

**Chemisches Recycling von Weich-PVC-Produkten in der
Wirbelschicht Pyrolyse
und ergänzende Untersuchungen zum Verhalten
flammgeschützter Kunststoffe mit Pyrolyse-GC/MS**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Sabine Greve
aus Hamburg

Hamburg 2003

Meiner Tochter Lene gewidmet

*Nicht überall, wo Wasser ist, sind Frösche;
aber wo man Frösche hört, ist Wasser.*

(aus: Mit Goethe durch den Garten)

Gutachter: Prof. Dr. Walter Kaminsky
Prof. Dr.-Ing. Werner-Michael Kulicke

Datum der letzten Prüfung: 21. November 2003

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Walter Kaminsky und Herrn Prof. Dr. Hansjörg Sinn möchte ich für die Überlassung des interessanten Themas, der wohlwollenden und geduldigen Förderung und der vertrauensvollen Zusammenarbeit herzlich danken.

Das aufgeschlossene, stets von Hilfsbereitschaft geprägte und menschlich warme Klima am Institut, zu dem alle Mitarbeiter und Arbeitskreismitglieder beigetragen haben, werde ich stets in besonders guter Erinnerung behalten.

Mein besonderer Dank gilt all jenen, die mir halfen, die Unwägbarkeiten dies es Projektes zu umsegeln.

Jens Pagel möchte ich für die optimale Zusammenarbeit beim Bau der Anlage danken. Die dafür nötigen Glasgeräte hat Peter Harry kunstvoll spezial gefertigt. Für den Beistand bei den meisten Versuchen danke ich Martin Predel. Frau Dörte Hagemeyer hat mit großer Kreativität und immer neuen Messreihen u.a. zum Gelingen der Chloranalytik beigetragen. Für die gewährte Unterstützung am MS möchte ich mich bei Frau Ingrid Wasum bedanken. Bei Holger Stockhusen möchte ich mich dafür bedanken, dass die Anlage ans Netz gehen konnte. Herrn Röhr und Frau Ruopp möchte ich für ihre stets ansteckende gute Laune danken. Bedanken möchte ich mich insbesondere auch bei Erich Schmidt, der die letzten Hürden tatkräftig aus dem Weg geräumt hat.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei Barbara und Karl Greve für ihre Toleranz und Tatkraft bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	17
1.1	Zusammenfassung	17
1.2	Summary	20
2	Allgemeiner Teil	22
2.1	Einleitung	22
2.2	Geschichte des PVCs	26
2.3	PVC	27
2.3.1	Produktion von PVC	28
2.4	Die im PVC eingesetzten Stabilisatoren	30
2.5	Weichmacher als PVC-Additive	31
2.6	Flammschutzmittel	33
2.7	Klassifikationen des Abfalls	36
2.7.1	Klassifikationskriterien	36
2.8	Zukünftige Abfallmengen	37
2.9	Voraussetzungen auf der Verfahrenseite	38
2.9.1	Mechanisches Recycling	38
2.9.2	Thermische Verfahren	39
2.9.3	Kosten des Verfahrens	40
2.9.4	Abfälle in der Müllverbrennungsanlage	41
2.9.5	Rohstoffliche Verfahren	41
2.9.6	Verbrennung in Zementwerken	43
2.9.7	Chemisches Recycling	44
2.9.8	Die Deponie	46
2.10	Energiebilanz	47
2.11	Andere Arbeiten zur Pyrolyse von PVC	52
2.12	Die Wirbelschicht	55
2.13	Das Verhalten der Kunststoffpartikel in der Wirbelschicht	56
2.14	Pyrolyse	58
2.15	Abbauverhalten von PVC	59
2.15.1	Thermischer Abbau von PVC	60
2.16	Abbauverhalten von Weichmachern	65
2.17	Die Entstehung von Dioxinen bei der Pyrolyse von PVC	67
2.18	Pyrolyse-Gaschromatografie-Massenspektrometrie (Pyro-GC/MS)	69
3	Der Neubau der LWS1	70
3.1	Der Aufbau der Anlage	70
3.2	Der Reaktor	72

3.3	Eintragungssystem: Kühlmantel, Schnecke _____	74
3.4	Reaktorboden _____	75
3.5	Der Zyklon _____	76
3.5.1	Auslegung des Zyklons _____	77
3.6	Auslegung der Reaktorheizung _____	80
4	Versuche und Ergebnisse _____	84
4.1	Versuche mit PE/PVC, DOP und PEHAP an der alten LWS1 _____	84
4.1.1	Versuch 1: Eintrag einer Modellmischung aus PE und mit DOP weichgemachtem PVC in die LWS1 _____	84
4.1.2	Pyrolyse von DEHP _____	88
4.1.3	Pyrolyse von Diphenyl-(2-Ethylhexyl)-phosphat _____	90
4.2	Pyrolyse von Weich-PVC-Produkten _____	92
4.2.1	Problemstellung _____	92
4.2.2	Das Einsatzmaterial _____	93
4.2.3	Analytik der Weich-PVC-Produkte _____	94
4.2.4	Rückschlüsse auf die Zusammensetzung _____	94
4.2.5	Versuchsbedingungen _____	99
4.2.6	Massenbilanz _____	100
4.2.7	Organikbilanzen _____	104
4.2.8	Gasfraktionen _____	104
4.2.9	Ölfraktion _____	110
4.2.10	Hochsiedende Ölfraktion _____	113
4.2.11	Trennung von Chlorid und organisch gebundenem Chlor _____	117
4.2.12	Bestimmung der Chloridgehalte in der Wasser/Öl-Fraktion _____	118
4.2.13	Verteilung des Chlorids auf die einzelnen Fraktionen _____	119
4.2.14	Feststofffraktion _____	121
4.2.15	Umsatz der Füllstoffe und Stabilisatoren mit der freigesetzten Salzsäure _____	123
4.2.16	Metallgehalte _____	124
4.2.17	Gesamtstoffbilanzen _____	127
4.2.18	Gesamtstoffbilanz Organik _____	128
4.2.19	Vergleich mit anderen Ergebnissen aus dem Arbeitskreis _____	130
4.3	Vergleichsmessungen der eingesetzten Weich-PVC-Produkte am Pyrolyse- GC/MS _____	134
4.3.1	Gefundene chlororganische Verbindungen _____	136
4.4	Versuche mit Chlorparafinen und PE, 2-Ethylhexyl-(Diphenyl)-phosphat (Santicizer 141) und PVC und DEHP und PVC _____	137
4.5	Versuche mit Materbatches, die bromierte Flammschutzmittel enthalten _____	140
5	Diskussion _____	143
6	Methoden _____	149
6.1	Vorversuche _____	149

6.1.1	Vorversuche mit dem „Glasreaktor“	149
6.1.2	Ermittlung des Wirbelpunktes der neuen LWS 1	150
6.1.3	Vorbereitung der Edukte	152
6.1.4	Durchführung der Pyrolyseexperimente	154
6.1.5	Aufarbeitung der Pyrolyseprodukte	156
6.1.6	Bestimmung des Chlorgehaltes	156
6.1.7	Berechnung der mittleren Gasverweilzeit im Reaktor	157
6.2	Analyse der Produktfraktionen aus den Wirbelschichtexperimenten	158
6.2.1	Untersuchung von Pyrolyseproduktfraktionen durch GC und GC/MS	158
6.2.2	Berechnung von Responsefaktoren	161
6.2.3	Elementaranalysen	161
6.2.4	Chlorbestimmungen durch Verbrennungen nach Wickbold	162
6.2.5	Chloridbestimmung mit Silbernitratlösung	162
6.2.6	Bestimmung des Glühverlustes	162
6.2.7	Wasseranalyse nach Karl Fischer	162
6.2.8	Berechnung der Gasdichte nach DIN 858	163
6.3	Durchführung von Pyro-GC/MS-Experimenten	164
7	Literaturliste	167
8	Anhang	173
8.1	Anhang zu Versuch 1 bis Versuch 3	173
8.2	Anhang zur Weich-PVC-Pyrolyse	176
8.3	Ergebnisse der Pyrolyse-GC/MS Versuche mit Weich-PVC	183
8.4	Versuche mit flammgeschützten Kunststoffmischungen	188
8.5	Versuche mit Masterbatch-Kunststoff-Mischungen	197
8.6	Beispielchromatogramme	207
8.7	Sicherheitsdaten	208

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Weltweite Produktion von Kunststoffen 1950-2000 in Mio. t [VKE 2003]	23
Abbildung 2: PVC-Anteil im Bauschutt [Hanisch]	24
Abbildung 3: Weltproduktion von Kunststoffen [VKE 2003]	24
Abbildung 4: PVC-Produktanteile [BLAU 1992]	25
Abbildung 5: Verteilung der Primärchloreinsatzmenge auf die verschiedenen Produkte [Konversion Chlorchemie]	25
Abbildung 6: Überblick über die Herstellung von PVC [Konversion Chlorchemie]	28
Abbildung 7: Strukturdefekte [Setzer]	29
Abbildung 8: Mögliche Aufbaureaktionen [Setzer]	30
Abbildung 9: Abschirmeffekt des Weichmachers [Didaktik]	32
Abbildung 10: Marktanteile der Weichmacher [Kunststoffe]	32
Abbildung 11: Flammschutzmittelverbrauch in Westeuropa [Troitzsch, 1984]	34
Abbildung 12: Geschätzter Flammschutzmittelverbrauch in Westeuropa 1992 [Troitzsch, 1984]	34
Abbildung 13: PVC-Abfallströme 2000 [Prognos]	46
Abbildung 14: Kreisprozesse und Energieaufwand [MJ/kg] für Roh-PVC und PVC- Produkte [Möller/Jeske]	48
Abbildung 15: Vergleich des Verhältnisses von Verbrennungsenthalpie zu Herstellungsenergie bei PE und bei PVC	48
Abbildung 16: Zusammensetzung von ausgewählten PVC-Produkten	51
Abbildung 17: Verbrennungsenthalpie und Herstellungsenergie	51
Abbildung 18: Reißverschlussartige Dehydrohalogenierung und Polyingerüst [Schnabel]	61
Abbildung 19: Zwei mögliche radikalische Dehydrohalogenierungsmechanismen [Setzer]	62
Abbildung 20: Inter- und intramolekulare Ringschlussreaktionen	63
Abbildung 21: Zerfallsprodukte bei der Pyrolyse von PVC [McNeill]	66
Abbildung 22: Die neue LWS1	71
Abbildung 23: Der Reaktor	73
Abbildung 24: Die Stopfbuchse für die Eintragsschnecke mit 3 Kugellagern (HERKT 6 mm Innendurchmesser)	74
Abbildung 25: Schneckenmantel mit vorgesehener Kühlung	74
Abbildung 26: Eintragsschnecke [FUCHS]	75
Abbildung 27: Der Zyklon mit charakteristischem Aufbau und Größen	78
Abbildung 28 Wärmeübergang von der Reaktorwand zum Sandkorn in Abhängigkeit vom Korndurchmesser [Rhodes]	81
Abbildung 29: Isolierung und Heizung des Reaktors	83
Abbildung 30: Verfahren zur Bestimmung der Produkte	95

Abbildung 31: Pyrogramm vom Schlauch bei 550°C: 17=Benzol, 34 - 42=C8, 51=2-Ethylhexanol, 60=Phthalsäureanhydrid, 68=Benzoessäurepentylester, 77=Di-n-octylphthalat _____	96
Abbildung 32: Pyrogramm vom Bodenbelag bei 550°C: 20=Butanol, 27=Toluol, 38=Benzylchlorid, 41,42= Phthalsäureanhydrid, 46ff=Benzyl-butyl- phthalat _____	97
Abbildung 33: Pyrogramm vom Kabel bei 550°C: 13=Benzol, 16 - 69=C10, 84=Benzoessäure, 115= Phthalsäureanhydrid _____	97
Abbildung 34: Verteilung auf die Fraktionen in m% _____	102
Abbildung 35: Die Verteilung des Chlors auf die einzelnen Fraktionen _____	103
Abbildung 36: Chloridkonzentration der Produkte in mg/g _____	120
Abbildung 37: Chloridgehalte in den einzelnen Fraktionen in mg _____	121
Abbildung 38: Vergleich der Anteile bestimmter Verbindungsklassen von an der LWS1 erhaltenen Ergebnissen mit denen am Pyrolyse-GC/MS _____	134
Abbildung 39: Gegenüberstellung der bei 740°C durchgeführten Versuche _____	135
Abbildung 40: Gegenüberstellung der bei 550°C durchgeführten Versuche _____	136
Abbildung 41: Störung der Wirbelschicht bei nicht genau senkrechter Stellung des Reaktors _____	149
Abbildung 42: Grafische Bestimmung des Wirbelpunktes _____	151

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 1: Die Zusammensetzung der ausgewählten Einsatzprodukte in m%	17
Tabelle 2: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse an der neuen LWS1	18
Tabelle 3: Übersicht über die verschiedenen Stabilisatoren [Gächter]	31
Tabelle 4: Chlorparaffine	36
Tabelle 5: Maximal mögliche Chlor- und Aschegehalte in den Eintrag [Tukker]	43
Tabelle 6: Energiebilanz für die Erzeugung von Salzsäure aus PVC nach dem Wacker Verfahren [Schmid]	44
Tabelle 7: Typische Zusammensetzung von ausgewählten PVC-Produkten, Verbrennungsenthalpien und Herstellungsenergien	49
Tabelle 8: Gutschriften, die beim Einsatz in die MVA bei Salzsäurerückgewinnung möglich sind in MJ/kg.	49
Tabelle 9: Energiegutschriften für den Einsatz als Sekundärrohstoff in MJ/kg	50
Tabelle 10: Gutschrift für die Pyrolyse und den anschließenden Einsatz als Sekundärbrennstoff in MJ/kg	50
Tabelle 11: Vergleich der beiden Optionen: mit und ohne rohstoffliche Verwertung von Salzsäure	51
Tabelle 12: Chorgehalt der Produktfraktionen	53
Tabelle 13: Das Verhältnis von Wirbelbettoberfläche zu Eintragsmenge im Vergleich der verschiedenen Anlagenparameter	57
Tabelle 14: Prozessverlauf bei steigenden Pyrolyse-Temperaturen [Thomé- Kozmiensky]	58
Tabelle 15: Pyrolysereaktionen von PVC in Abhängigkeit von der Temperatur	63
Tabelle 16: Dissoziationsenthalpien, ΔH° (A-B) (kJ mol^{-1}), bei 298 K	64
Tabelle 17: Mittlere Bindungsenthalpien, ΔH_b (A-B) (kJ mol^{-1})	64
Tabelle 18: Konzentrationen von PCDD und PCDF im PVC [Ploß]	68
Tabelle 19: Konzentration von PCDF[Prösch] [Schlesselmann]	68
Tabelle 20: Zusammensetzung des Sintermetallbodens m%	75
Tabelle 21: Volumenbezogene Kennzahlen für den Zyklontyp P -5/6	77
Tabelle 22: Die Betriebsdaten des Zyklons	79
Tabelle 23: Berechnete Größen der Anlage	79
Tabelle 24: Für die unterschiedlichen Betriebszustände berechnete Grenzkorndurchmesser	80
Tabelle 25: Aus den unterschiedlichen Betriebsdaten bestimmte Grenzkondurchmesser [Vauk-Müller]	80
Tabelle 26: Versuchsbedingungen der ersten drei Versuche an der alten LWS1	84
Tabelle 27: Chlorbilanz des Versuchs mit PE/PVC/DEHP	85
Tabelle 28: Produktverteilung auf die Fraktionen der ersten drei Versuche	86

Tabelle 29: Ergebnisse der Elementaranalysen der Edukte bei Versuch 1 und Gegenüberstellung der Edukt- und Produktsummen _____	86
Tabelle 30: Ergebnisse der Elementaranalysen der Produkte von Versuch 1 _____	87
Tabelle 31: Gesamtstoffbilanz Versuch 1 in m% _____	88
Tabelle 32: Gesamtstoffbilanz vom Versuch 2 Pyrolyse von DEHP _____	89
Tabelle 33: Gesamtstoffbilanz von Versuch 3: Pyrolyse von Diphenyl-(2-ethylhexyl)- phosphat in m% _____	90
Tabelle 34: Verhältnis von eingesetztem Polyin zum Weichmacher (WM) bezogen auf die Organik _____	94
Tabelle 35: Zusammensetzung der Einsatzstoffe _____	96
Tabelle 36: Zusammensetzung der Edukte _____	98
Tabelle 37: Vergleich zwischen den Werten für H und C, die aus der Elementaranalyse erhalten wurden, und den nach Abb. 29 berechneten Werten, die in der Tabelle mit* gekennzeichnet sind _____	98
Tabelle 38: Versuchsbedingungen _____	99
Tabelle 39: Massenbilanz _____	101
Tabelle 40: Prozentuale Verteilung der Produkte in m% _____	102
Tabelle 41: Massenbilanz für den organischen Anteil _____	104
Tabelle 42: Gaszusammensetzung in m% ohne Stickstoff _____	106
Tabelle 43: Die Elementarzusammensetzung der Gasfraktion ohne HCl in m% _____	108
Tabelle 44: Elementarzusammensetzung der Gasfraktion mit HCl in m% _____	108
Tabelle 45: Heizwerte der erzeugten Gase im Vergleich zu DSD -Kunststoffmüll und Erdgas _____	109
Tabelle 46 Gaszusammensetzung ohne Stickstoff in Vol. % _____	109
Tabelle 47: Zusammensetzung der Ölfraction in m% _____	111
Tabelle 48: Zusammensetzung der hochsiedenden Ölfraction _____	113
Tabelle 49: Die mit verschiedenen Methoden bestimmten Chlor -Konzentrationen der Feststofffraktionen _____	117
Tabelle 50: Vergleich des Chlorgehaltes in den gefundenen Verbindungen mit dem in der nicht wässrigen Fraktion bestimmten in ppm _____	118
Tabelle 51: Chlor-Konzentrationen in den Fraktionen _____	119
Tabelle 52: Chlorid-Gehalte in den einzelnen Fraktionen _____	120
Tabelle 53: Prozentuale Verteilung des gefunden Chlorids auf die einzelnen Fraktionen _	121
Tabelle 54: Die Feststofffraktionen _____	122
Tabelle 55: Umsatz der Metallionen aus Füllstoff und Stabilisator mit dem gebildeten Chlorid _____	123
Tabelle 56: Elementargehalte der Edukte im Vergleich zu einer Kunststoffleichtfraktion _	125
Tabelle 57: Wiederfindung der einzelnen Metalle anhand von drei Versuchen _____	126
Tabelle 58: Die Verteilung der Metalle auf verschiedene Fraktionen am Beispiel des Versuches Kabel 1 _____	127

Tabelle 59: Gesamtstoffbilanz _____	127
Tabelle 60: Gesamtstoffbilanz Organik auf die Summe aus Polyvinylanteil und Weichmacheranteil normiert _____	129
Tabelle 61: Zusammenstellung von Versuchen mit chlorierten Einsatzprodukten _____	131
Tabelle 62: Chlorgehalte der Einsatzprodukte _____	132
Tabelle 63: Vergleich der Feststoffauswagen der Versuche am Pyrolyse-GC/MS und an der LWS1 in m% _____	136
Tabelle 64: Einsatzstoffe mit Produktbezeichnung, Stoffnamen und Lieferanten _____	137
Tabelle 65: Gegenüberstellung von in der Mischung eingesetztem PECIPara und der Summe der Einzelmessungen PE+ClPara bei T=650°C und T=750°C in TIC% normiert auf die eingewogenen Proben _____	138
Tabelle 66: Zusammensetzung der eingesetzten Masterbatches _____	140
Tabelle 67: Die nach der Pyrolyse der Masterbatches zu erwartenden Produktfraktionen _____	141
Tabelle 68: Zusammenfassung der PS-, PE-, PP-Pyrolyse-MS-Versuche; Ausgewählte bei der Pyrolyse gefundene Verbindungen in TIC _____	142
Tabelle 69: Vergleich wichtiger Reaktorgrößen [Menzel] _____	150
Tabelle 70: Responsefaktoren für WLD _____	161
Tabelle 71: Übersicht über die am Pyrolyse GC/MS durchgeführten Versuche _____	165
Tabelle 72: Benutzte Pyrolyse-GC/MS-Methoden: Injektortemperatur 290°C, Trägergasdruck 120 kPa, Chrompack CP-Wax 52 (25 m, 0,32 mm, 0,4µm) _____	166
Tabelle 73: Vollständige Gesamtstoffbilanz Versuch 2 in m% _____	173
Tabelle 74: Elementaranalyse von V3 _____	175
Tabelle 75: Prozentuale Gehalte der Elemente bezogen auf die einzelnen Fraktionen _____	175
Tabelle 76: Bilanzierung des Versuchs 3 _____	175
Tabelle 77: Vollständige Gesamtstoffbilanz Weich-PVC-Edukte in% _____	176
Tabelle 78: Gesamtstoffbilanz Organik in m% _____	178
Tabelle 79: Vollständige Gesamtstoffbilanz Organik in m% _____	180
Tabelle 80: Ein- und Auswage der Pyrolyse GC/MS-Versuche _____	183
Tabelle 81: Schlauch-Pyrogramm in TIC% _____	184
Tabelle 82: Bodenbelag-Pyrogramm in TIC% _____	185
Tabelle 83: Kabel-Pyrogramm ohne HCl in TIC% _____	186
Tabelle 84: Ergebnisse der Versuche mit PE/ChlorparaffinTabelle 85 _____	188
Tabelle 86: Gegenüberstellung von in der Mischung eingesetztem PECIPara und der Summe der Einzelmessungen PE+ClPara bei T=650°C und T=750°C in TIC% normiert auf die eingewogenen Proben _____	191
Tabelle 87 Mischung von Triphenylphosphat und PVC in TOC% _____	193
Tabelle 88: Pyrolyse-GC/MS Ergebnisse mit DOP und PVC in TIC% _____	195
Tabelle 89: Auswaagen der Rückstände _____	197
Tabelle 90: Pyrolyse-GC/MS Ergebnisse mit flammgeschütztem PE in TIC% _____	197
Tabelle 91: Pyrolyse-GC/MS Ergebnisse mit flammgeschütztem Polystyrol in TIC% _____	199

Tabelle 92: Pyrolyse-GC/MS Ergebnisse von flammgeschütztem PP (Hostakom) im Vergleich zu Ergebnissen von Kastner [Kastner] an der LWS3 in TIC% _____	201
Tabelle 93: Im Institut für Technische- und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg durchgeführte Untersuchungen zum Verhalten von Chlor in der Pyrolyse _____	204

1 Zusammenfassung

1.1 Zusammenfassung

Das Hamburger Pyrolyse-Verfahren ermöglicht es, unterschiedlichste Polymere in der reduktiven Wirbelschicht rohstofflich zu verwerten. Je nach Verfahrensvariante können Monomere, Wachse, aliphatische Öle oder Einkern-Aromaten erzeugt werden. Unter Ausschluss von Sauerstoff verringert sich die Bildung von Problemstoffen.

Aufgrund der zukünftig geänderten gesetzlichen Bestimmungen für die Ablagerung von organikhaltigen Abfallstoffen sollte untersucht werden, ob der Einsatz von Weich-PVC-Produkten in das Hamburger Wirbelschichtverfahren zu einer sinnvollen Verwertung führt. Andere Mitglieder des Arbeitskreises hatten sich bereits mit dem Einsatz von Mischungen aus PE und PVC in der Wirbelschicht beschäftigt. Sie wurden zusammen mit Neutralisierungsmitteln, unter anderem auch mit Ammoniak, in die Pyrolyse eingesetzt, um den Chlorgehalt in den Ölen zu reduzieren.

Zunächst werden die Produkte nach ihrem Marktanteil ausgesucht und auf ihre Zusammensetzung hin untersucht (siehe Tabelle 1). Die ausgewählten Einsatzprodukte – Schlauch, Bodenbelag und Kabel – decken einen Konzentrationsbereich an Füllstoffen zwischen 0 und 30% ab.

Tabelle 1: Die Zusammensetzung der ausgewählten Einsatzprodukte in m%

	Schlauch (S)	Bodenbelag (BB)	Kabel (K)
PVC	56,2	50,1	38,6
CaCO₃	0	14,4	28,5
Weichmacher	DOP	BBP	IDP
	43,7	35,6	31,6
Stabilisatoren	0,2		1,3

Aus Voruntersuchungen am Pyrolyse-GC/MS und durch den Einsatz von Weichmachern ohne PVC waren die zu erwartenden Schwierigkeiten bekannt. Daher wurde eine Labor-wirbelschichtanlage ausgelegt und erstellt, die einerseits den besonderen Anforderungen des Einsatzmaterials gerecht wurde und darüber hinaus in den verschiedensten Verfahrensvarianten einsetzbar ist. Dabei kann das robuste Eintragsystem elastisches Einsatzmaterial fördern und der beheizte Zyklon stellt eine Abscheidung der Ruße und Füllstoffe sicher.

Aus der Tabelle 2 lassen sich die an der LWS1 gewonnenen Versuchsergebnisse beim Einsatz von Weich-PVC-Produkten ablesen. Die Einsatzprodukte sind in der Tabelle nach steigendem Füllstoffgehalt sortiert. Sie zeigt, dass ein großer Anteil der Produkte aus Ruß, Teer, Kohlenoxiden und CaCl₂ besteht.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse an der neuen LWS1 in m%

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	545	728
HCl	32,29	32,31	22,54	20,03	2,12	5,67
Kohlenmonoxid	3,55	6,39	0,00	3,83	0,42	7,59
Kohlendioxid	3,45	6,53	9,26	12,06	18,54	15,18
Summe Gase	18,24	29,98	16,47	27,41	22,43	34,51
Summe Aliphaten	8,31	1,16	3,92	0,11	6,36	1,62
Summe BTX	3,64	10,17	3,24	7,57	3,30	4,73
Summe Aromaten	1,14	3,28	1,03	5,96	1,99	2,63
Summe sauerstoffhaltiger Verbindungen	11,46	1,52	10,53	1,39	3,12	0,52
Chlorbenzol	0,02	0,03	0,00	0,04	0,00	0,01
Chlortoluol	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01
Chlormethylheptan	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-Chlormethylmethylbenzol	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00
Chlorxylool	0,00	0,01	0,00	0,06	0,00	0,01
Chlorstyrol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl-C3-Benzol	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,01
Summe chlorierter Verbindungen	0,07	0,25	0,00	0,17	0,00	0,04
n.i.	2,51	0,39	4,37	1,74	1,13	0,36
n.d.hs	11,55	10,00	8,56	2,43	11,94	5,66
Wasser Öl	0,28	0,07	2,95	4,19	4,02	4,64
Chlorid Öl	0,46	0,16	1,57	1,90	1,51	1,54
Chlorid HsÖl	0,04	0,06	0,04	0,22	0,98	0,14
Ruß	9,79	10,02	11,53	14,65	8,10	7,27
Ca+Cl-Gehalt	0,11	0,05	13,07	11,65	32,79	30,84
Summe	99,88	99,41	99,83	99,43	99,79	100,17

So verfolgt diese Arbeit das Ziel, das Verhalten der Weich-PVC-Produkte in der Pyrolyse zu beobachten, um über den Verbleib des Chlors genauere Aussagen treffen zu können.

Die hier vorgestellten Versuche zeigen, dass der im PVC enthaltene Füllstoff während der Pyrolyse mit hohen Umsätzen mit der freigesetzten Salzsäure reagiert. Es werden nur geringe Mengen an leicht siedenden Ölen aufgefunden.

Besonderen Wert wurde bei der Analytik der verschiedenen Fraktionen auf den Verbleib des Chlors aus dem Ausgangsmaterial gelegt. Der Gehalt an gaschromatografisch nachweisbaren chlorierten Verbindungen liegt mit maximal 0,4%, bezogen auf den organischen Anteil, deutlich unter dem zum Beispiel bei der Pyrolyse von Chloropren gefundenen Wert von fast 2%. Ferner ließ sich ein Rückgang der chlororganischen Verbindungen in den Produktfraktionen bei höheren Füllstoffgehalten der eingesetzten Rohstoffe beobachten. Die Verteilung des anorganischen Chlorids steht in Beziehung zur Verteilung des im Füllstoff befindlichen Calciums und den anderen Metallen. Es kann also von einer nahezu vollständigen Enthlogenierung des organischen Polymergerüsts ausgegangen werden. Trotzdem ist es nicht gelungen, den Weichmacher unzersetzt als Wertstoff zurückzugewinnen.

Bei der Pyrolyse von reinem Phthalat-Weichmacher wurde als Hauptprodukt Phthalsäureanhydrid gefunden. Dessen Gehalt geht jedoch bei steigenden Pyrolysetemperaturen stark zurück.

Auf Grund der Füllstoffgehalte und der Zersetzungsprodukte des Weichmachers ist der in den Gasen gefundene Anteil an Kohlendioxid und Kohlenmonoxid hoch (Tabelle 2).

Die Produkte, die durch das hier vorgestellte Verfahren erhalten werden, eignen sich zum überwiegenden Teil nicht für eine stoffliche Verwertung. Der Einsatz von Weich-PVC Produkten mit hohen Füllstoffgehalten in technische Verfahren, die auf die Rückgewinnung von Energie und Salzsäure abzielen, scheitert an einer negativen Bilanz. Positiv fällt dagegen der relativ niedrige Gehalt an gaschromatografisch nachweisbaren chlororganischen Verbindungen auf.

Um das Verhalten der Pyrolyse-Produkte in der Wirbelschicht vorhersagen zu können, wurden verschiedene Modellmischungen mit der Pyrolyse-GC/MS untersucht. Insbesondere wurde das Verhalten von verschiedenen Flammenschutzmitteln sowie Mischungen aus den Flammenschutzmitteln mit Standardkunststoffen untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich die Ergebnisse der Wirbelschichtpyrolyse und der Pyrolyse-GC/MS nicht vollständig übertragen lassen. Aus den gefundenen qualitativen Ergebnissen heraus kann gesagt werden, dass bei dem Einsatz von Flammenschutzmitteln neben einer Reihe von unerwünschten Produkten auch mit einer Verschlechterung der Ausbeute an, bei der Pyrolyse zu erwartenden, Wertstoffen aus den Standardkunststoffen (PE, PP, PS), gerechnet werden muss.

1.2 Summary

The Hamburg pyrolysis process makes it possible to recycle different polymers in a fluid bed. Depending on the process variables monomers, aliphatic or aromatic oils can be produced. Due to the lack of oxygen the forming of toxic substances is reduced.

In the near future the legal regulations for disposing waste products, containing organic material will change. Therefore, I started an investigation in the usability of plasticised pvc-products in the Hamburg-Pyrolysis-Process. It should be figured out whether this chemical recycling process will be useful alternative for plasticised pvc-products. Other members of the working group examined the use of a mixture of PE and PVC, which were pyrolysed by adding different neutralization agents or ammonia to reduce the chlorine content of the pyrolysis oil, in the fluidized bed reactor.

At first the products were chosen on the basis of their market share and analysed with respect to their formulations (see table 1). The filler content of the selected products (tube [Schlauch], floor covering [Bodenbelag], cable [Kabel]) increase from 0 up to 30%.

In order to predict the products of the fluid bed model mixtures were analysed via pyro-gc-ms and with another laboratory-plant. So some of the difficulties were already known.

To carry out the experiments a small pilot plant was build which suits for the input material and can also be used in different process variations. Special focus was set on the input system to feed the vary elastic PVC-material. Also a heated cyclone was included to recover the fillers and the sooth.

In table 2 you can have a look at the results of the new plant (LWS1) with some commercial plasticised products. In the tables(1 and 2) the products were sorted by an increasing amount of filler. The table view shows, that a huge amount of pyrolysis products consist of tar, sooth, Carbon oxides and CaCl_2 . The chlorine content of the produced fractions (gas, oil, residues) was analysed to figure out how the total chlorine is distributed over the fractions of the plant. From the experiments follows that fillers react to a high extent with hydrochloric acid produced during the pyrolysis. The total content of gaschromatografical chlororganic compounds with a maximum of 0.4%, relating to the organic part, is lower than the obtained values of almost 2% at the pyrolysis of polychloropren. A higher amount of fillers in the raw materials leads to a lower amount of chlororganic compounds. The distribution of inorganic chlorides relates to the destribution of calcium within the fillers and water. The organic polymer backbone is almost totally dehydrohalogenised. Nevertheless, it was not possible to recover the plasticisers as a by-product. The pyrolysing of pure phthalic plasticisers leads to phthalic acid anhydride as a main product. Its output is reduced with rising temperatures. High amounts of carbon dioxid and carbon monoxid is found in the gas fract ion depending on a filler contents and the decomposition products of the platicisers (see table 2). The products which were found in the output of this process are hardly suitable for an input of plasticised PVC into the recycling process .

In a technical process aimed at the recovery of energy and hydrochloric acid high amounts of fillers reduce the output (HCl, energy). Table 1 and 2 illustrate that fillers react to a high extent with hydrochloric acid produced during the pyrolysis. The input of high impact plasticised PVC failures because of the negative energy- and raw-material balance of the process. The low chlorine content of detected chlororganic substances by gaschromatography is, however, a positive result of this investigation.

If you compare the results of the pyrolysis of the LWS1 with the results on pyrolysis-gc-ms, you can get information whether or not it is possible to predict results on the LWS1 on the basis of results from the pyrolysis-gc-ms.

In order to predict the products of the fluid bed pyrolysis, model-mixtures were analyzed via pyrolysis-gc-ms. In particular, the reactions of different flame retardants and mixtures of flame retardants and common plastics (i.e. PE, PS, PP) were analyzed. The results of the pyrolysis-gc-ms can not completely be used as a prediction for the fluid bed pyrolysis. From the obtained values and results of this investigation, it can be concluded that the use of flame retardants in the input material leads to a number of disliked products, as well as to a reduction of the output of raw materials which are usually obtained in the Hamburg Pyrolysis Process.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Einleitung

Unsere Gesellschaft basiert auf einem immer schneller werdenden Konsum von einer wachsenden Menge an Waren. Diese werden am Ende ihrer Gebrauchsdauer, wenn sich die Besitzer ihrer entledigen wollen, zu Abfällen. Es gibt verschiedene Wege, die die Abfälle nehmen könnten. Im Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz – KrW-/AbfG) ist festgelegt worden, dass dafür folgende einfache Regel gilt: Vermeidung vor Verwertung, vor Beseitigung.

Im besten Fall sollen die Waren nach einer Reparatur oder Reinigung weiterverwendet werden. Ist das nicht möglich, sollen die Abfälle verwertet werden. Das bedeutet, sie sollen entweder unter Erhaltung ihrer Molekülstruktur und ihres chemischen Aufbaus werkstofflich verwertet werden und wieder in die Produktion neuer Produkte einfließen, oder aber unter Ausnutzung der chemisch gebundenen Energie wieder in den Rohstoffkreislauf eingebunden, also rohstofflich verwertet werden. Eine thermische Verwertung zählt zunächst nicht zu den Verwertungsverfahren. Können aber andere Rohstoffe durch den Einsatz von Abfallstoffen ersetzt werden und steht nicht die Beseitigung, sondern der Einsatz als Ersatzbrennstoff im Vordergrund kann auch dann von Verwertung gesprochen werden. Der letzte der möglichen Wege ist eine Beseitigung der Stoffe, die möglichst unter Reduzierung von Menge und Volumen und ohne Gefährdung des Gemeinwohls erfolgen soll.

Eine Erzeugung von besonders überwachungsbedürftigen Problemstoffen ist in jedem Fall zu vermeiden, da diese in besonderen dafür vorgesehen Anlagen teuer zu entsorgen sind. In letzter Konsequenz bedeutet diese Vorgabe durch den Gesetzgeber, dass der Produzent von Waren die Verantwortung für ihren gesamten Lebensweg übernehmen muss (Produktverantwortung) oder diese delegieren muss, wie zum Beispiel an das duale System Deutschland (DSD). Im Fall der Rücknahmepflicht, der aus der Gebrauchsphase ausscheidenden Waren, wie in der Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen (Verpackungsverordnung, VerpackV 1998), der geplanten Informations-Altgeräteverordnung (ITV) und der geplanten Altautoverordnung (AltautoV 1997) festgelegt ist bzw. festgelegt werden soll, beabsichtigen die Kosten der Abfallbehandlung von der Allgemeinheit weg wieder dem Verursacher aufzubürden werden, der sie über den Preis wieder an den Verbraucher zurückgeben muss. Diese Verfahren könnten langfristig dazu führen, dass es unrentabel wird, nichtverwertungsfähige Produkte zu produzieren.

Für eine Reihe von Stoffen stehen viele verschiedene Verwertungswege offen. Es geht in diesen Fällen nur darum, den Weg der qualitativ hochwertigsten Verwertung zu finden. Für

andere Kunststoffe geht es hingegen darum, ob es überhaupt einen technisch und wirtschaftlich gangbaren Weg der Verwertung gibt. Dazu gehört PVC.

Unter dem Sammelbegriff PVC wird sowohl das reine Polymer Polyvinylchlorid verstanden als auch sämtliche Produkte, die einen größeren Anteil dieses Polymers enthalten. Damit wird PVC den Kunststoffabfällen zugerechnet. PVC hat an der Weltproduktion von Kunststoffen einen Marktanteil von 16% [VKE 2003]. Das entspricht auch dem Marktanteil in Westeuropa [APME]. Die weltweite Produktion von Kunststoffen stieg seit 1950 nahezu exponentiell an. Allerdings stieg die PVC-Produktion in Westeuropa weniger als die Produktion der anderen Kunststoffe. Besonders im Verpackungsbereich war der PVC-Anteil rückläufig. So kommt es, dass das Abfallaufkommen an PVC von 1997 auf 1999 rückläufig war [Consultic] [Umweltdaten].

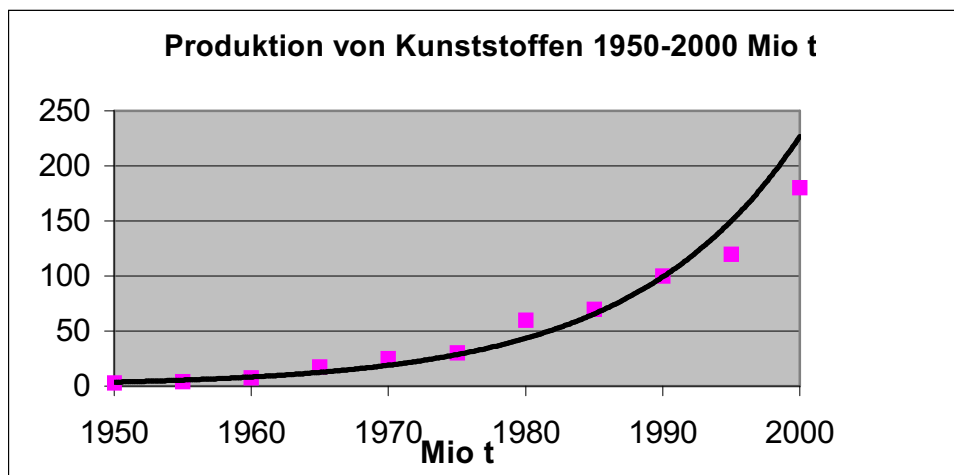


Abbildung 1: Weltweite Produktion von Kunststoffen 1950-2000 in Mio. t [VKE 2003]

Diese Entwicklung war schon Anfang der 70er Jahre absehbar, als die Produktion noch bei 32 Mio. Jahrestonnen lag. Da in Japan kaum Deponieflächen zur Verfügung standen, waren die Japaner die Ersten, die versuchten aus den Kunststoffen mithilfe eines Extruders Wertstoffe wie Asphalt, Wachse, Schmierfette und organische Flüssigkeiten zurückzugewinnen [Menzel]. Diese Idee wurde von Sinn und Kaminsky aufgegriffen. Für die Pyrolyse von Kunststoffen wählten sie einen Wirbelschichtreaktor, der eine sehr gute Wärmeübertragung auf den Kunststoff gewährleistete. Dadurch hängt das Verhalten der Kunststoffe vor allem von der Reaktortemperatur und der Verweilzeit im Reaktor ab.

Die neuesten gesetzlichen Veränderungen der Technischen Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen (TA Siedl. Abf. 3c) laufen darauf hinaus, dass keine Abfälle mit einem hohen Organikanteil, also mit einem Organikanteil von mehr als 3% (bestimmt als Glühverlust), abgelagert werden dürfen. Das bedeutet für viele Abfälle, unter anderem auch PVC, die bisher vorwiegend deponiert wurden, müssen andere Wege gefunden werden. Ein großer Anteil des PVCs, ca. 60% wird in der

Baubranche eingesetzt. Der PVC-Anteil im Bauschutt macht einen Anteil von knapp einem Promille aus.

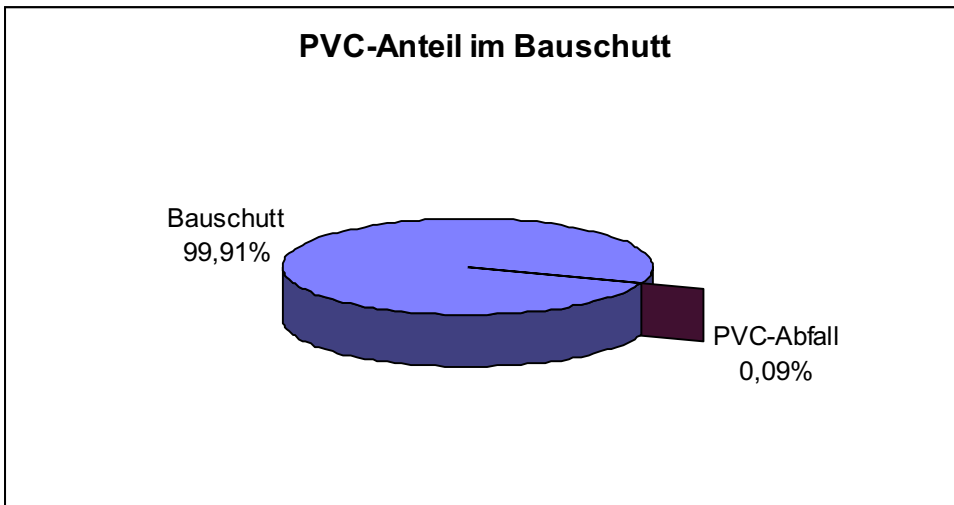


Abbildung 2: PVC-Anteil im Bauschutt [Hanisch]

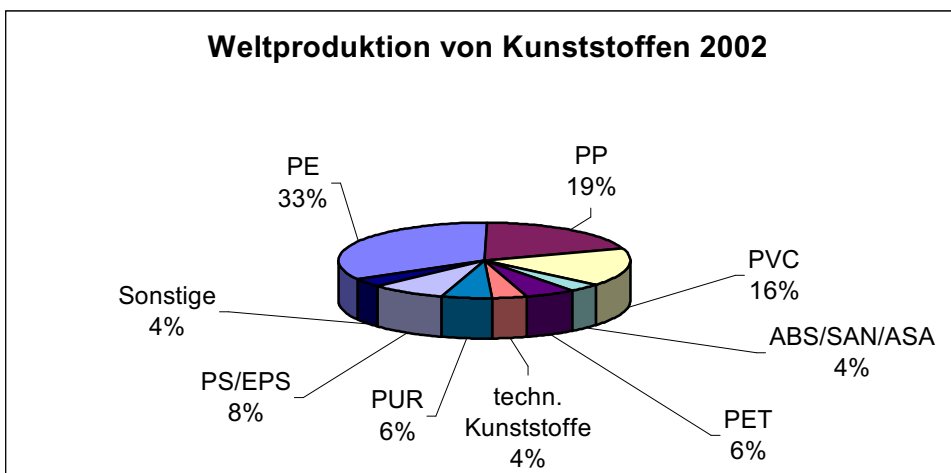


Abbildung 3: Weltproduktion von Kunststoffen [VKE 2003]

Bei den PVC-Produkten wird grob zwischen Weich- und Hart-PVC-Anwendungen unterschieden. Es handelt sich bei beiden Produktgruppen um einen Verbundwerkstoff, der aus PVC und einer Reihe von Zusatzstoffen besteht, die das Eigenschaftsprofil bestimmen. Die Produktpalette reicht dabei von Fensterprofilen über Rohre und Schläuche bis zu Fußbodenbelägen. Ihre jeweiligen Anteile sind in der folgenden Grafik aufgeschlüsselt. Bei den vorgezogenen Tortenstücken handelt es sich um Weich-PVC Produkte.

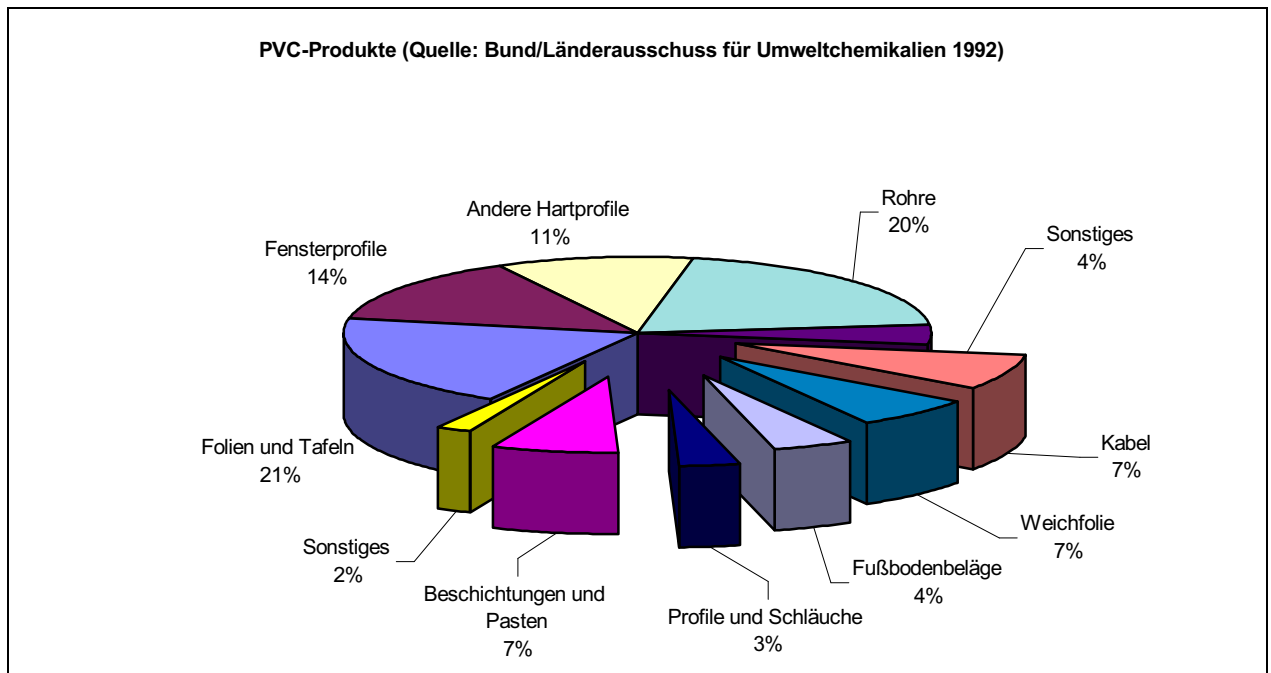


Abbildung 4: PVC-Produktanteile [BLAU 1992]

Das Polymer PVC gehört zu der Menge der Massenprodukte, die organisch gebundenes Chlor enthalten. Es stand daher immer in dem Verdacht für die Entstehung besonders stabiler, hoch toxischer und in der Umwelt besonders persistenter Chlorverbindungen verantwortlich zu sein. Ein Großteil des erzeugten Primärchlors fließt in die in Tabelle 5 aufgeführten Produkte. Diese enthalten jedoch außer dem PVC kein Chlor. Dieses wird während der Herstellung bereits in Form von Salzen (CaCl_2 , NaCl) ausgeschleust.

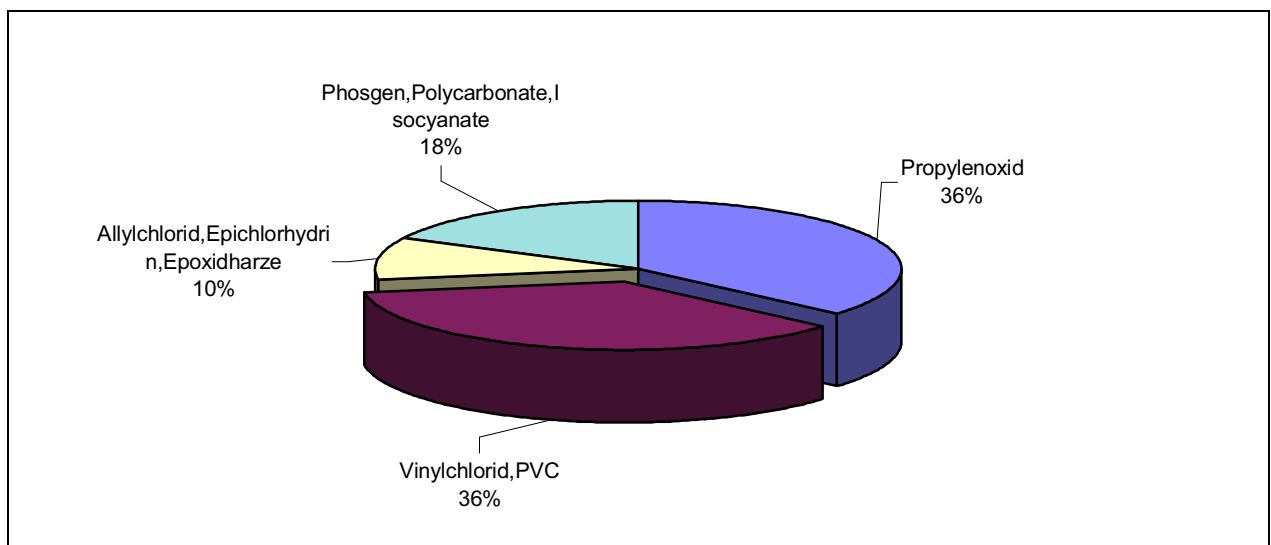


Abbildung 5: Verteilung der Primärchloreinsatzmenge auf die verschiedenen Produkte [Konversion Chlorchemie]

Will PVC als Massenkunststoff überleben, muss ein Weg der Verwertung gefunden werden. Besonders schwer ist die Verwertung von Weich-PVC-Anwendungen, da durch die Breite an unterschiedlichen Weichmachern und anderen Zusatzstoffen die Option für ein werkstoffliches Recycling relativ klein ist (Downcycling).

Gibt es keinen sinnvoll gangbaren Verwertungsweg, wird es eventuell einem der anderen Massenkunststoffe gelingen, den Platz von PVC einzunehmen und gleichzeitig einen besseren Verwertungsweg anzubieten. Sollte die Entsorgung von PVC-Abfällen unverhältnismäßig viel teurer sein als die der Polyolefine, stellt sich unter anderem die Frage, welche Art und Menge an Flammenschutzmitteln diesen zugesetzt werden müssen, um ein ähnliches Brandverhalten zu erreichen wie beim PVC. Tatsächlich fließt ein Großteil der Flammenschutzmittel in Weich-PVC-Anwendungen, die wesentlich leichter brennen als Hart-PVC-Anwendungen, [Schnabel] [Saunders]. Daraus ergibt sich die Frage, welche Verwertungsmöglichkeiten für die flammgeschützten Massenkunststoffe zur Verfügung stehen. Gibt es bessere Recyclingwege oder ist der Aufwand größer als beim PVC?

In der Diskussion um die rohstoffliche Verwertung von PVC taucht immer wieder der Gedanke auf, die Salzsäure zurückzugewinnen. Ob das allerdings sinnvoll ist, hängt wesentlich von der Nachfrage der an die Salzsäureproduktion gekoppelten Natronlauge ab. [Konversion Chlorchemie]

2.2 Geschichte des PVCs

Die Entwicklung von PVC und deren Massenproduktion ist eng verknüpft mit der spezifisch deutschen Entwicklung der chemischen Industrie.

Die heftigen Diskussionen zwischen Industrie und Umweltbewegung, die seit Anfang der 70er Jahre darauf folgten, sind nur im zeitgeschichtlichen Zusammenhang zu verstehen.

Nachdem Anfang des Jahrhunderts durch den Aufstieg der Teerfarbenindustrie die Produktion an Natronlauge stark gestiegen war, kam es zu der Forderung, das bei der Elektrolyse von Kochsalz anfallende Koppelprodukt Chlor in ein verkaufsfähiges Folgeprodukt fließen zu lassen. 1913 wurde auf ein von Fritz Klatte entwickeltes „Verfahren zur Herstellung einer auf Hornersatz, Filmen, Kunstfäden, Lacken und dergleichen verarbeitbaren plastischen Massen“ ein erstes Patent erteilt. [DRP 281877] [Claus, S.11-17]

Zur eigentlichen PVC-Verfahrens- und Produktentwicklung kam es durch die Anforderungen der Kriegsindustrie in den 30er Jahren, die mit dem Autarkieprogramm des dritten Reiches zum Ziel hatte, von den Importprodukten wie Erdölprodukte und Baumwolle unabhängig zu werden. Sie sollten durch heimische Kohle und Kunstfasern ersetzt werden. Das aus den Rohstoffen Kochsalz und Kohle gewonnene PVC entsprach dem geforderten Profil [DRP 671889].

In den 50er Jahren wurde von der Chemieindustrie der Umstieg von Kohle auf Erdöl vollzogen und PVC wurde aus Chlor und Ethen produziert. Voraussetzung dafür war die weltweite

gesicherte Verfügbarkeit von Erdöl durch die am Ende des zweiten Weltkrieges gefundenen riesigen Erdölfelder am persischen Golf. Der Einsatz der Primärenergie entkoppelte sich zunehmend von den Regionen der Gewinnung und verlor so die mögliche Wirkung eines Engpasses bei der ökonomischen und wirtschaftlichen Entwicklung [Haupt]. Die Anforderung an die PVC-Produktion bestand fast ausschließlich darin, die rasant ansteigende Nachfrage zu decken. Die Produktion stieg von 1956 78 000 t bis 1973 1 Mio. t [Pohle].

Doch Anfang der 70er Jahre gab es eine gesellschaftliche Zäsur, sodass die Anforderung an die Produktion von anderer Seite gestellt wurden. Zunächst rückten die Arbeitsbedingungen, unter denen PVC produziert wurde, in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses, da Arbeiter durch das Vinylchlorid schwer erkrankt waren. Später folgte der Dioxinskandal durch das Verschmelzen von Kabelmänteln. Die eingesetzten Additive und die Gefahren beim Transport rückten in den Vordergrund des öffentlichen Interesses. Der sich an Skandalen orientierende öffentliche Diskurs wurde in den 90er Jahren schließlich abgelöst von einer differenzierten Betrachtung von Stoff- und Energieströmen, die in der Forderung nach möglichst effizientem Einsatz der eingesetzten Ressourcen mündete. Die Anforderungen, die sich aus den einzelnen Skandalen ergaben, wurden teilweise durch Verfahrensverbesserungen erfüllt andere aber auch durch massiven Werbeeinsatz abgeblockt [Claus].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aus den Erfordernissen der Kriegsproduktion die Weichen gestellt wurden für bestimmte Produktionspfade, die dank einer kritischen Öffentlichkeit zwar im Hinblick auf ihre schlimmsten Auswirkungen verändert wurden, die aber im Kern immer noch Bestand haben.

2.3 PVC

Die Eigenschaften von PVC lassen sich durch den Zusatz von einer Vielzahl von Additiven variieren. Dadurch ist es möglich, PVC in einem weiten Anwendungsbereich einzusetzen. PVC zeichnet sich aus durch:

- hohes elektrisches Isoliervermögen
- mechanische Steifigkeit
- Beständigkeit gegen:
 - Chemische Einwirkungen
 - Korrosion
 - Verrottung
- Schwerentflammbarkeit
- Temperaturbeständigkeit

Besonders im Vergleich zu den Polyolefinen weist es einen höheren Oxidationsindex auf (prozentualer Anteil vom Sauerstoff in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch, bei dem die Flamme nach drei Minuten erlischt).

2.3.1 Produktion von PVC

Für die Produktion von Vinylchlorid, dem PVC-Monomer (VCM), wird Ethen, das aus der Naphtha erzeugt wird und Chlor aus der Kochsalz-Elektrolyse miteinander umgesetzt (siehe Abb. 6). Im ersten Schritt erfolgt eine Lewis-Säure katalysierte Addition zum Dichlorethan, bei 40-70°C und 4-5 bar im Blasenreaktor mit EDC als Lösungsmittel (Direktchlorierung). Anschließend wird das so entstandene Dichlorethan aufgearbeitet und im Rohrreaktor bei 500-600°C und 25-35 bar dehydrohalogeniert. Der so erhaltene Chlorwasserstoff wird in einem parallelen Verfahren mit Ethen und Sauerstoff bei 220-240°C und 2-4 bar mit Kupfer(II)chlorid als Katalysator zu Dichlorethan umgesetzt.

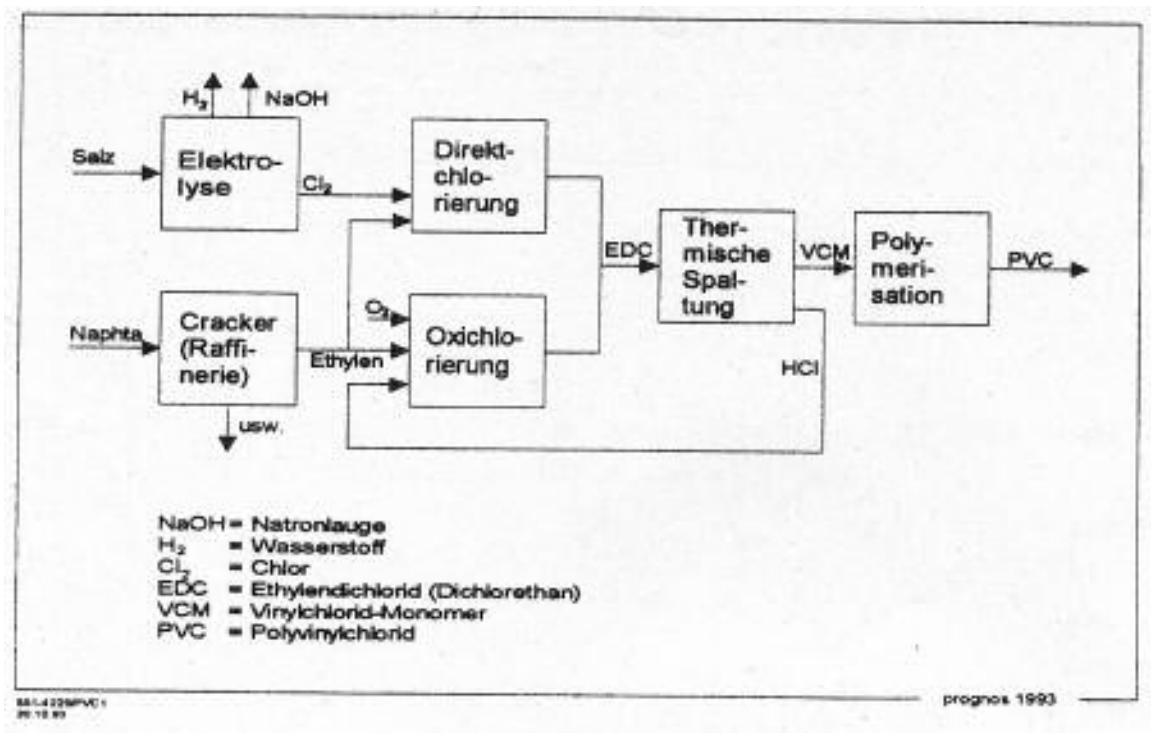


Abbildung 6: Überblick über die Herstellung von PVC [Konversion Chlorchemie]

PVC wird batchweise durch Suspensions-, Emulsions- oder Massepolymerisation hergestellt. Den größten Anteil hat die Suspensionspolymerisation (ca. 80%), da die Porosität der so entstehenden Partikel vorteilhaft für die Aufnahme von Additiven ist.

PVC besitzt eine Kopf-Schwanz-Struktur, das heißt, in der Kohlenstoffkette wechseln sich Kohlenstoffatome mit und ohne Chlorsubstituenten ab.

Es besitzt ein mittleres Molgewicht von 400000-800000 g/mol, ist also nahezu amorph und hat eine Glasübergangstemperatur von 80°C. Aufgrund der polaren C-Cl Bindung besitzt es eine höhere Dielektrizitätskonstante.

Das so gewonnene PVC ist thermisch äußerst instabil, schon bei Temperaturen um 100° C beginnt die Abspaltung von Chlorwasserstoff. Dies kann in erster Linie durch Strukturdefekte in der Polymerkette erklärt werden (siehe Abb. 7). Besonders tertiäre Chloride und allylständige Chlorbindungen sind schwach. Diese so genannte Allylaktivierung führt dann zu weiteren β -Eliminierungen von HCl [Saunders].

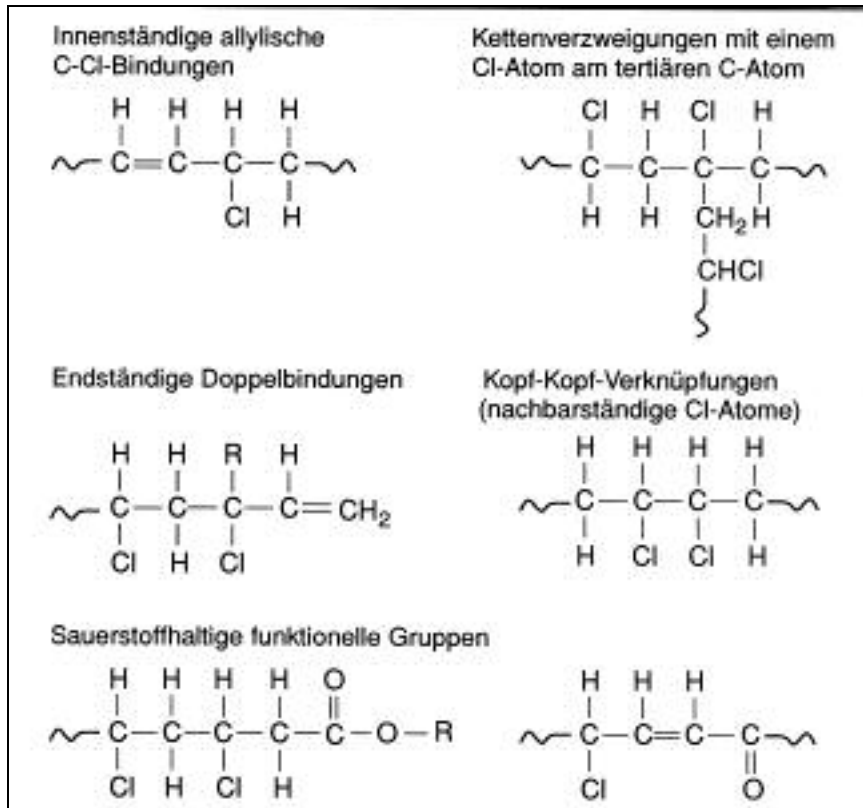


Abbildung 7: Strukturdefekte [Setzer]

Dass in vollständig dehydrohalogeniertem PVC kaum noch Cl-C-Bindungen gefunden werden können, lässt darauf schließen, dass dieser Mechanismus nicht zufällig abläuft, sondern nach einer Art Reißverschlussmechanismus. Mit UV-VIS-Messungen kann man die Verteilung der Polyensequenzen messen und mit Ozonierungsreaktionen die Zahl der Doppelbindungen. Daraus ergibt sich eine mittlere Länge der Polyensequenzen zwischen 8 und 12. Der genaue Mechanismus der Reaktion ist noch ungeklärt. Möglich ist ein radikalischer, ionischer oder auch ein unimolekularer. Diskutiert wird auch, ob die entstehende HCl einen katalytischen Einfluss hat, oder, ob es sich um Transportphänomene handelt, da erst ab einer Temperatur zwischen 200 und 280 °C die Polymerschmelze eine niedrige Viskosität hat, und so das gebildete HCl auf einen Schlag freigesetzt wird. Die gebildete Polyenkette, die eigentlich ein Polyacetylen ist, ist wie Polyacetylen selber auch extrem reaktiv und stabilisiert sich bei niedrigen Temperaturen wahrscheinlich durch intramolekulare Ringschlussreaktionen und intermolekulare Vernetzungen, die zu einer

Verbreiterung der Molgewichtverteilung führen, da diese Reaktionen keine Aktivierungsenergien besitzen (Abb. 8).

