

## Vernichtung von FCKW unter Rückgewinnung von Fluß- und Salzsäure

Rudolf Siegismut Hug\*

Mit dem Ende der FCKW-Produktion und dem Verwendungsverbot, das Hand in Hand gehen muß mit der Einführung von umweltschonenden Ersatzprodukten für die Kältetechnik und für Thermostatisierungsschäume, entsteht das Problem, die weltweit in Kältemaschinen, Schäumen und Lager gebunkerten FCKW-Mengen zu entsorgen. Die gebunkerten Mengen der verschiedenen FCKW-Typen lassen sich nur grob abschätzen. Es dürften aber weltweit sicherlich über 1 Mio. t sein. Zum Schutz der Umwelt ist sicherzustellen, daß die gebunkerten Mengen möglichst leakagefrei gesammelt und umweltschonend entsorgt werden. Dabei ist zu gewährleisten, daß bei der Vernichtung der FCKW keine neuen Abgas- oder Abfallprobleme entstehen. Gefordert wird eine rückstandsarme Kreislaufwirtschaft. Die FCKW sollten auf möglichst hohem Niveau verwertet werden. Danach ergibt sich folgendes abgestufte Vorgehen:

Erstes Verwertungsniveau: Primärrecycling. Reinigen des Produktes von Verunreinigungen, z.B. Öl, Wasser und Säuren, sowie Wiederverwenden des Produktes in Originalqualität (nach dem Verwendungsverbot der FCKW nicht mehr gestattet).

Zweites Verwertungsniveau: Sekundärrecycling. Stoffliche Verwertung der FCKW (Sekundärrohstoffe) durch Spaltung in die Ausgangsprodukte Flußsäure und Salzsäure, die als Wertstoffe wieder eingesetzt werden.

Drittes Verwertungsniveau: Verbrennung der FCKW unter Anfall von Rückständen, die deponiert werden müssen.

Grundsätzlich soll eine geringere Verwertungsstufe nur angewandt werden, wenn keine höherwertige möglich ist. Die stoffliche Verwertung von gebrauchtem FCKW (Sekundärrohstoff) zu Flußsäure und Salzsäure wird als Sekundärrecycling bezeichnet, im Gegensatz zur Wiederaufarbeitung zum Originalprodukt, dem Primärrecycling.

FCKW zeichnen sich durch große thermische Stabilität aus. Eine Spaltung ist daher nur bei hohen Temperaturen möglich. Als Spaltprodukte fallen hochkorrosive Stoffe wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff und Chlor an. Bei einem thermischen Spaltverfahren muß durch geeignete Verfahrensparameter sicher verhindert werden, daß Dioxine und Phosgene entstehen.

### 1 Verfahren

Im Jahre 1981 wurde von der Hoechst AG ein Hochtemperatur-Spaltverfahren zur Entsorgung von FCKW-Abgasen entwickelt. Eine Spaltanlage ist im Produktionsverbund zur Abgasreinigung seit 1983 erfolgreich in Betrieb. Dieses Verfahren wurde weiterentwickelt, um nach dem Produktions- und Verwendungsverbot der FCKW die gebunkerten Mengen umweltschonend vernichten zu können.

In Versuchsreihen wurde das optimale Verfahren zum Einbringen der hohen Spalttemperaturen ermittelt. So wurde z.B. Spaltgas in einem Reaktor mittels Elektroheizung aufgeheizt. Es zeigte sich, daß selbst bei Temperaturen von ca. 1000 °C nicht alle FCKW-Typen vollständig gespalten werden.

Die wasserstoffhaltigen H-FCKW reagieren dabei wesentlich besser als die perhalogenierten Verbindungen wie z.B.  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (R12) und  $\text{CClF}_3$  (R13) sowie  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$  (R113). Als nachteilig erwies sich auch die starke Korrosion an den elektrisch beheizten Wärmeübertragungsflächen durch Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff.

