

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK  
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

**PATENTSCHRIFT 147 684**

**Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	147 684	(44)	15.04.81	Int.Cl. <sup>3</sup> 3(51)	C 10 L 9/02
(21)	AP C 10 L / 217 353	(22)	04.12.79		
(31)	USSN 19,030	(32)	09.03.79	(33)	US

---

(71) siehe (73)  
(72) Lyshkow, Norman A.; Lewis, David F., US  
(73) Combustion Equipment Associates, Inc., New York, US  
(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,  
Wallstraße 23/24

---

(54) Verfahren zur Behandlung des organischen Anteils von festem  
Abfall und Zellulosematerial

---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung des  
organischen Anteils von festem Abfall und Zellulosematerial zwecks  
Überführung in ein pulvriges Material. Dabei wird das zu behandelnde  
Material mit einer Säure in Gegenwart einer wirksamen Menge an  
einer quartären Ammoniumverbindung zur Bildung eines versprödeten  
Materials, das leicht in eine fein zerteilte Form übergeführt werden  
kann, behandelt.

Berlin, den 24.3.1980

56 656 / 12

Verfahren zur Behandlung von organischen Materialien

Anwendungsgebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft ganz allgemein ein Verfahren zur Überführung von organischem Material in ein nutzbares versprödetes Material und insbesondere ein Verfahren zur Versprödung mit erhöhtem Wirkungsgrad und unter Reduzierung der Energie, die zum Vermahlen des versprödeten Materials in eine fein zerteilte Form erforderlich ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Erhaltung von natürlichen Brennstoffquellen und die Be seitigung von organischen festen Abfallmaterialien sind in Anbetracht der wachsenden Bevölkerung in immer größerem Maße ernste Probleme geworden. Die Abfallbeseitigung ist ein be zeichnendes Problem in städtischen und vorstädtischen Gebie ten sowie in der wachsenden Anzahl von Industrien, die festen organischen Abfall hervorbringen. Ein großer Teil dieser organischen Abfälle ist verbrennbar und besteht aus Materialien wie Papier, Textilien, Leder, Gummi, Gartenabfall, Holzabfälle und Rinde. Küchenabfall und verschiedene Formen von Kunststoffen. Eine Ausführungsform des erfindungs gemäßen Verfahrens ist auf die Überführung von diesen brennbaren Materialien, die den organischen Anteil des festen Abfalls ausmachen, in ein fein zerteiltes Produkt ausgerichtet, das derzeit als Brennstoff oder Hilfsbrennstoff benutzt wird.

217353 -8-

24.3.1980

56 656 / 12

In der US-PS 3 961 913 mit der Bezeichnung "Verfahren zur Behandlung von organischen Abfällen und daraus hergestellte Produkte" und in der US-PS 4 008 053 mit der Bezeichnung "Verfahren zur Behandlung von organischen Abfällen", die beide auf denselben Inhaber lauten wie diese Anmeldung, wird ein Verfahren beschrieben und beansprucht, nach dem es möglich ist, den organischen Anteil von festem Abfall und Zellulosematerial zwecks Überführung in ein fein zerteiltes relativ dichtes Brennstoffmaterial oder einen Hilfsbrennstoff unter relativ geringem Energieaufwand überzuführen. Das erhaltene Produkt ist ein fein zerteiltes Material, das als Brennstoff oder Hilfsbrennstoff in üblichen Verbrennungseinrichtungen ohne Vornahme wesentlicher Modifikationen eingesetzt werden kann. Dieses Produkt beläßt im wesentlichen das gesamte Trockengewicht und den Kaloriengehalt des ursprünglichen Abfallmaterials, aus dem es gebildet ist, bei. Die Beschreibung jeder dieser erteilten Patente ist durch Bezugnahme hier mitenthalten.

In den Verfahren dieser erteilten Patente wird das zu versprödende Material mit einer oder mehreren Mineralsäuren behandelt und unter der Versprödung günstigen Bedingungen auf höhere Temperaturen erhitzt. Dieses versprödeten Material kann leicht in eine fein zerteilte Form übergeführt werden, ohne daß dabei in nennenswertem Umfang Pyrolyse, Zersetzung oder Verlust an Trockengewicht des organischen Abfalls eintritt. Das Verfahren kann auch die Verfahrensstufen der Trennung der organischen und anorganischen Anteile, der vorgesetzten Herabsetzung des Volumens, des Vortrocknens vor dem Verspröden und des Vermahlens, des Abtrennens des Brennstoffprodukts von anorganischem Materi-

217353

<sup>3</sup>  
-8-

24.3.1980

56 656 / 12

al, des Pelletisierens und Mischens mit anderen Brennstoffen nach der Versprödung umfassen.

Die Versprödung erfolgt durch Behandlung des organischen Anteils des festen Abfalls oder des Zellulosematerials mit Säure. Das versprödete Material wird dann vermahlen, zum Beispiel in einer Wälzvorrichtung wie einer Kugelmühle. Da das organische Material versprödet ist, braucht man zum Vermahlen relativ weniger Energie, als es zum Vermahlen eines un behandelten organischen Anteils an Abfall oder Zellulosematerial bis zum selben Feinheitsgrad erforderlich wäre. Dieser Faktor ist einer der hauptsächlichen energie sparenden Aspekte der Verfahren dieser patentierten Erfindungen.

Die weitere Reduzierung dieser zum Vermahlen von versprödetem Material erforderlichen Energie würde die Verfahren dieser Patente sowohl vom wirtschaftlichen als auch vom ökologischen Standpunkt aus noch viel attraktiver gestalten. Zusätzlich würde jede Herabsetzung der Temperaturen, die für die Versprödung erforderlich ist, diese Versprödungsverfahren auch attraktiver machen.

#### Ziel der Erfindung

Dementsprechend ist es das Ziel der Erfindung, ein Versprödungsverfahren mit verbessertem Versprödungsgrad und verbesserte Effizienz der Vermahlung sowie mit einer herabgesetzten Versprödungstemperatur, gegenüber den vorstehend beschriebenen Verfahren zur Behandlung des organischen Anteils an festem Abfall und Zellulosematerial, bereitzustellen.

217353 -9-

24.3.1980

56 656 / 12

Ganz allgemein gesprochen wird gemäß der Erfindung ein verbesselter Grad an Versprödung des organischen Anteils von festem Abfall und Zellulosematerial erreicht durch Behandlung des organischen Materials mit einer Säure in Gegenwart einer quartären Ammoniumverbindung und unter Bedingungen, unter denen sich ein versprödetes Material bildet, das leicht in eine fein zerteilte Form übergeführt werden kann, ohne daß dabei in nennenswerten Ausmaß Pyrolyse, Zersetzung oder Verlust an Trockengewicht des organischen Abfalls eintreten. Die quartäre Verbindung wird zur Versprödungsstufe entweder vorher, oder gleichzeitig mit, oder nach der Säurezugabe zugefügt; die zugefügten Mengen sind so zu wählen, daß die wirksame Konzentration im Bereich von etwa 0,000015 bis 0,2 Gewichtsprozent, bezogen auf das zu behandelnde organische Material, liegt. Die quartäre Ammoniumverbindung kann der Versprödungsstufe in wässriger Form zugesetzt werden, wenn eine wässrige Lösung der Säure verwendet wird, oder sie kann auf das Material aufgesprüht werden, wenn eine flüchtige Säure verwendet wird. Die quartären Verbindungen sind substituierte quartäre Salze, vorzugsweise alkylsubstituiert mit wenigstens einem langkettigen Fettsäurerest. Sofern das Ausgangsmaterial ein fester Abfall ist, kann das Verfahren auch die Stufen der Trennung des organischen und anorganischen Anteils, der vorausgehenden Volumenreduzierung und des Vortrocknens vor dem Verspröden und Mahlen, des Trennens des Brennstoffprodukts von anorganischem Material, des Pelle-tisierens und Mischens mit anderen Brennstoffen nach der Versprödung umfassen. Das erhaltene Produkt ist charakterisiert als ein pulverisiertes Zellulosematerial in versprödeter Form mit einem Wärmewert und mit im wesentlichen demselben Trockengewicht sowie einer viel größeren Schütt-dichte als das Material, von dem es gebildet wurde.