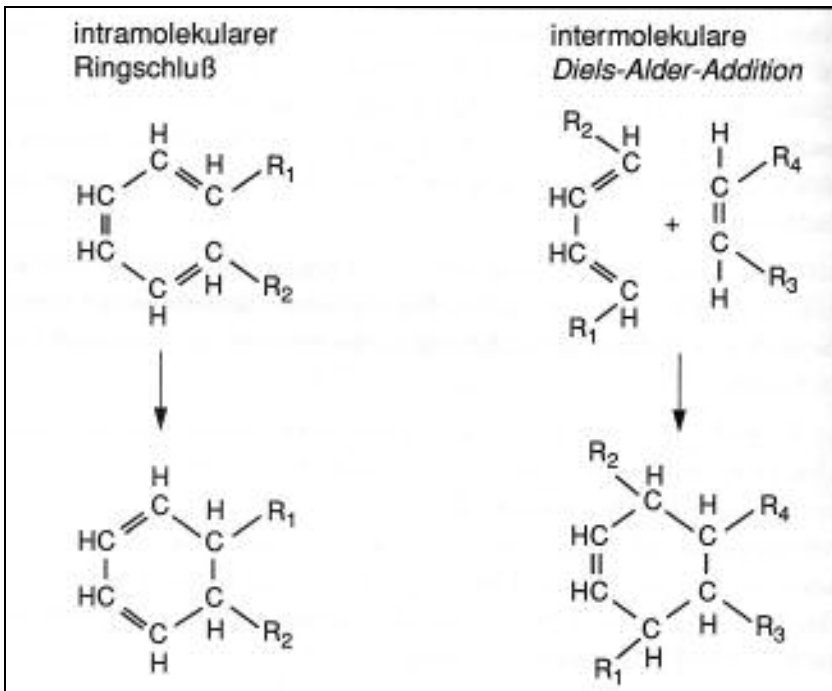


Abbildung 8: Mögliche Aufbaureaktionen [Setzer]

2.4 Die im PVC eingesetzten Stabilisatoren

Um den thermischen oder fotochemischen Abbau des PVCs zu verhindern, werden Stabilisatoren eingesetzt. Sie sollen den katalytisch aktiven Chlorwasserstoff binden, labile Chloratome austauschen und sich an konjugierte Polyensequenzen addieren. Eingesetzt werden vorwiegend Pb, Sn, Ca/Zn, Ba/Cd, Zn-Salze und organische Verbindungen (siehe Tab. 1). Als Anionen werden vorwiegend organische Säuren, Mercaptide, Sulfate und Phosphite eingesetzt. Beispielsweise werden Zinnmercaptide wegen ihrer Transparenz in Schläuchen eingesetzt, Ba/Cd- Verbindungen in Bodenbeläge. Blei-Stabilisatoren finden in Kabelummantelungen Verwendung, weil sie die Leitfähigkeit des PVCs nicht erhöhen. Um die Aktivität der so gebildeten Lewis-Säuren herabzusetzen, werden häufig noch Erdalkali-Stearate hinzugesetzt.

Häufig werden noch Epoxiweichmacher (Sojaöl), Polyole, Phosphite, und Antioxidantien hinzugesetzt. Sie sollen die katalytische Wirkung der gebildeten Metallchloride abschwächen.

Tabelle 3: Übersicht über die verschiedenen Stabilisatoren [Gächter]

Kation	Anion	Eigenschaft	Produkt	Reaktion
Organozinn	Merkaptide	Transparenz	Schläuche	
	Sulfide			
	Maleinsäure		Folien	Addition
	Carboxylate			
Ba/Cd	Höhere Carbonsäuren		Fensterprofile	Cd tauscht labiles Chlor aus.
	Phenolate		Bodenbeläge	Ba fängt HCl gute Lichtstabilität
				Zn tauscht aus.
Ba/ Zn	Carboxylate		Pasten	
Ca/Zn			wenig toxisch	
Pb	Sulfat	gutes Gleitmittel erhöhen nicht die		Chloride
	Phosphit	Leitfähigkeit		
	Phthalat	Nicht transparent		
	Stearat			
	Carbonat			

Die toxischen Cadmium-Stabilisatoren sind in fast allen Anwendungen durch Blei-Stabilisatoren ersetzt worden. Diese wurden wiederum wegen ihrer Einstufung als giftig und reproduktionstoxisch durch weniger umweltbelastende Stabilisatoren ersetzt [Klamann].

2.5 Weichmacher als PVC-Additive

Die Weichmacher besitzen unter den eingesetzten PVC-Additiven eine besondere Stellung, da sie bis zu einem Anteil von 60% in Weich-PVC Rezepturen eingesetzt werden. Damit bestimmen sie nicht nur ganz wesentlich die Eigenschaften des PVCs, sondern auch die Möglichkeiten und Grenzen des Recyclings.

Weichmacher sind vor allem sehr hoch siedende Lösungsmittel, die auf Grund ihrer polaren Anteile eine gewisse Affinität zur Polymerkette besitzen und sich deshalb in das PVC einarbeiten lassen. Dadurch kommt es bei kleinen Weichmacherkonzentrationen zu einer Schmier- und Gleitmittelwirkung zwischen den Ketten (Lubricity-Theorie) (siehe Abbildung 9) oder auch zwischen den Resin (Gel-Theorie). Die Flexibilität bei Raumtemperatur und die Erniedrigung von der Glasübergangstemperatur (T_g) wird durch ein Ansteigen des freien Volumens und die dadurch erreichte Verringerung der Kettenvernetzung

erklärt (Free-Volume-Theorie). Sie setzen die Schmelztemperatur, den Elastizitätsmodul und die Einfriertemperatur des Polymeren herab.

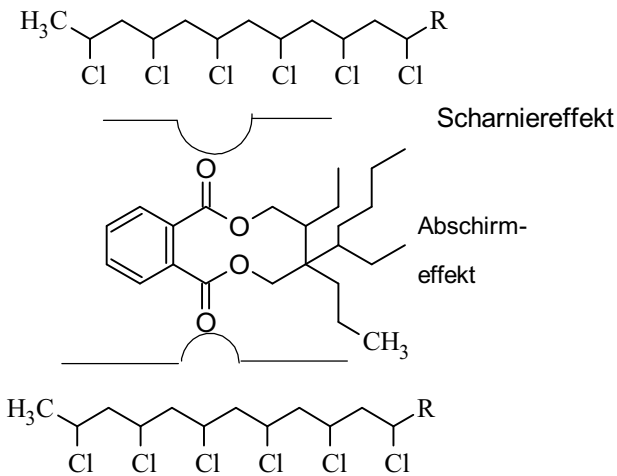


Abbildung 9: Abschirmeffekt des Weichmachers [Didaktik]

Eingesetzt werden zu 90% Phthalsäureester, aber auch Phosphorsäureester, Fettsäureester sowie Chlorparaffine. Den größten Marktanteil besitzt das Di-2-Ethylhexyl-phthalat (DEHP, DOP) mit ca. 70%, aber auch höhere Alkoholatreste bis C11 und Benzylbutylphthalate (BzBP) werden verwendet (siehe Abb.10).

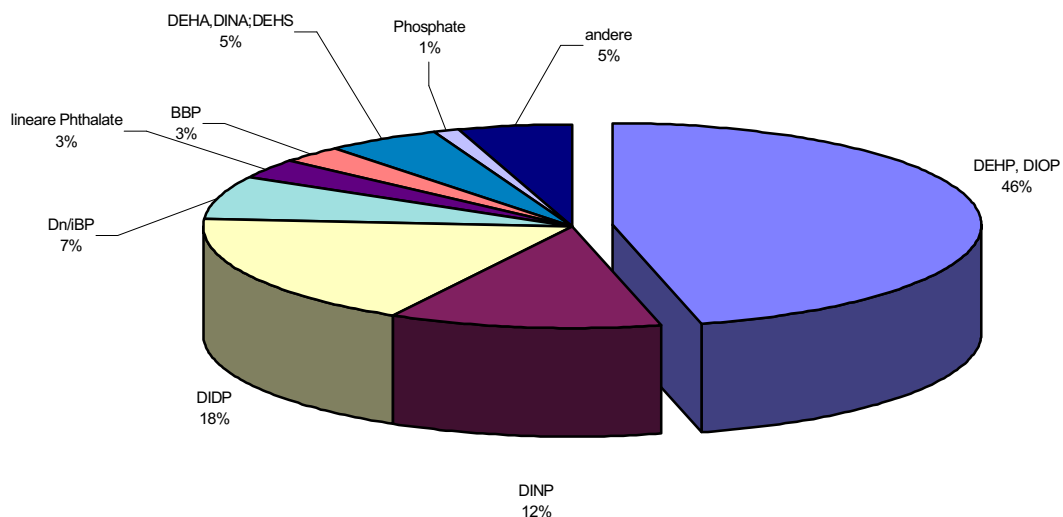


Abbildung 10: Marktanteile der Weichmacher [Kunststoffe]

Für die DEHP-Produktion wird Phthalsäureanhydrid mit einem Überschuss von 2-Ethylhexanol umgesetzt und das Wasser-Ethylhexanol-Azeotrop abgezogen. Phthalsäureanhydrid wird heute durch die katalytische Oxidation von o-Xylol im

Festbettverfahren oder im Rohrreaktor gewonnen. Für die Ethylhexanol-Produktion wird aus Propen, CO und Wasserstoff über einen Hydroformulierungsschritt n-Butanal gewonnen, welches durch eine Aldolkonensation und einen Hydrierungsschritt in den Alkohol überführt wird. Für die anderen Alkohole haben vorwiegend Hydroformulierungen höherer Olefine oder Ziegler-Aufbaureaktionen eine große Bedeutung.

Das Energieäquivalent für die Reaktion entspricht im Wesentlichen den eingesetzten Feedstockenergien, da es sich zum größten Teil um exotherme Reaktionen handelt. Der Brennwert ist dagegen niedriger, da die Produkte teilweise oxidiert sind.

2.6 Flammenschutzmittel

Der hohe Weichmacheranteil führt zu einem Ansteigen der Brennbarkeit von PVC-Anwendungen. Dieses zieht den Einsatz von Flammenschutzmitteln nach sich, die auch bei anderen Thermoplasten eingesetzt werden. Der LOI (Limiting Oxygen Index), eine Prüfmethode zur Bestimmung des Brandverhaltens von Werkstoffen, liegt für Hart-PVC bei 40-45, bei Weich-PVC zwischen 24-25 und für PE bei 17,3. Der LOI-Wert gibt die Grenzkonzentration an Sauerstoff an, bei der ein an der Spitze angezündeter senkrecht angeordneter Prüfkörper gerade noch brennt. Ca. 10 % aller Kunststoffanwendungen enthalten Flammenschutzmittel. Der größte Teil der Flammenschutzmittel wird im Elektronik-, Verkehrsmittel-, Bau- und Möbelbereich verwendet. Den größten Anteil an den Flammenschutzmitteln erreicht das Aluminiumhydroxid (siehe Abb. 11) [Jenkner].

Flammenschutzmittel bestehen aus vielfältigen Kombinationen von aliphatischen und aromatischen Chlor-, Brom- und Phosphorverbindungen und Aluminiumhydroxid als anorganischer Komponente. Hinzugesetzt wird häufig im Verhältnis 1:3 Antimontrioxid (Sb_2O_3), um die Wirksamkeit der Halogenverbindungen zu steigern. Beinahe die Hälfte der Flamm-schutzmittel wird für PVC-Anwendungen verwendet [Troitzsch].

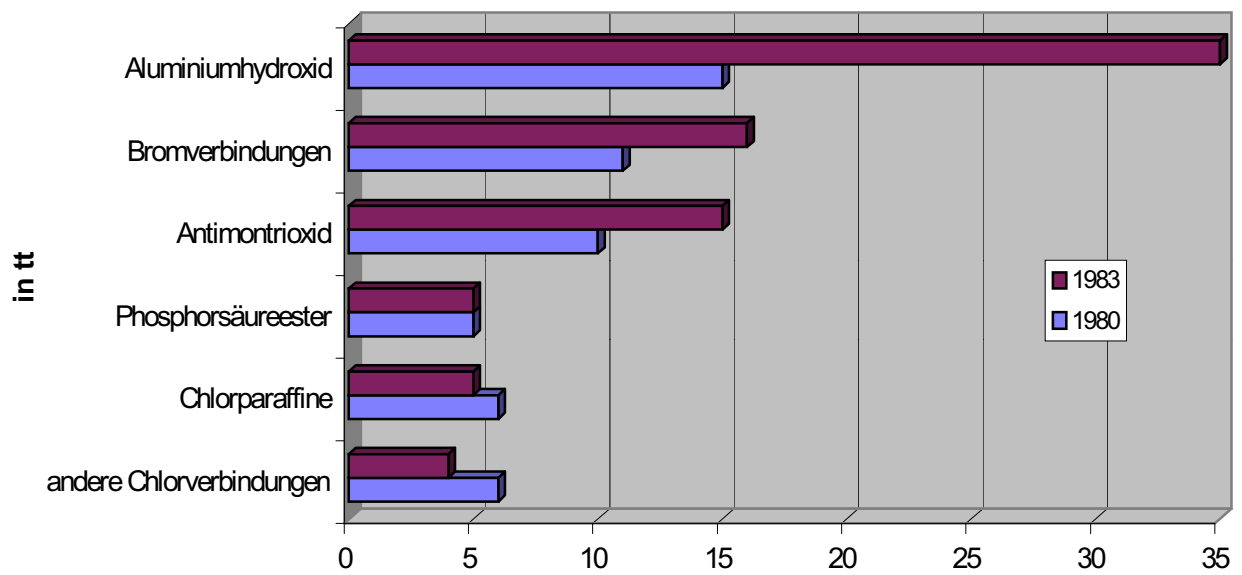


Abbildung 11: Flammschutzmitteverbrauch in Westeuropa [Troitzsch, 1984]

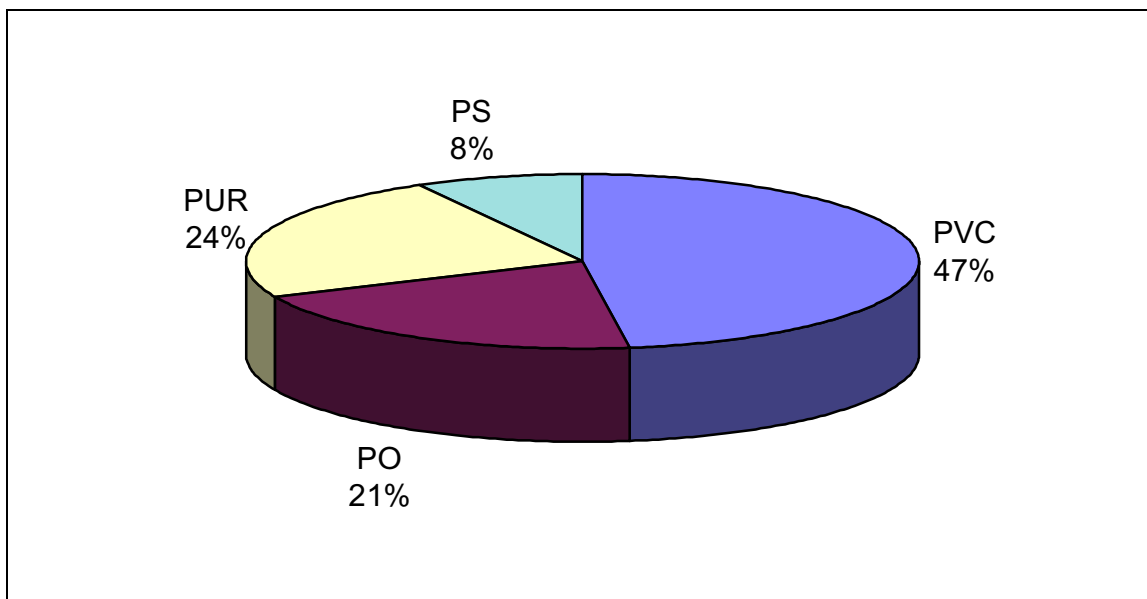


Abbildung 12: Geschätzter Flammschutzmittelverbrauch in Westeuropa 1992 [Troitzsch, 1984]

Beim Brand von Kunststoffen entstehen durch Pyrolyse freie Radikale, die in der Flamme eine Radikalkettenreaktion mit Sauerstoff eingehen. In diesen Prozess sollen die Flammschutzmittel eingreifen indem sie:

- In der Gasphase in die Kettenreaktion eingreifen, d.h. hoch reaktive Radikale wie OH, H und O, die zur Kettenverzweigung führen, ihr Elektron auf stabilere Radikale übertragen und so die Kettenreaktion abbrechen. (Vor allem HBr, SbBr₃);
- die Kontaktfläche durch Verkohlung abschirmen (Phosphorsäureester);
- in der Schmelze durch Bildung von nichtflüchtigen Pyrolyse-Addukten die Freisetzung weiterer brennbarer Bruchstücke verhindern;
- Wärme absorbieren durch die Bildung von Wasser und so auch zur Bildung nichtbrennbarer Gase beitragen (Aluminiumhydroxid) [Jenkner]:

Chlorierte Paraffine bestehen aus Paraffinen unterschiedlicher Kettenlänge im Grundgerüst, die mit der Chlorolyse statistisch chloriert werden und Chlorgehalte zwischen 10 und 70 % aufweisen. Sie können je nach Kettenlänge in verschiedenen Bereichen eingesetzt werden und haben in vielen Bereichen die verbotenen PCBs ersetzt [ukmarinessac]. Im PVC können sie bis zur Hälfte des Weichmachers ersetzen, sind aber relativ instabil und zersetzen sich schon bei niedrigen Temperaturen. Außerdem sind die kurzkettigen Chlorparaffine sehr mobil und können sich auf Grund ihrer Lipophilie anreichern. Das toxische Potenzial der Chlorparaffine wird sehr kontrovers diskutiert [Fensterheim, 2000]. Der von Fensterheim verfasste Artikel zeigt vor allem, wie unterschiedlich das Gefahrstoffpotenzial in Europa, Kanada und den USA wahrgenommen wird und wie es in den letzten Jahren zu einer veränderten Einschätzung der Toxizität von Chlorparaffinen kommen konnte.

Von dem in dieser Arbeit eingesetzten Produkt Chlorparaffin Cereclor 45 werden jährlich ungefähr 80 tausend t produziert. Nach der Produktbezeichnung wird der Chlorgehalt in Prozent angegeben, also z.B. Cerclor 45.

Die Chlorparaffine besitzen einen weiten Einsatzbereich als Flammschutzmittel und sind billiger als die meisten anderen Produkte. Sie können außer mit PVC auch mit ABS, ungesättigten Polyestern, PE, PP und Polyurethanschaum eingesetzt werden. In dieser Arbeit wurde Cereclor (ICI) 45 mit Polyethylen (PE) eingesetzt.

Die pyrolytische Zersetzung verläuft ähnlich, wie die von PVC, zunächst ist im TG (Thermogramm) eine schnelle Abspaltung von HCl zwischen 250 und 350°C zu beobachten, der organische Rest wird relativ langsam abgebaut. Anders als beim PVC ist das Chlorparaffin aber nicht regelmäßig chloriert (Kopf-Schwanz-Struktur), was dazu führt, dass ähnlich wie beim Polyvinylidenchlorid [Bananae 1993] und auch beim chlorierten PE [Rahmenführer 1983] einzelne Chloratome in der neu gebildeten Polyenkette stehen bleiben und beim Abbau der Kette an die entstehenden Produkte gebunden sind, sodass es beim Chlorparaffin zu einer höheren Konzentration an organisch gebundenen Pyrolyseprodukten kommen sollte.

Tabelle 4: Chlorparaffine

	Kettenlänge	Einsatzbereiche
kurzkettige Chlorparaffine	C10-C13	Schmiermittel, Additive, Dichtung
mittlere Chlorparaffine	C14-C17	Weichmacher
lange Chlorparaffine	C18-C30	Farben, Schmierstoffe, Additive

Phosphorsäureester können ebenfalls als flammgeschützte Weichmacheranteile in das PVC oder auch als Flammschutzmittel eingesetzt werden. Im Brandfall entstehen flüchtige Phosphoroxide (PO, PO₂ ...), die als Radikalfänger wirken, auf der Kunststoffoberfläche bleibt ein viskoser geschmolzener Polyphosphorsäurefilm zurück, der durch seine stark dehydrierende Wirkung rußbildend wirkt. Für PO wird der analoge Mechanismus zu SbCl₂ angenommen. Die Bildung von PCl₃ oder POCl₃ ist jedoch auf Grund der Bindungsenergien unwahrscheinlich [Green 1992].

2.7 Klassifikationen des Abfalls

Um entscheiden zu können, welcher Recycling- oder Entsorgungsweg für den PVC-Abfall der hochwertigste ist, müssen zunächst die Voraussetzungen auf der Abfallseite und der Verfahrensweise analysiert werden.

Der PVC-Abfall kann anhand verschiedener Gesichtspunkte klassifiziert werden. Das ist notwendig, weil bis zu 50% Additive (Weichmacher, Füllstoffe, Stabilisatoren, Flammschutzmittel etc.) im PVC enthalten sein können. Die Art und Menge der Zusätze variiert sogar innerhalb eines Anwendungsbereiches. Durch technische Fortschritte und z.T. auch durch das Verbot bestimmter Additive, z.B. PCB's, gibt es auch eine zeitliche Veränderung der eingesetzten Additive.

Da für die verschiedenen Anwendungsbereiche auch unterschiedliche gesetzliche Voraussetzungen bezüglich der Zusatzstoffe gelten, ist der Einsatz von werkstofflich zurückgeführtem PVC nicht in alle Einsatzbereiche möglich.

2.7.1 Klassifikationskriterien

PVC-Abfälle lassen sich nach verschiedenen Kriterien zusammenfassen. Jedes Kriterium bedeutet eine zusätzliche Charakterisierung und erleichtert dadurch die Zuordnung zu bestimmten Verwertungsverfahren. Die Kriterien sind:

- gleiche Produktfraktion (einheitliche Rezeptur);
- gleiche Anwendung (Fensterprofil, Bodenbelag etc.), aber unterschiedliche Hersteller;
- Hart- und Weich-PVC-Anwendungen, Pasten-PVC;

- andere Anwendungsbereiche (Baubereich, Elektronikbereich etc.) für die unterschiedliche gesetzliche Verordnungen (z.B. Elektronikschrottverordnung, Verpackungsverordnung) gelten;
- die Lebensdauer (kurzlebig, mittlere Lebensdauer, lange Lebensdauer bis 45 Jahre). Daraus entsteht ein zeitliches Auseinanderfallen von Produktion und Entsorgung. Nach Schätzungen sind bisher erst 50% der seit Mitte der 60er Jahre hergestellten PVCs entsorgt worden. Die übrige Menge wird mit einer starken Streuungsrate in den nächsten Jahren entsorgt werden müssen.
- Neu- bzw. Altprodukten bzw. Pre- und Postconsumerwaste;
- Abfall mit toxischem Potenzial der Additive;
- Verfügbarer und nicht verfügbarer Abfall (Fensterprofile, Rohre). Überschreitet der Aufwand die Produkte zurückzuführen den Nutzen, sind sie dem Kreislauf entzogen, das ist z.B. bei in der Erde verlegten Rohren oder auch bei PVC-Pasten, die auf andere Materialien aufgetragen worden sind (PKW-Unterbodenschutz) der Fall.

2.8 Zukünftige Abfallmengen

Die wichtigsten Fragen, die zur Beantwortung nach den sinnvollsten Möglichkeiten zur Energie und Stoffeinsparung von Kunststoffen beantwortet werden müssen, sind die nach der Menge, der Struktur und der Qualität der zu erwartenden Abfallströme.

In der folgenden Betrachtung soll es im Wesentlichen um das zahlenmäßige Verhältnisse in der Bundesrepublik gehen. Dies geschieht nicht im Hinblick auf einen übergroßen Nationalismus, sondern ist geleitet von der praktischen Überlegung, dass die Zahlenbasis auf Grund sehr unterschiedlicher Strukturen innerhalb der EG so sehr variiert, dass sich kaum allgemein gültige Aussagen treffen lassen.

Der PVC-Anteil, mit oder ohne Additive, macht rund ein Viertel des Verbrauchs an Thermoplasten aus. Dabei liegt der Anteil der Weich-PVC-Anwendungen bei rund einem Drittel. Auf Grund der schweren Entflammbarkeit von PVC und dem durch Additivzugabe, insbesondere Weichmacherzugabe, genau einstellbarem Eigenschaftsprofil wird PVC in sehr vielen verschiedenen Anwendungen eingesetzt. Bei dem größten Teil der Anwendungen handelt es sich um langlebige Produkte, sodass man im Mittel von einer Produktlebensdauer zwischen 28 und 34 Jahren ausgehen kann [GP].

Es kann davon ausgegangen werden, dass in der Zukunft also z.B. im Jahr 2010, mit den Abfallmengen gerechnet werden muss, die 30 Jahre vorher verbraucht worden sind.

Zur Beurteilung der Verfügbarkeit und der Möglichkeiten des Recyclings, kann man den von Eckstein aufgestellten 10 Punkte Plan benutzen [Pohle]:

1. Historische Entwicklung nach Einsatzbereichen: z.B. Rohre und Kabel wurden ab 1950 produziert, Fenster erst seit 1965.
2. PVC-Polymergehalt in den einzelnen Anwendungen: Er liegt im Schnitt bei nur 65 %.

3. Unterscheidung zwischen Pre- und Postkonsumbereich: Abfälle, die innerhalb der industriellen Produktion wiederverwertet werden, stellen kein Problem der öffentlichen Entsorgung da, außerdem sind sie nicht Bestandteil der Verbrauchsstatistiken.
4. Unterscheidung zwischen Produktion und Inlandsverbrauch: Es werden z.B. deutlich mehr Fensterprofile produziert als im Inland verbraucht werden.
5. Lebenszyklen: die Lebensdauer der Produkte und die evtl. Häufigkeit des Wiedereinsatzes ins werkstoffliche Recycling.
6. Verfügbare Abfallmenge: Die verfügbare Abfallmenge ergibt sich aus dem rückholbaren Anteil der theoretisch berechneten Abfallmenge (Gaußverteilung um die Lebensdauer in Abhängigkeit von der vor x Jahren produzierten Menge korrigiert um den Inlandsverbrauch).
7. Recyclingpotenzial der verfügbaren Abfälle für das werkstoffliche Recycling: die Menge an Kunststoff, die in die gleiche Anwendung wieder eingesetzt werden darf. Ein Ausschlussgrund kann z.B. sein, dass die enthaltenen Additive inzwischen verboten sein (Cadmium-Stabilisatoren in Fenstern und Kabeln) oder das von der Anwendungsseite z.B. Trinkwasserrohre gesetzliche Verbote für Recyclingkunststoffe bestehen.
8. Recyclateinsatz in Neuprodukten: der technisch maximal mögliche Anteil an zu mischbarer Recyclatmenge. Er wird für Bodenbeläge auf 30% geschätzt.
9. Die theoretisch möglichen Recyclatmengen und Quoten: Nur wenn die Abfallmenge, die von der Neuware aufgenommen werden kann größer ist, als die zur Verfügung stehende Abfallmenge, kann tatsächlich alles werkstofflich recycelt werden.
10. Tatsächlich in dieselbe Anwendung gehende Abfallströme: Nur ein kleiner Teil der theoretisch möglichen Recyclatmengen gehen in die Neuware.

Ein wichtiger Punkt scheint die Verfügbarkeit zu sein. Die Verfügbarkeit hängt z.B. von dem Mengenverhältnis zwischen der in einem Abfallbereich anfallenden Menge ab und dem darin enthaltenen PVC-Abfall. Besonders schwierig ist die Lage im Baubereich, dem nahezu 60% aller PVC-Anwendungen zuzurechnen sind: Ca. 285 Mio. t Bauschutt standen 1994 der Menge von 500 tausend t Kunststoffabfall gegenüber bei einem PVC -Anteil von ca. 50%.

2.9 Voraussetzungen auf der Verfahrenseite

2.9.1 Mechanisches Recycling

Unter mechanischem oder auch werkstofflichem Recycling ist die Auflösung der Produktgestalt und Beibehaltung des Materials zu verstehen, also ohne die chemische Veränderung des Materials.

Dazu muss der Abfall gesammelt, sortiert, klassifiziert, gegebenenfalls gereinigt und geschreddert werden. Der eigentliche Verfahrensschritt besteht aus den üblichen Möglichkeiten der PVC-Verarbeitung, dem Extrudieren und dem Kalandrieren.

Die Eingangsvoraussetzungen für den Kunststoff hängen dabei von den Qualitätsanforderungen an das Produkt ab. Zur Erreichung von Qualitäten, die den Neuprodukten entsprechen, können nur Produktionsabfälle benutzt werden oder so genannte Monofractionen, die als Verschnitt bei der Verarbeitung im Gewerbebereich anfallen.

Häufig werden die Abfälle so in die Neuprodukte eingearbeitet, dass sie nicht von außen zu sehen sind. Begrenzt wird das mechanische Recycling durch den Anteil, der in ein Neuprodukt maximal eingearbeitet werden kann. Er wird weiter begrenzt durch die Zahl der Ketten-Verschlaufungen zwischen Alt und Neu und durch eine begrenzte Zahl der Umläufe (zunehmender Abbau der Polymerketten). Außerdem sollten Produkte, die in der Vergangenheit mit toxischen und z.T. heute verbotenen Additiven versetzt worden sind, wie z.B. Kabel (PCB und PCP) und Fensterprofile (Cadmium) von diesen Verfahren ausgeschlossen werden. Für einige Anwendungen besteht von der Produktseite ein Anwendungsverbot von wiederverwertetem Material, z. B. bei Trinkwasserrohren.

Das mechanische Recycling von gemischten Abfällen führt in der Regel zu minderwertigen Produkten, z.B. Parkbänken, bei denen häufig Materialien verdrängt werden, wie z.B. Holz, deren 'Herstellungsenergieaufwand' sehr viel niedriger liegt als der von PVC. Dieser Weg kann also nur als eine Art teurer Produktdeponie betrachtet werden.

2.9.2 Thermische Verfahren

Zu den thermischen Verfahren zählt die Abfallbehandlung mit Müllverbrennungsanlagen:

Gemäß §3c Abs.9.1. der TA-Siedlungsabfall hat die thermische Abfallbehandlung folgende Aufgaben zu erfüllen:

- Sie soll schädliche oder gefährliche Inhaltsstoffe in den Abfällen zerstören, umwandeln, abtrennen, konzentrieren oder immobilisieren;
- Volumen und Menge der Abfälle weitestgehend zu reduzieren und
- verbleibende Rückstände in verwertbare Stoffe zu überführen oder sie in eine Ablagerungsfähige Form zu bringen.

Von den in Deutschland zu beseitigenden PVC-Abfällen (654 kt) landeten 1997 ca. $\frac{1}{4}$ (130 kt) in Müllverbrennungsanlagen. Dabei handelt es sich vorwiegend um Abfälle nach der Gebrauchsphase aus den Haushalten und gewerblicher Endverbraucher [Consultic]. Mit einem Anteil an dem in MVAs eingebrachten Müll zwischen 0,60 und 0,74 % trägt die so entsorgte PVC-Menge mit einem durchschnittlichen Chlorgehalt von 45% zur Hälfte des Gesamtchlöreintrags der MVAs bei [Bernard 2000]. In der MVA wird der PVC-Abfall zusammen mit anderen Abfällen in einen Verbrennungsofen eingetragen, wo er unter

Zuspeisung von Luft bei 700-900°C auf einem Rost verbrannt wird. Die organischen Anteile werden nahezu vollständig zu CO₂ und Wasser und das enthaltene Chlor zu Salzsäure umgewandelt. Es ist nicht davon auszugehen, dass der Füllstoff, vor allem CaCO₃, zu CaCl₂ reagiert.

In der nachgeschalteten Nachbrennkammer soll die Menge an entstehenden Dioxinen und Furanen niedrig gehalten werden und vor allem der vollständige Umsatz eventuell vorhandener Chlorkohlenwasserstoffe (z.B. beim PVC eingesetzte Chlorparaffine) gewährleistet werden. Anschließend wird das Rauchgas mithilfe einer Kühlstufe abgekühlt und bei Temperaturen von 300°C und ca. 30 bar Energie erzeugt.

Bei einem Kesselwirkungsgrad von 67% folgt bei 5% Eigenbedarf und einem unteren Heizwert von PVC von 20 GJ/t, dass ca. 4,8 GJ/t an thermischer Energie und 1,58 GJ/t an elektrischer Energie gewonnen werden. Das entspricht einem Wirkungsgrad von 7,9 % (Exergiegehalt) [BUWAL].

Auf Grund von sonst einsetzenden Korrosionsproblemen kann nicht bei höheren Drücken gearbeitet werden [Greenpeace].

In den anschließenden Rauchgasreinigungsstufen wird mithilfe von E-Filtern der Flugstaub abgeschieden. Für die Abscheidung der sauren Gase, insbesondere von HCl und SO₂, gibt es verschiedene Varianten, bei denen in der Regel Ca(OH)₂ als Neutralisierungsmittel eingesetzt wird.

Bei dem am häufigsten verwendeten Verfahren, dem halb nassen/nassen Verfahren wird die Salzsäure in der sauren Wäscherstufe mit Wasser herausgewaschen und in einer folgenden neutralen Wäscherstufe das Schwefeldioxid mit Natronlauge abgetrennt. Anschließend wird mit Calciumhydroxid gefällt und die ausgefallenen Salze mit einer Filterpresse abgetrennt. Der Vorteil des Verfahrens liegt in der relativ geringen Menge an Neutralisierungsmitteln. Nach dem Stand der Technik darf eine Konzentration von 10 mg/Nm³ im Abgas nicht überschritten werden [94/67/EC]. Das Verhältnis von eingesetzter Ca(OH)₂ zu NaOH beträgt 4 zu 1. So entstehen pro t eingesetztem PVC ca. 600 kg abzulagernde Salze, die laut EU-Verordnung 91/689/EC als Sondermüll abgelagert werden müssen. In Deutschland werden diese Salze in der Regel Unter-Tage deponiert in anderen Ländern müssen die Salze zusätzlich stabilisiert werden und können dann auf besonders ausgerüstete Deponien verbracht werden [Bernard].

2.9.3 Kosten des Verfahrens

Die Kosten des thermischen Verfahrens setzen sich anteilig aus folgenden Positionen zusammen:

- Kosten für die saure Neutralisationsstufe,
- Chemikalienkosten für die Neutralisierungsmittel,
- Deponiekosten für die abzulagernden leicht wasserlöslichen Salze (CaCl₂),

- Kosten für entfallene Steigerung des Wirkungsgrades der Anlage auf Grund von Korrosionsproblemen,
- anteilige Anlagenkosten und zusätzliche Kosten für Beschädigung durch aggressive Salzsäure.

Dem gegenüber steht eine Gutschrift für die erzeugte elektrische Energie. Sollte sich die so erzeugte technische Salzsäure verkaufen lassen, könnte sie ebenfalls einen positiven Beitrag zu der Bilanz leisten.

2.9.4 Abfälle in der Müllverbrennungsanlage

Bisher werden ca. 1/3 des Hausmülls und der hausmüllähnlichen Abfälle in der MVA verbrannt und 2/3 werden auf die Deponie verbracht. Von dem in den Müllverbrennungsanlagen behandelten PVC-Abfällen geht ein zunehmend kleinerer Anteil auf die kurzlebigen Produkte (Verpackungen) zurück, der Rest besteht aus beim Endverbraucher anfallenden sperrmüllartigen Abfällen Bodenbeläge, etc. [Niedersachsen]. Ein Teil des Mülls, ca. 20%, wird vom Gewerbe und der Industrie direkt angeliefert [Consultic].

2.9.5 Rohstoffliche Verfahren

Darunter sind alle Verfahren zu verstehen, die unter Energieaufwendung Produkte erzeugen, die z.B. in die Erdölaufbereitungsverfahren wieder eingespeist werden können. Auch Monomer-rück-gewinnungs-verfahren fallen unter diese Kategorie. Monomere können aus PVC nicht zurückgewonnen werden, da es auf Grund der relativen Schwäche der C-Cl-Bindung im Vergleich zur C-C-Bindung nicht möglich ist, die PVC-Kette zu spalten, ohne die Salzsäure abzuspalten. Viele Fakten sprechen gegen die Möglichkeiten, PVC rohstofflich zu verwerten:

- Das Verhältnis von Feedstockenergie zu Prozessenergie ist auf Grund des hohen Anorganik-Anteils viel ungünstiger als beim PE.
- Die aus dem Kohlenstoffgrundgerüst entstehenden Polyacetylenprodukte, also vorwiegend Ruß und Teer, weisen Verunreinigung durch anorganische und organische Chlorverbindungen auf, die einer ökonomischen Verwertbarkeit im Wege stehen. Zudem dürfen Teere, die aus anderen Quellen stammen als das aus der Erdölraffination stammende Bitumen nicht verwendet werden. Auch für kommerzielle Ruße gelten strenge Auflagen [Mennerich II].
- Die wiedergewinnbare Salzsäure oder auch das evtl. zurückgewinnbare Calciumchlorid lassen keine hohen Gewinnerwartungen zu.

So werden diese Verfahren nur für den PVC-Anteil diskutiert, die vom gemischten Verpackungsabfall nicht abtrennbar sind. Zu diesen Verfahren gehören pyrolytische und teiloxidative Verfahren, die ursprünglich aus den Bereichen der Mineralölverarbeitung oder der Kohleveredlung stammen:

- Die Hydrierung durch die KAB (Kohle-Öl-Anlage Bottrop): die Hydrierung von Kohle und Öl durch die VEBA zur Erzeugung von Syncrude (synthetischem Rohöl), Gas und Hydrierbitumen bei Temperaturen von 440-480 °C und Drücken zwischen 150-250 bar. In einer ersten Stufe wird der Kunststoff zusammen mit Vakuumrückständen (Vakuumgasöl) depolymerisiert. In dieser Stufe kann, die sich bildende Salzsäure abgetrennt werden. Anschließend werden die sich bildenden Produktöle hydriert. Ersetzt wird ein Teil des Vakuumgasöls.
- Die Synthesegaserzeugung im SVZ (Sekundär-Verwertungs-Zentrum Schwarze Pumpe): Synthesegas wird bei Temperaturen 1300-1500°C und Drücken von 35 bar unter Zusatz von Sauerstoff und Wasserdampf Synt hesegas (CO) erzeugt und dient zur Produktion von Grundchemikalien wie z.B. Methanol. In diesem Fall ersetzt der Kunststoff die Braunkohle.
- Das BASF-Verfahren: In hintereinander geschalteten Rührkesseln wird der eingesetzte Kunststoff pyrolysiert. Die sich bildende Salzsäure kann nach dem ersten Kessel abgetrennt werden.
- Das BP-Verfahren: Pyrolyse nach dem Hamburger Verfahren bei dem unter Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 420 und 600°C Wachse erzeugt werden [Kastner]. Die Wachse können anschließend in den FCC-Cracker oder den Steamcracker eingesetzt werden und erzielen höhere Produktausbeuten als die herkömmlich in die Cracker eingesetzten Erdölfractionen.
- Einsatz als Ersatzbrennstoff in Hochöfen: Zu diesen Verfahren wird auch die Verwertung in den Bremer Stahlwerken als Ersatzbrennstoff für Kohle und Schweröl, da nicht nur der Heizwert des Kunststoffs genutzt wird, sondern vorwiegend das reduktive Potenzial des Kunststoffes.

Diese Verfahren sind teilweise speziell für die Verwertung von gemischten Kunststoffen angepasst worden, für eine rohstoffliche Verwertung von Abfällen mit hohem PVC-Anteil sind sie nicht geeignet. Ihnen gemeinsam ist eine notwendige Vorbehandlung des Abfalls, da sehr niedrige Metall-Gehalte und vor allem niedrige Chlorgehalte verlangt werden (siehe Tabelle 5). Diese Anforderung erfüllt in der Regel nur die Leichtfraktion des vom DSD gesammelten Verpackungsabfalls.

Tabelle 5: Maximal mögliche Chlor- und Aschegehalte in den Eintrag [Tukker]

Verfahren	BASF	SVZ	Veba (KAB)	BP- Verfahren	Stahlwerke Bremen
Max. Chloreintrag	2,5%	2-5%	2%	1%	1,5%
Aschegehalt		>= 10%	4,5 %	2-5%	

Es kann deshalb keineswegs davon die Rede sein, dass diese Wege für die PVC-Entsorgung ein einzuschlagender Weg sein können. Es kann eher gesagt werden, dass die Schwierigkeiten mit dem PVC-Abfall dazu geführt haben, das PVC im Verpackungsbereich nur noch marginal eingesetzt wird [Porrath].

Das oben Gesagte gilt auch für die so genannten thermischen Verfahren – den Einsatz von Kunststoffen als Ersatzbrennstoffe. Ziel dieser Verfahren ist es, den Energiegehalt der Kunststoffe mit möglichst hohen Wirkungsgraden zu nutzen. Dazu zählt der Einsatz von Kunststoff in Kraftwerken, um Kohle oder Braunkohle zu ersetzen und die Verbrennung in Zementwerken.

2.9.6 Verbrennung in Zementwerken

Für die Erzeugung von 250 Millionen t Zement pro Jahr werden europaweit 800-1000 Mrd. MJ Energie verbraucht (1998). Die Menge an eingesetztem Brennstoff entspricht etwa 1/3 des produzierten Zements, d.h. ca. 80 Millionen t. Eine Tonne gemischter Kunststoffabfall entspricht etwa 30 000 MJ/t. Das gesamte Kunststoffabfallaufkommen in Europa betrug 1997 25 Millionen t mit einem PVC-Anteil von 20%, also einem Chlorgehalt von ca. 8%, bei einem mittleren Chlorgehalt im PVC von 40% [Consultic]. Bei einem geschätzten Energiegesamtinhalt des Kunststoffabfalls von 750 Mrd. MJ entspricht das etwa 100 % der benötigten Energiemenge. Um auf den geforderten Maximalwert im Zement von 0,1 % Chlor zu kommen, darf der Brennstoff nur 0,3 % Chlor enthalten. Das heißt, bei genügend homogener Zumischung und sehr niedrigem Chlorgehalt der übrigen Brennstoffe wäre ein Einsatz von 3-4% als Ersatzbrennstoff möglich – ohne Chlor jedoch ein Einsatz von 100% denkbar!

Der Zement wird in sehr langen Drehrohröfen, bei sehr hohen Temperaturen (>1200°C) und niedrigen Sauerstoffgehalten produziert. Durch den stark alkalischen Charakter der eingesetzten Stoffe (CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃, CaSO₄) wird das eingesetzte Chlor in das Material eingebunden und es entsteht kein weiterer zu deponierender Reststoff. Über die Qualität des entstehenden Zements soll an dieser Stelle nichts gesagt werden [Tukker].

2.9.7 Chemisches Recycling

Eine weitere Gruppe von rohstofflichen Verfahren, die sich die Verwertung von reinen PVC-Abfällen zum Ziel gesetzt hat, wird hier unter dem Begriff des chemischen Recyclings zusammengefasst. Das Ziel der Verfahren liegt in der Rückgewinnung von Salzsäure und teilweise der Metallsalze und unter Ausnutzung des Energiegehaltes des PVC -Abfalls. In der Regel schließt sich bei allen Verfahren eine Verbrennungsstufe an die thermische Zersetzung an. Dazu gehören folgende Verfahren:

- BSL-Verbrennungsprozess
- AKZO Nobelsteam Gasification Prozess
- Linde Vergasungsverfahren
- NKT-Pyrolyse-Prozess.

2.9.7.1 BSL-Prozess (DOW)

Bei diesem Verfahren handelt es sich wohl eher um eine Art Sondermüllbehandlungsanlage, bei dem die Salzsäure zurückgewonnen werden kann. Neben dem PVC -Abfall, ca. 1/3, werden auch andere bei der PVC -Herstellung anfallende Abfallströme verbrannt, vorwiegend hochchlorierte Lösungsmittel und chlorierte Teere. Die Stoffe werden im Drehrohrofen mit Nachbrennkammer bei Temperaturen zwischen 900 und 1000°C verbrannt. Die entstehende Salzsäure wird in Wasser aufgefangen und in die Membran-Elektrolyse zur Chlorherstellung eingesetzt. Da keinerlei Angaben zu einer Stoff- und Energiebilanz des Verfahrens zur Verfügung standen, werden im Folgenden die Zahlen für die von Wacker entwickelte Monoverbrennung vorgestellt. Ein Verfahren, das bisher noch nicht verwirklicht worden ist und auch auf der Rückgewinnung von Salzsäure und Energie beruht.

Tabelle 6: Energiebilanz für die Erzeugung von Salzsäure aus PVC nach dem Wacker Verfahren [Schmid]

Alt-PVC enthält im Schnitt 34,2% Chlor und hat einen Heizwert von:	16,0 MJ/kg
Die Herstellungsenergie für die Chlorelektrolyse beträgt im Schnitt:	21,5 MJ/kg
Für den ganzen Prozess bei 100% Umsatz zu Salzsäure und zu neuem PVC:	
Einsparungen Herstellungsenergie Chlor:	7,3 MJ/kg
Beseitigungsenergieaufwand, Heizwert des eingesetzten Abfall-PVCs:	16,5 MJ/kg
Beseitigungsenergieaufwand mit Fremddampfbezug	8,9 MJ/kg
Beseitigungsenergieaufwand ohne Fremddampfbezug	1,5 MJ/kg
Beseitigungsenergiegutschrift für den erzeugten Strom	2,9 MJ/kg

Daraus folgt, dass das Verfahren im günstigsten Fall, also bei dem Bezug von Fremddampf genauso viel Energie benötigt, wie über den herkömmlichen Weg und die Verbrennung von PVC ohne Salzsäuregewinnung – im ungünstigsten Fall aber doppelt so viel Energie benötigt wird.

2.9.7.2 Das Akzo-Verfahren (ECVM)

Beim Akzo-Verfahren handelt es sich um eine schnelle Pyrolyse in zwei zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren ($T=700-900^{\circ}\text{C}$). In der zweiten Stufe, nach der Abtrennung der Salzsäure zur Verbrennung von den entstandenen Teerrückständen und dem berußten Sand dient und die Energie für die Pyrolysestufe liefert. Das Verfahren liefert unter Ausnutzung von elektrischer Energie Synthesegas.

2.9.7.3 Das Linde Vergasungsverfahren (ECVM)

Beim Linde-Vergasungsverfahren soll in einem Schlacke-Bad bei $1400-1600^{\circ}\text{C}$ unter Zusatz von Sauerstoff, Dampf und Sand PVC in Synthesegas und Salzsäure überführt werden.

2.9.7.4 Das NKT-Pyrolyse-Verfahren (DK EPA, NKT-Holding, ECVM, Norsk Hydro)

Der Hauptteil der Anlage besteht aus einem Reaktor in dem unter niedrigen Drücken (2-3 bar) und bei relativ niedrigen Temperaturen (375°C) der vorbehandelte PVC -Abfall zersetzt wird. Die erhaltenen Gas-, Flüssig- und Festfraktionen werden mit Wasser extrahiert und so von der vorhandenen Anorganik, vorwiegend Salzsäure und schwermetallhaltige Salze, getrennt. Die Organik wird anschließend verbrannt. Dieses Verfahrenskonzept entspricht am ehesten dem der hier vorgestellten Arbeit.

2.9.7.5 Zusammenfassung der Verfahren

Allgemein lässt sich über die hier vorgestellten chemischen Recycling-Verfahren sagen, dass sie es schwer haben werden, mit dem durch die Elektrolyse bereitgestellten Chlor zu konkurrieren, da der Erlös durch den Verkauf der Natronlauge die Chlorproduktion subventioniert. Zum anderen scheint es schwer zu sein, einen hohen Wirkungsgrad bei der Bereitstellung von Energie zu erreichen, da die aufwendige Reinigung der Salzsäure und die evtl. Vorbehandlung des Mülls selbst eine große Energiemenge verschlingt. Zudem müssen für den Bau der Anlage hohe Investitionskosten veranschlagt werden, die einer nur mäßigen Gewinnerwartung gegenüberstehen.

2.9.8 Die Deponie

Ein großer Teil des bisher anfallenden PVC-Abfalls wurde bisher deponiert (siehe auch Abbildung 13). Dabei spielt insbesondere der zusammen mit dem Bauschutt anfallende PVC-Müll eine große Rolle.

Bei der Deponierung werden weder der Heizwert des PVCs noch die enthaltenen chemischen Wertstoffe genutzt. Das heißt, dieser Weg steht im Gegensatz zu einer möglichst hochwertigen Behandlung des Abfalls. Dabei ist nicht auszuschließen, dass es keinen höherwertigen Weg der Behandlung gibt. Zum anderen werden sich in Zukunft die Bedingungen für die Ablagerung verschärfen. Die EU-Richtlinie 1999/31/EG des Rates vom 26. April 1999 über Abfalldeponien, wurde in Deutschland 2002 mit der Verordnung über

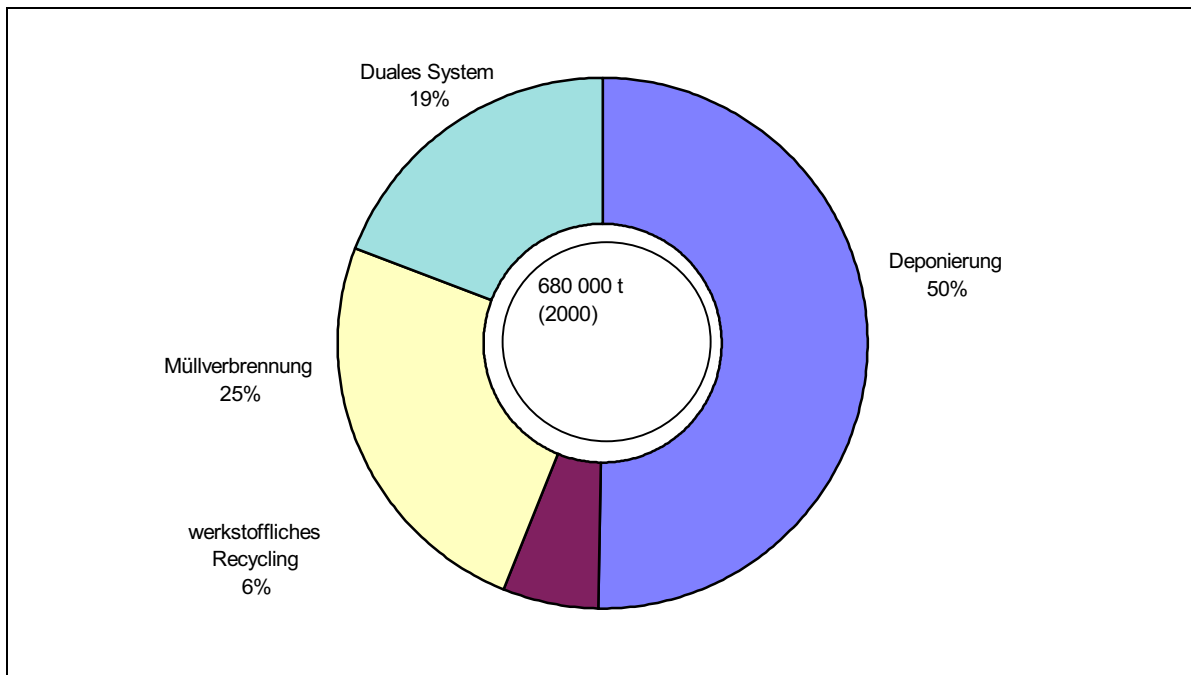


Abbildung 13: PVC-Abfallströme 2000 [Prognos]

Deponien und Langzeitlager und zur Änderung der Abfallagerverordnung (Deponieverordnung DepV) in nationales Recht umgesetzt. Es wurden unter anderem zwei neue Deponieklassen hinzugefügt für inerte Abfälle und für gefährliche Abfälle. So ist es in Deutschland ab 2005 verboten Abfall mit einem TOC (Total Organic Carbon) Anteil von >3% abzulagern. Über die genaue Umsetzung dieser in dem Anhang B der TA-Siedl. Abf. 3c festgelegten Bestimmung wird noch debattiert [Loll]. In den Fußnoten zu den Eingangsvoraussetzungen auf die Deponieklassen 0 und IV der Deponieverordnung wird darauf hingewiesen, dass Überschreitungen des Glühverlusts oder Feststoff-TOCs unter der Voraussetzung zulässig sind, dass die Überschreitung nicht auf Abfallbestandteile zurückzuführen ist, die zu erheblicher Deponiegasbildung, Abbauvorgängen und damit verbundenen Setzungen führen.

Die am häufigsten genannten Einwände gegen die Deponierung von PVC betreffen die Mobilisierung der im PVC enthaltenen Additive (Weichmacher, Flammschutzmittel,

schwermetallhaltige Stabilisatoren etc.) [Greenpeace, S.10]. Es stellte sich außerdem die Frage, ob, gemessene Konzentrationen an Vinylchlorid dem PVC zuzurechnen sind. Aus einer von der EG in Auftrag gegebenen Studie ergibt sich, dass Abfall-PVC als relativ inert betrachtet werden kann. Die Eluat-Werte liegen unter den Werten der gesetzlichen Vorgaben [Mersikowsky]. Bei der Deponierung handelt es sich um eine Art kontrollierter Lagerung, bei der jedoch im Fall eines Brandes nicht die üblichen Auflagen zur Lagerung eingehalten werden können. Dies gilt zum Beispiel für Schutzwände, die ein Übergreifen des Brandes verhindern. Dass bei dem unkontrollierten Abbrennen von PVC nicht nur riesige Salzsäuremengen freigesetzt werden, sondern auch große Mengen an Dioxinen und Furanen, ist durch zahlreiche Beispiele belegt [Pohle].

2.10 Energiebilanz

Zur Beurteilung der energetischen Vorteile der verschiedenen Entsorgungsoptionen für den entstehenden Abfallkunststoff ist es wichtig, eine möglichst genaue Vorstellung über die Aufwendungen in den einzelnen Verarbeitungsschritten des Neu-Kunststoffes zu erhalten. Dabei ist es auch sinnvoll, zu berücksichtigen, dass die Produkte auf Grund ihres unterschiedlichen Einsatzes besonders beim PVC eine sehr unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen.

Der Energieäquivalenzwert eines Produktes setzt sich bezogen auf PVC zusammen aus:

- E_f dem Feedstock oder auch dem Energieäquivalent für den nicht energetisch verwendeten organischen Rohstoff z. B. dem oberen Heizwert von Ethen,
- E_m der Materialherstellungenergie oder auch der Energie, die für die Produktion der Monomere und der Polymerisation des Kunststoffes aufgewandt werden muss,
- E_p der zur Kunststoffverarbeitung eingesetzten Energie,
- E_b der zur Beseitigung oder zur Entsorgung notwendigen Energie

Nur, wenn die für den Recyclingschritt aufzuwendende Energie kleiner ist, als die Summe dieser Aufwendungen, kann von energetischem Recycling gesprochen werden.

Bei den verschiedenen Verarbeitungsschritten werden unterschiedliche Energieformen genutzt. So wird die Kunststoffherstellung beim PVC zur Hälfte aus der Kraft-Wärme-Kopplung (Gegendruckturbine) und zur Hälfte aus Kondensationskraftwerken mit einem sehr hohen Wirkungsgrad von 50-60% gewonnen, während sowohl die Chlor-Alkali-Elektrolyse als auch die Kunststoff-Verarbeiter den Strom aus dem Netz beziehen und dabei einen sehr niedrigen Wirkungsgrad von ca. 35% erzielen. Um hier die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, werden alle Angaben auf den Primärenergiebedarf bezogen.

In der Abbildung 14 wird deutlich, dass der Energieaufwand für das werkstoffliche Recycling nicht höher als 3-15 MJ/kg PVC sein darf und der Aufwand um Salzsäure im Kreis zu führen nicht größer als 15-30 MJ/kg (E_R).

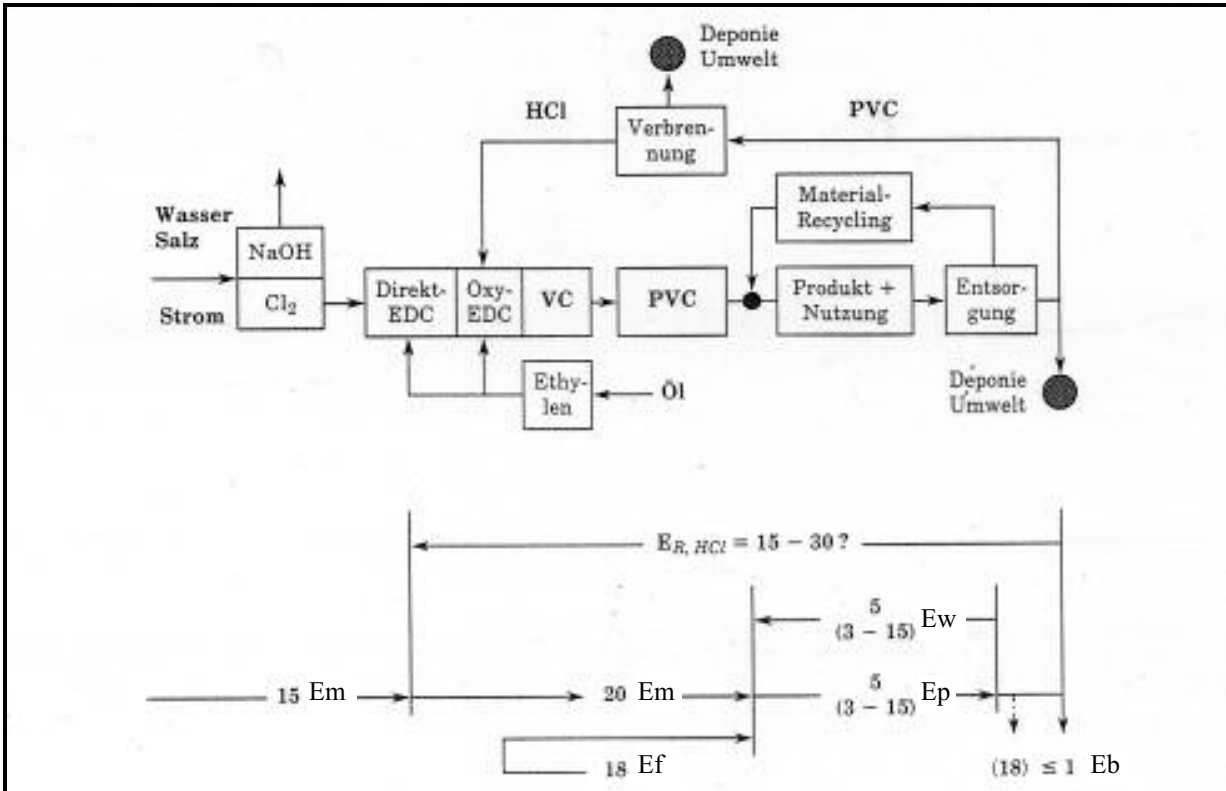


Abbildung 14: Kreisprozesse und Energieaufwand [MJ/kg] für Roh-PVC und PVC-Produkte [Möller/Jeske]

Um die Möglichkeiten und Grenzen der Recyclingverfahren besser einschätzen zu können, sind in der folgenden Tabelle die Werte für Feedstock und Prozessenergie für PVC-Granulat, Hart- und Weich-PVC, einem durchschnittlichen PVC-Gemisch und PE nebeneinander gestellt.

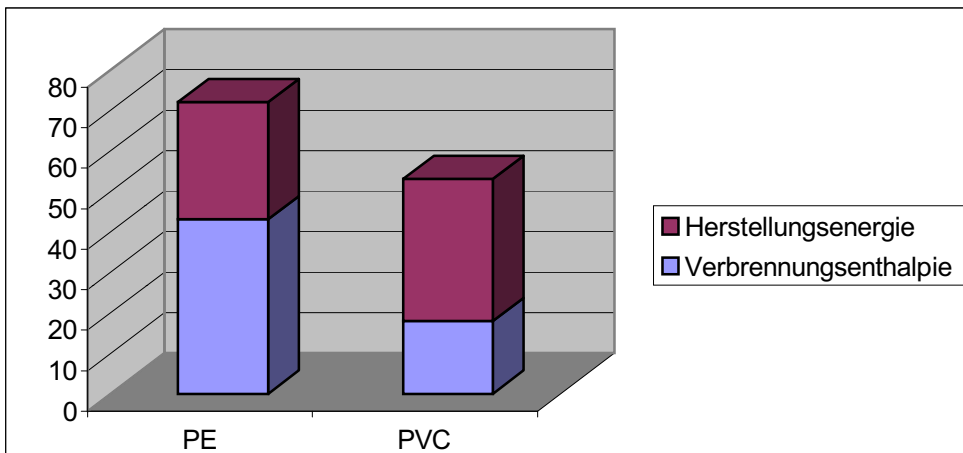


Abbildung 15: Vergleich des Verhältnisses von Verbrennungsenthalpie zu Herstellungsentnergie bei PE und bei PVC

Es wird deutlich, dass sich das Verhältnis von Feedstockenergie, also der durch thermische Verfahren rückgewinnbaren Energiemenge und der Prozessenergie umkehrt.

Tabelle 7: Typische Zusammensetzung von ausgewählten PVC-Produkten, Verbrennungsenthalpien und Herstellungsenergien

	Fenster	Schlauch	Kabel	PE
PVC	90%	60%	40%	0%
WM/PE	0%	40%	30%	100%
CaCO ₃	10%	0%	30%	0%
Verbrennungsenthalpie MJ/kg	16,2	28	20,1	43
Herstellungsenergie MJ/kg	31,5	32,6	22,7	29

Berücksichtigt wird für die Verbrennung eine Gutschrift, die auf einem Wirkungsgrad der MVA von 25% beruht. Für die Salzsäure wird sehr optimistisch eine Gutschrift von 21 MJ/kg erteilt. Damit wird deutlich, dass bei füllstoffreichen Hart-PVC-Anwendungen, wie den Fensterprofilen eine hohe Gutschrift erzielt werden kann, wenn es tatsächlich einen Markt für die entstehende Salzsäure gibt. Nahezu keine Gutschrift kann dem füllstoffreichen Kabel zugeordnet werden.

Tabelle 8: Gutschriften, die beim Einsatz in die MVA bei Salzsäurerückgewinnung möglich sind in MJ/kg.

	Fenster	Schlauch	Kabel	PE
Energiegutschrift	4,0	7,0	5,0	10,8
Theoretisch rückgewinnbare HCl in kg	0,4	0,3	0,01	0
Gutschrift für die HCl	9,1	7,1	0,2	0

Wäre der Einsatz als Sekundärbrennstoff möglich, liegen die Gutschriften höher, da hier von einem höheren Wirkungsgrad ausgegangen werden kann. Legt man einen Wirkungsgrad von 2/3 zugrunde, erhält man folgende Ergebnisse:

Tabelle 9: Energiegutschriften für den Einsatz als Sekundärrohstoff in MJ/kg

	Fenster	Schlauch	Kabel	PE
Energiegutschrift	10,8	18,7	13,4	28,7

Die Energiegutschriften für das werkstoffliche Recycling hängen von der Rücklaufquote und der Zahl der Umläufe ab. Bei einer Rücklaufquote von 60% und 5 Umläufen erreicht man eine Ressourcenstreckung um den Faktor 2 (=Verbrennungsenthalpie + Herstellungsenergie - Aufarbeitungsenergie). Die Aufarbeitungsenergie wird mit 5 MJ/kg veranschlagt. Dabei erreicht das Polyethylen das beste Ergebnis auf Grund der hohen Verbrennungsenthalpie.

