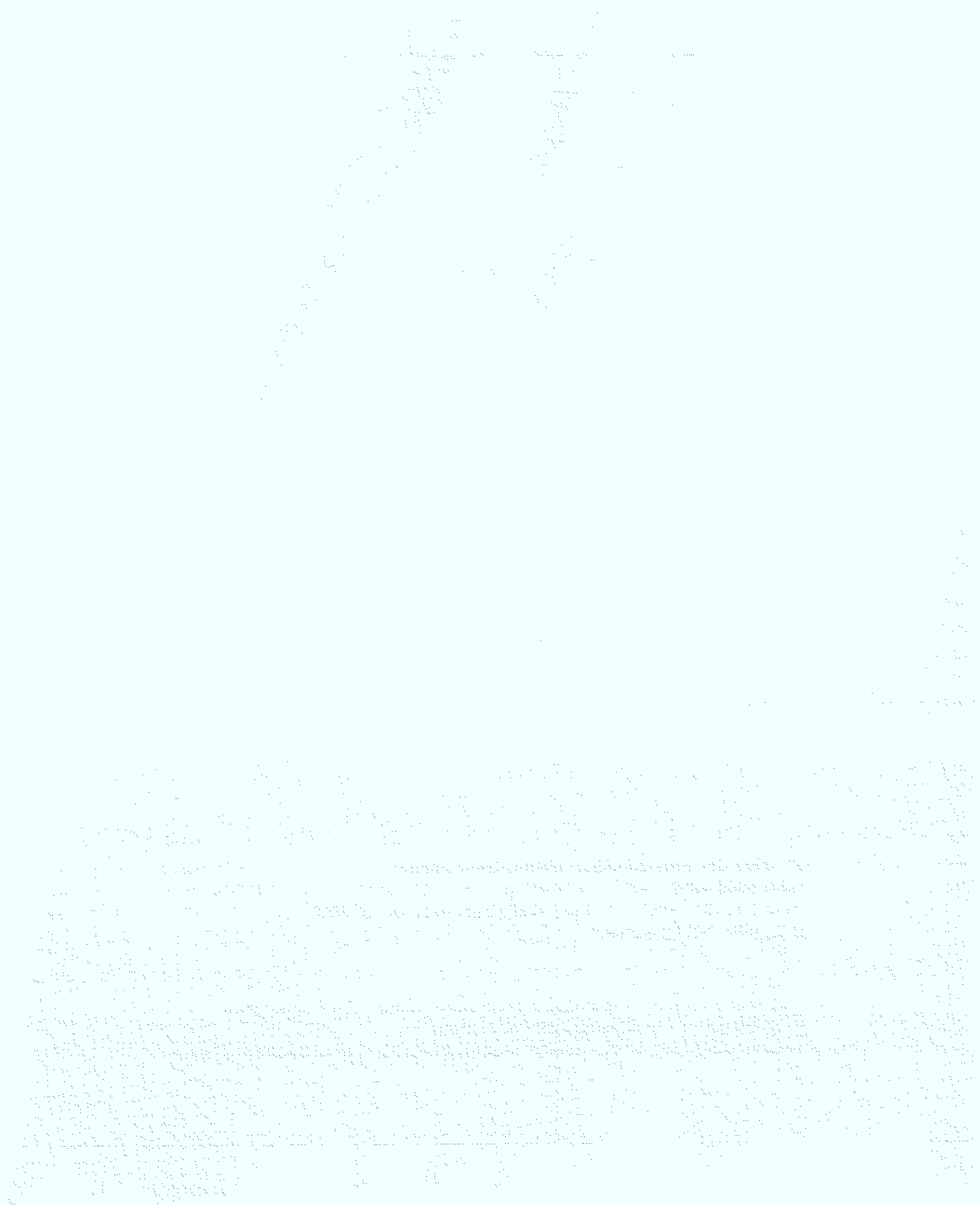
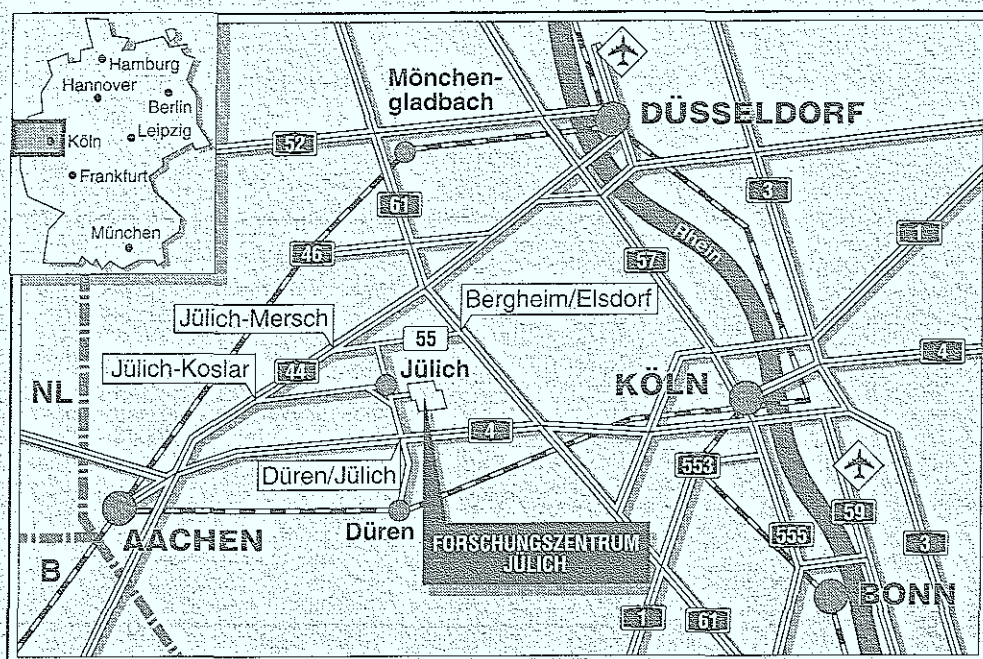


*Institut für Sicherheitsforschung
und Reaktortechnik*

**Rückgewinnung von Aluminium
aus Verbundmaterialien
durch pyrolytische Behandlung**

Hathumar Schmidt





Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2862

ISSN 0944-2952

Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik Jül-2862

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 024 61 / 61 - 61 02 · Telefax: 024 61 / 61 - 61 03 · Telex: 8 33 556-70 kfa d

Rückgewinnung von Aluminium aus Verbundmaterialien durch pyrolytische Behandlung

Hathumar Schmidt

Handwritten text, likely a title or header, consisting of three lines of cursive script.

Handwritten text, likely a date or a short phrase, centered below the main title.

Main body of handwritten text, consisting of several paragraphs of cursive script. The text is dense and fills the lower half of the page.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Verpackungen -Aufkommen und Verwertung -	1
1.2	Recycling von Verbundverpackungen - Stand der Technik-	3
1.3	Problemstellung	5
2.	Pyrolyseverfahren	7
3.	Pyrolysechemie	8
3.1	Pyrolytische Zersetzung von Polymeren	8
3.1.1	Polyethylen (PE), Polypropylen (PP)	9
3.1.2	Polyethylenterephthalat (PET)	10
3.1.3	Polyvinylchlorid (PVC)	11
3.1.4	Zellulose	13
3.2	Bildung höher molekularer Verbindungen	14
3.2.1	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)	14
3.2.2	Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF)	15
3.3	Chemisches Gleichgewicht	18
3.4	Oxidation von Aluminium	20
4.	Methoden	22
4.1	Thermoanalyse	22
4.2	Quarzglasreaktor	28
4.3	Laborpyrolyse	29
	Experimenteller Teil	
5.	Versuchsprogramm	34
5.1	Einsatzstoffe und Pyrolyseprodukte	34
5.2	Methoden und Zielsetzungen	36
5.3	Analyse von Einsatzstoffen und Pyrolyseprodukten	38
5.4	Analysenmethoden	40
5.5	Massen-, Schadstoff-, Energiebilanzen	41

6.	Ergebnisse	46
6.1	Thermoanalyse	46
6.1.1	Pyrolyse von Einzelstoffen mit und ohne Aluminium	46
6.1.2	Pyrolyse von Verbundmaterialien	58
6.1.3	Verweilzeiten und Zersetzungstemperaturen	60
6.1.4	Oxidation von Aluminium	63
6.2	Laborreaktor	65
6.2.1	Pyrolyse von Kunststoffen und Zellulose	66
6.2.2	Pyrolyse von Verbundmaterialien	78
6.2.3	Pyrolyse gemischter Verbundmaterialien mit PVC	90
6.2.4	Pyrolyse einer aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion	92
6.3	Schadstoffbilanzen	97
6.3.1	PAH-Bilanzen	97
6.3.2	Chlor-Bilanzen	98
6.3.3	Dioxine und Furane	100
6.3.4	Metall-Bilanzen ohne Aluminium	101
6.4	Trennung von Pyrolysekoks und Aluminium	103
6.4.1	Mahlen und Sieben	103
6.4.2	Vergasung des Koks	105
6.5	Chemisches Gleichgewicht	106
7.	Anwendung	108
7.1	Stoffliche und energetische Nutzung der Pyrolyseprodukte	108
7.1.1	Aluminium	108
7.1.2	Pyrolyseprodukte: Gas, Öl, Wasser, Koks	108
7.1.3	Verbrennung und Vergasung von Pyrolyseschmelzgas und Pyrolysekoks	111
7.2	Übertragen der Daten auf technische Anlagen	111
7.2.1	Scale up: - Thermoanalyse - Quarzglasreaktor - Laborpyrolyse - Drehrohr	111
7.2.2	Gesamtverfahrensschema	113
7.2.3	Energiebilanz	115
7.2.4	Umweltverträglichkeit	116
8.	Zusammenfassung	117
	Tabellen	
	Literaturverzeichnis	
	Abkürzungen und Formelzeichen	

1. Einleitung

1.1 Verpackungen - Aufkommen und Verwertung

In der Bundesrepublik Deutschland fallen ca. 29 Mill t Hausmüll pro Jahr an /1/. Verpackungen sind mit einem Gewichtsanteil von 30% und aufgrund ihrer Sperrigkeit mit einem Volumenanteil von 50% wesentlich am Hausmüllaufkommen beteiligt /2/. Ausgehend von ca. 5% ausgedienten Verpackungen im Hausmüll Anfang der fünfziger Jahre hat sich die Menge an Verpackungsmüll vervielfacht. Den Vorteilen der Nutzung der Verpackungen steht der Verbrauch an Umweltressourcen durch Produktion und die anschließende Deponierung bzw. Verbrennung des Verpackungsmülls gegenüber.

Während das Abfallbeseitigungsgesetz von 1972 /3/ und dessen Neufassung 1977 /4/ lediglich eine umweltschonende Einsammlung, Beförderung, Behandlung und Ablagerung von Abfällen anstrebte, zielt das Abfallgesetz vom 27. August 1986 /5/ auf den Aufbau einer Abfallwirtschaft, deren Priorität bei der stofflichen Verwertung von Abfällen liegt. Aufgrund des hohen Anteils an Verpackungen im Haus- und Gewerbemüll liegt hier ein erhebliches Potential zur Müllvermeidung /6/ und Rezyklierung.

Um das Abfallgesetz für den Bereich der Verpackungen zur Anwendung zu bringen, wurde am 8. Mai 1991 die "Verordnung über die Vermeidung von Verpackungsabfällen" beschlossen. Seit dem 1.12.91 ist die Verpackungsordnung (VerpackV) /7/ in Kraft. Da neben der Vermeidung von Verpackungsabfällen die stoffliche Rückgewinnung und Wiederverwertung steht, wurde das Duale Sammelsystem Deutschland (DSD) geschaffen. Mit der Getrenntsammlung von Verpackungsmüll aus Kunststoff, Papier, Metall und Verbundmaterialien, soll die stoffliche Wiederverwertung möglich werden. In der VerpackV geforderte Erfassungs- und Sortierquoten für den 1. Januar 1993 und 1. Juli 1995 sind in Tab.1.1 zusammengefaßt.

