



(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 596/95

(51) Int.Cl.⁶ : **C01B 31/32**

(22) Anmeldetag: 3. 4.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 3.1998

(45) Ausgabetag: 25.11.1998

(56) Entgegenhaltungen:

DE 4241246A1

(73) Patentinhaber:

DONAU CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
A-1030 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

ZIMMERMANN JOHANN ING.
PETTNEU, TIROL (AT).
WIESBÜCK RAINER DR.
TRASDORF, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR STOFFLICHEN VERWERTUNG VON MIT ORGANISCHEN VERBINDUNGEN BELADENER AKTIVKOHLE

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stofflichen Verwertung von mit organischen Verbindungen, insbesondere organischen Halogenverbindungen, beladener Aktivkohle, worin die beladene Aktivkohle mit Calciumoxid und Koks in einem Lichtbogenofen bei Temperaturen von mehr als 1800°C im wesentlichen zu Calciumcarbid und Ofengas, welches im wesentlichen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff besteht, sowie gegebenenfalls anorganischen Halogeniden umgesetzt und das dabei entstehende Ofengas von der Austrittstemperatur rasch auf eine Temperatur von 20°C bis 30°C abgekühlt wird, wobei die Verweilzeit bei der Abkühlung des Ofengases im Temperaturbereich von 450°C bis 200°C von 0,1 s bis 10 s beträgt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur stofflichen Verwertung von mit organischen Verbindungen, insbesondere organischen Halogenverbindungen, beladener Aktivkohle.

Für die Entsorgung bzw. die Verwertung von beladener Aktivkohle stehen derzeit im wesentlichen drei Möglichkeiten zur Verfügung.

5 1. Deponierung: Bei der Deponierung erfolgt weder eine Nutzung der Wertstoffe, d.i. im wesentlichen die Aktivkohle, noch des Energieinhaltes der Aktivkohle. Die Deponierung stellt lediglich einen Aufschub der sich im allgemeinen mit umweltrelevanten Stoffen ergebenden Probleme dar.

2. Thermische Behandlung: Bei der thermischen Behandlung erfolgt eine Nutzung des Energieinhaltes der Aktivkohle in Verbrennungsanlagen. In Abhängigkeit von der Konzentration und der Natur der
10 Beladungen der Aktivkohle kommt es hier zu Problemen auf der Abgasseite. So führen höhere Chloridgehalte an der Aktivkohle von beispielsweise mehr als 2 Gew.-% zu einer starken Erhöhung der Dioxinkonzentration sowie der Konzentration an flüchtigen Schwermetallen im Abgas und in der Flugasche, die daher nachgeschalteten, apparativ aufwendigen und kostenintensiven Behandlungen unterworfen bzw. entsorgt werden müssen. Die thermische Behandlung stellt keine stoffliche Verwertung dar, und dem daraus erhältlichen energetischen Nutzen steht die Problematik im Zusammenhang mit den
15 Folgeprodukten entgegen.

3. Reaktivierung: In Abhängigkeit von ihrer physikalischen und chemischen Struktur sowie der Beladung können bestimmte Aktivkohlen thermisch reaktiviert werden. Dabei erfolgt eine Desorption der Beladung bei Temperaturen in der Größenordnung von 800 °C. Aufgrund des Abbrandes, welcher mindestens 10
20 Gew.-% beträgt, eignen sich nur körnige Aktivkohle oder Pellets aus Steinkohle oder Kokosnußschale für dieses Verfahren. Pulverkohle, Aktivkoks oder Aktivkohle aus Braunkohlen können nicht eingesetzt werden. Die desorbierten Produkte müssen ebenfalls einer apparativ aufwendigen und kostenintensiven Behandlung bzw. Entsorgung unterworfen werden. Dieses Verfahren stellt eine stoffliche Verwertung der Aktivkohle, jedoch nicht ihrer Beladung dar.