Bessere Spaltergebnisse wurden beim Eindüsen der FCKW in eine Hochtemperatur-Flamme (2000 bis 2600 °C) erhalten. Untersucht wurden die Brenngas-Kombinationen  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{Luft}$  und  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . Als optimale Flamme erwies sich die Knallgasflamme  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . Es zeigte sich, daß nur bei Flammentemperaturen um 2000 °C eine nahezu vollständige Zersetzung aller FCKW/H-FCKW unabhängig vom Typ und damit von der FCKW/FKW-Mischung möglich ist. Der Zersetzungsgrad in der Knallgasflamme liegt unter diesen Bedingungen über 99,99%. Durch den Einsatz von Sauerstoff statt Luft wird die zusätzliche Bildung von  $\text{NO}_x$  vermieden, und es werden höhere Flammentemperaturen erzielt. Bei Verwendung von Wasserstoff statt  $\text{CH}_4$  wird eine geringere Menge  $\text{CO}_2$  gebildet. Außerdem ist der maximale Explosionsdruck wesentlich geringer und kann so apparativ besser beherrscht werden.

Die Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff als Energiespender, dessen Reaktionsprodukt reines Wasser ist, vermeidet die Entstehung von zusätzlichem Abgasproblemen, die sonst mit kostenaufwendigen Abgasreinigungsverfahren gelöst werden müßten.

### 2 Konstruktive Realisierung

Der FCKW-Spaltreaktor besteht aus einer Reaktionskammer und einem direkt darunter angeflanschem Fallfilmkühler (Abb. 1 u. 2). Die zylindrische Reaktionskammer wird von einem wassergekühlten Stahldruckmantel geschützt. Ein metallischer Spezial-

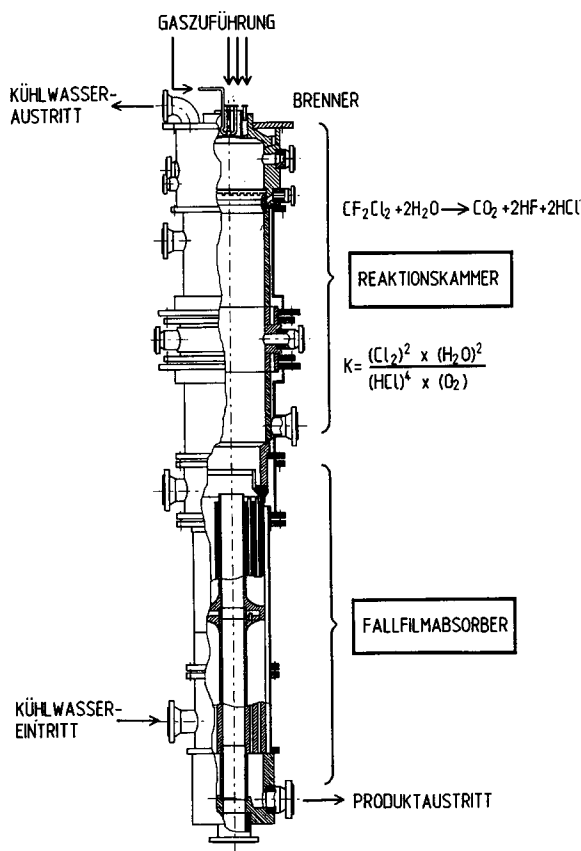


Abb. 1. FCKW-Spaltreaktor, System Hoechst.

\* Dr. R. S. Hug, Hoechst Aktiengesellschaft, 6230 Frankfurt/M. 80.

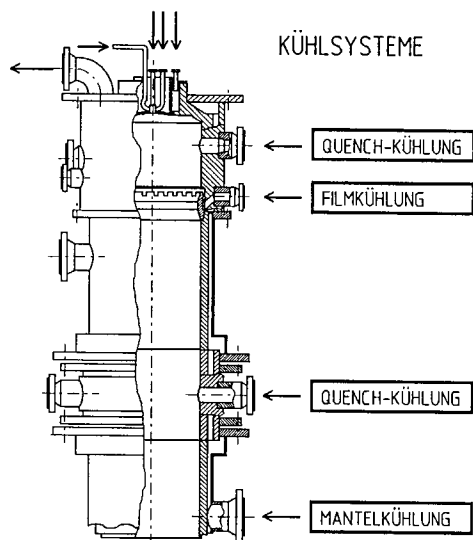


Abb. 2. Reaktionskammer des FCKW-Spaltreaktors.

brenner für Wasserstoff, Sauerstoff und FCKW ist an der oberen Stirnseite der Reaktionskammer angeflanscht. Die Reaktionskammer besteht aus Diabon (Graphit) und muß vor Überhitzung geschützt werden. Da die Flamme keinen direkten Kontakt mit der inneren Reaktorwand hat, wird trotz Flammentemperaturen von über 2000 °C mit der Mantelkühlung eine Innenwandtemperatur von ca. 60 °C erreicht. Durch Eindüsen von Wasser oder wäßriger Flußsäure in die Reaktionskammer läßt sich zusätzlich das Reaktionsgleichgewicht einstellen.