217353

5  
-10-

24.3.1980

56 656 / 12

Das Einbeziehen der quartären Ammoniumverbindung mit der Säure während der Versprödung erzielt einen erhöhten Grad an Versprödung bei herabgesetzter Temperatur, was ohne die quartäre Verbindung nicht möglich wäre. Die herabgesetzten Mahltemperaturen und eine bemerkenswert erhöhte Menge an versprödetem Material, das in eine fein zerteilte Form übergeführt werden kann, werden auch erreicht. Das erhaltenen Produkt ist weiter zum Gebrauch als Brennstoff gekennzeichnet, sofern es in dieser feinverteilten Form oder in pelletisierter Form vorliegt oder wenn es mit anderen Brennstoffen in verschiedenen Formen gemischt wird. Darüber hinaus kann das Produkt als Baumaterial und als chemisches Aufgabegut verwendet werden. Der volle Umfang der Verwendungsarten ist zur Zeit unbekannt.

Dementsprechend ist es ein Ziel dieser Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Versprödung des organischen Anteils von festem Abfall und Zellulosematerial zur Überführung in ein versprödetes Material bereitzustellen. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Versprödung des organischen Anteils von festem Abfall und Zellulosematerial bereitzustellen, bei dem ein erhöhter Grad an Versprödung erreicht wird.

Ein anderes Ziel der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Versprödung des organischen Anteils von festem Abfall und Zellulosematerial bereitzustellen, bei dem das versprödeten Material bei tieferen Versprödungstemperaturen erhalten wird.

Noch ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Versprödung des organischen Anteils von festem Abfall und Zellulosematerial bereitzustellen, bei dem ein

6  
217353 -14-

24.3.1980  
56 656 / 12

versprödetes Material erhalten wird, das leichter in eine feinzerteilte Form übergeführt werden kann.

Weitere Ziele und Vorteile der Erfindung werden aufgrund der Beschreibung ersichtlich oder offensichtlich.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Dementsprechend umfaßt die Erfindung mehrere Stufen und das Verhältnis einer oder mehrerer solcher Stufen zueinander sowie das Verhältnis der einzusetzenden Verbindungen, wie beispielsweise aus der nachfolgenden ausführlichen Beschreibung zu ersehen ist.

Das Versprödungsadditiv, das erfindungsgemäß zur Unterstützung der Versprödung von organischem Material verwendet wird, ist eine quartäre Ammoniumverbindung. Die quartäre Verbindung ist bei der Versprödung mit Säure wahrhaftig ein Katalysator. Durch Einbeziehung der quartären Verbindung in das Versprödungsreagens kann die Versprödungstemperatur zwischen etwa 28 °C bis 56 °C (50 und 100 °F) herabgesetzt werden, und es wird dabei der gleiche Versprödungsgrad erreicht wie bei der Versprödung mit Säure und in Abwesenheit des Additivs. Zusätzlich kann das versprödeten Material viel leichter in eine fein zerteilte Form bei gleichem Aufwand an Mahlenergie übergeführt werden. In dieser Hinsicht geht fast die doppelte Menge an fein zerteiltem versprödetem Material, hergestellt gemäß der Erfindung, durch ein Sieb mit 248 Maschen pro cm<sup>2</sup> (40 mesh) im Vergleich zu versprödetem Material, das unter denselben Bedingungen, aber ohne Additiv hergestellt wurde.

217353

7  
-12-

24.3.1980

56 656 / 12

Die quartären Ammoniumverbindungen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, sind mono- oder diquartäre Ammoniumsalze. Die Salze sind fast immer Chloridsalze und sind

- mono- und dialkyl-monoquartäre Salze,
- diquartäre Salze mit zwei Ammoniumgruppen pro Molekül und
- äthoxylierte quartäre Ammoniumsalze.

Die Alkylreste sind vorzugsweise langkettige Reste, die von Fettsäuren abgeleitet sind. Im allgemeinen sind Fettsäuren eine Quelle für langkettige Reste mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Kette. Typische Quellen dieser Reste sind Talg, Kokusnußöl, Sojabohnenöl und dergleichen.

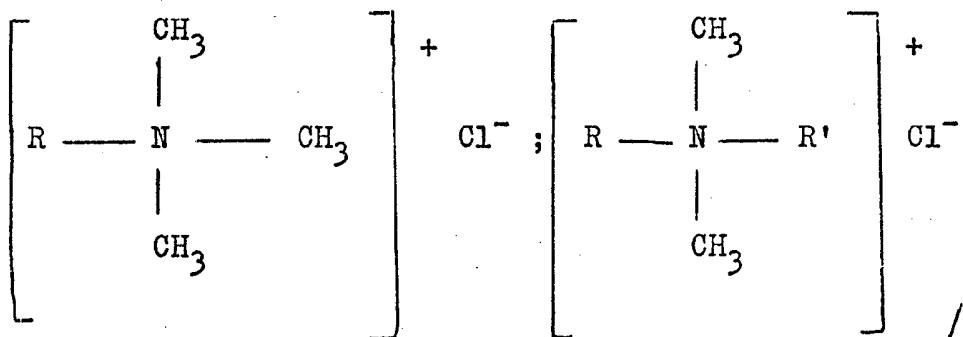
Die quartäre Ammoniumverbindung wird dem Versprödungsprozeß in Form einer wäßrigen Lösung oder Dispersion gleichzeitig oder vor der Säurebehandlung zugefügt. Im Falle einer nicht-flüchtigen Säure wird das Additiv vorzugsweise in wäßriger Form mit einer wäßrigen Lösung der Säure hinzugefügt, oder es wird von der Säurezugabe auf das organische Material aufgesprüht. Im Falle einer flüchtigen Säure kann das Additiv vor der oder gleichzeitig mit der Säure auf das organische Material gesprüht werden.

Die bevorzugten Monoalkyl- und Dialkyl-quartären-ammonium-verbindungen haben drei Methylgruppen und einen langketigen Rest, der von Fettsäuren abgeleitet ist. Die Alkyl-trimethyl-ammoniumchloridsalze und die Dialkyl-dimethyl-ammoniumchloridsalze haben sich bei der Versprödung als besonders brauchbar erwiesen; sie haben die nachfolgenden allgemeinen Formeln:

217353 -13-<sup>8</sup>

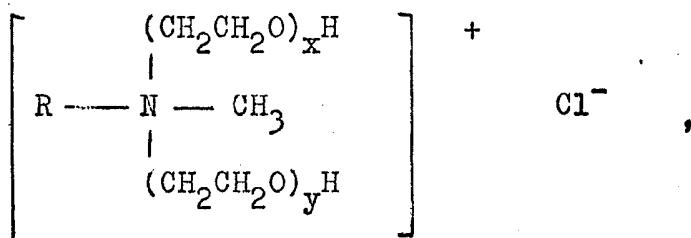
24.3.1980

56 656 / 12



in der R und R' einen langkettigen Kohlenwasserstoffrest bedeuten, der 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten kann. Das quartäre Salz kann ein Alkyl-dimethyl-benzyl-ammonium-chloridsalz sein, bei dem R' ein Methylbenzylrest und R ein Alkylrest mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen, herstammend von Talg, ist. Einige spezielle Beispiele von Monoalkyl- und Dialkyl-quartären-ammoniumverbindungen sind in den Beispielen nachfolgend erläutert.

