



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 999 878 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

27.02.2002 Patentblatt 2002/09

(21) Anmeldenummer: **98940244.1**

(22) Anmeldetag: **20.07.1998**

(51) Int Cl.⁷: **A62D 3/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP98/04508

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 99/04861 (04.02.1999 Gazette 1999/05)

(54) VERFAHREN ZUR ENTSORGUNG VON HALOGENIERTEN UND NICHT HALOGENIERTEN ABFALLSTOFFEN

METHOD FOR ELIMINATING HALOGENATED AND NON HALOGENATED WASTE

PROCEDE D'ELIMINATION DE DECHETS HALOGENES ET NON HALOGENES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

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

24.12.1997 LU 90191

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

17.05.2000 Patentblatt 2000/20

(73) Patentinhaber: **PAC Holding S.A.
3980 Wickrange (LU)**

(72) Erfinder: **ROLLINGER, Guy
L-3980 Wickrange (LU)**

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

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 208 592	EP-A- 0 252 521
EP-A- 0 306 540	CA-A- 2 168 924
US-A- 4 435 379	US-A- 4 541 907
US-A- 5 118 492	

EP 0 999 878 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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

5 [0002] Substituierte, insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie sie beispielsweise im Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid, Tetra- und Trichloräthylen, Tetrachloräthan, PCB etc. aber auch im PVC oder Polyvinylidenchlorid vorliegen, sind nach Gebrauch ein mehr oder weniger problematischer Gift- oder Sondermüll, den es zu Entsorgen gilt.

10 [0003] Stark toxisch auf die Umwelt und den Menschen wirkende Stoffe, wie halogenierte Verbindungen, insbesondere polyhalogenierte Stoffe wie z.B. PCBs oder TCDD/TCDF (Dioxine/Furane) lassen sich nicht ohne weiteres wiederverwerten und müssen umweltgerecht entsorgt werden.

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

15 [0005] Der Energiebedarf ist in vielen Fällen nicht unerheblich, da nicht nur die zu beseitigenden Stoffe verdampft und auf die erforderliche Zersetzungstemperatur erhitzt, sondern auch enorme Luftpengen aufgeheizt werden müssen. Dabei wird entweder, wie bei der Verbrennung auf hoher See, eine Verschmutzung der Atmosphäre und die Gefahr sauren Regens in Kauf genommen oder es werden äußerst kostspielige Anlagen zur Luftreinhaltung erforderlich.

20 [0006] Aus der DE-A-33 13 889 sind ein Verfahren oder eine Vorrichtung zur Beseitigung von Gift und Sondermüll bekannt, bei welchem die giftigen Abfallstoffe mit einem elektrisch leitenden Stoff, insbesondere in Gestalt von Eisenpulver und/oder Koks vermischt und in einem Induktionsofen auf die Zersetzungstemperatur des zu beseitigenden Gift- und/oder Sondermülls gebracht wird.

25 [0007] Die US-A-4,435,379 beschreibt ein Verfahren zur Zersetzung von chlorierten Kohlenwasserstoffen mit Metalloxyden mit dem Ziel, alle Kohlenstoffatome in Kohlenoxyd zu überführen. Dabei kommt es darauf an, elementares Chlor zur Umwandlung von Wasserstoffgruppen in HCl bereitzustellen. Dabei muß das gesamte Verhältnis von Chlor zu Wasserstoffgruppen mindestens 1 : 1 betragen, um Metallchlorid herstellen zu können.

30 [0008] Die US-A-4,587,116 beschreibt ein ähnliches Verfahren, bei dem auch stickstoffhaltige Abfallstoffe entsorgt werden können. Die Erhitzung erfolgt ebenfalls von außen und nicht von innen heraus.

