Eine halbkontinuierliche Verfahrensordnung kann z. B. wechselnde Kreisläufe in zeitlicher Reihenfolge verwenden. Derartige Anordnungen sind für den Fachmann ohne weiteres verständlich.

Die Erfindung wird ebenfalls erfolgreich zur Entgiftung von Böden, Sedimenten und Schlämmen verwendet. Die Begriffe Böden, Sedimente und Schlämme, für die im folgenden der Kürze wegen „Böden“ steht, haben ihre fachspezifischen Bedeutungen. Diese Böden können neben anderen Verunreinigungen, einschließlich verschiedener organischer Flüssigkeiten, PCBs und/oder in einer oder mehreren Flüssigkeiten, z. B. Transformatorenöl, gelöste PCBs enthalten. Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Entkontaminierung von Böden durch Kontakt des Erdreichs mit einer wirksamen Menge einer Lewis-Säure unter wasserfreien Bedingungen verwendet werden.

Die Lewis-Säure, einschließlich der oben beschriebenen, sind vorzugsweise Aluminium- und Eisen(III)-chloride ($AlCl_3$ und $FeCl_3$) sowie Mischungen davon. Sie können, wie oben beschrieben, in einer wasserfreien organischen Flüssigkeit, z. B. Methanol, in den kontaminierten Boden eingebracht werden. Alternativ dazu können die Lewis-Säuren in situ als Bodenbestandteil vorliegen oder in situ gebildet werden. In diesem Fall muß von außen keine Lewis-Säure zugesetzt werden. Die Lewis-Säuren können auch

durch Reaktion eines Metalls, z.B. Aluminium oder Eisen, im Hydrohalogen- oder halogenproduzierenden Milieu des Prozeßsystems in situ gebildet werden. Darüber hinaus können die Lewis-Säuren dem Prozeß, wie oben beschrieben, durch Korrosion einer Innenfläche des Behälters, in dem sich der PCB-haltige Boden befindet, zugeführt werden. In diesem letzteren Fall werden die Lewis-Säuren ohne zusätzliche Kosten einfach durch den natürlichen Korrosionsprozeß an Rohren, Ventilen, Mischern und Reaktoren, in denen der kontaminierte Boden behandelt wird, bereitgestellt.

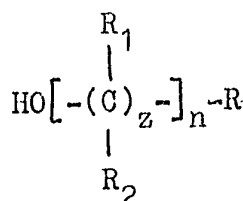
Das erfindungsgemäße Verfahren kann selbst bei Böden angewandt werden, die nur Spuren von PCBs, d.h. Konzentrationen von nur 50 ppm, enthalten. Normalerweise enthalten Böden, die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens entkontaminiert werden sollen, PCBs in Konzentrationen zwischen 50 und 50000 ppm, meist im Bereich von 100 bis 3000 ppm.

Bei den bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung, wie sie z.B. bei Böden angewandt werden, wird der wasserfreie PCB-haltige Boden – in Fällen auch, wo das PCB in einer im Boden enthaltenen organischen Flüssigkeit gelöst oder einfach darin enthalten ist – mit einer wirksamen Menge Metallhalogenid-Lewis-Säure und einem Metallkation in Kontakt gebracht, das in der Lage ist, mit dem aus den PCBs freigesetzten Hydrohalogen zu reagieren. Metallkationenquelle können das Hydroxid, Acetat, Carbonat oder Alkoholat sein, die bevorzugte Quelle ist jedoch das Metallhydroxid. Alkalihydroxide sind am günstigsten.