Die aussortierten Verpackungsmaterialien sind einer stofflichen Verwertung mit Nachweispflicht zuzuführen.

Material	Quantitative Anforderungen an Erfassungssysteme		Quantitative Anforderungen an Sortieranlagen	
	am 1.1.93	am 1.7.95	am 1.1.93	am 1.7.95
Glas	60 %	80 %	70 %	90 %
Weißblech	40 %	80 %	65 %	90 %
Aluminium	30 %	80 %	60 %	90 %
Pappe, Karton	30 %	80 %	60 %	80 %
Papier	30 %	80 %	60 %	80 %
Kunststoff	30 %	80 %	30 %	80 %
Verbunde	20 %	80 %	30 %	80 %

Tab. 1.1 Erfassungs- und Sortierquoten nach VerpackV

Während Recycling-Verfahren für Glas, Altpapier und Metalle erfolgreich eingesetzt werden /8/, für Kunststoffe neue Recycling-Verfahren entwickelt werden /9/ und z.T. in Erprobung stehen, gibt es für Verbundmaterialien bisher kein technisch angewendetes Verfahren.

Verbundverpackungen können grob in Zweistoffverbunde aus der Materialkombination Zellulose-Kunststoff und Dreistoffverbunde aus den Materialkombinationen Kunststoff-Aluminium-Kunststoff und Zellulose-Aluminium-Kunststoff eingeteilt werden. Nach den Angaben des Rationalisierungs-Kuratoriums der Deutschen Wirtschaft (RKW) wurden 1989 in der BRD 200.389 t Aluminium für Verpackungsmaterialien verwendet. Davon wurden 117.711 t in Verbundverpackungen eingesetzt /10/. Trotz der enormen Vielfalt an Verpackungsformen, Tab. 1.2 ist der grundsätzliche Aufbau von Verbundverpackungen prinzipiell ähnlich.

Verpackungsform	Anwendung
Getränkekartons	Milch- und Fruchtsaftgetränke, Wein
Schlauchfolien	Soßen, Teppichreiniger, Brillenputztücher
Wickler	Butter, Pralinen, Zigaretten, Käse
Blister	Fleisch- und Fischwaren, Tabletten
Tuben	Zahnpasta, Schuhcreme, Arzneimittel
Dosen	Bier, Katzenfutter, Kosmetik

Tab. 1.2 Verpackungsformen und Anwendung aluminiumhaltiger Verbundverpackungen

Verbundmaterialien vereinen die Eigenschaften der Einzelmaterialien in einer Verpackung. Bei einem Fruchtsaftgetränkekarton, aufgebaut aus dem Materialverbund Polyethylen-Aluminium-Karton, gibt der Karton der Verpackung ausreichende Stabilität und die 0,2 mm dicke Aluminiumfolie verhindert den Eintritt von Luftsauerstoff und garantiert damit ausreichende Haltbarkeit für den Inhalt /11/. Flexible Verbundverpackungen für Tütensuppen und Brillenputztücher etc. werden aus Kunststoff-Aluminium-Kunststoff-Verbunden hergestellt.

Abb. 1.1 zeigt schematisch den Aufbau von Verbundverpackungen im Lebensmittelbereich.

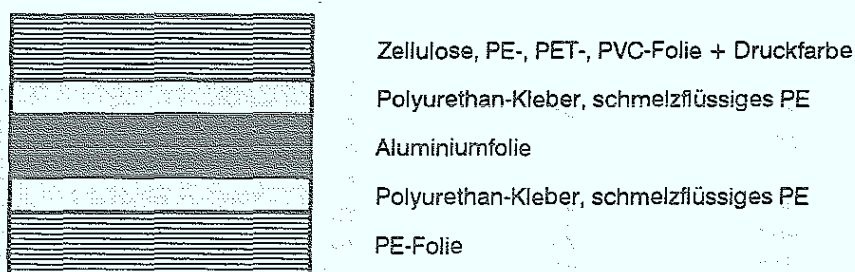


Abb. 1.1 Aufbau von Verbundverpackungen

Die angestrebte Rückgewinnung von Wertstoffen aus Verbundverpackungen bedeutet im ersten Schritt eine Trennung des Stoffverbundes. Drei unterschiedliche Ansätze sind denkbar:

1. Mit einem geeigneten Lösungsmittel werden Zellulose bzw. die Kunststoffolie selektiv in Lösung gebracht. Das Lösungsmittel wird abgetrennt und Zellulose bzw. Kunststoff aus der Lösung zurückgewonnen. Zur Rückgewinnung der Aluminiumfolie muß in einem zweiten Schritt der Kleber von der Aluminiumfolie abgelöst werden.
2. Selektives Lösen des Klebers mit einem geeigneten Lösungsmittel führt zur Aufhebung der Klebewirkung und damit zur Trennung von Kunststoffolie und Aluminiumfolie.
3. Kunststoffolie, Kleber und Zellulose werden durch thermisches Cracken unter Luftausschluß (Pyrolyse) in neue chemische Produkte - Gas und Koks- überführt. Mit der Stoffumwandlung erfolgt die Trennung der Pyrolyseprodukte von der Aluminiumfolie.

1.2 Recycling von Verbundverpackungen - Stand der Technik

Rückgewinnung von Zellulose aus Produktionsabfällen

Einziges technisch angewendetes Recycling-Verfahren ist die stoffliche Rückgewinnung von Zellulose aus Zellulose-Kunststoff-Verbunden und Zellulose-Aluminium-Kunststoff-Verbunden aus unverschmutzten Produktionsabfällen (z.B. Firma Strepp, Düren). In heißem Wasser löst sich die Zellulose vom Verbundmaterial ab und zerfällt in Fasern. Der entstehende hochwertige Faserbrei aus Zellulosefasern wird von den Folienresten aus Kunststoff bzw. Aluminium-Kunststoff abgetrennt und der Produktion von Kartonagen o.ä. erneut zugeführt. Die als Reststoffe anfallenden Kunststoffolien und Kunststoff-Aluminiumfolien (Rejects) werden deponiert oder verbrannt.

Rückgewinnung von Aluminium und Polyethylen aus Verbundmaterialien

G. Heil /12/ arbeitet an der Entwicklung eines Lösemittel-Verfahrens zur stofflichen Rückgewinnung von Polyethylen und Aluminium aus PE-Aluminium-Verbunden. Im 100 g-Maßstab werden zerkleinerte PE-Aluminium-Verbunde in Cyclohexanon oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel bei einer Temperatur von 140°C ca. eine halbe Stunde lang gerührt. PE geht dabei in Lösung, die Aluminiumfolie wird über ein Sieb abgetrennt. Das Lösungsmittel mit dem gelösten PE wird anschließend auf ca. 60°C abgekühlt, wobei das PE aus der Lösung ausfällt. Das Lösungsmittel wird über einen Filter abgezogen und steht dem Prozeß erneut zur Verfügung.

M. Barzen geht in ihrer Arbeit /13/ zur Weiterentwicklung des Verfahrens nach G. Heil auf einige verfahrenstechnische Probleme ein und gibt Teilbilanzen an.

Die geringe selektive Löslichkeit verschiedener Kunststoffe, Kleber und Verunreinigungen in organischen Lösungen führen dazu, daß außer dem zu rezyklierenden Kunststoff auch die anderen im Verpackungsverbund vorhandenen Kunststoffe, Kleber, Lacke, Feuchtigkeit und Verunreinigungen mit in Lösung gehen. Beim Abkühlen der Lösung und Auskristallisieren des gewünschten Kunststoffs verbleiben diese unerwünschten Nebenprodukte zum Teil im entstehenden Recyclingprodukt. Im Lösungsmittel kommt es zu einer Anreicherung von Verunreinigungen, die eine Herabsetzung der ohnehin geringen Lösekapazität für den zu rezyklierenden Kunststoff zur Folge hat.

Naßtrennung von Kunststofffolien von Aluminiumfolien

Ein Verfahren zum Abtrennen von Kunststofffolien von Aluminiumfolien, insbesondere PE-Folien, gibt J. Kersting in seiner Patentschrift /14/ an.

J. Kersting beschreibt hierin das Wesen seiner Erfindung an Hand des folgenden Verfahrensbeispiels:

"...Bei verschiedenen Versuchen wurden unterschiedliche Verbundfolien in einem verschließbaren Gefäß, von denen eventuell vorhandene Kartonagen mit Heißwasser abgelöst worden waren, mit 25%iger Essigsäurelösung überschichtet. Nach Verschließen des Gefäßes wurde der Inhalt auf etwa 100°C erhitzt für etwa 10-20 Minuten. Danach ließen sich die Kunststofffolien zwar schon von der Aluminium-Unterlage abziehen, jedoch konnten die Kunststofffolien nach einem 2 bis 3 stündigen Abkühlungsintervall leicht von den Aluminiumfolien getrennt werden, wobei bei Bewegung des Bades auch selbstständige Trennungen beobachtet wurden. Bei Kunststofffolien etwa auf der Basis von Polyester mußte die Abkühlungszeit auf etwa den doppelten Wert verlängert werden, um ein gleich gutes Ergebnis zu erreichen. ...Das Verfahren beruht auf der ablösenden Wirkung einer höher konzentrierten Essigsäurelösung, wodurch die Bindung zwischen Metallfolie und der Kunststoffolie gelöst wird. Sie kann weiter auf der physikalischen Einwirkung des Unterdrucks auf zwischen Kunststoffolie und Aluminiumfolie eingeschlossene Luft- oder Wasserreste, die sich wegen der Druckabnahme ausdehnen können und so das Ablösen erleichtern, beruhen. ..."

Aufgrund der Kontamination der 25%-igen Essigsäurelösung mit Kleber, gelösten Kunststoffen und sonstigen Verunreinigungen ist eine destillative Reinigung des Lösungsmittels notwendig. Die stoffliche Weiterverarbeitung der ggf. bedruckten Kunststoffolien ist ungeklärt.

Herstellung von Preßplatten aus sortenreinen Produktionsabfällen

Eine Sonderlösung für die stoffliche Verwertung von unverschmutzten Produktionsresten aus der Herstellung von Zellulose-Aluminium-PE-Getränkekartons hat die Verpackungsfirma Tetra Pak entwickelt /15/.

"...Zerraspelt in fünf Millimeter große Flocken und unter 500 Tonnen Druck gesetzt erweisen sich Milch- und Safttüten als wahre Wunderstoffe. Die Materialien Karton, Aluminium und Polyethylen verbinden sich in der Heißpresse zu stabilen Werkplatten, die sich wie Preßspan bohren, sägen und bei erneuter Erwärmung noch einmal formen lassen. Die Platten sind wasserfest, wegen ihrer hohen Dichte schwer entflammbar und sie werden umweltgerecht produziert. ...Das Polyethylen, das schon die Getränketüten zusammengehalten hat, wirkt bei 170 Grad Preßtemperatur wieder als Kleister. ... (Die Platten) sollen, als Alternative zum Preßspan, vor allem im Bau hinter Verkleidungen, unter Böden und Betonschalungen verschwinden..."