35 [0009] Die EP 0 306 540 beschreibt ein Verfahren zur Energiegewinnung aus substituierten Kohlenwasserstoffen, wie sie z.B. als CCl_4 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, PCB, PVC, Polyvinylidenchlorid etc. in reiner oder gebundener Form vorliegen. Der Abfallstoff wird dabei in einem induktiv beheizbaren Reaktor in Anwesenheit eines schwer verhüttbaren Metalloxides und eines elektrisch leitfähigen Materials, beispielsweise Elektrodenkoks oder Elektrographit sowie im Kontakt mit Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 800 und 1.100°C thermisch zersetzt. Dabei wird ein Anteil des Metalloxids das dem Chlorgehalt der Abfallstoffe entspricht, in flüchtiges Metallchlorid umgesetzt. Ein Anteil des freiwerdenden Kohlenstoffs wird in Kohlenmonoxid umgesetzt und der nicht an dem Metalloxid reagierende Anteil des Kohlenstoffs wird mit Hilfe einer stöchiometrischen Menge Wasserdampf zu Wassergas ($\text{CO} + \text{H}_2$) umgesetzt.

40 [0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das es erlaubt, verschiedene halogenierte und nicht halogenierte kohlenstoffhaltige Abfallstoffe umweltgerecht zu entsorgen.

45 [0011] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Entsorgung halogenierter nicht halogenierter kohlenstoffhaltiger Abfallstoffe gelöst, bei dem die halogenierten und nicht halogenierten kohlenstoffhaltigen Abfallstoffe mit metalloxidhaltigen Produkten unter Ausschluß von Sauerstoff bei Temperaturen von 800°C bis 1100 °C umgesetzt werden. Es ist besonders hervorzuheben, daß bei dem Verfahren Kohlendioxid zugesetzt wird.

50 [0012] Das hier beschriebene Verfahren dient zur umweltneutralen Wiederverwertung von halogenierten und nicht halogenierten Abfallstoffen.

55 [0013] Das Volumen der eingesetzten Abfälle wird weitgehend verringert, so daß möglichst wenig Rückstände zurückbleiben und eine möglichst große Menge von Metallen/Metallverbindungen gewonnen wird. Bei der Umsetzung wird eine möglichst positive Energiebilanz angestrebt.

[0014] In einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens werden kohlenstoffhaltige, halogenierte Abfallstoffe umgesetzt.

[0015] Weiterhin kann der Reaktor auch mit Kohlenstoff in Form von Graphit und/oder Kohle beaufschlagt werden.

55 [0016] In bevorzugter Weise wird als metalloxidhaltiges Edukt, ein halogenierbares metalloxidhaltiges Produkt verwendet.

[0017] In einer konkreten Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als halogenierbare, metalloxidhaltige Reaktionspartner, Produkte verwendet die CaO , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 und/oder Fe_2O_3 oder eine Mischung daraus enthalten.

[0018] Als Reaktionspartner können auch verschiedene metalloxidhaltige Abfallstoffe, wie z.B. siliziumhaltige Rückstände aus der metallverarbeitenden Industrie, Filterstäube, Flugaschen, Flugsande, Haldenberge, Galvanikschlämme, Schlacken, Schieferreste etc. dienen. Einfacher Quarzsand, der zu etwa 98% aus Siliziumdioxid (SiO_2) besteht, ist das denkbar einfachste Material, was zur Umsetzung eingesetzt werden kann.

[0019] Alle obengenannten Materialien zeichnen sich dadurch aus, daß sie einen relativ hohen Gehalt an halogenierbaren Metalloxiden (CaO , SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 etc.) enthalten.

[0020] Daraus ergibt sich der Vorteil, daß für bisher mit wirtschaftlichen Mitteln nicht verhüttbare Metalloxide enthaltende Stoffe nunmehr eine nutzbringende Anwendung finden.

5 [0021] Man kann als halogenierte Abfallstoffe Lösungsmittel wie z.B.: Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid, Tetra- und Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Kühl- oder Kältemittel, PCB, Pestizide, Fungizide und Herbizide, halogenierte Kunststoffe wie z.B. PVC einsetzen.

10 [0022] Ein Anteil des Metalloxids das dem Chlorgehalt der Abfallstoffe entspricht, wird durch das o.g. Verfahren in Metallchlorid umgesetzt. Es entstehen ökologisch und ökonomisch wertvolle Metallchloride wobei Silizium- und Titan-tetrachlорid (SiCl_4 , TiCl_4) besonders bevorzugte Produkte darstellen.

[0023] Es können auch u.a. Altöle, Schmierstoffe, Fette, Lacke, Farben, Teere, Wachse, Kunststoffe, Kühl- und Lösungsmittel, Bremsflüssigkeit oder ähnliche nicht halogenierte Stoffe und Materialien entsorgt werden.