Sofern die quartäre Ammoniumverbindung ein äthoxyliertes quartäres Salz, wie Methyl-(polyoxyäthylen)-alkyl-ammonium-chlorid, ist, so gilt die folgende allgemeine Formel



in der R Alkylreste mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, herstammend von Kokosöl oder Fettsäuren wie Oleinsäure, bedeutet und x und y die Anzahl der kombinierten Äthylenoxidmoleküle, die 2 bis 50 betragen kann, beziffern. Sofern die

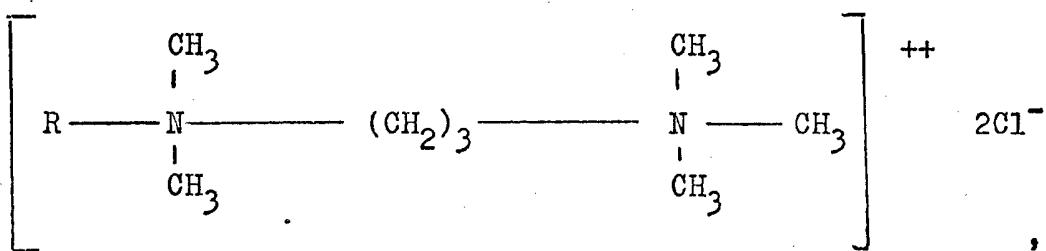
217353

9  
-14-

24.3.1980

56 656 / 12

quartäre Ammoniumverbindung ein diquartäres Salz mit zwei quartären Ammoniumgruppen pro Molekül, wie N,N,N',N',N'-pentamethyl-N-talg-alkyl-1,3-propan-diammoniumdichlorid, ist, so wird es durch die folgende Strukturformel charakterisiert:



in der R einen Alkylrest mit 14 bis 16 Kohlenstoffatomen, herstammend von Talg, bedeutet.

Die genaue Länge und Verteilung der langkettigen Kohlenwasserstoff- oder Fettsäure-Reste der quartären Ammoniumverbindungen variieren in Abhängigkeit vom speziell ausgewählten Salz und von der Quelle des Rests. Zum Beispiel leitet sich die Kette in Dimethyl-di(hydrierter Talg-alkyl)-ammoniumchlorid von Galg ab, und jede Kette wird eine dem Talg entsprechende Menge von Kohlenstoffatomen haben. In dem in den folgenden Beispielen benutzten Material bedeutet eine typische Verteilung der Kohlenstoffkettenlänge etwa 3 % Tetradecyl ( $\text{C}_{14}$ ), 29 % Hexadecyl ( $\text{C}_{16}$ ) und 67 % Octadecyl ( $\text{C}_{18}$ ). Das restliche 1 % ist Octadecenyl und/oder Octadecadienyl ( $\text{C}_{18}$  mit einer oder zwei ungesättigten Bindungen). Natürlich hängt die spezielle Verteilung der Kohlenstoffkettenlänge von dem speziellen Talg ab, aus dem die quartären Salze hergestellt wurden. Ein typischer Talg kann etwa 2,5 bis 4 % Ketten mit kürzer als  $\text{C}_{16}$ , 27 bis 33 %  $\text{C}_{16}$ , 60 bis 68 %  $\text{C}_{18}$  und 1 bis 1,5 % länger als  $\text{C}_{18}$  umfassen. Ein hydrierter Talg kann auch zwischen etwa 0,5 bis 2 % einfach- und zweifach-ungesättigtes Fettsäurematerial enthalten.

217353 -15-

10  
24.3.1980

56 656 / 12

In ähnlicher Weise enthält Methyl-bis(2-hydroxyäthyl)-oleyl-ammoniumchlorid etwa 4 % Tetradecyl, 5 % Hexadecyl, 6 % octadecyl und 85 % Octadecenyl und/oder Octadecadienyl-Reste; und Dimethyl-(dikokus-alkyl)-ammoniumchlorid enthält etwa 5 % Octyl, 6 % Decyl, 51 % Dedecyl, 19 % Tetradecyl, 9 % Hexadecyl und 5 % Octadecenyl und/oder Octadecadienyl-Reste.

Diese quartären Ammoniumverbindungen sind im allgemeinen als Lösungen in Wasser/Isopropanol oder in Wasser allein erhältlich, und die äthoxylierten quaternären Verbindungen sind im allgemeinen in Isopropanollösung oder lösungsmittelfrei erhältlich. Diese Verbindungen sind entweder flüssig oder können durch leichtes Erwärmen verflüssigt werden. Die Ausnahme davon ist das Dimethyl-di(hydrierter Talg-alkyl)-ammoniumchlorid, eine der bevorzugten quartären Ammoniumverbindungen. Dieses Salz ist eine weiche Paste oder ein wachsartiges Material mit einem Schmelzpunkt von etwa 35 °C (95 °F). Es ist im wesentlichen wasserunlöslich, aber es bildet stabile Dispersionen von bis zu etwa 7,5 Gewichtsprozent in Wasser unter geeigneten Bedingungen. Die dialkyl-quaternären Salze sind löslich in Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Methanol und Isopropanol, aber nur leicht löslich in Aceton bei Raumtemperatur und Abnehmen der Löslichkeit mit wachsender Kettenlänge der Alkylreste.

Die ausgewählte quartäre Ammoniumverbindung wird dem Versprödungsreagens vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung oder Dispersion zugefügt. Dabei wird eine solche Menge hinzugefügt, die ausreicht, um eine Konzentration an quater-

217353 -16-

24.3.1980

56 656 / 12

närer Ammoniumverbindung von zwischen etwa 0,000015 bis etwa 0,2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Trockengewicht des organischen Materials, herzustellen. Die Gewichtsprozente sind bezogen auf das Gewicht an Additiv pro Gewicht an Trockenmaterial.

Der Ausdruck "organischer Anteil eines festen Abfalls und Zellulosematerials" bedeutet hier im allgemeinen Materialien, die in das erfindungsgemäße Verfahren zur Überführung in ein versprödetes Produkt eingesetzt werden können. Dieser Ausdruck schließt alle Materialien ein, die von Zellulose abstammen und die, wenn sie in Gegenwart von Sauerstoff verbrannt werden, Wärmeenergie liefern. Daher schließt der Ausdruck, ohne darauf beschränkt zu sein, Papier, Pappe, Textilien, Holz, Holzabfälle einschließlich Rinde, Ernten, landwirtschaftliche Produkte und Abfälle einschließlich Bagasse und dergleichen, Nahrungsmittelabfälle, Gartenabfälle und einige Formen von Kunststoff ein.

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß solche Materialien den größeren Teil des sogenannten städtischen Mülls ausmachen.

Tabelle 1

Zusammensetzung eines typisch städtischen Mülls

217353

-17-

24.3.1980

56 656 / 12

Bestandteil	Gewichts-% auf Trockenbasis	
	Gesamtabfall	Brennbarer org. Be- standteil
Papier und Pappe	40,0	52,9
Gartenabfälle	12,0	15,5
Nahrungsabfall	9,3	12,1
Holz	8,4	10,9
Textilien	2,5	3,2
Kunststoffe	2,5	3,2
Gummi	1,1	1,4
Leder	0,6	0,8
Glas	10,3	
Metall	7,1	
Schmutz	5,2	

Somit können im wesentlichen alle organischen Materialien in festen Abfällen, zum Beispiel in Müll, dem erfindungsgemäßen Verfahren zwecks Überführung in ein versprödetes Produkt unterworfen werden.

Diese festen Abfälle haben typischerweise einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 18 %, der nahezu in seiner Gesamtheit zu dem organischen Anteil gehört. Die Nahrungsmittelabfälle können ölige Materialien in der Form von Fleischfett, Ölen und dergleichen enthalten. Die Gegenwart solcher Materialien wirft in dem erfindungsgemäßen Verfahren keine Probleme auf, solange sie nur in den für typischen Müll üblichen Mengen enthalten sind. Etwa die Hälfte des festen organischen Abfalls, den man von einem städtischen Gebiet erwarten kann, besteht aus Papier, und da dieser Papierbestandteil Packpapier, Zeitungspapier und Wollpappe umfaßt, ist es möglich, eine Mischung dieser Papiertypen als

217353 -<sup>13</sup><sub>18</sub>-

24.3.1980

56 656 / 12

Modell für die Bestimmung der Parameter der Versprödungsstufe zu benutzen.