Da PVC nicht direkt als Sekundärrohstoff eingesetzt werden kann, muss erst das HCl abgetrennt werden. Das würde bedeuten zunächst wird das Produkt gemahlen und anschließend pyrolysiert. Die organischen Rückstände werden verbrannt und die Salzsäure kann zurückgewonnen werden.

Tabelle 10: Gutschrift für die Pyrolyse und den anschließenden Einsatz als Sekundärbrennstoff in MJ/kg

	Fenster	Schlauch	Kabel	PE
Verfahrensenergie	17,5	17,5	17,5	17,5
Pyrolyse				
Grobmahlen	5	5	5	5
Verbrennungsgutschrift	10,8	18,7	13,4	28,7
HCl Gutschrift	9,1	7,1	0,2	0
Summe	-2,6	3,2	-8,9	6,2

Eine andere Sichtweise wird gezeigt, unter der Annahme, dass die wiedergewonnene Salzsäure nicht verwertbar ist, sondern nach der Neutralisation abgelagert werden muss.

Dann fällt die Gutschrift für die Salzsäure weg und von allen Verfahren muss der Betrag abgezogen werden. Die Ergebnisse dieser Berechnung finden sich in Tabelle 11.

Tabelle 11: Vergleich der beiden Optionen: mit und ohne rohstoffliche Verwertung von Salzsäure

	Fenster	Schlauch	Kabel	PE
MVA ohne HCl	4,0	7,0	5,0	10,8
MVA mit HCl	13,1	14,1	5,2	10,8
Pyrolyse ohne HCl	-11,7	-3,9	-9,1	6,12
Pyrolyse mit HCl	-2,6	3,2	-8,9	6,2
Deponie	-10,8	-18,7	-13,4	-28,7

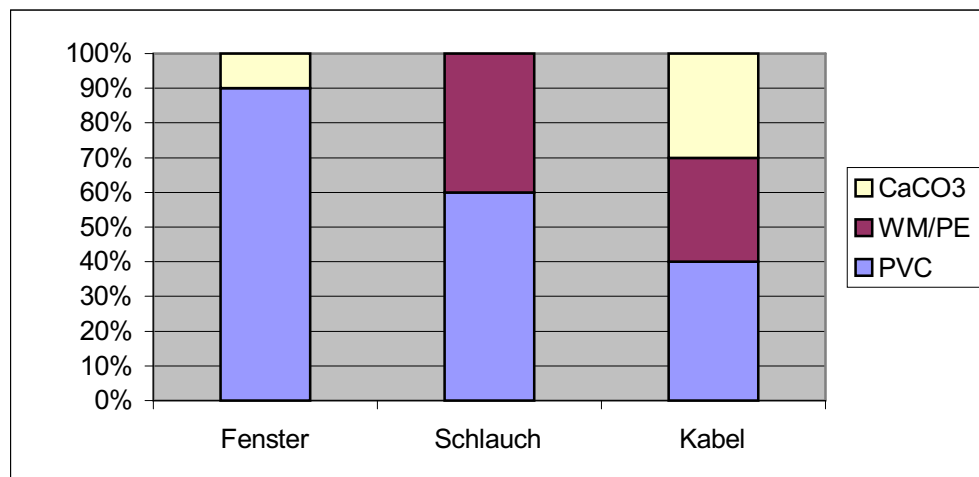


Abbildung 16: Zusammensetzung von ausgewählten PVC-Produkten

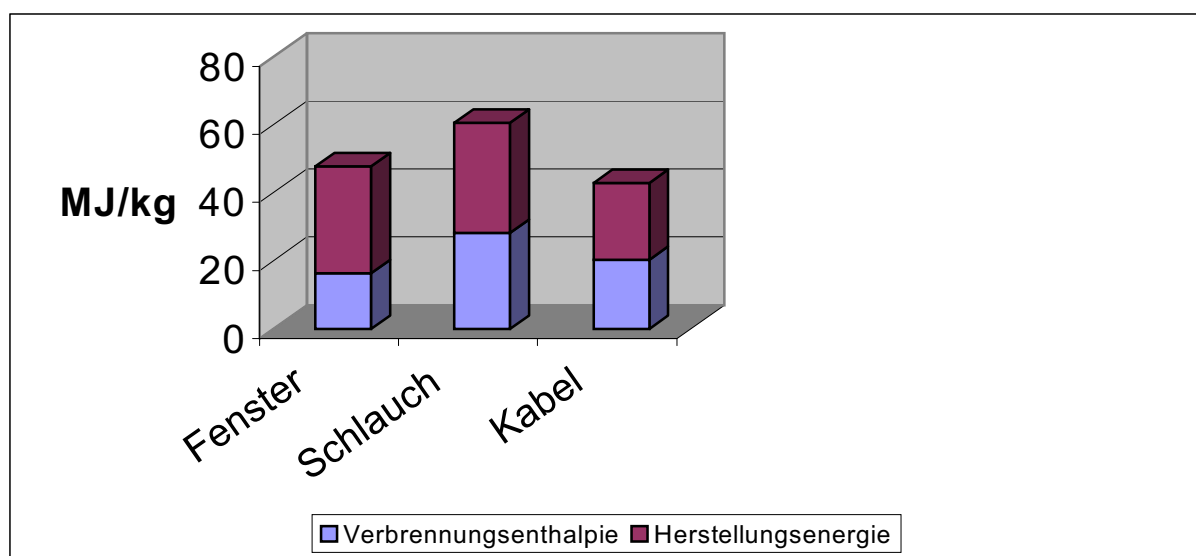


Abbildung 17: Verbrennungsenthalpie und Herstellungsenergie

Im Unterschied zum PE ist beim PVC ein Teil der Energie durch die Chlor-Alkali-Elektrolyse gebunden und kann nur teilweise durch die Anwendung thermischer Verfahren in Form von Salzsäure wieder genutzt werden. Diese Möglichkeit ist jedoch durch die vorhandenen Füllstoffe, die die Salzsäure binden und durch die geforderte Reinheit der Salzsäure, für den Verfahrensschritt der Oxichlorierung, eingeschränkt. Außerdem würde damit der lukrative Verkauf der Natronlauge entfallen.

Bei der Bewertung der unterschiedlichen Entsorgungswege sind nicht nur die Energiebeträge zu berücksichtigen, die für den Transport, die Sammlung, das Sortieren, eventuell für das Granulieren und den eigentlichen Aufbereitungsschritt aufzuwenden sind, sondern auch die Gutschrift, die durch die Einsparung an Neuproduktion zu berücksichtigen ist.

Die energetische Beurteilung der unterschiedlichen Verfahren erfolgt am einfachsten über ein Energieäquivalentschema. Auf diesem Schema lassen sich die Relationen in Bezug auf die Energieaufwendungen der einzelnen Schritte im Lebenszyklus eines Produktes durchlaufen werden erkennen. Gleichzeitig ist es möglich, die einzelnen Entsorgungsoptionen miteinander zu vergleichen. Dabei wird deutlich, dass die Verbrennungsgutschriften sich nach dem Wirkungsgrad der Anlage und der Möglichkeit der Kreisführung der Salzsäure richten. Es ist einfach zu erkennen, dass für das Aufbringen des PVC-Abfalls auf die Deponie kein Aufwand betrieben werden muss aber auch die im Material steckende Energie nicht mehr genutzt wird.

Am sinnvollsten erscheinen daher zunächst die Verfahren, bei denen der Beseitigungsenergieaufwand zum erhaltenen Produktenergieäquivalent in einem möglichst günstigen Verhältnis steht.

Auf Grund des unterschiedlichen Verhältnisses von Feedstock- zu Produktionsenergie bei PVC und bei PE, erscheint beim PVC das werkstoffliche Recycling und beim PE die energetische Nutzung bzw. die rohstoffliche Nutzung am sinnvollsten zu sein.

2.11 Andere Arbeiten zur Pyrolyse von PVC

Die meisten Veröffentlichungen zum Thema PVC-Pyrolyse setzen sich mit dem Abbauverhalten von PVC mithilfe von Pyro-GC/MS, Pyro-MS, DTG, DSG, TGA-Untersuchungen auseinander. In diesen Untersuchungen geht es vorwiegend um die anfänglichen Zerfallsraten und den Einfluss verschiedener Stabilisatoren. Bei kinetischen Untersuchungen wurde insbesondere der Einfluss der Viskosität der Polymerschmelze auf die Geschwindigkeit der Dehydrohalogenierung untersucht. Die Ergebnisse streuen stark.

Im Arbeitskreis Sinn und Kaminsky wurden in der Vergangenheit zwei parallele Wege zur Behandlung von PVC-Abfällen eingeschlagen. Das eine Verfahren beruht auf einer Vorabspaltung der Salzsäure bei niedrigen Temperaturen der andere Weg auf einer weitgehenden Abtrennung der Salzsäure innerhalb der Wirbelschicht mit entsprechenden Absorbentien. Das Entgasungsverfahren geht auf ein japanisches Pyrolyseverfahren zurück,

bei dem es vorwiegend um die Erzeugung heizwertreicher Gase und Öle geht. Die ersten Versuche wurden von Balcerek in einer kontinuierlich gerührten Sandschicht mit Hart- und Weich-PVC (Kabel) bei Temperaturen zwischen 315 und 395°C durchgeführt. Die Salzsäure konnte bis zu 90% abgeschieden werden. Außerdem entstanden beim Hart PVC zwischen 2 - 3,5% Gase und 3,5-4,4% kondensierbare Anteile und beim Weich-PVC 3,3-6,3% Gase und 15-20,2% kondensierbare Anteile. Die kondensierbaren Anteile sollten mithilfe von Aktivkohle abgeschieden werden. Anschließend wurde das so erhaltene Material bei 740°C pyrolysiert. Die von Balcerek gefundenen chlorierten Verbindungen wurden nicht quantifiziert. Dieser Weg wurde zunächst auch von Pohlmann weiterverfolgt, der einen Rohrreaktor (eher einen einfachen Extruder) entworfen hat mit dem eine Mischung aus PE und ca. 10% PVC, dem angenommenen PVC-Gehalt in dem Kunststoffabfall entsprechend, in der Schmelze enthalogeniert werden sollte. Auf Grund der hohen Verweilzeiten, die bei den niedrigen Temperaturen zur Enthalogenisierung notwendig sind, und den nach der Pyrolyse des enthalogenierten Materials noch vorhandenen Restchlorgehalten von 10 -60 mg/kg Öl, wurde der andere Verfahrensweg weiterverfolgt. Weiterverfolgt wurde dieser Weg auch von anderen Arbeitskreisen z.B. Michaelis und Lackner, die mit einem Schneckenextruder gearbeitet haben. Neben unterschiedlichen DSD-Fraktionen wurde auch eine PVC-Modellmischung aus je einem Drittel Kabelummantelungen, Fensterprofil und Bodenbelag mit einem Chlorgehalt von 31,7% untersucht. Bei einer Zylindertemperatur von 350°C wurden drei Produktfraktionen erhalten: Spaltkoks, Kondensat und Salzsäure. Der hohe Chlorgehalt des Spaltkokes beruht zu 75% auf wasserlöslichen Chloriden (siehe Tabelle 12).

	Menge [kg]	Chlormenge	Chlorgehalt	Verteilung
Einsatzstoff	8,3	2,63	31,7	
Spaltkoks	4,8	0,386	8,04	14,68
Kondensat	1,24	0,094	7,58	3,57
Salzsäure	2,26	2,15	95,13	81,75

Tabelle 12: Chorgehalt der Produktfraktionen

Wie bei den anderen Untersuchungen konnten keine chlorierten Aromaten oder Paraffine nachgewiesen werden.

Auch bei der Arbeit von Setzer geht es um die Vorbehandlung von Kunststoffen zur Konditionierung für die rohstoffliche Verwertung. Um die Kunststoffe als Sekundärbrennstoffe einsetzen zu können, soll der Chlorgehalt minimiert werden und sie sollen pumpfähig gemacht werden [Setzer]. Dazu werden die Kunststoffmischungen im Rührkesselreaktor zusammen mit Vakuumschwerdestillat gerührt. Bei 350-400°C reagiert das als Füllstoff eingesetzte Kalziumkarbonat nach 5-10 Minuten mit der Salzsäure und wird fest in den porösen Rückstand eingebunden.

Wichtige Beobachtungen sind:

- Das Material schmilzt nicht, sondern verkocht zu festen, porösen und koksartigen Rückstandspartikeln, mit ähnlicher Teilchengröße wie das Eingangsmaterial.
- Der Restchlorgehalt der schmelzflüssigen Phase ist abhängig von der Temperatur und der Güte der Entgasung und ist zu 85% auf gelöste Salzsäure zurückzuführen.
- Die Restchlorgehalte der festen Rückstände aus dem PVC-Abbau lassen sich kaum durch die Abbautemperatur beeinflussen, ein entscheidender Faktor ist vielmehr der Gehalt an Asche und Salz bildenden Inhaltsstoffen im eingesetzten Material.

Der Weg der direkten Behandlung von PVC-haltigen Kunststoffabfällen in der Wirbelschicht wurde von Prösch besprochen, der bei drei Technikumsversuchen zunächst mit CaO und später mit Dolomit versuchte die entstehende Salzsäure abzufangen, nachdem die CaCl₂-Tröpfchen sich beim ersten Versuch am Reaktorausgang abgeschieden hatten. Auch das eingesetzte Dolomit sorgte durch Aufsinterung auf die Brennerrohre für Probleme.

Aus der so gelösten Salzsäureabsorption ergeben sich zwei Probleme. Zum einen muss die Wirbelschicht kontinuierlich vom entstehenden MgO*CaCl₂ gereinigt werden. Zum anderen entsteht dadurch stöchiometrisch die 1,2 fache Menge des eingesetzten PVCs an zu deponierenden Neutralisationssalzen [Schädel II]. Zur Absorption der entstehenden Salzsäure wurde anschließend Ammoniak eingesetzt, da das entstehende Ammoniumchlorid flüchtig ist und sich nicht im Reaktor anreichert. Daraus ergaben sich dann aber Probleme das Ammoniumchlorid von der hochsiedenden Phase zu trennen [Hinz].

Um die entstehenden Pyrolyseöle auf einen Chlorgehalt von 10ppm zu bringen, der in der Erdölraffinerie eingesetzt werden kann, musste das Öl mit Natriumdampf nachbehandelt werden [Schädel I].

Auf der anderen Seite fanden eine Reihe von Versuchen mit stark abgereicherter Chlorgehalten statt, in dem die so genannte Leichtfraktion, die durch Dichtentrennung aus der Kunststoffmischfraktion gewonnen wurde, als Eintragsmaterial gewählt wurde. Die Chlorgehalte betragen nur noch zwischen 0,7 und 2%. Das entspricht auch einer neueren Entwicklung, nach der die PVC-Gehalte im Verpackungsmüll nur noch verschwindend gering sind [pers. Mitteilung Porrath]. Die so erhaltenen Pyrolyseöle und Wachse weisen nur einen äußerst geringen Chlorgehalt auf.

So wurde in der hier vorliegenden Arbeit zunächst versucht, eine Mischung einzusetzen, die der Leichtfraktion des DSD-Kunststoffmülls entsprach. Die gefundenen Konzentrationen der Additivbruchteile waren jedoch zu niedrig für eine Beurteilung.

Anschließend wurden einzelne Weichmacher eingesetzt. Da jedoch von diversen Wechselwirkungen zwischen den verschiedensten Additiven und den PVC-Produkten ausgegangen werden kann, wurden am Ende der Voruntersuchungen reale Kunststoffabfälle eingesetzt, die in Art und Aufkommen typische Vertreter der zukünftig zu entsorgenden Weich-PVC-Produkte sind.

2.12 Die Wirbelschicht

Für die Pyrolyse von Kunststoffen wird bei dem Hamburger Verfahren ein Wirbelschichtreaktor mit einer Blasen bildenden niedrig expandierenden Wirbelschicht verwendet. Was darunter zu verstehen ist, soll im Folgenden erläutert werden.

Der Reaktor ist in der Regel mit Quarzsand gefüllt. Der mittlere Korndurchmesser der verwendeten Reaktoren liegt zwischen 0,2 und 0,5 mm. Von der Wahl des Korndurchmessers hängt unter anderem auch die Verweilzeit im Reaktor ab.

Da die Oberfläche der Quarzpartikel von der einer idealen Kugel abweicht, wird zur Beschreibung der Abweichung die Sphärizität eingeführt. Sie ist definiert als Oberfläche eines Rotationselipsoids im Verhältnis zur Oberfläche eines Partikels mit demselben Volumen. Ebenso wird der äquivalente sphärische Partikeldurchmesser als Durchmesser einer Kugel bezeichnet, die das gleiche Volumen des Partikels hat. Aus dem Produkt von Beiden ergibt sich der äquivalente Korndurchmesser. Diese Gleichung gilt nur für irreguläre Partikel, die in keine Vorzugsrichtung besitzen.

Wird die Sandschicht von unten mit Gas durchströmt, entsteht ab einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit aus dem Festbett eine Wirbelschicht. Zu erkennen ist der Übergang an einem Abnehmen des Druckabfalls über der Wirbelschicht bei gleichzeitig weiter ansteigendem Volumenstrom. Die Wirbelschicht ist im Verhalten mit dem Verhalten einer Flüssigkeit vergleichbar. Daraus ergeben sich auch die Vorteile der Wirbelschicht für den pyrolytischen Abbau von Kunststoffen:

- guter Transport von Feststoffen, schwerere Teilchen sinken ab, leichtere schwimmen auf,
- gute Wärmeleitfähigkeit, d.h. konstante Temperatur.

Wird der Volumenstrom über den Wirbelpunkt hinaus gesteigert, beginnt die Blasenbildung in der Wirbelschicht. Dabei wird zwischen 67 und 77% des zusätzlichen Volumenstroms je nach Gasverteiler (Reaktorboden), Lochboden bzw. poröse Platte, durch die Blasen transportiert. Bei katalytischen Reaktionen in der Wirbelschicht hängt der Umsatz bei niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten ganz entscheidend vom Verhalten der Blasen in der Wirbelschicht ab. Dabei wird das umzusetzende Gas als Fluid benutzt und ein Katalysator als Bettmaterial eingesetzt. Die meisten Untersuchungen zu Wirbelschichten beziehen sich auf diese Art von Reaktionen [Setzer] [Schlesselmann]. Dabei hängt der Umsatz im Wesentlichen von einem guten Kontakt zwischen Gas und Katalysator ab. Aber auch die Pyrolyse von Kunststoffen ist durch das Blasenverhalten beeinflusst, da die Blasen, die an der Reaktorwand hochsteigen, dafür sorgen, dass die Sandschicht an der Reaktoroberfläche ausgetauscht wird. Der optimale Wärmeübergang wird im Wesentlichen von dem konvektiven Feststofftransport beeinflusst. Daher liegt der häufig gewählte Volumenstrom auch beim 2,3fachen des Wirbelpunktes. In diesem Bereich liegt das Maximum für die Wärmeübergangskonstante

[VDI]. Andererseits ist der Wärmeübergang behindert, wenn Blasen direkt an der Reaktorwand hochsteigen, da der Wärmeübergangskoeffizient von Gasen um Größenordnungen schlechter ist.

Dabei ist erst durch die Blasen eine gute Durchmischung der Wirbelschicht gewährleistet, da sie in der Regel schneller aufsteigen als die sie umgebende so genannte Suspensionsphase und auch Feststoff nach oben befördern. Bei sehr großen Partikeldurchmessern ist es umgekehrt. Dadurch erzwingen sie einen an anderer Stelle entstehenden Feststoffstrom nach unten. Die so entstehende Strömung hängt von der Reaktorgeometrie ab.

Ein Modell, das den Wirbelschichtreaktor möglichst genau beschreibt, muss also die Blasengröße als den wesentlichen Parameter wählen, da durch sie die Oberfläche festgelegt ist, durch die der Transport von Reaktionsprodukten und Edukten aus der Suspensionsphase in die Blasenphase und umgekehrt erfolgen kann.

Der Antrieb für den Austausch erfolgt durch die Konzentrationsdifferenz. Von der Effektivität des Transports hängt der Umsatz im Reaktor ab. Die Situation wird durch die sich in den aufsteigenden Blasen ausbildende Strömung kompliziert, die am Rand der Blasen zu einer Vermischung zwischen Blasen und Suspensionsphase führt. Dabei hängt die Dicke dieser Schicht relativ zur Blasengröße vom Verhältnis Suspensionsgasgeschwindigkeit zu Blasengasgeschwindigkeit ab. Somit ist der bessere Gasaustausch von Blasen und Suspensionsphase bei niedrigeren Wirbelgasgeschwindigkeiten zu erwarten.

Erreichen die Blasen die Oberfläche der Wirbelschicht, platzen sie und schleudern Feststoff in den Raum über der expandierten Wirbelschicht. Wie hoch die Teilchen geschleudert werden, können hängt von dem Teilchendurchmesser und dem Volumenstrom ab. Die Höhe auf der keine Teilchen mehr ankommen wird als Transport Disengaging Height (TDH) bezeichnet.

Bei weiterer Erhöhung des Wirbelgasstroms wird immer mehr Feststoff in den Raum über der Wirbelschicht, das so genannte Freeboard, gefördert und auch aus dem Reaktor ausgetragen. Wird der ausgetragene Sand wieder in den Reaktor zurückgeführt, spricht man von einer zirkulierenden Wirbelschicht.

2.13 Das Verhalten der Kunststoffpartikel in der Wirbelschicht

Für das Verhalten der Kunststoffpartikel in der Wirbelschicht lassen sich zwei mögliche Extremfälle annehmen. Das Zersetzungsverhalten des Kunststoffpartikels ist im Wesentlichen von dem Aufschmelzvorgang und der Zersetzungsreaktion bestimmt. Beide Vorgänge sind von der Temperatur und der Korngröße abhängig. Daraus folgt, dass das Verhältnis von Aufheizzeit bzw. Schmelzzeit zu Reaktionszeit entscheidend ist. Bei niedrigen Temperaturen und hinreichend kleinen Partikeln ist anzunehmen, dass das Polymerkorn zunächst aufschmilzt und anschließend abreagiert.

Hohe Temperaturen und große Polymerpartikel führen wahrscheinlich dazu, dass die Abbaureaktionen an der heißen Oberfläche des Materials stattfindet und die Reaktionszone zusammen mit der Wärme front fortschreitet [Khaltursky].

Damit vereinbar sind auch Modellvorstellungen, die davon ausgehen, dass das aufgeschmolzene Polymerkorn vom Wirbelschichtsand mitgerissen und so die Oberfläche der Polymerschmelze um ein Vielfaches vergrößert wird [Conezza et al.]. Im Extremfall bedeutet es, wie von Emig angenommen wird, dass sich die Wirbelschichtteilchen mit einem dünnen aufgeschmolzenen Polymerfilm überziehen [Emig]. Unter dem Aspekt der Wirbelschichtoberfläche zu Eintragsmenge ist ein Vergleich der im Arbeitskreis eingesetzten Anlagen interessant. In der Tabelle 13 sind die verschiedenen Anlagen, die im AK-Kaminsky eingesetzt werden, aufgeführt. Sie sind nach abnehmender Größe sortiert. Die in dieser Arbeit konzipierte Anlage lässt sich vom Verhältnis der Wirbelschichtoberfläche zu der Eintragsmenge mit der LWS 4 vergleichen. Die pro Eintrag eingesetzte Oberfläche ist wesentlich größer als bei der TWS (Technikums-Wirbelschichtanlage).

Tabelle 13: Das Verhältnis von Wirbelbett oberfläche zu Eintragsmenge im Vergleich der verschiedenen Anlagenparameter

	Radius Sandkorn in m	Masse Bett in kg	Sanddichte kg/m ³	Wirbelschicht-Eintrags- oberfläche	Eintrags- menge in kg/h	Wirbelschicht- oberfläche/- Eintrags- menge
TWS	0,0003	100	2650	754,7	20	37,7
	7,00E-04	100	2650	323,5	20	16,2
LWS 5	3,00E-04	9	2650	67,9	2	34,0
	5,00E-04	9	2650	40,8	2	20,4
LWS 4	3,00E-04	8	2650	60,4	1	60,4
	5,00E-04	8	2650	36,2	1	36,2
LWS 1	2,00E-04	0,5	2650	5,7	0,1	56,6
	2,50E-04	0,5	2650	4,5	0,08	56,6

Eine Überlagerung der beiden Extreme ist dann möglich, wenn wie beim PVC zwei Abbauvorgänge, die Dehydrohalogenierung und der Kettenabbau unterschiedliche Aktivierungsenergien besitzen.

2.14 Pyrolyse

Unter Pyrolyse versteht man die thermische Behandlung von Stoffen unter Sauerstoffausschluss. Je nach Molekülstruktur und chemischem Aufbau der Polymere entstehen unterschiedliche Spaltprodukte, die charakteristisch für das eingesetzte Polymer sind und im analytischen Verfahren der Pyrolyse GC/MS auch zu der Identifizierung von Polymeren herangezogen werden können.

Die möglichen Spaltprodukte für ein Polymer hängen ganz wesentlich von der im Wirbelschichtreaktor herrschenden Temperatur und der Verweilzeit ab. Da die Verweilzeit im Reaktor hinreichend kurz ist, entstehen bei hohen Temperaturen nicht nur die thermodynamisch stabilsten Produkte wie Wasserstoff, Methan, CO, CO₂ und Ruß, sondern auch andere Produkte, die in Tabelle 14 aufgeführt sind. Dieses wird als kinetische Kontrolle bezeichnet. Bei den meisten thermoplastischen Polymeren kommt es zu einem statistischen Abbau der Kette. Neben dem Polymerabbau kommt es bei einigen wenigen Kunststoffen auch noch zur Depolymerisation, der Bildung von Monomermolekülen vom Kettenende her. Ist die Bindungsstärke der an der Kette hängenden Substituenten kleiner als die der Hauptkette, werden sie abgespalten, bevor die Hauptkette zerfällt. Neben Abbaureaktionen kommt es auch zu Aufbaureaktionen, besonders wenn die Aktivierungsenergie von den entsprechenden Reaktionen sehr gering ist. Dadurch kann es auch zu Vernetzungsreaktionen kommen, die ein Austragen der Produkte aus der Wirbelschicht verhindern.

Tabelle 14: Prozessverlauf bei steigenden Pyrolyse-Temperaturen [Thomé-Kozmiensky]

Temperaturbereich	Prozesse
100 - 200°C	Trocknung, Entwässerung
250°C	Desoxidation, Desulfurierung, Abspaltung von Konstitutionswasser und Kohlendioxid aus Verbindungen, Depolymerisation, Beginn der Abspaltung von Schwefelwasserstoff
340°C	Bindungsspaltungen von Aliphaten, Beginn der Entwicklung von Methan und anderer aliphatischer Kohlenwasserstoffen
380°C	Anreicherung des Schwelguts mit Kohlenstoff
400°C	Spaltung von Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Stickstoffbindungen
400°C – 600°C	Umwandlung von Bitumenstoffen zu Teeren und Schweröl
600°C	Cracken von bitumenartigen Verbindungen zu thermodynamisch stabileren Verbindungen (Gase, kurzkettige Aliphaten)
>600°C	Aromatenbildung nach folgendem Schema

Dimerisation von Olefinen (Ethen)
Wasserstoffabspaltung zu Butadien
Dien-Reaktionen mit Ethen zu Cyclohexen
Thermische Aromatisierung von cyclischen Verbindungen
(Dehydrierung)

2.15 Abbauverhalten von PVC

Der Abbau von PVC besteht aus zwei Schritten, der Dehydrohalogenierung und dem eigentlichen Abbau des Polyacetylerüsts.

Die eingesetzten Stabilisatoren sollen in den verschiedenen Einzelschritten eingreifen. Sie sollen die frei werdende HCl binden (passive Stabilisatoren), in den schwächsten C-Cl-Bindungen das Chlor durch die Anionen von Metallseifen ersetzen und so die Kettenstartreaktionen verhindern (aktive Stabilisatoren).

UV-VIS-spektroskopische Messungen zeigen, dass die Anzahl an konjugierten Doppelbindungen beim thermischen Abbau von PVC in der Lösung zwischen 4 und 12 liegt. Der Stabilisator bewirkt dabei offenbar eine anfängliche Verkürzung der Kettenlänge, während die anfängliche Dehydrohalogenierungsrate davon unberührt bleibt. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu dem angenommenen Mechanismus über das aktive Eingreifen des Stabilisators.

Der reißverschlussartige Mechanismus wird durch den Stabilisator blockiert und nachdem der Stabilisator verbraucht ist, werden diese Blockaden wieder aufgehoben und der PVC-Abbau läuft wie beim unstabilierten PVC weiter.

Am Ansteigen der Viskosität in der Schmelze, die sich an der Kraft, die für das Rühren der Schmelze aufgewendet werden muss, ablesen lässt, lässt sich die Vernetzung des Polymergerüsts erkennen. Außerdem ist durch die frei werdende Reaktionswärme ein Ansteigen der Temperatur zu erkennen.

So hat Kelen 65 g PVC in einer Rührkammer bei 190°C und 50 Umdrehungen/min eingesetzt. Die frei werdende Reaktionswärme lässt sich am Ansteigen der Temperatur erkennen.

Nach 4 Minuten ist das HCl freigesetzt. Nach 10 Minuten ist ein intensiver Kettenabbau und eine intensive Vernetzung durch starkes Ansteigen des Drehmoments zu erkennen [Kelen].

Chatterjee untersuchte den PVC-Abbau bis 1000°C mit DT-DSC-TG-Analysen unter Einsatz von Inertgas untersucht [Chatterjee]. Er beobachtete:

- Schwache Bindungen beim PVC: head-to-head-Verzweigungen und tertiäre Chlor-Atome,
- interne Doppelbindungen führen zu allylständigem Chlor,
- oxidierte Stellen führen zu Carbonylallyl-Verbindungen.

Verschiedene Stufen des Polymerabbaus wurden dabei beobachtet:

- Bis 600 K Dehydrohalogenierung und Bildung von Benzol und anderen Aromaten,
- über 600 K struktureller Abbau des Polymergerüsts und Bildung von Aromaten.

Der Abbauprozess von Polymeren wird charakterisiert durch die durchschnittliche Kettenlänge z , die durch die Anzahl an Monomereinheiten definiert ist, die zwischen Depolymerisationsstart und -ende gebildet werden [Schnabel].

Bei zufälligem Kettenstart steigt die Zahl der Monomereinheiten mit dem Umsatz bei i sehr langem z langsam an und erreicht erst bei sehr hohen Umsätzen 100%.

Bei sehr kurzen Kettenlängen wird die Monomerbildung kaum vom Umsatz beeinflusst.

Wenn die Kette vom Ende her abgebaut wird, steigt die Zahl der Monomereinheiten linear mit dem Umsatz an.

2.15.1 Thermischer Abbau von PVC

Der thermische Abbau von PVC wird in der Regel in mindestens zwei Stufen unterteilt: die Dehydrohalogenierung und den Abbau des Polymergerüsts.

Der Dehydrohalogenierungsschritt umfasst die vollständige Abspaltung von HCl und setzt bei im Vergleich zu kurzkettigen Verbindungen mit ähnlicher Struktur z.B. 1,3,6-Trichlorhexan schon bei um etwa 100°C niedrigerer Temperatur ein (s.o.).

Die vollständige Eliminierung des HCl's deutet darauf hin, dass sie keinem zufälligen Mechanismus unterliegt, also nicht gleichzeitig an verschiedenen Stellen HCl abgespalten wird, sonst würden, bei der Kopf-Schwanz-Struktur des PVCs, immer wieder einzelne Chloratome am Polyengerüst zurückbleiben. Die Eliminierung des HCl vollzieht sich gleich einer Reißverschlussartigen Kettenreaktion. Als gesichert kann gelten, dass nach der Abspaltung des ersten Chlorwasserstoffmoleküls, das nächste durch die Allylstellung leichter abgespalten werden kann.

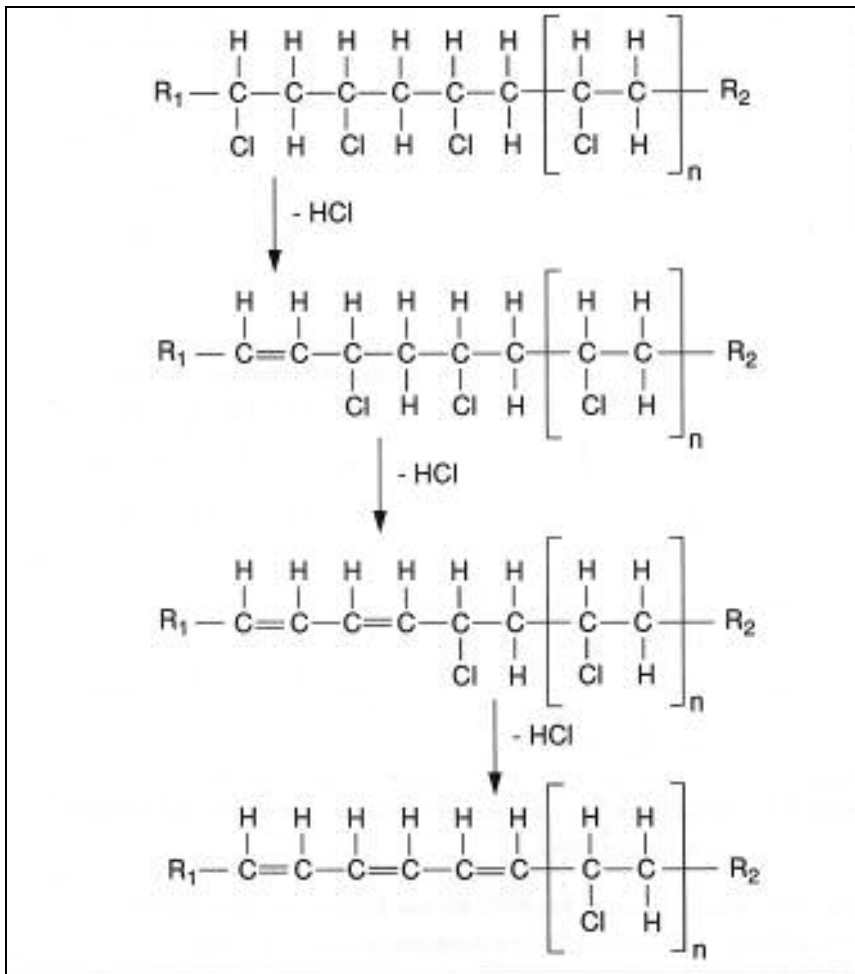


Abbildung 18: Reißverschlussartige Dehydrohalogenierung und Polyingerüst [Schnabel]

Für diese Reaktion werden verschiedene Mechanismen diskutiert. Folgende Mechanismen sind für die thermische Eliminierung von HCl aus PVC denkbar:

- radikalische Kettenreaktion mit homolytischer C-Cl-Spaltung,
- unimolekulare Eliminierung mit einem polaren cyclischen Übergangszustand,
- ionische Übergangszustände.

Außerdem wird diskutiert, ob die entstehende Salzsäure einen katalytischen Effekt auf die weitere HCl-Abspaltung besitzt oder nur durch Transportphänomene in der Schmelze ein katalytisches Verhalten vorgetäuscht wird. Die Diskussion findet sich unter anderem bei Setzer, auf den an dieser Stelle verwiesen wird [Setzer, S. 40f.].

Die niedrige Aktivierungsenergie, die für die HCl-Abspaltung nötig ist, lässt sich damit erklären, dass es beim PVC durch strukturelle Fehlstellen immer wieder zu labilen Kohlenstoff-Chlor-Bindungen kommt. Diese wurden im ersten Schritt gebrochen, wobei es zu der Bildung eines benachbarten allylständigen Chloratoms und wiederum zum Bindungsbruch kommt.

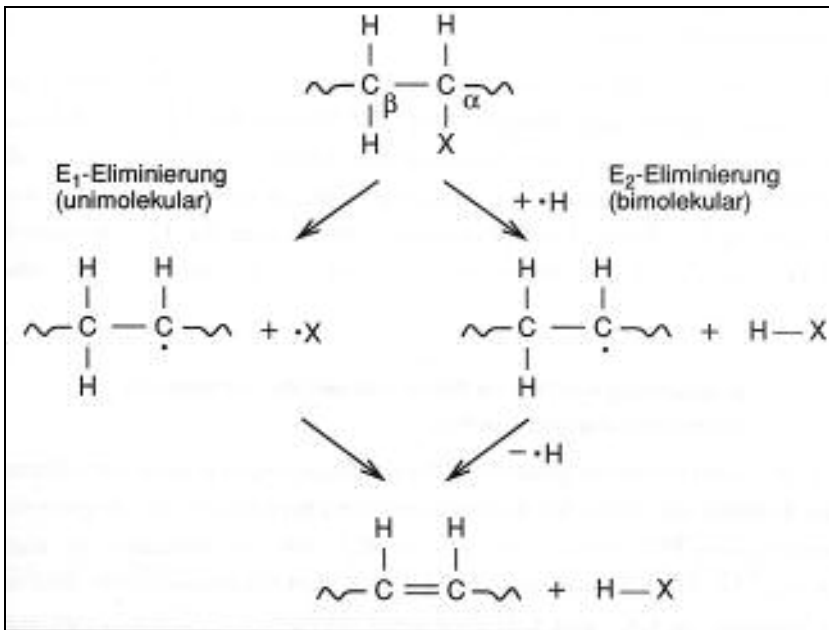


Abbildung 19: Zwei mögliche radikalische Dehydrohalogenierungsmechanismen [Setzer]

Die ursprüngliche Anzahl der strukturellen Fehlstellen ist sehr niedrig und von der Art der Fehlstelle abhängig:

- Verzweigungen: 6 pro 1000 Monomereinheiten:
 - o Chlormethyl: 4
 - o 2-Chlorethyl: 0,5
 - o 2,4-Dichlorethyl: 1
 - o lange Verzweigungen: 0,5
- Kopf-Kopf-Verbindungen: 0,2 pro 1000
- tertiäre Chlor-Atome
- Chlorcarbonylverbindungen

Die nach der Dehydrohalogenierungsreaktion gebildeten Polyketten besitzen 4-12 konjugierte Doppelbindungen, wie sich mit UV-VIS-Messungen zeigen lässt. Diese reagieren durch intramolekulare Zyklisierung, Kettenabbau und Vernetzungen weiter. Das lässt sich anhand von viskosimetrischen Untersuchungen zeigen. Es ist eine Verbreiterung der Molgewichtsverteilung zu beiden Seiten hin erkennbar.

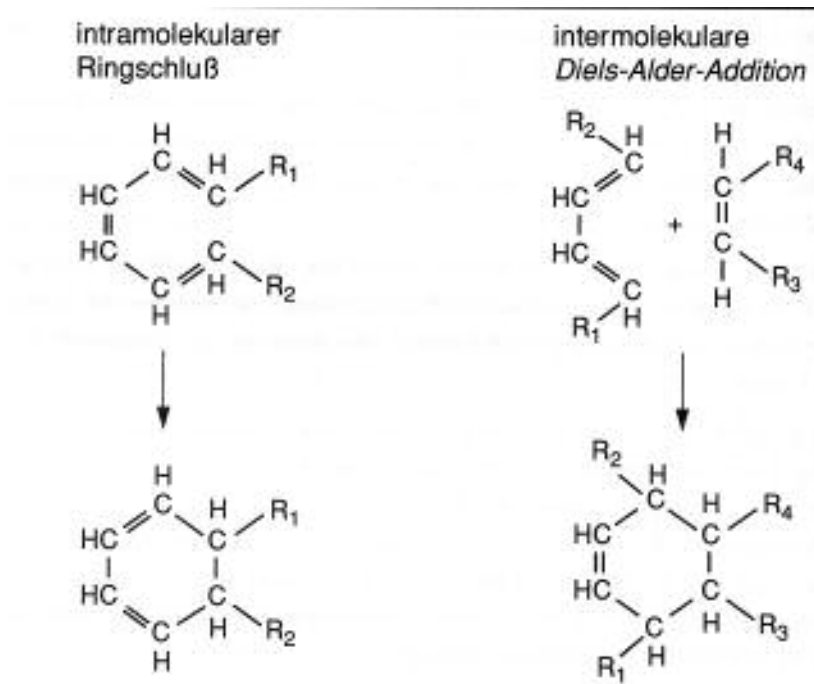


Abbildung 20: Inter- und intramolekulare Ringschlussreaktionen

Der zweite wichtige Schritt besteht aus dem anschließenden Abbau des so entstandenen Polyacetylen- oder Polyingerüstes. Polyacetylene lassen sich unter Schutzgas im Lösungsmittel mit Ziegler-Natta-Katalysatoren herstellen. Sie wurden in den letzten Jahren intensiv erforscht, weil sie mit Jod oder Kalium dotiert über eine hohe Leitfähigkeit verfügen [Körner]. Polyacetylene neigen zu schnellen Vernetzungsreaktionen.

Tabelle 15: Pyrolysereaktionen von PVC in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperaturbereich	Reaktionen
180-200°C	HCl wird freigesetzt, die Diffusion ist zeitbestimmend.
200-280°C	Die HCl-Abspaltung wird zum zeitbestimmenden Faktor, die Viskosität der Schmelze ist gering.
280-375°C	Poröser Feststoff bleibt zurück.
390-485°C	Sekundäre Polyenreaktionen

Geht man von einer homolytischen Spaltung der Bindungen aus, kann die Stabilität der Bindungen anhand der Dissoziationsenergien beurteilt werden.

Die Standardbindungsdissoziationsenthalpien, die bei der Pyrolyse überwunden werden müssen, liegen üblicherweise im Bereich von 330 bis 380 kJ/mol für C-C-Einfachbindungen. Bei C-H-Bindungen liegen die Werte um 40-60 kJ/mol höher. Die bei dem Polyacetylen

gebildeten Bindungen sollten über eine hohe Stabilität verfügen, da sie zum einen konjugiert sind und zum anderen durch Cycloadditionsschritte vernetzt wurden. Dadurch entsteht ein Gerüst aus kondensierten cyclischen Olefinen und Aromaten. Aus diesen können bei hohen Temperaturen auch einzelne Moleküle freigesetzt werden. Durch die starke Vernetzung ist aber auch eine weitere Verkokung durch Abspaltung von Wasserstoff möglich.

Tabelle 16: Dissoziationsenthalpien, ΔH° (A-B) (kJ mol^{-1}), bei 298 K

Bindung	Bindungsdissertationsenergie in kJ/mol	Bindung	Bindungsdissertationsenergie in kJ/mol
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{Cl}$	272	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	393
CH_3-Cl	351		
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Cl}$	339		

Tabelle 17: Mittlere Bindungsenthalpien, $\Delta H_b(\text{A-B})$ (kJ mol^{-1})

	H	C	N	O
H	436			
C	412	348 612 838		
N	388	305 612	163 409 944	
O	463	360	157	146 497

Die Werte für Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen sind in dieser Reihenfolge untereinander aufgeführt.

Die Stabilität der Bindungen hängt davon ab, wie stabil das gebildete Molekül ist. Eine Bindung kann aber auch leichter gespalten werden, wenn sie anders als über eine homolytische Spaltung abgebaut wird. Bindungen können aber auch stabiler sein, als durch die Dissoziationsenergien angenommen, wenn sie sich über einen Ring stabilisieren, da dann zwei Bindungen gleichzeitig gespalten werden müssen.

2.16 Abbauverhalten von Weichmachern

Bei den eingesetzten Weichmachern handelt es sich um Phthalate, die im MS nach dem Mechanismus einer McLafferty-Umlagerung zerfallen [Organikum].

Schon bei relativ niedrigen Pyrolysetemperaturen sind Abbaureaktionen, die über zyklische (Sechsring) Übergangszustände verlaufen, begünstigt, da es sich um Reaktionen mit niedrigen Aktivierungsenergien handelt. Der Phthalsäureester kann durch so einen Übergangszustand in die Phthalsäure und das Ethylhexen gespalten werden. Die Phthalsäure kann sich durch Wasserabspaltung zum Phthalsäureanhydrid stabilisieren, die durch den Fünfring besser gegen Decarboxilierungsreaktionen geschützt ist. Bei Reaktionen mit Polyethylenterephthalat wurden bei 630°C im Wesentlichen 9,3% Benzoesäure gefunden. o-Phthalsäureester können also über einen anderen Übergangszustand zerfallen als Terephthalsäureester. Der Übergangszustand führt direkt zum Phthalsäureanhydrid, der eine Alkoholatrest wird als Aldehyd abgespalten. Bei höheren Temperaturen werden weitere mögliche Bindungsbrüche schneller und Reaktionen, die zu den thermodynamisch begünstigten Produkten wie z.B. Benzol, CO₂ und Methan führen, werden dominieren.

Die mögliche Reaktionszeit wird durch die Flüchtigkeit der Verbindungen und die Matrix, in die sie eingebunden sind, beeinflusst. Bei Reaktionen mit Dimethylphthalat als Lackadditiv wurde zwischen 500 und 600°C fast die gesamte eingesetzte Menge unzersetzt wiedergefunden.

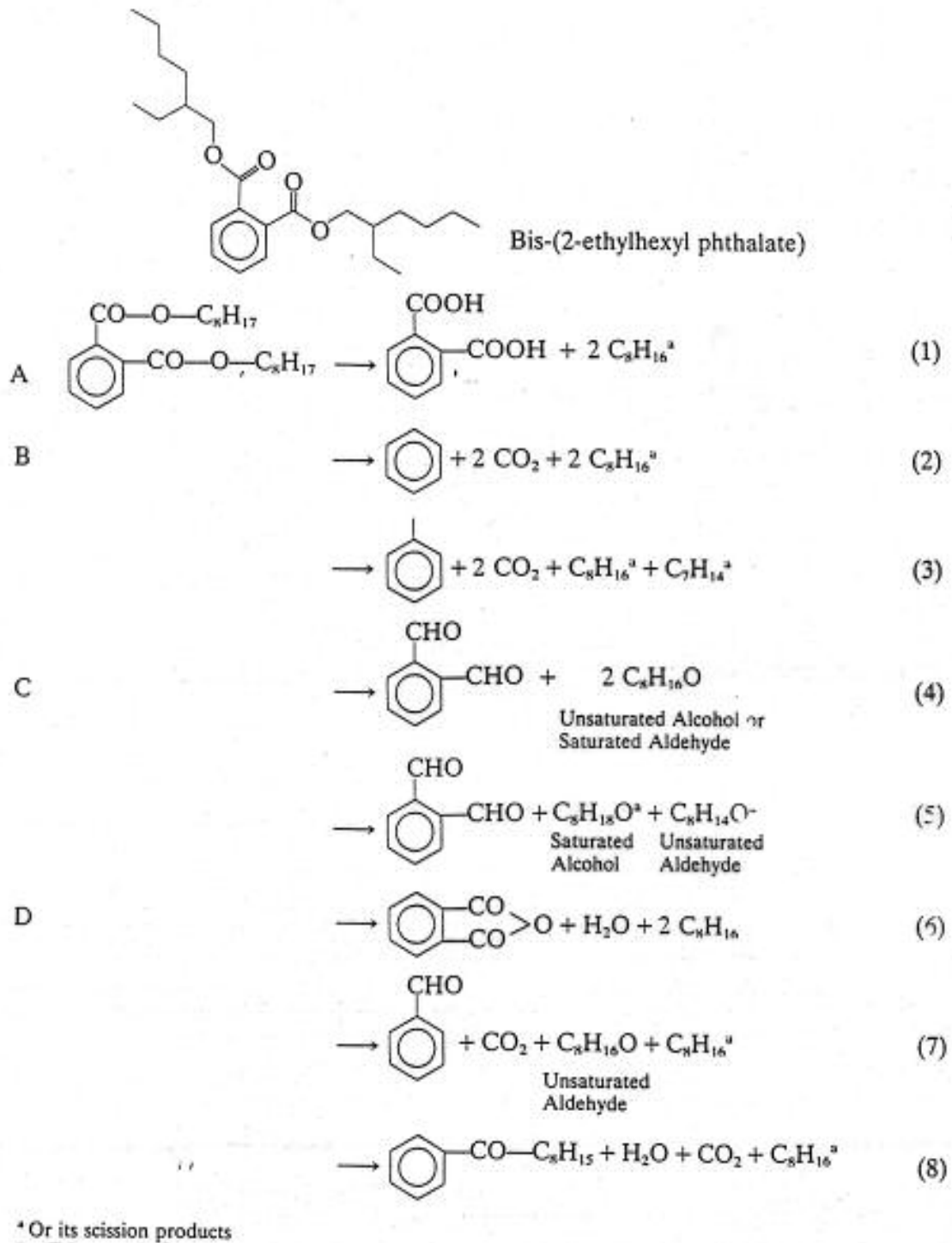


Abbildung 21: Zerfallsprodukte bei der Pyrolyse von PVC [McNeill]

2.17 Die Entstehung von Dioxinen bei der Pyrolyse von PVC

Unter dem Trivialnamen Dioxin werden die polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) verstanden, von denen es 75 bzw. 135 Kongenere gibt. Als besonders toxisch haben sich die an den Positionen 2,3,7 und 8 chloresubstituierten Isomere erwiesen. Daher werden die toxischen Äquivalenzwerte der anderen Verbindungen an diesen Isomeren gemessen (TE). Die Dioxine sind äußerst lipophil und chemisch sowie biologisch ungewöhnlich persistent. Sie lösen schon in kleinsten Dosen Chlorakne aus und haben eine teratogene, mutagene und kanzerogene Wirksamkeit. Auf Grund ihrer Lipophilie reichern sie sich insbesondere im Fettgewebe an. Das hochgiftige 2,3,7,8-TCDD entstand vor allem als Nebenprodukt bei der Herstellung des Herbizides 2,3,4-T durch die Umsetzung von Trichlorphenol mit Chloressigsäure. Durch diverse Unfälle (z.B. Seveso) und den Einsatz dieses Herbizides im Vietnamkrieg gelangten die Dioxine in das Blickfeld einer zunehmend sensibilisierten Öffentlichkeit.

Für die Entstehung von Dioxinen müssen grundsätzlich vier Dinge zusammentreffen: Chlor, organische Verbindungen, Sauerstoff und Wärme. Besonders die Behandlung oder Herstellung von chlororganischen Verbindungen stehen als Hauptdioxinquellen im Verdacht. Besonders die Metallverarbeitung, die Hausmüllverbrennung, die Kabelverschmelzung und die Papierverarbeitung gelten als Dioxinquellen.

Die Dioxingehalte der Pyrolyseprodukte wurden in dieser Arbeit nicht bestimmt. Jedoch gibt es andere Arbeiten, die in diesem Arbeitskreis durchgeführt worden sind, die dafür sprechen, dass keine hohen Dioxinwerte zu erwarten sind. Es kommt aber auch darauf an, zu erkennen, bei welchen Einsatzstoffen evtl. mit einer höheren Dioxinkonzentration gerechnet werden kann.

Hinweise können sein:

- hohe Konzentration an chlorierten Produkten,
- das Entstehen von Phenolen und
- die Bildung von Chlorbenzolen.

Grundsätzlich zeichnet sich die Pyrolyse durch eine thermische Zersetzung unter Sauerstoffausschluss aus. Also sollte zunächst angenommen werden, dass die Entstehung von Dioxinen äußerst unwahrscheinlich ist. Jedoch kann durch den im Weichmacher, die Stabilisatoren oder den Füllstoff chemisch gebundener Sauerstoff eingetragen werden.

Messergebnisse aus der Quantifizierung von PCDD und PCDF bei der Pyrolyse von PVC liegen unter anderem vor von Oudhuis et al. und Ploß.

Oudhuis et al. haben die Zersetzung von reinem PVC, stabilisiertem PVC und weichgemachtem PVC in Kombination mit Aluminium unter verschiedenen Atmosphären (Luft, Wasser, Argon) untersucht. Sie kamen dabei zu dem Ergebnis, dass es trotz der signifikanten Menge an Sauerstoff, die im Weichmacher enthalten ist, nicht zu einem Ansteigen der gemessenen Werte an PCDD und PCDF kommt. Die bestimmten Werte lagen

dabei bei maximal 110 ppt. Die unter Sauerstoffatmosphäre bestimmten Werte liegen um den Faktor 10 bis 1000mal höher [Oudhuis]. Die von Ploß im Arbeitskreis Sinn durchgeführten Pyrolyseversuche mit stabilisiertem und unstabilisiertem PVC im gerührten Sandbett bei 510 °C ergaben sehr niedrige Konzentrationen.

Tabelle 18: Konzentrationen von PCDD und PCDF im PVC [Ploß]

Angaben in ppb	PCDD Kühlstrecke	PCDD Reaktor	PCDF Kühlstrecke	PCDF Reaktor
Unstabilisiertes PVC	<14	<9	<25	<17
Stabilisiertes PVC	<8	<22	<8	<22

Ploß gibt an, dass die gefundenen Konzentrationen denen von gebrauchtem Motorenöl entsprechen [Ploß].

Slapak hat in seiner Arbeit mit unstabilisiertem PVC bei der Pyrolyse mit Wasserdampf bei ca. 875°C und einer Aluminiumwirbelschicht einen Wert von 3ng/kg TE PVC gefunden [Slapak]. Würde man also 1 Million t nach diesem Pyrolyseverfahren behandeln, entstünden 3 g toxische Äquivalente an Dioxinen, das entspricht der 2/3 der Menge an Emissionen die 1990 in den alten Bundesländern durch Krankenhausabfälle emittiert wurden [Lenoir].

Auch bei anderen in den Arbeitskreisen Sinn und Kaminsky durchgeführten Technikumsversuchen mit gemischten Kunststoffabfällen waren die bestimmten Werte sehr niedrig. Der höchste in einer Fraktion bestimmte Summenparameter lag bei einem Versuch bei 30 ppt (PCDF) in der hochsiedenden Fraktion. In den Destillaten waren Dioxine nicht nachweisbar.

Tabelle 19: Konzentration von PCDF [Prösch] [Schlesselmann]

ppt	Chlorkonz. Edukt	PCDD-Destillat	PCDF-Destillat
Prösch	7,8%	nn	nn
Schlesselmann	0,6%	nn	nn

Bestimmte Stoffe stehen im Verdacht, die Entstehung von PCDD und PCDF zu befördern. Dazu gehören unter anderem chlorierte Benzole, Phenole, Phenylether und Pentachlorbenzole. Insgesamt sind die Dioxin-Belastungen in den letzten Jahren stark zurückgegangen. 1994/95 lagen die Gesamt-Emissionen von Dioxinen bei 30 Gramm TE (Toxische Äquivalente) pro Jahr. 1990 waren es noch 400 Gramm TE pro Jahr [Dioxine].

2.18 Pyrolyse-Gaschromatografie-Massenspektrometrie (Pyro-GC/MS)

Die Proben werden bei der Pyro-GC/MS-Kopplung zunächst pyrolysiert, das heißt unter Sauerstoffausschluss zersetzt, anschließend gaschromatografisch getrennt und mithilfe eines Massenspektrometers detektiert. Dieses Verfahren wird unter anderem zur Analytik von Kunststoffen und Kunststoffadditiven eingesetzt. Es wird zu kinetischen Untersuchungen eingesetzt, die den Einfluss von Stabilisatoren auf den Zerfall von Kunststoffen bestimmen sollen, aber auch in der forensischen Analytik, um z.B. bestimmte Fasern genauer charakterisieren zu können.

Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten Gerät wird die feste Probe in einen Tiegel eingewogen. Dieser fällt, nachdem der Ofen die gewünschte Temperatur erreicht hat, in den Ofenraum. Die Spaltprodukte werden dann sofort mit dem Trägergas auf die Säule gespült, während der im Tiegel zurückgebliebene Rückstand nach der Messung zurückgewogen werden kann. Detektiert werden die Spaltprodukte mit einem Quadrupol GC/MS. Gemessen wird der aufgenommene Gesamtionenstrom (Total Ion Current TIC). Dieser ist abhängig von vielen Einflussgrößen, z.B. dem vorgegebenen Massenbereich, in dem die Signale aufgenommen werden. Über die Konzentrationen kann daher nichts gesagt werden. Es ist aber möglich, mit gewissen Einschränkungen, Messungen, die unter gleichen Bedingungen ausgeführt worden sind, zu vergleichen und Tendenzen abzulesen.

3 Der Neubau der LWS1

Aus den Erfahrungen mit der LWS1 bei den ersten drei Versuchen ergab sich für mich die Notwendigkeit des Neubaus. Die alte LWS1 bestand aus Quarzglas und war mit einem Wasser gekühltem Tauchrohr versehen, durch das die Polymerpartikel zusammen mit einem Stickstoffstrom in die Wirbelschicht fielen. Schon bei Menzel wurde die große Empfindlichkeit des Tauchrohres bei mechanischen Beanspruchungen erwähnt. Der Kühlmantel kann nur durch eine kleine am unteren Ende befindliche ringförmige Verschmelzung mit dem äußeren Schutzmantel gehalten werden. Diese Konstruktion führt leicht zum Abreißen des Schutzmantels vom Kühlmantel. Bei dem ersten durchgeführten Versuch mit einer Mischung aus PE und Weich-PVC kam es immer wieder zu Verstopfungen des Tauchrohres, die nur durch beständiges Stochern mit einem langen Metalldraht behoben werden konnten. Auch bei den beiden folgenden Versuchen kam es durch den Flüssigeintrag zu Beschädigungen des Eintragungssystems, unter anderem wegen (überhöhter) mechanischer Beanspruchungen. Außerdem führte die Abscheidung von Phthalsäureanhydridnadeln beim Versuch mit DEHP zu Verstopfungen im Abscheidungsteil der Anlage. Besonders betroffen war der Zyklon, da er nicht auf die notwendigen Temperaturen hochgeheizt werden konnte. Für die Versuche mit Weich-PVC-Produkten habe ich daher die Anlage komplett neu gebaut. Die Versuche im Arbeitskreis Kaminsky decken ein weites Spektrum an unterschiedlichsten Versuchsbedingungen ab, daher sollte die Anlage so ausgelegt sein, dass sie sich an die gewünschten Bedingungen anpassen lässt. Diesen Ansatz habe ich nach Möglichkeit bei der Auslegung der verschiedenen Anlagenteile berücksichtigt. Da es für eine solche Anlage keinen optimalen Betriebspunkt gibt, wurden die Parameter zur Auslegung so ausgewählt, dass sie die beiden Extremfälle in dem Betrieb der Anlage darstellen:

- Stickstoff, $T = 1023 \text{ K}$, feiner Sand $d_p = 200 \text{ }\mu\text{m}$
Kreisgas, $T = 823 \text{ K}$, grober Sand $d_p = 400 \text{ }\mu\text{m}$

3.1 Der Aufbau der Anlage

Wie in Abbildung 22 zu erkennen unterscheidet sich die Anlage nur in wenigen Details von den anderen im Arbeitskreis Kaminsky gebauten Anlagen [Grittner, Koch, Simon]. Sie ist wie auch die alte LWS1 die kleinste der betrachteten Anlagen. Ein Vergleich der Anlagen geht aus Tabelle 13 hervor.

Auffällig ist, im Vergleich zu den anderen Reaktoren, das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser. Damit kann ein übermäßiger Partikelaustrag auch bei hohen Wirbelgasströmen verhindert werden.

Größer sind dagegen die Änderungen im Vergleich zur alten LWS1. Eintrag, Reaktor, Zyklon und Kühler sind aus Stahl, statt wie bisher aus Glas.

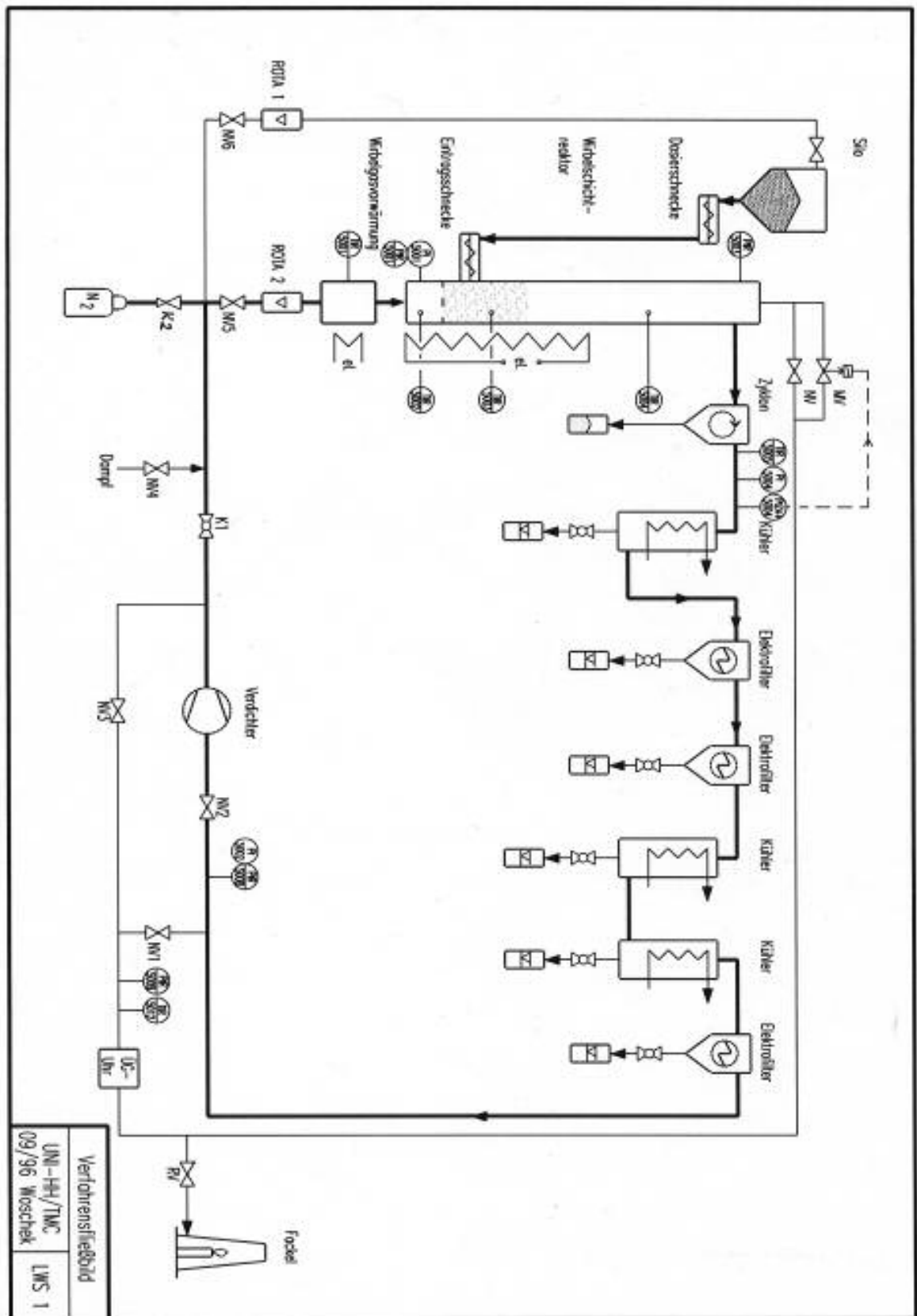


Abbildung 22: Die neue LWS1

3.2 Der Reaktor

Der Durchmesser des alten Reaktors wurde beibehalten, da nach Möglichkeit die gesamte entstehende Salzsäure aufgefangen werden und der Maßstab nicht wesentlich vergrößert werden sollte. Der Reaktor besteht aus einem 537 mm langen Rohr mit einem Durchmesser von 60,3 mm und einer Wandstärke von 4mm. Im unteren Bereich wurde der Reaktor auf einer Höhe von 52 mm auf eine Rohrdicke von 2 mm ausgefräst, um eine Kante als Auflagefläche für den Boden zu schaffen. Er besteht aus zunderfestem Stahl 1.4841. Auf eine Beruhigungszone, die bei der alten LWS1 zur Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit und zur besseren Sandabscheidung führen sollte, wurde zugunsten eines wesentlich längeren Reaktors verzichtet, um die Verweilzeit im Freeboard nicht unnötig zu verlängern.