[0024] Die unter diesen Prozeßparametern thermodynamisch bevorzugt gebildeten Reaktions- bzw. Umsetzungsprodukte sind primär gasförmig anfallender Wasserstoff (H_2) neben prozentual geringeren Volumen an Methan (CH_4).

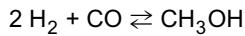
15 [0025] Die Bildung umweltgefährdender bzw. umweltbelastender, gasförmiger Stoffe wie Kohlenmonoxid (CO), sowie das als sog. Treibhausgas bekannte Kohlendioxid (CO_2) ist, bei den bevorzugten Reaktionsbedingungen, vernachlässigbar gering. Erst bei Temperaturen oberhalb der 1100°C kann durch chemische Zersetzungsprozesse CO bzw. CO_2 gebildet werden.

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

[0026] Der Reaktor kann entweder durch Verwendung von elektrischen Heizelementen (z.B. Heizhalbschalen) oder durch Verwendung einer Induktionsheizung auf die notwendigen Betriebstemperaturen gebracht werden. Die zur Umsetzung notwendigen Temperaturen liegen im Bereich von 800°C bis 1100°C . Die Reaktion selbst erfolgt unter Sauerstoffabschluß. Als Fluidisierungsgas wird Kohlendioxid (CO_2) eingesetzt.

25 [0027] Die halogenierten Verbindungen werden durch die hohen Temperaturen in ihre einfachsten Bestandteile zerlegt, im Falle von chlorierter Kohlenwasserstoffe werden Chlorwasserstoff, Wasserstoff, Alkane und Chlorgas gebildet. Das Chlorgas und der Chlorwasserstoff dienen als Chlorierungsmittel für die metalloxidhaltigen Produkte bzw. Abfälle. Produkte dieser Chlorierungsreaktion sind die thermodynamisch bevorzugten Metallichloride.

30 [0028] Neben den Chloriden wird Wasserstoff und Kohlenmonoxid gebildet, welches als Synthesegas entweder zu Gewinnung von elektrischer Energie oder für andere chemische Synthesen, so z.B. die Methanol-Synthese, eingesetzt werden kann.



35 35 Reaktionsgleichung 1

[0029] Das als Fluidisierungsgas eingesetzte Kohlendioxid (CO_2) wird durch Reaktion mit dem Kohlenstoff der zersetzen Kohlenwasserstoffe und durch eine zusätzliche Kohle- oder Graphitschüttung im Kopf des Reaktors vollständig zu Kohlenmonoxid (CO) umgesetzt.

40 [0030] Man spricht in diesem Zusammenhang von der sog. BOUDOUARD-Reaktion:



45 45 Reaktionsgleichung 2

[0031] Die Bildung umweltschädigender Verbindungen wie Dioxine, Furane oder z.B. Phosgen (COCl_2) ist bei den vorherrschenden Reaktionsbedingungen extrem unwahrscheinlich.

50 [0032] Alle erzeugten halogenierten Metallverbindungen liegen zunächst gasförmig vor. Je nach Ausgangsmaterial können durch Kühlung auf Raumtemperatur feste, d.h. kristalline Metallverbindungen gewonnen werden, oder aber durch Kondensation bei tiefen Temperaturen flüssige Metallverbindungen.

[0033] Der Reinheitsgrad dieser Verbindungen liegt bei 96% und kann z.B. durch eine fraktionierende Destillation, oder Rektifikation genannt, noch verbessert werden.

55 [0034] Im folgenden werden nun verschiedene Ausgestaltungen der Erfindung anhand der beiliegenden Figuren beschrieben. Es zeigt:

Fig. 1: ein Schema der Anlage zur Entsorgung von halogenierten Abfallstoffen n.

[0035] Auf dem schematischen Fließbild des Verfahrens wie in Fig. 1 abgebildet, sieht man eine Zuleitung 1 für die halogenierten Abfallstoffe, eine Zuleitung 2 für metalloxidhaltige Produkte, sowie eine Leitung 3 zum Austragen von nicht umgesetzten Materialien 3. Über eine Zufuhr 4 wird ein Fluidisierungsgas (CO_2) in den Wirbelbettreaktor 5 eingeblasen.