1.3 Problemstellung

Bisher gibt es kein technisches Verfahren zur stofflichen Rückgewinnung von Zellulose, Kunststoffen oder Aluminium aus nicht sortenreinen, verschmutzten Verbundmaterialien. Da die Rezyklierung von Verpackungsmaterialien erst mit der Verabschiedung der VerpackV zwingend wurde, gab es zu Beginn der vorliegenden Arbeit keine Untersuchungsergebnisse zur Trennung von Aluminium aus Verbundverpackungen durch Pyrolyse.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob organische Materialien und Verschmutzungen pyrolytisch so zersetzt werden können, daß eine Rückgewinnung von Aluminium unter Nutzung der Seitenströme Pyrolysegas und -koks möglich ist. Das Verfahren soll sich nicht nur auf die Rezyklierung von Aluminium-Verbundverpackungen beschränken, sondern in gleicher Weise die Abtrennung von Aluminium aus lackierten Aluminiumblechen aus der Automobilindustrie, ausgedienten Kunststoff-Aluminium-Verbundfenstern oder sonstigen beliebig verschmutzten Aluminium-Verbundmaterialien ermöglichen.

Im Erfolgsfall sollten die Grundlagen zur Nutzung und Optimierung der Pyrolyse zur stofflichen Rückgewinnung von Aluminium aus Verbundmaterialien erarbeitet werden und die Ergebnisse als Basis für die technische Realisierung des Verfahrens verwendbar sein.

Beginnend mit grundlegenden Untersuchungen des Zersetzungsverhaltens von Zellulose-Aluminium-Kunststoff-Verbunden mit Probenmengen im 50 mg und 50 g Maßstab sollten Versuche in einem kontinuierlich zu betreibenden Laborpyrolysereaktor mit Durchsatzmengen bis 3 kg/h gefahren werden. Neben der Untersuchung der technischen Durchführbarkeit sollte der Vergleich der Recyclingversuche mit Probenmengen vom mg-, g-

bis kg Maßstab zeigen, inwieweit die Ergebnisse, ggf. durch scale-up-Rechnung, als Grundlage zur Auslegung von industriellen Anlagen (Drehrohrpyrolyse) verwendet werden können.

Um Aussagen über das Zersetzungsverhalten und die Chemie der Pyrolyseprodukt- und Schadstoffentstehung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Verbundmaterialien machen zu können, wurden die in Verbunden verwendeten Materialien PE, Zellulose, PET und PVC gesondert untersucht und anschließend die Pyrolyseversuche auf die verschiedenen Materialkombinationen PE-Aluminium, Zellulose-PE, Zellulose-Aluminium-PE, PE-Aluminium-PET, etc. ausgeweitet. Durch Vergleich und Kombination der Untersuchungsergebnisse aus der Pyrolyse von Einzelstoffen, von Zweistoffverbunden und Mehrstoffverbunden wurden Aussagen über Produkt- und Schadstoffentstehung abgeleitet. Von besonderem Interesse war die Wirkung von Aluminium auf das Zersetzungsverhalten und die Pyrolyseproduktbildung der verschiedenen Verbundwerkstoffe. Die Einschränkung der Untersuchungen auf die drei Kunststoffe PE, PET, PVC und Zellulose leitete sich aus ihrem hohen Anteil in Verpackungsmaterialien ab.

Die wesentlichen Optimierungsziele für die Verfahrenstechnik und Prozeßführung waren:

- die quantitative Rückgewinnung von Aluminium,
- die Minimierung der möglichen Entstehung von Schadstoffen,
- die thermische und stoffliche Verwertbarkeit der Pyrolyseprodukte Schmelzgas und Koks.

2. Pyrolyseverfahren

Mit Pyrolyse bzw. Entgasung wird die thermische Zersetzung von organischen Materialien ohne Zuführung eines Vergasungsmittels (Wasser, CO, Luft) bezeichnet. Organische Materialien wie Kohle, Erdöl, Kunststoffe, Zellulose, Fette, Wachse, etc. erfahren bei dem Pyrolyseprozeß eine chemische Umwandlung in neue Produkte.

Die vorherrschenden und bei weitem erfolgreichsten Anwendungsgebiete pyrolytischer Verfahrenstechnik sind in der Kohle und Erdöl verarbeitenden Industrie /16,17/ zur Umwandlung von Roh- und Zwischenprodukten zu neuen Wertstoffen zu finden.

Hervorgerufen durch die Ölkrise 1973 und begründet durch die befürchtete Verknappung des Rohstoffs Erdöl, wurde in den darauffolgenden Jahren in der Bundesrepublik Deutschland an der Gewinnung von petrochemischen Rohstoffen aus Hausmüll mittels Pyrolyse /18,19,20/ gearbeitet. Das entstehende Pyrolysegas sollte thermisch verwertet, die Pyrolyseöle als Rohstoff in der petrochemischen Industrie eingesetzt werden.

Die großen Hoffnungen, die mit der Entwicklung des Verfahrens verbunden waren, erfüllten sich nicht. Gründe dafür können in der inhomogenen Zusammensetzung des Hausmülls und der komplexen Zusammensetzung des Pyrolyseöls, die eine Wertschöpfung erschwert, gesehen werden. Die in Pilotanlagen erreichten Ergebnisse für die Hausmüllpyrolyse waren in der Summe negativ /21/. Die meisten Anlagen wurden stillgelegt.

Die derzeitigen Entwicklungen von Pyrolyseverfahren konzentrieren sich auf die Behandlung von spezifischen und mengenmäßig geringen Abfällen. Denkbare Einsatzgebiete sind Recyclingverfahren, Sanierung kontaminierter Böden, Entsorgung von Sondermüll und Produktionsabfällen.

Im Bereich Recycling wird zur quantitativen Rückgewinnung von Wertstoffen durch Pyrolyse auf vorsortierte und einheitliche Einsatzstoffe mit hohen Wertstoffinhalten gesetzt:

- So wird die Rückgewinnung von Kupfer aus Leiterplatten und Elektronikschrott durch Pyrolyse nach dem Pyrocom-Verfahren in Bernau empfohlen /22/.
- Kaminsky entwickelte ein Wirbelschichtpyrolyseverfahren, um aus gemischten Kunststoffabfällen Benzol, Toluol und Xylol zu gewinnen /23,24/.
- Benzin-, Dieselöl-, PAH- und PCB-kontaminierte Böden von Kokereistandorten o.ä. können durch Verdampfen der Schadstoffe in einer Drehrohrpyrolyse bei Temperaturen bis 500°C gereinigt werden.
- Weitere Entwicklungsbereiche sind die Klärschlammpyrolyse und die Herstellung von Aktivkohlen aus zellulosehaltigen Abfällen /27/.

3. Pyrolysechemie

PE, PET und PVC liegen bei Raumtemperatur entweder in amorpher, kristalliner oder in den meisten Anwendungsfällen in teilkristalliner Form vor. Mit der Erwärmung und Annäherung an die Schmelztemperatur werden die Anziehungskräfte zwischen den linearen Polymerketten schwächer, so daß diese gegeneinander verschiebbar werden. Die Kunststoffe erweichen. Oberhalb der Schmelztemperatur können sich die Polymerketten frei bewegen. Die kristallinen Strukturen sind verschwunden. Die Kunststoffe liegen als viskose Schmelze vor. Wird der Schmelze weiter Energie zugeführt, so kommt es zu homolytischen Bindungsbrüchen in den Polymerhaupt- und seitenketten. Mit fortschreitenden Bindungsbrüchen in den Polymermolekülen verringert sich das Molekulargewicht in der Schmelze. Kleine abspaltende Molekülbruchstücke gehen in die Gasphase über.

Zellulose ist ebenfalls aus linearen Molekülketten aufgebaut. Diese sind weitgehend kristallin angeordnet und über polare Gruppen und Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden. Im Gegensatz zu PE, PET und PVC sind bei Zellulose die zwischenmolekularen Kräfte so groß, daß sich der Verbund zwischen den Molekülketten auch bei Temperaturerhöhung nicht auflöst. Bevor die theoretische Schmelztemperatur erreicht wird, beginnt die thermische Zersetzung.

3.1 Pyrolytische Zersetzung von Polymeren

Pyrolysemechanismen und Zersetzungsverhalten sind für alle Grundtypen von Kunststoffen und Zellulose untersucht worden. Madorsky, Jellinek, Liebmann, Bamford u. Tipper geben in /28, 30, 31, 32/ eine umfassende Übersicht über Mechanismen und Zersetzungs kinetiken der verschiedenen Kunststoffgrundtypen. Grundlegende Untersuchungen zur pyrolytischen Zersetzung von Zellulose hat Shafizadeh /41, 42/ durchgeführt.

Prinzipiell lassen sich vier Zersetzungstypen bei Polymeren unterscheiden /28/.

1. Bindungsbruch der Hauptkette an einer beliebigen Stelle nach dem Zufallsprinzip (random scission of the main chain). Wenn mit fortgesetzter Spaltung der Polymerketten die Kettenbruchstücke klein genug sind, gehen sie in die Gasphase über.
2. Reine Depolymerisation als Gegensatz zur Polymerisationsreaktion bei der Herstellung von Kunststoffen. Am Kettenende eines Polymermoleküls beginnend werden nacheinander die Grundbausteine, aus denen der Kunststoff aufgebaut ist, wie ein sich öffnender Reißverschluß abgespalten (unzipping mechanism). Die Monomere gehen aufgrund ihres geringen Molekulargewichts in die Gasphase über.

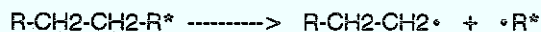
3. Zersetzung von Polymeren durch Abspaltung von Seitenketten. Die Hauptketten können dabei umgebildet werden, bleiben jedoch zunächst bestehen. Erst bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es zur Zersetzung der Hauptketten nach verschiedenen Mechanismen.
4. Bruchstücke der Polymerketten bilden Ringstrukturen, die nach Abspaltung von Seitengruppen und Wasserstoff aromatischen Charakter aufweisen und unter weiterer Abspaltung von Wasserstoff Koks und Ruß bilden. Bei fortgesetzter Abspaltung von Wasserstoff entsteht Grafit /29/.

3.1.1 Polyethylen (PE), Polypropylen (PP)

Der Massenkunststoff PE gehört zu den am besten untersuchten Kunststoffen. Baccei hat in /34/ verschiedene Mechanismen der PE-Zersetzung untersucht. Nach dem Kettenstart, der homolytischen Spaltung der C-C Bindung, reagieren die entstandenen Radikale nach verschiedenen Kettenfortpflanzungsmechanismen weiter. Die drei Hauptmechanismen sind die reine Depolymerisation, der intermolekulare Radikaltransfer und der intramolekulare Radikaltransfer (back-biting-mechanism). Die Reaktion wird durch Kombination zweier Radikale beendet /35/.

Beispielhaft sind die folgenden Reaktionen aufgeführt.

Radikalkettenstart

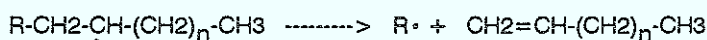
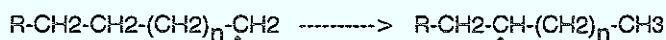


Radikalkettenfortpflanzung:

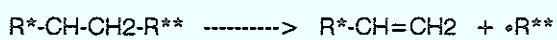
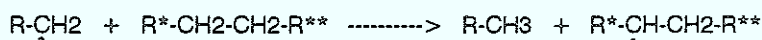
Depolymerisation



intramolekularer Radikaltransfer (back-biting) mit nachfolgender Spaltung der Kette

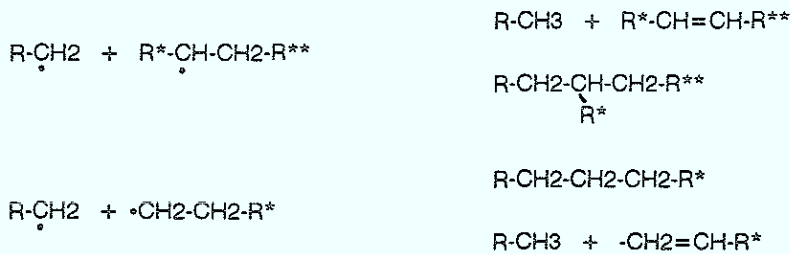


intermolekularer Radikaltransfer mit nachfolgender Spaltung der Kette



Radikalkettenabbruch:

z.B.:



Nach diesen Mechanismen (depolymerisation und random scission) entstehen bei der Pyrolyse von PE und PP als Nebenprodukte Alkane, als Hauptprodukte Alkene mit endständiger Doppelbindung und als weitere Nebenprodukte Alkadiene mit endständigen Doppelbindungen.