Die Versprödungsstufe, wie nachstehend im einzelnen beschrieben, umfaßt die Behandlung des organischen Anteils des Abfalls- oder Zellulosematerials mit Säure in Gegenwart einer quartären Ammoniumverbindung innerhalb eines kontrollierten Temperaturbereichs über ein ausreichendes Zeitintervall zwecks Herbeiführung der Versprödung. Wie gesagt, wenn das Ausgangsmaterial ein Abfallprodukt ist, so kann anorganisches Material, das in dem Abfall enthalten ist, von dem organischen Anteil entweder vor der oder nach der Versprödung abgetrennt werden.

Da bei der Versprödung keine merkliche Pyrolyse, thermische Zersetzung und Verbrennung vorkommen darf, sollten die Bedingungen, unter denen diese Stufe durchgeführt wird, so ausgewählt werden, daß diese Reaktionen nicht in einem bemerkenswerten Ausmaß ablaufen können. Daher ist es wünschenswert, die Versprödung bei erhöhten Temperaturen durchzuführen, die so niedrig wie möglich sind. Obwohl die Temperaturen im Bereich zwischen 100 bis 288 °C (212 bis 550 °F) liegen können, sind bei der Hitzebehandlung Temperaturen im Bereich zwischen etwa 121 bis 177 °C (250 bis 350 °F) bevorzugt. Die Ausführung der Versprödung in Gegenwart der quartären Ammoniumverbindung erlaubt es, die Versprödung bei Temperaturen im Bereich von 107 bis 149 °C (225 bis 300 °F) durchzuführen.

Die Verwendung von Temperaturen nicht über 149 °C (350 °F) macht die Benutzung von heißer Luft als Mittel zur Aufheizung des Materials während der Versprödung möglich. Wenn

217353 -14-

24.3.1980

56 656 / 12

höhere Temperaturen als 149 °C (350 °F) benutzt werden, dann muß man für eine Atmosphäre mit einem reduzierten Sauerstoffgehalt sorgen, um die Verbrennung des organischen Materials zu verhindern. Zur Maximierung der Ausbeute müssen daher die Temperatur und der Sauerstoffgehalt der umgebenden Atmosphäre so aufeinander abgestimmt werden, daß während der Versprödung keine bemerkenswerte Verbrennung oder Pyrolyse eintritt.

Die Säure, die für die Versprödungsstufe eingesetzt wird, ist vorzugsweise eine Mineralsäure ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) oder ein Vorläufer einer Mineralsäure. Unter den Verbindungen, die als Vorläufer von Mineralsäuren angesehen werden, sind stark saure Metallsalze von Mineralsäuren, z. B.  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{FeCl}_3$ , oder ein anorganisches saures Gas, z. B.  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Der saure Teil des Versprödungsreagens kann in Gasform eingesetzt werden (gasförmige  $\text{HCl}$  oder  $\text{SO}_3$  z. B.) oder in flüssiger Form (verdünnte wäßrige Lösung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  oder alkoholische Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  z. B.). Die Verwendung einer flüchtigen Säure (z. B. eine Säure mit einem Siedepunkt unter der benutzten Temperatur, wie  $\text{HCl}$ -Gas) kann Vorteile haben, wenn das Verfahren in einem Einzelansatz durchgeführt wird und in solchen Ausführungsformen der Versprödungsstufe, bei denen vor der Säurebehandlung erhitzt wird oder bei denen das Erhitzen und die Behandlung mit Versprödungsreagens gleichzeitig ausgeführt werden. Die Verwendung einer nichtflüchtigen Säure (z. B. einer Säure mit einem Siedepunkt oberhalb der angewandten Temperatur), wie einer verdünnten wäßrigen Lösung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , und Dispersion der quartären Ammoniumverbindung kann in einem kontinuierlichen Verfahren Vorteile haben und in der Ausführungsform der Versprödungsstufe, bei der das Erhitzen

217353

-20-  
15

24.3.1980

56 656 / 12

der Säurebehandlung folgt. In diesem letzteren Fall kann daher das organische Material nach dem Besprühen mit oder Tränken in dem Versprödungsreagens zu 50 bis 70 % Trockene gepreßt werden oder auf eine andere Weise behandelt werden, um wenigstens einen Teil des bei der Behandlung mit Reagens absorbierten Wassers vor dem Erhitzen zu entfernen. Natürlich wird man für die nachfolgende Trocknung des erhaltenen feuchten Materials einige Energie brauchen.

Wenn eine flüchtige Säure verwendet und in einem Behandlungsgas geführt wird, dann steht die Menge der Restsäure in dem Endprodukt nicht in einem direkten Verhältnis zur Konzentration der Säure in dem Behandlungsgas. Deshalb ist der für flüchtige Säuren in dem Behandlungsgas mögliche Konzentrationsbereich sehr weit, und die optische Konzentration kann leicht bestimmt werden durch Auseinanderabstimmen solcher Verfahrensparameter wie

- Temperaturen,
- Einwirkungsdauer des Gases auf den Abfall,
- Art des Kontaktierens von Gas und Feststoffen,
- Materialien, aus denen die Behandlungsapparatur hergestellt ist und dergleichen.

Exemplarisch für solche Konzentrationen ist die Verwendung von etwa 0,1 bis 5 Volumenprozent HCl in Luft, wenn Papier behandelt wird. Gewöhnlich sind die höheren Konzentrationen bevorzugt, denn dann schreitet die Versprödung im allgemeinen schneller fort.

Wird eine nichtflüchtige Säure verwendet, zum Beispiel eine wässrige Lösung von  $H_2SO_4$ , so hängt die Säureaufnahme

217353

<sup>16</sup>  
-21-

24.3.1980

56 656 / 12

in dem organischen Material von der Säurekonzentration und der Menge an Säurelösung ab, die von dem organischen Material aufgenommen wurde. Bei dieser Ausführungsform der Versprödungsstufe ist es daher bevorzugt, so viel Säure einzusetzen, daß die Aufnahme Säurekonzentrationen zwischen etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent in dem organischen Material, bezogen auf das Trockengewicht des Materials, erreicht.

Die Zeitdauer, während der das organische Material der Versprödungsstufe ausgesetzt ist, wird unterschiedlich sein und abhängen von der Ausführungsform dieser Stufe, der Größe des zu behandelnden Abfallmaterials und den Bedingungen der Behandlung, zum Beispiel der Säurezudosierung nach Zeit, Konzentration und Temperatur. Die Zeit muß wenigstens ausreichend sein, um das Material auf die gewünschte Temperatur zu bringen, sofern das Erhitzen und die Säurebehandlung gleichzeitig durchgeführt werden. Im allgemeinen wird diese Zeit 30 Minuten nicht überschreiten; und wenn höhere Temperaturen und höhere Säurekonzentrationen verwendet werden, kann die Versprödung in nur wenigen Minuten vollbracht werden, zum Beispiel in etwa 5 Minuten. Für irgendeine gegebene Größe des organischen Materials, die in Verbindung mit den ausgewählten Verfahrensparametern genommen wurde, ist es eine einfache Sache, eine optimale Zeitdauer auszuwählen, um ein Produkt mit einem gewünschten Anteil an versprödetem, zerreibbarem Produkt zu erhalten. Es vermag daher wünschenswert sein, die Versprödung so lange auszuführen, bis nur ein vorbestimmter Anteil des erfindungsgemäß behandelten Materials den gewünschten Versprödungsgrad erreicht hat, und den Anteil, der den gewünschten Versprödungsgrad nicht erreicht hat, in den Prozeß zurückzuführen.

217353

-22-

24.3.1980

56 656 / 12

Einige Komponenten in dem zu behandelnden organischen Material enthalten Wasser. Dieses Wasser kann chemisch gebunden sein oder mechanisch in der organischen Masse enthalten sein, und sein Gehalt in dem versprödeten Material, das aus der kombinierten Hitze- und Säurebehandlung erhalten wird, sollte etwa 10 Gewichtsprozent nicht überschreiten, und das versprödeten Produkt sollte vorzugsweise so trocken wie möglich sein, um das Mahlen zu erleichtern.