[0036] Der Reaktor 5 wird mittels einer Reaktorheizung 6 auf eine Temperatur zwischen 800°C und 1100°C aufgewärmt, so daß es zur Reaktion zwischen den halogenierten Abfällen und den metalloxidhaltigen Stoffen im Reaktor kommt. Die gebildeten Produkte werden in einem Feststoffabscheider 7 getrennt und die gebildeten festen Metallchloride, insbes. AlCl_3 und FeCl_3 , werden über eine Leitung 8 ausgetragen. Die restlichen Gase werden durch einen Aktivkohlefilter 9 gereinigt und anschließend durch ein Gebläse 10 verdichtet. Die Gase werden dann in einem Kühlbehälter 12, der einen Kühlmitteleintrag 11 und einen Kühlmittelaustrag 13 aufweist, abgekühlt, so daß die verbliebenen Metallchloride ausgeschieden werden. Es handelt sich hier hauptsächlich um SiCl_4 .

[0037] Die Gase werden anschließend einem Kondensator 15 zugeführt und in einer Gaswaschkolonne 16 einer alkalischen Gaswäsche unterzogen. Die Kolonne 16 verfügt über eine Umwälzpumpe 17 für die Waschflüssigkeit. Das verbleibende Synthesegas, ein Gemisch aus CO und H_2 , wird über die Leitung 18 im oberen Teil der Gaswaschkolonne 16 ausgetragen.

[0038] Als praktisches Anwendungsbeispiel wird die Entsorgung von Perchlorethylen (C_2Cl_4) und Vinylchlorid ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, Monomer des Polyvinylchlorids) als halogenierte Abfallstoffe angeführt. Die Umsetzung erfolgt mit Schieferabfällen aus der Schieferplattenproduktion als metalloxidhaltiges Produkt.

Tabelle 1:

Schieferanalyse aus Martelange, Belgisch-Luxemburgischer Grenzraum	
Verbindung	prozentualer Anteil (% w/w)
SiO_2	59,1
Al_2O_3	19,8
Fe_2O_3	8,2
Na_2O	2,5
CaO	2,4
K_2O	3,3
MgO	3,2
FeS_2	0,5
C	1

[0039] Vor der Verarbeitung werden die Schieferabfälle mittels eines Backenbrechers zerkleinert. Vorteilhaft sind mittlere Korngrößen im Bereich von 3 - 8 mm.

Anwendungsbeispiel 1: Entsorgung von PER

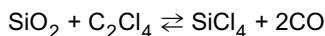
[0040] Der gemahlene Schiefer kann durch Eindüsen mit dem Fluidisierungsgas Kohlendioxid (CO_2) in den Reaktor eingetragen werden. Eine weitere Zufuhr an Fluidisierungsgas dient zur Erzeugung und zur Aufrechterhaltung der Wirbelschicht. Pro Stunde wird eine Menge von etwa $20 - 27 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$ als Fluidisierungsgas zugeführt.

[0041] Die Temperatur des Fluidisierungsgases ist vorteilhaft auf etwa 500°C zu bringen. Als halogeniertes Abfallprodukt wird Perchlorethylen (C_2Cl_4 , PER) eingesetzt. Das PER wird als eine Art Aerosol vom einem Fluidisierungsgasteilstrom unmittelbar in die Reaktionszone des Reaktors eingetragen. Dort wird das PER in seine Bestandteile zerlegt. Der Unterschied zwischen PER und anderen Lösungsmitteln ist, daß keine Wasserstoffatome im Molekül vorhanden sind. Dadurch ist die Bildung von Salzsäure (HCl) nicht möglich.

[0042] Allerdings wird Chlorgas (Cl_2) gebildet, welches ein hervorragendes Chlorierungsmittel ist. Das Chlorgas reagiert also in der Wirbelschicht unter Bildung von Metallchloriden (allg. Me_xCl_y) mit den Metalloxiden des Schiefers. So können Aluminiumchlorid (AlCl_3), Eisen-III-chlorid (FeCl_3) und Siliziumtetrachlorid (SiCl_4) gebildet werden.