3.1.2 Polyethylenterephthalat (PET)

Ohtani, Kimura und Tsuge /36/ haben die pyrolytische Zersetzung von PET mit Pyrolyse-Gaschromatographie bei 590°C untersucht und geben das in Abb. 3.1 dargestellte Zersetzungsschema an.

Die PET-Polymerhauptkette wird an den Alkoxy-C-O-Bindungen α , β , γ , δ , ε gespalten. Je nach Distanz zwischen den Bruchstellen sind die Fragmente verschieden groß.

Denkbar ist, daß die entstehenden Fragmente ihrerseits wiederum der pyrolytischen Zersetzung an den Alkoxy-C-O-Bindungen unterliegen, so daß sich bei ausreichender Verweilzeit und weitgehender Abspaltung aller endständigen $-\text{CH}=\text{CH}_2$ Gruppen das Schema vereinfacht. Die Hauptprodukte dieses vereinfachten Schemas sind Ethylen, CO_2 , Terephthalsäure, Benzoesäure, Benzol, Biphenyl und Wasserstoff.

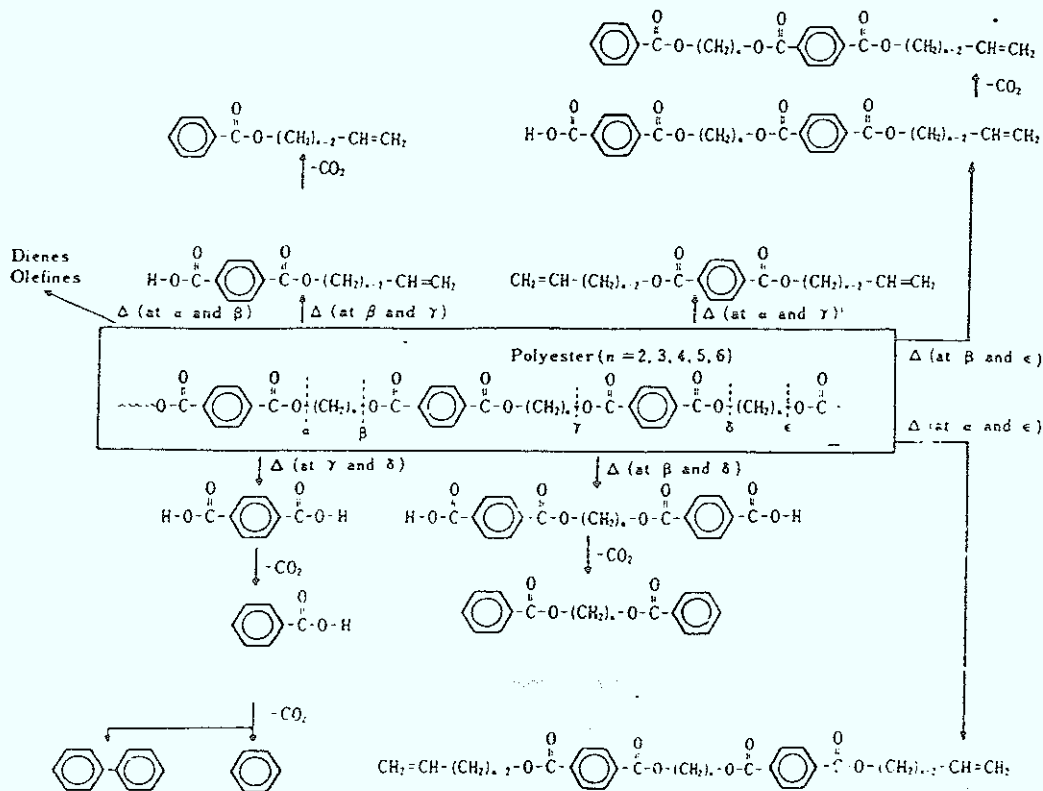


Abb. 3.1 Thermische Zersetzung von PET, nach Ohtani, Kimura und Tsuge /36/

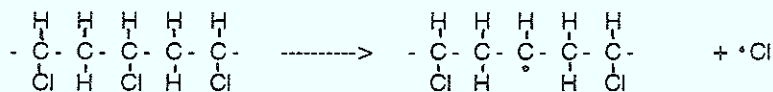
3.1.3 Polyvinylchlorid (PVC)

Die Zersetzung von PVC erfolgt in zwei Stufen:

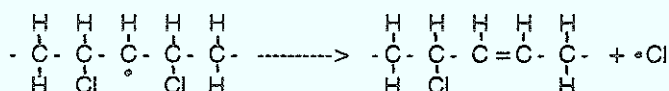
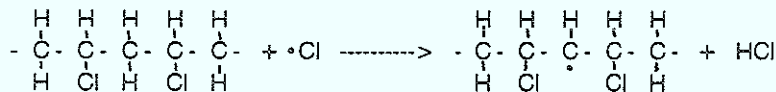
1. HCl- Abspaltung
2. Zersetzung der Polyketten

In der ersten Stufe wird bei Temperaturen zwischen 200°C und 300°C HCl abgespalten. Der Mechanismus der HCl-Abspaltung weist radikalische und ionische Eigenschaften auf /38,39/. Die HCl-Abspaltung beginnt mit der homolytischen Spaltung einer C-Cl Bindung. Die Kettenfortpflanzung erfolgt durch Abspaltung eines Protons aus dem Polymermolekül unter Bildung von HCl und einem neuen Radikal. Radikalrekombination führt zum Kettenabbruch.

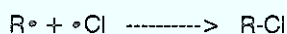
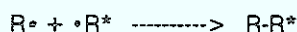
Radikalkettenstart:



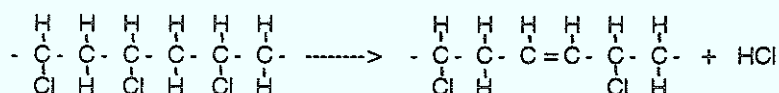
Radikalkettenfortpflanzung:



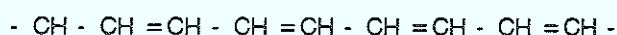
Radikalkettenabbruch:



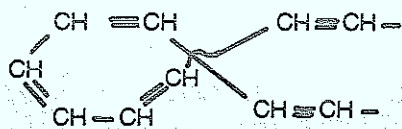
Der Kettenmechanismus ist in einem Schritt beendet, wenn sich das entstehende Chlorradikal mit dem benachbarten Wasserstoff verbindet.



Nach vollständiger Abspaltung von HCl bleiben die Polyenkette stehen.



Bei Temperaturen von 300-600°C sind die Polyenkette um die Einfachbindungen leicht drehbar und können vorübergehend die Stellung von Sechsringmustern erreichen.



Im zweiten Zersetzungsschritt bildet sich durch Kettenbruch der Polyenkette an den Überlappungsstellen als Hauptprodukt Benzol [40]. Vernetzungsreaktionen der Polyenkette führen zur Bildung von Koks.

Nach diesen Mechanismen sind die Hauptprodukte der PVC-Pyrolyse HCl in der ersten Zersetzungsstufe und Benzol, anderen Aromaten und Koks in der zweiten Zersetzungsstufe.

3.1.4 Zellulose

Ohne Berücksichtigung von Nebenprodukten und vielen Zwischenstufen kann der komplexe Pyrolyseprozeß von Zellulose als zweistufiger Prozeß dargestellt werden.

1. Depolymerisation der Zellulose bei Temperaturen unter 300°C unter Bildung von Levoglucosan
2. Zersetzung von Levoglucosan bei Temperaturen über 300°C in die gasförmigen Pyrolyseprodukte H₂, CO, CO₂, H₂O, Methan etc. und Bildung von Pyrolysekoks.

In /41, 42, 43/ sind Reaktionswege und Zwischenprodukte zur Bildung gasförmiger Produkte zusammengestellt. Pascu und Schwenker geben in /44/ ein gekürztes Pyrolyseschema an, Abb. 3.2. Das Schema zur Bildung von Pyrolysekoks unter Abspaltung von CO₂, Abb.3.3, ist ebenfalls in /44/ zu finden.

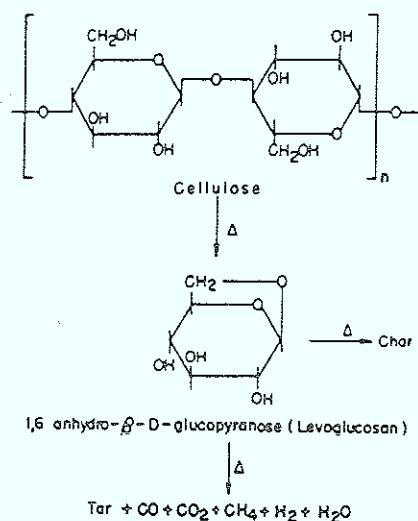


Abb. 3.2 Thermische Zersetzung von Zellulose, nach Pascu und Schwenker /44/

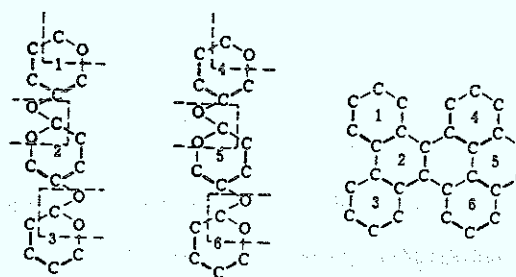


Abb. 3.3 Karbonisierung von Zellulose nach Shafizadeh /44/

Die Hauptprodukte der Zellulosepyrolyse sind H₂, CO, CO₂, CH₄ und Koks. Als Nebenprodukte entstehen Teer, Formaldehyd und Acetaldehyd.

3.2 Bildung höher molekularer Verbindungen

Die Effizienz von thermischen Zersetzungsprozessen wird außer der Entstehung von vollständig mineralisierten Verbindungen an der Entstehung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und chlorierten organischen Verbindungen, z.B. Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen, gemessen. Es wird deshalb kurz auf deren Entstehung eingegangen.

3.2.1 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)

Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (engl. Abk. PAH) bilden eine Substanzklasse, deren Moleküle aus mehreren miteinander verbundenen aromatischen Benzolringen aufgebaut sind. Viele der mehrkernigen Aromaten sind toxisch und krebserregend /45,46,47/. Sie entstehen bei Verrottungsprozessen von organischen Materialien und sind natürlicher Bestandteil der fossilen Brennstoffe Kohle und Erdöl. Bei Waldbränden werden in den Flammen große Mengen PAH gebildet und gelangen in die Umwelt. Sichtbarer Indikator für die Entstehung von PAH ist die Bildung von Ruß. Unter Einfluß des Sonnenlichts werden die thermisch stabilen PAH zu CO₂ und H₂O oxidiert. Je nach Stabilität und Größe der Moleküle kann dieser Zersetzungsprozeß Stunden, Tage und Monate dauern. PAH sind seit jeher in unserer natürlichen Umwelt vorhanden.

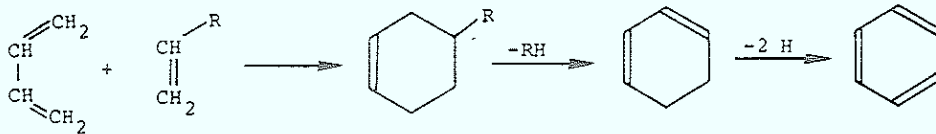
Die größten vom Menschen geschaffenen Emittenten von PAH sind Verbrennungsanlagen, Hausbrand und Kraftfahrzeuge. PAH entstehen bei der unvollständigen Verbrennung organischer Materialien. Genauer betrachtet sind in technischen Verbrennungsanlagen zwei gegenläufige Reaktionen zu beobachten.