Der Boden, eine in einen Stahlring eingepresste Sintermetallscheibe, wird zwischen Anströmtopf und Reaktornut mit zwei Kupferdichtungen gehalten. Diese Ausführung ähnelt der von Grittner, bei der oxidierenden Wirbelschicht gewählt, und ermöglicht nach Versuchsende ein komplettes Ablassen der Feststofffraktion, da ein Rückwiegen wie bei der alten LWS1 nicht mehr sinnvoll ist [Grittner].

Der Kunststoffeintrag erfolgt seitlich in die Wirbelschicht hinein. Er liegt nicht genau in der Mitte der Wirbelschicht, da bei der Auslegung der Anlage von einer geringeren Sandmenge ausgegangen worden ist. Die Sandmenge wurde später erhöht, um mit der noch in die Freeboardzone reichenden Heizung zu einer besseren Temperaturverteilung zu gelangen.

Ein Feststoffüberlauf wurde nicht vorgesehen, da auf Grund der schmalen Ausführung des Reaktors die geringe Heizfläche nicht noch verkleinert werden sollte. Außerdem wurde eine Störung der Wirbelschicht durch das Austragsrohr befürchtet.

Am Reaktordeckel, einem Blindflansch, sind drei Rohre eingeschweißt, die zur Kontrolle des Drucks und der Wirbelschicht-Temperatur dienen sollten. Der Reaktor wird durch zwei am oberen Flansch angeschweißte Stahlstangen aufgehängt. Dabei hat es sich bei Vorversuchen mit einem Glasmodellreaktor erwiesen, dass besonders auf die ideal senkrechte Lage des Reaktors zu achten ist, da sonst nur ein Teil der Wirbelschicht vom Gas durchströmt wird.

Zunächst sollte die Vorheizung durch einen flexiblen Metallschlauch mit dem Reaktor verbunden werden. Diese Konstruktion erwies sich jedoch als besonders anfällig gegen Undichtigkeiten. Daher wurde die Vorheizung am Reaktor angehängt und am anderen Ende abgestützt.

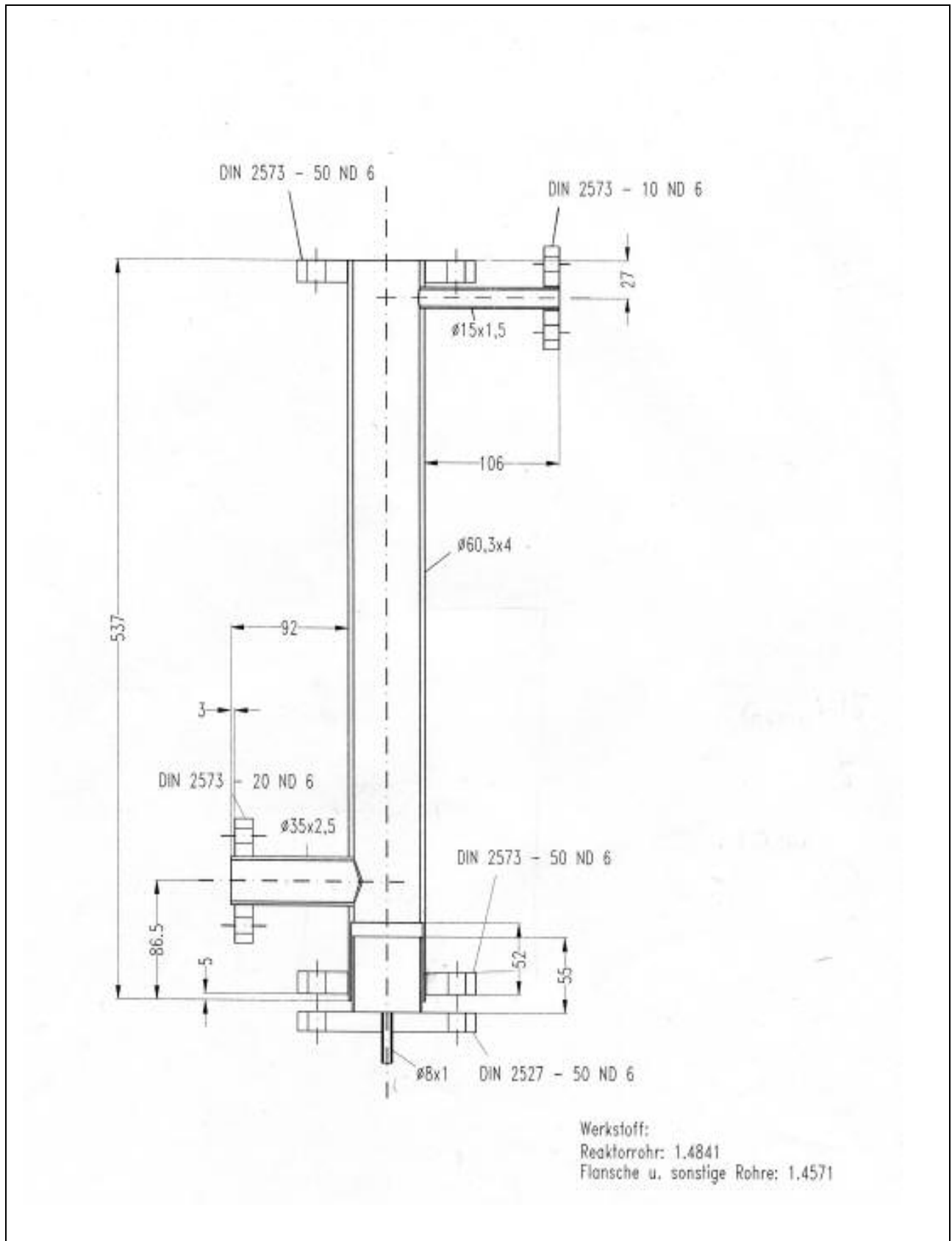


Abbildung 23: Der Reaktor

3.3 Eintragungssystem: Kühlmantel, Schnecke

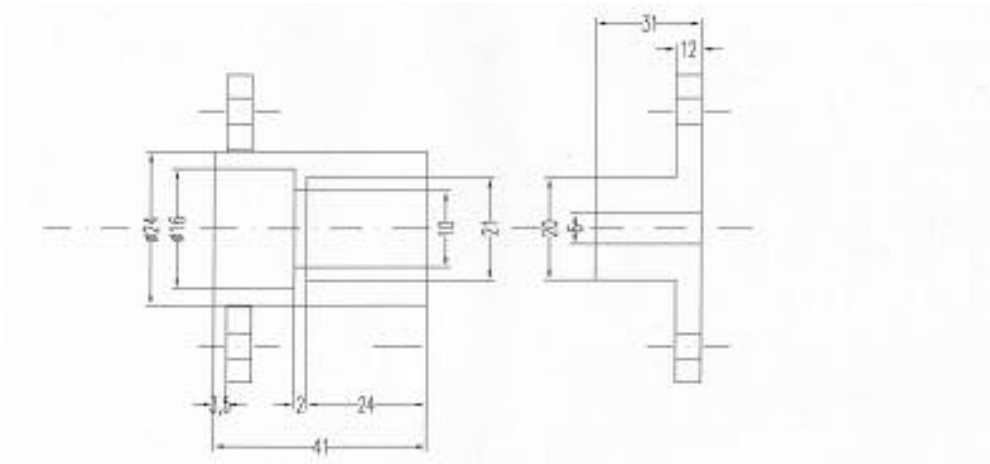


Abbildung 24: Die Stopfbuchse für die Eintragungsschnecke mit 3 Kugellagern (HERKT 6 mm Innendurchmesser)

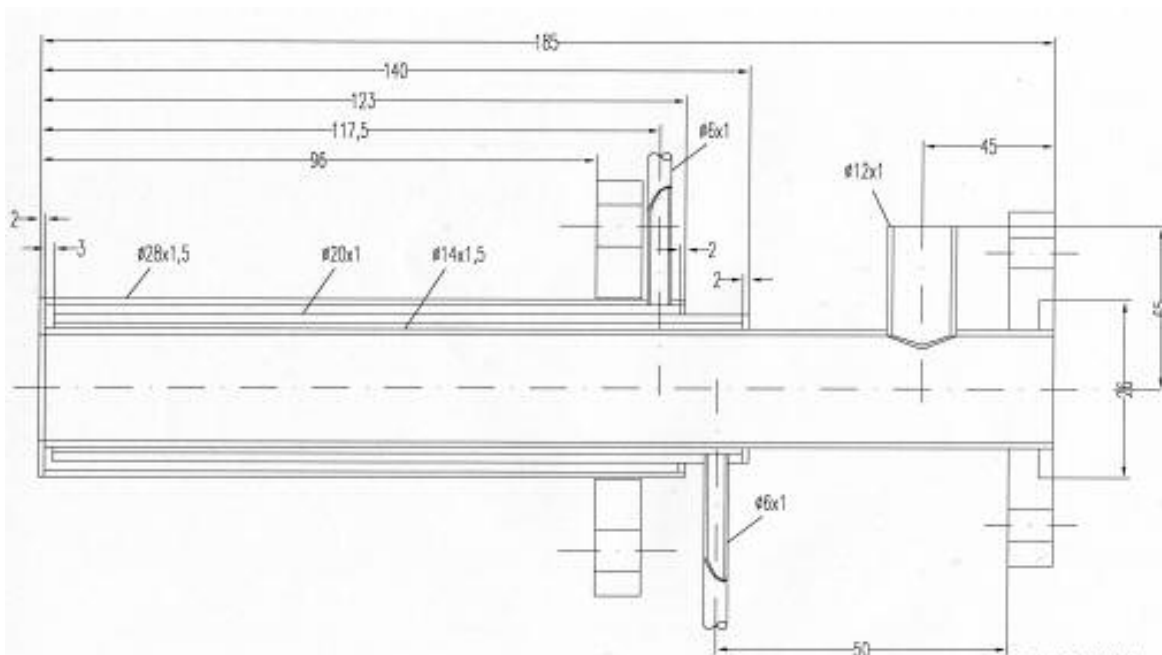


Abbildung 25: Schneckenmantel mit vorgesehener Kühlung

Die Schneckenachse wurde mit einer Stopfbuchse nach außen abgedichtet, in die zur Führung der Achse 3 Kugellager der Firma HERT eingebaut waren. Die Kühlung der Eintragungsschnecke sollte mit Wasser erfolgen. Leider hatte dies zu viel Energie aus der Wirbelschicht abgezogen. Ersetzt wurde sie durch Luftkühlung. Eine Verbesserung würde darin bestehen, den in die Wirbelschicht hineinreichenden Teil mit einem Luftpolster zu versehen [Koch] [Simon].

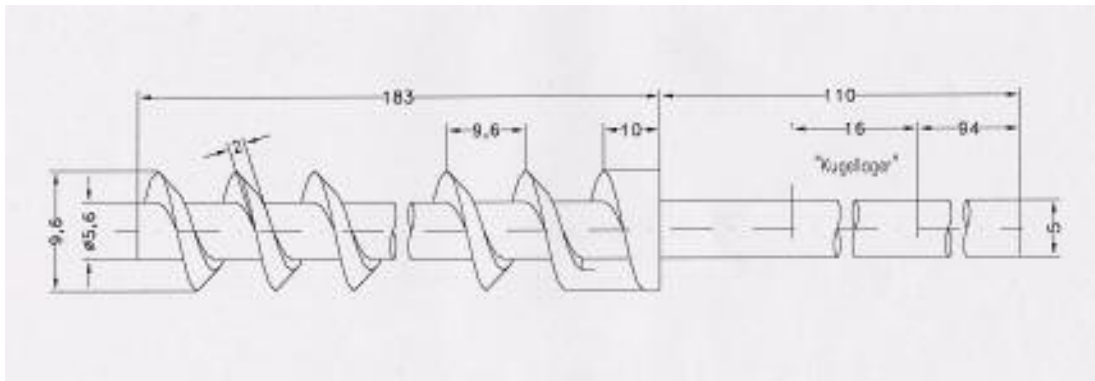


Abbildung 26: Eintragsschnecke [FUCHS]

Maße: Abmessung der Eintragschnecke in mm

Material 1.4571	
Wanderlänge	173
Außen	9,6
Steigung	9,6
Länge	293

3.4 Reaktorboden

Der Boden des Reaktors bestand aus einer aus Sintermetall gefertigten porösen Platte der Firma Krebsöge, die in einen Stahlring eingeschweißt wurde, um den Boden zwischen Reaktortopf und Reaktor einsetzen zu können. Der Boden wurde mit zwei Kupferdichtungen eingesetzt. Das Material SikaHC (Hastelloy C) wurde so ausgewählt, dass es sowohl den Temperaturen, als auch der aggressiven Salzsäure standhalten kann. Ausgelegt wurde der Boden über eine von der Firma zur Verfügung gestellte Formel, die es ermöglichte über Volumenstrom und möglichen Druckverlust die Filterfeinheit und die Dicke des Bodens zu berechnen.

Die Zusammensetzung des Sintermetalls wird hier in Tabelle 20 aufgeführt, um mögliche Einflüsse auf den Metallgehalt der Sand- und Rußfraktion einzugrenzen.

Es handelt sich um den Werkstoff 2.4602, der nach DIN 17742 folgende Zusammensetzung besitzt:

Tabelle 20: Zusammensetzung des Sintermetallbodens m%

Cr	20 - 22,5	C	$\leq 0,015$
Mo	12,5 - 14,5	Si	$\leq 0,008$
Fe	2,0 - 6,0	Mn	$\leq 0,5$
W	2,5 - 3,5	P	$\leq 0,25$

Co	2,5	S	$\leq 0,01$
Ni	Rest	V	$\leq 0,35$

3.5 Der Zyklon

Der den Reaktor verlassende Volumenstrom muss vor dem Auskondensieren der Teere und Öle möglichst vollständig von allen Feststoffen befreit werden. Diese setzen sich aus Rußpartikeln und Sandstaub zusammen, aber auch aus anorganischen Füllstoffen bzw. deren Reaktionsprodukten. Zyklone sind gut geeignet, um Partikel in der Größe von 10 bis 100 μm abzuscheiden.

Der Zyklon besteht aus einem zylindrischen Oberteil mit dem Einlauf, dem konischen Abscheideraum, einem Staubsammelgefäß und dem Tauchrohr.

Das Gas durchströmt den Zyklon in einem nach unten führenden äußeren Wirbel, der am Ende des Abscheideraums umkehrt und den Zyklon über das Tauchrohr verlässt.

Bei der Abscheidung im Zyklon wird zwischen zwei unterschiedlichen Abscheidungsmechanismen unterschieden:

- der Abscheidung am Zykloneinlauf, durch das Überschreiten der Grenzbeladung
- der Abscheidung im Wirbel bei Überschreiten des Grenzkorns

Bei hohen Beladungen des Gasstroms ($\mu = 0,5$) kommt es zu einer spontanen Entmischung und zur Strähnenbildung. Die Voraussetzung für hohe Abscheidungen durch Überschreiten der Grenzbeladung ist eine niedrige Strömungsgeschwindigkeit an der Wand, sodass es nicht zu einer Wiederaufwirbelung der Strähne kommt.

Zur Abtrennung des Gases von den Staubpartikeln im Wirbel wird das Gas im Zyklon auf eine Kreisbahn gebracht, wobei die Teilchen durch die Zentrifugalkräfte gegen die Zyklonwand geschleudert werden, während das Gas durch den in der Mitte des Zyklons entstehenden Unterdruck nach innen gesogen wird und über das Tauchrohr den Zyklon wieder verlässt.

Die Geschwindigkeit der Teilchen wird abgebremst. Wenn die Zentrifugalkraft, die auf das Teilchen wirkt, gleich der Luftwiderstandskraft ist, sinkt dieses Teilchen nach unten. Die Größe des kleinsten noch abzuscheidenden Teilchens wird Grenzkorngröße genannt. Bei der realen Trennung ist durch das Grenzkorn der Schnittpunkt der Grobgutkurve und der Feingutkurve festgelegt. Für eine nahezu 100%-ige Abscheidung muss daher die gefundene Trennkorngröße mit dem Faktor drei multipliziert werden.

Die für die Auslegung des Zyklons entscheidende Größe ist des Tauchrohrdurchmessers. Durch das Tauchrohr wird der Druckabfall über den Zyklon zu 90% bestimmt und die maximale Umlaufgeschwindigkeit festgelegt. Für die Abscheidung möglichst kleiner Partikel

benötigt man große Umlaufgeschwindigkeiten, die sich nur mit einem möglichst kleinen Tauchrohr erreichen lassen – unter in Kaufnahme von einem hohen Druckabfall.

Bei der grundlegenden Arbeit von Barth zur Auslegung von Zyklonen werden folgende Annahmen gemacht:

- ebene Wirbelströmung
- die Gasumfangsgeschwindigkeit ist konstant über die Höhe
- die Gasradialgeschwindigkeit ist konstant über die Höhe
- bei kleinen Beladungen zwischen 1 - 10 g/m³ kann die Wechselwirkung zwischen den Teilchen vernachlässigt werden.

Für die praktische Auslegung von Zyklonen haben sich die den Optimaltypen entsprechenden praktischen Typen bewährt. Die bei möglichst kleiner Bauweise, die besten Abscheideleistungen erzielen.

3.5.1 Auslegung des Zyklons

Die volumenbezogenen Kennzahlen für den Zyklon des Typs P-5/6 sind in der Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Volumenbezogene Kennzahlen für den Zyklontyp P-5/6

	$H = h / r_i$	$H = 10$
	$H_i = h_i / r_i$	$H_i = 7$
	$R = r_a / r_i$	$R = 3,2$
Drallverhältnis	$U = u_i / v_i$	$U = 2,5$
	$F = F_e / F_i$	$F = 0,8$
	$F * \alpha$	$F * \alpha = 0,7$
Druckverlustbeiwert	ζ	$\zeta = 20$

Für die Auslegung des Zyklons sind folgende Einflussgrößen maßgebend:

- die Trenngrenze
- der Gasdurchsatz \dot{V}
- der Gesamtdruckverlust dp
- die Bauform und die Baugröße

In vorliegendem Fall wurde für die Auslegung der Druckabfall und die Strömungsgeschwindigkeit vorgegeben. Der Druckabfall sollte nicht höher als der Druckabfall über der Wirbelschicht sein.

Der Volumenstrom lässt sich aus dem maximalen Volumenstrom, der sich bei Kreisgasführung, groben Sand und niedrigen Wirbelschichttemperaturen ergibt und dem minimalen Volumenstrom, der sich für hohe Wirbelschichttemperaturen, feinem Sand und Stickstoff als Wirbelgas, ermitteln.

Die Bauform und Baugröße ergibt sich aus den Abmessungen, die für die den Optimalzyklonen entsprechenden, praktischen Typen vorgegeben sind.

Es wurde ein Zyklon mit einem relativ hohen Druckverlust und möglichst kleinen Trenngrenze ausgewählt [Muschelknautz].

Es wurde davon ausgegangen, dass es zu niedrigen Beladungen des Gasstroms kommt, sodass die Abscheidung am Einlauf durch Stränenbildung vernachlässigt werden kann. Bei einem Eintrag von 60 g/h und einer minimalen Wirbelgasgeschwindigkeit von 0,3 m³/h erhält man bei 20% Rußanteil eine Beladung von maximal 60 g/m³

Der Zyklon sollte mit einem Rohreinlauf versehen werden und zur besseren Reinigung direkt mit einem Absetzbunker verbunden sein, der von dem Abscheideraum durch einen Abschirmkegel abgesetzt wird. Damit der sich im Abscheideraum befindliche Staub nicht wieder aufgewirbelt wird, ist dort ein Apexkegel angebracht. Dieser dient außerdem zur Stabilisierung des Wirbelkerns. Der Abschirmkegel ist variabel in den Boden des Absetzbunkers eingeschraubt, sodass die Höhe eingestellt werden kann.

Um zu verhindern das sich im Zyklon Teere abscheiden, muss dieser bei einer Temperatur von 400 °C gehalten werden können.

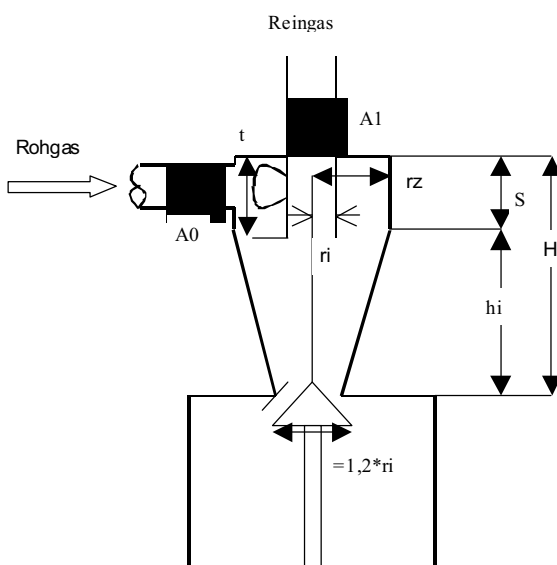


Abbildung 27: Der Zyklon mit charakteristischem Aufbau und Größen

Die Auslegung erfolgte nach Krambock [Krambock]:

Der maximal mögliche Druckabfall wurde dem Druckabfall des Tauchrohres gleichgesetzt. Daraus lässt sich die Axialgeschwindigkeit im Tauchrohr berechnen.

Mit den Volumenströmen, die durch den Zyklon geleitet werden sollen, erhält man so die verschiedenen Tauchrohrdurchmesser. Aus denen lassen sich mithilfe der volumenbezogenen Kennzahlen alle anderen Größen des Zyklons berechnen.

Tabelle 22: Die Betriebsdaten des Zyklons

Größe	Wert	Einheit
Volumenstrom VL ; 500°C; pN	0,5-1,9	m³/h
Dichte des Gases	0,45	kg/m³
Viskosität des Gases	3,4-2,5E-05	Pas
Belegung	5-20	g/h
Dichte der Teilchen	2650-1100	kg/m³
Druckverlust über den Zyklon max.	2000	Pa

Berechnete Größen:

Der Zyklonradius, der für den Bau des Zyklons benutzt wird, ergibt sich aus dem mittleren Radius, der für die verschiedenen Betriebsbedingungen der Anlage gefunden wird (Tabelle 23). Setzt man den so bestimmten Radius wieder in die Rechnung ein, lassen sich jetzt der zu erwartende Druckverlust und die Grenzkorndurchmesser berechnen.(Tabelle 24)

Tabelle 23: Berechnete Größen der Anlage

Größe	Wert	Einheit
dp	2000	Pa
dp	203,9	mm Ws
$vi = \sqrt{\frac{\Delta p * 2}{\xi * \rho}}$	6,42E-05	m²/s
ui=U*vi	16,05	m/s
Hi=hi/ri	6,97	
vr	0,46	m/s
$Fi = \frac{V}{vi}$	4,33E-05	m²
$ri = \sqrt{\frac{Fi}{\pi}}$	0,0037	m
Fe= F*Fi	3,46E-05	m²
ra =R *ri	0,012	m
ws*	6,48E-05	m/s
ws*	0,006	cm/s
ds*	1	µm
re	0,003319649	m

Tabelle 24: Für die unterschiedlichen Betriebszustände berechnete Grenzkorndurchmesser

		0,25 mm, 550°C, N2	0,4 mm, 550°C, N3	0,25 mm, 740°C, N2	0,4 mm, 740°C, N2
V/t	m ³ /h	0,32178671	1,5	1,365697232	1,9
T	°C	400	400	400	400
Dichte g	(kg/m ³): 400°C	0,517	0,517	0,517	0,517
Visk g	Pas	3,38E-05	3,38E-05	2,54E-05	2,54E-05
Dichte P	kg/m ³	1100	1100	1100	1100
Geschwindigkeit	m ³ /s	0,000135	0,000333	0,000064	0,000344
dp	Pa	800,000	5000,000	200,000	5000,000
ri	m	0,003	0,003	0,003	0,003
ds*	µm	3	1	7	1
	µm	9	3	21	3

Tabelle 25: Aus den unterschiedlichen Betriebsdaten bestimmte Grenzkondurchmesser [Vauk-Müller]

	823K (550°C)	824K (550°C)	1014K (740°C)	1015K (740°C)
Temperatur Reaktor	823K (550°C)	824K (550°C)	1014K (740°C)	1015K (740°C)
Korngröße Sand	400	400	250	250
2,3*wmf m ³ /s	0,000333	0,000333	0,000064	0,000064
Dichte der Partikel kg/m ³	2650	1100	2650	1100
Dichte des Wirbelgases im Zyklon	0,517	0,517	0,517	0,517
ds50 µm	1,00	1,00	6,00	7,00
3*ds50 µm	3,00	3,00	18,00	21,00
Druckabfall Pa	5000	5000	200	200
Trennkorn Barth	4,05	6,28	7,81	12,12
Trennkorn mittel	4,05	6,28	7,81	12,12
Trennkorn Vauck Müller	3,36	5,21	6,49	10,07

3.6 Auslegung der Reaktorheizung

Bei der Auslegung der Reaktorheizung sind zunächst drei Größen von Bedeutung:

- der Wärmebedarf
- der Wärmeübergang
- die von der Heizung bereitgestellte Leistung

Der Wärmebedarf setzt sich zusammen aus:

- der Wärme, die zur Aufheizung des Wirbelgases und des Gasseitenstroms auf Reaktortemperatur benötigt wird,
- der Wärme, die zum Aufheizen des Eintragsmaterials benötigt wird,
- der Reaktionsenthalpie für die Abbaureaktionen des Eintragsmaterials und
- dem Wärmeverlust.

Der Wärmeverlust entsteht durch die Wärmeabgabe in den Raum und durch die Wärmeabgabe an die Schneckenkühlung.

Da die Anlage mithilfe einer elektrischen Heizung beheizt werden sollte, die aus zwei Isolierschalen (Kanthal) bestand, mit einem eingelassenen Heizdraht, sind drei wesentliche Wärmeübergänge zu berücksichtigen:

- Übergang von Heizung auf Reaktorwand
- Übergang von Wand auf Partikel
- Übergang von Partikel zu Gas

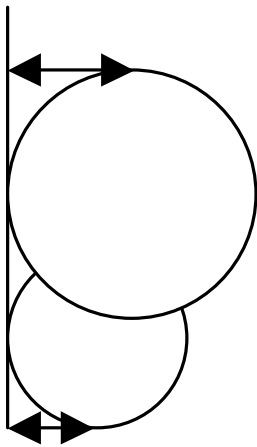


Abbildung 28 Wärmeübergang von der Reaktorwand zum Sandkorn in Abhängigkeit vom Korndurchmesser [Rhodes]

Für die möglichen Wärmeübergänge sind verschiedene Formen verantwortlich. Dabei wird angenommen, dass die Wärmeleitung durch die Reaktorwand nahezu ohne Verlust erfolgt. Da sich zwischen Heizung und Reaktorwand eine Gasschicht befindet und Gase einen sehr schlechten Wärmeübergangskoeffizienten haben ($\alpha = 4 \text{ W/m}^2\text{K}$) wird davon ausgegangen, dass die Wärme in Form von Strahlung auf den Reaktor erfolgt. Die durch Konvektion nach oben beförderte heiße Luft führt zu einer unerwünschten zusätzlichen Beheizung des Freeboards, die es in dieser Form bei den alten mit Brennern beheizten Anlagen nicht gegeben hat.

Die Wärmeübertragung im Reaktor selbst ist bekanntermaßen sehr gut. Schon nach wenigen Millimetern sollte das einströmende Gas die Wirbelgastemperatur erreicht haben. Die Gründe dafür liegen zum einen in der großen Partikeloberfläche; ein m^3 Sand mit der Partikelgröße von $100 \mu m$ hat eine Oberfläche von $30.000 m^2$ [Geldart]. Zum anderen liegen sie aber auch in der hohen Partikelbeweglichkeit. Der Wärmeübergangskoeffizient ist dabei von dem Sanddurchmesser abhängig. Für die Sandfraktion der Geldardklasse B ist der limitierende Faktor die sich herausbildende Gasschicht zwischen Partikel und Wand. Je größer der Durchmesser desto dicker wird die Schicht:

Der Wärmeübergangskoeffizient für den Reaktor lässt sich nach Zadborsky mit folgender Gleichung berechnen [Zadborsky]:

$$h_{\max} = 35,8 * \rho_p^{0,2} * k_g^{0,6} * d_p^{-0,36}$$

h_{\max} = Wärmeleitfähigkeitskoeffizient in $W/(Km^2)$

ρ_p = Partikeldichte kg/m^3

k_g = Wärmeleitfähigkeit des Gases

d_p = Durchmesser der Partikel m

Die realen Werte liegen häufig bei 70% von h_{\max} . [Geldart].

Die durch Strahlung übertragene Wärmemenge steigt mit der Temperatur stark an und erreicht bei $923 K$ Wärmeübergangskoeffizienten, die mit dem konvektiven Übergang vergleichbar sind. Da das Wirbelbett andere Emissionskonstanten hat als das einzelne Quarzkorn. Besonders, wenn es zur Ausbildung von Blasen in der Wirbelschicht kommt, können diese die Strahlung einem schwarzen Körper ähnlich aufnehmen. Der Emissionskoeffizient ε zwischen Wand und Wirbelschicht liegt zwischen $0,6$ und $0,7$.

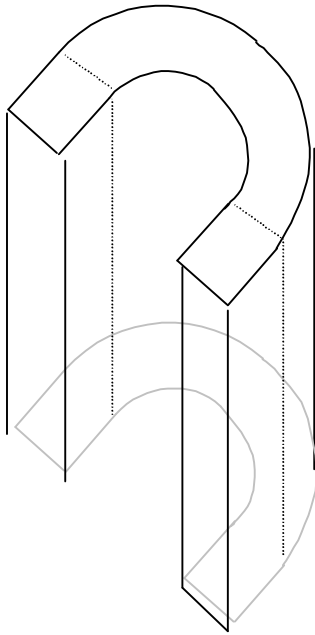


Abbildung 29: Isolierung und Heizung des Reaktors

Neben der Partikelgröße spielt auch die Porosität der Wirbelschicht eine Rolle, da es durch die Blasenbildung zur verstärkten Vermischung der Wirbelschicht kommt.

Um für einen ausreichenden Abstand der Halbschalen vom Reaktor zu sorgen, wurden zwei Seitenteile eingefügt, die an die Halbschalen angeklebt wurden. Da sich die Temperaturverteilung im Reaktor als ungünstig erwies, wurden einige Heizreihen in diese Seitenteile eingebaut [Schwerpunktarbeit Lange].

4 Versuche und Ergebnisse

4.1 Versuche mit PE/PVC, DOP und PEHAP an der alten LWS1

4.1.1 Versuch 1: Eintrag einer Modellmischung aus PE und mit DOP weichgemachtem PVC in die LWS1

Die Modellmischung für den Versuch 1 wurde so gewählt, dass sie dem zurzeit typischen PVC-Anteil bei den in Verpackungen eingesetzten Kunststoffen entspricht. Der Weichmacheranteil des eingesetzten PVCs entspricht einem Anteil von 40% in der so genannten DSD-Fraktion. Es sollte bei dem Versuch geklärt werden, wie der Weichmacher bei der Pyrolyse reagiert und ob Spaltprodukte des Weichmachers in den Pyrolyseölen zu finden sind.

Tabelle 26: Versuchsbedingungen der ersten drei Versuche an der alten LWS1

Versuch	V1	V2	V3
T	610°C*	740°C	740°C
Dauer	02:42	03:10	02:30
Eintrag	91,6%PE 5,12%PVC 3,28%DOP	DEHP	Diphenyl- (2-ethyl-1-hexyl)- phosphat
[g]	64	58,46	55,27
[g/h]	23,7	18,5	22,1
Luftdruck	1010	1020	1018
T Reaktor	610	739	740
T Kryostat	-20	-20	-20
V/t Fallrohr	6,9	7,5	7,0
l/h	71,7	80,1	72,6
V/t Fritte	7,3	8,1	6,61
l/h	81,1	93,6	69,1
Gesamtstrom	152,8	173,8	141,8
Verweilzeit			
Wirbelschicht	0,14	0,12	0,14
Verweilzeit			
Freeboard	1,21	1,02	1,26
V/tWG/V/tÜG	14,3	12,6	
Druck vor WB	48,8	28,04	32,5

* Aufgrund einer offensichtlichen Fehlfunktion des Thermoelements wurde die Temperatur aus der Produktverteilung abgeschätzt [Kastner, S. 41].

Die in Tabelle 27 angegebene Wiederfindung des eingesetzten Chlors von 60% ist sehr niedrig. Der größte Teil des Chlors wurde als Chlorid in den Waschflaschen abgeschieden. Da die Chloridkonzentration der ersten Waschflasche wesentlich höher lag als in der zweiten, kann davon ausgegangen werden, dass kein Chlorid zur Fackel entweichen konnte.

Die im Glaszyklon abgeschiedenen Nadeln bestanden aus Phthalsäureanhydrid, welches ein mögliches Abbauprodukt des Weichmachers darstellt.

Im Vergleich zu den später durchgeführten Versuchen mit Weich-PVC liegt der Anteil an organisch gebundenem Chlor in der Sandfraktion mit 3,9% außerordentlich hoch. Dieser Wert könnte auf nicht zersetztes Ausgangsmaterial zurückzuführen sein.

Tabelle 27: Chlorbilanz des Versuchs mit PE/PVC/DEHP

Chlorbilanz	V1	610°C
	[mg]	m%
Edukte	1774	100
Produkte	1065	0
Wiederfindung	60%	
organischer Anteil	70	3,9
Sand		
Hochsiedendes		0
Öl		0
anorganischer Anteil		0
Sand		
Hochsiedendes		0
Öl	19,6	1,1
Gas	718,9	40,5
Summe organischer + anorganischer Anteil		m%
Sand	70	6,6
Hochsiedendes	5	0,47
Öl	271	25,4
Gas	718,9	67,5
Summe	1064,9	100
Verlust	709	40

Tabelle 28: Produktverteilung auf die Fraktionen der ersten drei Versuche

[g]	V1	V2	V3	m%	V1	V2	V3
T	700°C	740°C	740°C	Gas	24,5	43,5	6,2
Gas	15,8	25,4	3,5	Öl	22,6	16,7	22,7
Öl	14,5	9,7	12,5	Hoch-			
Hoch-				sieden-			
sieden-				des	46,7	33,8	60,4
des	30,0	19,7	33,4	Ruß	5,1	3,9	1,8
Ruß	3,3	2,3	1,0	Anor-			
Anor-				ganik	1,1	0,0	8,9
ganik	0,7	0,0	4,9	H2O	0,0	2,2	
H2O	0,0	1,3		Summe	100,0	100,0	100,0
Summe	64,3	58,5	55,2				

Der aus den Anteilen PVC, Weichmacher und PE berechnete theoretische Wert für den Chlorgehalt lag mit 2,81 weit über dem praktisch gemessenen Wert von 1,91. Das kann evtl. auf eine vorzeitige Abspaltung der Salzsäure bei der Herstellung der Mischung zurückgeführt werden.

Tabelle 29: Ergebnisse der Elementaranalysen der Edukte bei Versuch 1 und Gegenüberstellung der Edukt- und Produktsummen

Edukte	DOP	PVC	PE		
Anteil	3,36	5,04	91,60		
C	73,80	38,43	85,61		
H	9,80	4,84	14,39		
O	16,40	0,00			
Cl	0,00	56,73			
				Σ Edukte	Σ Messung
C	2,48	1,94	78,42	82,84	83,70
H	0,33	0,24	13,18	13,75	13,62
O	0,55	0,00	0,00	0,55	1,14
Cl	0,00	2,86	0,00	2,86	1,91

Im Vergleich zu Versuchen an der neuen LWS1 ist der hier gefundene Wert von nur 23,6% für die Gasfraktion außerordentlich niedrig. Der Rußanteil von 5,16 % sollte erwartungsgemäß auch höher liegen.

Tabelle 30: Ergebnisse der Elementaranalysen der Produkte von Versuch 1

Produkte	GAS	Öl	Destillations- rückstand	Reaktor- rückstand	Anorganik	∑ Produkte
Anteile	24,63	22,58	46,88	5,16	1,12	
C	81,76	84,32	84,73	93,00		
H	17,79	12,56	13,66			
O	0,45	1,25	1,60			
Cl		1,87	0,01	7,00	100,00	
C	20,14	19,04	39,72	4,80	0,00	83,70
H	4,38	2,84	6,40	0,00	0,00	13,62
O	0,11	0,28	0,75	0,00	0,00	1,14
Cl	0,00	0,42	0,00	0,36	1,12	1,91

Aus einem Vergleich der in der Tabelle 29 aufgelisteten Elementaranalysen von den Produktfraktionen und Edukten ist zu erkennen, dass in den Produkten zu viel Sauerstoff und zu wenig Chlor gefunden wurde.

Bei dem Versuch 1 entstanden vorwiegend Wachse, die sich in allen Anlagenteilen abschieden. Im Ansatz vom Zyklon war Ruß abgeschieden. Das in der Anlage abgeschiedene Wachs hatte eine von gelb über braun reichende Färbung. Im E-Filter sammelte sich besonders viel Wachs von gelblich-schwarzer Farbe. Im Intensivkühler und im Gaszyklon schied sich ein schwarzes Öl ab.

Tabelle 31: Gesamtstoffbilanz Versuch 1 in m%

Temperatur [°C]	LWS1 alt 700	Temperatur [°C]	LWS1 alt 700
PE	91,6	Summe C5	0,61
PVC	5,04	Summe C6	0,3
DOP	3,34	Summe C7	0,01
Wasserstoff	0,25	Summe C5-C8	3,72
Kohlenmonoxid	-	C9	0,83
Kohlendioxid	0,18	C10	1,35
Methan	5,89	C12	1,15
Ethen	11,53	C13	0,95
Ethin	0,04	C14-C20	6,69
Ethan	1,85	C20-C34	1,43
Propen	2,35	Summe Aliphaten	16,12
Propan	0,15	Benzol	1,89
Propadien	0,01	Toluol	0,72
Propin	0,03	Xylol	0,11
Butan	-	Summe BTX	2,72
Buten	0,33	Hochsiedendes	46,88
Butadien	0,09	Ruß	5,16
t-2-Buten	0,06	Anorganik	1,13
cis-2-Buten	0,84	Summe	99,33
Summe Gase	23,6		

4.1.2 Pyrolyse von DEHP

Bei der Pyrolyse vom Weichmacher ließ sich zeigen, dass er bei der Pyrolyse vornehmlich dem von McNeill vorgeschlagenen Zerfallsprodukt entspricht, der in Weg D angegeben ist. Ein großer Teil des Phthalats wird decarboxyliert [McNeill](siehe 2.16). Aus der GC/MS-Analyse der Produktöle ergibt sich, dass sich teilweise die aliphatischen Reste an den Aromaten addieren. Dadurch entsteht eine Vielzahl von aromatischen Verbindungen. Als Hauptkomponente der sauerstoffhaltigen Verbindungen wird Ethylhexanol und Phthalsäureanhydrid gefunden, daneben wird aber auch ein Teil des unzersetzt aus dem Reaktor getretenen Weichmachers nachgewiesen und Spuren anderer sauerstoffhaltiger Verbindungen, wie z.B. Benzoesäure.

Tabelle 32: Gesamtstoffbilanz vom Versuch 2 Pyrolyse von DEHP

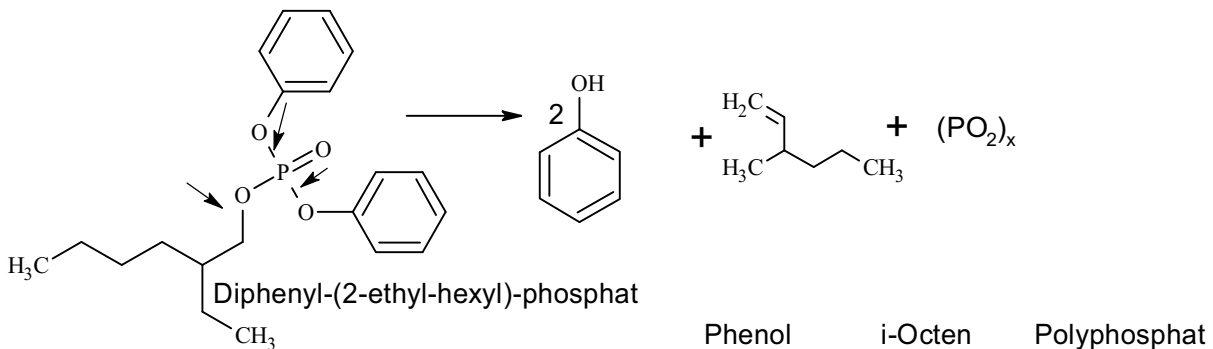
		C6	0,38
Gesamtstoffbilanz	V2	Hepten	0,03
	740°C	Heptan	0,00
Wasserstoff	0,36	Dimethylcyclopentadien	0,17
Kohlenmonoxid	4,54	Methylhexatrien	0,01
Kohlendioxid	16,34	C7	0,23
Methan	9,52	Methylheptan	1,39
Ethen	7,32	Aliphaten	4,28
Ethin	0,11	Benzol	6,37
Ethan	1,06	Toluol	2,78
Propen	1,54	Xylole	0,58
Propan	0,09	BTX	9,73
Propadien	0,05	Ethylbenzol	0,47
Propin	0,10	Styrol	2,86
n/iso-Butan	0,00	C3-Benzol	0,93
n/iso-Buten	0,54	Methylstyrol	1,14
Butadien	0,50	Dimethylstyrol	0,66
trans-2-Buten	0,03	Indan	1,53
cis-2-Buten	0,04	Naphthalin	3,74
Summe Gase	42,14	Aromaten	20,18
1-Penten	0,01	Heptadienol	0,11
i-Butadien	0,06	Hexanol	0,04
i-Buten	0,17	Ethylhexanol	4,04
Pentadien	0,01	a,a-Dimethylbenzenethanol	0,02
Cyclopentadien	0,19	Benzoessäure	0,20
Cyclopenten	0,04	Phthalsäureanhydrid	2,49
C5	0,64	Bis-(Diethylhexyl)-phthalat	2,75
Methylpentan	0,01	Sauerstoffhaltige Verbindungen	9,66
Hexadien	0,01	n.i.	8,93
Hexen	0,10	n.d.	0,61
Methylcyclopentan	0,02	Summe Öle	
Methylcyclopentadien	0,42	Wasser	2,17
Methylcyclopenten	0,09	Ruß	2,05
Hexatrien	0,10	Summe	99,74
Cyclohexen	0,20		

4.1.3 Pyrolyse von Diphenyl-(2-Ethylhexyl)-phosphat

Bei dem Einsatzstoff handelt es sich um einen Weichmacher, der vorwiegend in flammgeschützten PVC-Anwendungen eingesetzt wird z.B. für Transportbänder. Wie in Tabelle 33 zu erkennen ist, entsteht bei der Pyrolyse von Diphenyl-(2-ethylhexyl)-phosphat vorwiegend Phenol.

In der leichtsiedenden Fraktion ließ sich kein Phosphor nachweisen. Der Phosphorgehalt steigt mit zum Destillationsrückstand an. Dieses kann mit dem hohen Siedepunkt des Flammenschutzmittels erklärt werden, welches teilweise unzersetzt aus dem Reaktor verdampft ist. Dieses konnte im GC nachgewiesen werden.

Aus der Elementarbilanz geht hervor, dass beim Ausbrennen des Reaktors nicht die gesamte fehlende Phosphormenge gefunden wurde. Ein großer Teil muss mit einem in der Bilanz fehlenden Anteil an Sauerstoff und Kohlenstoff im Reaktor verblieben sein. Das atomare Verhältnis der im Reaktor verbleibenden Elemente Kohlenstoff, Phosphor und Sauerstoff beträgt 2:3:5 und würde so auch gut in die Vorstellung passen, dass nach der Abspaltung des Phenols eine vernetzte Polyphosphorsäure zurückbleibt.



Zurück bleibt eine Polyphosphorsäure. Auch bei Bränden kommt es im ersten Schritt zu einer Pyrolyse der Kunststoffe, die dann zu brennbaren flüchtigen Komponenten führen. Es ist daher zu vermuten, dass es auch im Brandfall zur Freisetzung von Phenol kommen kann. Auf einen Eintrag von Diphenyl-(2-ethylhexyl)-phosphat und PVC wurde verzichtet, um die Bildung von chlorierten Phenolen nicht unnötig herbeizuführen. Diese wurden bei Pyrolyse-GC/MS-Untersuchungen, die mit dieser Mischung durchgeführt wurden, nicht nachgewiesen. Die Wiederfindung des Phosphors gelang nur unzureichend. Da der Reaktor zur Bilanzierung der im Reaktor verbliebenen Anorganik ausgebrannt werden musste und die Gase durch Waschflaschen geleitet wurden. Bleibt zu vermuten, dass die Polyphosphorsäure nur unzureichend verflüchtigt werden konnte.

Tabelle 33: Gesamtstoffbilanz von Versuch 3: Pyrolyse von Diphenyl-(2-ethylhexyl)-phosphat in m%

Versuch	DPEHP	Versuch	DPEHP
Temperatur	740°C	Temperatur	740°C
Wasserstoff	0,13	Hexen	0,13
Kohlenmonoxid	0,55	C6EN	0,00
Kohlendioxid	0,00	Hexadien	0,02
Methan	2,81	i-Penten	0,03
Ethan	0,26	Dimethylbuten	0,04
Ethen	1,76	Methylpentadien	0,05
Propan	0,01	Methylcyclopenten	0,04
Propen	0,16	Cyclohexadien	0,04
i-Buten	0,05	Cyclohexen	0,03
Ethin	0,01	Methylhexen	0,08
2-Buten	0,05	i-Octen	14,31
1-Buten	0,02	Summe Aliphaten	15,75
i-Buten	0,05	Benzol	4,67
cis-2-Buten	0,01	Toluol	0,91
C4EN	0,01	Ethylbenzol	0,12
1,3-Butadien	0,05	Xylol	0,19
Summe Gase	745,93	Summe BTX	5,89
C5AN	0,02	Styrol	0,32
C5EN	0,04	Summe Sonstige	27,99
Cyclopenten	0,00	Phenol	36,76
Penten	0,10	Cresol	0,60
Penten	0,10	Triphenylphosphat	0,75
2-Methyl-1-penten	0,00	n.i.	4,57
C5EN	0,04	Destillationsrückstand	19,11
Pentadien	0,28	Reaktorrückstand	9,03
C5EN	0,04	Bilanz	98,69
Cyclopentadien	0,08		
Pentadien	0,28		

4.2 Pyrolyse von Weich-PVC-Produkten

4.2.1 Problemstellung

Die folgenden Versuche mit realen PVC-Einsatzmaterialien sollen das Verhalten und den Einfluss der eingesetzten Additive auf Pyrolyseprodukte klären. Dabei sind folgende Fragestellungen zu beantworten:

- Wie reagieren die ins PVC eingesetzten Füllstoffe vornehmlich CaCO_3 mit der entstehenden Salzsäure?
 - Wie groß ist der Umsatz der Füllstoffe?
 - Muss bei dem Einsatz von füllstoffreichen Edukten mit den gleichen Schwierigkeiten gerechnet werden, wie bei dem Einsatz von Dolomit oder CaO als Absorptionsmittel?
 - Haben die eingesetzten Füllstoffe einen Einfluss auf die Bildung von chlororganischen Verbindungen?
- Mit welcher Verteilung des gebildeten Chlorids auf die einzelnen Fraktionen ist zu rechnen?
- Wie verhalten sich die eingesetzten Weichmacher?
 - Gibt es Probleme mit chlorierten Weichmacherbruchstücken?
 - Führen die gebildeten Weichmacherabbauprodukte zu Verengungen der Rohrquerschnitte der Anlage?
- Wie verteilen sich die als Stabilisatoren eingesetzten Metalle auf die unterschiedlichen Fraktionen?
- Lassen sich bei niedrigen Einsatztemperaturen nennenswerte Mengen des Weichmachers zurückgewinnen?
- Welche Qualität haben die bei der Pyrolyse gebildeten Produkte? Lassen sich die gebildeten Chloride aus der organischen Matrix herauslösen?
- Lassen sich auf Grund der aggressiven HCl nennenswerte Mengen an Eisenverbindungen nachweisen?
- Welche Schlussfolgerungen lassen sich bei einem Vergleich mit anderen chlorierten Kunststoffen für die Bildung von chlororganischen Produkten bei der Pyrolyse ziehen?

4.2.2 Das Einsatzmaterial

Die Pyrolyse von PVC wurde an drei für das Spektrum an Weich-PVC-Anwendungen typischen Produkten durchgeführt. Ausgewählt wurden dafür:

1. ein glasklarer Schlauch als ein Beispiel für eine Vielzahl von Produkten ohne Füllstoffe, wie z.B. Folien und Dachplanen.
2. Ein Bodenbelag als ein Beispiel für Weich-PVC-Produkt, dessen Füllstoffgehalt im mittleren Bereich liegt.
3. Kabelmäntel und Kabelisolierungen als Weich-PVC-Produkte, deren mittlerer Füllstoffgehalt äquimolar zur eingesetzten Chlormenge ist.

In der hier vorliegenden Arbeit werden diese Einsatzstoffe wie folgt benannt:

1. Schlauch S
2. Bodenbelag BB
3. Kabel K

Die Kabelmäntel und Kabelisolierungen bestehen aus einer Mischung verschiedener Altkunststoffe aus dem Postkonsumbereich, während es sich beim Schlauch und beim Bodenbelag um Neuware handelt. Der Schlauch hat einen Durchmesser von ca. 1,5 cm, ist transparent und wird in chemischen Laboratorien häufig für Kühlleitungen eingesetzt. Der Bodenbelag besitzt eine Schaumschicht und eine Deckschicht. Die Kabelummantelungen und Kabelisolierungen wurden von einem Hamburger Verwertungsbetrieb bezogen. Es handelt sich dabei um verschiedene Abschnitte, die sich hinsichtlich des Durchmessers und der Farbe voneinander unterscheiden.

Es wurde eine Zusammensetzung der Probe ausgewählt, die aus gleichen Längen bestand, sodass der Anteil von Isolierungen und Ummantelungen einem realistischen Verhältnis entspricht. Der vorhandene Füllstoff, der für einen Abstand der einzelnen Stränge sorgt, wurde nicht mit eingesetzt, da er nicht aus PVC bestand. Die bei der Versuchsplanung angestrebte Zusammensetzung dieser unterschiedlichen Weich-PVC-Produkte wurde durch verschiedene Analysen bestätigt.

Die Produkte unterscheiden sich im Wesentlichen hinsichtlich ihres Gehalts an Füllstoff. Bei dem Füllstoff handelt es sich bei allen Einsatzprodukten um Calciumcarbonat. Zudem unterscheiden sie sich in der Art der eingesetzten Weichmacher, die dem Anforderungsprofil der betrachteten Produktgruppen entspricht. Das massenprozentuale Verhältnis von PVC zu Weichmacher liegt bei allen Einsatzmaterialien zwischen 1,3 und 1,4 und ist daher in etwa gleich.

Es wird davon ausgegangen, dass das PVC in der Pyrolyse vollständig dehydrohalogeniert wird. Es entsteht also Salzsäure und zurück bleibt ein Polyingerüst. Die so entstandene Salzsäure kann mit dem eingesetzten Füllstoff und den Stabilisatoren zu Chloriden reagieren.

Dabei wird Wasser und Kohlendioxid freigesetzt. Werden alle so entstandenen anorganischen Reaktionsprodukte vom Einsatzstoff abgezogen, bleibt das Polyingerüst und der Weichmacher als so genannter organischer Teil der eingesetzten Weich-PVC-Edukte übrig. Aus Tabelle 34 geht hervor das bei allen Einsatzprodukten von einem etwa gleichen Verhältnis von Polyin zu Weichmacher ausgegangen werden kann. Damit wird es möglich die Pyrolyseprodukte der unterschiedlichen Edukte miteinander zu vergleichen.

Tabelle 34: Verhältnis von eingesetztem Polyin zum Weichmacher (WM) bezogen auf die Organik

	Schlauch (S)	Bodenbelag (BB)	Kabel (K)
Polyin	24,32	21,68	16,70
WM	43,70	35,60	31,60
Summe	68,02	57,28	48,30
Polyin	35,75	37,85	34,58
WM	64,25	62,15	65,42
Summe	100,00	100,00	100,00
Polyin/WM	6/10	6/10	5/10

4.2.3 Analytik der Weich-PVC-Produkte

Folgende Methoden wurden zur Charakterisierung der Weich-PVC-Produkte eingesetzt:

- Elementaranalyse
- Wickbold
- ICP
- AAS
- GC
- Pyrolyse-GC/MS

4.2.4 Rückschlüsse auf die Zusammensetzung

Mithilfe der gefundenen Elementkonzentrationen wurde rekursiv auf die wahrscheinlichste Konzentration der verschiedenen Einsatzstoffe geschlossen. Die Elementkonzentrationen sind

in Tabelle 35 aufgeführt. Die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff wurden über die Elementaranalyse bestimmt. Die Chlorkonzentration wurde nach Wickbold bestimmt. Die Konzentration der Metalle ergibt sich aus den AAS-Messungen und den ICP-AES-Messungen.

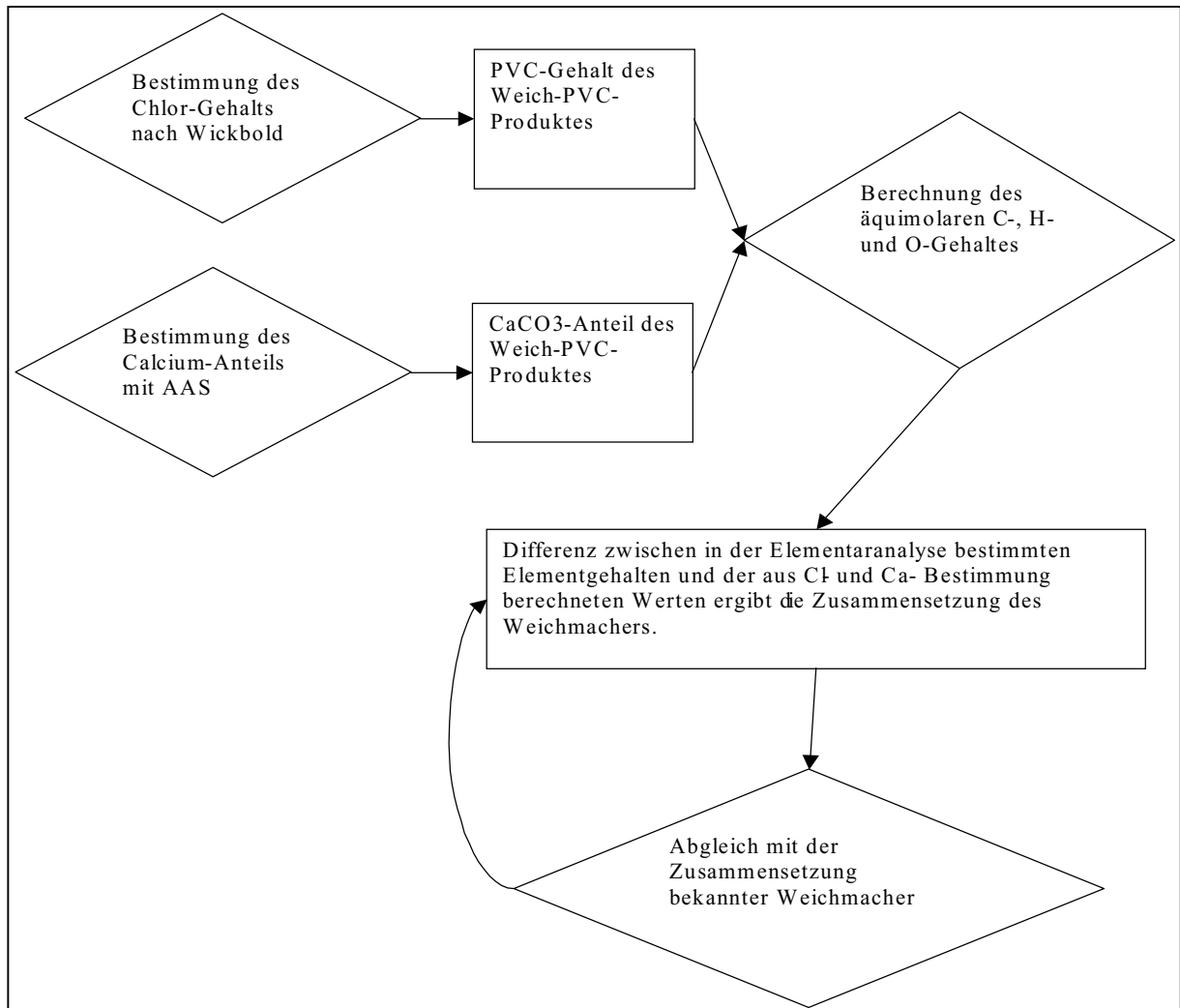


Abbildung 30: Verfahren zur Bestimmung der Produkte

Für die Bestimmung des Calcium und des Bleigehaltes wurden jeweils die Mittelwerte aus beiden Messungen eingesetzt. Zunächst wurde der PVC-Gehalt aus dem Gehalt an Chlor berechnet und der Calciumcarbonatanteil aus dem in der AAS und der ICP-AES ermittelten Ca-Gehalten der Proben. Der Rest besteht aus dem Weichmacher und den Stabilisatoren. Da der Stabilisatorgehalt denkbar klein gegen den Weichmacheranteil ist, wird die Differenz zwischen der Elementaranalyse und dem schon bestimmten PVC und Füllstoffanteilen dem Weichmacher zugerechnet. Später wurden dann aus den Metallgehalten die Stabilisatoren mit in die Rechnung einbezogen. Das Analysenschema ist in Abbildung 30 dargestellt. Daraus ergeben sich die Werte der Tabelle 35.

Tabelle 35: Zusammensetzung der Einsatzstoffe

	Schlauch (S)	Bodenbelag (BB)	Kabel (K)
Aschegehalt	0,1	11,5	25
Elementarzusammensetzung			
C	49,94	46,87	42,35
H	8,66	4,8	6,8
O	9,44	14,33	17,17
Cl	31,86	28,4	21,89
Ca	0,04	5,75	11,4
Pb			0,9
	99,79	99,55	99,89
Spurenkomponenten	Ba, Zn, Al	Mg, Al, Fe, Zn, Ti, Ba, Sr	Al, Mg, Fe, S, Sr, Cu

Die so erstellten Rezepturen für die Ausgangsmaterialien lassen sich mit der Elementarbilanz vergleichen. Die nach dem Verfahren erhaltenen Ausgangsrezepturen sind in Tabelle 36 dargestellt.

Zur Bestimmung der in den Edukten vorhandenen Weichmachern wurden die Kunststoffe mit Dichlormethan versetzt und gerührt. Durch Zugabe von DEHP und mithilfe einer für Weichmacher geeigneten GC-Applikation wurden die Weichmacher durch Vergleich der Retentionszeiten bestimmt.

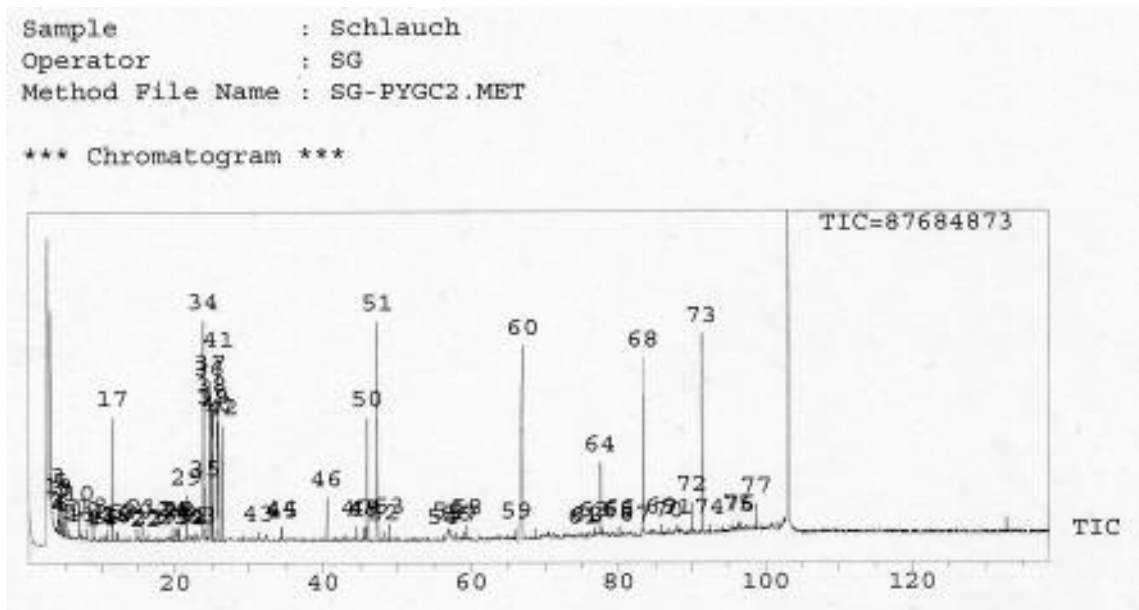


Abbildung 31: Pyrogramm vom Schlauch bei 550°C: 17=Benzol, 34 - 42=C8, 51=2-Ethylhexanol, 60=Phthalsäureanhydrid, 68=Benzoessäurepentylester, 77=Di-n-octylphthalat

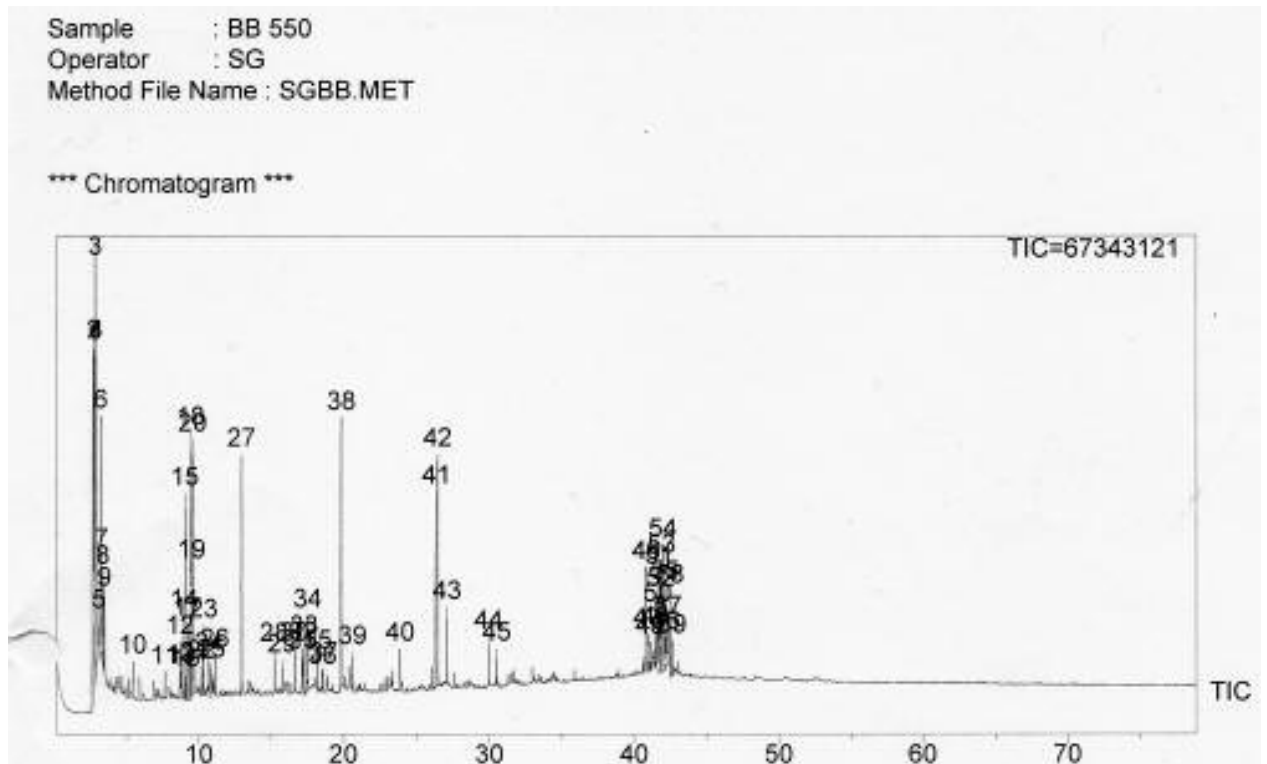


Abbildung 32: Pyrogramm vom Bodenbelag bei 550°C: 20=Butanol, 27= Toluol, 38=Benzylchlorid, 41,42= Phthalsäureanhydrid, 46ff=Benzyl-butyl-phthalat

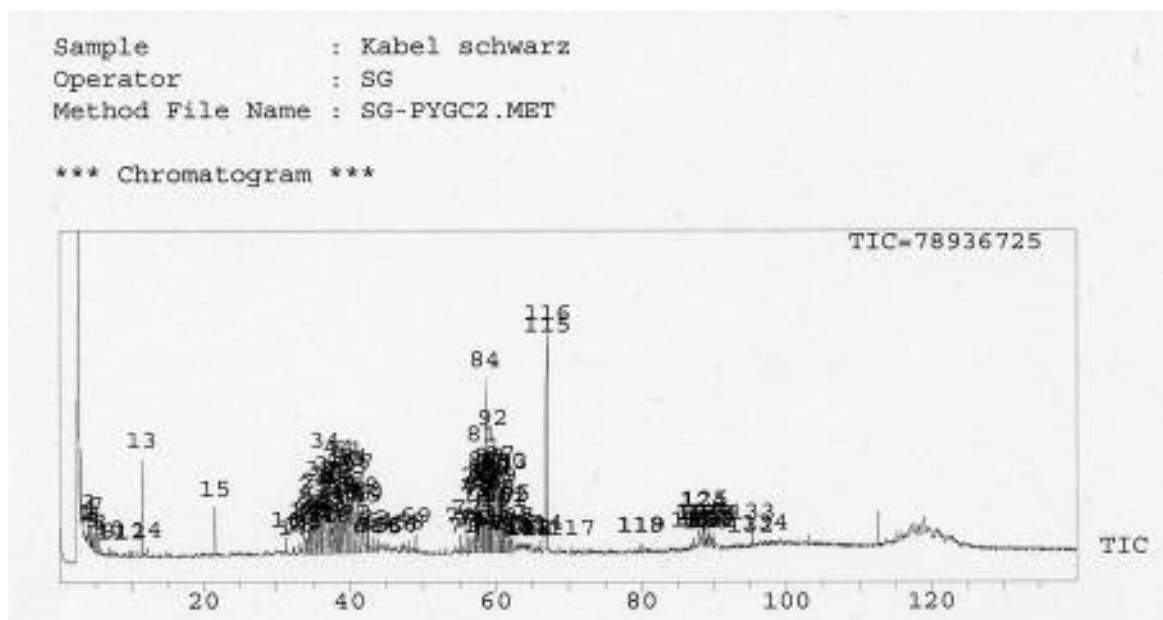


Abbildung 33: Pyrogramm vom Kabel bei 550°C: 13=Benzol, 16 - 69=C10, 84=Benzoessäure, 115= Phthalsäureanhydrid

Mit Hilfe der am Pyro-GC/MS erstellten Pyrogramme lässt sich eine eindeutige Zuordnung der enthaltenen Weichmacher vornehmen. Dabei ergibt sich, dass im Schlauch ein Dioctylphthalat (DOP) enthalten ist, im Bodenbelag ein Benzyl-Butyl-Phthalat (BBP) und im

Kabel ein Isodecanylphthalat (IDP). Es fällt auf, dass besonders beim Kabel für die aliphatischen Reste des Weichmachers ein Isomerengemisch eingesetzt wird. Außer den C10 Bruchstücken sind daher auch C11-Verbindungen zu finden. Auffällig hoch ist der im Kabel eingesetzte Stabilisatorgehalt, der auf den erforderlichen Flammschutz bei Elektronik-Bauteilen zurückzuführen ist. Er entspricht aber dem Stabilisatorgehalt von typischen Kabelzusammensetzungen.