[0043] Der bei der thermischen Zersetzung der chlorierten Kohlenwasserstoffe anfallende elementare Kohlenstoff (C) reagiert entweder mit dem Fluidisierungsgas (CO_2) oder mit dem gebundenen Sauerstoff der Metalloxide unter Bildung von Kohlenmonoxid.

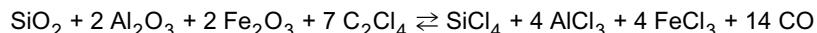
[0044] Die Reaktionsgleichung 3 beschreibt die Chlorierung von Siliziumdioxid unter Bildung von Siliziumtetrachlorid und Kohlenmonoxid.



Reaktionsgleichung 3

5

[0045] Für die Entsorgung von PER mit Schiefer gilt im Allgemeinen die folgende Reaktionsgleichung:



10

Reaktionsgleichung 4

[0046] Aus der Reaktionsgleichung 4 wird deutlich, daß neben Kohlenmonoxid verschiedene Metallchloride gebildet werden. Alle Stoffe liegen zunächst bei Temperaturen um etwa 1000°C gasförmig vor. Direkt nach dem Reaktor kühlen die Gase durch die Umgebungsluft recht schnell auf etwa 800°C ab.

[0047] Durch Separationsapparate wie Zykloone oder Aktivkohlefilter gelingt es, staubförmig oder kristallin anfallende Metallchloride, vorwiegend jedoch Aluminiumchlorid und Eisenchlorid, vom Prozeßgasstrom zu trennen und zurückzubehalten. Unterstützt durch ein Gebläse wird der Gasstrom durch die Filter gesaugt. Dies hat zur Folge, daß ein geringer Unterdruck schon am Reaktorausgang zu bemerken ist, der im Bereich von etwa 0,01 - 0,05 bar unter Normaldruck liegt.

[0048] Die Restgase enthalten gasförmiges Siliziumtetrachlorid und Kohlenmonoxid. Da das Siliziumtetrachlorid bei Temperaturen unterhalb - 68°C im festen Zustand übergeht, muß das Prozeßgas bis auf Temperaturen um etwa - 50°C abgekühlt werden. Dies geschieht durch eine Vorkühlung mit flüssigem Stickstoff und einer Nachkühlung mittels eines Kältegemisches in einer Kondensationskolonne. Das verwendete Kältegemisch ist ein Azeton/Trockeneis-Gemisch, welches Temperaturen bis maximal - 86°C erzeugen kann.

[0049] Das gasförmig vorliegende Siliziumtetrachlorid schlägt sich bei den o.g. Temperaturen im Kondensator nieder und wird in einem Vorrätsbehälter aufgefangen. Der Reinheitsgrad des kondensierten Siliziumtetrachlorids liegt bei etwa 96%. Eventuell vorhandene Fremdstoffe können durch eine anschließende fraktionierte Destillation entfernt werden. Das Resultat der destillativen Reinigung wäre eine Siliziumtetrachloridlösung mit einem Reinheitsgrad von ca. 99%.

[0050] Nach der Kondensation wird das Prozeßgas einer alkalischen Gaswäsche mit einer 10% Kaliumhydroxid-Lösung nach dem Gegenstromprinzip zugeführt. Das so gereinigte Gas enthält nur noch Kohlenmonoxid.

Anwendungsbeispiel 2: Entsorgung von Vinylchlorid

[0051] Die verfahrenstechnische Auslegung der Anlage entspricht der Auslegung, die auch zur Entsorgung von Perchloroethylen (PER) benutzt worden ist. Die Grundlegenden chemischen Reaktionen sind im Folgenden beschrieben.

[0052] Bei Umsetzung von Vinylchlorid ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$), als Monomer des Polyvinylchlorids (PVC), mit Schieferabfällen laufen etwa folgende chemische Reaktionen ab:

40



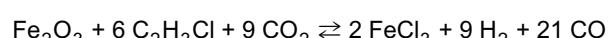
Reaktionsgleichung 5

45



Reaktionsgleichung 6

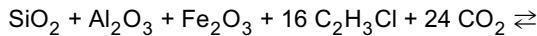
50



Reaktionsgleichung 7

55

[0053] Als Summenreaktionsgleichung resultiert also:



5 Reaktionsgleichung 8

[0054] Die verfahrenstechnische Abtrennung des Aluminium- und des Eisenchlorids (AlCl_3 , FeCl_3) erfolgt einerseits durch Fliehkraftabscheidung in einem Zyklon und andererseits durch Abscheidung in speziellen Filtern. Die Abtrennung des Siliziumtetrachlorids erfolgt in der bereits beschriebenen Art.