Die Verwendung von Verbrennungs- oder Abgasen als Mittel zur Direktheizung des Materials während der Versprödung eröffnet die Möglichkeit, Dampf (Wasserdampf im Gegensatz zu Wasser, enthalten in dem organischen Abfallmaterial) in die Versprödungsstufe einzuführen. Es wurde gefunden, daß die Gegenwart solchen Dampfes die Versprödung des organischen Materials nicht wesentlich beeinflußt.

Die Versprödung kann auf verschiedene Weisen durchgeführt werden. Wenn das Erhitzen und die Behandlung mit Versprödungsreagens getrennt durchgeführt werden, dann kann das Erhitzen mittels eines parallel strömenden oder gegenströmenden, direkt oder indirekt gefeuerten Trockners, eines Fließbetts, eines Mehrfachherdrösters, eines vielflächigen Kochers oder dergleichen durchgeführt werden. Wird eine flüchtige Säure verwendet, wie gasförmiges HCl, so kann sie in irgendeiner geeigneten Gas-Flüssig-Kontaktvorrichtung auf das erhitzte Material angewandt werden, wie zum Beispiel in einem parallel- oder gegenströmenden kontinuierlichen Flüssigkeitsmischer. Wird eine nichtflüchtige Säure verwendet, wie zum Beispiel eine wäßrige  $H_2SO_4$ -Lösung, so kann die Säure und die quartäre Ammonium-

217353

<sup>18</sup>  
-23-

24.3.1980

56 656 / 12

verbindung aufgesprüht werden, während das organische Material auf einem Förderband vorbeibewegt wird; oder es kann dadurch angewandt werden, daß das Abfallmaterial durch ein Säurebad bewegt wird, wobei das überschüssige Versprödungsreagens durch Abpressen zwischen Rollen und der gleichen entfernt werden kann.

Wenn das Erhitzen und die Reagensbehandlung mit einer flüchtigen Säure gleichzeitig ausgeführt werden sollen, dann kann diese kombinierte Stufe in einem rotierenden Trockner durchgeführt werden, in den ein HCl-Gasstrom und eine wässrige Dispersion der quartären Ammoniumverbindung eingeführt werden.

In einigen Versprödungsanlagen ist es auch möglich, einen solchen Grad der Zerreibung anzuwenden, der zur Pulversierung oder Mahlung des versprüdeten Materials ausreicht. Auf diese Weise kann die Stufe der Vermahlung mit der der Versprödung kombiniert werden, wobei zum Beispiel eine Wälzvorrichtung wie eine Kugelmühle verwendet wird. Wenn das Vermahlen in einer gesonderten Stufe durchgeführt werden soll, so kann es in Apparaten ausgeführt werden, wie Kugelmühlen und Pulvermühlen, oder zwischen schleifenden Oberflächen. Da das organische Material versprödet ist, erfordert das Vermahlen - gleichgültig ob es getrennt oder zusammen mit der Versprödungsstufe durchgeführt wird - relativ wenig Energie im Vergleich zu der, die zum Vermahlen von unbehandeltem, festen organischem Abfallmaterial bis zum gleichen Feinheitsgrad erforderlich wäre. Diese Tatsache ist einer der Hauptaspekte des erfindungsgemäßen Verfahrens für die Energieeinsparung.

217353

<sup>19</sup>  
-24-

24.3.1980

56 656 / 12

Die Partikelgröße des versprödeten Produkts kann über einen relativ weiten Größenbereich in Abhängigkeit von Faktoren wie Art und Ausmaß des Vermahlens usw. variieren. Im allgemeinen wird der größere Teil des Materials durch ein Sieb mit 248 Maschen pro  $\text{cm}^2$  (40 mesh; das ist etwa 0,0165 inch bzw. 0,42 mm oder kleiner) durchfallen, und ein beträchtlicher Teil wird durch ein Sieb mit 6400 Maschen pro  $\text{cm}^2$  (200 mesh; das ist etwa 0,0029 inch bzw. 0,074 mm oder kleiner) durchfallen. Die größeren Teile, die unter Umständen noch nicht vollständig versprödet sind, können in die Versprödungsstufe zurückgeführt werden.

Das Produkt, das man vom Vermahlen und gegebenenfalls Klassifizieren erhält, ist ein feines, pulvriges Material. Das Produkt hat im wesentlichen das Trockengewicht des ursprünglichen, festen organischen Materials, aus dem es gemacht wurde, und hat im wesentlichen die gleichen Kohlenstoff/Sauerstoff/Wasserstoff-Verhältnisse wie das unbehandelte organische Material. Wenig Wärmewert, wenn überhaupt einer, wird bei der Versprödung verloren. Das versprödete Produkt, sofern es durch eine Behandlung mit HCl gebildet wurde, enthält nur eine kleine Menge an Chloridionen, zum Beispiel typischerweise 0,1 bis 0,2 Gewichtsprozent, obwohl sie auch bis zu 0,6 Gewichtsprozent ansteigen kann. Das Produkt, das unter Verwendung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebildet wurde, wird Sulfationen in einer Menge enthalten, die im wesentlichen in direktem Verhältnis zu der Menge der bei der Behandlung aufgenommenen Säure steht.

Das pulverisierte Produkt kann als Brennstoff verwendet werden, der in dieser feinzerteilten Form verbrannt werden kann, oder es kann mit gasförmigen, flüssigen oder festen

217353 <sup>20</sup>  
-25-

24.3.1980

56 656 / 12

Brennstoffen (im folgenden als Primärbrennstoffe bezeichnet) gemischt werden und so als Sekundärbrennstoff dienen. Dieses Mischen kann vor oder während der Verbrennung erfolgen. Auf diese Weise kann es zum Beispiel in Naturgas mitgerissen werden oder zusammen mit Naturgas über einen gesonderten Injektionsapparat in eine Verbrennungskammer eingespeist werden; es kann mit Brennstofföl angerührt und so zusammen mit diesem verfeuert werden; und es kann mechanisch mit pulverisierter Kohle vermischt und zusammen mit dieser verfeuert werden. Das als Brennstoff zu verwendende Produkt kann auch pelletisiert werden, und zwar mit oder ohne Verwendung eines Bindemittels wie Wasser, Stärke, Wachs, Mineralöl und dgl., in einer üblichen Pelletisieranlage. Schließlich kann ein Brennstoffprodukt unter Druck zu einem sehr dichten Material geformt werden.

Zusätzlich zur Verwendung als Brennstoffmaterial kann das pulverisierte Produkt als Baumaterial, zum Beispiel als Baubrett und Abdichtmaterialien, es kann als ein chemisches Aufgabegut und als ein Streckmittel für Straßenteer und dgl. verwendet werden. Der volle Bereich seiner Verwendungsarten ist zur Zeit noch nicht zur Gänze bekannt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in folgenden Beispielen erläutert, ohne es zu beschränken. In jedem Beispiel wurden die besonderen Versprödungs- und Vermahlungsverfahren befolgt wie dargelegt.

#### Ausführungsbeispiel

Eine ausreichende Menge einer Dispersion von Dimethyl-di-(hydrierter Talg-alkyl)-ammoniumchlorid wurde für die Bei-

21  
217353

-26-

24.3.1980

56 656 / 12

spiele durch Schmelzen des Salzes bei 54 °C (130 °F) hergestellt und in einer gleichen Gewichtsmenge an Äthanol gelöst. Die äthanolische Lösung wurde dann in Wasser von 60 °C (140 °F) unter heftigen Schermischungsbedingungen, wie sie zum Beispiel in einem Mischer herrschen, gegossen. Eine ausreichende Menge der äthanolischen Lösung wurde zum Erhalt einer Dispersion von etwa 4 Gewichtsprozent Dimethyl-di(hydrierter Talg-alkyl)ammoniumchlorid zugefügt. Auf diese Weise enthält die Dispersion 4 Gewichtsprozent Salz, 4 Gewichtsprozent Äthanol und 92 Gewichtsprozent Wasser.

In jedem der Beispiele der folgenden Tabellen A und B wurde eine Probe von 20 g Papier in dem Versprödungsreagens aus der Säure und der Lewis-Base des bezeichneten Typs getränkt. Das Papier wird so lange getränkt, bis es vollständig naß ist, und dann wird es ausgepreßt bis zu einem Gesamtgewicht von etwa 40 g. Das mit Versprödungsreagens getränkte Papier wird sofort in einen Ofen bei 99 °C (210 °F) und 20 % relativer Feuchtigkeit gebracht und 20 Minuten getrocknet.