Tabelle 36: Zusammensetzung der Edukte

	Schlauch (S)	Bodenbelag (BB)	Kabel (K)
PVC	56,2	50,1	38,6
CaCO₃	0	14,4	28,5
Weichmacher	DOP	BBP	IDP
	43,7	35,6	31,6
Stabilisatoren	0,2		1,3

Tabelle 37: Vergleich zwischen den Werten für H und C, die aus der Elementaranalyse erhalten wurden, und den nach Abb. 29 berechneten Werten, die in der Tabelle mit* gekennzeichnet sind

Elemente	Schlauch (S)		Bodenbelag (BB)		Kabel (K)	
C	49,94*	51,02	46,87*	42,00	42,35*	37,90
H	8,66*	6,64	4,84*	4,80	6,18*	4,40
O	9,44*	10,23	14,33*	19,03	17,17*	22,20
Cl	31,86	31,86	28,40	28,40	21,89	21,89
Ca			5,55	5,55	11,4	11,4
Sonst.	0,13	0,13			0,9	0,9
Summe	100,03	99,79	100,00	99,78	99,31	99,72

Zur Überprüfung der in Tabelle 37 gemachten Annahmen über die Zusammensetzung der Einsatzmaterialien werden die so berechneten Elementarzusammensetzungen mit der Elementaranalyse verglichen. Die Werte stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein. Dabei fällt auf, dass insbesondere bei den stark füllstoffhaltigen Materialien (Bodenbelag und Kabel), die zudem auch noch inhomogen sind, kleinere Abweichungen zu erkennen sind. Die berechneten Massenprozent an Kohlenstoff und Wasserstoff sind höher als die durch die Elementaranalyse bestimmten.

4.2.5 Versuchsbedingungen

Die Parameter für die Durchführung der Versuche sind in Tabelle 38 aufgelistet. Die mittleren Temperaturen für die Einsatzstoffe lagen bei ca. 550°C und bei 730°C. Damit wurden für die Versuche Temperaturen ausgewählt, die das Temperaturspektrum für die Pyrolyse von Einsatzstoffen nach dem Hamburger-Verfahren abdecken. Damit wird es möglich, den Einfluss der Temperatur auf die gebildeten Produkte abzuschätzen. Nach Angaben von Menzel scheint die Pyrolyse von PVC keine große Temperaturabhängigkeit zu besitzen, bei der Pyrolyse der Weichmacher muss aber von einem Temperatureinfluss ausgegangen werden [Menzel]. Die Versuchstemperaturen schließen an die von Balcerek [Balcerek] gewählten Pyrolysebedingungen für Weich-PVC-Produkte an und liegen unter den von Menzel gewählten Temperaturen.

Die Eintragsmengen konnten mit zunehmendem Füllstoffanteil gesteigert werden, da sich dadurch das Material über die Dosier- und Eintragschnecke besser zuführen ließ. Auch konnte der Durchsatz pro Stunde erheblich gesteigert werden. Der Durchsatz anorganischen Materials blieb aber nahezu konstant.

Die Versuche wurden mit Stickstoff als Wirbelgas durchgeführt und nicht wie häufig üblich mit Kreisgas. Damit sollte umgangen werden, dass insbesondere durch die im Kreis geführte Salzsäure verstärkt Sekundär-Reaktionen ablaufen. Durch die hohe Verdünnung des Gases werden Sekundärreaktionen unterdrückt. Dadurch kann bei den gebildeten Produkten eine bessere Reproduzierbarkeit erreicht werden. Ein Herauswaschen der gebildeten Salzsäure aus dem Kreisgas würde eine aufwendige Trocknung des Gases mit voraussichtlich hohen Druckverlusten nach sich ziehen und wurde daher verworfen.

Tabelle 38: Versuchsbedingungen

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	544,82	727
Verweilzeit Reaktor [s]	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,2
Kunststoffeintrag [g]	177,13	167,36	152,26	193,34	247	229,81
Eintragsdauer [h]	03:10	02:54	03:13	03:48	03:16	01:43
Durchsatz [g/h]	55,94	57,71	47,33	50,88	75,61	133,87
organischer Anteil	66,76	68,38	54,21	57,61	42,83	45,77
organischer Durchsatz [g/h]	37,34	39,46	25,66	29,31	32,38	61,27
Wirbelsand [g]	500	500	500	500	500	500
Wirbelgasstrom [m ³ /h]	1,12	1,32	1,12	1,36	1,23	1,43
Verweilzeit [s] in der Wirbelschicht	0,74	0,68	0,74	0,66	0,70	0,65

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	544,82	727
Verweilzeit Reaktor [s]	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,2
Freeboard	1,97	1,62	1,96	1,56	1,77	1,48
Reaktor gesamt	2,71	2,29	2,70	2,22	2,47	2,13
Atomares Verhältnis $2\text{Cl}/\text{Ca}^{2+}$	0	0	2,9	2,9	1	1

Aus den in Tabelle 38 dokumentierten Versuchsbedingungen lässt sich erkennen, dass der Eintrag an Organik bei allen Versuchen außer bei K2 nahezu konstant ist. Die Eintragsdauern lagen im Schnitt bei 3 Stunden. Immer wieder kam es beim Eintragen des elastischen Materials zu Verklebungen der Eintragsschnecke, die dann durch ein Abstellen der Dosierschnecke mit der Hand wieder zum Laufen gebracht werden musste. Es war auch ein Steigen des Druckabfalls über den Zyklon zu beobachten. Unterhalb der Eintragsschnecke wurden am Ende des Versuchs häufig Aufsinterungen beobachtet. Ebenso ist ein Zuwachsen des Rohrs zwischen Zyklon und Kühler und an der Rohrverengung des Zyklons beobachtet worden.

Während der Versuche wurde beobachtet, dass sich der zu Versuchsbeginn bildende weiße Nebel vornehmlich am e-Filter abschied. Dabei handelte es sich um Phthalsäureanhydrid, wie an den Nadeln erkennbar war. Außerdem verfärbte sich das am Intensivkühler abscheidende Wasser-Öl-Gemisch im Lauf des Versuchs schwarz.

4.2.6 Massenbilanz

Die in Tabelle 39 vorgelegte Verteilung der Produktfraktionen spiegelt die Produktfraktionen so wieder, wie sie in der Abscheidung der LWS1 nach Ende der Versuche wiedergefunden wurden.

Der Reaktorrückstand und die Zyklonfraktion entstammen also ohne Abzüge den gefundenen Feststoffen und Aufsinterungen. Die im Stahlkühler und im E-Filter gefundenen Fraktionen gehen als Teer und hochsiedendes Öl in die Massenbilanz ein. An den beiden Intensivkühlern wird das stark HCl-haltige Wasser zusammen mit einer kleinen Öl-Fraktion abgeschieden. Die Gasfraktion setzt sich zusammen aus der in den Waschflaschen abgeschiedenen HCl und den anderen Gasen. Der Anteil der Gase ergab sich aus der gaschromatografischen Analyse der Wirbelgase und dem am Gasometer abgelesenen Volumen. Von dem am Gasometer abgelesenen Volumen muss das Volumen der gasförmigen Salzsäure unter Versuchsbedingungen abgezogen werden. Dabei wird vereinfachend von einer gleichmäßigen Verteilung der Salzsäure auf alle Gasproben ausgegangen. Die Abweichungen, die sich bei

der Bilanzierung der Edukte und Produkte ergeben, wurden nicht auf die Fraktionen verteilt. Die positiven Abweichungen können sich durch das hygroskopische Verhalten des gebildeten Calciumchlorids erklären lassen. Auf Grund der geringen Größe der Anlage und der extrem heterogenen Zusammensetzung der Edukte ergibt sich insbesondere durch Eintragsschwankungen ein relativ großer Fehler bei der Gasanalytik, da der Anteil an Fremdgasen im Wirbelgas relativ gering ist. Es kann näherungsweise davon ausgegangen werden, dass ein Teil des beim Versuch gebildeten Wassers, der dem Sättigungsdampfdruck bei Abscheidetemperatur entspricht, mit dem Wirbelgas in den Waschflaschen abgeschieden wurde. Diese Menge lässt sich jedoch auf Grund des Wasserverlustes der Waschflaschen nicht quantifizieren.

Tabelle 39: Massenbilanz

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit Reaktor [s]	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,1
Einwaagen [g]						
Kunststoff	177,13	167,36	152,26	192,04	247	229,81
Sand	500	500	500	500	500	500
Summe	677,13	667,36	652,26	692,04	747	729,81
Auswagen [g]						
Gase ohne HCl	49,9	67,2	35,8	68,7	69,4	90,8
HCl	56,8	53,2	34,2	39,2	5,2	12,7
Wasser/Öl	10,1	3,3	10,1	15,1	22,9	16,1
Öl/Teer	41,7	24,4	34,3	21,3	48,5	19,3
Zyklon	7,2	16,9	4,0	20,0	18,3	30,1
Sand	510,2	499,68	533,34	531,5	582,7	555,4
Summe	675,9	664,7	651,8	695,8	747,0	724,4
Bilanzverlust [g]	1,21	2,70	0,52	3,80	0	5,44
Bilanzverlust [m%]	0,18	0,40	0,08	-0,55	-	0,73

Die im Reaktor und im Zyklon abgeschiedenen Feststoffe wurden mit einem Mörser homogenisiert und wieder in die Fraktion zurückgegeben.

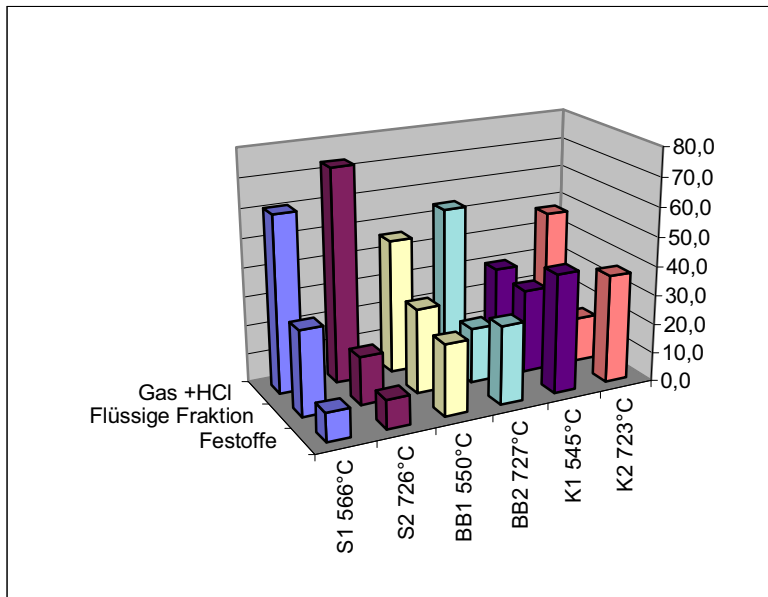


Abbildung 34: Verteilung auf die Fraktionen in m%

Die Anteile der verschiedenen Fraktionen lassen sofort erkennen, dass erwartungsgemäß die gasförmige Fraktion auch bei den niedrigen Temperaturen einen großen Anteil ausmacht. Das ist zum einen auf den hohen Salzsäureanteil zurückzuführen, aber auch durch die hohe Gasverdünnung durch den Stickstoffstrom bedingt. Es ist daher nur schwer möglich die niedrig siedenden Komponenten, die bei Kreisgasführung in den Intensivkühlern als leichtsiedende Öle zurückgehalten werden, aus dem Gas abzutrennen. Die Verbindungen über C4 werden in der Gesamtstoffbilanz den Gasen zugerechnet, der Rest den Ölen. Der zunehmende Füllstoffgehalt macht sich durch eine anwachsende Feststofffraktion bemerkbar. Hier deutet sich eine Umsetzung des Füllstoffs mit der entstandenen Salzsäure an, die deutlich erkennbar in den Waschflaschen fehlt.

Tabelle 40: Prozentuale Verteilung der Produkte in m%

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566,0	726,1	550,0	727,2	544,8	727,7
Gas	28,3	40,8	23,6	35,1	28,1	40,4
HCl	32,3	32,3	22,5	20,0	2,1	5,7
Gas + HCl	60,6	73,1	46,1	55,1	30,2	46,1
Öl/Wasser	5,7	2,0	6,7	7,7	9,3	7,2
Teer/Öl	23,7	14,8	22,6	10,9	19,6	8,6
Flüssige Fraktion	29,5	16,8	29,3	18,6	28,9	15,8
Zyklonfraktion	4,1	10,3	2,6	10,2	7,4	13,4

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566,0	726,1	550,0	727,2	544,8	727,7
Reaktorrückstand	5,8	-0,2	22,0	16,1	33,5	24,7
Feststoffe	9,9	10,1	24,6	26,3	40,9	38,1
Ausgangsmaterial	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Nur kurz soll hier eine Betrachtung der Chlorverteilung auf die einzelnen Fraktionen vorweggenommen werden. In Abbildung 35 ist die starke Abhängigkeit der Chlorverteilung gut zu erkennen, je höher der Füllstoffanteil, desto mehr wird im Reaktor und auch im Zyklon zurückgehalten. Bei höheren Temperaturen steigt der Chlor-Anteil im Zyklon. Außerdem wird ein klarer Zusammenhang zwischen Füllstoffmengen und der Belastung der Öle durch Chlorid erkennbar.

Es lässt sich zeigen, dass es zu einer Konzentration des eingesetzten Chlors in der Gasphase und in der Feststofffraktion kommt.

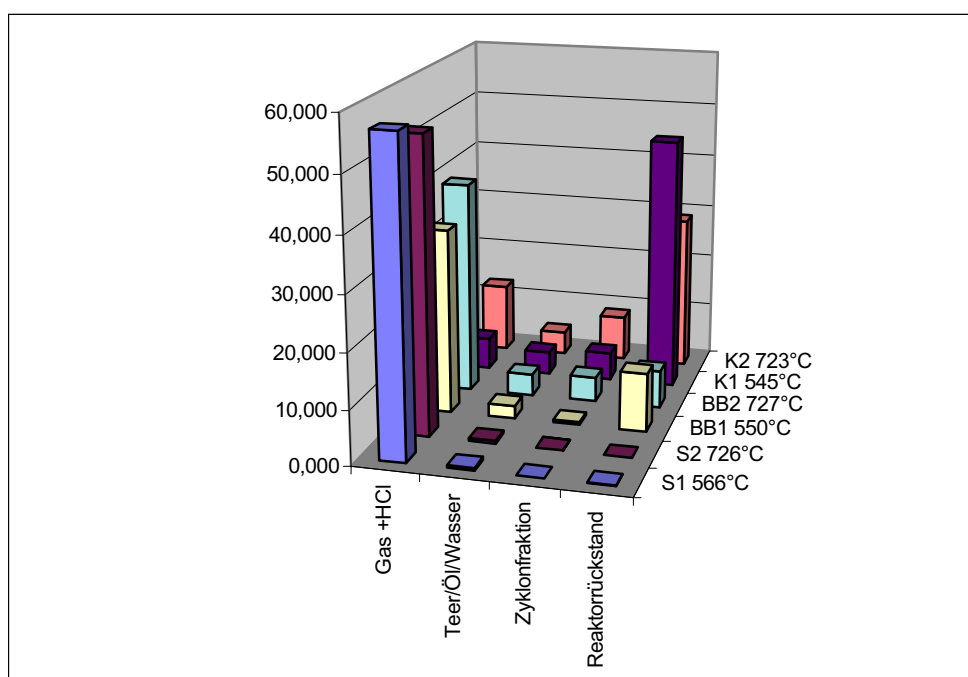


Abbildung 35: Die Verteilung des Chlors auf die einzelnen Fraktionen

4.2.7 Organikbilanzen

Die Einsatzprodukte unterscheiden sich in den Füllstoffanteilen. Die Massenbilanzen, die sich aus den GC-Analysen ergeben, lassen sich in Bezug auf die Produkte, die aus dem eingesetzten PVC und dem Weichmacher entstanden sind, nur sinnvoll miteinander in Beziehung setzen, wenn vorher der Anteil der anorganischen Verbindungen aus der Bilanz herausgezogen wird. Es wird also der Calciumchloridanteil, die entstandene Salzsäure, das aus dem Calciumcarbonat entstandene Kohlendioxid und das Wasser aus den Bilanzen gerechnet. Bei dem Kabel wurde also ein Anteil von 50% Anorganik abgezogen, beim Bodenbelag 40% und beim Schlauch ca. 30%. So wird von der Gasfraktion, der aus dem Carbonat entstandene Kohlendioxid-Anteil abgezogen und aus den Feststofffraktionen und den Ölen der den Metall- und Chlorid-Gehalten entsprechende Anteil. Aus der Tabelle 41 kann der auf den Anteil an Organik im Edukt normierte Anteil der Fraktionen abgelesen werden.

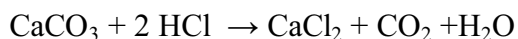
Tabelle 41: Massenbilanz für den organischen Anteil

Versuch	S1	S 2	BB 1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit Reaktor	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,1
[s]						
Summe Feststoffe	15%	15%	22%	26%	21%	19%
Wasser/Öl	7%	3%	4%	3%	8%	2%
Öl/Teer	35%	22%	42%	19%	39%	18%
Gas	42%	61%	32%	52%	33%	60%
Summe	100%	100%	100%	100%	100%	100%

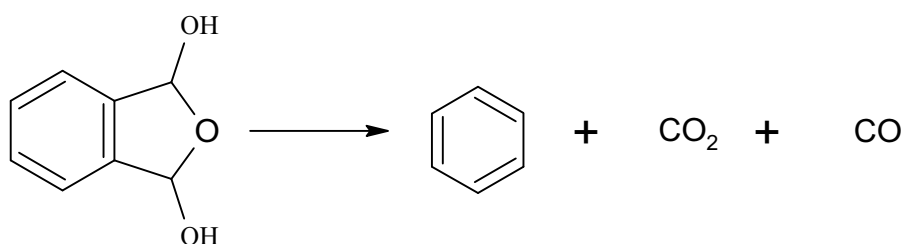
4.2.8 Gasfraktionen

Die Gasfraktion wird im Wesentlichen durch hohe Anteile an Kohlenoxid und Chlorwasserstoff charakterisiert. Der Chlorwasserstoff wird hier nicht der Gasfraktion zugerechnet. Die in der Pyrolyse eingesetzten Weich-PVC-Produkte besitzen auf Grund der sich unterscheidenden Füllstoffanteile HCl-Konzentrationen in der Gasfraktion (ohne N₂), die zwischen 6 und 60% liegen. Die enthaltenen Konzentrationen lassen sich also ohne Salzsäure besser miteinander vergleichen. Der eigentliche organische Anteil liegt bei etwa 40%. Hinzu kommt, dass durch die starke Verdünnung des Produktgases mit dem Wirbelmedium Stickstoff die Kühlleistung der Anlage nicht ausreicht und viele höhersiedende Verbindungen in der Gasfraktion zu finden sind. Der Stickstoffanteil lag bei den Versuchen zwischen 94 und 97%. Die quantitative Erfassung der höhersiedenden Verbindungen konnte durch die verkürzte GC-Methode entscheidend verbessert werden (siehe Kapitel 6.2.1.1).

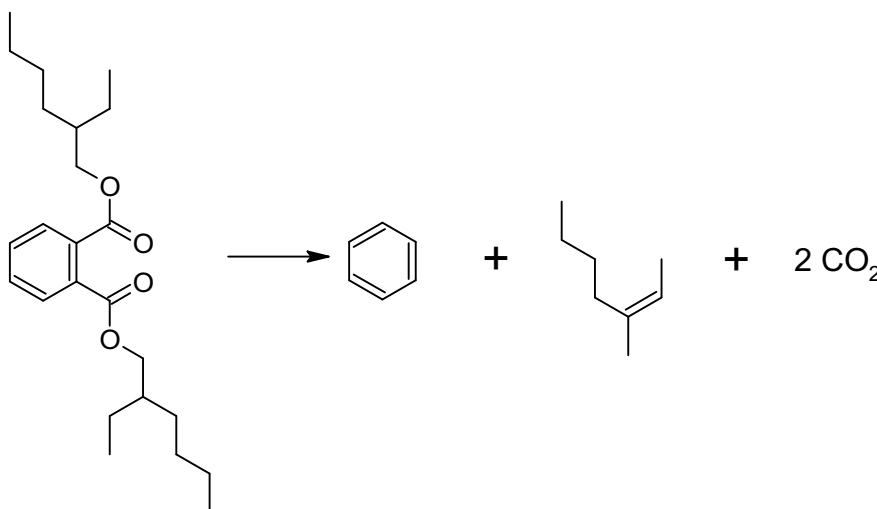
Die hohen Anteile an Kohlendioxid und Kohlenmonoxid können auf die Reaktion von Salzsäure mit Calciumcarbonat und dem Zerfall der Phthalate zurückzuführen sein.



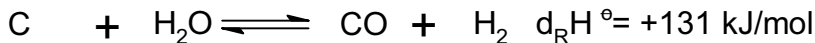
Pro Phthalatsäureanhydrid-Molekül kann maximal ein Kohlenmonoxid und ein Kohlendioxidmolekül freigesetzt werden. Die vorgeschaltete Reaktion zum Phthalsäureanhydrid läuft nach einer doppelten McLafferty-Umlagerung ab [Organikum, S. 112].



Der Weichmacher kann aber auch direkt zu Benzol, i-Octen und CO_2 reagieren.



Auf Grund des Boudouard-Gleichgewichtes ist anzunehmen, dass bei höheren Temperaturen sich das Verhältnis von CO_2 zu CO verschiebt. Außerdem ist eine Reaktion des gebildeten Wassers mit Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid und Wasserstoff möglich. Auf Grund der kurzen Verweilzeiten im Reaktor werden die thermodynamisch festgelegten Gleichgewichtskonzentrationen jedoch nicht erreicht und unterliegen dadurch der kinetischen Kontrolle. Deshalb sind genaue Voraussagen über die zu erwartenden Produkte nicht ohne weiteres möglich.



Die restlichen Gasanteile sind vorwiegend auf die pyrolytische Zersetzung der aliphatischen Weichmacherreste zurückzuführen. Auffällig ist der hohe Anteil von Ethan und der niedrige Anteil von Propan bei den 550°C-Versuchen. Das Verhältnis von Ethen zu Propen entspricht bei den Versuchen mit niedriger Temperatur dem von Kastner gefundenen von 1:1 [Kastner]. Dagegen wäre mit einem niedrigeren Methananteil zu rechnen gewesen. Ins Auge sticht vor allem das bei 730°C gefundene Verhältnis von Methan zu Ethen zu Propen von 1:1:1, welches nicht mit der Pyrolyse von PE übereinstimmt. Eine mögliche Erklärung liegt zum einen in der niedrigeren Gasverweilzeit im Reaktor durch Online-Betrieb und zum anderen durch die ohnehin schon kurze Kettenlänge der aliphatischen Reste, bei der die nach dem β -Abbau der Kette entstehenden Enden stärker ins Gewicht fallen als das bei längeren Ketten der Fall ist.

Die anderen gefundenen aliphatischen Kohlenwasserstoffe und der hohe Toluol-Anteil in BB1 sind charakteristisch für die eingesetzten Weichmacher. Chloraliphatische Verbindungen ließen sich nicht nachweisen, auch nicht bei sorgfältigster Nachbearbeitung der mit dem MS aufgenommenen Spektren.

Tabelle 42: Gaszusammensetzung in m% ohne Stickstoff

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726,13	550	727,24	544,82	727,67
Verweilzeit Reaktor [s]	2,71	2,29	2,7	2,22	2,47	2,13
Wasserstoff	1,04	1,55	0,67	1,40	0,67	1,14
Kohlenmonoxid	12,52	15,66	0,00	10,93	1,50	18,76
Kohlendioxid	12,18	16,02	39,24	34,39	66,00	37,53
Methan	6,55	10,16	5,22	7,59	3,29	6,33
Ethan	6,25	4,00	4,28	2,10	1,54	2,00
Ethen	6,26	11,08	3,32	7,23	1,12	5,95
Propan	1,69	0,33	1,95	0,21	1,07	0,26
Propen	8,26	8,31	4,18	7,19	1,72	6,48
i-Butan	0,00	0,35	0,00	0,36	0,11	0,20
n-Butan	0,00	0,37	0,00	0,30	0,34	0,26
Propadien	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,09
trans-2-Buten	0,59	0,21	0,78	0,19	0,35	0,30
1-Buten	4,55	0,57	7,09	0,55	0,59	0,42

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726,13	550	727,24	544,82	727,67
Verweilzeit Reaktor [s]	2,71	2,29	2,7	2,22	2,47	2,13
i-Buten	0,84	0,91	0,45	0,88	0,50	1,45
cis-2-Buten	0,44	0,15	0,65	0,15	0,24	0,24
2-Methylbutan	0,00	0,03	0,00	0,02	0,06	0,03
n-Pentan	0,00	0,44	0,00	0,30	0,06	0,16
Rest C4	0,63	0,00	1,08	0,00	0,17	0,09
1,3-Butadien	2,54	3,81	0,95	4,68	0,50	3,82
Summe Gase	64,34	73,96	69,84	78,47	79,99	85,52
Cyclopenten	0,00	0,08	0,00	0,00	0,22	0,04
trans-2-Penten	0,00	0,05	0,00	0,00	0,30	0,03
2-Methyl-2-Buten	3,00	0,06	0,46	0,00	0,25	0,10
1-Penten	0,00	0,13	0,00	0,00	0,31	0,03
2-Methyl-1-Buten	0,00	0,01	0,00	0,00	0,29	0,09
cis-2-Penten	0,00	0,16	0,00	0,00	0,25	0,01
Cyclopentadien	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32	0,83
2-Methyl-1,3-Butadien	2,56	0,00	0,31	0,00	0,32	0,83
3-Hexen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
4-Methyl-2-Penten	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4-Methylcyclopenten	0,00	0,00	0,07	0,00	0,52	1,54
trans 1,3-Pentadien	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
cis 1,3-Pentadien	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
trans-2-Hexen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,01
Cyclohexen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,03
1-Hexen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,03
cis-2-Hexen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00
Methyl-1-penten	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hexadien	0,82	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00
Methylpentadien	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Methylcyclopentadien	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C6	2,34	1,28	4,12	0,00	1,07	0,13
Heptadien	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	0,00
Benzol	9,71	17,07	2,80	12,32	7,63	8,16
Hepten	2,39	0,00	9,09	0,00	0,23	0,00
C7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,79	0,07
Octen	12,40	0,00	1,05	0,00	0,61	0,00
C8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726,13	550	727,24	544,82	727,67
Verweilzeit Reaktor [s]	2,71	2,29	2,7	2,22	2,47	2,13
Toluol	1,45	5,28	10,42	7,96	2,79	2,95
C9	0,02	0,00	1,33	0,00	1,74	0,00
Xylol	0,00	0,49	0,00	0,05	0,00	0,00
n.i.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13
Summe höhere Kohlenwasserstoffe	34,69	24,61	29,64	20,33	19,11	15,04
Summe	99,03	98,56	99,48	98,80	99,10	100,56

Tabelle 43: Die Elementarzusammensetzung der Gasfraktion ohne HCl in m%

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566,00	726,13	550,00	727,24	544,82	727,67
Verweilzeit Reaktor [s]	2,71	2,29	2,70	2,22	2,47	2,13
C	73,82	67,19	61,45	58,96	45,55	55,26
H	12,21	10,84	9,50	8,60	4,96	7,26
O	16,01	20,59	28,53	31,25	48,84	38,01
Mittlere Gasdichte unter Versuchsbedingungen [kg/m ³]	1,12	1,11	1,09	1,12	1,12	1,13
C/H-Verhältnis	0,50	0,51	0,54	0,57	0,76	0,63

Tabelle 44: Elementarzusammensetzung der Gasfraktion mit HCl in m%

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566,00	726,13	550,00	727,24	544,82	727,67
Verweilzeit Reaktor [s]	2,71	2,29	2,70	2,22	2,47	2,13
C	34,64	38,45	31,88	37,50	42,21	48,59
H	7,16	7,40	6,23	6,49	4,81	6,71
O	7,51	11,78	14,8	19,88	45,27	33,42
Cl	50,69	42,37	46,83	36,14	7,70	11,29

Die Elementarzusammensetzung der Gasfraktion ergibt sich aus der Zusammensetzung der einzelnen Gasmoleküle. Der hohe Sauerstoff- und Chloranteil sind für einen niedrigen Heizwert verantwortlich, wie die nachfolgende Tabelle 45 zeigt. Besonders niedrig sind die unteren Heizwerte für die in die Pyrolyse eingesetzten Kabel-Abfälle. Der untere Brennwert für beide Kabelversuche liegt bei weniger als der Hälfte des beim Einsatz von der DSD-Leichtfraktion in die Pyrolyse.

Tabelle 45: Heizwerte der erzeugten Gase im Vergleich zu DSD-Kunststoffmüll und Erdgas

Versuch	S1	S2	BB2	BB3	K1	K2	DSD 730°C	Erdgas
Hu [MJ/kg]	37,1	33,3	26,3	37,5	14,1	23,0	50,6	20-38
Ho [MJ/kg]	39,4	35,1	27,8	39,7	14,9	24,2	48,2	
Hu pro kg Eintragsmaterial	11,3	13,9	6,3	10,8	4,0	9,6	16,2	

An der Gaszusammensetzung in Volumen-Prozent lässt sich deutlicher die molekulare Zusammensetzung des Gases erkennen. Dabei fällt insbesondere der hohe Wasserstoffanteil der 550°C-Versuche auf. Wie in der Tabelle 46 zu erkennen ist, liegt er zwischen 22 und 13%. Am einfachsten lässt sich der Schlauch mit anderen im AK-Kaminsky durchgeführten Versuchen vergleichen, da er keine Füllstoffe enthält. Bei einem Chloropren Versuch, bei dem ebenfalls mit Stickstoff gewirbelt wurde, werden bei 700°C leicht höhere Werte für den Wasserstoffanteil von 0,79 m% gefunden [Mennerich I]. Nach der Abscheidung der Salzsäure bleibt von dem PVC ein Polyengerüst zurück. Dieses Polyengerüst ist wenig flüchtig und besitzt auf Grund dessen eine höhere Verweilzeit im Reaktor als die übrigen Produkte. Auf Grund der längeren Verweilzeit können Verkokungsreaktionen eintreten, die verstärkt zur Bildung von H₂ beitragen.

Tabelle 46 Gaszusammensetzung ohne Stickstoff in Vol. %

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit Reaktor [s]	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,1
Wasserstoff	20,7	21,8	13,4	21,4	12,9	17,5
Kohlenmonoxid	15,5	16,1	0,0	11,9	2,2	20,8
Kohlendioxid	8,4	10,7	36,1	23,9	58,7	26,4
Methan	14,1	17,8	13,2	14,5	7,9	12,2
Ethan	6,5	3,7	5,8	2,1	2,0	2,0
Ethen	7,6	11,1	4,8	7,9	1,5	6,5

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit Reaktor [s]	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,1
Propan	1,3	0,2	1,8	0,1	1,0	0,2
Propen	6,1	5,5	4,0	5,3	1,6	4,7
i-Butan	0,0	0,2	0,0	0,2	0,1	0,1
n-Butan	0,0	0,2	0,0	0,2		0,1
Propadien	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
trans-2-Buten	0,0	0,1	0,6	0,1	0,3	0,2
1-Buten	2,4	0,3	5,1	0,3	0,4	0,2
i-Buten	0,0	0,5	0,3	0,5	0,3	0,8
cis-2-Buten	0,0	0,1	0,5	0,1	0,2	0,1
2-Methylbutan	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
n-Pentan	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1
Rest-C4-	1,6	0,0	0,8	0,0	0,6	0,0
Kohlenwasserstoffe						
1,3-Butadien	1,6	2,0	0,7	2,7	0,4	2,2
Summe C4-Kohlenwasserstoffe	5,5	3,3	8,0	4,0	2,6	3,8
Summe Gase	85,7	90,5	87,0	91,3	90,4	94,2
C5-Kohlenwasserstoffe	3,0	0,2	0,9	0,0	1,8	1,4
C6-Kohlenwasserstoffe	1,4	1,0	2,0	8,7	1,8	0,2
C7-Kohlenwasserstoffe	0,8	0,0	3,8	0,0	0,5	0,0
C8-Kohlenwasserstoffe	3,7	0,0	0,4	0,0	0,3	0,0
C9-Kohlenwasserstoffe	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	3,2
Benzol	4,9	5,4	1,5	5,3	4,2	1,0
Toluol	0,5	1,4	4,5	2,9	1,2	0,1
Xylol	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe höhere Kohlenwasserstoffe	14,3	8,1	13,4	16,9	9,8	5,9

4.2.9 Ölfraction

Die Ölfraction wird hier noch einmal gesondert aufgeführt, obwohl es sich absolut gesehen um eine sehr kleine Fraktion handelt. Zudem liegen die Wassergehalte der leichtsiedenden

Ölfraction bei den füllstoffreichen Einsatzprodukten bei ca. 50%. Wichtig ist die Fraction deshalb, weil sie den noch in der Anlage abgeschiedenen Anteil der Öle zeigt.

In den ersten Versuchen wurde versucht das Öl aus den verschiedenen Anlagenteilen zu vereinigen, um es dann aufzudestillieren. Dieses erwies sich jedoch durch den hohen Anteil an sublimierbaren Verbindungen, die zu einem Verstopfen der Destillationsapparatur führten, als ungünstig.

Der Einsatz einer Sublime scheiterte dann an entstehenden Siedeverzügen, die alle r Wahrscheinlichkeit nach auf das aus der Phthalsäure freigesetzte Wasser zurückzuführen waren.

So wurden die Fraktionen analysiert, wie sie in der Anlage abgeschieden worden sind. In der Gesamtbilanz hat diese Fraction einen Anteil von max. 5%. Das bedeutet, dass Verbindungen, die hier mit 10% aufgeführt, sind nur einen Anteil von 5% haben. Das beim Versuch S2 aufgeführte Chlordimethylbenzol ist nur in diesem Öl nachweisbar, genau wie das Chlormethylhepten im Versuch S1. Es ist nicht wahrscheinlich, dass diese Verbindungen aus dem direkten Abbau des PVC stammt. Chlordimethylbenzol wird auch bei der Pyrolyse von Chloroprenkautschuk als chlororganische Verbindung mit dem größten Anteil gefunden [Mennerich].

Tabelle 47: Zusammensetzung der Ölfraction in m%

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566,00	726,13	550,00	727,24	544,82	727,67
Verweilzeit Reaktor [s]	2,710	2,290	2,700	2,220	2,470	2,130
Butadien	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,24
Pentadien	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,53
Methylbuten	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cyclopentadien	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38
Cyclopenten	0,00	0,00	1,05	0,00	0,00	0,00
Hexen	0,00	13,23	0,00	0,00	0,00	0,00
C6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00
C7	1,42	0,00	0,00	0,00	0,31	0,00
C8	24,48	0,00	0,06	0,00	2,88	0,00
C9	2,19	0,00	0,59	0,00	0,86	0,00
C10	0,22	0,00	0,00	0,00	64,59	0,00
C11	0,00	0,00	0,00	0,00	19,98	0,00
C13	0,00	0,00	5,92	0,00	0,00	0,00
Summe aliphatische Kohlenwasserstoffe	28,41	13,23	7,62	0,23	88,73	1,14
Benzol	2,21	2,21	0,48	2,32	0,93	0,40

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566,00	726,13	550,00	727,24	544,82	727,67
Verweilzeit Reaktor [s]	2,710	2,290	2,700	2,220	2,470	2,130
Toluol	2,66	40,98	3,72	19,11	1,48	1,79
Xylol	2,70	2,93	0,03	4,56	0,62	3,63
Summe BTX-Aromaten	7,57	46,13	4,23	25,99	3,03	5,82
Ethylbenzol	0,78	0,55	0,22	1,00	0,00	0,92
Styrol	0,57	2,50	0,75	4,32	0,14	13,46
Methylstyrol	2,73	1,76	1,86	6,34	0,00	8,90
C3-Benzol	2,97	1,77	0,00	3,66	0,00	2,67
C4-Benzol	3,07	0,00	0,00	0,28	0,00	6,64
Indan	0,85	0,15	0,90	3,91	0,00	0,47
Inden	0,00	0,90	2,66	9,90	0,00	16,91
Methylindan	0,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38
Methylinden	0,00	1,91	2,81	1,98	0,00	4,39
Dihydronaphthalin	0,72	0,00	1,74	1,01	0,00	2,76
Tetrahydronaphthalin	0,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Naphthalin	2,66	5,44	6,01	14,91	0,00	18,30
Methyldihydronaphthalin	0,00	0,00	10,60	0,00	0,00	0,58
Methylnaphthalin	1,64	2,20	9,65	2,31	0,00	5,81
Acenaphthen	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Biphenyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32
C6-Benzol	1,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Diphenylethan	0,00	0,00	2,15	0,00	0,00	0,00
Summe Aromaten	19,23	17,18	39,33	49,64	0,14	82,52
Ethylhexanal	26,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ethylhexanol	4,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzylalkohol	0,00	0,00	6,15	0,00	0,00	0,00
Benzoessäure	1,21	0,00	1,36	0,00	0,00	0,00
Phthalsäureanhydrid	0,73	0,00	1,67	0,00	0,00	0,00
Methyl-Phenyl-butanon	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dimer	3,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DOP	0,00	0,00	0,00	2,70	0,00	0,00
Summe sauerstoffhaltiger Verbindungen	37,26	0,00	9,19	2,70	0,00	0,00
Chlorbenzol	0,39	1,87	0,00	2,23	0,00	1,08
Chlortoluol	0,00	0,10	0,00	0,96	0,00	0,50
Chlormethylheptan	0,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566,00	726,13	550,00	727,24	544,82	727,67
Verweilzeit Reaktor [s]	2,710	2,290	2,700	2,220	2,470	2,130
Chlordimethylbenzol	0,00	10,11	0,00	0,00	0,00	0,00
Chlorxylyl	0,00	0,45	0,00	0,72	0,00	0,96
Chlorstyrol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26
Cl-C3-Benzol	0,00	1,35	0,00	2,24	0,00	0,86
Summe chlorhaltiger Verbindungen	1,27	13,88	0,00	6,16	0,00	3,65
n.i. ls	3,72	9,24	39,63	14,67	7,89	7,16
	97,46	99,65	100,00	99,39	99,80	100,31

4.2.10 Hochsiedende Ölfraktion

Bei der hochsiedenden Fraktion wurden die Öle, die am Stahlkühler und am E-Filter anfielen, vermessen. Daher ist der Teil, der sonst dem Destillationsrückstand zugerechnet wird, hier als nicht detektierter Anteil enthalten. Genauso gehören dazu Anteile, die der Ruß Fraktion zugerechnet werden können und nicht im Zyklon abgeschieden werden konnten. Am einfachsten lassen sich zunächst die nach Verbindungsklassen aufgegliederten Zwischensummen miteinander vergleichen. Dabei wird deutlich, dass die unterschiedlichen Einsatzprodukte ein ähnliches Temperaturverhalten aufweisen. Bei höheren Temperaturen nimmt der Anteil an mehrkernigen Aromaten zu und der sauerstoffhaltigen Verbindungen ab. Der Phthalsäureanhydridanteil nimmt bei steigender Temperatur etwa um die Hälfte ab. Anteile des eingesetzten Weichmachers lassen sich im Schlauch als DOP und im Bodenbelag als Benzylbutylphthalat nachweisen. Der im Kabel eingesetzte Weichmacher konnte im GC nicht gefunden werden, da der Siedepunkt von i-Decanylphthalaten noch höher liegt.

Tabelle 48: Zusammensetzung der hochsiedenden Ölfraktion

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit Reaktor [s]	2,71	2,29	2,70	2,22	2,47	2,13
C8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
C9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00
C10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55	0,00
C11	0,00	0,00	0,00	0,00	1,34	0,00

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit Reaktor [s]	2,71	2,29	2,70	2,22	2,47	2,13
Methylfluoren	0,00	0,59	0,00	1,54	0,00	0,91
Dimethylbiphenyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Stilben	0,00	0,00	0,00	0,72	0,00	0,15
Phenanthren	0,00	4,17	0,52	5,21	0,00	0,80
Anthracen	0,37	0,00	0,00	0,00	0,14	1,00
Methylphenanthren	0,00	1,66	0,00	4,52	0,00	1,19
Methylantracen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C2-Phenanthren	0,00	0,00	0,00	1,93	0,00	0,21
Phenylnaphthalin	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,30
Dipropynyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pyren	0,00	0,00	0,00	0,68	0,00	0,46
Methylpyren	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluoranthren	0,00	0,00	0,00	0,47	0,00	0,20
Benzofluoren	0,00	0,00	0,00	2,07	0,00	0,69
Benzanthracen	0,00	0,00	0,00	1,10	0,00	0,27
Summe Aromaten	1,90	20,47	2,20	49,29	11,07	21,81
i-Hexenol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
i-Hexenal	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Heptanal	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Heptanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ethylhexanal	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ethylhexanol	2,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Octanal	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Octanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Phenylpropanon	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
Phenylbutanon	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
Phenylpentanon	0,23	0,00	0,00	0,00	1,28	0,00
aa-Dimethyl-benzylmethanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzylalkohol	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00
Benzaldehyd	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00
Phenol	0,00	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00
Methylphenol	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00
Benzoessäure	0,03	0,00	7,41	0,00	2,48	0,00
Phthalsäureanhydrid	21,45	10,16	23,96	11,69	11,70	6,06
1(3H)-Isobenzofuranon	0,06	0,14	0,38	0,39	0,07	0,06

4.2.11 Trennung von Chlorid und organisch gebundenem Chlor

Bei der Betrachtung der mit der Wickbold-Methode bestimmten Gesamchlorkonzentration in der Sand- und in der Zyklonfraktion fällt auf, dass bei den Versuchen ohne Füllstoffe die niedrigsten Konzentrationen gefunden werden. Deshalb wurde angenommen, dass ein großer Anteil des gefundenen Chlorids als Calciumchlorid an den eingesetzten Füllstoff gebunden ist. Daher wurden die Sand- und Zyklonfraktionen der Versuche mit Schlauch und Bodenbelag mit Wasser versetzt, um das Calciumchlorid zu lösen. Anschließend wurde der feste Rückstand mit der Wickbold-Methode erneut auf Chlor untersucht. Ergebnis der Extraktion war, dass ca. 80 bis 98% des in der Probe enthaltenen Chlorids mit einem Extraktionsschritt gelöst werden konnte. Der Hauptteil des Chlorids wurde im Reaktor gefunden. Die Chlorkonzentrationen in der Zyklonfraktion sind im Durchschnitt 10 - bis 20-mal so hoch wie in der Sandfraktion.

Tabelle 49: Die mit verschiedenen Methoden bestimmten Chlor-Konzentrationen der Feststofffraktionen

Konzentrationen in mg/g	Sand: Wickbold	Sand: Potenziometrisch	Ruß: Wickbold	Ruß: Potenziometrisch
BB2* 730°C	0,7	10,2	44	179
BB2 730	n.b.	13	n.b.	229
BB1 550°C	0,4	20	6	112
S2 730°C	n.b.	0,02	n.b.	4,5
S1 550°C	0,3 [gesamt]	0,05	4,6 [gesamt]	3,5

*Testlauf

Die nach dem Extraktionsschritt gefundenen Chlorkonzentrationen in der Sandfraktion und in der Zyklonfraktion liegen immer noch höher als bei den Versuchen mit dem füllstofffreien Schlauch. Beim Schlauch sind die in den Reaktor eingetragenen Chlorkonzentrationen am höchsten und durch das fehlende Calciumcarbonat die Bedingungen für die Bildung chlororganischer Verbindungen am günstigsten. Deshalb kann angenommen werden, dass die Konzentrationen an organisch gebundenem Chlorid noch niedriger sind als die durch die Extraktion der Feststoffe bestimmten. Das Problem bei der Trennung von Chlorid und organisch gebundenem Chlor verlagert sich auf das Herauslösen des Chlorids aus der organischen Matrix. Da die Chloridkonzentrationen die Konzentrationen an potenziell vorhandenem organisch gebundenem Chlor um ein Vielfaches übertreffen, wurde von einer Bestimmung des organisch gebundenen Chlors abgesehen.

4.2.12 Bestimmung der Chloridgehalte in der Wasser/Ölfraktion

Die im Intensivkühler gefundenen Chlorgehalte entsprechen denen einer 5-6 molaren Salzsäure, wenn man sie auf den gefundenen Wasseranteil der Fraktion bezieht. Gut drei Viertel des gefundenen Chlorids lassen sich von dem übrigen Öl mit Wasser abtrennen. Besonders niedrig war der Chlorgehalt der organischen Fraktion im abdestillierten Öl. Er lag bei 3,7 ppm. Die im leichtsiedenden und im hochsiedenden Öl vermuteten Gehalte an organischem Chlor liegen also ungefähr bei einem Viertel des gemessenen Gesamtchlorgehaltes. Um diese Chlorgehalte mit den in den Ölen nachgewiesenen Konzentrationen an chlororganischen Verbindungen vergleichen zu können, werden beide Konzentrationen auf die Summe der insgesamt gefundenen Produkte bezogen. Nur ein kleiner Teil, der als organisch gebundene Chlorfraktion festgelegt wurde, lässt sich, mithilfe der Gaschromatografie, bestimmten Verbindungen zurechnen. Nimmt man den Chlorgehalt dieser Verbindungen, erhält man je nach Einsatzprodukt Werte zwischen 0 und 800 ppm bezogen auf den mittleren Gehalt in allen Produktfraktionen. Der sich aus dem nicht wasserlöslichen Anteil ergebende Chlorgehalt liegt aber zwischen 600 und 6000 ppm. Das bedeutet, dass nur ca. 10% des vermuteten chlororganischen Anteils tatsächlich bestimmten chlororganischen Verbindungen zugerechnet werden können, wie die Tabelle 50 zeigt. Es lässt sich eine Abnahme der Menge an gebildeten chlorierten Verbindungen mit zunehmendem Füllstoffgehalt der Einsatzprodukte erkennen. Bei den Versuchen bei 550°C lassen sich nur bei den Versuchen mit PVC-Schlauch (ohne Füllstoff) chlororganische Verbindungen nachweisen.

In den Ölen, der bei 740°C durchgeführten Versuche lässt sich bei allen Einsatzprodukten Chlorbenzol im Öl nachweisen. Bei den bei 550°C durchgeführten Versuchen ließ sich beim Schlauch ebenfalls Chlorbenzol und Chlormethylheptan nachweisen.

Tabelle 50: Vergleich des Chlorgehaltes in den gefundenen Verbindungen mit dem in der nicht wässrigen Fraktion bestimmten in ppm

Konzentration [ppm]	S1	S2	B1	B2	K1	K2
Chlorgehalt der Chlororganischen Verbindungen	300	800	0	560	0	130
Chlorgehalt der nicht wasserlöslichen Fraktion	1250	600	4000	5000	6300	4300

4.2.13 Verteilung des Chlorids auf die einzelnen Fraktionen

Wie aus dem Kapitel 4.2.12 deutlich wird, liegen die Konzentrationen an organisch gebundenem Chlor weit unter den Chlorid-Konzentrationen. Daher wurde in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf den Nachweis des anorganischen Chlorids gelegt. So wurde versucht, die Methodik zur Erfassung des anorganisch gebundenen Chlorids in den Ölen und in den Feststoffen zu verbessern. Die meisten der angegebenen Chlor-Konzentrationen beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das gefundene Chlorid.

Tabelle 51: Chlor-Konzentrationen in den Fraktionen

Versuch	S1	S 2	BB 1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,1
Reaktor [s]						
Cl-Gehalt mg/g	71,0	66,2	51,5	55,0	6,8	25,6
Gasuhr			0,3	0,3	0,2	0,4
HCl im Gas	526,2	437,3	485,3	376,5	70,0	116,7
Öl ls	81,1 ^w	37,0*	235,8	247,0*	163,0*	214,7*
Öl hs	K 4,2	12,0	4,1 ^w	20,0	114,7*	30,5*
	e-F 4,2	12,0*		20,0*	10,3*	8,5*
Sand	0,3 ^w	0,0	19,7	13,0	68,0	51,7
Ruß	4,6 ^w	4,5 ^w	112,3	229,0	280,0 ^w	278,5
Ausgangs- material	318,6	318,6	283,9	283,9	218,9	218,9

Bestimmung: Potenziometrisch, außer ^w=Wickbold und *= neue Methode Suspension

Es lässt sich ein ganz klarer Zusammenhang herstellen zwischen den Füllstoffgehalten der Edukte und den Chlor-Konzentrationen der Produktfraktionen. Bei dem ungefüllten Einsatzmaterial Schlauch lassen sich nur sehr kleine Chlor-Konzentrationen in den Feststoffen nachweisen. Wie aus Abbildung 36 deutlich wird, verlagern sich die hohen Chlor-Konzentrationen bei füllstoffreichen Edukten zu den Feststofffraktionen. Daher ist es in diesem besonderen Fall auch sinnvoll, die nicht aufgearbeiteten Fraktionen zu untersuchen.

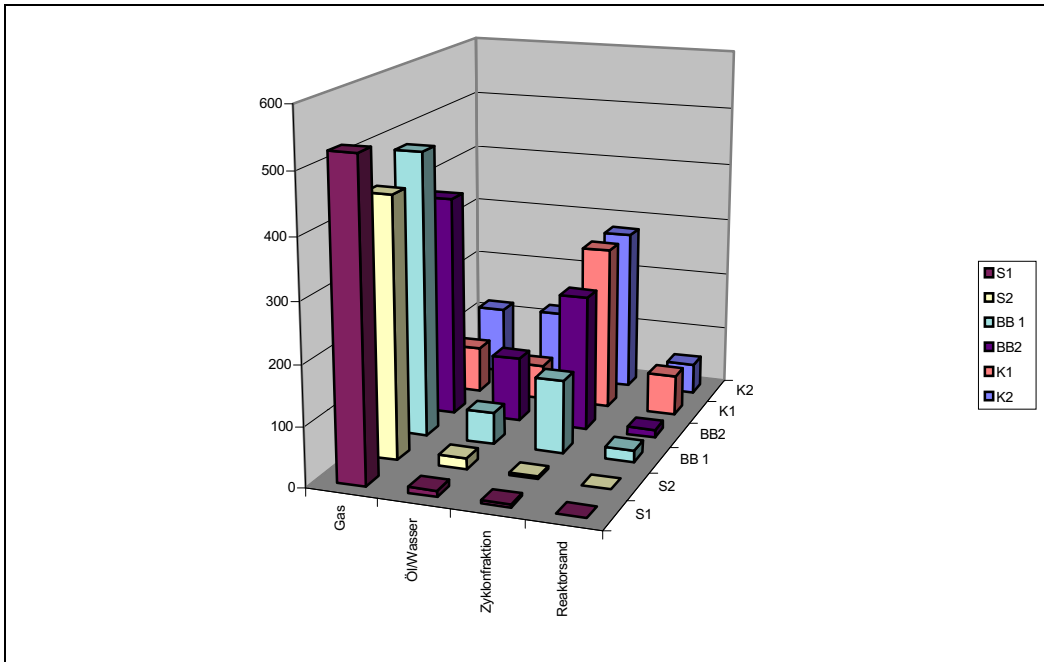


Abbildung 36: Chloridkonzentration der Produkte in mg/g

Tabelle 52: Chloridgehalte in den einzelnen Fraktionen

Cl-Gehalt [mg]	S1	S2	BB2	BB3	K1	K2
Waschflasche	56.791	53.843	34.124	38.657	4.746	11.677
Gasuhr	0	0	206	578	480	1.032
Wasser/Öl	817	259	2.384	3.720	3.728	3.458
Öl/Teer	176	293	60	426	2.431	303
Sand	152	10	10.269	6.709	36.278	27.126
Ruß	33	76	449	4.580	5.124	8.383
Ausgangsmaterial	56.434	53.321	43.227	54.520	54.062	50.300
Summe	57.968	54.481	47.492	54.671	52.786	51.979
Wiederfindungsrate	103	102	110	100	98	103
Differenz	1.535	1.160	4.265	151	-1.276	1.679

Tabelle 53: Prozentuale Verteilung des gefundenen Chlorids auf die einzelnen Fraktionen

Cl-Gehalt in %	S1	S2	TB2	TB3	K1	K2
HCl-Gas	97,97	98,83	71,85	70,71	8,99	22,47
Gasuhr	0,00	0,00	0,43	1,06	0,91	1,99
Sand	0,26	0,02	21,62	12,27	68,73	52,19
Leichtsiedendes Öl	1,41	0,48	5,02	6,80	7,06	6,65
Hochsiedendes Öl	0,11	0,18	0,13	0,23	4,02	0,37
Ruß	0,06	0,14	0,95	8,38	9,71	16,13
Ausgangsmaterial	97,35	97,87	91,02	99,72	102,42	96,77
Summe gefundenes Cl	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Differenz	2,65	2,13	8,98	0,28	-2,42	3,23

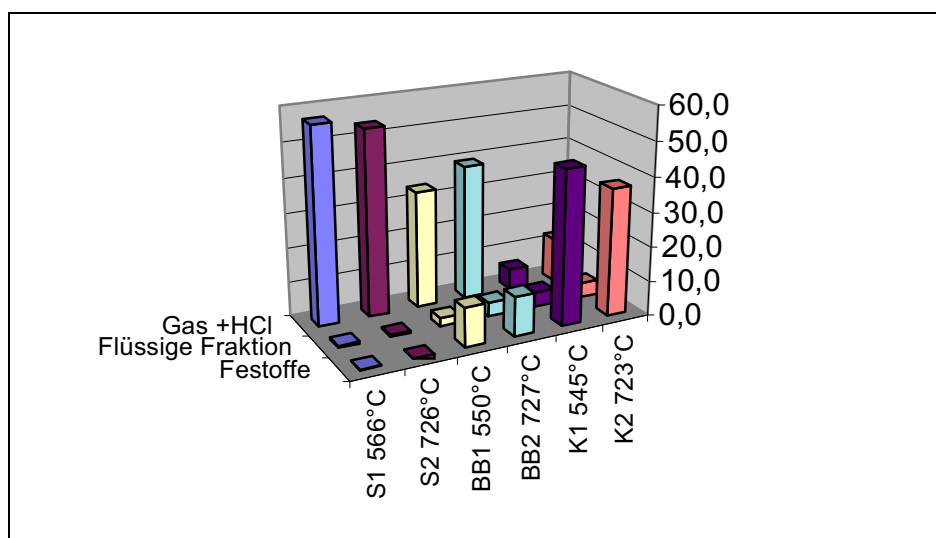


Abbildung 37: Chloridgehalte in den einzelnen Fraktionen in mg

4.2.14 Feststofffraktion

Die Feststofffraktion setzt sich zunächst aus den im Reaktor und den im Zyklon gefundenen Fraktionen zusammen. Davon muss der Sand abgezogen werden. Wie auch in anderen Arbeiten des Arbeitskreises berichtet [Grittner, Simon] lässt sich mit dem Glührückstand bei carbonathaltigen Proben nicht auf den enthaltenen Ruß- und Koks-Anteil schließen, da sich die Carbonate teilweise zersetzen. Auch bei den hier entstandenen Proben stimmten die Ergebnisse nicht mit den erwarteten Ergebnissen überein, die sich aus dem Chlorid -Anteil und dem Calcium-Anteil der Proben berechnen ließen. Der sich aus den Glührückstandsbestimmungen ergebende Anorganik -Anteil der Sand- und Rußproben vom

Kabel liegt wesentlich unter der bestimmten Konzentration von Chlorid, Calcium und Blei. Liegen neben den Carbonaten außerdem noch Metallchloride vor, so kann bei der Bestimmung des Glührückstandes nicht einheitlich von einer Überführung der Metalle in Oxide ausgegangen werden. Daher wäre es für weitere Versuche sinnvoll, sie nach DIN 51803 durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure in Sulfate zu überführen. In der vorliegenden Arbeit wurde vereinfachend von der, in den Produkten gemessenen Chloridgehalten und den Metallgehalten der Edukte sich ergebenden, Anorganik ausgegangen.

Der Glühverlust des Sandes nimmt trotz abnehmendem Organikanteil im Edukt ständig zu und der Glührückstand im Zyklon wird kleiner. Etwas vereinfacht würde man also davon ausgehen, dass der Rußanteil steigt. Tatsächlich müsste der Glührückstand aber noch weitaus größer sein. Geht man davon aus, dass der Sand vorwiegend im Reaktor und Zyklon zurückbleibt, dann wird der Anteil an Metallen im Edukt und der gemessene Chlorgehalt der Fraktionen zusammen die Menge an Salzen ergeben, die eigentlich nach dem Glühen als Rückstand zurückbleiben müssten. Diese Menge ist aber beim Kabel viel geringer als der bestimmte Glührückstand. Da bei den im Zyklon gefundenen Fraktionen der Anteil an CaCl_2 sehr hoch war, kann es an dieser Stelle evtl. bei der Einwaage zu einem Fehler durch das stark hygroskopische Calciumchlorid gekommen sein. Eine andere Erklärung wäre die Umwandlung zu CaO , die eigentlich erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Für die weiteren Bilanzen wurde von dem Gehalt an Salzen ausgegangen und die Differenz nach Abzug des Sandes dem Ruß zugeschrieben.

An den Differenzen zwischen Salz-Gehalt und Glührückstand bei den Schlauch-Versuchen ohne Füllstoffe lässt sich ablesen, dass ein kleiner Teil des Sandes wahrscheinlich aus dem Zyklon ausgetragen worden ist.

Tabelle 54: Die Feststofffraktionen

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit Reaktor [s]	2,71	2,29	2,7	2,22	2,47	2,13
Sand 600°C			3,89	3,88	5,63	4,20
Glühverlust Sand 810°C	3,4%	3,4%	3,5%	4,6%	9,8%	6,7%
Glührückstand Zyklon						
810°C	88,0%	88,0%	49,0%	63,0%	58,0%	65,0%
Glührückstand ohne Sand						
810°C	-0,4%	0,1%	10,8%	10,1%	14,3%	16,8%
Summe Salze	1,5%	1,5%	13,1%	11,7%	30,4%	28,4%
Anteil des Glühverlustes bezogen auf den Eintrag	10,2%	11,5%	13,8%	16,5%	26,2%	20,4%

4.2.15 Umsatz der Füllstoffe und Stabilisatoren mit der freigesetzten Salzsäure

Die nachfolgende Tabelle 55 zeigt die Metallgehalte der Edukte und die in den Feststofffraktionen gefundenen Chlorgehalte. Der Einfachheit halber wurde angenommen, dass sich die im Edukt befindlichen Metallgehalte vollständig in den Feststofffraktionen wiederfinden lassen. Geht man von einer der Wertigkeit der Metallionen n entsprechenden Umsetzung mit Chlorid aus (1 : 2),



dann lässt sich die maximal durch die Metalle als Chlorid gebundene Stoffmenge errechnen. Setzt man diese ins Verhältnis zur in den festen Produkten detektierten Stoffmenge an Chlorid, kann der erreichte Umsatz des Chlorids mit den Metallionen bestimmt werden.

Der Umsatz ist bei den Versuchen am höchsten, bei denen das Verhältnis von Chlorid zu Calcium im Edukt am niedrigsten war.

Erkennbar ist außerdem, dass die bei einer Pyrolysetemperatur von 730°C durchgeführten Versuche bei jeweils gleichen Edukten zu niedrigerer Umsetzung zu Metallchloriden führten als bei Versuchen bei 550°C.