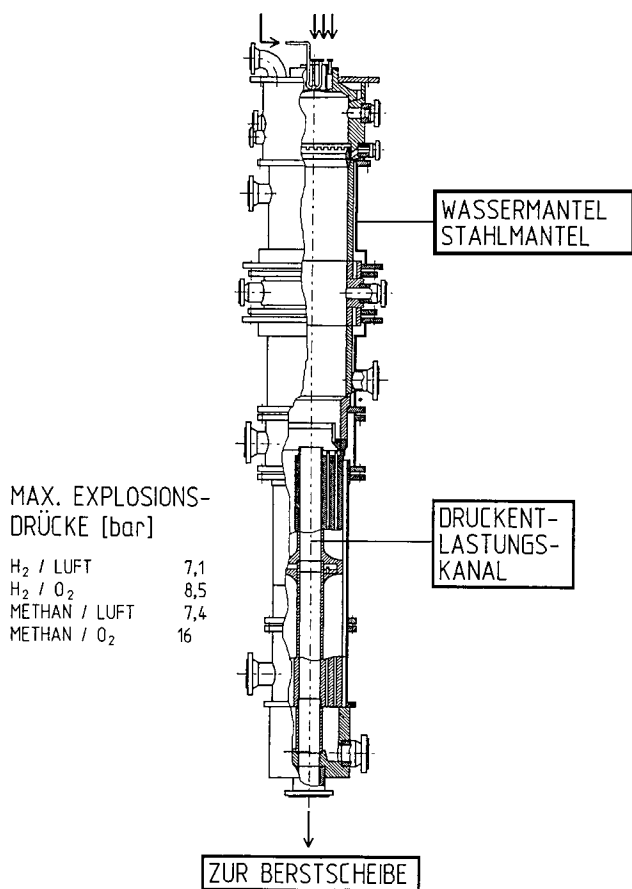


Abb. 3. Druckabsicherung FCKW-Spaltreaktor.

Der direkt unterhalb der Reaktionskammer angeflanschte Fallfilmkühler in Blockbauweise ist ebenfalls aus säurebeständigem Diabon und von einem wassergekühlten Stahl Druckmantel umschlossen. Die Spaltanlage, die mit explosiblen Gasgemischen betrieben wird, ist für den maximalen Explosionsüberdruck ausgelegt (s. Abb. 3). Um die bei einer Explosion auftretende Druckschärpe zu vermeiden, besitzt der Fallfilmkühler einen axialen zylindrischen Druckentlastungskanal, durch den der Druck auf eine Berstscheibe abgeleitet wird. Die Berstscheibe ist so angeordnet, daß sie nicht durch kondensierte Flüssigkeit belastet werden kann.

Die in die Knallgasflamme eingespeisten FCKW werden in Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Kohlendioxid, Wasser und Chlor gespalten. Im Fallfilmkühler werden die Spaltprodukte so weit abgekühlt, daß am Austritt des Fallfilmkühlers eine ca. 50%ige wäßrige Flußsäure und die nicht kondensierbaren Gase abgezogen werden können (Abb. 4). In den nachgeschalteten Kolonnen werden 50 bis 55%ige Flußsäure und 30%ige Salzsäure in Verkaufsqualität gewonnen. In der folgenden Abgaswäsche werden restliche Säurespuren mit Wasser ausgewaschen und der geringe Chlor-Anteil durch Einspeisen von SO<sub>2</sub> bzw. Natriumhydrogensulfit entfernt. Das Abwasser wird einer Abwasserreinigungsanlage zugeführt. Die Abgaswerte liegen unterhalb der vorgesehenen TA-Luft-Werte. Durch die hohen Spalttemperaturen von über 2000 °C und die anschließende schnelle Abkühlung der Spaltprodukte auf ca. 40 °C wird die Bildung von Dioxinen sicher verhindert (Tab. 1). Feste Abfälle fallen nicht an.