- PAH, die mit dem Brennstoff (Hausmüll, Kohle, etc.) in die Verbrennungsanlage gelangen, werden in der Hauptverbrennungszone mit ausreichender Luftzufuhr zu CO₂ und H₂O umgewandelt, so daß mit der Verbrennung eine effiziente Vernichtung der Schadstoffe erreicht wird.
- um Größenordnungen gegenüber dem Eintrag geringer, werden in den Flammenrandzonen aufgrund ungenügender Luftzufuhr PAH neu gebildet.

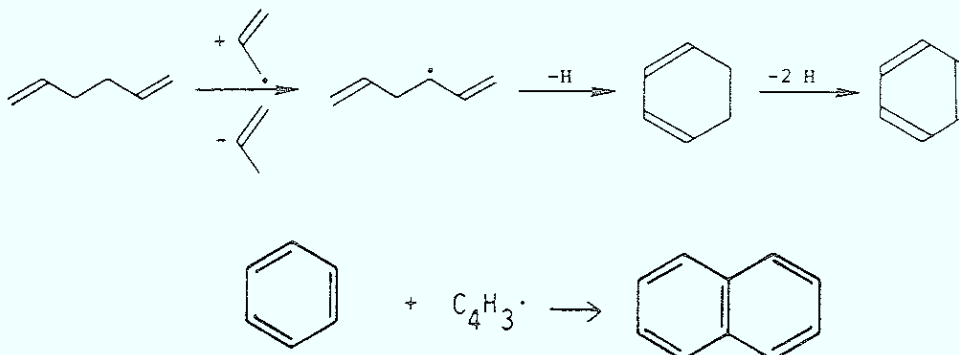
In der Verbrennungszone nicht vernichtete und neu gebildete PAH kondensieren beim Abkühlen der Rauchgase auf feinsten Staubpartikelchen und gelangen mit dem Staub, der nicht in der Rauchgasreinigung zurückgehalten werden kann, in die Umwelt.

Von einer Vielzahl möglicher Reaktionswege /48/ werden nur einige einfache Schemata der pyrolytischen PAH-Bildung vorgestellt.

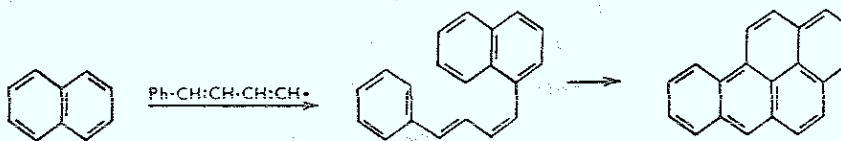
Wheeler und Wood /48, S.93/ geben den folgenden Reaktionsmechanismus zur Bildung von Aromaten aus Olefinen an.



Durch die Abspaltung eines Wasserstoffradikals von einem 1,5-Hexadien entsteht über die Zwischenstufe des 1,3-Cyclohexadiens unter weiterer Dehydrierung Benzol,



das mit einem Butadienylradikal zu Naphthalin reagiert. Nach Badger und Spotswood kann ausgehend von Naphthalin und einem Butadienylbenzolradikal unter Abspaltung von Wasserstoff das durch seine krebserzeugende Wirkung bekannte Benzo(a)pyren entstehen.



Die Kondensation von aromatischen Kohlenwasserstoffen führt zu noch größeren Molekülstrukturen /29/.

3.2.2 Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF)

Von den insgesamt 209 PCDD und PCDF sind insgesamt 12 Verbindungen durch ihre extreme Toxizität bekannt /49/. In Bezug auf 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin wurden den anderen Substanzen dieser Stoffklasse Toxizitätsequivalente zugeordnet. Die Toxizität dieser Verbindungen macht die Eindämmung der Schadstoffentstehung und deren Verbreitung in der Umwelt notwendig.

Zu den großen Dioxinquellen /50, 51/ gehören:

- Verbrennung von Hausmüll, Klinikabfällen und Klärschlamm
- Rezyklierung von Metallen
- Herstellung und Gebrauch von:
 - Trichlorphenol
 - Pentachlorphenol (PCP)
 - polychlorierten Biphenylen (PCB)

Zu den kleinen Quellen gehören:

- Kraftfahrzeugverkehr
- Hausbrand
- Papierherstellung

Im Bereich der Verbrennung werden insbesondere zwei Möglichkeiten der Dioxin- und Furanbildung diskutiert.

1. Bildung aus Vorläuferverbindungen wie Chlorphenolen, chlorierten PAH und chlorierten Biphenylen
2. Bildung aus unchlorierten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart einer Chlorquelle

Als gesichert gilt, daß die hauptsächliche Bildung von Dioxinen und Furanen nicht im Verbrennungsraum, sondern erst in der Abgasstrecke während der Abkühlung der Verbrennungsgase stattfindet. Hier entstehen die Dioxine auf der Flugasche bevorzugt bei Temperaturen um 300°C. Stieglitz und Vogg /52/ haben den Einfluß von Temperatur und Sauerstoff auf die Dioxinbildung und / oder Dioxinzerstörung auf Flugaschen untersucht. Dazu wurde bereits dioxinkontaminierte Flugasche einem heißen Luftstrom ausgesetzt. Die größte Zunahme der Dioxinkonzentrationen auf der Flugasche, zurückzuführen auf eine signifikante Neubildung von Dioxinen, wurde bei 300°C im Luftstrom gemessen. Bei Temperaturen über 600°C wurden die Dioxine wieder zerstört.

Der Einfluß des Sauerstoffgehalts auf die Dioxinbildung bei 300°C zeigt, daß zunehmende Sauerstoffmangelbedingungen zur weitgehenden Zersetzung von Dioxinen führen, Abb. 3.4.

Hagenmaier berichtet in gleicher Weise über eine wirksame Dioxinzerstörung kontaminierter Flugaschen durch Pyrolyse bei 300°C /53/, wobei die Dioxinzerstörung vorwiegend auf Dechlorierung zurückzuführen ist.

	(1) Untreated	(2) N ₂	(3) 1%O ₂	(4) 4%O ₂	(5) 10%O ₂	(6) 10%O ₂ (+ H ₂ O)
8CDD	146	5	187	1707	4879	292
7CDD	125	9	202	1071	2479	1898
6CDD	92	17	229	603	1150	4501
5CDD	34	26	87	125	174	2765
4CDD	16	19	33	31	26	1899
PCDD	423	76	738	3537	8708	11 355
8CDF	16	1	54	455	1065	55
7CDF	74	4	146	554	1068	706
6CDF	96	9	229	466	819	1873
5CDF	197	28	456	593	892	4992
4CDF	175	47	340	401	517	3967
PCDF	558	89	1225	2469	4361	11 593

Abb. 3.4 Einfluß von Sauerstoff auf die Bildung von Dioxinen und Furanen auf Flugasche nach 2 Stunden bei 300°C in (ng/g Asche), nach L. Stieglitz und H. Vogg /52/

Bei der von Oudhuis /54/ durchgeführten pyrolytischen und oxidativen Zersetzung von PVC war im Vergleich zur Verbrennung die Dioxinbildung bei der Pyrolyse um den Faktor 100 bis 10.000 kleiner.

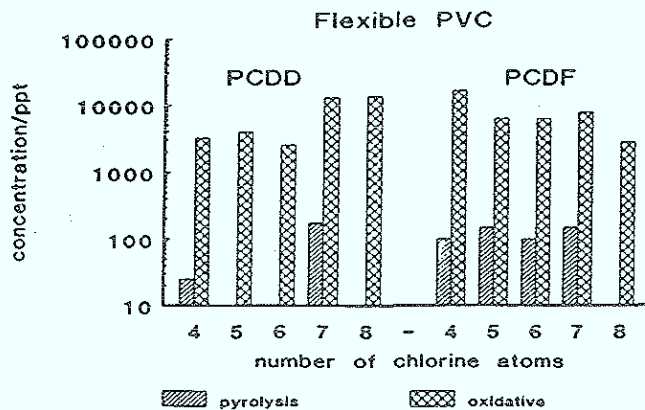


Abb. 3.5. Isomeren-Profil von Dioxinen und Furanen, Vergleich der oxidativen und pyrolytischen Zersetzung von Weich-PVC bei 675 K, nach Oudhuis, et. al. /54/

Unter den dargestellten Versuchsbedingungen führt der zunehmende Sauerstoffmangel zur Zerstörung oder verminderten Bildung von Dioxinen und Furanen.

Inwieweit sich diese Ergebnisse auch auf die Pyrolyse von Verbundmaterialien übertragen lassen, ist nicht bekannt.

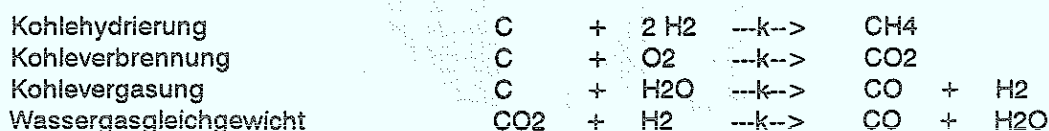
3.3 Chemisches Gleichgewicht

Chemische Reaktionen kommen formal zum Stillstand, wenn Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit der an der Reaktion beteiligten Komponenten gleich groß sind. Dieser Zustand des chemischen Gleichgewichts ist gekennzeichnet durch das Minimum der freien Enthalpie des Systems /55, 56, 57/. Die Lage des chemischen Gleichgewichts stimmt bei schnell und nahezu vollständig ablaufenden Prozessen, z.B. Verbrennungs- und Vergasungsprozessen, gut mit der tatsächlichen Produktverteilung überein. Im Gegensatz dazu stellt die Lage der Produktverteilung bei langsam ablaufenden Reaktionen mit kurzen Verweilzeiten im Reaktionsraum und genügender Stabilität entstehender Zwischenprodukte einen Zwischenzustand auf dem Weg zum chemischen Gleichgewicht dar.

Der Vergleich von gemessener Pyrolyseproduktverteilung und der Lage des chemischen Gleichgewichts soll zeigen, wie weit entfernt sich die Produktzusammensetzung bei der Pyrolyse von Zellulose-Kunststoff-Aluminium-Verbundmaterialien von der Lage des chemischen Gleichgewichts befindet. Berücksichtigt wurden die Pyrolyseprodukte:

H₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, HCl
 Alkane, Alkene, Alkadiene
 Benzol, Toluol, Xylol, Naphthalin
 Chlormethan, Dichlorethen
 Formaldehyd, Acetaldehyd
 Ameisensäure, Essigsäure
 Koks als Kohlenstoff

Die Berechnung des Gleichgewichts erfolgte anhand der Aufstellung eines künstlichen Reaktionsschemas, wobei für die Hauptkomponenten die Reaktionsgleichungen für



verwendet wurden.

Das vollständige Berechnungsschema ist in Abb. 3.6 dargestellt. Die temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten k wurden dem Tabellenwerk von Stull /58/ entnommen.

Für den Fall, daß die gemessene Pyrolyseproduktzusammensetzungen der Lage des chemischen Gleichgewichts nahekومت, können die Berechnungen des chemischen Gleichgewichts zur Auslegung und Optimierung des Pyrolyseprozesses verwendet werden.