[0055] Anhand der Reaktionsgleichung 8 ist ersichtlich, daß neben den Metallchloriden ein Synthesegas bestehend aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff gebildet wird. Das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid ist dabei 1 : 2,3. Man spricht hier von einem sog. Synthesegas, welches vielfache technische Verwendung besitzt.

15 Anwendungsbeispiel 3 : Entsorgung von Kohlenwasserstoff- (KW) oder halogenkohlenwasserstoffhaltigen (HKW) Abfällen in Gegenwart von Calciumoxid

[0056] Die verschiedenen Einsatzmaterialien, wie u.a. Öle, Fette, PCB, FCKW, Lösungsmittel oder dgl., werden über eine Dosiereinrichtung, z.B. eine Exzenterschneckenpumpe, in die Reaktionszone gefördert. Dort erfolgt schlagartig eine erste thermische Spaltung der Einsatzmaterialien in kurzkettige Kohlenwasserstoffe. Durch die Höhe der Reaktionszone wird die Verweilzeit der Einsatzmaterialien bzw. die der entstandenen Spaltprodukte bestimmt.

[0057] In der Regel erfolgt eine nahezu quantitative Aufspaltung zu im wesentlichen Wasserstoff und Methan, wobei das Volumenverhältnis Wasserstoff zu Methan deutlich auf der Seite des Wasserstoffs liegt. Da der Schmelzpunkt von Calciumoxid (CaO) bei rund 2500°C liegt, ist mit keinen größeren Mengen synthetisierter Calciumverbindungen zu rechnen.

[0058] Werden hingegen halogenierte Einsatzmaterialien insbes. chlorierte Materialien zur Reaktion gebracht, dann tritt eine Reaktion zwischen dem Calciumoxid und den Halogenatomen der Einsatzmaterialien ein.

[0059] Als Reaktionsprodukt wird im wesentlichen Calciumchlorid (CaCl_2) gebildet, welches im Reaktor als Schlacke bzw. Schmelze verbleibt. Die folgende Reaktionsgleichung (Reaktionsgleichung 1) berücksichtigt alle wesentlichen 30 Produkte, die bei der Entsorgung bzw. Verwertung eines halogenierten Kohlenwasserstoffs gebildet werden. Die einzelnen Produkte wurden thermodynamisch berechnet und experimentell belegt.



35 Reaktionsgleichung 9

[0060] Neben dieser Reaktion wird auch noch Kohlenstoff in Form von feinen Rußpartikeln aus dem Reaktor ausgetragen.

[0061] Die Abtrennung von den übrigen gasförmigen Bestandteilen Wasserstoff und Methan, bzw. Wasserstoff und Kohlenmonoxid (CO), erfolgt durch Schwerkraftseparatoren, wie z.B. ein Hochleistungszyklon.

[0062] Die so gesäuberten Gase können sicherheitshalber noch durch Aktivkohlefilter geleitet werden. Sollten immer noch Fremdbestandteile im Prozeßgas enthalten sein, so können diese entweder durch gezielte Kondensation oder durch eine Gaswäsche entfernt werden.

[0063] Schlußendlich bleibt i.d.R. nur ein aus Kohlenmonoxid, Methan und Wasserstoff bestehendes Synthesegas übrig, welches für vielseitige techn. Anwendungen, so z.B. der Energiegewinnung oder der Nutzung für chemische Synthesen (Methanolsynthese), eingesetzt werden kann.