Das so behandelte Papier wird in 2,54 cm (1") lange und 1,27 cm (1/2") breite Streifen geschnitten und in eine Kugelmühle mit einer 2-kg-charge an 0,95-cm-Kugeln (3/8"-Kugeln), die auf 125 °C (257 °F) vorgeheizt worden sind, gebracht. Die erhaltenen gemahlenen Papiere und Kugeln werden auf eine Walze gebracht und 10 Minuten lang gemahlen. Daran anschließend wird der Inhalt der Mühle durch ein Sieb mit 248 Maschen pro  $\text{cm}^2$  (40 mesh) gesiebt. Die Menge des gemahlenen versprödeten Materials, die durch das Sieb geht, und die Menge, die auf dem Sieb verbleibt, werden bestimmt. Die Menge (%), die durch das Sieb mit 248 Maschen pro  $\text{cm}^2$  (40 mesh) fiel, wurde berechnet als Mehlausbeute (%), die nachstehend definiert ist:

217353

<sup>22</sup>  
-27-

24.3.1980

56 656 / 12

$$\text{Mahlausb. (\%)} = \frac{\text{Papier-gew. durch Sieb}^*}{\text{Pap.-gew. auf Sieb}^* + \text{Pap.-gew. durch Sieb}^*} \times 100$$

\* Sieb mit jeweils 248 Maschen pro  $\text{cm}^2$  (40 mesh)

In den Beispielen der Tabelle A wurde Packpapier mit einem Versprödungsreagens aus 0,5%iger Schwefelsäure und einem Gehalt an Versprödungsadditiv des angegebenen Typs und in der angegebenen Menge versprödet. Die Tabelle A gibt die Gewichtsprozente der anfangs behandelten 20 g Packpapier, die nach 10minütiger Kugelvermahlung bei  $125^{\circ}\text{C}$  durch ein Sieb mit 248 Maschen pro  $\text{cm}^2$  (40 mesh) fielen, an.

Jeweils für die besten Resultate der Tabellen A und B wurde die Mahleffizienz für einerseits Packpapier (Tabelle C) und andererseits Zeitungspapier (Tabelle D) bei fünf verschiedenen Temperaturen bestimmt. In beiden Tabellen C und D ist die wirksame Konzentration der quartären Ammoniumverbindung 75 % der normalen Konzentration, die auf das Trockengewicht des behandelten Papiers bezogen ist.

217353

23  
-28-

24.3.1980

56 656 / 12

Tabelle A

Packpapier, versprödet mit 0,5%iger  $H_2SO_4$  und Kugelvermahlen bei 125 °C

Bei- spiel	Versprödungs- additiv	Additiv- konzentration	Mahlausbeute (%) (bei einem Sieb mit 248 Maschen pro $cm^2$ )
1	Tetraäthyl- ammoniumbromid	0,1	30
2	"	0,2	30
3	"	0,01	45
4	"	0,001	35
5	Dimethyl-di (hydrierter Talg- alkyl)-ammonium- chlorid	0,1 ++	32
6	"	0,01 ++	70
7	"	0,001 ++	32
8	keines	-	34
9	Harnstoff	0,1	20
10	"	0,2	18
11	"	0,5	14

+ bezogen auf das Papiertrockengewicht

++ Die wirksame Konzentration des quartären Ammonium-  
chlorids ist 75 %.

217353

24  
-29-

24.3.1980

56 656 / 12

In den Beispiel 12 bis 22 der Tabelle B wurden 20 g Packpapier mit einer 0,2%igen Schwefelsäure-Versprödung versprödet.

Tabelle B

Packpapier, versprödet mit 0,2 %  $H_2SO_4$  und Kugelvermahlen bei 125 °C

Bei- spiel	Versprödungs- additiv	Additiv Konzentration +	Mahlausbeute (%)
12	Dimethyl-di (hydrierter Talg- alkyl)ammonium- chlorid	0,1	20
13	"	0,01	27
14	"	0,001	39
15	"	0,0001	26
16	Dimethyl-(kokos- alkyl)-ammoniumchlorid	0,1	5
17	"	0,01	18
18	"	0,001	10
19	keines	-	21
20	$K_2Cr_2O_7$	0,1	5
21	$K_2Cr_2O_7$	0,01	18
22	$K_2Cr_2O_7$	0,001	27

\* Die wirksame Konzentration für das quartäre Ammoniumchlorid ist 75 % des aufgeführten Werts und bezieht sich auf das Trockengewicht des Papiers.

217353

35  
-30-

24.3.1980  
56 656 / 12

Tabelle C

Einsatz von Packpapier und Mahlausbeute (%), bezogen  
auf die Versprödungsreaktanten, bei verschiedenen Mahl-  
temperaturen

Bei- spiel	Versprödungs- reagens	Mahltemperatur				
		150 °C	125 °C	100 °C	50 °C	20 °C
23	0,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,01 % Dimethyl- di-(hydrierter Talg-alkyl)- ammoniumchlorid	72	74	40	26	26
24	"		46 <sup>++</sup>			
25	0,2 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,001 % Dimethyl- di(hydrierter Talg-alkyl)- ammoniumchlorid	36	39	13	6	13
26	0,2 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23	21	9	10	9
27	0,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		34		12	

<sup>+</sup> Die wirksame Konzentration des Salzes ist 75 %.

<sup>++</sup> Dispersion, hergestellt in Wasser allein

217353 -31-

<sup>26</sup>  
-31-

24.3.1980

56 656 / 12

Tabelle D

Einsatz von Zeitungspapier und Mahlausbeute (%), bezogen auf die Versprödungsreaktanten, bei verschiedenen Mahltemperaturen

Bei- spiel	Versprödungs- reagens	150 °C	125 °C	100 °C	50 °C	20 °C
28	0,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,01 % Dimethyl-di- (hydrierter Talg-alkyl)- ammoniumchlorid	92	100	59	27	28
29	0,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	71	54	37	24	27
30	0,2 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,001 % Dimethyl-di- (hydrierter Talg-alkyl)- ammonium- chlorid	65	40	17	-	-
31	0,2 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40	30	28	18	27

+

Die wirksame Konzentration des quartären Salzes ist 75 %.

217353

27  
-32-

24.3.1980

56 656 / 12

Das Beispiel 8 in Tabelle A und das Beispiel 19 in Tabelle B repräsentieren die Vergleichsbeispiele für ein Versprödungsreagens aus nur einer wässrigen Lösung von  $H_2SO_4$ . In Beispiel B, in dem das Versprödungsreagens 0,5%ige  $H_2SO_4$  war, fielen 34 % des versprödeten Materials durch ein Sieb mit 248 Maschen pro  $cm^2$  (40 mesh) im Vergleich zu nur 21 % bei Beispiel 19, bei dem das Versprödungsreagens 0,2%ige Schwefelsäure war. Die Verbesserung, die bei 0,5%iger  $H_2SO_4$  durch Zusatz von 0,1 % Dimethyl-di(hydrierter Talg-alkyl)-ammoniumchlorid zu dem Versprödungsreagens von Beispiel 8 zu erreichen ist, wird in Beispiel 6 dargelegt, bei dem eine Mahlausbeute von 70 % erzielt wurde. Ähnliche Erhöhungen der Mahlausbeute werden durch Hinzufügen von Dimethyl-di-(hydrierter Talg-alkyl)-ammoniumchlorid zu dem Versprödungsreagens aus 0,2%iger Schwefelsäure erzielt, wie aus den Ergebnissen der Beispiele 13 bis 15 zu ersehen ist.