Tabelle 55: Umsatz der Metallionen aus Füllstoff und Stabilisator mit dem gebildeten Chlorid

	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Atomares Verhältnis	0	0	2,9	2,9	1	1
$2Cl/Ca^{2+}$						
Edukte						
Ca-Gehalt [m%]	0,30	0,30	5,75	5,75	11,40	11,40
Pb-Gehalt [m%]	0,00				0,90	0,90
Ba-Gehalt [m%]	0,90	0,90				
Zn-Gehalt [m%]	0,20	0,20				
Ca-Gehalt [g]	0,53	0,50	8,75	11,04	28,16	26,20
Pb-Gehalt [g]	0,00	0,00	0,00	0,00	2,22	2,07
Ba-Gehalt [g]	1,59	1,51	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn-Gehalt [g]	0,35	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00

	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Atomares Verhältnis	0	0	2,9	2,9	1	1
$2\text{Cl}/\text{Ca}^{2+}$						
Produkte						
Cl-Gehalt [g]	0,21	0,10	11,22	11,49	44,75	37,09
Stoffmengen n Ca [mol]	0,01	0,01	0,22	0,28	0,70	0,65
n Pb [mol]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
n Ba [mol]	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
n Zn [mol]	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
n Cl [mol]	0,01	0,00	0,32	0,32	1,26	1,05
Theoretisch mögliche Stoffmenge an gebundenem Chlorid	0,06	0,06	0,44	0,55	1,43	1,33
Verhältnis	9,83	4,72	72,43	58,82	88,48	78,84

4.2.16 Metallgehalte

Die Metallgehalte der Edukte resultieren aus den vorhandenen Stabilisatoren, Füllstoffen und Farbstoffen. Die in Tabelle 56 dargestellten Konzentrationen wurden mithilfe von AAS-Messungen und ICP/AES-Messungen erhalten. In der letzten Spalte sind im Vergleich zu den hier bestimmten Ergebnissen die Metall-Konzentrationen einer Kunststoffleichtfraktion aufgeführt. Bei dem eingesetzten Schlauch weisen die erhöhten Barium- und Zink-Konzentrationen auf einen Ba/Zn-Stabilisator hin. Beim Bodenbelag wurde wahrscheinlich ein Ca/Zn-Stabilisator eingesetzt, während beim Kabel die erhöhten Bleikonzentrationen auf die bei Kabeln häufig verwendeten Bleistabilisatoren hinweisen. Die erhöhten Konzentrationen an Natrium, Magnesium, Eisen und Aluminium können auf Verunreinigungen, der als Füllstoff eingesetzten Kreide, zurückzuführen sein. Die Konzentration von 45 ppm in der ICP/AES und 100 ppm Kupfer im Kabel geht auf die entfernte Kupferleitung zurück. Eindeutige Zuordnungen zu bestimmten eingesetzten Farben lassen sich auf Grund der niedrigen Konzentrationen nicht vornehmen. Die erhöhten Bismut-Konzentrationen lassen sich nicht erklären. Die von Kastner [Kastner] untersuchte Leichtfraktion weist ähnliche Werte für die Stoffe aus, die nicht als Stabilisatoren oder Füllstoff eingesetzt wurden. Eine Ausnahme bildet die Titan-Konzentration, die deutlich höher liegt.

Tabelle 56: Elementargehalte der Edukte im Vergleich zu einer Kunststoffleichtfraktion

	Schlauch (S)		Bodenbelag (BB)		Kabel (K)		Kunststoffleichtfraktion [Kastner]	
	ICP AES	AAS	ICP AES	AAS	ICP AES	AAS	AAS	NAA
Natrium	77,7		731,5		382,4			42
Magnesium	15,1	7,0	435,0	468,0	538,8	556,0		n.b.
Calcium	318,4		60000,0	55000	122843,5	105000		1000
Strontium	24,1		20,9		192,0			10
Barium	881,2		63,9		23,2			350
Titan	<1		98,8		17,5			4030,0
Chrom	7,3		8,6		44,6			40
Mangan	<10		<10		40,4			6
Eisen	117,9		382,7	250,0	601,2	250,0		330
Kobalt	< 2		0,5		0,8			0,3
Nickel	1,7		4,6		5,1			30
Kupfer	5,7	2,5	6,8	4,5	45,2	101,0		20
Zink	223,3	250,0	527,2	100,0	12,2	0,0		225
Cadmium	2,6		0,2		0,2			40
Quecksilber	n.b.		n.b.		n.b.			0,2
Bor	36,0		102,6		50,4			n.b.
Aluminium	151,3	135,0	480,5	324,5	937,2	1533,0		320,0
Silicium	62,5		72,1		38,8			n.b.
Zinn	1,6		6,9		0,9			n.b.
Blei	25,0	0,0	51,2	0,0	7028,6	10328,0		132,0
Bismut	268,5		92,9		219,7			n.b.
Schwefel	146,6		249,4		202,5			n.b.
Chlor ¹	318600,0		283900,0		218875,0			700
Brom	0,5		1,4		0,8			3

In der Tabelle sind die Werte für Lithium, Kalium, Phosphor, Antimon, Selen nicht aufgeführt, da die Konzentrationen unter einem ppm lagen.

Für drei Versuche wurde die Metallkonzentrationen in der Sandfraktion und in der Zyklonfraktion bestimmt. Für den Versuch mit Kabel bei 550°C wurden alle Fraktionen bis auf die Gasfraktion auf Metalle untersucht. Eine Wiederfindung, die wesentlich größer ist als

¹ Mit der Wickbold-Methode bestimmte Werte

die im Edukt bestimmte Menge, weist darauf hin, dass über eine andere Quelle etwas in die Proben gelangt ist. Dabei ist es möglich, dass die Magnesium- und Aluminiumwerte aus dem Sand stammen. Die erhöhten Wiederfindungsraten für Eisen stammen aus dem Reaktorstahl, der durch den stark korrosiven Einfluss der freigesetzten Salzsäure gelöst wurde. Bei allen Versuchen lässt sich etwa 0,5-g-Eisen im Sand finden, das nicht aus dem Edukt stammt.

Tabelle 57: Wiederfindung der einzelnen Metalle anhand von drei Versuchen

	Wieder- findung	Sand	Zyklon	Hochsiedende	Öl/Wasser	Edukt
S1						
Mg	6964,23	0,10	0,07	n.b.	n.b.	0,00
Al	4299,17	0,89	0,11	n.b.	n.b.	0,02
Ca	329,33	0,15	0,02	n.b.	n.b.	0,05
Fe	3706,90	0,49	0,25	n.b.	n.b.	0,02
Cu	2115,83	0,01	0,00	n.b.	n.b.	0,00
Zn	11,43	0,00	0,00	n.b.	n.b.	0,04
BB1						
Mg	202,65	0,15	0,03	n.b.	n.b.	0,09
Al	1971,20	1,23	0,01	n.b.	n.b.	0,06
Ca	99,83	7,97	2,72	n.b.	n.b.	10,71
Fe	1350,30	0,53	0,12	n.b.	n.b.	0,05
Cu	10338,43	0,09	0,00	n.b.	n.b.	0,00
Zn	103,63	0,00	0,02	n.b.	n.b.	0,02
K1						
Mg	179,96	0,22	0,02	0,01	0,00	0,14
Al	486,15	1,59	0,07	0,16	0,02	0,38
Ca	140,74	32,63	3,20	0,53	0,13	25,94
Fe	1059,69	0,58	0,05	0,01	0,00	0,06
Cu	452,21	0,11	0,00	0,00	0,00	0,02
Pb	128,32	3,23	0,04	0,00	0,00	2,55

Die überhöhten Wiederfindungsraten für Kupfer stammen wahrscheinlich aus den Kupferdichtungen, die für den Reaktorboden eingesetzt worden sind. Zinkchlorid ist mit einer Siedetemperatur von 721°C außerordentlich flüchtig und verteilt sich daher stärker auf die Anlage als die anderen Metalle.

An der Verteilung des Calciums auf die gefundenen Fraktionen im Kabelversuch lässt sich erkennen, dass eine vollständige Abscheidung des Calciums im Zyklon nicht gelingt. Die

Calcium-Mengen, die sich in den Ölen nachweisen lassen, liegen etwas unter den bei Simon bei einem Versuch mit einer Kunststoffleichtfraktion [Simon]. Er findet 62% des nachgewiesenen Calciums im Sand, 30% im Ruß 5,4% im Destillationsrückstand und 2,5% in den Ölen. Der etwas höhere Anteil im Sand ist wohl darauf zurückzuführen, dass die im Reaktor-Überlauf befindliche Fraktion mit der Zyklon-Fraktion vereinigt wurden. Die Werte bewegen sich aber in der gleichen Größenordnung.

Tabelle 58: Die Verteilung der Metalle auf verschiedene Fraktionen am Beispiel des Versuches Kabel 1

K1	Sand	Zyklon	Hochsiedende	Öl/Wasser	Edukt	Summe
Mg	88,88	6,15	4,52	0,44	42,51	100,00
Al	80,67	5,63	12,39	1,31	22,38	100,00
Ca	83,18	14,44	2,21	0,17	112,57	100,00
Fe	92,17	6,00	1,53	0,30	8,79	100,00
Cu	92,90	4,39	2,24	0,47	25,33	100,00
Pb	86,81	12,08	1,05	0,06	175,36	100,00

4.2.17 Gesamtstoffbilanzen

Tabelle 59: Gesamtstoffbilanz

Versuch	S1	S 2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	545	728
HCl	32,29	32,31	22,54	20,03	2,12	5,67
Kohlenmonoxid	3,55	6,39	0,00	3,83	0,42	7,59
Kohlendioxid	3,45	6,53	9,26	12,06	18,54	15,18
Summe Gase	18,24	29,98	16,47	27,41	22,43	34,51
Summe Aliphaten	8,31	1,16	3,92	0,11	6,36	1,62
Summe BTX	3,64	10,17	3,24	7,57	3,30	4,73
Summe Aromaten	1,14	3,28	1,03	5,96	1,99	2,63
Summe sauerstoffhaltiger Verbindungen	11,46	1,52	10,53	1,39	3,12	0,52
Chlorbenzol	0,02	0,03	0,00	0,04	0,00	0,01
Chlortoluol	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01

Chlormethylheptan	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-Chlormethyl- methylbenzol	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00
Chlorxylool	0,00	0,01	0,00	0,06	0,00	0,01
Chlorstyrol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl-C3-Benzol	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,01
Summe chlorierter Verbindungen	0,07	0,25	0,00	0,17	0,00	0,04
n.i.	2,51	0,39	4,37	1,74	1,13	0,36
n.d.hs	11,55	10,00	8,56	2,43	11,94	5,66
Wasser Öl	0,28	0,07	2,95	4,19	4,02	4,64
Chlorid Öl	0,46	0,16	1,57	1,90	1,51	1,54
Chlorid HsÖl	0,04	0,06	0,04	0,22	0,98	0,14
Ruß	9,79	10,02	11,53	14,65	8,10	7,27
Ca+Cl-Gehalt	0,11	0,05	13,07	11,65	32,79	30,84
Summe	99,88	99,41	99,83	99,43	99,79	100,17

4.2.18 Gesamtstoffbilanz Organik

Aus der Organik-Bilanz lässt sich ablesen, dass der anorganische Anteil der Edukte nur wenig Einfluss auf die erzeugten Produkte hat. Insgesamt lässt sich bei höheren Temperaturen ein Ansteigen der zur Gasfraktion zählenden Produkte beobachten, der zulasten des Gehalts an sauerstoffhaltigen Verbindungen und des nicht detektierten Anteils geht. Recht gut lässt sich die Summe aus gaschromatografisch nicht detektiertem Anteil und Rußgehalt mit dem Polyingehalt der Einsatzstoffe vergleichen, der nach der HCl-Abspaltung aus dem PVC stehen bleibt. Die Versuche bei niedriger Temperatur weisen beinahe ein Verhältnis von 1:1 auf. Bei höherer Temperatur ist erkennbar, dass ein größerer Teil des Gerüsts abgebaut wird. Der Anteil an BTX-Aromaten nimmt bei 740°C zulasten der aliphatischen Verbindungen deutlich zu. Bei den höher siedenden Aromaten, gibt es eine Vielzahl von detektierten Verbindungen. Bei 740°C fallen aber die erhöhten Anteile an Naphthalin und Phenanthren auf.

Insgesamt ist der Anteil der so in der Teer-Fraktion bestimmten Aromaten stark von der Temperatur abhängig und geht wahrscheinlich auf den Abbau des Polyingrundgerüsts vom PVC zurück. Der größte Temperatureffekt lässt sich beim Bodenbelag ablesen. Dort wurden bei 730°C ungefähr fünf mal so viele aromatische Verbindungen gefunden wie bei 550°C.

Zwei der sauerstoffhaltigen Verbindungen lassen sich für alle Einsatzstoffe unabhängig von der Temperatur nachweisen. Dazu gehören Phthalsäureanhydrid und 1(3H)-Isobenzofuranon. Benzoesäure und Benzoesäurepentylester wurden nur bei den 550°C Versuchen detektiert. Einige andere Ester der Benzoesäure ließen sich bei dem Versuch BB1 (550°C) nachweisen. Genau wie bei der Pyrolyse von DEHP ohne PVC (Versuch 2) wurden beim Versuch S1 und

bei dem Versuch BB1 unzersetzte Weichmacher gefunden. Der im Kabel eingesetzte Weichmacher konnte auf Grund des höheren Siedepunktes nicht mehr gaschromatografisch erfasst werden. Nur beim Versuch S1 ließen sich Ethylhexanol und Ethylhexanal nachweisen. Benzaldehyd und Phenol wurden beim Versuch BB2 (730°C) in kleinen Konzentrationen gefunden.

Der Temperatureinfluss lässt sich beim Phthalsäureanhydrid daran erkennen, dass bei höherer Temperatur nur noch ein Viertel nachweisbar ist.

Tabelle 60: Gesamtstoffbilanz Organik auf die Summe aus Polyvinylanteil und Weichmacheranteil normiert

Versuch	S1	S 2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit Reaktor [s]	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,1
HCl						
Wasserstoff	0,44	0,95	0,29	0,89	0,42	1,06
Kohlenmonoxid	5,32	9,57	-	6,93	0,94	17,32
Kohlendioxid	5,17	9,79	5,88	10,76	11,17	3,77
Summe Gase	27,34	44,91	19,36	38,50	19,86	47,89
Summe Aliphaten	12,45	1,73	7,32	0,21	14,17	3,71
Summe BTX	5,46	15,23	6,06	13,68	7,36	10,80
Naphthalin	0,53	1,02	0,32	2,35	0,67	1,30
Biphenyl	-	0,16	0,08	0,42	0,09	0,16
Summe Aromaten	1,70	4,92	1,93	10,77	4,44	6,00
Ethylhexanal	2,33	-	-	-	-	-
Ethylhexanol	1,41	-	-	-	-	-
Phenylpentanon	0,01	-	-	-	0,53	-
Benzaldehyd	-	-	-	0,04	-	-
Phenol	-	-	-	0,06	-	-
Benzoessäure	0,12	-	3,19	-	1,03	-
Phthalsäureanhydrid	7,68	2,25	10,19	2,25	4,87	1,17
1(3H)-Isobenzofuranon	0,02	0,03	0,16	0,08	0,03	0,01
Benzoessäurebutylester	-	-	0,30	-	-	-
Benzoessäurepentylester	4,23	-	0,53	-	0,07	-
Benzylbenzoate	-	-	0,54	-	-	-
Benzoessäureoctylester	-	-	0,74	-	0,28	-
DOP	0,97	-	-	0,07	-	-
Benzylbutylphthalat	-	-	1,02	-	-	-
Summe sauerstoffhaltiger	17,19	2,28	15,78	2,09	4,68	0,78

Verbindungen						
Chlorbenzol	0,03	0,05	-	0,07	-	0,03
Chlortoluol	-	0,00	-	0,06	-	0,01
Chlormethylheptan	0,08	-	-	-	-	-
1-Chlormethyl-methylbenzol	-	0,28	-	-	-	-
Chlorxylol	-	0,01	-	0,11	-	0,03
Chlorstyrol	-	-	-	-	-	0,01
Cl-C3-Benzol	-	0,04	-	0,08	-	0,02
Summe chlorierter Verbindungen	0,11	0,38	-	0,31	-	0,10
n.i.	3,77	0,58	8,16	3,15	2,51	0,82
n.d.hs	17,31	14,97	15,99	4,40	26,62	12,92
Ruß	14,67	15,00	21,53	26,47	18,07	16,59
Summe	100,00	100,00	96,12	99,57	97,72	99,59
Ruß + n.d.Hs.	31,98	29,98	37,52	30,87	44,69	29,51
Polyin-Gehalt	36,10	37,80	37,80	37,60	37,60	37,60
Verhältnis von Ruß + n.d.Hs zu Polyin-Gehalt	0,89	0,79	0,99	0,82	1,19	0,78

4.2.19 Vergleich mit anderen Ergebnissen aus dem Arbeitskreis

Die unten aufgeführte Tabelle zeigt die Ergebnisse von im Arbeitskreis durchgeführten Versuchen mit anderen chlorierten Einsatzprodukten. Die Chloridkonzentrationen der Einzelfractionen geben eher Auskunft über den Einsatz von Füllstoffen und über die Art der Abscheidung. So werden die in der wässrigen Fraktion gefundenen Chloridkonzentrationen teilweise dem Gas zugerechnet. Daher ist hier der Summenparameter für die wässrige Fraktion und Gas aufgeführt worden. Die hier aufgeführten Abbauprodukte unterliegen anderen Abbaumechanismen als das in dieser Arbeit untersuchte PVC. Daher entstehen auch im Wesentlichen andere chlorierte Verbindungen.

Tabelle 61: Zusammenstellung von Versuchen mit chlorierten Einsatzprodukten

Versuch	Mennerich		Obst			Rahmenführer		
	LWS 5	LWS1	LWS1	LWS3	LWS3	Chlorier-	Chlorier-	Chlorier-
Einsatzstoff	Chloro-	Chloro-	Chloro-	Chloro-	Chloro-	tes PE	tes PE	tes PE
Temperatur	593°C	600°C	700°C	700°C	700°C	710°C	710°C	710°C
KG/N2	N	KG	KG	KG	KG			
Chlorkon-								
zentration der								
Edukte	16%	17%	17%	17%	17%	0,3%	0,8%	2%
Gesamtkon-								
zentration								
der chlorier-								
ten Verbin-								
dungen	2%	13%	21%	5%	3%	0%	3%	1,4%
Konzentration ausgewählter Verbindungen								
Chlorbutene	0,29%							
Chloropren	1,10%	1%	3%					
Chlor-Ali-								
phaten	0,12%	3%	6%			0%	1%	1%
C2-Cl.								
Benzole	0,29%							
Sonstige Cl-								
Aromaten	0,16%							
Chlorverteilung								
Wasser		21%	14%	14%	0%			
Gas	83,50%	3%	29%	46,2%	42%			
Summe Was-								
ser Gas	83,50%							
Destillat	3,00%	14%	20%	4%	3%			
Rückstand	3,30%	2%	3%	4%	3%			
Ruß	10,20%	34%	11%	26%	46%			
Summe	100,00%							
Verlust	2%	3%	23%	6%	6%			

Kommt es vor der Abspaltung der eingesetzten Salzsäure zum Kettenabbau, entstehen Chloraliphaten, die sich auf Grund ihres niedrigen Siedepunktes in der Gasphase wiederfinden lassen. Die Chlorgehalte der in Tabelle 62 gezeigten Einsatzstoffe, liegen im Schnitt unter denen der bei den PVC-Einsatzstoffen. Trotzdem liegt eine deutlich höhere Konzentration an nachgewiesenen chlorierten Verbindungen vor.

Trotz der hohen Chlorausgangskonzentrationen lassen sich nur niedrige Konzentrationen an chlorierten Verbindungen nachweisen. Es kann außerdem nicht davon ausgegangen werden, wie oben zu sehen ist, dass die nicht abtrennbaren Chloridgehalte in den Fraktionen einfach dem chlororganischen Anteil zugerechnet werden können.

Tabelle 62: Chlorgehalte der Einsatzprodukte

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Einsatzstoff	PVC-Schlauch		PVC-Bodenbelag		PVC-Kabel	
Temperatur	550°C	730°C	550°C	730°C	550°C	730°C
KG/N2	N2	N3	N4	N5	N6	N7
Chlorkonzentration der Edukte	318,6	318,6	283,9	283,9	218,9	218,9
Gesamtkonzentration der chlorierten Verbindungen	0,074 %	0,253 %	0,000 %	0,165 %	0,000 %	0,043 %
Konzentration ausgewählter Verbindungen						
Chlorbenzol	0,023 %	0,034 %	0,000 %	0,035 %	0,000 %	0,013 %
Chlortoluol	0,000 %	0,002 %	0,000 %	0,033 %	0,000 %	0,006 %
Chlormethylheptan	0,051 %	0,000 %	0,000 %	0,000 %	0,000 %	0,000 %
1-Chlormethylmethylbenzol	0,000 %	0,184 %	0,000 %	0,000 %	0,000 %	0,000 %
Chlorxylyl	0,000 %	0,008 %	0,000 %	0,056 %	0,000 %	0,011 %
Chlorstyrol	0,000 %	0,000 %	0,000 %	0,000 %	0,000 %	0,003 %
Cl-C3-Benzol	0,000 %	0,025 %	0,000 %	0,041 %	0,000 %	0,010 %
Summe chlorierter Verbindungen	0,074 %	0,253 %	0,000 %	0,165 %	0,000 %	0,043 %
Chlorverteilung						
Wasser	1,4 %	0,5 %	5,0 %	6,8 %	7,1 %	6,7 %
Gas	99,4 %	98,8 %	72,3 %	71,8 %	9,9 %	24,5 %
Summe Wasser Gas	100,8 %	99,3 %	77,3 %	78,6 %	17,0 %	31,1 %
Destillat						
Rückstand	0,1 %	0,2 %	0,1 %	0,2 %	4,0 %	0,4 %
Ruß	0,3 %	0,2 %	22,6 %	20,6 %	78,4 %	68,3 %

Versuch	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Einsatzstoff	PVC-Schlauch		PVC-Bodenbelag		PVC-Kabel	
Temperatur	550°C	730°C	550°C	730°C	550°C	730°C
Summe	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %	100,0 %
Verlust	2,6 %	2,1 %	9,0 %	0,3 %	-2,4 %	3,2 %

Bei einer von Lackner durchgeführten Arbeit mit dem Extruder und ähnlichem Einsatzmaterial zur Enthalogenerierung der eingesetzten DSD- Mischfraktion war die Dehydrohalogenierung nach Zusatz von Calciumcarbonat durch das sich bildende Calciumchlorid deutlich schlechter.

Die Extrusion einer PVC-Mischung von 31,7 Gew.% Chlor, kam er zur folgender Verteilung des gebildeten Chlorids auf die Fraktionen:

- Mit dem Spaltkoks wurden 15% des gebildeten Chlorids ausgetragen. Die Chloridkonzentration des Spaltkoks betrug 8%. Davon waren 75% der Chloride wasserlöslich.
- 84% des gebildeten Chlorids wurden als Salzsäure in Wasser absorbiert.
- Ca. 1% des gebildeten Chlorids lag im Kondensat vor. In dem keine chlorierten Kohlenwasserstoffe nachweisbar waren [Lackner].

Diese Ergebnisse lassen sich durchaus mit den bei den Pyrolyseversuchen an der LWS1 vergleichen, wenn von einem ähnlichen Füllstoffgehalt ausgegangen wird.

Auch Setzer beschreibt einen im Rührkesselreaktor zusammen mit Vakuumschwerdestillat durchgeführten Versuch mit füllstoffhaltigem PVC. Er wählte Versuchstemperaturen zwischen 300 und 400°C und konnte beobachten, dass bei füllstofffreiem PVC 99,6% des eingesetzten Chlors als Chlorwasserstoff freigesetzt wurden ($T=400^\circ$, $t=20$ Minuten) [Setzer]. Ähnliche Ergebnisse erzielte auch Balcerek in seinen Versuchen zur Vorenthalogenerierung von PVC [Balcerek]. Er berichtet weiter, dass der Chloraustrag mit der flüchtigen Fraktion deutlich geringer war und, in Abhängigkeit von der Füllstoffmenge, sich ein hoher Chloridanteil in den festen Rückständen finden ließ.

Bei den im Arbeitskreis Kaminsky durchgeführten Technikumsversuchen mit PVC -haltigem Einsatzmaterial wurden sehr kleine Chlorkonzentrationen im Destillat wiedergefunden, der größte Chlor-Anteil fand sich in der Feststofffraktion wieder [Rahmenführer, Schlesselmann, Kim]. Die im Arbeitskreis Sinn durchgeführten Versuche mit Ammoniak führten zu Chlorkonzentrationen im Öl, die sich mit den in dieser Arbeit gefundenen Chlorkonzentrationen vergleichen lassen. Die Verteilung der Chlorgehalte auf die Produktfraktionen unterscheidet sich jedoch von der in dieser Arbeit gefundenen Verteilung,

da das sich bildende Ammoniumchlorid eine höhere Flüchtigkeit besitzt als die hier gebildeten Feststoffe.

Die in der Arbeit von Balcerek nachgewiesenen chloraliphatischen Verbindungen Chlorbutan, Chlordecan und Chloroctan konnten in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden. Jedoch ließ sich in Versuch S1 als einzige nachgewiesene chloraliphatische Verbindung Chlormethylheptan finden [Balcerek].

4.3 Vergleichsmessungen der eingesetzten Weich-PVC-Produkte am Pyrolyse-GC/MS

In der hier vorliegenden Arbeit wurde untersucht, in wieweit sich die Ergebnisse von gefüllten Weich-PVC-Produkten an der LWS1 mit den am Pyro-GC/MS erhaltenen Untersuchungen vergleichen lassen. Damit könnten sich dann für die Untersuchungen von weiteren mit Additiven versetzten Kunststoffen Voraussagen über das Verhalten in der Pyrolyse Anlage machen lassen.

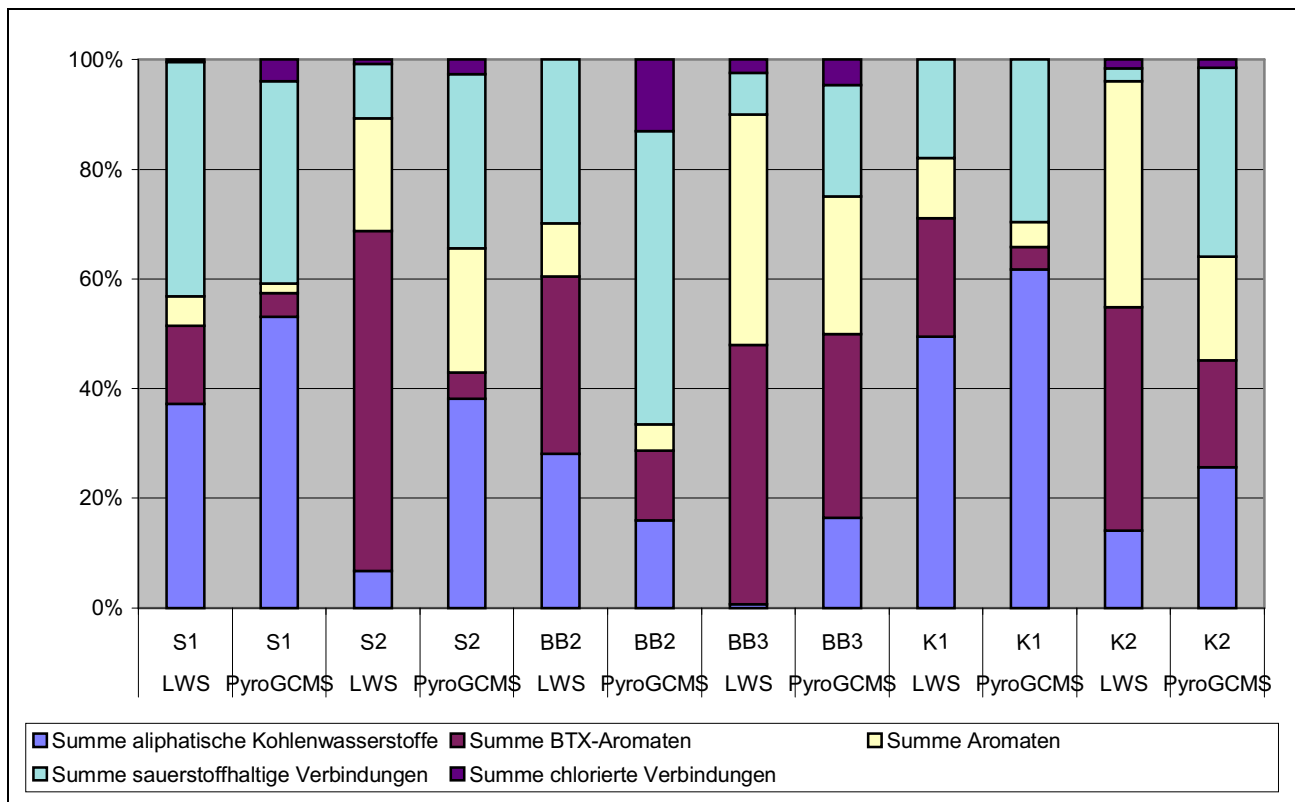


Abbildung 38: Vergleich der Anteile bestimmter Verbindungsklassen von an der LWS1 erhaltenen Ergebnissen mit denen am Pyrolyse-GC/MS

Die bei gleichen Temperaturen an der LWS1 und am Pyro-GC/MS durchgeführten Versuche wurden hier direkt neben einander gestellt. Es wird erkennbar, dass die Aromaten am Pyrolyse-GC/MS wesentlich schwächer detektiert werden als Aliphaten und sauerstoffhaltige

Verbindungen. Ebenso weisen die gefundenen chlororganischen Verbindungen einen größeren Anteil auf als an der LWS1.

Das Verhalten einzelner Verbindungen bei unterschiedlichen Temperaturen lässt sich nur anhand der genauen Einwaage, und wenn auch die übrigen Parameter gleich eingestellt sind, anhand der absoluten TIC-Werte vergleichen. Da diese Darstellung aber schnell unübersichtlich wird, sind die genauen Ergebnisse im Anhang mit den prozentualen TIC-Werten aufgeführt.

Stellt man die Anteile bestimmter Produktfraktionen für die LWS1 und die Pyro-GC/MS-Versuche gegenüber, sind bei den Versuchen, die bei 550°C durchgeführt wurden, sehr viel mehr Ähnlichkeiten im Verhalten zu erkennen, als bei den bei 740°C pyrolysierten.

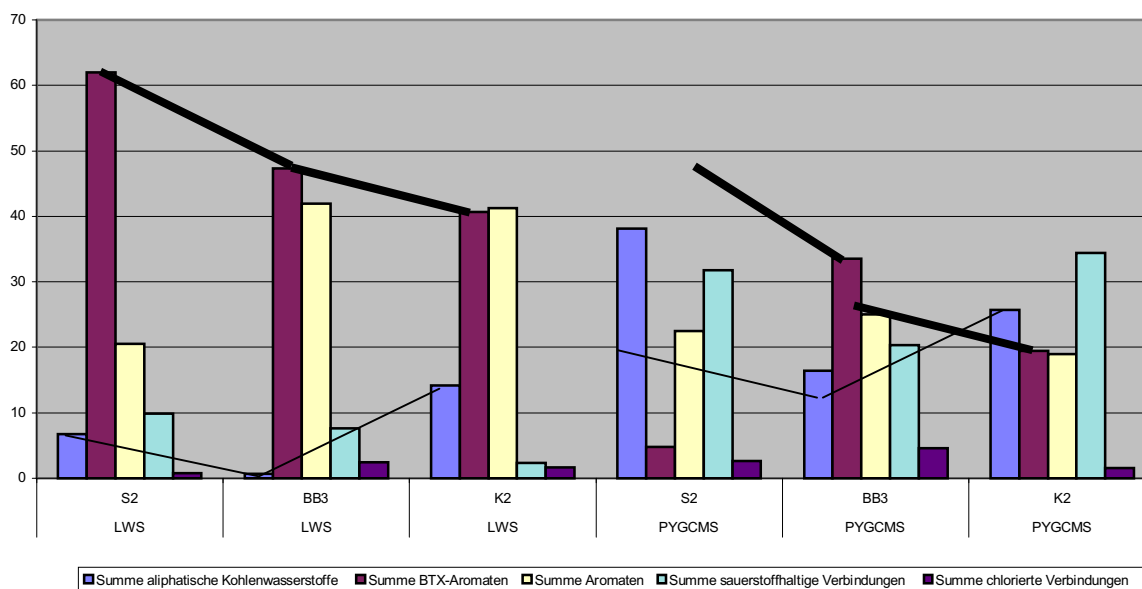


Abbildung 39: Gegenüberstellung der bei 740°C durchgeführten Versuche

Die Balken in der Abbildung 39 und der Abbildung 40 wurden eingefügt, um zu zeigen, welche Ergebnisse auf Grund der an der LWS 1 durchgeführten Versuche zu erwarten gewesen wären. Bei dem Versuch S1 mit dem Schlauch als Einsatzmaterial wurden deutlich weniger BTX-Aromaten am Pyro-GC/MS gefunden als zu erwarten waren.

Bei den Versuchen, die bei 550°C durchgeführt wurden, lassen sich deutlich größere Ähnlichkeiten ablesen, auch wenn sich die sauerstoffhaltigen Verbindungen etwas abweichend verhalten.

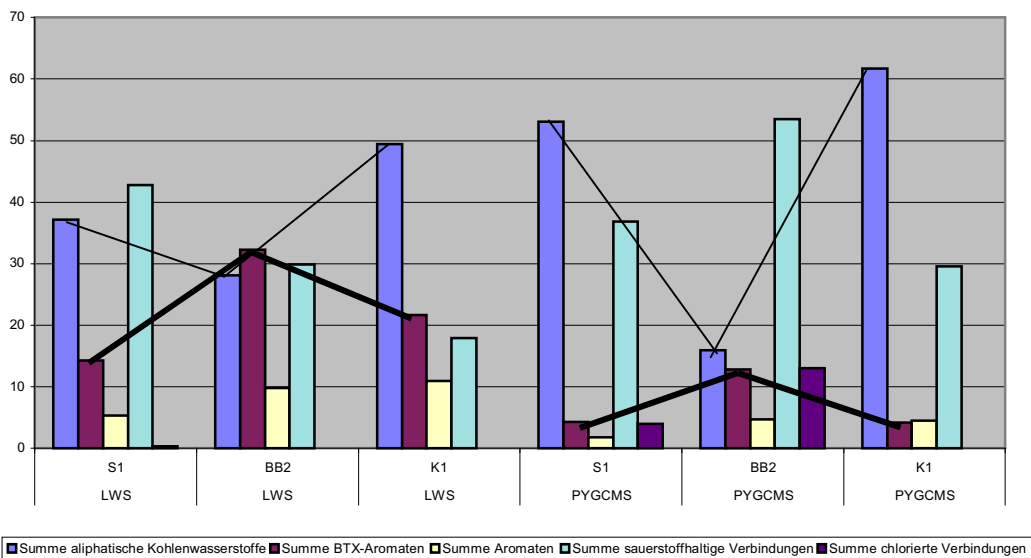


Abbildung 40: Gegenüberstellung der bei 550°C durchgeführten Versuche

Vergleicht man die Tiegelrückwaagen am Pyrolyse-GC/MS mit den Feststoffrückwaagen an der LWS1, werden zwischen 2 und 72% weniger gefunden bezogen auf das Ergebnis an der LWS1. Im Mittel wird eine Abweichung von 34% gefunden. Die Abweichung bei dem nicht gefüllten Schlauch ist am niedrigsten, sie liegt zwischen 2 und 3,4%.

Tabelle 63: Vergleich der Feststoffauswägen der Versuche am Pyrolyse-GC/MS und an der LWS1 in m%

Anlage	S1	S2	BB1	BB2	K1	K2
Temperatur	550°C	750°C	550°C	750°C	550°C	750°C
LWS1	9,9	10,1	24,6	26,3	40,9	38,1
Pyrolyse-GC/MS	6,5	9,8	14,4	7,38	29,5	26,5
Differenz	3,4	0,19	10,2	18,9	11,4	11,5
LWS1-Pyrolyse-GC/MS						
Differenz in % (Differenz/LWS1)	3,4	2	41	72	28	30

4.3.1 Gefundene chlororganische Verbindungen

Neben den chlororganischen Verbindungen, die sich bei den Versuchen an der LWS1 nachweisen ließen, wurden am Pyrolyse-GC/MS noch weitere Verbindungen gefunden. Sehr geringe Anteile von Chlorpropen ließen sich bei den Versuchen mit Bodenbelag, Schlauch und bei einer eingesetzten Mischung aus PVC und DOP bei 550°C nachweisen. Ebenso

wurde beim Bodenbelag Chlorbutan und Benzylchlorid nachgewiesen, die bei den Versuch en an der LWS1 nicht nachgewiesen werden konnten. Neben dem Chlorbenzol wurde noch eine weitere chlorierte Verbindung gefunden, das Säurechlorid der Benzoesäure. Die einzige Messung, bei der sich keine Chlorierten Verbindungen nachweisen ließen, war die de s Kabels bei 550°C.

4.4 Versuche mit Chlorparaffin und PE, Diphenyl-(2-ethylhexyl)-phosphat (Santicizer 141) und PVC und DEHP und PVC

Tabelle 64: Einsatzstoffe mit Produktbezeichnung, Stoffnamen und Lieferanten

Luvogard PH 450	Triarylphosphat (P= 8,3%)	Lehmann & Voss
Santicizer 141	Diphenyl-(2-ethyl-hexyl)-phosphat	Brenntag (Montsanto)
Cerechlor S45	Chlorparaffin	Brenntag
Cerechlor S 52	Chlorparafin	Brenntag
DEHP	Bis-(2-Diethyl-hexyl)-phthalat	

Es wurden Mischungen aus Polyethylen und Chlorparaffinen, und Diphenyl-(2-ethylhexyl)-phosphat und PVC auf einer auf erhitzten Glasplatte hergestellt. Diese Einsatzstoffe wurden sowohl getrennt voneinander als auch als Mischung vermessen, um die Wechselwirkung zwischen Flammenschutzmitteln besser beurteilen zu können.

Zur Beurteilung der Wechselwirkung zwischen dem PE und dem Chlorparaffin wurden beide Verbindungen sowohl zusammen als auch einzeln vermessen. Es wurden dann entsprechend den eingewogenen Massen, die TICs der einzelnen Messungen summiert und mit den als Mischung vermessenen Verbindungen verglichen. Außerdem ist es möglich, die beiden erhaltenen Chromatogramme übereinander zu legen und so die erhaltenen Pyrogramme direkt zu vergleichen. Es konnten kaum Wechselwirkungen festgestellt werden. Die höheren Aromatenanteile bei dem Einsatz von Chlorparaffinen konnten fast ausschließlich auf den Anteil an Chlorparaffinen zurückgeführt werden.

Es wurden eine Reihe von chlorierten organischen Verbindungen gefunden, die aber, ähnlich wie auch die Verbindungen beim Chloropren, vorwiegend aus C1 -C5 Kohlenwasserstoffen bestehen. Außerdem konnte Chlorbenzol nachgewiesen werden.

Tabelle 65: Gegenüberstellung von in der Mischung eingesetztem PE/CIPara und der Summe der Einzelmessungen PE+CIPara bei T=650°C und T=750°C in TIC% normiert auf die eingewogenen Proben

	PeCIPara650	PeCIPara750	PE+CIP 650°C	PE+CIPara 750°C
Gase	14,04	24,24	17,07	24,57
Pentadien	0,36	3,96	1,05	4,98
Penten	2,81	6,26	3,33	6,42
Pentan	0,85	0,64	1,24	0,99
Cyclopentadien	1,64	4,64	1,15	3,66
Cyclopenten	0,87	2,18	0,76	2,05
Hexadien	1,37	1,95	1,21	2,19
Hexen	3,95	7,57	4,80	7,22
Hexan	0,81	0,80	1,12	1,08
Cyclohexadien	0,49	1,51	0,24	1,17
Cyclohexen	1,08	1,26	0,54	0,63
Heptadien	1,07	1,60	0,87	0,80
Hepten	3,36	3,67	3,06	1,83
Heptan	0,91	0,61	1,23	0,30
C8-C17an	7,21	2,67	10,03	28,39
C8-C17en	31,48	34,90	31,14	60,63
C8-C17ien	17,37	25,72	17,20	34,90
C18-C28	22,66	-	20,95	5,98
Summe Aliphaten	78,72	63,30	79,31	67,49
Benzol	1,44	2,26	0,72	2,05
Toluol	1,13	2,66	0,57	1,83
Ethylbenzol	0,36	0,09	0,18	0,04
Xylol	0,50	0,07	0,25	0,33
Styrol	0,93	1,89	0,46	0,94
Methylstyrol	0,92	1,16	0,46	0,58
C3-Benzol	0,12	-	0,06	-
Indan	0,19	-	0,10	-
Inden	0,30	0,91	0,15	0,45
Methylinden	0,42	1,10	0,21	0,55
Naphthalin	0,31	0,92	0,15	0,46
Methylnaphthalin	0,20	0,70	0,10	0,35

Summe Aromaten	6,83	11,77	3,41	7,59
Chlormethan	0,06	0,08	0,03	0,04
Chlorethan	0,05	0,42	0,03	0,21
Chlorethen	0,05	0,03	0,02	0,02
Chlorbuten	0,03	-	0,01	-
Chlorbutadien	0,15	-	0,07	-
Chlorbenzol	0,07	0,17	0,04	0,09
Summe chlorierte Verbindungen	0,41	0,70	0,21	0,35
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00

Bei dem Einsatz von Triarylphosphat (Luvogard PH 450) und PVC wurden eine Reihe von chlororganischen Verbindungen bei 750°C nachgewiesen unter anderem Chlorethan, Chlorbenzol und Chlorstyrol. Das Hauptprodukt bildet Phenol. Daneben werden eine Reihe weiterer substituierter Phenole gefunden, die wohl typisch für das Isomerengemisch sind. Auch der Einsatzstoff selber konnte teilweise zurückgewonnen werden. Chlorphenole konnten nicht nachgewiesen werden.

Beim Einsatz von DEHP und PVC konnte Isobenzofuranon und Chlormethylheptan bei 650°C im DEHP ohne PVC nicht nachgewiesen werden.

4.5 Versuche mit Materbatches, die bromierte Flammschutzmittel enthalten

Von der Firma Lehmann und Voss wurden Masterbatches zu Verfügung gestellt, die normalerweise den Kunststoffen bei der Verarbeitung zugemischt werden, um sie flammgeschützt auszurüsten. Die Masterbatch-Mischungen enthalten einen hohen Anteil an Flammschutzmitteln, Antimonoxid und anderen Füllstoffen. Sie lassen sich bei der Verarbeitung schnell und problemlos den Kunststoffen zudosieren. Aus der Tabelle gehen die ungefähren Zusammensetzungen der eingesetzten Masterbatch-Mischungen hervor.

Tabelle 66: Zusammensetzung der eingesetzten Masterbatches

Produktbezeichnung	Bestandteile	Anteile
Luvogard MB81 PE	PE	20%
	Sb ₂ O ₃	20%
	bromiertes Flammschutzmittel	60%
	Octabromdibenzyl*	
Luvogard MB81 PS	PS	27%
	Sb ₂ O ₃	18,3%
	bromiertes Flammschutzmittel	54,8%
	Pentabromdibenzyl*	
Hostacom	PP	20%
	Talkum (Mg ₃ (OH) ₂ [Si ₂ O ₅] ₂)	23,5%
	Sb ₂ O ₃	9,4%
	bromiertes Flammschutzmittel	47,1%
	Ethylenbistetraabromphthalimid*	

*= vermutetes Flammschutzmittel

Geht man bei der Pyrolyse der Masterbatches von einer vollständigen Umsetzung des Flammschutzmittels zu Antimonbromid und Bromwasserstoff aus, könnte man die in Tabelle 67 gezeigten Produkte erwarten.

Tabelle 67: Die nach der Pyrolyse der Masterbatches zu erwartenden Produktfraktionen

Luvogard MB81 PE	Kohlenwasserstoffe	28,7%
	CO ₂	4,5%
	SbBr ₃	49,6%
	HBr	10,3%
Luvogard MB81 PS	Kohlenwasserstoffe	35,7%
	CO ₂	4,1%
	SbBr ₃	45,3%
	HBr	15,0 %
Hostacom	Kohlenwasserstoffe	29,4%
	CO ₂	6,8%
	SbBr ₃	23,3%
	HBr	18,4%
	SiO ₂	14,9%
	MgO	7,5%

In der Tabelle 68 ist zu erkennen, dass sich bei der Pyrolyse eine Reihe von organischen Bromverbindungen gebildet haben. Außerdem wird neben Bromwasserstoff auch Antimonbromid gefunden. Antimonbromid hat einen Siedepunkt von nur 288°C und einen Schmelzpunkt von 96°C. Es ist also denkbar, dass bei der Pyrolyse von bromierten Flammenschutzmitteln sich das gebildete Antimonbromid in den Ölen abscheidet. Ebenso wird sich der Bromwasserstoff in den leichtsiedenden Ölen wiederfinden lassen.

Bei den Versuchen ließen sich beim flammgeschützten PE wesentlich weniger langkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe (>C₈) finden als bei Vergleichsversuchen ohne Flammenschutzmittel. Dafür nahm der Anteil an BTX-Aromaten und auch an mehrkernigen Aromaten zu. Besonders auffällig war das Auftreten von bromierten Aromaten.

Beim flammgeschützten Polystyrol zeigt sich eine Abnahme des Monomeren. Eine Wechselwirkung zwischen Flammenschutzmittel und Polymer kann jedoch nur vorsichtig angenommen werden, da beide Produkte nicht unabhängig voneinander eingesetzt werden konnten.

Beim eingesetzten flammgeschützten PP zeigen sich weniger Unterschiede zu den nicht flammgeschützten Polypropyleneinsatzprodukten. Die Verbindungen, die im Anhang befindlichen Tabellen, wurden nach einem von Lattimer entwickelten Schema für Polypropylen-Zerfallsreihen benannt [Lattimer].

Tabelle 68: Zusammenfassung der PS-, PE-, PP-Pyrolyse-MS-Versuche; Ausgewählte bei der Pyrolyse gefundene Verbindungen in TIC

	PS-650	PS-750	PE-650	PE-750	PP-650	PP-750
Rückstand im Tiegel	19,28	12,79	9,8	4,2	6,1	19,6
SbBr ₃			609.527	409.010		
HBr		278.556				
Brommethan					33.076	
Bromethen	2.072	1.130	2.778	3.300		
Bromethan	3.453	1.501	3.646	718	40.086	
Brompropen					9.102	
Brombenzol	23.122	13.685	1.548	2.920		3.211
Bromtoluol	9.590	3.335	2.178	24.788		4.117
Bromxylol	34.389	15.640				
Dibromtoluol		66.755	2.856	39.474		
Tribromtoluol	3.332	36.309	28.709	18.955		
Tetrabromtoluol	25.103	33.147				
Pentabromtoluol	264.116	18.486				
Bromphenanthren	0	0	41.573	46.361		
Dibromphenanthren	0	0	106.347	85.190		
Tribromphenanthren	0	0	84.265	43.043		
Tetrabromphenanthren	0	0	22.925	0		
Ausgewählte						
CO ₂ ,CO,Ethen(PE)	608.615	653.327	330.020	528.926	1.086.337	658.690
Propen,HBr	62.772	1.959.564	471.100	916.185	1.431.449	1.120.954
Benzol	56.592	142.713	74.665	153.736	0	411.684
Toluol	105.523	85.131	53.160	82.109	230.099	320.140
Naphthalin	23.030	314.856	12.201	25.470	0	34.258

5 Diskussion

Die hier folgende Diskussion der Versuche und Ergebnisse untergliedert sich in drei Bereiche:

- Einen Bereich, der die Messergebnisse aus den an der alten und neuen LWS1 durchgeführten Versuche und eine Einordnung bzw. ein Vergleich mit Ergebnissen aus anderen Arbeiten behandelt.
- Einen methodenkritischen Bereich, der sich auf verfahrensbezogene Aussagen der Arbeit stützt – insbesondere in Bezug auf Vergleiche zu den bei der Pyrolyse-GC/MS erhaltenen Ergebnissen – und auf Ergebnisse der sich aus der Analytik der Produkte ergebende Konsequenzen.
- Einen Bereich, der die sich aus dieser Arbeit ergebenden theoretischen Ergebnisse auf die entsorgungspraktische Ebene bringt und damit mögliche Konsequenzen aufzeigt. So ergeben sich aus dieser Arbeit weitere Fragestellungen, die anhand eines Ausblicks dargestellt werden.

Die wichtigsten Ergebnisse aus den ersten drei Versuchen an der alten LWS1 lassen sich wie folgt zusammenfassen. Der PVC-Weichmacher DEHP zerfällt bei 740°C im Wesentlichen zu Ethylhexanol und Phthalsäureanhydrid. Diese Bruchstücke lassen sich auch bei der Pyrolyse der in V1 eingesetzten Mischung aus Weich-PVC und Polyethylen in sehr kleinen Konzentrationen nachweisen. Bei der Pyrolyse des als Flammschutzmittel und Weichmacher eingesetzten Diphenyl-(2-ethylhexyl)-phosphates ließ sich bei 740° als Hauptkomponente Phenol nachweisen. Der größte Anteil des Chlors von V1 wurde in den Waschflaschen abgeschieden (67,5%), daneben wurde aber auch ein Teil in dem Öl abgeschieden (25,4%).

Bei den in der neuen LWS1 eingesetzten Weich-PVC-Produkten handelt es sich um Mischungen unterschiedlicher Stoffklassen, die bei der Pyrolyse unterschiedlich reagieren:

- PVC
- Weichmacher
- Füllstoff
- Stabilisatoren

Daher wird im Folgenden versucht, sie anderen aber ähnlichen Verbindungen gegenüber zu stellen, genauso wie versucht werden soll, die Ergebnisse mit anderen Arbeiten zu vergleichen, in denen zwar nicht mit den gleichen, aber mit vergleichbaren Methoden gearbeitet wurde.

Das hier zuerst interessierende Messresultat ist, mit Blick auf die Problemstellung aus Kapitel 4.2.1 der Umsatz der eingesetzten Füllstoffe und Stabilisatoren. Er liegt zwischen 60 und fast 90%. Bei höheren Temperaturen sind die Umsätze um ca. 10% niedriger. Die Aufsinterungen in der Anlage ließen sich besonders im Übergangsbereich zwischen Zyklon und Stahlkühler finden. Ein Einfluss der eingesetzten Füllstoffe auf die gebildeten chlororganischen Verbindungen lässt sich an den Versuchen bei höheren Temperaturen (ca. 730°C) ablesen. Aus der Gesamtstoffbilanz Organik geht hervor, dass die Einsatzprodukte mit einem höheren Füllstoffanteil auch einen niedrigeren Gehalt an gaschromatografisch nachgewiesenen chlororganischen Verbindungen in den Produktölen aufweisen. Weniger chlororganische Verbindungen konnten bei den bei 550°C durchgeführten Versuchen gefunden werden.

Metallionen aus Füllstoffen und Stabilisatoren, z.B. Calcium- und Zink- oder Bleiionen werden im Wesentlichen in den Feststofffraktionen gefunden. Je nach Konzentration dieser Metallionen lassen sich dort entsprechend hohe Konzentrationen an Chloridionen finden. Es kann also von hohen Umsätzen der Metalle zu Metallchloriden ausgegangen werden. Dadurch wird der Verbleib des Chlorids in der Anlage durch den Gehalt an Metallionen im Ausgangsprodukt bestimmt. Durch die Versuche mit dem füllstofffreien Schlauch als Referenz-Versuch konnte gezeigt werden, dass die durch die Salzsäure im Öl verursachten Chlorgehalte nur sehr gering sind und zum größten Teil auf anorganisches Chlorid zurückzuführen sind. Die durch die Füllstoffe gebildeten CaCl_2 -Rückstände lagern sich vornehmlich im Reaktor selber, im Zyklon und zu einem geringeren Teil in den hochsiedenden Ölen bzw. teerartigen Fraktionen ab. Der Rest lässt sich in den mit Natronlauge gefüllten Waschflaschen wiederfinden.

Ob die gebildeten chlororganischen Verbindungen aus Bruchstücken der Weichmachermoleküle gebildet wurden, kann in der hier vorliegenden Arbeit nicht abschließend beantwortet werden. Nur das beim S1-Versuch gefundene Chlormethylheptan wird eindeutig nicht aus dem Polyin-Gerüst des PVCs entstanden sein. Bei den hier gewählten Temperaturen sind aus den unterschiedlichen Weichmachern nur wenige Produkte gebildet worden. In allen Versuchen ließ sich das Phthalsäureanhydrid nachweisen. In der Anlage kam es während des Versuchs auf Grund der Abscheidung der Phthalsäureanhydrid-Nadeln zu Verstopfungen. Bei den Versuchen bei 550°C können auch Benzoesäure und einige Ester der Benzoesäure nachgewiesen werden.

Wie aus der Gesamtstoffbilanz Organik hervorgeht, lässt sich nur ein kleiner Teil der eingesetzten Weichmacher von ca. 1% bei den 550°C Versuchen wiedergewinnen. Ähnliche Verhältnisse liegen beim Versuch 2 mit DEHP vor, bei dem bei 700°C noch ca. 2% der Weichmacher unzersetzt zurückgewonnen werden konnte. Eine mögliche Erklärung liegt in dem niedrigen Siedepunkt des Weichmachers, der ohne in die Polymermatrix eingebunden zu sein, unzersetzt aus dem Reaktor entweichen konnte. Auch die hohe Salzsäurekonzentration kann zu einem schnelleren Zerfall des Weichmachers beigetragen haben.

Die bei der Pyrolyse von Weich-PVC gebildeten Produkte lassen sich aufteilen in :

- Salzsäure gasförmig,
- Salzsäure, die mit organischen Bestandteilen verunreinigt ist,
- Hochsiedende Öle von teerartiger Konsistenz und
- Pyrolyseruße, die bei füllstoffhaltigem Weich-PVC hohe Anteile an CaCl_2 aufweisen.

Bei den hier erzeugten Teeren und Rußen handelt es sich nicht um industriell einsetzbare Produkte. Bei den industriell eingesetzten Teeren handelt es sich um Bitumen, der bei der Erdölraffination anfällt. Ursprünglich wurden die Teere auf Grund ihrer technischen Eigenschaften und ihrer Herkunft charakterisiert (Holz, Steinkohle, Torf etc.). Heute werden sie auch auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung zugeordnet, nach in den Teeren vorliegenden Substanzklassen (Paraffine, Polycyclische Aromaten, Heterozyklen). So besitzt das aus der Erdölraffination stammende Bitumen zwar eine chemisch ähnlich Zusammensetzung wie die hier erzeugten hochsiedenden teerartigen Öle, dennoch dürften sie auf Grund ihrer Herkunft nicht für die gleichen Zwecke eingesetzt werden. Die in der Industrie erzeugten Ruße für technische Anwendungen, vorwiegend Reifen, besitzen eine definierte Oberfläche und weitere spezifische Eigenschaften [Mennerich II]. Daher können die hier erzeugten verunreinigten Ruße nicht in eine stoffliche Verwertung einfließen.

Die durch die Pyrolyse von Weich-PVC aus dem Reaktor gelöste Menge an Eisen liegt ungefähr bei einem halben Gramm pro Versuch.

Des Weiteren lassen sich die hier erhaltenen Ergebnisse mit der im Arbeitskreis Kaminsky von Grause [Grause] durchgeführten Untersuchung zur PET-Pyrolyse vergleichen, bei der statt der Phthalsäure in den Weichmacher, die Terephthalsäure in das Polymer eingebaut ist. Als Hauptprodukt der Pyrolyse entstand bei 630°C rund 10% Benzoesäure. Bei 100%igem Umsatz zur Benzoesäure hätten 62% entstehen können. Das bedeutet, es lag ein Umsatz zur Benzoesäure von 16% vor. Vergleicht man den Umsatz des Weichmachers bei der Pyrolyse von Weich-PVC-Produkten zum Phthalsäureanhydrid, so erhält man Werte, die zwischen 20 und 42% für die 550°C -Versuche liegen und zwischen 5 und 9% für die 730°C -Versuche. Der Umsatz zur Benzoesäure liegt bei ca. 20% für 550°C und bei 5% für 730°C . Die Hydrolyse des Terephthalats zwischen 400 und 500°C führt zu Umsätzen zur Terephthalsäure die zwischen 62 und 82% liegen. Die relativ hohen Umsätze zum Phthalsäureanhydrid lassen sich auf die stabilisierende Wirkung des Fünfringsystems zurückführen.

Ein Vergleich mit den bei der Pyrolyse von Chloroprenkautschuk entstandenen chlorierten Verbindungen zeigt, dass z.B. bei einem Versuch der bei 593° und mit Stickstoff als Wirbelgas durchgeführt wurde [Mennerich II], deutlich mehr chlorierte Verbindungen nachgewiesen werden konnten. Im Vergleich zu den hier nachgewiesenen Konzentrationen in der organischen Gesamtstoffbilanz von maximal 0,4% chlorierten Verbindungen, wurden

beim Chloroprenkautschuk fast 2% gefunden. Auch bei der Pyrolyse von chloriertem PE [Rahmenführer] wurden wesentlich höhere Werte für die chlorierten Verbindungen gefunden. Dies kann als weiterer Hinweis für den reißverschlussartigen Mechanismus der HCl-Abspaltung vom PVC-Grundgerüst gewertet werden. Bei der Pyrolyse von Chloroprenkautschuk wurden vorwiegend leichtflüchtige niedermolekulare chlorierte Verbindungen gefunden, bei den hier nachgewiesenen Verbindungen handelt es sich vor allem bei den 730°C-Versuchen um Chlorbenzol wie auch bei anderen Arbeiten [Pohlmann, Hinz, Schädel I] zur Pyrolyse von PVC.

Die von I.C. McNeill und L. Memetea durchgeführte Arbeit zur Pyrolyse von PVC, Dioctylphthalaten und ihren Mischungen, hat sich vorwiegend mit der Frage nach der qualitativen Bestimmung der bei der Pyrolyse entstehenden Produkte auseinandergesetzt [McNeill]. Die Proben wurden dazu in einem einfachen Rohrreaktor bis auf 1000°C kontinuierlich hochgeheizt. Dabei lassen sich die gefundenen Produkte zwar keiner Pyrolysetemperatur eindeutig zuordnen, dennoch wurde in der Arbeit versucht die Produkte, die auf Grund der Wechselwirkung zwischen den Weichmacherbruchstücken und dem PVC entstanden sind, aufzuführen. In dieser vorliegenden Arbeit konnten diese Befunde nicht gestützt werden.

Hierin ist eine allgemeinere methodische Kritik angelegt. Trotz sehr guter Übereinstimmung in den qualitativen Bestimmungen der Pyrolyse-Produkte ist ein Vergleich zu den Ergebnissen der Wirbelschichtpyrolyse nicht ohne weiteres möglich, da letztere quantitative Ergebnisse liefert. Es bedarf daher bei Vergleichen immer gewisser Hilfskonstruktionen. Von diesen wurde selbstverständlich auch hier Gebrauch gemacht, zum Beispiel über die Normierung auf eingewogene Proben etc. Dennoch verleiten die prozentualen Angaben dazu, sie tatsächlich für bestehende Relationen von Zerfallsprodukten zu halten.

Besonders auffällig ist die mangelnde Erfassung der Gase und der Feststoffe in der Pyrolyse-GC/MS. Sie führt dazu, dass die massenspektrometrisch erfassten Verbindungen überbewertet werden. Daher halte ich weitere Untersuchungen der flammgeschützten Kunststoffe trotz zahlreicher Publikationen mit der Pyrolyse-GC/MS für lohnend.

Bei den hier mit PVC durchgeführten Versuchen wurde auf die Zugabe von Zusatzstoffen also z.B. Neutralisierungsmitteln oder Aktivkohleabsorbentien verzichtet. Daher spiegeln die Gehalte an chlororganischen Verbindungen sie so wieder, wie sie auch bei dem Einsatz der Produkte erwartet werden können. Wie aus den GC-Ergebnissen hervorgeht, ist die Konzentration an organischen Verbindungen überraschend gering. Das bedeutet, dass neben hohen Gehalten an anorganischem Chlorid evtl. sehr kleine Gehalte an organisch gebundenem Chlorid zu bestimmen sind. Auf Grund der teerartigen Konsistenz der aus der Pyrolyse stammenden Fraktionen kann in der hier vorliegenden Arbeit nicht mit genügender Sicherheit ein Gehalt an organisch gebundenem Chlor auf Grund des Summenparameters der Wickbold -

Analyse angegeben werden. Diese Sicherheit fehlt auf Grund der teilweise höheren Werte an anorganisch gebundenem Chlor im Vergleich zum Gesamtchlor.

Für die anwendungsorientierte Betrachtung der vorliegenden Arbeit lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Es gibt zwei prinzipielle Wege mit Abfallstoffen umzugehen. Der eine Weg ist der, die vorhandenen Abfallanlagen zu benutzen oder die Abfälle in Energie oder Stoffströme münden zu lassen, die schon existieren. Der andere Weg ist der, eine für die speziellen Anforderungen des Abfalls ausgerichtet Anlage zu bauen. Dafür müssen große Mengen des Abfallstoffes sicher über einen langen Zeitraum zur Verfügung stehen. Außerdem können diese so genannten monofraktionellen Anlagen in der Regel nur zentral errichtet werden, weil sich erst ab einer bestimmten Anlagengröße in Abhängigkeit von der zu erzielenden Gewinnspanne sich die Investitionskosten amortisieren. Die Gewinnspanne, die bei der Verwertung von PVC zu erzielen ist, hängt unter anderem ab von den eingesparten Kosten durch andere Verfahren, von den Beseitigungskosten der Reststoffe, von den Kosten für zusätzliche Energie und von den Erlösen, die für die Produkte zu erzielen sind. Im besten Fall kann Salzsäure erzeugt werden, die ohne besondere Maßnahmen von technischer Qualität ist, im schlechtesten Fall wird CaCl_2 erzeugt, das für Streusalzzwecke [Tukker, S. 33] eingesetzt werden kann. Der Abfall müsste also in einem getrennten System erfasst und zu der Anlage verbracht werden. Das bedeutet, den Aufbau eines eigenen logistischen Systems und hohe Kosten für den Transport.

Da das PVC allein auf Grund seines Chlorgehaltes in keines der vorliegenden Abfallverwertungssysteme in höheren Konzentrationen eingesetzt werden kann, bleibt nur die Option der monofraktionellen Anlage. Ein wichtiger weiterer Punkt ist, dass die Verunreinigung mit PVC auch in niedrigen Konzentrationen, den Einsatz der meisten übrigen Kunststoffe in vorhandene Systeme verhindert oder zu Problemen führt, z.B. durch die Bildung von CaCl_2 . Das führt langfristig zu hohen volkswirtschaftlichen Kosten, die aus der nicht optimalen Ausnutzung der Ressourcen entstehen. Nicht die gefährlich hohen Anteile an chlororganischen Verbindungen sind es in erster Linie, die den Einsatz von PVC nicht wünschenswert erscheinen lassen, sondern das schlechte Abschneiden im Vergleich zu anderen Kunststoffen in puncto Universalität und damit auch verbunden die ortsungebundene Verwertung. Im Übrigen erzeugen Anlagen, die speziell für eine Form der Verwertung hergestellt wurden, einen Bedarf nach immer neuem Rohstoff bzw. in diesem Fall Abfallstoff, der ja in erster Linie zu vermeiden ist.

Die PVC-Produkte sind auf Grund ihrer vielfältigen Zusammensetzungen getrennt zu betrachten. Hart PVC besitzt eine einheitlichere Rezeptur und lässt sich auf Grund dessen einfacher werkstofflich verwerten. Anders als beim Stahl, aber ähnlich wie bei der Papierverwertung entstehen bei dem Einarbeiten in das neue Material bei jedem Recyclingschritt verkürzte Ketten, die sich langfristig auf die Qualität des Produktes

auswirken. Es entstehen ganz neue Molekulargewichtsverteilungen, je nach dem, wie viele Umläufe der Kunststoff schon hinter sich hat.