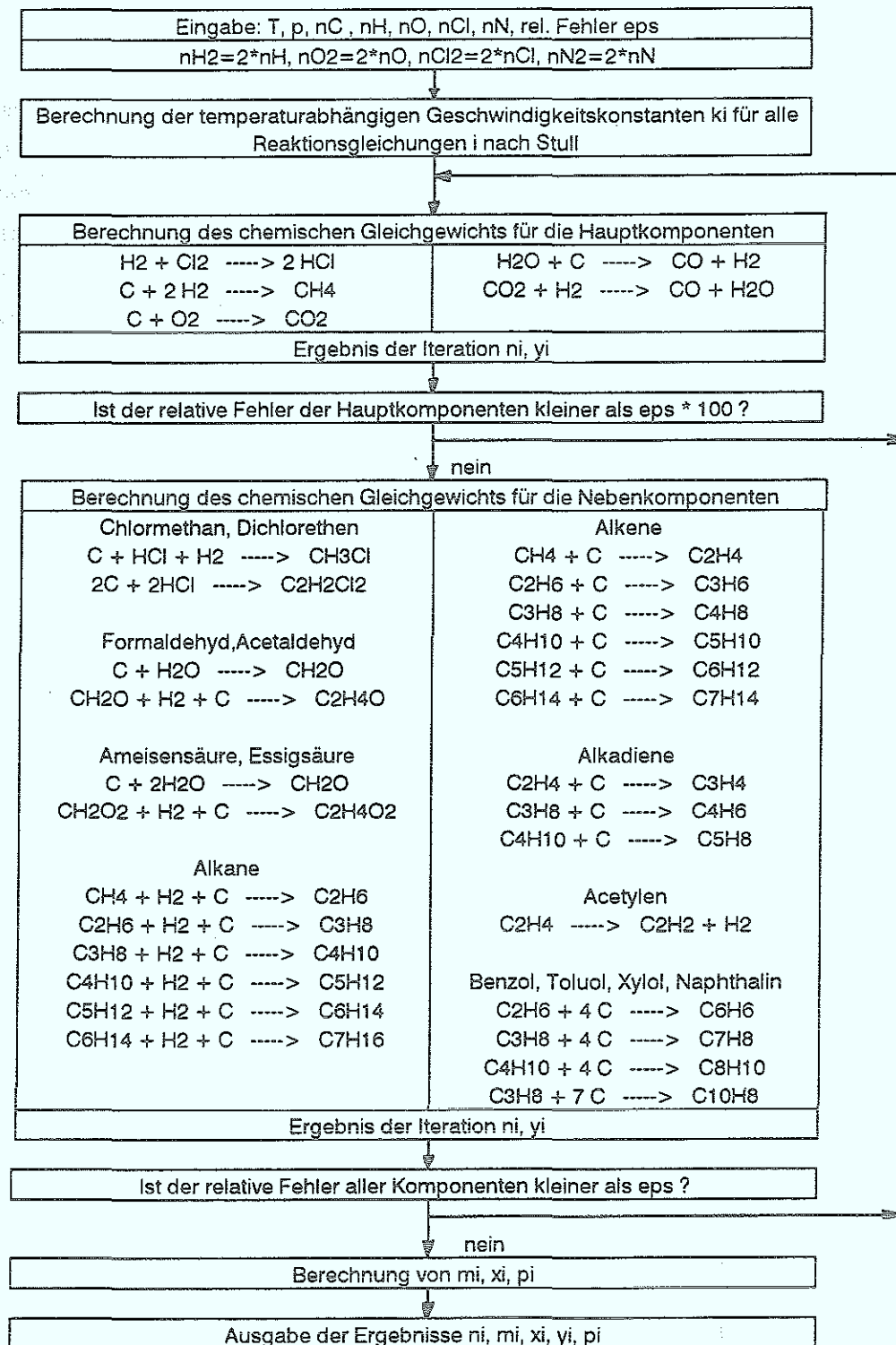


Abb. 3.6 Reaktionsschema zur Berechnung des chemischen Gleichgewichts für Pyrolyseprozesse

Die Ergebnisse der Berechnungen sind für PE, PET, PVC und Zellulose bei 500°C und 600°C Reaktionstemperatur im Anhang tabellarisch zusammengestellt.

3.4 Oxidation von Aluminium

Sobald Aluminium bei der Herstellung aus dem Schmelzprozeß an Luft kommt, bildet sich innerhalb weniger Minuten eine Oxidhaut von 10-20 Å Dicke auf der Aluminiumoberfläche. Nach dem anfänglich schnellen Wachstum verlangsamt sich die Zunahme der Oxidschicht drastisch und ist nach einigen Tagen bis zu einer Dicke von ca. 30 Å angewachsen. Das Wachstum erfolgt durch das Hindurchwandern von Aluminiumionen durch die Oxidschicht zur Oberfläche. Dort oxidiert das Aluminium und trägt damit zur Verdickung bei. In gleicher Weise diffundiert Luftsauerstoff durch die Oxidschicht und bildet an der Phasengrenze Oxid-Aluminium Aluminiumoxidkristalle. Ab einer Dicke von 30-50 Å ist die Sperrwirkung der Schicht so groß, daß keine Aluminiumionen und Luftsauerstoff mehr hindurchwandern können. Die in wenigen Tagen gewachsene Oxidschicht verhindert die weitere Oxidation des Aluminiums.

Luftfeuchtigkeit bewirkt ein schnelleres und länger andauerndes Wachstum. In feuchter Luft erreichen die natürlichen Oxidschichten Dicken von 100 Å und mehr. Magnesium als Legierungselement führt ebenfalls zu dickeren Oxidschichten.

Eine Möglichkeit der Beobachtung des Schichtenwachstums ist die kontinuierliche Messung der Gewichtszunahme einer Aluminiumfolie, die oxidativen Bedingungen ausgesetzt ist.

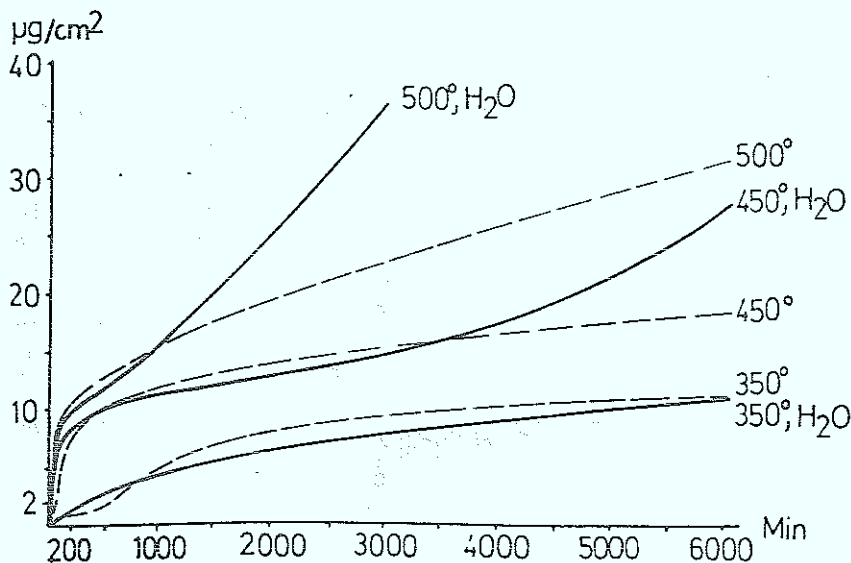
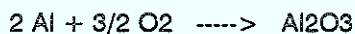


Abb. 3.7 Gewichts-Zeit-Kurven einer Aluminiumlegierung mit 1,7 Atom% Mg in feuchtem Sauerstoff (H₂O ges. 25°C) und trockenem Sauerstoff (720 Torr) bei 350°C, 450°C und 500°C, nach Schmoker /63/

Nach Untersuchungen von Dignam /60, 61/, Beck /62/ und Schmoker /63/ ist auch unter ungünstigsten Bedingungen (reiner Sauerstoff, hohe Feuchtigkeit, hohe Temperatur

(500°C), hoher Legierungsanteil Mg (1,7 Atom%) eine Massenzunahme von mehr als $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$ nicht möglich, Abb. 3.7. Für eine $100 \mu\text{m}$ dicke Aluminiumfolie bedeutet das einen Aluminiumverlust von 0,02 Gew.%.

Die Erniedrigung des Sauerstoffpartialdrucks führt zu einer drastischen Verminderung des Oxidschichtwachstums, Abb. 3.8.

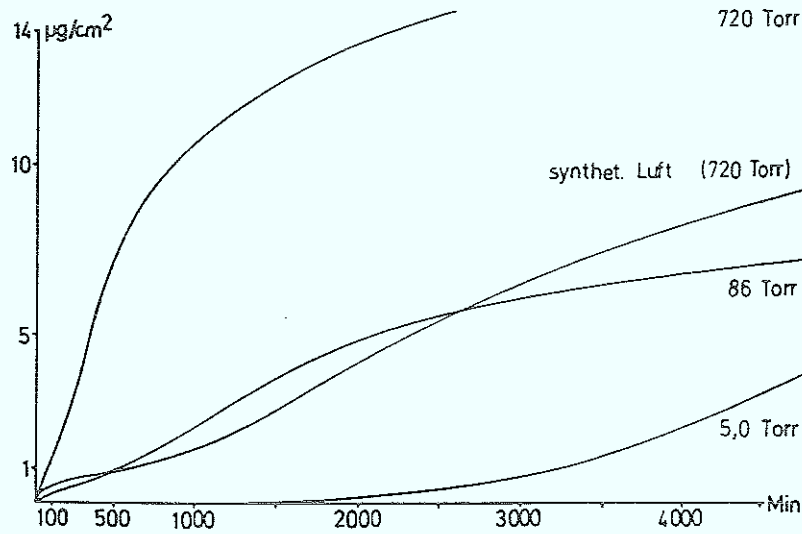


Abb. 3.8 Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Gewichtszunahme bei konstanter Temperatur, Aluminiumlegierung mit 5,2-Atom% Mg, O₂ trocken, 350°C, nach Schmoker /63/

Schmoker konnte bei einem Sauerstoffpartialdruck von 5 Torr und 350°C erst nach mehr als 1500 Minuten ein sichtbares Anwachsen der Aluminiumoxidschichten feststellen.

Nach diesen Ergebnissen sind quantitative Verluste durch Oxidation von Aluminium während des Pyrolyseprozesses nicht zu erwarten.

4. Methoden

Untersuchungen zur Pyrolyse von Einzel- und Verbundmaterialien wurden mit verschiedenen Methoden und Probenmengen im mg, g und kg Maßstab durchgeführt.

In der Thermoanalyse wurde mit Probeneinwaagen von 50 mg Temperaturverhalten und Zersetzungskinetik von Einzel- und Verbundwerkstoffen untersucht. Von besonderem Interesse war die Wirkung von Aluminium auf die Einzelstoffe PE, PET, PVC und Zellulose.

Im kontinuierlich arbeitenden Laborreaktor mit Durchsatzmengen von 0,5-5 kg/h stand durch Variation von Verweilzeiten und Reaktortemperaturen die Optimierung der Verfahrenstechnik und der Produktentstehung im Vordergrund. Wie in der Thermoanalyse wurde auch hier die Abhängigkeit der Produktentstehung von der Materialzusammensetzung untersucht.

Mit Probeneinwaagen von 50 g war der Quarzglasreaktor Bindeglied zwischen den Versuchen im mg- und kg-Maßstab.

4.1 Thermoanalyse

Die Thermoanalyse faßt eine Reihe verschiedener Meßverfahren zusammen, mit deren Hilfe die Wirkung von Temperatur auf Materialien untersucht wird. Dazu werden die Materialien einem Temperaturprogramm unterworfen und die temperaturabhängigen chemisch-physikalischen Ereignisse und Umwandlungen verfolgt.

Einführungen in die Methoden der thermischen Analyse geben Brown /64/, Hemmiger und Cammenga /65/. Eine ausführliche Darstellung der Vielzahl von Methoden mit der zugehörigen Theorie, Beschreibung der Analysengeräte und vielen Anwendungsbeispielen mit Interpretation der Analysendaten gibt Wendlandt /66/.