In den Beispielen 32 bis 43 wurde eine 20-g-Probe in einem Versprödungsreagens aus 0,5 % Schwefelsäure und 0,0075 % Additiv getränkt, um den weiten Bereich der wirksamen quartären Ammoniumverbindungen zu demonstrieren. Das Verfahren wurde wie in den vorhergehenden Beispielen ausgeführt, d. h., das getränkte Papier wurde zur Entfernung von überschüssigem Reagens zwischen Rollen ausgedrückt und in einen Ofen bei  $93^{\circ}C$ , ( $200^{\circ}F$ ) und 20 % relativer Feuchtigkeit gebracht.

Das behandelte Papier wurde in 2,54 cm (1") lange und 0,64 cm (1/4") breite Streifen geschnitten und in eine Kugelmühle mit einer 2-kg-Charge von 0,95 cm (3/8") Stahlkugeln gebracht, die auf  $125^{\circ}C$  ( $257^{\circ}F$ ) aufgeheizt worden sind, und 10 Minuten gemahlen. Der Inhalt der Mühle wird auf ein Sieb von 248 Maschen pro  $cm^2$  (40 mesh) gebracht und gesiebt; die Menge des versprödeten Materials, die durch das Sieb fällt, und die Menge, die auf dem Sieb bleibt, werden be-

217353

<sup>28</sup>  
-33-

24.3.1980  
56 656 / 12

stimmt.

Tabelle E

Packpapier versprödet mit 0,5 %<sup>+</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0,0075 %<sup>+</sup> Versprödungsadditiv und Kugelvermahlen bei 125 °C

Bei- spiel	Versprödungs- additiv	Nasses Papier (Gewicht)	Mahlausbeute (%)
32	keines - (Vergleich)	42,2	38,7
33	Dimethyl-di(hydrierter Talg-alkyl)-ammonium- chlorid	40,0	74,2
34	Dimethyl-di(kokos-alk- yl)-ammoniumchlorid	36,9	68,1
35	Trimethyl-(kokos-alkyl)- ammoniumchlorid	43,1	51,4
36	Trimethyl-(talg-alkyl)- ammoniumchlorid	38,1	54,8
37	Trimethyl-dodecyl- ammoniumchlorid	41,5	47,4
38	Trimethyl-hexadecyl- ammoniumchlorid	42,2	49,0
39	Methyl-bis(2-hydroxy- äthyl)-oleyl-ammonium- chlorid	41,6	71,7
40	Methyl-polyoxyäthylen- (15)-octadecyl- ammoniumchlorid	41,3	53,6
41	Trimethyl-(soya-alkyl)- ammoniumchlorid	41,1	60,9
42	Trimethyl-octadecyl- ammoniumchlorid	40,6	52,0
43	N,N,N',N',N'-Penta- methyl-N-(talg-alkyl)- 1,3-propan-di- ammoniumchlorid	38,7	55,2

<sup>+</sup> wirksame Konzentration der quartären Ammoniumverbindung,  
bezogen auf das Trockengewicht des Papiers.

217353

29  
-34-

24.3.1980

56 656 / 12

In den Beispielen 44 bis 51 wurde HCl als Versprödungssäure in Verbindung mit den bezeichneten quartären Ammoniumverbindungen verwendet. Es wurden die Verfahrensweisen der Beispiele 32 bis 43 befolgt, und es wurden die drei wirksamsten quartären Ammoniumverbindungen aus der Tabelle E eingesetzt.

Tabelle F

Bei- spiel	Additiv	wirksame Additiv- konzentration	Mahlausbeute (%)
44	keines	(Vergleich)	57,0
45	Methyl-bis(2-hydroxy- äthyl)-oleyl-ammonium- chlorid	0,0075	69,3
46	Dimethyl-di(kokos- alkyl)-ammonium- chlorid	0,0075	49,2
47	Dimethyl-di(kokos- alkyl)-ammonium- chlorid	0,0037	33,5
48	Dimethyl-di(kokos- alkyl)-ammonium- chlorid	0,150	33,5
49	Dimethyl-di(hydrier- ter Talg-alkyl)- ammoniumchlorid	0,0075	52,1
50	Methyl-bis(2-hydroxy- äthyl)-oleyl- ammoniumchlorid	0,00375	48,6
51	Methyl-bis(2-hydroxy- äthyl)-oleyl- ammoniumchlorid	0,015	50,3

217353 -35-

30

24.3.1980

56 656 / 12

Die Verfahrensweisen der Beispiele 1 bis 42 wurden in den Beispielen 53 bis 67 der Tabellen F, G und H befolgt, wobei das Versprödungsreagenz 0,5%ige  $H_2SO_4$  war und das Versprödungsadditiv in den aufgeführten Konzentrationen eingesetzt wurde, was zu den angegebenen Mahlausbeuten führte.

Tabelle G<sup>++</sup>

Packpapier, versprödet mit 0,5 %<sup>+</sup>  $H_2SO_4$  und Methyl-bis-(2-hydroxyäthyl)-oleyl-ammoniumchlorid und Kugelmahlen bei 125 °C

Beispiel	% <sup>+</sup> Additiv	Mahlausbeute (%)
52	0,00075	60,0
53	0,0046	64,0
54	0,0075	71,7
55	0,045	44,9
56	0,090	48,2

<sup>+</sup> bezogen auf das Trockengewicht des Papiers

<sup>++</sup> vgl. Beispiel 32 als Vergleich (38,1 % Mahlausbeute)

217353

34  
-36-

24.3.1980

56 656 / 12

Tabelle H

Packpapier, versprödet mit 0,5 %<sup>+</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Dimethyl-di(hydrierter Talg-alkyl)-ammoniumchlorid und Kugelmahlen bei 125 °C

Beispiel	% <sup>+</sup> Additiv	Mahlausbeute (%)
57	0,00085	64,0
58	0,0047	68,2
59	0,0080	70,9
60	0,051	41,6
61	0,084	40,0

<sup>+</sup> bezogen auf das Trockengewicht des Papiers

Tabelle I

Packpapier, versprödet mit 0,5 %<sup>+</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Dimethyl-di(kokos-alkyl)-ammoniumchlorid und Kugelmahlen bei 125 °C

Beispiel	% <sup>+</sup> Additiv	Mahlausbeute (%)
62	0,00085	53,7
63	0,0034	59,9
64	0,0075	63,0
65	0,057	75,4
66	0,075	68,0
67	0,150	43,1

<sup>+</sup> bezogen auf das Trockengewicht des Papiers

37  
**217353**

-37-

24.3.1980  
56 656 / 12

Aus den Ergebnissen der Beispiele 48 bis 58 folgt, daß die wirksame aktive Konzentration des Versprödungsadditivs im Bereich von 0,00075 bis etwa 0,2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Trockengewicht des organischen Materials, liegt. In den exemplarischen Ausführungsformen der Erfindung werden die höchsten Mahlausbeuten erhalten, wenn das Versprödungsreagens von etwa 0,002 bis 0,075 Gewichtsprozent in der Gegenwart von etwa 0,5 %  $H_2SO_4$  gegenwärtig ist. Die am meisten bevorzugte Konzentration liegt zwischen 0,005 bis 0,0075, bezogen auf das Trockengewicht des organischen Anteils. Natürlich hängt die exakte Konzentration des Versprödungsadditivs von der gewählten quartären Verbindung, der gewählten Säure, der gewählten Säurekonzentration und dem Typ des behandelten organischen Anteils ab.

Die Verbesserung in der Mahlwirkung, die in den Tabellen C und D dargestellt ist, zeigt sich auch in einer eignifikanten Herabsetzung der Mahltemperatur für Material, das mit einem Versprödungsreagens aus etwa 0,5 % Schwefelsäure und etwa 0,01 % Dimethyl-di(hydrierter Talg-alkyl)-ammoniumchlorid versprödet wurde. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Mahltemperaturen zwischen Raumtemperatur und etwa 150 °C variieren. Der bevorzugte Mahltemperaturbereich liegt etwa zwischen 100 und 150 °C und vorzugsweise zwischen 125 und 150 °C.