Eine Verabschiedung vom PVC bedeutet den Kunststoff in vielen Bereichen durch andere zu ersetzen, die zu einem Teil mit Flammschutzmittel ausgerüstet sind, um mit ähnlichen Chlorgehalten, wie beim PVC den gesetzlichen Anforderungen nach Flammschutz gerecht zu werden. Wie sich diese Flammschutzmittel auf die Abfallverwertung auswirken, sollte in dieser Arbeit kurz angerissen werden. Es entstehen im Vergleich zum PVC andere, aber nicht ungefährlichere Stoffe. Die Auswirkung der meisten Flammschutzmittel auf die universellen Verwertungsverfahren bleiben aber die gleichen, da auch Salzsäure, Bromwasserstoff, Antimonbromid, Polyphosphorsäure und andere Stoffe nicht zu den gewünschten Nebenprodukten einer thermischen oder rohstofflichen Verwertung zählen.

6 Methoden

6.1 Vorversuche

6.1.1 Vorversuche mit dem „Glasreaktor“

Um das Verhalten der Wirbelschicht in dem neuen Reaktor besser beurteilen zu können, wurde der Boden zunächst in ein Glasrohr eingebaut. Anschließend wurde das Verhalten der Wirbelschicht bei verschiedenen Volumenströmen und verschiedenen Sandhöhen beobachtet.

Wichtigste Beobachtungen sind:

- Der Reaktor sollte genau senkrecht aufgehängt werden, da es sonst schnell zu nicht durchwirbelten Zonen kommt.
- Bei hohen Wirbelgeschwindigkeiten, die größer sind als der dreifache Wirbelpunkt, kommt es zu einer stoßenden Wirbelschicht, d.h., ganze Sandschichten werden nach oben gefördert.
- Der Wirbelboden führt zu einer gleichmäßigen Durchmischung der Wirbelschicht.

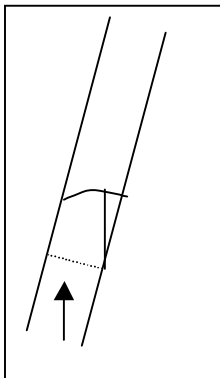


Abbildung 41: Störung der Wirbelschicht bei nicht genau senkrechter Stellung des Reaktors

Die LWS 1 alt (Menzel) und LWS1 neu sind für Durchsätze von 30-100 g bzw. 60-150 g organischen Materials ausgelegt. Das Fließschema der verwendeten Wirbelschichtanlage wird in Abbildung 22 gezeigt. Wichtige Reaktorabmessungen werden in Tabelle 69 verglichen.

Tabelle 69: Vergleich wichtiger Reaktorgrößen [Menzel]

	LWS 1 alt	LWS 1 neu
Wirbelschichtdurchmesser oben [mm]	75	52,3
Wirbelschichtdurchmesser unten [mm]	55	52,3
Quarzsand 0,2-0,3 mm [kg]	0,1	0,5
Höhe des Reaktors [mm]	200	485
Übergang in die Beruhigungszone [mm]	75	-
Höhe der fluidisierten Wirbelschicht [mm]	80	150
Höhe des Eintrags (Mitte) [mm]	7	28,5
Reaktorvolumen [m ³]	5,79E-04	1,04E-03
davon Sand [m ³]	3,77E-05	1,89E-04
freies Reaktorvolumen [m ³]	5,41E-04	8,53E-04
Volumen Tauchrohr [m ³]	8,02E-05	0,00E+00
Sandvolumen [m ³]	3,77E-05	1,89E-04
Volumen des Freeboards [m ³]	2,17E-04	7,17E-04
Volumen der Wirbelschicht [m ³]	6,49E-05	3,25E-04
V (Freeboard) / V (Wirbelschicht)	3,34E+00	2,21E+00
Kühlfläche für den Eintrag	1,39E-02	7,07E-04
Heizfläche in der Wirbelschicht [m ²]	1,30E-02	2,48E-02
Heizfläche insgesamt [m ²]	1,30E-02	4,10E-02

6.1.2 Ermittlung des Wirbelpunktes der neuen LWS 1

An der LWS 1 neu lagen keine Erfahrungswerte über den Wirbelpunkt (Wirbelgasvolumenstrom bei Minimalfluidisation) vor. Der Wirbelpunkt lässt sich aus Annahmen über den mittleren Korndurchmesser und die Spärizität errechnen, da die Angaben über den Korndurchmesser jedoch häufig ungenau sind und der Korndurchmesser nur schwer bestimmbar ist, wird der Wirbelpunkt experimentell bestimmt [Werther]. Daher wurde eine Wirbelpunktmessung mit Stickstoff bei Raumtemperatur vorgenommen. Dazu wurde bei geöffnetem Reaktordeckel der Druckverlust des leeren Reaktors allein über den Wirbelboden in Abhängigkeit vom Gasstrom bei abfallendem Wirbelgasvolumenstrom gemessen. Nach Füllen des Reaktors mit Wirbelsand wurde der Druckverlust über Wirbelboden und Wirbelschicht gemessen. Aus der Differenz der beiden Messungen ergibt sich der Druckverlust Δp über die Wirbelschicht. Den Wirbelpunkt kann man aus dem Schnittpunkt der beiden in Abbildung 42 dargestellten Geraden ablesen. Der Wirbelpunkt liegt für den in den Experimenten verwendeten Sand bei $0,4 \text{ m}^3/\text{h}$ bei Raumtemperatur.

Wirbelpunktbestimmung mit P2

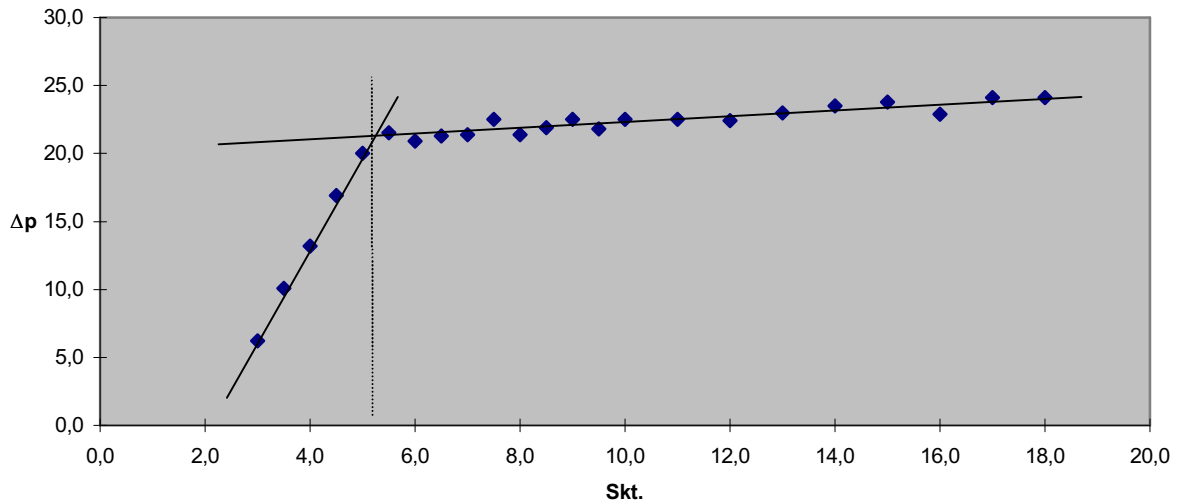


Abbildung 42: Grafische Bestimmung des Wirbelpunktes

Volumenstrom \dot{V} und Gasgeschwindigkeit u sind über den Reaktorquerschnitt A verknüpft:

$$u = \dot{V}/A \quad (2)$$

Am Wirbelpunkt lässt sich die Lockerungsgeschwindigkeit bei minimaler Fluidisation u_{mf} bei Raumtemperatur errechnen. Die Umrechnung auf den Betriebszustand bei höheren Temperaturen erfolgte nach Werther, wobei ein Ansatz von Ergun verwendet wurde, indem ein Wert für das Produkt aus Sphärizität Φ_s und Sauterdurchmesser d_p des Wirbelgutes errechnet wird [Werther], [Ergun].

$$\Phi_s \cdot d_p = \frac{1,75 \cdot \rho_f \cdot u_{mf}^2}{2 \cdot \varepsilon_{mf}^3 \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot g} + \left[\frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \eta_f \cdot u_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3 \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot g} + \left(\frac{1,75 \cdot \rho_f \cdot u_{mf}^2}{2 \cdot \varepsilon_{mf}^3 \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot g} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

darin bedeuten:

- Φ_s Sphärizität des Wirbelgutes
- d_p Sauterdurchmesser des Wirbelgutes [m]
- ρ_f Dichte des Fluids (Wirbelgas) [kg/m^3]
- ρ_s Dichte des Feststoffes (Wirbelsand) [kg/m^3]
- u_{mf} Gasgeschwindigkeit bei Minimalfluidisation (Wirbelpunkt) [m/s]
- ε_{mf} Porosität der Wirbelschicht am Wirbelpunkt
- g Erdbeschleunigung [m/s^2], $g = 9,81 \text{m}/\text{s}^2$
- η_f Dynamische Viskosität des Fluids (Wirbelgas) am Wirbelpunkt [$\text{kg}/\text{m s}$]

Für die Porosität des Wirbelgutes ε_{mf} kann bestimmt werden [Sitzmann]:

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{m_{WS}}{A \cdot \rho_s \cdot H_{mf}} \quad (4)$$

mit folgenden Größen:

m_{WS} Masse des Feststoffes in der Wirbelschicht (Sandmasse) [Kg]
 A Querschnittsfläche der Wirbelschicht, Reaktorquerschnitt [m^2]
 H_{mf} Höhe der Wirbelschicht bei Minimalfluidisation (Wirbelpunkt) [m]

Durch Umformung der Gleichung (3) nach u_{mf} und Ersetzen von u_{mf} nach (2) erhält man den Lockerungsvolumenstrom \dot{V}_{mf} unter Versuchsbedingungen, berechnet für das Gas bei Raumtemperatur:

$$\dot{V}_{mf} = 42,9 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \nu_f}{\Phi_s \cdot d_p \cdot A} \cdot \left[\left(1 + \frac{3,1 \cdot 10^{-4} \cdot \varepsilon_{mf}^3 \cdot g \cdot (\Phi_s \cdot d_p)^3 \cdot g \cdot (\rho_s - \rho_f)}{(1 - \varepsilon_{mf})^2 \cdot \nu_f^2 \cdot \rho_f} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (5)$$

ν_f Kinematische Viskosität des Fluids (Wirbelgas) am Wirbelpunkt [m^2/s]

wobei gilt : $\nu_f = \frac{\eta_f}{\rho_f}$ (6)

Als temperaturabhängige Größen sind zu berücksichtigen:

- die Dichten der Wirbelgase ρ_f , die über das ideale Gasgesetz errechnet werden,
- die Viskositäten der Wirbelgase ν_f , bzw. η_f , die in der Literatur tabelliert sind.

Mit diesen Werten kann der Lockerungsvolumenstrom \dot{V}_{mf} für Stickstoff am Wirbelpunkt errechnet werden. Der Wirbelpunkt wurde bei einer vorgesehenen Reaktor temperatur von $550^\circ C$ zu $0,22 \text{ m}^3/h$ (abzulesen an der Wirbelgasuhr) errechnet. Die Versuche an der LWS 1 wurden mit Gasströmen von dem 2,3fachen des Lockerungsvolumenstroms durchgeführt.

Während des Versuchs kann die Einhaltung des Wirbelpunktes an der homogenen Temperatur des Wirbelbettes erkannt werden.

6.1.3 Vorbereitung der Edukte

Vor dem Einsatz in die Pyrolyse wurden die Edukte mithilfe von flüssiger Luft gekühlt und in ein Tuch eingehüllt mit einem Hammer zerschlagen. Anschließend wurden sie mit der Laborschneidmühle vom Typ Pulverisette 15 der Fa. Fritsch GmbH mit einem 2 mm

Siebeinsatz kryogen vermahlen. Wie auch bei den Pyrolyseversuchen mit anderen elastischen Kunststoffen ist die Zerkleinerung sehr aufwendig [Mennerich, Obst].

Für den Versuch V1 wurde eine homogen Mischung aus PE, PVC und DEHP durch Rühren und Erwärmen erzeugt. Die so hergestellte Substanz wurde ebenfalls kryogen zerkleinert.

Die für die Pyro-GC/MS-Versuche benötigten Mischungen wurden auf einer Analysenwaage auf einem Objektträgerglas eingewogen und auf einer Heizplatte durch Aufschmelzen des Polymeren homogenisiert.

6.1.3.1 Versuche an der neuen und alten LWS 1

Die Pyrolyseanlage LWS 1 neu wurde montiert, wie in Abbildung 22 gezeigt wird, wobei zuvor alle Teile der Abscheidevorrichtung genau eingewogen wurden. Bei der alten LWS1 wurde das Tauchrohr bei leichtem Wirbelgasstrom eingeführt. Bei der neuen LWS 1 wurde der Wirbel-sand bei leichtem Gasgegenstrom und drehender Eintragsschnecke von oben in den Reaktor eingefüllt. Die Anlagen wurde auf Dichtigkeit hin überprüft, indem die Anlagen mit einem Druck von 130 mbar aufgedrückt wurden. Der Druckverlust sollte 15 -20 mbar/h nicht über-schreiten.

Für den Eintrag der flüssigen Edukte (DEHP, Triarylphosphorsäureester) wurde eine 50 cm lange flexible Metallnadel in das Tauchrohr eingeführt, die mit einer in einen Perfusor eingespannten Spritze verbunden war. Die festen Edukte wurden bei der LWS1 (alt) über das mit Stickstoff gespülte Tauchrohr zugeführt. Um das Zusetzen des Tauchrohres zu verhindern, wurde beim Versuch 1 das Eintragssystem zusätzlich mit einer Kupferstange versehen. Bei allen Versuchen, die mit der LWS 1 (neu) durchgeführt wurden, erfolgte der Edukteintrag über eine luftgekühlte Schnecke.

Der Zyklon wurde mit Heizbändern umwickelt, die für Zyklontemperaturen von 400°C bei der neuen LWS 1 sorgen sollten, damit keine Kondensation der Pyrolyseprodukte eintritt und die Funktion der Feststoffabscheidung beeinträchtigt.

Vor den Versuchen wurden die Anlagen mit Stickstoff inertisiert und dann der Stickstoffstrom zur Fluidisierung der Wirbelschicht eingeregelt. Die Reaktorheizungen und die Heizbänder an der Produktabscheidung wurden in Betrieb genommen. Anschließend wurden die Elektrofilter eingeschaltet und die Kühlsysteme in Betrieb genommen. Die Fackeln zum Abbrennen des Überschussgases wurden entzündet.

Die LWS1 neu weist einige Besonderheiten auf. So wurde die Regelung aller Heizungen auf Temperaturkonstanz optimiert (PID-Regler). Das bedeutet, dass die Leistung, die zur Erreichung der Temperatur im Reaktor nötig war, geregelt wurde. Allerdings muss, durch den Umbau der Heizung bedingt, darauf geachtet werden, dass der Leistungsregler nicht über 67% gestellt wird, da sonst die Leistung der Heizung über 200 W liegt und nicht mehr an eine einzelne Steckdose angeschlossen werden darf.

Zum Auffangen der bei der Pyrolyse von PVC entstehenden HCl wurden die 4 Waschflaschen mit 250 ml 4N NaOH gefüllt. Diese konnten während des Versuchs über einen Bypass ausgetauscht werden.

6.1.4 Durchführung der Pyrolyseexperimente

Die Abscheidung der Pyrolyseprodukte wurde ständig überwacht. Beim Auftreten von Abscheidungen in den verengten Rohrquerschnitten wurden diese mit dem Heißluftfön erwärmt. In Abständen von 30 min wurde dem Wirbelgas eine Probe entnommen. Es wurde jede Stunde eine Waschflasche ausgetauscht.

Bei dem Betrieb der Anlage musste besonders auf folgende Punkte geachtet werden:

- durch die hohe Elastizität des Materials, kam es häufiger zu Verklebungen der Eintragschnecke. Durch den hohen Widerstand bei der Drehung der Schnecke löste sich dann die Befestigung der Schneckenstange von dem Motor.
- Auch in der Dosierschnecke kam es manchmal durch Verkantung des Eintragguts zu kurzen Eintragsunterbrechungen.
- Während des Versuchs muss sorgfältig auf Druckerhöhungen in allen Anlagenteilen geachtet werden. Da diese Anzeichen für sich verengende Durchmesser der durchströmten Anlagenteile sind. Als besonders anfällig erwies sich die Leitung zwischen Zyklon und Stahlkühler.

Nach Eintragsende wurde während des Abkühlens der Anlage noch Stickstoff zugegeben. Nach und nach wurden alle Systeme außer Betrieb genommen. Die Kühler der TWS wurden mit klarem Spülöl gereinigt. Die schon in die Sammelgefäße gelaufenen Pyrolyseprodukte der LWS-Versuche wurden von der Anlage genommen und fest verschlossen, damit flüchtige Produkte nicht in die Gasphase entweichen konnten.

Nach dem Experiment wurden alle Pyrolyseprodukte geborgen. Die Abscheideeinrichtung wurde bei den Laborwirbelschichtanlagen demontiert und ausgewogen. Noch anhaftende Produkte wurden den bereits geborgenen Produkten zugerechnet. Die Anlagenteile wurden für den nächsten Versuch gereinigt. Die Reinigung des Kühlers und des E-Filters war äußerst aufwendig, da die Produktöle hochviskos und von fast teerartiger Konsistenz waren.

Nach der Abnahme des unteren Blindflansches wurde der Reaktorsand zunächst in einem großen Kunststoff sack geborgen. Der Reaktorsand wurde nach unten hin abgelassen.

Die Einsatzmenge wurde um den noch in der Eintragschnecke befindlichen unpyrolysierten Anteil korrigiert. Die aus dem Zyklon der neuen LWS 1 geborgenen feinkörnigen Produkte waren auf Grund der Beheizbarkeit des Zyklons von trockener Konsistenz.

Bei der LWS1 (alt) wurde der gesamte Reaktor nach Versuchsende zurückgewogen. Dazu musste das noch im Tauchrohr befindliche Wasser mit einem Luftstrom entfernt werden. Anschließend wurde er mit einem Luftstrom ausgebrannt. Dabei wurde das Abgas durch zwei Waschflaschen geleitet.

Versuch	Besondere Beobachtungen
V1 (PE, PVC, DEHP) 700°C	Aus dem Reaktor strömte nach Eintragsbeginn ein weißer Nebel. Kurze Zeit später setzte sich ein wachsartiges dunkel gefärbtes Produkt im Zyklon ab. Dieses musste mit dem Heißluftfön in den unteren Teil abgeschmolzen werden, wobei sich nach und nach der Kühler neben dem Zyklon zugesetzt hat. Am Ende des Versuchs waren überall Phthalsäureanhydridnadeln zu erkennen. Besonders im 1. Kühler und im e-Filter hatte sich viel Wachs abgeschieden und im Intensivkühler und im Zyklon ein schwarzes Öl.
V2 (DEHP)	Im Zyklon schieden sich sofort nach Eintragsbeginn lange weißgelbe Phthalsäureanhydridnadeln ab, die wie bei V1 auch mit dem Heißluftfön zum Abschmelzen gebracht werden mussten. Der Versuch wurde abgebrochen, als sich die Anlage zugesetzt hatte.
Santicizer 141	Die Produkte wurden zunächst als helle durchsichtige Öle abgeschieden, die sich jedoch nach einem Tag rot verfärbten.
BB, K, S	Es wurden jeweils tiefschwarze Öle im Kühler und Elektrofilter abgeschieden. Die weichmacherhaltigen PVC-Edukte erwiesen sich als überaus schwer eintragbar. Wie in Versuch V2 auch schieden sich bei den 550°C-Versuchen besonders zwischen Kühler und E-Filter Phthalsäureanhydridnadeln ab.

Bei der Durchführung der Experimente traten an der Anlage Schwierigkeiten auf, die im Folgenden kurz benannt werden:

- 1-Eintrag: Brückenbildung im Vorratsbehälter: gelöst durch eine Schlauchverbindung vom Trichter zur Dosierschnecke
- 2-Aufladung: gelöst durch Erdung der Metallschnecke
- 3- Verklemmung in der Dosierschnecke
- 4- Verklebung der Eintragsschecke

- 5- hoher Rußanteil
- 6- hoher Teeranteil: gelöst durch Beheizung des Zyklons T=?, Abscheidung im 1. Stahlkühler
- 7- hoher Anteil an sublimierbaren Verbindungen: E-Filter direkt nach dem 1. Kühler
- 8- Schwierigkeit bei Online-Betrieb: niedrigrisiedende Verbindungen und Wasser abzuscheiden: daher zwei I-Kühler
- 9- Gasmäuse vor der HCl-Abscheidung, um so zu vermeiden, dass ein Teil der Öle in der Wasserfraktion gelöst wird und der Wasseranteil in den Gasmäusen hoch ist.
- 10- Abscheidung der HCl durch vier Gaswaschflaschen, von denen zwei parallel geschaltet waren. Die mit Natronlauge gefüllten Waschflaschen konnten so während des Versuchs umgeschaltet werden. Der größte Teil der Salzsäure wurde von der ersten Waschflasche abgetrennt. Die letzte Waschflasche sollte ein Überlaufen der Natronlauge verhindern. Gleichzeitig dienten die Waschflasche auch als Rückschlagventil, um das Ansaugen von Luft aus der Fackelleitung zu verhindern.
- 11- Um den durch Online-Betrieb und Waschflaschen entstandenen hohen Anlagendruck abzusenken, wurden das Gas mithilfe eines Verdichters zur Fackel geführt.

6.1.5 Aufarbeitung der Pyrolyseprodukte

Versuch	Aufarbeitung
V1	Destilliert
V2	Die einzelnen Fraktionen wurden so vermessen
V3	Destillation
BB1	Die Destillation der Produktöle musste abgebrochen werden, da sich die Destillationsbrücke mit Phthalsäureanhydrid zugesetzt hatte. Bei dem Versuch das Phthalsäureanhydrid mithilfe einer Sublime abzutrennen, kam es immer wieder zu starken Siedeverzügen.

6.1.6 Bestimmung des Chlorgehaltes

	Einwaage Ruß in g	Einwaage Wasser in g	nach dem Trocknen in g	Menge an Chlorid in mg	Konzentration an Chlorid in mg/g	Verhältnis zum Gesamtchlorgehalt
BB1 Ruß	0,9186	19,27	-0,5	164	178,5325495	93,71%
BB1 Sand	5,8653	33,23	-0,1397	60	10,22965577	93,75%
BB2 Ruß	0,7305	20,24	-0,2414	82	112,2518823	96,47%
BB2 Sand	4,7779	50,95	-0,1642	94	19,67391532	97,92%
Gewaschen	Restmenge in g			Restchlorid in mg/g		Rückstand
BB1 Ruß	0,9186	0,4186		11	11,97474418	6,29% 54,00%
BB1 Sand	5,8653	5,7256		4	0,681977051	6,25% 97,00%
BB2 Ruß	0,7305	0,4891		3	4,106776181	3,53% 60,00%
BB2 Sand	4,7779	4,6137		2	0,418593943	2,08% 97,00%

6.1.7 Berechnung der mittleren Gasverweilzeit im Reaktor

Die Reaktorverweilzeiten wurden errechnet, indem der Gasstrom durch das freie Reaktorvolumen (Reaktorvolumen abzüglich des Sandvolumens) geteilt wurde. Der Gasstrom setzt sich zusammen aus dem Wirbelgasvolumenstrom und dem Überschussgas, deren mittlere Zusammensetzung durch die Gasanalytik genau charakterisiert ist, sowie den kondensierbaren Pyrolyseprodukten, deren mittlere Molmasse aus der Produktanalytik abgeschätzt wurde und deren Volumen dann über das ideale Gasgesetz ermittelt wurde. Der Gesamtgasvolumenstrom aller drei Anteile (Wirbelgas, Überschussgas und Kondensat) wurde mit dem idealen Gasgesetz auf die jeweilige Betriebstemperatur umgerechnet.

6.2 Analyse der Produktfraktionen aus den Wirbelschichtexperimenten

6.2.1 Untersuchung von Pyrolyseproduktfraktionen durch GC und GC/MS

6.2.1.1 Gasfraktionen

Die ersten drei Versuche wurden noch nach der alten gaschromatografischen Gasanalyse erfasst (siehe [Kastner]).

Zwei Messmethoden kamen bei der gaschromatografischen Untersuchung der Pyrolysegase zum Einsatz. Gasförmige Kohlenwasserstoffe wurden mit der Methode „AKW-Gas“ mit einem FID-Detektor untersucht. Mit der Methode „Inertgas“ wurden Wasserstoff-, Methan-, Stickstoff-, Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidgehalt bestimmt.

Parameter der Methode „AKW-Gas“

Gaschromatograf	Chrompack CP 9002
Trennsäule	Chrompack CP-Al ₂ O ₃ /KCl-Plot, (50 m, 0,32 mm, 5 µm)
Trägergas	Wasserstoff 5.0, Vordruck 100 kPa
Säulenfluss	3,5 ml/min
Probenaufgabe	100 µl Probenschleife, Split 1:30
Detektor	FID, 250°C
Temperaturprogramm	100°C (5 min), 10°C/min → 200°C (30 min)
Datenerfassung	Interface Typ PE Nelson 900, Turbochrom Navigator 4.0

Parameter der Methode „Inertgas“

Gaschromatograf	Chrompack CP 9001
Trennsäule	Chrompack Carboplot P7 (25 m, 0,53 mm, 25 µm)
Referenzsäule	Chrompack Poraplot Q (10 m, 0,32 mm, 10 µm)
Trägergas	Argon, Vordruck Trennsäule 36 kPa, Referenzsäule 44 kPa
Säulenfluss	3,7 ml/min, Referenzsäule: 3,7 ml/min
Probenaufgabe	1 ml Probenschleife, Split 1:2
Detektor	WLD, 150°C
Temperaturprogramm	35°C (1,5 min), 15°C/min → 115°C (13,5 min)
Datenerfassung	Interface Typ PE Nelson 900, Turbochrom Navigator 4.0

Die Zuordnung der Kohlenwasserstoffe erfolgte mittels GC/MS-Kopplung.

Parameter der Methode „AKW-Gas/MS“

Gaschromatograf	Hewlett Packard HP5890
Ionenquelle	EI
Ionisierungsenergie	70 eV
Beschleunigungsspannung	8 kV
Trennsäule	Chrompack Al ₂ O ₃ /KCl-Plot, (50 m, 0,32 mm, 5 µm)
Säulenfluss	3 ml/min
Trägergas	Helium 5.0, Vordruck 80 kPa
Probenmenge	0,5 ml, Split 1:40
Temperaturprogramm	40°C (4 min), 4°C/min → 160°C (0 min), 2°/min → 200°C (40 min)
Datenerfassung	Opus V1.1D auf VAX 2000

Die jeweiligen Peakflächen der Chromatogramme wurden mit den dazugehörigen Responsefaktoren multipliziert, um die Massenanteile im Gas zu erhalten. Die Messungen vom Typ „Inert“ wurden mit den Messungen Typ „AKW-Gas“ über Korrelation mit Methan, das bei beiden Messmethoden erfasst wurde, verknüpft.

Zur quantitativen Auswertung der Gaschromatogramme wurde nach der 100%-Methode vorgegangen, d.h., die Summe aller erfassten Gase wurde auf 100% normiert.

6.2.1.2 Ölfractionen und Wasserfractionen

Die Ölfractionen aus allen Wirbelschichtexperimenten wurden gaschromatografisch untersucht.

Parameter der GC-Methode „Öl“:

Gaschromatograf	Hewlett Packard HP5890
Trennsäule	Macherey&Nagel SE 52 (50 m, 0,32 mm, 0,5µm)
Referenzsäule	
Trägergas	Helium 4.6, Vordruck 1,3 bar, Volumenstrom 3,2 ml/min
Säulenfluss	3,7 ml/min
Probenaufgabe	0,5 µl Probenschleife, Split 1:40
Detektor	FID, 290°C
Temperaturprogramm	T1:35°C, 10 min., 2°/min→120°C,120, 0 min. 3°/min.→290°C, 60 min.
Datenerfassung	Interface Typ PE Nelson 900, Turbochrom Navigator 4.0

Methode zur Messung der hochsiedenden Öle:

Gaschromatograf	Hewlett Packard HP5890
Trennsäule	Macherey&Nagel SE 52 (50 m, 0,32 mm, 0,5µm)
Referenzsäule	
Trägergas	Helium 4.6 , Vordruck 1,3 bar
Volumenstrom	3,2 ml/min
Probenaufgabe	1µl, Split 1:20
Detektor	FID, 290°C

Temperaturprogramm	50°C (10 min), 5°C/min → 290°C (40 min)
Datenerfassung	Interface Typ PE Nelson 900, Turbochrom Navigator 4.0

Zur qualitativen Untersuchung der Ölfractionen wurde eine GC/MS-Kopplung vorgenommen. Für die Erfassung der Öle am GC wurde eine vergleichbare Säule eingesetzt und die gleichen Temperaturprogramme, wie oben beschrieben, verwendet.

Gaschromatograf	Hewlett Packard HP5890
Trennsäule	WCOT Fused Silica SE 52 CB (Macherey&Nagel), (50 m, 0,25 mm, 0,25 µm)
Massenspektrometer	VG 70 SE (Fisons Instruments)
Ionenquelle	EI
Ionisierungsenergie	70 eV
Beschleunigungsspannung	8 kV
Säulenfluss	2 ml/min
Trägergas	Helium 5.0, Vordruck 60 kPa
Probenmenge	0,5 µl ml, Split 1:20
Temperaturprogramm	siehe oben
Datenerfassung	Opus V1.1D auf VAX 2000

Zur Quantifizierung der Substanzen wurde den Ölen interne Standards hinzugegeben. Bei den Ölen der Versuche V1 - V3 ist Cumol (Iso-Propylbenzol) hinzugefügt worden. In den übrigen Versuchen wurde für die niedrigsiedenden Öle, die am Intensivkühler anfielen, Cyclopentan verwendet. Für die hochsiedenden Öle, die am Stahlkühler und am E-Filter angefallen sind, wurde das hochsiedende 1-Phenyl-naphthalin eingesetzt. Die Öle wurden dazu in Dichlormethan gelöst (1:10). Das GC- Temperaturprogramm wurde an die Analytik der vorwiegend hochsiedenden Komponenten angepasst und durch eine höhere Aufheizrate wurde erreicht, dass die Peaks mit längerer Retentionszeit als scharfe Peaks noch gut zu erkennen sind.

Die Quantifizierung erfolgte über die folgende Formel:

$$m_i = \frac{m_{\text{Standard}}}{m_{\text{Ges}}} \cdot \frac{F_i \cdot f_i}{F_{\text{Standard}} \cdot f_{\text{Standard}}} \cdot 100\%$$

m_i	Massenprozent der Komponente i
m_{Standard}	Einwaage des internen Standards
m_{Ges}	Öleinwaage inklusive Standardeinwaage
F_i	Flächenanteil der Komponente i im Gaschromatogramm
F_{Standard}	Flächenanteil des Standard
f_i	Responsefaktor der Komponente i
f_{Standard}	Responsefaktor des Standards

Für die nicht identifizierten Peakflächen wurde der über die Massenanteile gewichtete mittlere Responsefaktor aller identifizierten Substanzen verwendet. Dieser Anteil wurde als „nicht identifiziert“ bilanziert. Die Differenz der so ermittelten Substanzmengen und der durch Karl-

Fischer-Titration ermittelten Wassermenge zu 100 m% wurde als „nicht im GC detektiert“ bilanziert.

6.2.2 Berechnung von Responsefaktoren

Die Formeln für die Berechnung der Responsefaktoren für den WLD wurden experimentell von früheren Mitarbeitern des Arbeitskreises Pyrolyse ermittelt und sind auf Stickstoff normiert (Tabelle 70). Die Responsefaktoren der Methode „Inertgas“ sind von ihren Flächenanteilen im GC abhängig. Dabei sind F_i die jeweiligen Flächenanteile der 5 Gase (Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff) im Gaschromatogramm.

Tabelle 70: Responsefaktoren für WLD

Gas	$R_{i,WLD}$
Wasserstoff	$6 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-6} \cdot F_{H_2}$
Methan	$0,2028 - 0,2 \cdot 10^{-3} \cdot F_{CH_4}$
Kohlenmonoxid	$1,49 - 8,1 \cdot 10^{-3} \cdot F_{CO}$
Kohlendioxid	$1,7118 - 3,9 \cdot 10^{-3} \cdot F_{CO_2}$

Die Responsefaktoren für Messungen mit FID-Detektoren errechnet [Grittner 1994]:

$$f_{i,FID} = 0,03842 \cdot M_i \cdot \frac{(n_i + p_i + 0,4 \cdot q_i)}{n_i(p_i + 0,4 \cdot q_i)}$$

- $f_{i,FID}$ Responsefaktor der Komponente i für den FID
 M_i Molmasse der Komponente i [g/mol]
 n_i Anzahl Kohlenstoffatome der Komponente i
 p_i Anzahl Kohlenstoffatome mit mindestens einem Wasserstoffatom und ohne Bindung zu Heteroatomen
 q_i Anzahl Kohlenstoffatome mit mindestens einem Wasserstoffatom und mit Bindung zu einem Heteroatom

Für Kohlenwasserstoffe ohne Heteroatome und ohne quartäre Kohlenstoffatome geht die Formel in eine einfachere Berechnungsformel über [Kaiser 1965]:

$$f_{i,FID} = 0,07685 \cdot \frac{M_i}{n_i}$$

6.2.3 Elementaranalysen

Die elementaren Anteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff wurden mit einem Elementaranalysator der Firma Carlo Erba Strumentazione vom Typ CE 1106 CHNS-O bestimmt. Das Verfahren entspricht DIN 51721.

6.2.4 Chlorbestimmungen durch Verbrennungen nach Wickbold

Sowohl der organische als auch der anorganische Chlorgehalt einer Probe lässt sich bis zu Konzentrationen im mg/kg Bereich nach DIN 511408 bestimmen. Flüssige Proben werden in die Knallgasflamme hineingesaugt. Feste Proben werden in einem Schiffchen verbrannt. Das entstehende Gas wird mit 0,1 normaler NaOH gewaschen. Anschließend wird die Lösung potenziometrisch mit Silbernitrat titriert.

Da bei der Wickbold-Methode für die Edukte evtl. aufgrund des hohen Metall-Gehalts zu niedrige Werte gefunden wurden, wurde die Methode für die Messung der PVC -Edukte etwas modifiziert und auch der im Schiffchen zurückbleibende Rest mit titriert.

Auch für die im Sand und Ruß befindlichen Chloridgehalte wurden teilweise im Vergleich zu den wässrigen Eluaten, die potenziometrisch bestimmt worden sind, zu niedrige Werte gefunden. Sie waren zu niedrig, weil sie noch unter denen der Eluate lagen.

6.2.5 Chloridbestimmung mit Silbernitratlösung

Die wässrigen Proben werden mit Salpetersäure angesäuert und potenziometrisch mit Silbernitrat bestimmt.

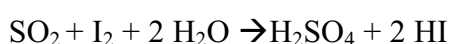
6.2.6 Bestimmung des Glühverlustes

In einem ausgeglühten Tiegel wurde die Probe eingewogen. Der Tiegel wurde bei einer Temperatur von $815^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ im Muffelofen bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Aus Differenz der Ein- und Auswaage wurde der Glühverlust berechnet. Das Verfahren entspricht DIN 51719.

Dieses Verfahren wurde modifiziert, da auf Grund der hohen Füllstoffanteile, die Werte zwischen aus den Elementaranalysen, der Chlor-Bestimmung und der in der AAS gefundenen Ca-Konzentrationen nicht mit dem nach DIN 51719 bestimmten Glühverlust, also dem Anorganik-Anteil der Probe in Einklang bringen ließ. Besonders hohe Abweichungen traten, bei den Versuchen mit den Kabelummantelungen auf, da diese einen besonders hohen Füllstoffanteil aufweisen. Daher wurden zusätzliche Glühverluste bei 600°C bestimmt.

6.2.7 Wasseranalyse nach Karl Fischer

Der Wassergehalt der Öl- und Wasserfraktionen wurde durch Titration nach der Karl-Fischer-Methode bestimmt:



Die Probe wurde mit Karl-Fischer-Lösungsmittel der Firma Merck versetzt und mit dem jodhaltigen Karl-Fischer-Titriermittel U der gleichen Firma potenziometrisch nach der Dead-Stop-Methode nach ISO 8534 titriert. Dazu wurde ein Karl-Fischer-Titrationsautomat der Firma Methrom, Typ E 547 verwendet.

6.2.8 Berechnung der Gasdichte nach DIN 858

Zur Ermittlung der Masse an Überschussgas musste dessen Dichte errechnet werden, da das Gasvolumen über die Überschussgasuhr gemessen wurde. Die Gasdichte wurde nach DIN 858 unter Annahme von idealem Gasverhalten berechnet:

$$\rho = \frac{100\%}{V_m \cdot \Sigma(m_i / M_i)}$$

ρ	Gasdichte [kg/m ³]
V_m	Molares Volumen [l/mol]
m_i	Massenanteil der Gaskomponente i [%]
M_i	Molmasse der Gaskomponente i [g/mol]

6.3 Durchführung von Pyro-GC/MS-Experimenten

Das GC/MS-Gerät vom Typ Shimadzu QP-5000, dem ein Shimadzu IR-Pyrolyseofen Pyr-4A aufgesetzt ist, wurde entsprechend der Betriebsanleitung vorbereitet und kalibriert.

Die benötigte Probenmenge wurde in einen ausgeglühten Platintiegel mit einer μg -Waage eingewogen und in den Probenhalter über dem Pyrolyseaufsatz eingesetzt. Nach etwa 10 Minuten, die benötigt wurden, um den beim Einsetzen eingedrungenen Luftsauerstoff durch inertes Trägergas aus dem GC-Teil des Gerätes zu verdrängen, konnte die Messung gestartet werden. Dabei wurde der Proben Tiegel durch eine mechanische Auslösevorrichtung in den Ofen fallen gelassen und die Datenerfassung des MS -Detektors gestartet.

Daten des Pyro-GC/MS

GC/MS	Shimadzu QP5000
Pyrolyseaufsatz	Shimadzu Pyr-4A
Ionenquelle	EI
Ionisierungsenergie	70 eV
Trägergas	Helium 5.0
Datenerfassung	Shimadzu Class-5000 Version 2.00
Scangeschwindigkeit	1000 amu/s*

*amu: atomar mass unit, atomare Masseneinheit

Tabelle 71: Übersicht über die am Pyrolyse GC/MS durchgeführten Versuche

Versuch	Einsatzstoff	Temperatur	Methode	Einwaage
BB2-750	Bodenbelag	550°C	SGBB	680
BB3-750	Bodenbelag	750°C	SGBB	718
PEPARA65	PE/Cl-Paraffin	650°C	SGCIPARA	496
PEPARA75	PE/Cl-Paraffin	750°C	SGCIPARA	477
CLPA650	Chlorparaffin	650°C	SGCIPARA	500
CLPA750	Chlorparaffin	750°C	SGCIPARA	500
PVCP-650	PVC/Phosphorsäureester	650°C	SGCIPARA	65/385
PVCP-750	PVC/Phosphorsäureester	750°C	SGCIPARA	65/251
PTA650	Phosphorsäureester	650°C	SGCIPARA	1000
LMB81_65	PE-Compound	650°C	SGPE2	497
LMB8_75	PE-Compound	750°C	SGPE2	562
PP650	PP-Compound	650°C	SGPP2	350
PP750	PP-Compound	750°C	SGPP3	607
PP750	Phosphorsäureester +PVC		SGPPI	251/65
DOP550	DEHP	550°C	SGPPI	500
PS1-650	PS-Compound	650°C	SGPS1	446
PS81-750	PS-Compound	750°C	SGPS1	470
PP650	Phosphorsäureester +PVC	650°C	SGPyCC5	385/65
PP750	DEHP+PVC	750°C	SGPYGC	480/326
S750	Schlauch	750°C	SG-PyGC	642
S550	Schlauch	550°C	SG-PyGC2	369
KW-550	Kabel	550°C	SG-PyGC2	522
KW-750	Kabel	750°C	SG-PyGC2	389
PVC550-1	PVC	550°C	SGPyGC3	400
PP650	DEHP+PVC	650°C	SGPYGC5	160/905
PP550°C	Phosphorsäureester +PVC	550°C	SGPyGC550°C	
DOP650	DEHP	650°C	SGPyGC6	500
PP550	DEHP+PVC	550°C	SGPYI	605/540

Tabelle 72: Benutzte Pyrolyse-GC/MS-Methoden: Injektortemperatur 290°C, Trägergasdruck 120 kPa, Chrompack CP-Wax 52 (25 m, 0,32 mm, 0,4µm)

Methode	Temp. Programm	Trägergas- programm	Total flow/Splitt	Massenbereich m/z
SGBB	35–8°/min–320	3,3kPa/min	26/18	26-525
SGPYGC	35–2°/min–105 3°/min–195 5°/min–300 60 min	s.o.	38,6/11	26-525
SGPYGC2	s.o.	s.o.	38,6	18-525
SGPYGC3	s.o.	–	38,6/11	14-300
SGPYGC5	s.o.		66,8/20	30-400
SGPYGC6	s.o.	–	66,2/20	14-400
SGPE1	35°C–8°/min 320°C	3,3kPa/min		26-524
SGPE2	s.o.	s.o.		26-524
SGPS1	s.o.	s.o.	26/18	
SGPP1	s.o.	s.o.		
SGPP2	s.o.	s.o.		
SGPP3	s.o.	s.o.		
SGPP4	s.o.	s.o.	16,5/10	
SGHO650	s.o.	s.o.		
PEPARA65	s.o.	s.o.		

7 Literaturliste

APME	APME - Association of Plastics Manufacturers in Europe: Plastics. An analysis of plastics consumption and recovery in Western Europe 1998, Brüssel 2000
Balcerek	Balcerek, W.: Dehydrohalogenierung von PVC-haltigen Kunststoffabfällen durch Pyrolyse – Eine Möglichkeit zur Rückgewinnung von Wertstoffen? Dissertation, Universität Hamburg, 1979
Bananaee	Bananaee, J., Larson, R.: Effekts of Additives un the Formation of Organochlorine Compounds during the Combustion of a Chlorine Containing Polymer, Waste Management, Vol. 13, 1993, pp. 77-82
Bernard	Bernard, J. et al.: The influence of PVC on the quantity and hazardousness of flue gas residues from incineration, Brüssel, April 2000
BLAU	Bund/Länder-Ausschuss Umweltchemikalien: Bericht des Bund/Länderausschusses Umweltchemikalien an die 39. Umweltministerkonferenz über Auswirkungen auf die Umwelt bei der Herstellung, Verwendung, Entsorgung und Substitution von PVC, Düsseldorf 1992
BUWAL	k. Habersatter, Ökoinventare für Verpackungen, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Bern, 1998
Cadogam, D.F.	Plasticers, in :Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.A20, S.439 ff
Chatterjee	Chatterjee, N. et al.: A Reaxamination of the Degredation of Polyvinylchloride by Thermal Analysis, in: Journal of Polymer Science, 32 (1994), S. 1225-1236
Claus	Claus, F., Friege, H., Gremler, D. (Hrsg.): Es geht auch ohne PVC: Einsatz - Entsorgung-Ersatz, Hamburg, 1990
Conessa	Conessa, J. A. et al.: Kinetic model of the pyrolysis of polyethylene in a fluidized bed reactor, in: Journal of Analytic and AppliedPyrolysis, 30 (1994), S. 101-120
Consultic	CONSULTIC Marketing & Industrieberatung GmbH. Endbericht: Produktions- und Verbrauchsdaten für Kunststoffe in Deutschland unter Einbeziehung der Verwertung 1997, ausgearbeitet für VKE e.V., Frankfurt, Oktober 1998
Didaktik	Didaktik der Chemie: http://www.rz.uni-frankfurt.de/didachem/cdonline/pvc.html

Dioxine	http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/dioxine.htm
Eger	Eger, C., Chemisches Recycling von PMMA im Wirbelschichtreaktor, Dissertation Universität Hamburg, 1999
Ergun	Ergun, S.: Fluid flow Through packed colums, in: Chemical Engeneering process, 48 (1952), 89
Fensterheim	Fensterheim, R.J.: Chlorinated Paraffins: An Overview of the Health, Enviromental and Regulary Status; NLGI Spokesman, Vol 65, No 6, P14
Gächter	Gächter, R., Müller, H. (Hrsg.): Taschenbuch der Kunststoffadditive, München u.a., 1989
Geldart	Geldard, D.: Gas Fluidization Technology, Chichester u.a., 1986
Gerdes	Gerdes, C.: Pyrolyse von Biomasse-Abfall: Thermochemische Konversion mit dem Hamburger Wirbelschichtverfahren, Dissertation, Universität Hamburg, 2001
Grause	Grause, G.: Chemisches Recycling von Polyethylenterephthalat und Polymethylacrylat, Dissertation, Uni Hamburg, 2003
Green	Green,J.: A Review of Phosphorus Containing Flame Retardants, Journ al of Fire Sciences, Vol. 10, Nov/Dec. 1992
Greenpeace	Greenpeace (Hrsg.): PVC-Recycling in Deutschland 1997 – Anspruch und Wirklichkeit, Hamburg 1997
Grittner	Grittner, N.: Untersuchungen zur Wirbelschichtpyrolyse von Polyether - Polyurethanen sowie Entwicklung und Erprobung einer oxidierenden Stufe zur Prozesswärmeerzeugung aus Pyrolysereststoffen, Dissertation, Universität Hamburg, 1994
Hanisch	Hanisch, J.: Aktueller Stand der Bauabfallsortierung, Entsorgungspraxis 3/2000
Haupt	Haupt, J.: Das 1950er Syndrom. Der Weg in die Konsumgesellschaft, 2. Aufl., S.179
Hinz	Hinz, B.: Pyrolyse von PVC-haltigen Kunststoffen. Chloraustrag mit Ammoniak. Projektierung einer Entsorgungsanlage. Automatisierung des Technikums, Dissertation, Universität Hamburg, 1995
Hoffmockel	Hoffmockel, M.: Beseitigung von Organochlor aus heißen (Pyrolyse -) Gasen und Begleituntersuchungen an einer technischen Demonstrationsanlage zur Kunststoffpyrolyse, Dissertation, Universität Hamburg, 1990
Jenkner	Jenkner, H: Brandschutzausrüstung für Thermoplaste, in: Gächter, R., Müller, H. (Hrsg.): Taschenbuch der Kunststoffadditive, München u.a., 1989, S. 549

	ff
Kastner	Kastner, H.: Pyrolytische Erzeugung von Crackerfeed aus Altkunststoffen in der Wirbelschicht ein rohstoffliches Verwertungsverfahren entwickelt in Zusammenarbeit mit BP-Chemicals, Dissertation, Universität Hamburg, 1998
Käufer	Käufer, H., von Quast, O.: Recycling halogenhaltiger Kunststoffe, Verfahrenskonzept und Wirtschaftlichkeitsberechnung, Kunststoffe 87 (1997), S.190
Klamann	Klamann, J.-D., PVC-Stabilisatoren, in: Kunststoffe 86 (1996), S.987
Koch	Koch, J.: Pyrolyse von estnischem Ölschiefer und Ölschlamm aus dem Kiviter-Prozeß in der Wirbelschicht, Dissertation, Universität Hamburg, 1995
Konversion Chlorchemie	Plinke, E., Schüssler, R., Kämpf, K.: Konversion Chlorchemie, Hrsg. Hessisches Ministerium für Umwelt Energie und Bundesangelegenheiten, Wiesbaden, 1994
Körner	Körner, F.: Untersuchung zur metallischen Leitfähigkeit von metallischen Polyacetylen Filmen, Dissertation, Universität Hamburg, 1993
Krambrock	Krambrock, W: Die Berechnung des Zyklonabscheiders und praktische Gesichtspunkte zur Auslegung, Teil 1 und 2, in: Aufbereitungstechnik, 7/1971 und 10/1971
Kunststoffe	Kunststoffe 86 (1996)
Lackner	Lackner, V.: Thermische Aufarbeitung von Kunststoffabfällen im Extrusionsprozess für rohstoffliche Verwertungsverfahren, Aachener Beiträge zur Kunststoffverarbeitung, Bd. 43, Aachen, 1996
Lattimer	Lattimer, R. P.: Direct analysis of polypropylene compounds by thermal desorption and pyrolysis – mass spectrometry, in: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 26 (1993), 65-92
Lenoir	Lenoir, D., Sandermann, H.: Entstehung und Wirkung von Dioxinen, in: Biologie in unserer Zeit, 23. Jahrg. 1993, Nr. 6, 363ff
Loll	Loll, U.: MBA führt zu deponierende Abfälle: Ja – aber der Rest sollte in den Ofen, Entsorgungspraxis 1, 2/2000, S.2
Lutz	Lutz, J.T. jr: Impact modifiers for PVC: the history and practice, in: John T.Lutz [Hrsg.], New York u.a., 1992
McNeill	McNeill, I. C., Memetea, L.: Pyrolysis of poly(vinyl chloride), dioctyl phthalate and their mixture, Polymer Degradation and Stability 43 (1994), S. 9-25
Mennerich I	Mennerich, C.: Untersuchungen zum chemischen Recycling von Elastomerabfällen durch Pyrolyse, Dissertation, Universität Hamburg, 2002

Mennerich II	Mennerich, C.: Rohstoffliches Recycling von reifengummi durch wirbelschichtpyrolyse nach dem Hamburger Verfahren. Diplomarbeit , Universität Hamburg, 1998
Menzel	Menzel, J.: Der pyrolytische Abbau von Kunststoff in einer Wirbelschicht. Massen- und Stoffbilanzierung, Dissertation, Universität Hamburg, 1974
Mersikowsky	Mersikowsky, I., Ejlertson J.: Long term behavior of PVC products under landfill conditions, Dissertation, Technische Universität Hamburg Harburg, 1999
Meyer	Meyer, G., Schiffner, E.: Technische Thermodynamik
Michaeli / Lackner	Michaeli, W., Lackner, V.: Untersuchungen zur Aufbereitung von gemischten Kunststoffresten durch degradative Extrusion, BMFT -Abschlussbericht, 1995
Möller/Jeske	Möller, R , Jeske, U:, Recycling von PVC. Grundlagen Stand der Technik, Handlungsmöglichkeiten, Karlsruhe, 1995
Muschelknautz	Muschelknautz, E.: Die Berechnung von Zyklonabscheidern für Gase, in: Chemie-Ing.Techn. 44. Jahrg. (1972), Nr. 142, S. 68
Niedersachsen	http://www.mu1.niedersachsen.de/functions/downloadObject/0,,c982992_s20,00.pdf
Obst	Obst, G.: Untersuchungen zur rohstofflichen Verwertung von Abfallkunststoffen und Spezialkautschuken durch Pyrolyse sowie Konstruktion und Erprobung einer zusätzlichen Crackstufe zur Erzeugung von Koksen und heizwertreichen Gasen nach dem Hamburger Verfahren, Dissertation, Universität Hamburg, 1997
Organikum	Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum, 19. Aufl., Berlin u.a., 1993
Oudhuis	Oudhuis,A.B.J., De Wit,P., Tromp P.J.J., Moulijn,J.A.: An exemplory study of the prossesing of plastics, by means of pyrolysis, with emphasis on PVC/aluminium combinations, in: Journal of Analytical ana Applied Pyrolysis, 20 (1991) 321-336
Perkow	Perkow, H.: Der pyrolytische Abbau von Kunststoff in einer Salzschnmelze – Massen-, Stoff- und Energiebilanzierung, Dissertation, Universität Hamburg, 1975
Ploß	Ploß, T.: Versuche zum Ausschluss der Bildung polychlorierter Dibenzo -p- Dioxine und -furane bei der Niedertemperaturanalyse von Polyvinylchlorid, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1993
Pohle	Pohle, H.: PVC und Umwelt. Eine Bestandsaufnahme, Berlin, 1997

Pohlmann	Pohlmann, K.: Thermische Abspaltung von HCl aus Organochlorverbindungen und Entfernung des HCl aus der Pyrolyse Wirbelschicht, Dissertation, Universität Hamburg, 1991
Porrath	Persönliche Mitteilung von Dr. S. Porrath (DSD)
Predel	Predel, M.: Chemisches Recycling von gemischten Polyolefinen, gefülltem PMMA und atmosphärischem Destillationsrückstand im Wirbelschichtreaktor und ergänzende Untersuchungen mit Pyrolyse-GC/MS, Dissertation, Universität Hamburg, 2000
Prognos	Prognos: Mechanical Recycling of PVC Wastes, Study for DG XI of the European Commission, Basel, January 2000
Prösch	Prösch, U.: Pyrolyse von Kunststoffen aus der Hausmüllsortierung unter der Berücksichtigung des Verbleibens von Schadstoffen, Dissertation, Universität Hamburg, 1988
Rahmenführer	Rahmenführer, R.: Verwertung der Leichtfraktion aus der Trennung von gemischten Kunststoffen durch Pyrolyse, Dissertation, Universität Hamburg, 1993
Rhodes	Rhodes, M. J.: Introduction to particle technology, New York u.a., 1998
Saunders	Saunders, K.J.: Poly(vinyl Chloride) and related Polymers, Organic Polymer Chemistry, II.Ed, New York, 1988, S. 90
Schädel I	Schädel, S.: Untersuchungen zur Nachenthalogenierung von Pyrolyseprodukten mithilfe von Natriumdampf, Dissertation, Universität Hamburg, 1994
Schädel II	Schädel, S.: Beiträge zur Reduktion des Chlorgehaltes von Pyrolyseölen, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1989
Schlesselmann	Schlesselmann, Bernd: Recycling von DSD-Kunststoffmaterial und Modellierung der Pyrolyse von Propan in der stationären Wirbelschicht, Dissertation, Universität Hamburg, Marburg 1997
Schmid	Schmid, C.: Rohstoffliche Verwertung von PVC mithilfe des PVCycling-Verfahrens, VDI Berichte 1288, 1996
Schnabel	Schnabel, W.: Polymer Degradation, Principles and practical Application, Berlin 1981,
Schnabel	Schnabel, W., Polymer Degradation, Principles and practical Application, 1981 Akademie Verlag Berlin, 1981, Kap.2, Thermal Degradation
Setzer	Setzer, U.: Thermochemische Vorbehandlung von Kunststoffen im Rührkesselreaktor zur Konditionierung für die rohstoffliche Verwertung, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996

Simon	Simon, C. M.: Monomergewinnung aus Abfallkunststoffen durch Pyrolyse in einer stationären, indirekt beheizten Wirbelschicht, Dissertation, Universität Hamburg, 1996
Slapak	Slapak, M. J. P.: Hydrothermal recycling of PCV-Waste in a bubbling fluidized bed reactor, Eindhoven, 1999
Stapels	Stapels, C. A.: The environmental fate of phthalate esters, A literature review, in: Chemosphere 1997
Studie MVA	Vehlow, J., et al.: The Influence of PVC on the Quantity and Hazardousness of the gas residius from incinaration. Final report, 2000
Thomé-Kozmiensky	Thomé-Kozmiensky, K. J.: Waste – Pyrolysis and Gasification, in: Ullmann's encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., Vol B8, Weinhhheim 1995
Troitzsch	Troitzsch, J.: Flammschutzmittel, in: Kunststoffe 74 (1984), S.960
Tukker	Tukker, A. et al.: Chemical recycling of Pastics Waste (PVC and other resins), Final report, Delft, 1999
ukmarinesac	http://www.ukmarinesac.org.uk/activities/water-quality/wq8_35.htm
Umweltdaten	http://www.env-it.de/umweltdaten/
Vauck/Müller	Vauck, W., Müller, H. : Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, 8. Aufl., Leipzig, 1989
VDI	VDI -Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.): VDI-Wärmeatlas, 6. Aufl., Düsseldorf 1996
VKE 2003	http://www.dkr.de/download/kongress/orth_dkr_kongress_20030612.pdf
Werther	Werther, J.: in: Chemie Ingenieur Technik, 50 (1978), 11, 850-860
Wieprecht	Wieprecht, L.: Kalkstein und Dolomit als entschwefelnde und dechlorierende Hilfsmittel bei der Pyrolyse von Altgummi und Kunststoffmüll in der Wirbelschicht, Dissertation, Universität Hamburg, 1984
WM-Herstellung	Industrielle Organische Chemie, 3.Aufl., S.219
Zadbrodsky	Zadbrodsky, S. S.: Hydrodynamics and Heat Transfer in Fluidized Beds, zit. nach Geldard, D.: Gas Fluidization Technology, 1986

8 Anhang

8.1 Anhang zu Versuch 1 bis Versuch 3

Tabelle 73: Vollständige Gesamtstoffbilanz Versuch 2 in m%

Gesamtstoffbilanz	V2 740°C	Gesamtstoffbilanz	V2 740°C
Wasserstoff	0,36	Cyclohexen	0,20
Kohlenmonoxid	4,54	C6	0,38
Kohlendioxid	16,34	Hepten	0,03
Methan	9,52	Heptan	0,00
Ethen	7,32	Dimethylcyclopentadien	0,17
Ethin	0,11	Methylhexatrien	0,01
Ethan	1,06	C7	0,23
Propen	1,54	Methylheptan	1,39
Propan	0,09	Aliphaten	4,28
Propadien	0,05	Benzol	6,37
Propin	0,10	Toluol	2,78
n/iso-Butan	0,00	Xylole	0,58
n/iso-Buten	0,54	BTX	9,73
Butadien	0,50	Ethylbenzol	0,47
trans-2-Buten	0,03	Ethinylnbenzol	0,06
cis-2-Buten	0,04	Styrol	2,86
Summe Gase	42,14	C3-Benzol	0,93
1-Penten	0,01	Methylstyrol	1,14
i-Butadien	0,06	Dimethylstyrol	0,66
i-Buten	0,17	Indan	1,53
Pentadien	0,01	Inden	0,00
Cyclopentadien	0,19	Methylinden	0,26
Cyclopenten	0,04	C4-Benzole	0,18
C5	0,64	Methylindan	0,09
Methylpentan	0,01	Dimethylindan	0,16
Hexadien	0,01	Dimethylinden	0,39
Hexen	0,10	Tetrahydronaphthalin	0,76
Methylcyclopentan	0,02	Dihydronaphthalin	0,74
Methylcyclopentadien	0,42	Naphthalin	3,74
Methylcyclopenten	0,09	C5-Benzol	0,11
Hexatrien	0,10	Methylnaphthalin	3,03

Gesamtstoffbilanz	V2
	740°C
Dimethylnaphthalin	0,33
Biphenyl	0,22
Ethylnaphthalin	0,23
Ethenylnaphthalin	0,18
C3-Naphthalin	0,32
Cyclopentadienylidenbenzol	0,10
Acenaphthen	0,15
Acenaphthylen	0,19
1H-Phenanthren	0,04
Trimethylnaphthalin	0,17
9H-Fluoren	0,13
Methylbiphenyl	0,04
Methylfluoren	0,52
Anthracen	0,26
Methylanthracen	0,13
Pyren	0,05
Aromaten	20,18
Hexinol	0,01
Heptadienol	0,11
Hexanol	0,04
Ethylhexanol	4,04
a,a-Dimethylbenzenethanol	0,02
Benzoessäure	0,20
Phthalsäureanhydrid	2,49
Diethylhexylphthalat	2,75
Sauerstoffhaltige	
Verbindungen	9,66
n.i.	8,93
n.d.	0,61
Summe Öle	
Wasser	2,17
Ruß	2,05
Summe	99,74

Tabelle 74: Elementaranalyse von V3

	leichtsiedendes Öl	hochsiedendes Öl	Destillationsrückstand	Waschflaschen	Reaktorwaschflaschen
Anteil	22,6	40,9	19	-	9,03
H	12,1	6,3	6,0	-	-
C	86,3	69,1	65,9	-	-
P	-	3,8	5,55	-	15,6
O	12,6	22,8	10,6	-	-

Tabelle 75: Prozentuale Gehalte der Elemente bezogen auf die einzelnen Fraktionen

	leichtsiedendes Öl	hochsiedendes Öl	Destillationsrückstand	Waschflaschen	Reaktorwaschflaschen
H	2,7	2,6	1,14		
C	19,5	28,3	12,5		
P	-	1,6	1,1		1,4
O	2,8	9,3	2,0		

Tabelle 76: Bilanzierung des Versuchs 3

	Ausgangsstoff	Gefunden (EA-analyse)	Gas	Differenz
H	7,5	6,4	1,1	-
C	66,3	60,3	4,7	-1,3
P	8,6	4,1	-	-4,4
O	17,7	14,1	0,1	-3,5

8.2 Anhang zur Weich-PVC-Pyrolyse

Tabelle 77: Vollständige Gesamtstoffbilanz Weich-PVC-Edukte in%

Versuch	S1	S 2	BB 1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit						
Reaktor [s]	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,1
HCl	32,29	32,31	22,54	20,03	2,12	5,67
Wasserstoff	0,29	0,63	0,16	0,49	0,19	0,46
Kohlenmonoxid	3,55	6,39	0,00	3,83	0,42	7,59
Kohlendioxid	3,45	6,53	9,26	12,06	18,54	15,18
Methan	1,86	4,14	1,23	2,66	0,92	2,56
Ethan	1,77	1,63	1,01	0,74	0,43	0,81
Ethen	1,77	4,52	0,78	2,53	0,31	2,41
Propan	0,48	0,13	0,46	0,07	0,30	0,11
Propen	2,34	3,39	0,99	2,52	0,48	2,62
i-Butan	0,00	0,14	0,00	0,13	0,03	0,08
n-Butan	0,00	0,15	0,00	0,10	0,10	0,11
trans-2-Buten	0,17	0,09	0,18	0,07	0,10	0,12
1-Buten	1,29	0,23	1,67	0,19	0,16	0,17
i-Buten	0,24	0,37	0,11	0,31	0,14	0,58
cis-2-Buten	0,12	0,06	0,15	0,05	0,07	0,10
1,3-Butadien	0,72	1,56	0,22	1,64	0,14	1,54
Rest C4	0,18	0,00	0,25	0,00	0,05	0,04
Summe Gase	18,24	29,98	16,47	27,41	22,43	34,51
Summe Aliphaten	8,31	1,16	3,92	0,11	6,36	1,62
Benzol	2,88	7,01	0,67	4,36	2,19	3,31
Toluol	0,56	2,90	2,56	3,10	1,03	1,37
Ethylbenzol	0,05	0,01	0,01	0,02	0,06	0,01
Xylol	0,16	0,25	0,00	0,09	0,02	0,04
Summe BTX	3,64	10,17	3,24	7,57	3,30	4,73
Styrol	0,03	0,05	0,02	0,08	0,01	0,16
Methylstyrol	0,16	0,03	0,05	0,12	0,00	0,11
Indan	0,05	0,00	0,03	0,06	0,02	0,01
Inden	0,00	0,02	0,08	0,20	0,03	0,25
Naphthalin	0,35	0,68	0,17	1,30	0,30	0,57
C6-Benzol	0,21	0,00	0,00	0,00	1,20	0,00
Methylnaphthalin	0,04	0,75	0,00	0,96	0,09	0,41

Versuch	S1	S 2	BB 1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,1
Reaktor [s]						
Benzoylchlorid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Summe chlorierter Verbindungen	0,07	0,25	0,00	0,17	0,00	0,04
4-Hydroxy-Benzensulfonicacid	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzonitril	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
n.i.ls	0,21	0,17	1,12	0,22	0,30	0,08
n.i.hs	2,30	0,22	3,25	1,52	0,83	0,28
n.d.hs	11,55	10,00	8,56	2,43	11,94	5,66
Wasser Öl	0,28	0,07	2,95	4,19	4,02	4,64
Chlorid Öl	0,46	0,16	1,57	1,90	1,51	1,54
Chlorid HsÖl	0,04	0,06	0,04	0,22	0,98	0,14
Ruß	9,79	10,02	11,53	14,65	8,10	7,27
Ca+Cl-Gehalt	0,11	0,05	13,07	11,65	32,79	30,84
Summe	99,96	99,41	99,83	99,44	99,79	100,17