Das Verfahren wird vom „Technical Advisory Committee on ODS Destruction Technologies“ der Vereinten Nationen für die Zerstörung von FCKW empfohlen. Es ist bisher das einzige

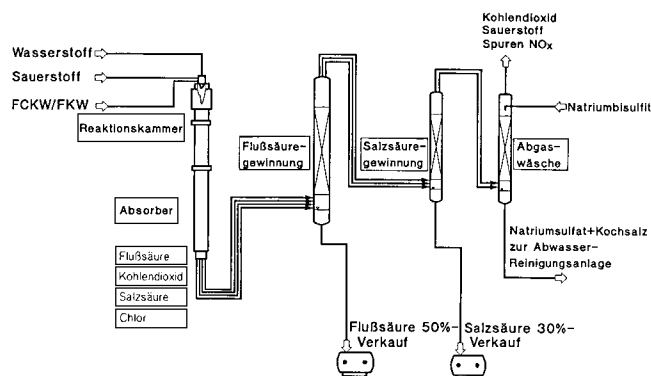


Abb. 4. Sekundärrecycling; FCKW-Spaltanlage, System Hoechst.

Tabelle 1. Technische Daten der Spaltreaktion.

Länge der Reaktionskammer	4640 mm
Durchmesser der Reaktionskammer	410 mm
Länge Fallfilmabsorber	3890 mm
Durchmesser Fallfilmabsorber	410 mm
zul. Betriebsüberdruck	0,5/1 bar
zul. Wandtemperatur	160/60 °C
Werkstoffe:	
Medienberührte Teile:	Diabon N
Wassermantel:	Stahl
Brenner:	1.4571/Nickel
Flammentemperatur:	ca. 2400 °C
Verweilzeit in der Brennkammer:	ca. 1,5 s
Verweilzeit in der Flamme:	ca. 0,04 s
Zeitkonstante therm. Zerfall FCKW:	ca. 7 × 10 <sup>-5</sup> s

Verfahren, das ein Recycling der Spaltprodukte ermöglicht und feste Abfälle völlig vermeidet.

Eine Spaltanlage für das Sekundärrecycling von FCKW/FKW wird von der Hoechst AG nach Vorliegen der behördlichen Genehmigung am Standort Höchst errichtet. Die Anlage ermöglicht nach Beendigung der FCKW-Produktion die Rücknahme und umweltschonende Verwertung der FCKW aus Kälteanlagen, Isolierschäumen und Reinigungsanlagen.

Eingegangen am 11. August 1992 [K 1457]

## Aufbereitung von schwermetallhaltigem Abwasser durch eine Kombination von Zementation, Elektrolyse und Flotation

R. Vytlačil, J. Wallner,  
H. Wöbking und H. Drstak\*

Ausgehend von der aktuellen Abwassersituation der Montanwerke Brixlegg, Tirol, sollte ein Verfahren entwickelt werden, mit dem Schwermetalle praktisch quantitativ auch aus stärker kontaminierten Abwässern entfernt werden können.

Von Beginn der Konzeption dieses Verfahrens an war die Kombination von mehreren Reinigungsstufen vorgesehen. Zunächst sollten die einzelnen Abwasserarten neutralisiert werden, weil die nachfolgenden Reinigungsstufen im Neutralbereich am besten arbeiten und auch nur neutrale Abwässer einem Vorfluter zugeführt werden dürfen. Anschließend sah das Konzept die elektrolytische Abscheidung der Metalle vor. Eine wesentliche Grundidee des zu entwickelnden Verfahrens war die Verwendung von relativ unedlen Metallen als Elektrodenmaterial. Damit sollte sich in der Elektrolysezelle eine Kombinationsreaktion von Zementation aller edleren Metalle, entsprechend der elektrochemischen Spannungsreihe, von der Elektrolyse und schließlich Adsorption an elektrochemisch gebildeten Flockungsmitteln ergeben.

Als Elektrodenmaterial sollte Aluminium verwendet werden, weil das in der elektrochemischen Spannungsreihe ein relativ unedles Metall ist und bei einer Zementationsreaktion alle edleren Metalle aus deren Lösungen abscheidet. Aluminium wurde auch deswegen vorgesehen, weil bei anodisch belasteten Elektroden, an denen in einem bestimmten pH-Bereich keine Sauerstoffabscheidung erfolgt, unter Hydrolyse das gewünschte Flockungsmittel Aluminiumhydroxid entsteht.

Zunächst wurden im Rahmen von Laborversuchen am Institut für Technische Elektrochemie der TU Wien Grundlagenversuche durchgeführt. Die Abwässer der Montanwerke Brixlegg wurden mit modernen analytischen Verfahren (ICP) über einen längeren Zeitraum analysiert. Dabei stellte sich heraus, daß die Metallgehalte starken Schwankungen unterlagen, ebenso die pH-Werte der Rohabwässer. Für die detaillierte Erarbeitung eines Reinigungsverfahrens sollte das wichtig werden, weil dieses Verfahren für alle möglichen Abwasser-Zusammensetzungen geeignet sein mußte.

