

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
Chlorxylol	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.