Tabelle 78: Gesamtstoffbilanz Organik in m%

Versuch	S1	S 2	BB 1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit Reaktor [s]	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,1
HCl						
Wasserstoff	0,44	0,95	0,29	0,89	0,42	1,06
Kohlenmonoxid	5,32	9,57	-	6,93	0,94	17,32
Kohlendioxid	5,17	9,79	5,88	10,76	11,17	3,77
Summe Gase	27,34	44,91	19,36	38,50	19,86	47,89
Summe Aliphaten	12,45	1,73	7,32	0,21	14,17	3,71
Summe BTX	5,46	15,23	6,06	13,68	7,36	10,80
Naphthalin	0,53	1,02	0,32	2,35	0,67	1,30
Biphenyl	-	0,16	0,08	0,42	0,09	0,16
Summe Aromaten	1,70	4,92	1,93	10,77	4,44	6,00
Ethylhexanal	2,33	-	-	-	-	-

Versuch	S1	S 2	BB 1	BB2	K1	K2
Temperatur [°C]	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit Reaktor [s]	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,1
Ethylhexanol	1,41	-	-	-	-	-
Phenylpentanon	0,01	-	-	-	0,53	-
Benzaldehyd	-	-	-	0,04	-	-
Phenol	-	-	-	0,06	-	-
Benzoessäure	0,12	-	3,19	-	1,03	-
Phthalsäureanhydrid	7,68	2,25	10,19	2,25	4,87	1,17
1(3H)-Isobenzofuranon	0,02	0,03	0,16	0,08	0,03	0,01
Benzoessäurebutylester	-	-	0,30	-	-	-
Benzoessäurepentylester	4,23	-	0,53	-	0,07	-
Benzylbenzoate	-	-	0,54	-	-	-
Benzoessäureoctylester	-	-	0,74	-	0,28	-
DOP	0,97	-	-	0,07	-	-
Benzylbutylphthalat	-	-	1,02	-	-	-
Summe sauerstoffhaltiger Verbindungen	17,19	2,28	15,78	2,09	4,68	0,78
Chlorbenzol	0,03	0,05	-	0,07	-	0,03
Chlortoluol	-	0,00	-	0,06	-	0,01
Chlormethylheptan	0,08	-	-	-	-	-
1-Chlormethyl-methylbenzol	-	0,28	-	-	-	-
Chlorxylyl	-	0,01	-	0,11	-	0,03
Chlorstyrol	-	-	-	-	-	0,01
Cl-C3-Benzol	-	0,04	-	0,08	-	0,02
Summe chlorierter Verbindungen	0,11	0,38	-	0,31	-	0,10
n.i.	3,77	0,58	8,16	3,15	2,51	0,82
n.d.hs	17,31	14,97	15,99	4,40	26,62	12,92
Ruß	14,67	15,00	21,53	26,47	18,07	16,59
Summe	100,00	100,00	96,12	99,57	97,72	99,59
Ruß + ndHs	31,98	29,98	37,52	30,87	44,69	29,51
Polyin-Gehalt	36,10	37,80	37,80	37,60	37,60	37,60
Verhältnis von Ruß + n.d.Hs zu Polyin-Gehalt	0,89	0,79	0,99	0,82	1,19	0,78

Tabelle 79: Vollständige Gesamtstoffbilanz Organik in m%

Versuch	Schl. 1	Schl. 2	BB 1	BB 2	K1	K2
Temperatur	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit Reaktor	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,1
Wasserstoff	0,45	0,96	0,30	0,88	0,42	1,01
Kohlenmonoxid	5,41	9,68	0,00	6,85	0,93	16,66
Kohlendioxid	5,21	9,85	5,36	9,50	10,83	4,69
Methan	2,83	6,28	2,36	4,76	2,03	5,62
Ethan	2,70	2,47	1,94	1,31	0,95	1,78
Ethen	2,70	6,85	1,51	4,53	0,69	5,28
Propan	0,73	0,20	0,88	0,13	0,66	0,23
Propen	3,57	5,14	1,89	4,51	1,07	5,75
i-Butan	0,00	0,21	0,00	0,23	0,07	0,18
n-Butan	0,00	0,23	0,00	0,19	0,21	0,24
Propadien	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,08
trans-2-Buten	0,26	0,13	0,35	0,12	0,22	0,27
1-Buten	1,97	0,35	3,22	0,34	0,36	0,38
i-Buten	0,36	0,56	0,21	0,55	0,31	1,28
cis-2-Buten	0,19	0,10	0,29	0,09	0,15	0,21
Butadien	1,10	2,36	0,43	2,94	0,31	3,40
Rest C4	0,27	0,00	0,49	0,00	0,11	0,08
Summe Gase	27,76	45,36	19,23	36,94	19,40	47,13
C5	2,41	0,60	0,39	0,21	1,47	1,97
C6	1,37	1,15	1,90	0,00	1,58	1,55
C7	1,15	0,00	4,12	0,00	0,86	0,06
C8	7,42	0,00	0,48	0,00	0,77	0,00
C9	0,19	0,00	0,63	0,00	1,15	0,00
C10	0,02	0,00	0,00	0,00	5,98	0,00
C11	0,00	0,00	0,00	0,00	1,85	0,00
C12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,00
C13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Summe Aliphaten	12,57	1,75	7,51	0,21	13,95	3,58
Benzol	4,38	10,61	1,29	7,84	4,82	7,27
Toluol	0,85	4,37	4,87	5,94	2,28	3,01
Xylol	0,23	0,38	0,00	0,26	0,06	0,17
Summe BTX-Aromaten	5,46	15,36	6,16	14,04	7,15	10,45
Ethylbenzol	0,07	0,01	0,01	0,05	0,13	0,04

Versuch	Schl.1	Schl. 2	BB 1	BB 2	K1	K2
Temperatur	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit Reaktor	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,1
Styrol	0,05	0,07	0,03	0,24	0,03	0,62
C3-Benzol	0,00	0,05	0,00	0,18	0,00	0,13
Methylstyrol	0,23	0,05	0,07	0,34	0,00	0,41
Indan	0,07	0,00	0,04	0,19	0,03	0,02
Inden	0,00	0,02	0,11	0,56	0,06	0,88
Divinylbenzol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C4-Benzol	0,22	0,00	0,00	0,01	0,08	0,30
Methylindan	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Methylinden	0,00	0,23	0,11	0,35	0,10	0,35
Dihydronaphthalin	0,00	0,00	0,07	0,05	0,00	0,00
Dimethylinden	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,01
Naphthalin	0,52	1,00	0,24	2,73	0,65	1,56
C6-Benzol	0,31	0,00	0,00	0,00	2,58	0,00
Methyldihydronaphthalin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Methylnaphthalin	0,06	1,10	0,00	1,80	0,20	0,83
Biphenyl	0,00	0,15	0,08	0,43	0,08	0,15
C2-Naphthalin	0,00	0,29	0,00	0,08	0,01	0,18
Vinylnaphthalin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C3-Naphthalin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Methylbiphenyl	0,00	0,08	0,00	0,33	0,00	0,06
Acenaphthylen	0,00	0,09	0,00	0,07	0,00	0,14
Acenaphthen	0,02	0,00	0,00	0,06	0,00	0,03
Diphenylethan	0,00	0,00	0,54	0,00	0,00	0,00
1,1-Diphenylethen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluoren	0,00	0,24	0,19	0,69	0,08	0,17
Methylacenaphthen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Methylfluoren	0,00	0,13	0,00	0,31	0,00	0,16
Dimethylbiphenyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Stilben	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,03
Phenanthren	0,00	0,90	0,22	1,04	0,00	0,14
Anthracen	0,13	0,00	0,00	0,00	0,06	0,17
Methylphenanthren	0,00	0,36	0,00	0,91	0,00	0,21
Methylantracen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C2-Phenanthren	0,00	0,00	0,00	0,39	0,00	0,04
Phenylnaphthalin	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,05
Pyren	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,08

Versuch	Schl. 1	Schl. 2	BB 1	BB 2	K1	K2
Temperatur	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit Reaktor	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,1
Methylpyren	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluoranthren	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,03
Benzofluoren	0,00	0,00	0,00	0,42	0,00	0,12
Benzanthracen	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,05
Summe Aromaten	1,74	4,81	1,70	11,92	4,10	6,97
Ethylhexanal	2,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ethylhexanol	1,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-Phenylethanon	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Phenylpropanon	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
Phenylbutanon	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Phenylpentanon	0,01	0,00	0,00	0,00	0,52	0,00
aa-Dimethyl-benzylmethanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzylalkohol	0,00	0,00	0,29	0,00	0,00	0,00
Benzaldehyd	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
Phenol	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00
Methylphenol	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
Benzoessäure	0,11	0,00	3,20	0,00	1,00	0,00
Phthalsäureanhydrid	7,63	2,19	10,24	2,34	4,71	1,04
1(3H)-Isobenzofuranon	0,02	0,03	0,16	0,00	0,01	0,00
Benzoessäurebutylester	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00
Benzoessäurepentylester	4,20	0,00	0,54	0,00	0,06	0,00
Benzylbenzoate	0,00	0,00	0,55	0,00	0,00	0,00
Benzophenon	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
Fluorenon	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
Phthalsäuremonoethylester	0,00	0,00	2,37	0,00	0,00	0,00
Benzoessäureoctylester	0,00	0,00	0,75	0,00	0,27	0,00
Dimer	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DOP	0,96	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00
Benzylbutylphthalat	0,00	0,00	1,28	0,00	0,00	0,00
Summe sauerstoffhaltiger Verbindungen	17,02	2,22	19,68	2,60	6,72	1,04
Chlorbenzol	0,03	0,05	0,00	0,11	0,00	0,05
Chlortoluol	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,02
Chlormethylheptan	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Versuch	Schl.1	Schl. 2	BB 1	BB 2	K1	K2
Temperatur	566	726	550	727	545	728
Verweilzeit Reaktor	2,7	2,3	2,7	2,2	2,5	2,1
1-Chlormethylmethylbenzol	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00
Chlorxylyl	0,00	0,01	0,00	0,12	0,00	0,04
Chlorstyrol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Cl-C3-Benzol	0,00	0,04	0,00	0,12	0,00	0,04
Benzoylchlorid	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Summe chlorierter Verbindungen	0,11	0,38	0,00	0,44	0,00	0,17
4-Hydroxy-Benzensulfonicacid	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzonitril	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
Summe sonst. Verbindungen	0,11	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
n.i.ls	0,31	0,25	1,58	0,71	0,73	0,32
n.i.hs	3,42	0,32	6,11	2,85	1,78	0,47
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
n.d.hs	17,14	14,59	15,94	4,56	25,68	11,50
Russ	14,10	13,91	21,44	23,75	19,58	18,91
	99,75	98,94	99,36	98,03	99,09	100,55

8.3 Ergebnisse der Pyrolyse-GC/MS Versuche mit Weich-PVC

Tabelle 80: Ein- und Auswage der Pyrolyse GC/MS-Versuche

Tiegel	Versuch	t	Einwaage	Auswage	Auswage	t2	Ausw.t2	Rückstand
			e		netto			in %
Kabel								
1	KS 550	98,997	0,541	99,151	0,154	98,989		28,46
2	KS 750	98,582	0,524	98,733	0,151	98,614		28,81
Schlauch								
1	KW 750	99,001	0,389	99,095	0,094			24,16
2	KW 550	98,569	0,522	98,728	0,159			30,45

1	S 750	99,104	0,642	99,085	-0,019	99,022	0,063	9,81
2	S 550	98,709	0,369	98,731	0,022	98,707	0,024	6,50
Bodenbelag								
1	BB 550	99,065	0,680	99,163	0,098			14,41
2	BB 750	98,913	0,718	98,966	0,053			7,38
PVC								
1	PVC 750	99,026	0,100	99,077	0,051			
2	PVC550	99,46	0,400		0,044			

Tabelle 81: Schlauch-Pyrogramm in TIC%

	Schlauch 550°C	Schlauch 750°C			
			Hepten	0,60	0,46
			Heptadien	0,05	0,14
Ethen	5,02	-	i-Hepten	0,05	-
HCl	9,45	10,79	i-Heptadien	0,07	0,07
Buten	1,10	-	Dimethylcyclo-	-	0,13
Buten,Butadien	4,58	10,85	penten		
i-Buten	0,40	-	Octen	35,43	4,00
Summe Gase	20,55	21,64	i-Octen	0,54	-
Pentan	0,48	-	Summe alipha-	42,13	27,20
Penten	0,62	3,81	tische Kohlen-		
Pentadien	1,04	4,29	wasserstoffe		
i-Pentan	-	0,45			
i-Penten	0,71	2,68	Benzol	2,24	5,54
i-Pentadien	-	1,37	Toluol	0,98	3,64
Cyclopentadien	0,53	3,03	Ethylbenzol	0,12	0,58
Cyclopenten	0,20	0,77	Xylol	0,11	0,83
Hexen	0,66	0,15	Styrol	0,53	2,36
Hexadien	0,36	0,48	C3-Benzol	-	0,29
Hexadiin	-	0,69	Methylstyrol	-	1,43
i-Hexen	-	0,36	Indan	0,15	0,23
i-Hexadien	0,57	2,97	Inden	0,31	1,70
Methylcyclo-	-	0,44	Methylinden	-	0,55
pentadien			Naphthalin	0,26	1,88
Cyclohexen	0,08	0,47	Methylnaphtha-	0,17	1,18
Cyclohexadien	0,14	0,42	lin		

Biphenyl	-	0,42	Benzoessäure	0,35	6,03
C2-Naphthalin	-	0,80	Phthalsäurean-	16,09	13,42
Methylbiphenyl	-	0,22	hydrid		
Acenaphthylen	-	0,49	Isobenzofuranon	0,20	0,21
Acenaphthen	-	0,16	Benzoessäure-	3,70	0,20
Fluoren	-	1,04	ester		
Methylfluoren	-	0,70	DOP	0,36	0,07
Stilben	-	0,08	Summe sauer-	29,28	22,65
Methylanthracen	-	1,30	stoffhaltige		
Phenylnaphtha-	-	0,40	Verbindungen		
lin					
Methylpyren	-	0,83	Chlorpropen	0,11	-
Summe	4,88	26,64	Chlorbenzol	-	1,52
Aromaten			Chloroctan	0,46	-
Methylpropenal	-	0,23	Chlormethylhep-	2,59	-
Methylpentenol	-	0,23	tan		
Methylpentenal	-	0,37	Chlormethyl-	-	0,09
Pentenol	-	0,23	cyclohexen		
Pentanal	-	0,29	Benzoylchlorid	-	0,27
i-Hexenol	0,09	-	Summe	3,16	1,88
i-Hexenal	0,26	-	chlorierte		
Ethylhexanal	0,89	0,50	Verbindungen		
Ethylhexanol	7,34	0,79	Total	100,00	100,00
Benzaldehyd	-	0,08			

Tabelle 82: Bodenbelag-Pyrogramm in TIC%

	BB2	BB2	i-Penten	0,08	-
	550°C	750°C	Cyclopentadien	0,09	2,03
CO,CO2	7,61	14,11	Cyclopenten	0,27	-
HCl,H2O	29,54	26,79	Hexen	0,80	0,32
Propen	-	12,82	Hexadien	0,18	0,28
Buten	3,68	6,77	i-Hexen	0,24	-
Summe Gase	40,83	60,48	Cyclohexadien	0,31	-
Pentan	0,02	-	Hepten	2,00	0,21
Penten	0,06	1,34	Heptadien	0,08	-
Pentadien	0,29	2,35	i-Hepten	3,16	-

Octan	0,08	-	Phthalsäurean-	10,23	7,54
Octen	1,13	-	hydrid		
Octadien	0,65	-	Benzoessäure-	0,79	-
Summe	9,44	6,52	butylester		
aliphatische			Benzylbutyl-	15,74	-
Öle			phthalat		
Benzol	3,42	6,16	Dimer	0,10	-
Toluol	2,92	5,76	Propandion	0,20	-
Ethylbenzol	0,48	0,66	Summe sauer-	31,63	8,06
Xylol	0,76	0,65	stoffhaltige		
Summe BTX	7,57	13,23	Verbdg.		
Styrol	0,45	2,15	Chlorbutan	0,26	-
C3-Benzol	0,42	0,20	Chlorhepten	1,63	-
Methylstyrol	0,58	0,66	Chlorbenzol	-	1,59
Inden	0,38	0,32	Benzylchlorid	5,55	0,22
Naphthalin	0,43	2,00	Summe chlorier-	7,44	1,81
Methylnaphthali	0,07	0,70	te Verbindungen		
n			Sonstige	7,44	1,81
Biphenyl	0,45	0,54	Naphthalincar-	0,14	-
Methylbiphenyl	-	1,02	bonitril		
Acenaphthylen	-	0,13	Hydroxysulfon-	0,15	-
Acenaphthen	-	0,04	säure		
Fluoren	-	0,51			
Methylfluoren	-	0,28	Summe		
Stilben	-	0,51	Summe total	214,89	128,57
Phenanthren	-	0,59	n.i.	81,90	75,06
Anthracen	-	0,24	Einwaage		
Summe	2,79	9,89	Rückstand		
aromat.Öle			CaCl+Ruß		
ohne Btx			%n.i.		
Butanol	4,56	-			
Benzaldehyd	-	0,52			

Tabelle 83: Kabel-Pyrogramm ohne HCl in TIC%

	KS 550°C	KW	Buten,Butadien	2,38	7,89
		750°C	i-Buten	0,4	-
CO2	1,86	2,92	Summe Gase	13,51	22,85
HCl	7,87	11,08	Penten	1,33	2,06
Buten	0,99	0,97	Pentadien	0,59	4,66

i-Penten	0,15	0,09	Fluoren	0,08	0,73
Cyclopentadien	0,31	2,8	Methylfluoren	-	0,73
Hexan	0,11	-	Phenanthren	0,09	-
Hexen	0,35	0,78	Anthracen	0,14	0,42
Hexadien	0,12	0,38	Phenylnaphta-	-	0,14
i-Hexen	0,14	0,19	lin		
i-Hexadien	0,09	1,45	Summe aroma-	2,64	10,06
Cyclohexadien	0,11	0,34	tische Öle		
Heptan	-	-	Ethylhexanol	0,11	0,08
Hepten	0,05	-	Octanol	0,31	-
i-Heptadien	-	0,43	Benzoessäure	1,29	4,69
Octen	0,06	0,32	Phthalsäurean-	12,	13,26
C9en	0,04	0,13	hydrid		
C10en	7,87	-	Isobenzofuranon	-	0,08
iC10en	7,33	-	Benzoessäure-	3,44	-
C11en	12,38	-	ester		
iC11en	4,77	-	DOP	0,04	-
Summe ali-	35,79	13,62	Summe sauer-	17,18	18,11
phathische Öle			stoffhaltige		
Benzol	1,12	5,74	Verbindungen		
Toluol	0,67	3,41	Chlormethyl-	0,01	-
Ethylbenzol	0,16	0,43	propen		
Xylol	0,47	0,77	Chlorbenzol	-	0,83
BTX-Aromaten	2,42	10,36	Summe Chlor-	-	0,83
Styrol	0,46	1,88	ierte Verbin-		
C3-Benzol	0,61	0,22	dungen		
Methylstyrol	0,41	0,65	Summe	71,53	75,84
Inden	0,16	1,44			
Methylindan	0,21	0,09	Rückstand		
Methylinden	0,18	0,53	CaCl+Ruß	28,47	24,16
Dihydronaphtha-	0,28	-			
lin					
Naphthalin	-	1,77			
Methylnaphtha-	-	0,49			
lin					
Biphenyl	-	0,3			
Methylbiphenyl	0,04	0,2			
Acenaphthylen	-	0,43			
Acenaphthen	-	0,04			

8.4 Versuche mit flammgeschützten Kunststoffmischungen

Tabelle 84: Ergebnisse der Versuche mit PE/ChlorparaffinTabelle 85

%	PeClPara650	PeClPara750	ClPara650	ClPara75	PE	PE
					0	650°C
HCl	4,57	9,49	15,53	12,82		
CO	0,07	0,29	0,40	0,31		
Ethen	2,90	4,57	5,02	5,56	6,53	7,42
Propen	2,00	3,43	2,83	4,16	6,05	9,15
Buten	4,07	7,12	3,79	3,08	0,43	1,10
Butadien	2,62	6,07	6,22	7,30	7,09	5,72
i-Buten	0,08	0,45	-	1,25	-	-
i-Butadien	1,65	-	0,66	0,67	-	-
	17,96	31,43	34,44	35,14	20,10	23,39
Pentadien	0,34	3,58	0,40	2,03	1,74	5,64
Penten	2,68	5,66	1,12	0,39	3,84	6,18
Pentan	0,81	0,58	-	-	1,64	1,25
i-Pentadien	-	-	-	0,08	-	-
Pentenin	-	-	0,12	0,30	-	-
i-Penten	-	-	-	-	-	-
Cyclopentadien	1,57	4,20	6,01	6,08	0,66	2,52
Cyclopenten	0,83	1,97	1,19	0,47	0,65	1,80
Hexadien	1,30	1,77	0,92	0,67	1,05	2,27
Hexen	3,77	6,85	-	0,15	5,65	6,45
Hexan	0,77	0,72	0,60	-	1,44	1,27
i-Hexen	-	-	-	-	-	-
Hexadiin	-	-	-	0,95	-	-
Cyclohexadien	0,47	1,36	2,84	0,85	-	0,78
Cyclohexen	1,03	1,14	0,85	0,05	-	-
Heptadien	1,03	1,45	3,32	-	0,67	1,47
Hepten	3,21	3,32	-	0,19	2,76	3,63
Heptatrien	0,08	-	0,96	0,07	-	-
Heptan	0,87	0,55	-	-	1,56	1,00
C8dien	1,17	1,14	2,00	-	0,58	1,02
C8en	2,52	2,07	-	-	2,28	1,67
C8trien	0,21	-	1,08	-	-	-
C8tetraen	0,09	-	1,13	-	-	-
C8an	0,72	0,40	-	-	1,22	0,86

C9dien	1,31	1,46	-	-	0,92	1,13
C9en	1,92	1,76	-	-	1,70	1,46
C9an	0,33	-	-	-	0,87	0,55
C10dien	1,12	1,29	-	-	0,96	1,06
C10en	2,08	1,93	-	-	2,00	1,73
C10an	0,47	-	-	-	0,80	0,37
C11dien	1,09	1,17	-	-	0,94	1,01
C11en	1,67	1,46	-	-	1,72	1,34
C11an	0,57	0,16	-	-	0,89	-
C12dien	1,06	1,14	-	-	1,05	1,05
C12en	1,41	1,16	-	-	1,49	1,13
C12an	0,50	-	-	-	0,97	0,43
C13dien	1,17	1,09	-	-	1,10	1,10
C13en	1,43	1,08	-	-	1,62	1,19
C13an	0,52	-	-	-	0,83	0,34
C14dien	1,23	1,04	-	-	1,28	1,20
C14en	1,59	1,04	-	-	1,85	1,30
C14an	0,53	-	-	-	0,97	0,33
C15dien	1,53	1,08	-	-	1,51	1,28
C15en	1,48	0,94	-	-	1,89	1,17
C15an	0,41	-	-	-	0,86	0,31
C16dien	1,71	0,83	-	-	2,06	1,43
C16en	1,21	0,67	-	-	1,50	0,98
C16an	0,38	-	-	-	0,80	0,33
C17dien	0,19	0,69	-	-	2,50	1,28
C17en	3,11	0,54	-	-	1,83	0,87
C18	0,16	-	-	-	4,41	-
C19	3,28	-	-	-	-	-
C20	3,04	-	-	-	-	-
C21	2,81	-	-	-	-	-
C22	2,64	-	-	-	1,19	1,68
C23	2,28	-	-	-	1,38	1,51
C24	1,50	-	-	-	1,78	1,53
C25	1,63	-	-	-	2,06	1,55
C26	1,65	-	-	-	2,33	1,49
C27	1,79	-	-	-	2,47	1,69
C28	0,85	-	-	-	3,60	1,79
	-	-	-	-	-	-
	75,13	57,29	22,53	12,28	79,90	-

Benzol	1,38	2,05	6,27	9,19	-	1,73
Toluol	1,08	2,41	4,30	5,84	-	0,93
Ethylbenzol	0,34	0,08	1,52	1,40	-	-
Xylol	0,48	0,07	0,98	1,37	-	0,54
Styrol	0,88	1,71	3,14	5,21	-	-
Methylstyrol	0,88	1,05	2,53	3,63	-	-
C3-Benzol	0,12	-	1,57	1,11	-	-
Indan	0,18	-	0,95	0,46	-	-
Inden	0,29	0,82	1,95	3,72	-	-
C2-Styrol	-	-	4,30	1,19	-	-
Methylinden	0,40	1,00	2,75	3,75	-	-
Dihydronaphthalin	-	-	0,91	-	-	-
Naphthalin	0,29	0,83	1,30	3,85	-	-
Methyldihydronaphthalin	-	-	2,04	1,76	-	-
Methylnaphthalin	0,19	0,64	0,84	2,42	-	-
Biphenyl	-	-	0,13	0,75	-	-
Vinylnaphthalin	-	-	-	0,80	-	-
Acenaphtylen	-	-	-	-	-	-
Acenaphten	-	-	0,22	0,35	-	-
Fluoren	-	-	-	0,64	-	-
Methylfluoren	-	-	-	0,61	-	-
Phenanthren	-	-	-	0,28	-	-
Anthracen	-	-	-	0,90	-	-
Methyphenanthren	-	-	-	-	-	-
Phenylnaphthalin	-	-	-	-	-	-
	6,52	10,65	35,68	49,23		-
Chlorierte					-	-
Chlormethan	0,06	0,07	0,42	0,31	-	-
Chlorethan	0,05	0,38	0,09	0,74	-	-
Chlorethen	0,05	0,03	1,22	0,87	-	-
Chlorpropen	-	-	0,58	0,52	-	-
Chlorbuten	0,03	-	0,84	-	-	-
Chlorbutadien	0,14	-	1,21	0,18	-	-
Chlorpenten	-	-	1,30	0,10	-	-
Chlorpentadien	-	-	1,11	0,11	-	-
Chlorbenzol	0,07	0,16	0,58	0,49	-	-
	0,39	0,64	7,34	3,34		

Tabelle 86: Gegenüberstellung von in der Mischung eingesetztem PECIPara und der Summe der Einzelmessungen PE+ClPara bei T=650°C und T=750°C in TIC% normiert auf die eingewogenen Proben

	PeClPara650	PeClPara750	PE+ClP 650°C	PE+ClPara 750°C
CO	0,08	0,32	0,04	0,16
Ethen	3,04	5,05	4,79	6,48
Propen	2,09	3,79	4,07	6,77
Buten	4,27	7,87	2,35	4,52
Butadien	2,74	6,71	4,92	6,40
i-Buten	0,09	0,50	0,04	0,25
i-Butadien	1,72	0,00	0,86	0,00
Gase	14,04	24,24	17,07	24,57
Pentadien	0,36	3,96	1,05	4,98
Penten	2,81	6,26	3,33	6,42
Pentan	0,85	0,64	1,24	0,99
i-Pentadien	0,00	0,00	0,00	0,00
Pentenin	0,00	0,00	0,00	0,00
i-Penten	0,00	0,00	0,00	0,00
Cyclopentadien	1,64	4,64	1,15	3,66
Cyclopenten	0,87	2,18	0,76	2,05
Hexadien	1,37	1,95	1,21	2,19
Hexen	3,95	7,57	4,80	7,22
Hexan	0,81	0,80	1,12	1,08
i-Hexen	0,00	0,00	0,00	0,00
Hexadiin	0,00	0,00	0,00	0,00
Cyclohexadien	0,49	1,51	0,24	1,17
Cyclohexen	1,08	1,26	0,54	0,63
Heptadien	1,07	1,60	0,87	0,80
Hepten	3,36	3,67	3,06	1,83
Heptatrien	0,08	0,00	0,04	0,00
Heptan	0,91	0,61	1,23	0,30
C8-C17an	7,21	2,67	10,03	28,39
C8-C17en	31,48	34,90	31,14	60,63
C8-C17ien	17,37	25,72	17,20	34,90
C8-C17in	0,00	0,00	0	0
C18-C28	22,66	0,00	20,95	5,98
Summe Aliphaten	78,72	63,30	79,31	67,49
Benzol	1,44	2,26	0,72	2,05

Toluol	1,13	2,66	0,57	1,83
Ethylbenzol	0,36	0,09	0,18	0,04
Xylol	0,50	0,07	0,25	0,33
Styrol	0,93	1,89	0,46	0,94
Methylstyrol	0,92	1,16	0,46	0,58
C3-Benzol	0,12	0,00	0,06	0,00
Indan	0,19	0,00	0,10	0,00
Inden	0,30	0,91	0,15	0,45
C2-Styrol	0,00	0,00	0,00	0,00
Methylinden	0,42	1,10	0,21	0,55
Dihydronaphthalin	0,00	0,00	0,00	0,00
Naphthalin	0,31	0,92	0,15	0,46
Methyldihydronaphthalin	0,00	0,00	0,00	0,00
Methylnaphthalin	0,20	0,70	0,10	0,35
Biphenyl	0,00	0,00	0,00	0,00
Vinylnaphthalin	0,00	0,00	0,00	0,00
Acenaphtylen	0,00	0,00	0,00	0,00
Acenaphthen	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluoren	0,00	0,00	0,00	0,00
Methylfluoren	0,00	0,00	0,00	0,00
Phenanthren	0,00	0,00	0,00	0,00
Anthracen	0,00	0,00	0,00	0,00
Methyphenanthren	0,00	0,00	0,00	0,00
Phenylnaphthalin	0,00	0,00	0,00	0,00
Summe Aromaten	6,83	11,77	3,41	7,59
Chlormethan	0,06	0,08	0,03	0,04
Chlorethan	0,05	0,42	0,03	0,21
Chlorethen	0,05	0,03	0,02	0,02
Chlorpropen	0,00	0,00	0,00	0,00
Chlorbuten	0,03	0,00	0,01	0,00
Chlorbutadien	0,15	0,00	0,07	0,00
Chlorpenten	0,00	0,00	0,00	0,00
Chlorpentadien	0,00	0,00	0,00	0,00
Chlorbenzol	0,07	0,17	0,04	0,09
Summe chlorierte Verbindungen	0,41	0,70	0,21	0,35
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabelle 87 Mischung von Triphenylphosphat und PVC in TOC%

	PVC,PTA 650°C	PVC,PTA 750°C	PTA 650°C	PTA 750°C	PVC 750°C
Ethen	-	-	4,73	6,57	16,91
CO ₂ ,CO,Ethe n	3,91	7,75	-	-	-
HCl	33,67	24,39	-	-	62,09
Propen	-	-	13,93	12,28	-
Butadien	0,59	0,79	-	-	-
Buten	0,99	1,67	2,91	5,60	2,08
i-Buten	0,24	0,30	6,55	3,89	1,20
Summe Gase	39,40	34,89	28,12	28,34	82,29
Pentadien	0,18	0,25	-	-	-
Cyclopentadie n	0,30	0,49	7,85	-	0,61
i-Pentadien	0,68	1,90	1,63	3,21	1,74
Hexadiin	0,19	0,12	-	-	-
Hexen	0,13	0,22	-	-	-
Hexadien	-	-	6,38	4,31	-
Heptadien	-	-	2,28	9,16	-
Octen	-	-	1,60	8,32	-
Summe	1,48	2,99	19,74	24,99	2,35
Aliphaten					
Benzol	3,13	7,27	5,53	5,24	8,08
Toluol	1,70	4,59	-	3,05	2,90
Xylol	0,25	0,54	-	-	-
Styrol	0,45	0,63	-	-	0,29
C3-Benzol	0,49	2,93	-	-	1,26
Methylstyrol	0,13	0,24	-	-	-
Propenylbenzo l	0,06	0,89	-	-	-
Methyleninden	-	0,13	-	-	-
Naphthalin	0,37	1,96	0,41	1,83	1,51
Methylnaphtha lin	0,22	1,40	-	0,36	1,32
Acenaphthalin	0,13	0,53	-	-	-
Fluoren	0,14	0,28	-	-	-

9H-Xanthen	-	0,17	-	-	-
Anthracen	-	0,80	-	-	-
Summe	7,24	23,27	5,94	10,48	15,36
Aromaten					
Chlorethan	-	0,17	-	-	-
Chlorbenzol	-	0,28	-	-	-
Chlorethenylbenzol	-	0,11	-	-	-
Summe	-	0,56	-	-	-
chlorierte Verbindungen					
Phenol	1,91	10,02	45,16	31,08	-
Benzofuran	-	1,81	-	-	-
Cresol	-	0,14	-	-	-
Methylbenzofuran	-	0,23	-	-	-
Diisopropylphenol	-	0,18	-	-	-
Methylethylphenol	0,32	0,53	-	-	-
Dibenzofuran	-	0,84	-	-	-
Phenanthrenol	-	1,00	-	-	-
Ethylhexyldiphenylphosphorsäureester	-	-	1,04	-	-
Triphenylphosphorsäureester	14,20	7,31	-	5,11	-
C1-Pta	-	0,19	-	-	-
C2-Pta	-	3,37	-	-	-
C3-PTA	17,99	6,76	-	-	-
C5-PTA	-	0,95	-	-	-
C6-PTA	15,99	4,45	-	-	-
C9-PTA	1,49	-	-	-	-
Summe	51,88	37,79	46,20	36,19	-
sauerstoffhaltiger Verbindungen					
Summe	100,00	99,50	100,00	100,00	100,00

Tabelle 88: Pyrolyse-GC/MS Ergebnisse mit DOP und PVC in TIC%

	DOP+PVC 550°C	DOP+PVC 650 °C	DOP+PVC 750 °C	DOP 650°C	PVC 550°C	PVC 750°C
	53	15	60	0	100	100
Ethen	-	-	-	-	8,60	16,11
CO ₂ ,CO	0,49	0,75	4,17	1,09	-	-
HCl	9,32	6,33	15,71	-	67,29	59,16
Propen	-	-	2,48	0,86	-	-
H ₂ O	-	-	-	0,39	-	-
Propin	-	-	0,85	-	-	-
Buten	0,49	0,73	3,70	0,21	0,43	1,15
Butadien	0,38	0,26	2,06	0,62	0,95	1,99
Summe Gase	10,68	8,06	28,97	3,17	77,27	78,40
i-Pentan	0,02	-	-	-	-	-
Penten	0,20	0,36	3,56	0,58	0,36	0,15
Pentadien	0,14	0,28	4,24	0,20	0,19	0,58
i-Pentadien	0,07	0,03	-	-	-	-
Cyclopentadien	0,22	0,18	2,07	-	1,52	1,66
Hexen	0,11	0,19	0,94	0,12	-	-
Hexadien	0,10	0,25	1,78	0,02	-	-
Hexenin	0,08	-	0,45	-	-	-
Hexatrien	-	0,06	0,75	-	-	-
Cyclohexadien	0,05	-	0,25	-	0,21	-
Cyclohexen	0,02	-	0,23	-	0,09	-
Hepten	0,10	0,13	0,65	0,11	-	-
Methylhepten	0,15	-	-	-	-	-
Methylenheptan	-	13,51	6,15	-	-	-
Octen	9,01	6,15	3,71	25,31	-	-
Summe Aliphaten	10,25	21,15	24,80	26,33	2,36	2,38
Benzol	2,37	1,17	6,21	0,80	9,43	7,70
Toluol	0,57	0,27	1,92	-	1,87	2,77
Ethylbenzol	0,08	-	0,21	-	0,25	-
Xylol	0,15	-	0,27	-	0,28	0,28
Summe BTX	3,16	1,44	8,61	0,80	11,83	10,74
Styrol	0,15	-	0,92	-	0,63	1,20
Methylstyrol	0,26	-	0,33	-	0,45	-
C3-Benzol	0,00	-	0,11	-	0,05	-
Indan	0,06	-	0,07	-	-	-

	DOP+PVC 550°C	DOP+PVC 650 °C	DOP+PVC 750 °C	DOP 650°C	PVC 550°C	PVC 750°C
Inden	0,16	0,08	0,72	-	0,64	1,44
Methylinden	0,62	-	-	-	0,04	-
Dihydronaphthalin	-	-	-	-	0,55	-
Naphthalin	0,37	0,16	0,97	-	1,77	2,37
Methylnaphthalin	0,09	0,17	0,38	-	0,74	1,25
Biphenyl	-	0,05	0,21	-	0,41	0,45
Methylbiphenyl	-	-	-	-	0,25	-
Fluoren	0,02	-	0,16	-	0,25	-
Diphenylethin	-	-	-	-	0,17	-
Summe Aromaten	1,73	0,45	3,87	-	5,97	6,71
Butanal	-	-	-	0,04	-	-
Methylpentanal	-	-	0,21	-	-	-
Ethylhexanal	0,30	0,43	0,56	1,45	-	-
Ethylhexanol	3,00	10,21	2,75	20,87	-	-
Benzoesäure	-	2,15	6,34	3,84	-	-
Phthalsäureanhydrid	7,83	13,67	14,79	11,70	-	-
Isobenzofuranon	0,31	0,08	0,04	-	-	-
Dimer	0,19	0,02	0,37	-	-	-
Isobenzofuranon	0,31	0,08	0,04	-	-	-
Benzophenon	-	-	-	0,12	-	-
Benzoesäurepentyles ter	0,80	9,20	-	10,47	-	-
Fluorenon	-	-	-	0,03	-	-
Anthrachinon	-	-	-	0,24	-	-
DOP	54,06	30,25	-	17,67	-	-
Summe	66,81	66,09	25,10	66,43	-	-
sauerstoffhaltige Verbindungen						
Chlorpropen	0,05	-	-	-	-	-
Chlormethylheptan	0,02	0,54	-	-	-	-
Chlorocten	0,51	-	-	-	-	-
Chlormethylhepten	-	-	-	-	-	-
Chlorbenzol	-	-	0,39	-	-	-
Benzoylchlorid	-	-	0,30	-	-	-
Summe chlorierte Verbindungen	0,57	0,54	0,69	-	-	-
Summe	93,20	97,73	92,04	96,73	97,42	98,24

	DOP+PVC 550°C	DOP+PVC 650 °C	DOP+PVC 750 °C	DOP 650°C	PVC 550°C	PVC 750°C
Summetotal	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
n.i.	6,80	2,27	7,96	3,27	2,58	1,76
Einwaage PVC	605,00	160,00	480,00		400,00	204,00
Einwaage DOP	540,00	905,00	326,00	400,00		
Einwaage Summe	1145,00	1065,00	806,00	1000,00	400,00	204,00

8.5 Versuche mit Masterbatch-Kunststoff-Mischungen

Tabelle 89: Auswaagen der Rückstände

LUV				
Probe	Tiegel	Einwaage netto	Rückwaage	%
PE LMB81-650	99,045	0,562	0,055	9,79
PE LMB81-750	98,659	0,497	0,021	4,23
PS-81-650	98,68	0,446	0,086	19,28
PS-81-750	99,084	0,47	0,061	12,98
PP fl.g. 650	98,68	0,328	0,02	6,10
PP fl.g. 750	99,061	0,465	0,091	19,57
PP650	99,055	0,35	0,008	2,29
PP750	98,695	0,607	-0,01	-1,65
PE 650	98,687	0,366		0
PE 750	99,062	0,411		0
PS 650	98,679	0,3		0
PS 750	99,061	0,328		0

Tabelle 90: Pyrolyse-GC/MS Ergebnisse mit flammgeschütztem PE in TIC%

	PE 650°C	PE81 650°C	PE 750°C	PE81 750°C
Ethen	6,16	-	6,59	-
Propen	5,70	-	8,12	-
Ethen,CO ₂ ,CO	-	11,71	-	18,06
Propen,HBr	-	16,71	-	31,29

Buten	0,41	5,90	0,98	3,49
Buten,Butadien	6,68	9,93	9,70	8,04
Summe Gase	18,94	44,25	25,38	60,89
Pentadien	1,64	3,37	5,01	1,45
Penten	3,62	3,90	5,48	0,49
Pentan	1,54	1,53	1,11	-
Cyclopentadien	0,62	-	2,23	1,07
Cyclopenten	0,61	-	1,60	-
Hexadien	0,99	0,24	2,01	-
Hexen	5,32	1,60	5,73	0,36
Hexan	1,36	-	1,13	-
Cyclohexadien	-	0,19	0,69	-
Heptadien	0,63	0,59	1,30	-
Hepten	2,60	1,30	3,22	0,13
Heptan	1,47	0,57	0,89	-
Summe C5-C7	20,41	13,30	30,40	3,50
C8dien	0,55	-	0,91	-
C8en	2,15	-	1,48	-
Summe C8-C28	60,65	0,64	41,38	-
Summe aliphatische Kohlenwasserstoffe	81,06	13,93	71,78	3,50
Benzol	-	2,65	1,53	5,25
Toluol	-	1,89	0,83	2,80
Ethylbenzol	-	0,63	-	0,32
Xylol	-	0,49	0,48	0,76
Styrol	-	-	-	-
Methylstyrol	-	0,61	-	0,34
C3-Benzol	-	0,90	-	0,31
Inden	-	-	-	0,21
Methylinden	-	0,30	-	-
Naphthalin	-	0,43	-	0,87
Methylnaphthalin	-	1,05	-	0,37
Phenanthren	-	0,72	-	1,36
Summe Aromaten	-	9,67	2,84	12,60
bromhaltige Verbdg.				
Bromethen	-	0,10	-	0,11
Bromethan	-	0,13	-	0,02
Bromtoluol	-	0,08	-	0,85
Dibromtoluol	-	0,10	-	1,35

Tribromtoluol	-	1,02	-	0,65
Bromphenanthren	-	1,47	-	1,58
Dibromphenanthren	-	3,77	-	2,91
Tribromphenanthren	-	2,99	-	1,47
Tetrabromphenanthren	-	0,81	-	-
	-	10,47	-	8,94
SbBr3	-	21,62	-	13,97
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00
n.i.	7,58	20,77	1,91	5,94

Tabelle 91: Pyrolyse-GC/MS Ergebnisse mit flammgeschütztem Polystyrol in TIC%

	PS 650	PS81 650	PS750	PS81 750
CO,CO ₂ ,thn	-	20,96	-	21,60
Ethen	2,98	-	7,66	-
Propen	0,99	2,16	4,16	6,48
HBr	-	2,54	-	9,21
Buten	0,35	1,40	2,01	2,56
Buten,Butadien	0,21	1,21	1,84	2,42
Summe Gase	4,53	28,26	15,66	42,27
Pentadien	0,30	0,13	0,72	2,16
Penten	-	0,70	0,67	1,14
i-Pentadien	-	0,64	-	-
Cyclopentadien	-	0,29	0,53	0,35
Hexadien	-	-	0,21	0,08
Hexen	-	0,21	0,58	0,32
Hexan	0,24	0,18	-	-
Summe aliphth. Kohlenw.	0,54	2,15	2,71	4,04
Benzol	0,84	1,95	3,56	4,72
Toluol	4,26	3,63	5,23	2,81
Ethylbenzol	2,61	2,93	3,27	1,13
Phenylethin	0,11	-	0,95	1,18
Styrol	46,82	38,79	33,92	24,64
Methylstyrol	4,81	1,70	5,07	0,43
C3-Benzol	0,41	-	1,79	-
Indan	-	0,04	0,67	-
Inden	1,50	-	0,73	0,07
C2-Styrol	-	-	-	-
Methylinden	0,36	-	2,24	-

	PS 650	PS81 650	PS750	PS81 750
Dihydronaphthalin	-	-	-	-
Naphthalin	-	0,79	1,09	1,04
Methylnaphthalin	-	0,08	0,81	-
Biphenyl	-	0,11	0,48	0,21
Diphenylmethan	0,39	0,10	0,57	0,07
Diphenylethan	3,30	0,47	1,49	-
Z-Stilben	0,32	-	0,62	-
E-Stilben	-	0,11	1,31	-
Ethenylbiphenyl	-	-	0,37	-
Diphenylbutan	-	-	0,19	-
Diphenylpropen	1,42	-	-	-
Diphenylbuten	0,72	-	0,46	-
Fluoren	-	-	0,47	-
Phenanthren	0,34	0,08	0,55	0,14
Phenylnaphthalin	0,58	1,19	-	0,65
Dimer	12,93	0,27	4,08	-
Summe Aromaten	81,73	52,25	69,90	37,09
Bromethen	-	0,07	-	0,04
Bromethan	-	0,12	-	0,05
Brombenzol	-	0,80	-	0,45
Bromtoluol	-	0,33	-	0,11
Bromxylol	-	1,18	-	0,52
Dibromtoluol	-	-	-	2,21
Tribromtoluol	-	0,11	-	1,20
Tetrabromtoluol	-	0,86	-	1,10
Pentabromtoluol	-	9,10	-	0,61
Summe bromhaltige Verbdg.	-	12,58	-	6,28
n.i.	13,20	4,77	11,73	10,32
SbBr3	-	-	-	-
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabelle 92: Pyrolyse-GC/MS Ergebnisse von flammgeschütztem PP (Hostakom) im Vergleich zu Ergebnissen von Kastner [Kastner] an der LWS3 in TIC%

	PP510°C	PP 650°C	PP 750°C	fl.g.PP 650°C	flg.PP 750°C
Ethen,CO2	1,40	3,42	5,52	5,70	8,21
Propen	7,18	5,79	11,69	7,51	13,97
Propan	-	-	1,21	-	0,39
i-Butan	-	0,48	4,80	0,83	3,44
Buten	1,28	3,32	6,71	4,54	16,57
Butadien	-	1,59	2,98	2,33	-
i-Buten	-	0,10	0,14	0,26	2,38
Gase	9,87	14,71	33,04	21,18	44,97
i-Penten	-	4,69	4,55	4,15	7,72
i-Pentan	-	0,09	0,27	0,04	0,57
Penten	-	2,91	5,23	1,97	2,09
Methyl-1,3-Butadien	-	1,30	4,97	2,03	6,30
Methylbuten	-	1,01	3,66	1,69	-
3-Methyl-1-buten	-	0,25	-	0,79	-
1,3-Pentadien	-	1,46	2,62	2,53	2,28
4-Methyl-1-Penten	-	0,50	-	0,60	-
2-Methylpentan	-	0,98	-	1,09	-
Dimethylbuten	7,15	0,64	0,70	1,89	1,58
Dimethylbutadien	0,24	1,39	4,15	2,58	1,44
Hexadien	-	0,12	0,78	0,05	-
A2	4,12	3,48	3,24	3,21	-
C6en	-	0,05	0,11	0,05	-
2-Hexen	-	0,03	-	-	-
2-Methylpentadien	-	0,28	0,70	0,58	-
Dimethylbutadien	0,24	1,39	4,15	2,58	1,44
B2	0,83	0,88	2,02	1,83	-
B1	-	1,80	-	1,34	-
Ethylmethylbuten	-	0,22	0,61	0,84	-
E2	-	1,15	1,25	1,85	0,58
Methylhexen	-	0,75	0,31	0,70	-
Methylhexadien	-	1,14	1,11	0,38	-
C7en	-	0,10	-	0,11	-

	PP510°C	PP 650°C	PP 750°C	fl.g.PP 650°C	fl.g.PP 750°C
Heptadien	-	0,39	0,66	0,72	-
Dimethylpentadien	0,40	0,19	0,41	0,20	-
Dimethylhexen	0,85	1,62	0,63	1,52	0,27
Methylhexadien	-	1,14	1,11	0,38	-
C8en	-	0,68	-	0,77	-
Dimethylhexadien	-	1,34	-	0,12	-
C8dien	-	0,49	-	0,31	-
Trimethylpentadien	-	0,16	-	-	-
F2	-	0,87	-	0,80	-
Methylocten	-	0,15	-	0,14	-
Tetramethylcyclopentan	-	0,14	-	-	-
Trimethylhexen	-	0,18	0,46	-	-
Methylheptadien	-	0,07	-	-	-
Dimethylhepten	-	0,16	-	-	-
Propenylcyclopentan	-	0,44	-	-	-
A3	8,19	4,93	1,21	3,97	-
C9dien	-	1,34	-	-	-
C9en	-	0,15	-	-	-
Dimethylcyclohexen	-	0,22	-	-	-
Nonin	-	0,08	-	-	-
Dimethylheptadien	-	0,18	-	0,35	-
Trimethylhexadien	-	0,08	-	-	-
C9dien	-	1,34	-	-	-
B3	1,63	0,05	0,23	1,35	-
Dimethyloctadien	-	0,15	-	0,16	-
E3	0,55	0,59	0,13	0,11	-
Summe-C10	24,20	43,76	45,28	43,77	24,26
C3	0,48	1,30	-	1,04	-
D3	-	0,24	-	0,17	-
A4	3,30	1,67	-	1,37	-
B4	0,76	0,68	-	0,41	-
E4	0,69	0,62	-	0,79	-
C4	0,26	0,56	-	0,33	-
D4	-	0,10	-	-	-
A5	6,42	1,45	-	0,99	-
212	-	0,92	-	0,60	-

	PP510°C	PP 650°C	PP 750°C	fl.g.PP 650°C	fl.g.PP 750°C
B5	-	0,49	-	0,13	-
E5	0,72	0,69	-	0,47	-
C5	-	0,53	-	0,35	-
D5	-	0,12	-	-	-
A6	1,44	0,80	-	0,21	-
E6	0,86	0,79	-	0,05	-
F6	-	0,32	-	-	-
A7	1,36	0,61	-	-	-
E7	0,96	0,70	-	0,20	-
Summe-C20	17,23	12,59	-	7,10	-
Summe >C20	13,71	21,93	-	6,80	-
Benzol	-	-	2,31	-	5,13
Toluol	-	0,21	2,26	1,21	3,99
Ethylbenzol	-	-	0,41	1,39	-
Xylol	-	-	1,63	-	1,30
Styrol	-	-	0,40	-	0,66
Methylstyrol	-	-	0,41	-	0,71
C3-Benzol	-	-	-	-	0,97
Inden	-	-	0,20	-	0,44
C4-Benzol	-	-	0,16	0,25	-
Methylinden	-	-	0,26	-	-
Naphthalin	-	-	0,14	-	0,43
Methylnaphthalin	-	-	0,11	-	0,49
N-(hydroximethylphthalimid	-	-	-	-	0,34
Summe Aromaten	-	0,21	8,29	2,85	14,46
bromierte	-	-	-	-	-
Brommethan	-	-	-	0,17	-
Bromethan	-	-	-	0,21	-
Bromethen	-	-	-	-	-
Brompropen	-	-	-	0,05	-
Brombenzol	-	-	-	-	0,04
Bromtoluol	-	-	-	-	0,05
Summe bromierte Verbdg.	-	-	-	0,43	0,09
n.i.	34,99	6,80	13,39	18,29	16,32
Summe	65,01	93,20	86,61	81,71	83,68
Summe total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

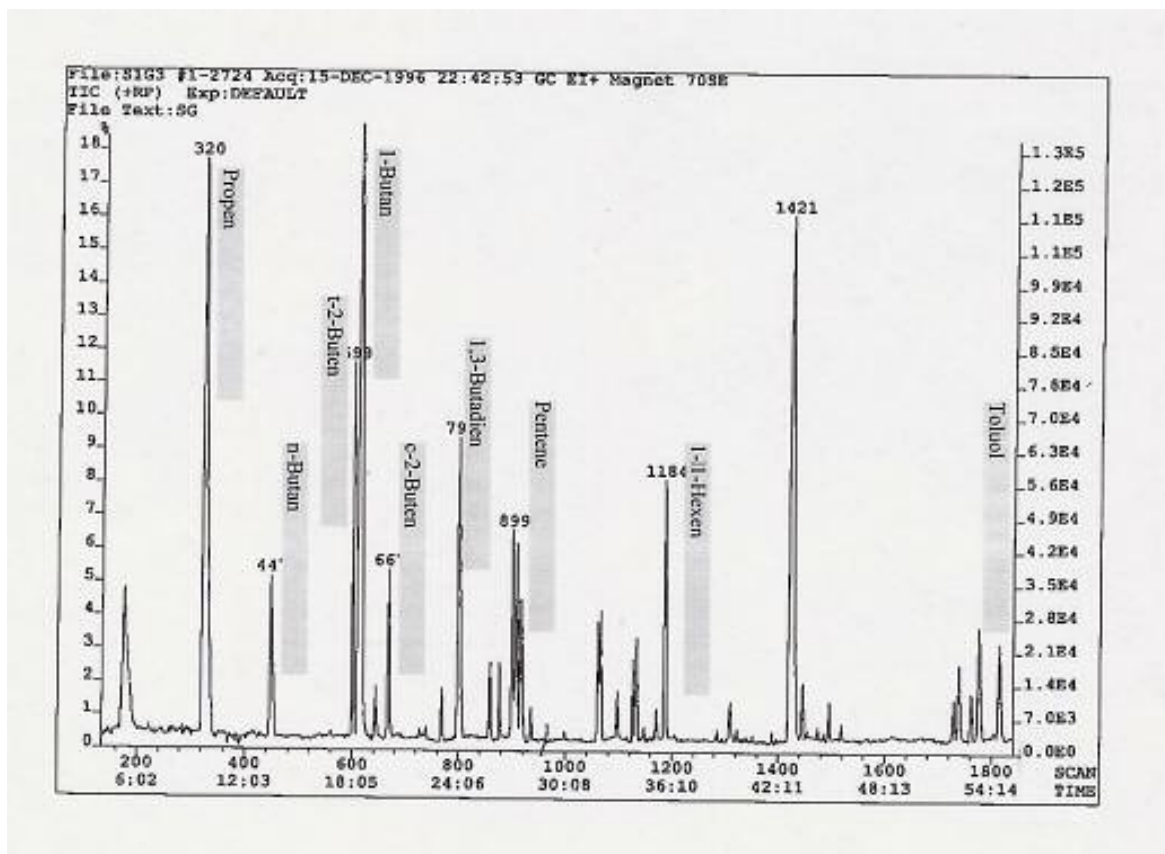
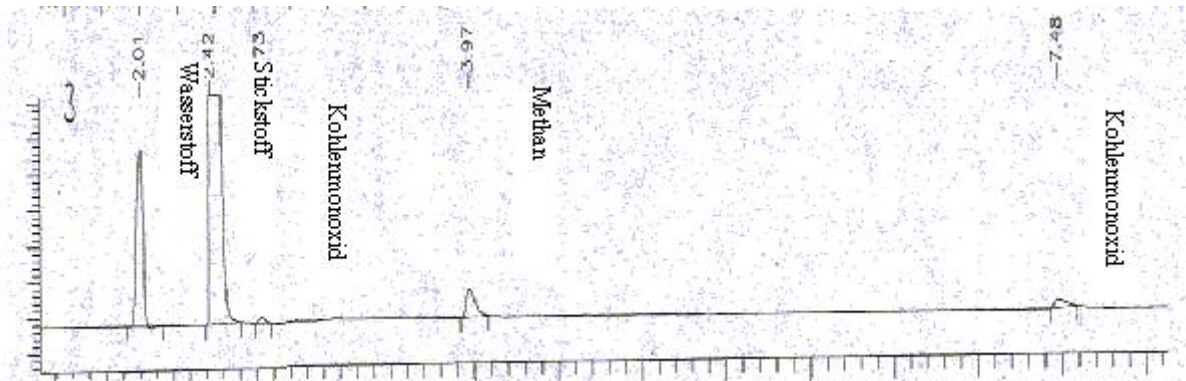
Tabelle 93: Im Institut für Technische- und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg durchgeführte Untersuchungen zum Verhalten von Chlor in der Pyrolyse

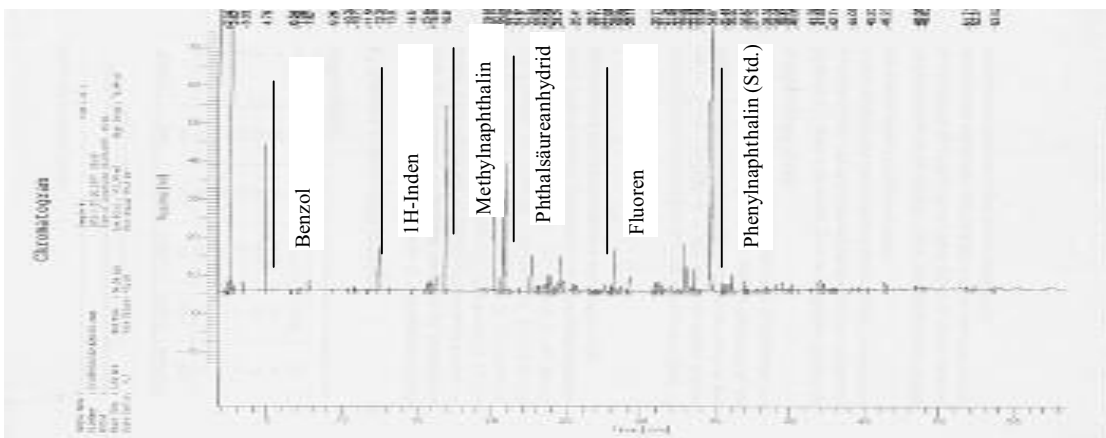
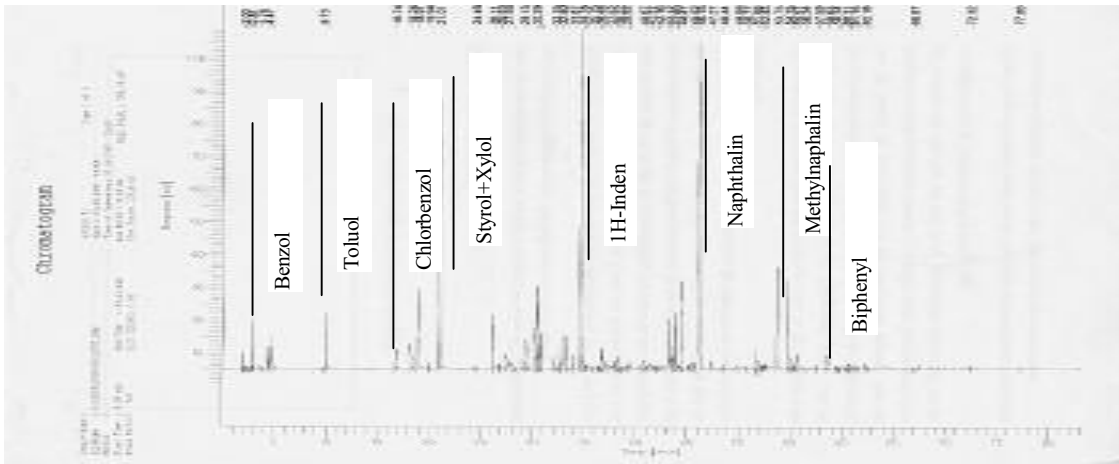
Jahr	Autor	Thema	Konzept	Ergebnis	Einsatzstoff
1974	Menzel, J.	Der pyrolytische Abbau von Kunststoff in einer Wirbelschicht, Massen und Stoffbilanzierung	PVC bei 740°C und bei 845°C in die LWS1 eingesetzt	Ruß ca 9% (20) Aromaten ca 27% (62) Benzol ohne HCl 3,5 (8) Gase 6% (14) Werte in Klammern ohne HCl Kaum Temperatur Abhängigkeit der Ergebnisse Chlorkohlenwasserstoffe wurden nicht nachgewiesen Bestätigung des von Stromberg postulierten reißverschlussartigen Abbaumechanismus.	Hart PVC
1979	Balcerek, W.	Dehydrohalogenierung von PVC-haltigen Kunststoffabfällen durch Pyrolyse – Eine Möglichkeit zur Rückgewinnung von Wertstoffen?	Vorgeschaltete Abspaltstufe Zurückgewinnen der HCl bei niedrigen Temperaturen im Metallbad Bei T=320°C ca 20 Minuten Umsatz HCl 80%	Chlororg.-Verbindungen: Chlorbutan, Chlordecan, Chloroctan beim Weich-PVC kleiner Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten als beim Hart-PVC Bei 315°C nach 42 Min. 96% HCl	Hart PVC Emulsionspolymer Weich-PVC Kabelmäntel

Jahr	Autor	Thema	Konzept	Ergebnis	Einsatzstoff
1984	Wieprecht, L.	Kalkstein und Dolomit als entschwefelnde und dechlorierende Hilfsmittel bei der Pyrolyse von Altgummi und Kunststoffmüll in der Wirbelschicht	Kalk soll das eingetragene Chlor in nicht flüchtige Salze überführen	In den Ölen wird der HCl-Gehalt reduziert und die Möglichkeit zur Rückbildung von chlororganischen Verbindungen verringert	
1991	Pohlmann	Thermische Abspaltung von HCl aus Organochlorverbindungen und Entfernung des HCl aus der Pyrolyse Wirbelschicht	Pyrolyse von Mischungen von PE und PVC. Vorenthalogenierung mit einem einfachen Extruder Enthalogeneru ng mit Ammoniak.	Verteilung des Chlorids: 96,5 % Ammoniumchlorid 0,1% HSÖl 3% Leichtsiedenden Fraktion	
1990	Hoffmocke l, M.	Beseitigung von Organochlor aus heißen (Pyrolyse-) Gasen und Begleituntersuchun gen an einer technischen Demonstrationsanla ge zur Kunststoffpyrolyse	Enthalogeneru ng einfach chlorierter Verbindungen		

1994	Schädel, S.	Untersuchungen zur Nachenthalogenierung von Pyrolyseprodukten mithilfe von Natriumdampf	Enthalogenierung von Pyrolyseölen mit Natriumdampf in einem der Pyrolyse nachgeschalteten Rohrreaktor	Der Umsatz von Chlorbenzol betrug 95%,	Chlorbenzol in Hexadekan
1993	Ploß, T.	Versuche zum Ausschluss der Bildung polychlorierter Dibenzo-p-Dioxine und -furane bei der Niedertemperaturanalyse von Polyvinylchlorid	Zwei Versuche im gerührten Sandbett bei 500°C	Ergebnis :keinen nennenswerte Bildung von PCDD/Fs. Etwas mehr bei unstabiliertem PVC.	
1994	Porrath, S.	Verwendung von Natriumoberflächen zur Dampfphasen-Dehalogenierung organischer Verbindungen			

8.6 Beispielchromatogramme





8.7 Sicherheitsdaten

[<http://chemdat.merck.de/cdr/catalog/standard/de/index.html>]

Benzol	leichtentzündlich, giftig R 45-11-23/24/25-48 S 3-16-39-44	krebserzeugend A1
Benzoessäure	mindergiftig R 22-36 S 24	
Biphenyl	reizend R 36/37/38 S 26	
Calciumchlorid	reizend R 36 S 22-24	

Chlorbenzol	mindergiftig, umweltgefährdend R 10-20-5/53 S 24/25-61	
Chlorwasserstoff	ätzend R 35-37 S 7/9-24-44	
Cresol	giftig R 24/25-34 S 2-28-44	
Cumol	reizend	
Dichlormethan	mindergiftig R 40 S 23-24/25-36/37	krebserzeugend B
Naphthalin	mindergiftig R22	
Natriumhydroxid	ätzend R 35 S 2-26-37/39	
Kohlenmonoxid	erbgutverändernd, hochentzündlich, giftig R 61-12-E23-E48/23 S 53-45	MAK 35 mg/m ³
Phenantren	reizend R 38	
Phenol	giftig R 24/25-34 S 2/28-44	
Phthalsäureanhydrid	reizend R 22-37/38-41-42/43 S 23.3-24/25-24/25-37/39-46	
Propen	leichtentzündlich R13 S 9-16-33	
Salzsäure >25%	ätzend R34-37 S2-26	