Es ist daher ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur stofflichen Verwertung von mit organischen Verbindungen, insbesondere organischen Halogenverbindungen, beladener Aktivkohle bereitzustellen, welches sowohl eine Verwertung der Aktivkohle als auch eine zumindest teilweise Verwertung der Beladung ermöglicht und worin Aktivkohlen verschiedenster Struktur und Beschaffenheit eingesetzt werden können. Es ist ein weiteres Ziel dieser Erfindung ein Verfahren bereitzustellen, worin die Bildung umweltrelevanter Stoffe nicht oder nur in einem eingeschränkten Umfang erfolgt.
30

Aus der DE 42 41 246 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid durch Umsetzung einer Kohlenstoffkomponente mit Calciumoxid im elektrischen Lichtbogenofen beschrieben, wobei man als Kohlenstoffkomponente zerkleinerte Kunststoffabfälle einsetzt, die in Gegenwart von feinteiligem Calciumoxid bei Temperaturen von 600-1400 °C im Kammerofen verkocht wurden. Auf diese Weise ist eine praktisch
35 vollständige und umweltfreundliche Verwertung von Kunststoffabfällen möglich, wobei gleichzeitig eine besonders kostengünstige Kohlenstoffkomponente für den Calciumcarbidprozeß erschlossen wird.

Die vorgenannten Ziele werden erfindungsgemäß durch ein Verfahren erreicht, worin die beladene Aktivkohle mit Calciumoxid und Koks in einem Lichtbogenofen bei Temperaturen von mehr als 1800 °C im wesentlichen zum Calciumcarbid und Ofengas, welches im wesentlichen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff besteht, sowie gegebenenfalls anorganischen Halogeniden umgesetzt und das dabei entstehende Ofengas rasch von der Austrittstemperatur auf eine Temperatur von 20 °C bis 30 °C abgekühlt wird, wobei die Verweilzeit des Ofengases bei Temperaturen von 450 °C bis 200 °C 0,1 s bis 10 s beträgt.

Unter der Bezeichnung "Aktivkohle" werden in der gesamten Beschreibung sowie in den Patentansprüchen Aktivkohlen verschiedenster physikalischer und chemischer Struktur verstanden, insbesondere körnige und pulverige Aktivkohlen, Aktivkoks, Graphit- oder Rußabfälle. Es kann sich dabei sowohl um sogenannte Luftkohlen aus der Luft- und Abgasreinigung als auch um sogenannte Wasserkohlen aus der Wasseraufbereitung handeln. Der prozentuelle Anteil der Beladung kann in Abhängigkeit von der Natur der Beladung und der Aktivkohle sowie von dem vorhergehenden Verfahren, worin die Aktivkohle eingesetzt wurde, breit variieren und beträgt im Fall von organischen Halogenverbindungen beispielsweise durchschnittlich 15
50 Gew.-%, berechnet auf Basis des Halogens.

Die Aktivkohle und die darauf adsorbierten organischen Verbindungen, insbesondere die organischen Halogenverbindungen, werden mit Calciumoxid und Koks in einem Lichtbogenofen quantitativ zu schmelzflüssigem Calciumcarbid sowie zu Ofengas, welches im wesentlichen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff besteht, umgesetzt, wobei die gegebenenfalls vorhandenen organischen Halogenverbindungen als anorganisches Halogenid im Carbid verbleiben. Die Umsetzung kann vereinfacht durch die nachstehende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden, worin KW-X für verschiedene halogengenhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen steht:



Die flüchtigen anorganischen Halogenide, bei welchen es sich z.B. um Alkalichloride sowie um Schwermetallchloride handelt, werden über den Gasstrom ausgetragen.

- 5 Das Auftreten von Chloriden im Abgasstrom ist insbesondere im Hinblick auf die Bildung von umweltrelevanten Verbindungen, wie Dioxinen und Furanen, von Bedeutung. Die Bildung derartigen Verbindungen wird insbesondere durch die folgenden Faktoren begünstigt:

- Gastemperaturen von 200 °C bis 450 °C
- hohe Verweilzeiten bei derartigen Temperaturen
- 10 - einen hohen Chloridgehalt im Abgas
- freie Kohlenstoff- oder Kohlenwasserstoffverbindungen
- vorhandene Ansatzmöglichkeiten für Dioxin- und Furanvorläuferverbindungen an Oberflächen von Stäuben.