Vorteilhaft ist möglicherweise die Einbringung eines flüssigen organischen Lösungsmittels in den PCB-haltigen Boden oder in einen Boden, der in einer anderen organischen Flüssigkeit gelöstes PCB enthält. Das Einbringen eines organischen Lösungsmittels zusammen mit der Lewis-Säure und der Metallkationenquelle kann die Lösung des PCB im zugesetzten Lösungsmittel erleichtern und/oder den Kontakt von Lewis-Säure und Metallkation mit dem PCB fördern, ob es nun zu Beginn in gelöster Form oder frei im Boden vorliegt. Polyethylenglykol (PEG) ist ein günstiger Alkohol, da er in bezug auf die Umwelt unschädlich ist, wenn er im entkontaminierten Boden verbleibt.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform können das Alkalikation in Form eines Hydroxids und ein Hilfslösungsmittel, z.B. Polyethylenglykol (PEG), dem Reaktionsgemisch als separate Bestandteile zugesetzt werden. Sie können ihre jeweiligen Funktionen wie oben beschrieben erfüllen und/oder in situ unter Bildung der sogenannten KPEG- oder NaPEG-Addukte reagieren, deren Wirksamkeit als PCB abbauende Substanzen in der US-Patentschrift 4400552 von Ptlewski u. a. sowie anderen „KPEG“- und „NaPEG“-Patenten festgestellt wurde. Zu diesen Patenten gehören die US-Patentschriften 4337368, 4349380, 4483716, 4417977, 4430208, 4471143, 4460797, 4602994 und 4523043. Der Gegenstand der US-Patentschrift 4400552 von Ptlewski u. a. ist hierin enthalten. Alternativ dazu kann das Addukt der beiden Verbindungen hergestellt und dem Reaktionssystem zugesetzt werden, wo es sowohl als abbauende Substanz als auch als Kationenquelle dient.

Das Addukt ist allgemein eine Verbindung der Formel



wobei R Wasserstoff oder ein niederes Alkyl ist, R₁ und R₂ gleiche oder unterschiedliche Vertreter der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, niederem Alkyl, Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen und substituiertem oder nichtsubstituiertem Aryl, sind, n einen Wert von etwa 2 bis etwa 400 und z ein Wert von mindestens 2 hat und die auch Polyglykole und Polyglykolmonoalkylether einschließt.

Geeignete Reaktionspartner im Rahmen der oben angegebenen Formel sind unter anderem Diethylenglykol, Diethylenglykolmonomethylether, Polyetherglykole, wie z.B. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polybutylenglykole sowie verwandte höhere Glykolmonoalkylether. Die bevorzugten Reaktionspartner sind die der oben angegebenen allgemeinen Formel, wobei R₁ und R₂ Wasserstoff ist und z den Wert von 2 hat. Besonders bevorzugt sind Polyethylenglykole, d.h. Polymere der Formel HO-[CH₂-CH₂O-]_nH mit einer mittleren relativen Molekülmasse im Bereich von 100 bis etwa 20000. Die oben beschriebenen Reaktionspartner können sowohl flüssige als auch feste Substanzen sein. Feste Substanzen, z.B. die Polyethylenglykole mit hohen Molekülmassen, müssen vor Reaktionsbeginn geschmolzen werden. Weder bei niedrigflüchtigen unpolaren Flüssigkeiten noch bei Glykol-Flüssigkeiten, deren beide endständigen Hydroxylgruppen alkyliert sind, wurde die erwünschte abbauende Wirkung festgestellt. Der Begriff „Polyglykole“, wie er hier benutzt wird, soll Polymere zweiwertiger Alkohole bezeichnen.

Die Menge der verwendeten Lewis-Säure kann stark variiert werden; sie wird nicht für kritische erachtet. Beste Ergebnisse werden im allgemeinen mit einem Masseverhältnis von Lewis-Säure zu PCBs erreicht, das sich zwischen etwa 0,5:1 und 50:1 und vorzugsweise zwischen 1:1 und 20:1 bewegt.

Die Reaktion wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt, obwohl die Temperatur selbst nicht kritisch ist. Normalerweise liegt die Temperatur zwischen 220°C und 500°C; beste Ergebnisse werden bei Temperaturen im Bereich von 280°C und 350°C erreicht. Zur Behandlung von Böden wird der verunreinigte Boden zusammen mit z.B. Alkalihydroxid, einem Lösungsmittel, wie z.B. Polyethylenglykol, und einem leichtflüchtigen Dispersionsmittel, z.B. Wasser (das vor der Behandlung verdampft wird), in einen Mischer gebracht, um die Dispersion der Bestandteile zu verbessern. Nach dem Mischen wird das Gemisch in einen Drehrohrofen gebracht, wo mittels Vakuumtrocknung oder Luftstrippen das Wasser entzogen und anschließend die Abbaureaktion durchgeführt wird. Der entgiftete Boden kann kontinuierlich aus dem Drehofen entnommen werden. Andere diskontinuierliche, halbkontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren sind dem Fachmann bekannt.

Nun zu den Abbildungen. Fig. 1 zeigt das Prozeßfließschema für eine diskontinuierliche Verfahrensvariante gemäß der vorliegenden Erfindung.