Die neutralisierten Abwässer, wobei schon der Neutralisationsvorgang zum Ausfällen eines großen Teiles der Schwermetalle

führte, wurden in einer Laborzelle mit Aluminium-Plattenelektroden, und später zur Vergrößerung der Elektrodenoberfläche mit Aluminium-Schütttelektroden, elektrochemisch gereinigt. Analysen der so gereinigten Originalabwässer ergaben, daß die Schwermetalle praktisch quantitativ aus den Lösungen entfernt worden waren.

Nachdem das Konzept in einer großen Zahl von Laborversuchen getestet worden war, wurde mit der Planung einer Pilotanlage begonnen, die in den Montanwerken Brixlegg mit den dort anfallenden Abwässern beschickt werden sollte. Dabei konnte die Funktionsweise der Laborapparatur direkt übernommen werden.

In einer ersten Reinigungsstufe wurden die unbehandelten Abwässer neutralisiert. Da sowohl saure als auch alkalische Abwässer vorlagen, konnten die sauren durch Zuleiten der alkalischen und bei Bedarf Zuführung geringer Mengen zusätzlicher Neutralisationsmittel neutralisiert werden. Vorversuche hatten gezeigt, daß bei einer Einstellung auf einen pH-Wert von ca. 6,8 die besten Gesamtreinigungsergebnisse erzielt wurden. Die neutralisierten Abwässer wurden mit einer Filterpresse von den Niederschlägen getrennt und zur Elektrolysezelle gepumpt. Dort erfolgte mit der Kombination Elektrolyse, Zementation und Flotation die Entfernung der noch vorhandenen Schwermetalle aus der Lösung, die anschließend mit einer Filterpresse von hydroxidischen Niederschlägen gereinigt wurde.

Mit der Pilotanlage konnten ca. 100 l Abwasser/h gereinigt werden. Von den Abwässern wurden im Rahmen länger dauernder Pilotversuche umfangreiche Analysen gemacht, deren Ergebnisse diejenigen der Laborversuche bestätigten.

Für einige wesentliche Metalle ergaben sich im gereinigten Abwasser die in Tab. 1 angegebenen Werte (Analysen mit ICP). Diese Werte sind Durchschnittswerte aus einer größeren Anzahl von Versuchen, die mit der Pilotanlage durchgeführt wurden. Repräsentative Werte sind in Abb. 1 zusammengestellt, aus der auch zu erkennen ist, daß einige Metalle bereits bei der Neutralisation abgeschieden werden, während andere erst in den folgenden

Tabelle 1. Analysenwerte.

Metall	Rohabwasser [ppm]	nach Reinigung [ppm]
Ag	11,6	0,01
Al	1491,2	0,01
As	896,6	0,01
Cu	3000,0	0,20
Fe	31,2	0,01
Ni	2529,8	0,90
Pb	527,5	0,01

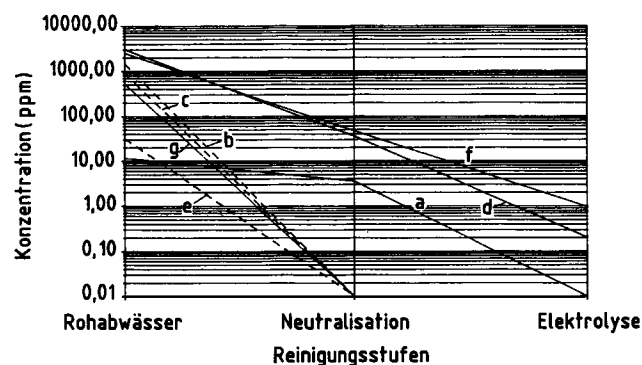


Abb. 1. Abwasserreinigung mit der Pilotanlage; Entfernung von Schadstoffen durch Neutralisation und Elektrolyse. Verweilzeit 40 min, Durchfluß 100 l/h, Stromstärke 40 A, Spannung 17 V; a Silber, b Aluminium, c Arsen, d Kupfer, e Eisen, f Nickel, g Blei.

\* R. Vytlačil, J. Wallner, H. Wöbking und H. Drstak, Montanwerke Brixlegg GmbH, A-6230 Brixlegg/Österreich.