50 Patentansprüche

1. Verfahren zur Entsorgung halogenierter und nicht halogenierter kohlenstoffhaltiger Abfallstoffe, wobei die Abfallstoffe mit metalloxidhaltigen Produkten unter Ausschluß von Sauerstoff bei Temperaturen von 800°C bis 1100 °C umgesetzt werden, und bei dem Verfahren Kohlendioxid zugesetzt wird.
2. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei dem Verfahren Kohlenstoff zugesetzt wird

3. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Kohlenstoff Graphit und/oder Kohle verwendet wird.
- 5 4. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** als metalloxidhaltiges Edukt halogenierbare metalloxidhaltige Produkte verwendet werden.
- 5 5. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** als halogenierbare metalloxidhaltige Materialien Produkte verwendet werden, die TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO und/oder Fe_2O_3 oder eine Mischung daraus enthalten.
- 10 6. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** als halogenierte Abfallstoffe, Lösungsmittel wie z.B.: Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid, Tetra- und Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Kühl- oder Kältemittel, PCB, Pestizide, Fungizide und Herbizide, halogenierte Kunststoffe wie z.B. PVC, eingesetzt werden.
- 15 7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Anteil des Metalloxids das dem Chlorgehalt der Abfallstoffe entspricht, in Metallchlorid umgesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** als nicht halogenierte Abfallstoffe Alöle, Schmierstoffe, Fette, Lacke, Farben, Teere, Wachse, Kunststoffe, Kühl- und Lösungsmittel, Bremsflüssigkeit oder ähnliche nicht halogenierte Stoffe und Materialien eingesetzt werden.

Claims

- 25 1. Process for disposing of halogenated and non-halogenated carbon-containing waste materials, wherein the waste materials are reacted with metal-oxide containing products with the exclusion of oxygen at temperatures of 800°C to 1100°C, and carbon dioxide is added during the process.
- 30 2. Process according to any one of the previous claims, **characterised in that** carbon is added during the process.
3. Process according to claim 4, **characterised in that** graphite and/or coal is used as carbon.
4. Process according to any one of the previous claims, **characterised in that** halogenatable metal oxide-containing products are used as a metal oxide-containing educt.
- 35 5. Process according to claim 6, **characterised in that** products which contain TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO and/or Fe_2O_3 or a mixture thereof are used as halogenatable metal oxide-containing materials.
6. Process according to any one of the preceding claims, **characterised in that** solvents such as carbon tetrachloride, chloroform, methylene chloride, tetra- and trichloroethylene, tetrachloroethane, coolants or refrigerants, PCB, pesticides, fungicides and herbicides, halogenated plastics such as PVC are used as halogenated waste materials.
- 40 7. Process according to any one of the preceding claims, **characterised in that** a portion of the metal oxide that corresponds to the chlorine content of the waste materials is converted into metal chloride.
- 45 8. Process according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** spent oils, lubricants, fats, paints, dyes, tars, waxes, plastics, coolants and solvents, brake fluid or similar non-halogenated substances and materials are used as non-halogenated waste materials.

Revendications

1. Procédé pour l'élimination de déchets carbonés halogénés et non-halogénés, les déchets étant mis à réagir avec des produits contenant des oxydes métalliques à l'abri de l'oxygène à des températures de 800 °C à 1100 °C et en ajoutant du dioxyde de carbone au cours du procédé.
- 55 2. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on ajoute du carbone au cours du procédé.**

3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce qu'on utilise**, à titre de carbone, du graphite et/ou du charbon.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on utilise**, à titre d'éduit contenant des oxydes métalliques, des produits contenant des oxydes métalliques halogénables.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'on utilise**, à titre de matériaux contenant des oxydes métalliques halogénables, des produits qui contiennent du TiO₂, du SiO₂, du Al₂O₃, du CaO et/ou du Fe₂O₃ ou un de leurs mélanges.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on utilise**, à titre de déchets halogénés, des solvants, tels que par exemple : le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le chlorure de méthylène, le tétra- et le trichloroéthylène, le tétrachloroéthane, des agents frigorifiques ou frigorigènes, du PCB, des pesticides, des fongicides et des herbicides, des matières synthétiques halogénées, tels que par exemple du PVC.
15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on convertit** en chlorure métallique une fraction de l'oxyde métallique qui correspond à la teneur en chlore des déchets.
20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'on utilise**, à titre de déchets non-halogénés, des huiles usées, des lubrifiants, des graisses, des laques, des peintures, des goudrons, des cires, des matières synthétiques, des agents frigorifiques et des solvants, des liquides de frein ou des substances ou matériaux non-halogénés similaires.

25

30

35

40

45

50

55