Verunreinigtes Öl gelangt über eine Öleintrittsleitung 11 zu einem Wärmeübertrager 12, den es über eine Ölaustrittsleitung 13 wieder verläßt. Im Wärmeübertrager 12 kommt dieses Einsatzöl mit heißem Öl aus der Reaktionszone in Kontakt und wird von diesem erwärmt. Das letztere (entgiftete) Öl wird über einen Produktöleintritt 14 aufgegeben und über einen Produktölaustritt 15 abgeleitet, nachdem es durch das Einsatzöl auf eine Temperatur von etwa 100°C gekühlt wurde. Das Einsatzöl wird gleichzeitig auf etwa 90°C erhitzt.

Das erhitzte Einsatzöl gelangt anschließend in einen Mischbehälter 16, wo es sich mit wasserfreiem Aluminiumchlorid aus einem Vorratsbehälter 17, mit Eisen(III)-chlorid in Methanollösung aus einem Vorratsbehälter 18 und Kaliumhydroxid in Methanollösung aus einem Vorratsbehälter 19 vermisch. Bei den letzteren beiden handelt es sich um Flüssigkeiten, die dem Mischbehälter 16 über eine Zweistrompumpe 20, 21 zugeführt werden. Die Bestandteile werden im Mischbehälter von einem Motorrührwerk 22 gerührt, wobei die Temperatur durch die Wärme der Verbrennungsgase 23 eines Brennersatzes 24 aus einem im nachgeschalteten Abschnitt des Verfahrens verwendeten Heizraum erhöht wird. Das Reaktionsgemisch verweilt so lange im Mischbehälter, bis eine Temperatur von etwa 250°C erreicht ist. Für eine Charge von 3785 l verunreinigten Öls und unter Verwendung von je 3,785–7,57 l der beiden flüssigen Zusätze und 2–4 kg festem Aluminiumchlorid ist eine Verweilzeit im Mischbehälter von etwa einer halben Stunde ausreichend.

Hat das Reaktionsgemisch im Mischbehälter 16 die erwünschte Temperatur erreicht, dann öffnet sich ein Auslaßventil 30, wodurch das Reaktionsgemisch Zugang zu einem Reaktionsbehälter 31 erhält. Aus diesem Reaktionsbehälter 31 wird das Reaktionsgemisch mit Hilfe einer Umwälzpumpe 32 durch einen Rohrbündelwärmeübertrager 33, der mittels obenerwähnter Brenner 24 beheizt wird, im Kreislauf geführt, um einen allmählichen Temperaturanstieg, normalerweise auf etwa 322°C, zu erreichen. Während der Zirkulation wird das Reaktionsgemisch kontinuierlich mittels Motorrührwerk 34 gerührt, um eine ungleichmäßige Erwärmung oder Überhitzung zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch verweilt bei der Reaktionstemperatur bis zum Abschluß der Reaktion, normalerweise etwa 1 bis 2 h bei einer Charge von 3785 l, im Reaktionsbehälter 31.

Nach Abschluß der Reaktion wird ein Auslaßventil 35 geöffnet, durch das das Reaktionsgemisch über den oben erwähnten Wärmeübertrager 12 geleitet wird, um gekühlt zu werden und gleichzeitig das einfließende Einsatzöl zu erwärmen. Das abgekühlte Gemisch wird danach zu einem Separator 36 geleitet, wo sich die Salze absetzen und das Öl durch Dekantierung entfernt wird. Die verbrauchten Salze enthalten das infolge des PCBs-Abbaus ausgefällte Kaliumchlorid und können mit Wasser ausgespült und beseitigt werden.

Fig. 2 zeigt das Prozeßfließschema eines halbkontinuierlichen oder kontinuierlichen Chargenverfahrens. Zu diesem System gehören zwei wechselweise zu nutzende Reaktionsbehälter 40, 41 mit einem gemeinsamen Vorwärmbehälter 42, wobei der Inhalt jedes Reaktionsbehälters im Kreislauf durch einen gemeinsamen Wärmeübertrager 43 geführt und dadurch weiter erwärmt wird. Alle drei Behälter sind mit Entlüftungsventilen ausgerüstet. Die Lewis-Säure- und Kationen-Bestandteile des Systems kommen in diesem Verfahren in Form von Feststoffbetten zum Einsatz, über die das Reaktionsgemisch geleitet wird. Vorgesehen sind zwei solche Betten 41, 45, eins für jeden der beiden Reaktionsbehälter 40, 41.