Die beiden für die Entwicklung von Pyrolyseverfahren wichtigen Thermoanalysemethoden sind die Thermogravimetrie (TG) und die Differenz-Thermo-Analyse (DTA) bzw. die Difference-Scanning-Calorimetry (DSC).

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird das Gewicht der Probe (TG-Signal) und die zeitliche Änderung des Gewichts (DTG-Signal) in Abhängigkeit eines vorgegebenen Temperaturprogramms gemessen. Gewichtsabnahme bedeutet Übergang von Substanz vom fest-flüssigen Zustand in die Gasphase.

Mit der Differenz-Thermo-Analyse (DTA) und der Difference-Scanning-Calorimetry (DSC) werden die Enthalpien für die physikalischen und chemische Umwandlungen, z.B. für

Schmelzen und Verdampfen, bestimmt. Das DTA- bzw. DSC-Signal ist ein Maß für den von der Probe aufgenommenen oder abgegebenen Wärmestrom.

Umwandlungstemperaturen

Um physikalisch-chemischen Umwandlungen organischer Materialien eine eindeutige Temperatur zuordnen zu können, wird dem Umwandlungsereignis der Zeitpunkt des größten Wärmeffusses (relatives Extremum im DTA bzw.-DSC-Signal) oder des schnellsten Reaktionsumsatzes (relatives Extremum im DTG-Signal) zugeordnet.

Beide Analyseverfahren TG und DTA bzw. DSC bieten die Grundlage zur Berechnung reaktionskinetischer Parameter zur Beschreibung von Umwandlungsprozessen. Für die Beschreibung des Entgasungsfortschritts ist das TG-Signal die direkte Meßgröße. Da in der vorliegenden Arbeit der Zersetzungsfortschritt mit dem Entgasungsfortschritt gleichgesetzt wird, wurden für die kinetischen Berechnungen die direkten Messungen des Gewichtsverlusts (TG- und DTG-Signal) verwendet. Die folgenden Darstellungen und mathematischen Ableitungen beziehen sich deshalb nur auf die thermogravimetrischen Meßgrößen.

Das Maß für den Fortschritt der Reaktion



ist die zeitliche Änderung der Masse m der Ausgangssubstanz A.

Der relative Zersetzungs- bzw. Entgasungsfortschritt a

$$a = (m - m_e) / (m_0 - m_e)$$

a	relativer Entgasungsfortschritt
m_0	fest-flüssige Masse bei Versuchsbeginn
m_e	fest-flüssige Masse bei Versuchsende

läßt sich durch die Differentialgleichung

$$da/dt = -k g(a)$$

k	Geschwindigkeitskonstante
$g()$	allg. Funktion

mit der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k beschrieben.

Für die Geschwindigkeitskonstante k gilt nach Arrhenius:

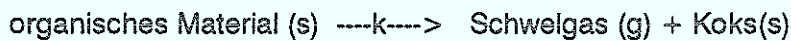
$$k = A \exp(-E/R/T)$$

A	Frequenzfaktor
R	Gaskonstante
E	Aktivierungsenergie

Diese Kinetik beschreibt den Fortschritt von Einzelreaktionen. Da bei Pyrolysereaktionen eine Vielzahl an Produkten entsteht und entsprechend viele Reaktionen simultan ablaufen,

sind nur für wenige spezielle Anwendungen, Pyrolyse von Ethan, Propan, Butan, Cracken von Naphthenen, mathematische Modelle mit erheblichen Vereinfachungen /48/ entwickelt worden, die eine Produktvoraussage erlauben.

Dieser Ansatz hat jedoch noch in einer ganz anderen Weise Anwendung in der Pyrolyse von organischen Materialien gefunden. Ohne das Ziel, Einzelreaktionen oder die Entstehung von Produkten beschreiben zu wollen, eignet sich der Ansatz zur summarischen Beschreibung des Zersetzungsfortschritts von organischen Materialien und dem damit verbundenen Übergang von der fest-flüssigen Phase in die Gasphase.



Der gebräuchlichste Ansatz zu dieser summarischen Beschreibung des Zersetzungsfortschritts von Kunststoffen ist "die Reaktion erster Ordnung" /30, 64, 65, 66/.

$$da / dt = A \exp(-E/R/T) a \quad \text{mit } a = (m - m_e) / (m_o - m_e)$$

Während eines Thermoanalyseversuchs werden alle 2 Sekunden die Werte für das Probengewicht m_i , die zeitliche Abnahme des Probengewichts dm_i/dt_i , die Probentemperatur T_i und die Zeit t_i auf einem Datenträger aufgezeichnet. Mit den Daten erfolgt die Auswertung der Thermogramme und die Anpassung an das kinetische Modell.

Nach der Umformung der Gleichung

$$\begin{aligned} da / a / dt &= -A \exp(-E/R/T) \\ \ln [-d(\ln a / dt)] &= \ln A - E/R/T \\ \ln k &= \ln A - E/R/T \end{aligned}$$

läßt sich die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante k durch Diskretisieren

$$\begin{aligned} k_i &= d(\ln a_i) / dt_i \\ a_i &= (m_i - m_e) / (m_o - m_e) \\ k_i &= -(\ln a_{i+1} - \ln a_{i-1}) / (t_{i+1} - t_{i-1}) \\ \ln k_i &= \ln A - E/R/T_i \end{aligned}$$

für jeden Meßpunkt i aus den gemessenen Werten berechnen.

Außer der für Thermogramme üblichen Darstellung $m=f(T)$ ist nach dieser Umformung auch die $\ln k = f(1/T)$ - Darstellung möglich. Mit dieser Methode ist die Berechnung der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors mit einer thermoanalytischen Messung möglich.

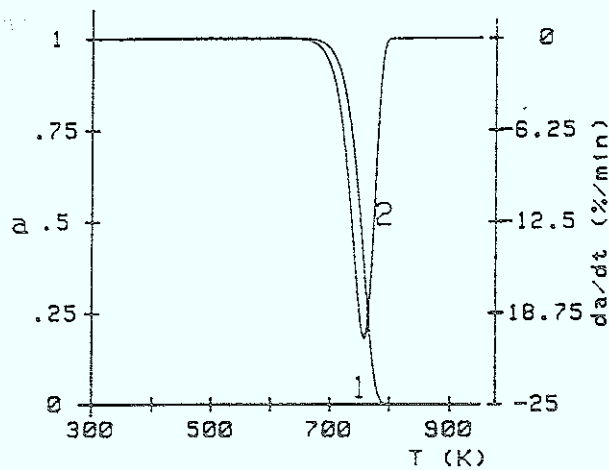


Abb. 4.1 Thermogramm: Zersetzungskinetik 1. Ordnung, Kurve 1 TG-Signal, Kurve 2 DTG-Signal

Wichtig zur Beurteilung und Beschreibung des Zersetzungsverhaltens von Verbundmaterialien sind:

- Reaktionsordnung, Aktivierungsenergie, Frequenzfaktor
- die Wirkung unterschiedlicher Pyrolysebedingungen
- katalytische Effekte
- die gegenseitige Beeinflussung verschiedener Materialien

Anhand einiger aufgestellter Beispiele mit gezielter Variation der Parameter, Reaktionsordnung, Aufheizrate, katalytischer Effekt, etc., wird im folgenden gezeigt, wie sich diese Informationen aus Thermogrammen und den $\ln k = f(1/T)$ - Darstellungen entnehmen lassen.

Reaktion erster Ordnung

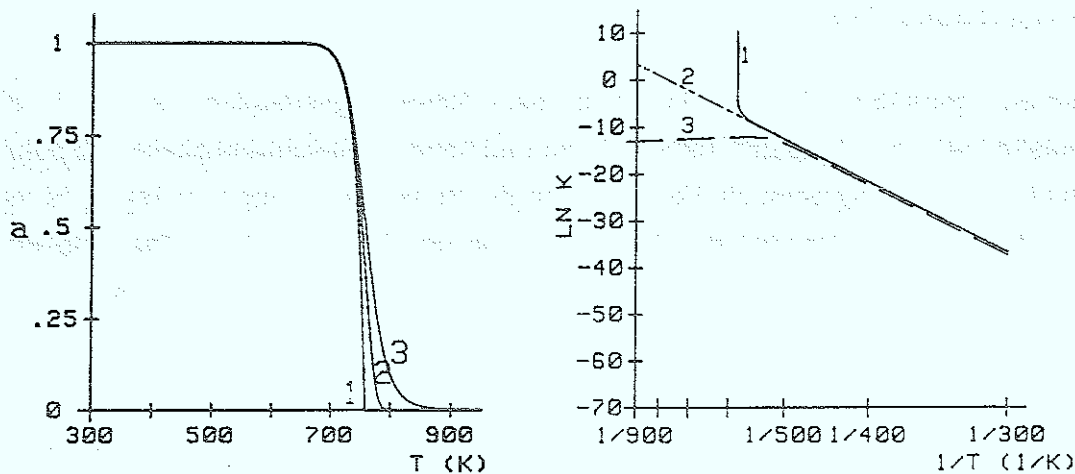


Abb. 4.2 und Abb. 4.3 Abhängigkeit der Zersetzungskinetik von der Reaktionsordnung n
 $A = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ 1/s}$, $E = 250 \text{ kJ/mol/K}$, Kurve 1 $n=0$, Kurve 2 $n=1$, Kurve 3 $n=2$

Die Annahme, daß es sich in der Summe der Reaktionen um eine Umwandlung erster Ordnung handelt, bestätigt sich, wenn das Thermogramm mit der für jeden Meßpunkt berechneten Geschwindigkeitskonstanten in der $\ln k = f(1/T)$ - Darstellung zu einer Geraden wird. Zum Vergleich sind in Abb. 4.2 und 4.3 die Kurvenverläufe von Reaktionen 0-ter und 2-ter Ordnung mit dargestellt.

Heizratenunabhängigkeit der Parameter A und E

Die Erhöhung der Heizrate verschiebt den Zersetzungsfortschritt zu höheren Temperaturen.

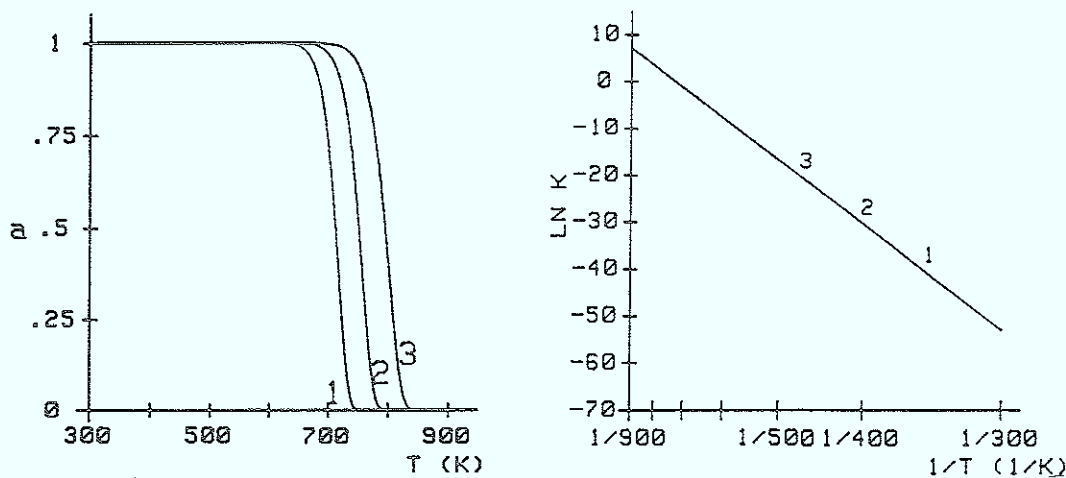


Abb. 4.4 u. Abb. 4.5 Abhängigkeit der Zersetzungs kinetik von der Aufheizrate HR, $A=1,5 \cdot 10^{15} \text{ 1/s}$, $E=250 \text{ kJ/mol/K}$, Kurve 1 HR=1°C/min, Kurve 2 10 °C/min, Kurve 3 100°C/min

Für den Nachweis, daß Aktivierungsenergie E und Frequenzfaktor A unabhängig von der Heizrate sind, müssen die Kurven 1, 2 und 3 in der $\ln k = f(1/T)$ - Darstellung in eine Gerade fallen.