Der genaue Mechanismus, nach dem eine quartäre Ammoniumverbindung die Versprödung von Zellulosematerial erhöht und die Mahlwirkung verbessert, wird nicht vollständig verstanden. Es ist jedoch klar, daß die Temperatur der Versprödungsreaktion um etwa 14 bis 56 °C (25 bis 100 °F) herabgesetzt

217353

<sup>33</sup>  
-98-

24.3.1980

56 656 / 12

werden kann und daß erhöhte Mengen auf wirksamere Weise in fein verteilte Form übergeführt werden können. Es wird angenommen, daß die quartäre Ammoniumverbindung für das organische Material ein Anschwellmittel ist und dabei die kristalline Struktur durchdringt, wodurch die Säure wirksamer in Funktion treten kann. Dieses Anwachsen an Wirksamkeit ist bezeichnet dafür, daß hier für die Durchführung der Versprödungsstufe eine entsprechende Reduzierung des erforderlichen Energieverbrauchs zu beobachten ist.

Eine eignifikante Verfahrensbedingung, die in den ausgeführten obigen Beispielen beobachtet wurde, ist, daß die quartäre Ammoniumverbindung in der wässrigen Phase zu einer einheitlichen Dispersion gemischt werden muß. Es wird angenommen, daß eine einheitliche Dispersion dem Versprödungsadditiv erlaubt, in das organische Material einzudringen. Wenn zum Beispiel wie in Beispiel 24 die quartäre Ammoniumverbindung in Wasser allein dispergiert wurde, so erhöhte sich die Mahlwirksamkeit nicht so bemerkenswert wie vergleichsweise bei den erfindungsgemäßen äthanolischen Dispersionen.

Es geht somit hervor, daß die Aufgaben, die vorstehend dargelegt wurden oder aus der Beschreibung hervorgehen, auf wirksame Weise erfüllt werden; da bei der Ausführung des vorstehenden Verfahrens bestimmte Änderungen gemacht werden können, ohne vom Wesen und vom Umfang der Erfindung abzuweichen, ist es beabsichtigt, daß alles Material in der vorstehenden Beschreibung als Erläuterung und nicht als Begrenzung anzusehen ist.

217353 -34-

24.3.1980  
56 656 / 12

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Behandlung des organischen Anteils von festem Abfall und Zellulosematerial zwecks Überführung in ein pulvriges Material, gekennzeichnet dadurch, daß man das zu behandelnde Material mit einer Säure in Gegenwart einer wirksamen Menge an einer quartären Ammoniumverbindung zur Bildung eines versprödeten Materials, das leicht in eine fein zerteilte Form übergeführt werden kann, behandelt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das behandelte Material ein städtischer Müll ist.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das behandelte Material Holz, Holzprodukte, Holzabfall oder eine Mischung daraus ist.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das behandelte Material landwirtschaftliche Ernten, landwirtschaftliche Produkte, landwirtschaftliche Abfälle oder Mischungen daraus ist.
5. Verfahren nach den Punkten 1, 2, 3 oder 4, gekennzeichnet dadurch, daß die quartäre Ammoniumverbindung eine substituierte quartäre Ammoniumverbindung ist.
6. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß die substituierte quartäre Ammoniumverbindung wenigstens einen langkettigen Kohlenwasserstoffrest enthält.
7. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß der bzw. die langkettigen Kohlenwasserstoffreste Alkylreste mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen sind.

217353

35  
-2-

24.3.1980

56 656 / 12

8. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß die quartäre Ammoniumverbindung ein Chloridsalz ist.
9. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß die alkylsubstituierte quartäre Ammoniumverbindung ein Dialkyldimethyl-ammoniumchlorid ist.
10. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Dialkyl-dimethyl-ammoniumchlorid ein Dimethyl-di(hydrierter Talg-Alkyl)ammoniumchlorid ist.
11. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß das Dimethyl-di(hydrierter Talg-Alkyl)-Ammoniumchlorid in Form einer wässrigen Dispersion zugesetzt wird.
12. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Dialkyl-dimethyl-ammoniumchlorid ein Dimethyl-di(Kokos-Alkyl)-ammoniumchlorid ist.
13. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß die alkylsubstituierte quartäre Ammoniumverbindung ein Alkyl-trimethyl-ammoniumchlorid ist.
14. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß die substituierte quartäre Ammoniumverbindung ein Methyl-(polyoxyethylen)-alkyl-ammoniumchlorid ist.
15. Verfahren nach den Punkten 1, 2, 3 oder 4, gekennzeichnet dadurch, daß die quartäre Ammoniumverbindung in einer wirksamen Konzentration zwischen etwa 0,000075 und 0,2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Trockengewicht des zu behandelnden Materials, vorliegt.

217353

36  
-3-

24.3.1980

56 656 / 12

16. Verfahren nach Punkt 15, gekennzeichnet dadurch, daß die wirksame Konzentration der quartären Ammoniumverbindung zwischen etwa 0,00075 und 0,15 Gewichtsprozent liegt.
17. Verfahren nach Punkt 16, gekennzeichnet dadurch, daß die wirksame Konzentration der quartären Ammoniumverbindung zwischen etwa 0,005 und 0,1 Gewichtsprozent liegt.
18. Verfahren nach den Punkten 1, 2, 3 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Säure eine Mineralsäure ist.
19. Verfahren nach Punkt 18, gekennzeichnet dadurch, daß die Mineralsäure Schwefelsäure ist.
20. Verfahren nach Punkt 18, gekennzeichnet dadurch, daß die Mineralsäure Chlorwasserstoffsäure ist.
21. Verfahren nach Punkt 18, gekennzeichnet dadurch, daß die Mineralsäure ein Gemisch aus wenigstens zwei Mineralsäuren ist.
22. Verfahren nach Punkt 19, gekennzeichnet dadurch, daß die quartäre Ammoniumverbindung ein Dialkyl-dimethyl-ammoniumchlorid ist.
23. Verfahren zur Behandlung des organischen Anteils von festen Abfällen und Zellulosematerial zwecks Überführung in ein pulvriges Material nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man das Material mit einem Versprödungsreagens aus Schwefelsäure und einem Dialkyl-dimethyl-

ammoniumchlorid behandelt, wobei die Säure in einem Bereich zwischen etwa 0,1 und 5 Gewichtsprozent und das Dialkyl-dimethyl-ammoniumchlorid in einem wirksamen Konzentrationsbereich zwischen etwa 0,000075 und 0,2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Trockengewicht des zu behandelnden Materials, vorliegt.

24. Verfahren nach Punkt 23, gekennzeichnet dadurch, daß das zu behandelnde Material städtischer Müll ist.
25. Verfahren nach Punkt 24, gekennzeichnet dadurch, daß das Dialkyl-dimethyl-ammoniumchlorid ein Dimethyl-di(hydrierter Talg-alkyl)-ammoniumchlorid ist.
26. Verfahren nach Punkt 25, gekennzeichnet dadurch, daß die quartäre Ammoniumverbindung in Form einer wäßrigen Dispersion zugegeben wird.
27. Verfahren nach Punkt 26, gekennzeichnet dadurch, daß die wäßrige Dispersion
  - durch Schmelzen des Dimethyl-di(hydrierter Talg-alkyl)-ammoniumchlorids
  - durch Auflösen des geschmolzenen Dimethyl-di-(hydrierter Talg-alkyl)-ammoniumchlorids in Ethanol und
  - durch Dispergieren dieser ethanolischen Lösung des Dimethyl-di(hydrierter Talg-alkyl)-ammoniumchlorids in Wasser unter mischenden Bedingungen hergestellt wird.

217353

38  
-5-

24.3.1980

56 656 / 12

28. Verfahren nach Punkt 27, gekennzeichnet dadurch, daß die wirksame Konzentration des Dimethyl-di(hydrierter Talgalkyl)-ammoniumchlorids zwischen etwa 0,0005 und 0,01 Gewichtsprozent liegt.
29. Verfahren nach Punkt 27, gekennzeichnet dadurch, daß die Säurekonzentration zwischen etwa 0,1 und 1 Gewichtsprozent und die wirksame Konzentration an Dimethyl-di(hydrierter Talgalkyl)-ammoniumchlorid zwischen etwa 0,0005 und 0,01 Gewichtsprozent liegt.