Zu Beginn eines normalen Arbeitsablaufs wird der Vorwärmbehälter 42 durch eine der beiden Zahnradschleppen 46, 47 mit verunreinigtem Öl gefüllt. Dazu leiten diese Pumpen das Einsatzöl zunächst zu einem der beiden Wärmeübertrager 48, 49, die einen Wärmeaustausch mit entgiftetem Produktgemisch in gleicher Weise ermöglichen wie im Wärmeübertrager 12 des diskontinuierlichen Verfahrens gemäß Fig. 1. Das erhitzte Öl verläßt den Wärmeübertrager über eine Ölaustrittsleitung 50, 51, die das Öl zum Vorwärmbehälter 42 leitet. Dieser Behälter dient auch als Vorratsbehälter für eine Charge von verunreinigtem Öl, während eine frühere Charge behandelt wird.

Der Arbeitsablauf für den Reaktionsbehälter 40 kann dann damit begonnen werden, daß der Reaktionsbehälter 40 über Ventil 42 mit Öl aus dem Vorwärmbehälter 42 gefüllt wird, anschließend die Ventile 53, 54 und 55 geöffnet werden und eine Zahnradschleppe 56 betätigt wird, die den Inhalt des Reaktionsbehälters aus dem Reaktionsbehälter saugt und durch den Wärmeübertrager 43 zirkulieren läßt. Diese Zirkulation erfolgt so lange, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Danach wird Ventil 55 geschlossen und Ventil 57 geöffnet, und das verunreinigte Öl wird über das Katalysatorbett 44 geleitet. Das Reaktionsgemisch wird nun so lange durch Wärmeübertrager 43 und Katalysatorbett 44 im Kreislauf geführt, bis die PCBs vollständig umgewandelt sind.

Die Konfiguration des Katalysatorbettes kann, wie oben angegeben, jede der vielfältigen Formen annehmen. Beispielsweise können aufeinanderfolgende Schichten Aluminiumchlorid, Eisen(III)-chlorid und Kaliumhydroxid in Form von Körnern der Siebnummer 16 und 1,3 cm dicken Schichten auf rostfreien Stahlsieben der Siebnummer 350 verwendet werden, wobei Spielraum zur Fluidisation, normalerweise 0,64 cm über jeder Schicht, zu lassen ist. Um eine bessere Wirkung zu erzielen, können mehrere Gruppen dieser Schichten, z. B. 10 Gruppen, verwendet werden. Die Zirkulation durch das Katalysatorbett kann bis zum Abschluß der Reaktion fortgesetzt werden. Wie bereits erwähnt, läßt sich dies durch routinemäßige Überwachung leicht feststellen. Für eine Charge von 3785 l würde eine normale Zirkulationszeit 0,75 h betragen.

Nach Ablauf einer vorgewählten Zeit werden die Ventile 55 und 57 geschlossen, die Zahnradschleppe 56 wird abgeschaltet und das Ablassventil 58 geöffnet. Dadurch kann das behandelte Öl durch den Eintrittswärmeübertrager 48 fließen, in dem es auf etwa 100°C abgekühlt wird. Nach Verlassen dieses Wärmeübertragers gelangt das abgekühlte Öl in einen Separator 59, der in gleicher Weise wie der Separator des diskontinuierlichen Verfahrens gemäß Fig. 1 arbeitet, einschließlich der Verwendung von Wasser zum Ausspülen des Kaliumchlorids, bevor letzteres beseitigt wird. In einer bevorzugten Anwendung dieser Ausführungsform werden die Ventile 52, 53, 54 und 58 elektrisch und die Ventile 55 und 57 thermisch gesteuert.

Die entsprechenden Ventile und die Zahnradschleppe in Verbindung mit dem zweiten Reaktionsbehälter 41 werden dann in der gleichen Reihenfolge betätigt. Dies kann während der Entleerung des ersten Reaktionsbehälters gleichzeitig mit der Erwärmung des Einsatzöls durch den Eintrittswärmeübertrager 48 und im Vorwärmbehälter 42 erfolgen.