- 15 Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist die Rekombination von Dioxin- und Furanvorläufern zu den entsprechenden umweltrelevanten Verbindungen praktisch ausgeschlossen. Die einzelnen Werte für die Verweilzeiten bei Temperaturen von 450 °C bis 200 °C können in Abhängigkeit von der jeweiligen Prozeßführung, bzw. von Parametern, wie dem Gasdurchsatz oder dem Kühlflüssigkeitseintrag, innerhalb des beanspruchten Bereiches variieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend anhand eines Beispiels erörtert.

- 20 Das Verfahren wird in einem Carbidofen in Form eines gedeckten Lichtbogenofens mit drei hohlen Söderberg-Elektroden durchgeführt. Zur Calciumcarbidherstellung wird der grobe Hauptanteil der Rohstoffe, Calciumoxid und Koks, üblicherweise über einen Grobmöller eingetragen. Der Feinanteil der Rohstoffe kann durch das Hohlelektrodensystem direkt in das heiße Carbidschmelzbad eingetragen werden.

- 25 Als Aktivkohle wird beispielsweise eine Aktivkohle mit einer Körnung von 10 mm eingesetzt, welche eine Halogenkohlenwasserstoffbeladung von durchschnittlich 15 Gew.-% enthält.

- Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die pneumatisch in einen Bunker geförderte, mit organischen Verbindungen, insbesondere organischen Halogenverbindungen, beladene Aktivkohle je nach elektrischer Ofenleistung aus dem Bunker in die Hohlelektrode dosiert. Diese Elektrode ist zur Vermeidung und Erkennung von Blockierungen mit einem konstanten Gasstrom beaufschlagt. Dadurch wird das über die
30 Hohlelektrode zugesetzte Einsatzmaterial, welches die beladene Aktivkohle umfaßt, bei seinem Austritt aus der Elektrode sofort in die Lichtbogenzone, die eine Temperatur von mehr als 1800 °C besitzt, eingetragen. Bei durchschnittlicher Ofenfahrweise können so etwa 20 Gew.-% des Koksrohstoffes in Form von beladener Aktivkohle eingebracht werden.

- Wie bereits vorstehend angeführt, wird die beladene Aktivkohle im Carbidofen mit dem Calciumoxid
35 und Koks zu schmelzflüssigem Carbid, Ofengas und gegebenenfalls Halogenidverbindungen umgesetzt. Der entstehende Gasstrom, dessen Hauptanteile Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Staub sind, wird mit einem Durchsatz von etwa 1 Nm³/s noch heiß mit einer Temperatur von mindestens 800 °C in einen Waschturm mit nachgeschaltetem Desintegrator in Form eines Naßwäschers geführt und schnell auf 20-30 °C abgekühlt, wobei die Verweilzeit bei Temperaturen von 450 °C bis 200 °C etwa 1 s beträgt.

- 40 Auf diese Weise ist es möglich, mit organischen Verbindungen beladene Aktivkohle und einen Teil der Beladung einer stofflichen Verwertung zuzuführen und die Konzentration an umweltrelevanten Verbindungen im Abgas auf Werte zu verringern, welche weit unter den für die jeweiligen Verbindungen erlaubten Grenzwerten liegen. Dioxine und Furane werden im Abgas nicht festgestellt.

45 Patentansprüche

1. Verfahren zur stofflichen Verwertung von mit organischen Verbindungen, insbesondere organischen Halogenverbindungen, beladener Aktivkohle, **dadurch gekennzeichnet**, daß die beladene Aktivkohle
50 mit Calciumoxid und Koks in einem Lichtbogenofen bei Temperaturen von mehr als 1800 °C im wesentlichen zu Calciumcarbid und Ofengas, welches im wesentlichen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff besteht, sowie gegebenenfalls anorganischen Halogeniden umgesetzt und das dabei entstehende Ofengas von der Austrittstemperatur rasch auf eine Temperatur von 20 °C bis 30 °C abgekühlt wird, wobei die Verweilzeit des Ofengases bei Temperaturen von 450 °C bis 200 °C von 0,1 s bis 10 s beträgt.
- 55 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die beladene Aktivkohle in den Lichtbogenofen durch eine Hohlelektrode zugesetzt wird.