Fig. 3 zeigt das Prozeßfließschema für ein kontinuierliches Verfahren zur Behandlung von PCB-verunreinigten Böden, Sedimenten oder Schlamm. Das Prozeßschema von Fig. 3 wird wie unten in den Beispielen III und IV beschrieben, verwendet. Die Verweisnummer 10a betrifft einen Mischer, in den verunreinigtes Erdreich über Leitung 12a, Natriumhydroxid über Leitung 14a, Polyethylenglykol über Leitung 16a und Wasser über Leitung 18a eingebracht werden. Die zugesetzten Bestandteile werden im Mischer 10a gemischt und über Leitung 20a zum Drehrohrföhrer 22a geführt. Dort wird das Gemisch aus Erdreich und anderen Bestandteilen durch Heizquellen (nicht dargestellt) erhitzt und einer Wärme- und Vakuumtrocknung unterzogen. Über Leitung 24a wird ein Wasserdampfstrom mit gewissen flüssigen organischen Bestandteilen abgezogen, über ein Aktivkohlebett 26a geleitet und anschließend über Leitung 28a zur Vakuumpumpe 30a transportiert und über Leitung 32a an die Atmosphäre abgegeben. Alle organischen Bestandteile, einschließlich PCBs, werden im Aktivkohlebett 26a entfernt. Das Material verbleibt für eine zum Abbau der darin enthaltenen PCBs ausreichende Zeit im Drehrohrföhrer 22a. Die Lewis-Säure entsteht durch zufällige Korrosion einer oder aller vorhandenen Ausrüstungen, bestehend aus Mischer 10a, Leitung 12a, Leitung 20a oder Drehrohrföhrer 22a, die nassem PCB-haltigem Erdreich ausgesetzt sind. Nach Abbau der im Boden enthaltenen PCBs im Drehrohrföhrer 22a wird das gereinigte Erdreich über Leitung 34a entfernt.

Ausführungsbeispiele

Folgende Beispiele werden zum Zweck der Veranschaulichung dargeboten und sollen die Erfindung weder definieren noch in irgendeiner Weise einschränken.

Beispiel I

Ein Reaktionsgefäß wurde mit 300 ml Transformatoröl Univolt N-61 von Exxon, St. Paul, Minnesota, beschickt, mit etwa 500 ppm Aroclor 1260, einem polychlorierten Biphenyl von National Electric, St. Paul, Minnesota, 5 g $AlCl_3$, 1,5 g $FeCl_3$ und 0,5 g 25%iger KOH-Lösung in Methanol versetzt wurde.

Das Gemisch wurde allmählich erwärmt und gerührt, bis das Methanol verdampft war. Anschließend wurde das Gemisch auf eine Temperatur von 325°C gebracht und 1,5 bis 2 h lang bei dieser Temperatur gehalten. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen und chromatographisch analysiert. Nach Ablauf der oben angegebenen Zeit zeigte das Chromatogramm das völlige Fehlen von PCBs.

Während der Reaktion war festzustellen, daß außer Methanol keine anderen Destillate aufgefangen wurden. Die leichteren Kohlenwasserstoffe im Transformatoröl flossen einfach zurück. Die PCB-Analyse erfolgte nach ASTM-Verfahren D-4059 unter Verwendung eines Säulen-Gaschromatografen und eines Elektroneneinfangdetektors und brachte ein Endergebnis von weniger als 1 ppm PCBs.

Beispiel II

In einem Glaskolben im Sandbad wurden 300 ml Mineralöl mit 52% Aroclor 1260, 5 g Aluminiumspänen und 0,01 ppm $AlCl_3$ auf 320°C erhitzt und 2 h lang bei dieser Temperatur gehalten. Aus dem Kolben entweichender Dampf wurde in wäßrigem NaOH gewaschen.

Nach Abkühlung zeigte die Analyse einen PCB-Gehalt von 4 ppm. An den Aluminiumspänen war eine starke Korrosion und Reaktion zu beobachten. Dieses Beispiel veranschaulicht eine Katalyse durch in situ gebildetes $AlCl_3$.

Beispiel III

Erdreich mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 15 Ma.-%, mit 1740 ppm PCBs, ermittelt durch Hexanextraktion und anschließende Gaschromatografie/Massenspektroskopie, wird mit PEG 350 und NaOH vermischt. Als Dispersionsmittel wird zusätzlich Wasser zugesetzt, um eine für die Behandlung geeignete Zulaufmasse mit folgenden Komponentenströmen und folgender Zusammensetzung zu erhalten:

Boden (Trockenmasse)	2 000 #/h
PCB-Gehalt	1 740 ppm bezogen auf die Bodenmenge
Wasser insgesamt	900 #/h
NaOH (100%)	100 #/h
PEG	20 #/h

Das oben angegebene Gemisch wird kontinuierlich in einen Drehrohrofen aus Kohlenstoffstahl von 3 ft Durchmesser (entspricht 0,91 m – d. Ü.) und 38 ft Länge (entspricht 11,5 m – d. Ü.) eingegeben. Die Reaktionstemperatur beträgt 300°C. Der Druck wird knapp unter atmosphärischem Druck gehalten, um das Ausströmen PCB-haltiger Dämpfe durch die Dichtungen zu verhindern. Die Feuchtigkeit verdampft unter diesen Bedingungen rasch. Der Dampf wird mit Aktivkohle behandelt, bevor er durch eine Vakuumpumpe abgesaugt wird.

Die mittlere Verweilzeit in Reaktionsofen beträgt 1 h. Analysen des entnommenen Bodens erbrachten einen PCB-Gehalt von 1,99 ppm. Der Gehalt des Bodens an löslichem Eisen wurde mit 135 ppm ermittelt. Dieses Beispiel veranschaulicht den wirksamen katalytischen Abbau von PCBs durch Eisenchlorid, das aus der Korrosion des Reaktorofens hervorgegangen ist.

Beispiel IV

Beispiel IV wird unter Verwendung eines Reaktionsofens vom Typ 316 L SS wiederholt. Die erzielten Ergebnisse sind im wesentlichen gleich. Das zeigt, daß die Korrosionsraten von Kohlenstoffstahl und rostfreiem Stahl in Chloridsystemen ähnlich sind.

Die vorangegangenen Beispiele werden in erster Linie zu Illustrationszwecken dargeboten. Für Fachleute ist ohne weiteres ersichtlich, daß die verschiedenen Elemente des Verfahrens sowie Werkstoffe und Ausrüstungen, die hier zur Verwendung gemäß der Erfindung beschrieben werden, weiter verändert, modifiziert oder ersetzt werden können, ohne daß es zu Abweichungen von Wesen und Umfang der Erfindung kommt.

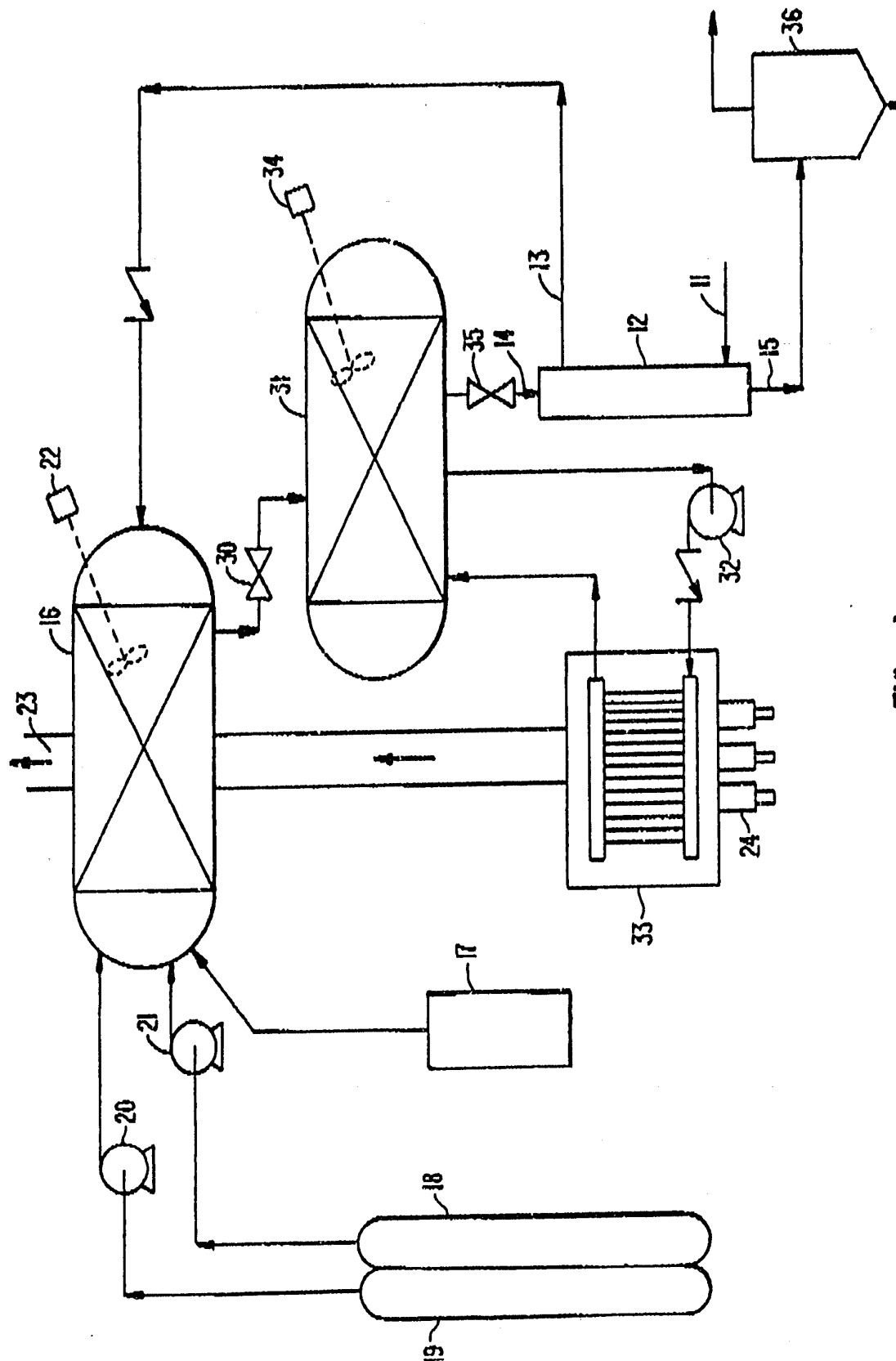


FIG. 1.

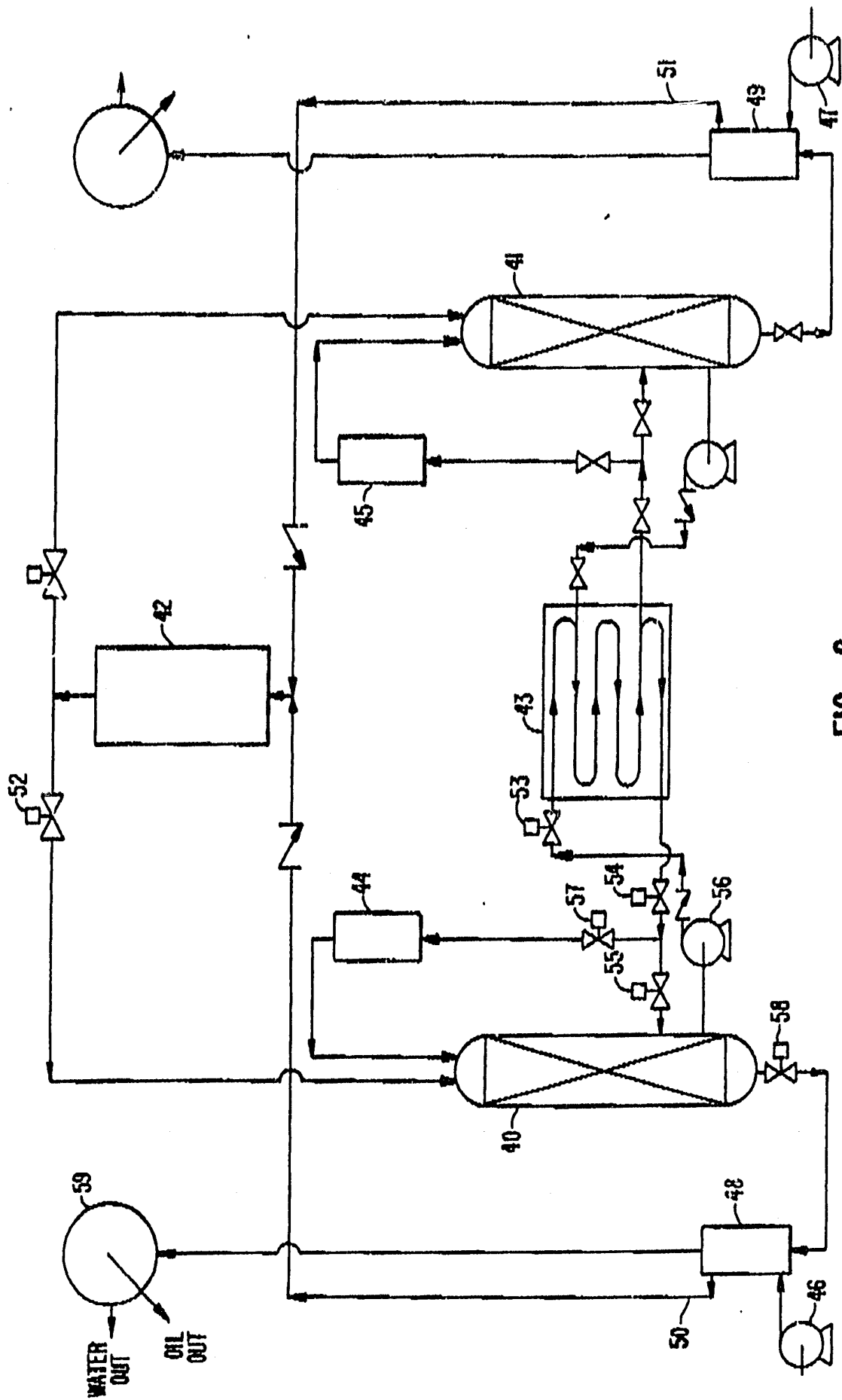


FIG. 2.

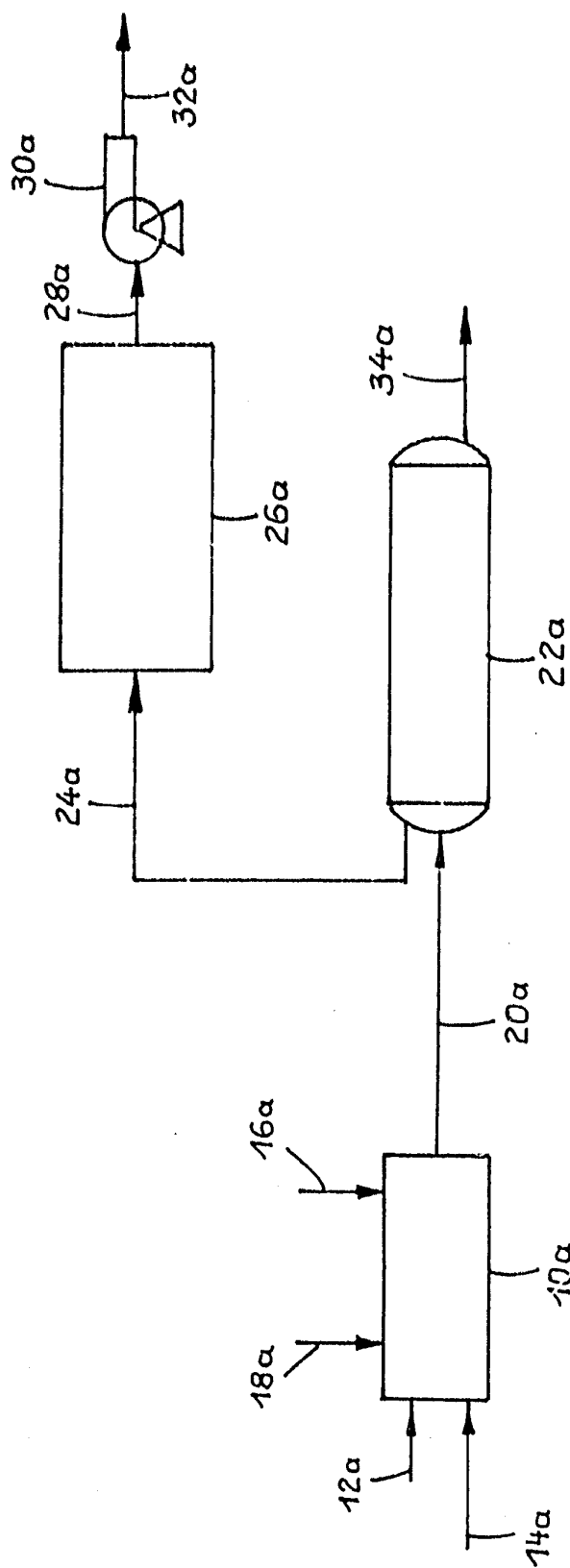


FIG. 3