Wirkung von Katalysatoren

Katalysatoren bewirken eine Verringerung der Aktivierungsenergien, so daß die Pyrolysereaktionen bei niedrigeren Temperaturen und höheren Geschwindigkeiten ablaufen. Das bedeutet im Thermogramm die Verschiebung der Kurven zu niedrigeren Temperaturen und in der $\ln k = f(1/T)$ - Darstellung eine Abflachung der Geraden, deren Steigung dem Term E/R entspricht und damit proportional mit der Aktivierungsenergie abnimmt.

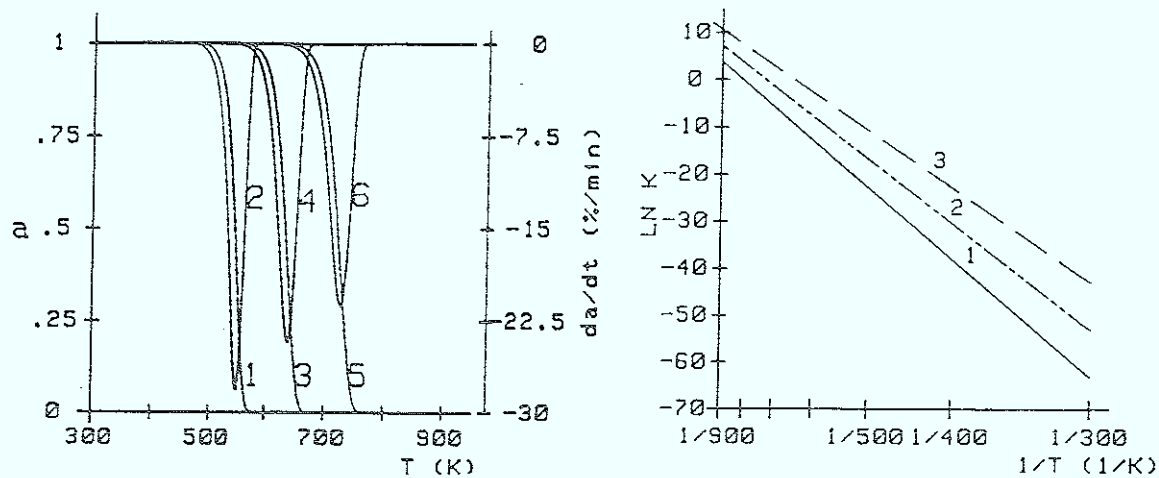


Abb. 4.6 und Abb. 4.7 Abhängigkeit der Zersetzungskinetik von der Aktivierungsenergie
 $A=1,5 E15$, Kurve 1 $E=180$ kJ/mol, Kurve 2 $E=210$ kJ/mol,
 Kurve 3 $E=240$ kJ/mol Kurven 4,5,6 Geschwindigkeit der Massenabnahme

Unabhängigkeit der Kinetiken bei gemeinsamer Pyrolyse verschiedener Materialien

Die gemeinsame Pyrolyse zweier organischer Materialien mit unterschiedlicher Zersetzungskinetik für Stoff 1 und Stoff 2 kann formal als Addition zweier getrennter Vorgänge aufgefaßt und mathematisch mit zwei unabhängig voneinander zu behandelnden Reaktionkinetiken ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned}
 m &= m_1 + m_2 \\
 dm/dt &= dm_1/dt + dm_2/dt \\
 d(m_1 + m_2)/dt &= -k_1 m_1 - k_2 m_2 \\
 d(m_1 + m_2)/dt &= -A_1 \exp(E_1/R/T) m_1 - A_2 \exp(E_2/R/T) m_2
 \end{aligned}$$

Nach mathematischer Trennung der beiden Zersetzungsvorgänge und getrennter Berechnung der kinetischen Parameter A_1 , E_1 , A_2 , E_2 zeigt der Vergleich mit den kinetischen Parametern aus den thermoanalytischen Untersuchungen der Einzelstoffe, ob und auf welche Weise sich die Zersetzungskinetiken zweier gemeinsam zu pyrolysierender Stoffe gegenseitig beeinflussen.

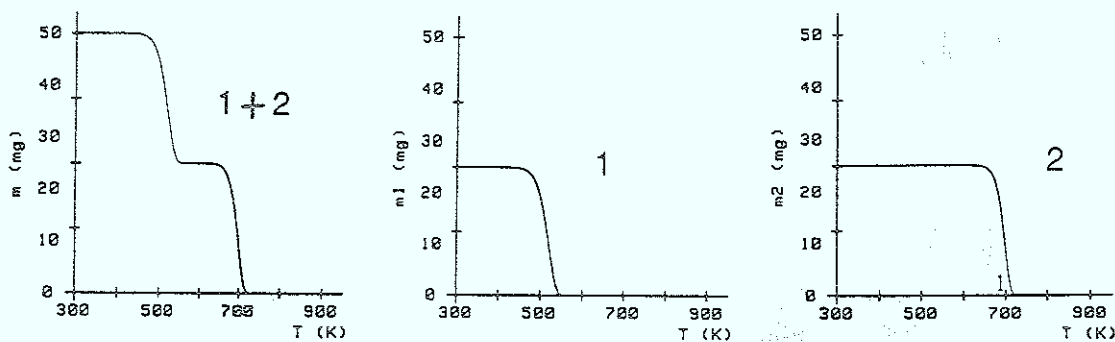


Abb. 4.8 a. Gemeinsame Zersetzung zweier Stoffe 1 und 2

Abb. 4.8 b Zersetzung Stoff 1

Abb. 4.8.c Zersetzung Stoff 2

4.2 Quarzglasreaktor

Die Versuche im Quarzglasrohrreaktor sind mit Probereinwaagen von 50 g das Bindeglied zwischen Thermoanalyse und Laborreaktor. Das Quarzrohr wird auf einer Länge von 60 cm durch einen aufklappbaren Röhrenofen beheizt und hat einen Durchmesser von 6 cm. Der schematische Aufbau der Versuchsanordnung ist in Abb. 4.9 dargestellt.

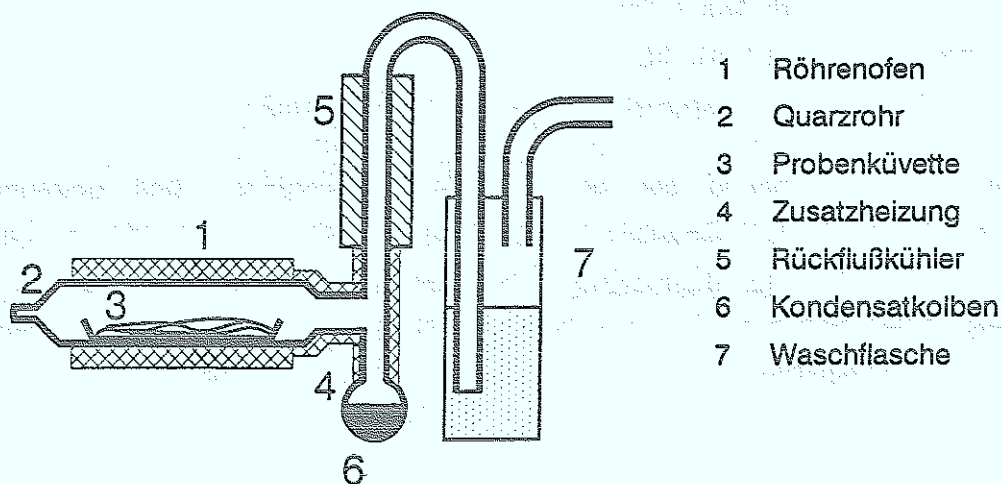


Abb. 4.9 Quarzglasreaktor

In Abhängigkeit von der Pyrolysegasentwicklung stellt sich im Reaktor ein natürlicher Überdruck zwischen 2 und 10 mbar ein. Die Pyrolyseschwebgase werden im wassergekühlten Rückflußkühler auf Raumtemperatur abgekühlt. Pyrolyseöl und Pyrolysewasser sammeln sich im Kondensatkolben. Die nachgeschaltete Waschflasche verhindert das Eindringen von Luftsauerstoff in die Versuchsanordnung.

4.3 Laborpyrolyse

In Abb. 4.10 ist das Schema der Laborpyrolyseanlage gegeben. Die Anlage besteht aus einem kontinuierlich zu betreibenden 3-Zonen-Rohrreaktor (1) mit Abgasstrecke (6,7,8,9). Der elektrische beheizte Reaktor ist ausgelegt für Pyrolysetemperaturen bis 800 °C. Der Eintrag der festförmigen Einsatzstoffe erfolgt über ein Doppelschleusensystem (2). Eine mit Paddeln besetzte Welle (10) fördert die Materialien durch den Rohrreaktor, bevor der Pyrolysereststoff über die Austragsschleuse in den Sammelbehälter (3) fällt. In Abhängigkeit der Schüttdichte des Einsatzstoffes und der eingestellten Verweilzeit kann ein Durchsatz von 0,5-5 kg/h eingestellt werden.

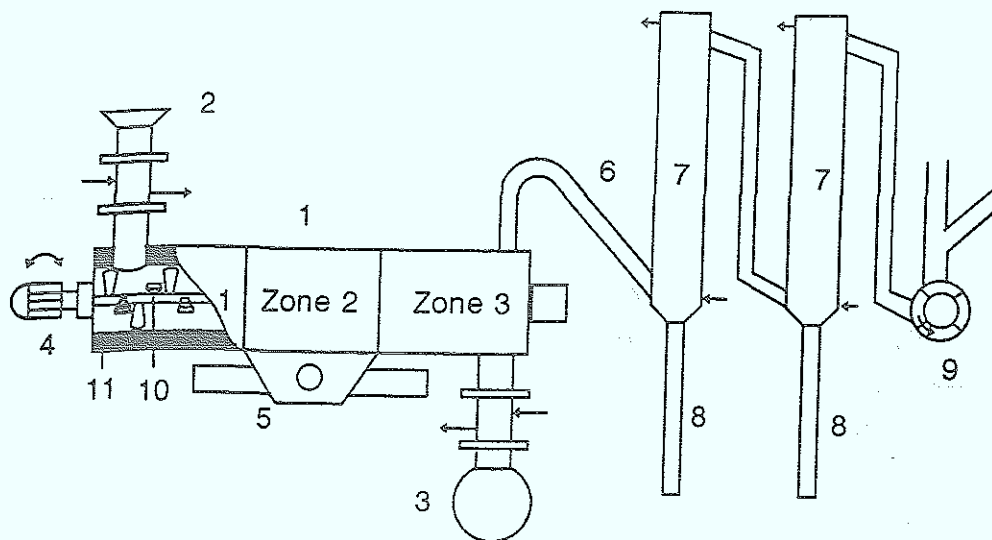


Abb. 4.10 Drei-Zonen-Laborpyrolysereaktor, 1) Heizzonen I, II u. III, 2) Eintrag mit inertgasgespülter Doppelschleuse, 3) Austrag mit inertgasgespülter Doppelschleuse und Pyrolysereststoffkolben, 4) Antriebsmotor mit stufenlos einstellbarem Getriebe, 5) Lager zum horizontalen Neigen des Reaktorrohrs, 6) beheizte Abgasstrecke, 7) Rückflußkühler, 8) Kondensatküvetten, 9) Volumenzähler, 10) Paddelwelle, 11) elektrische Halbschalen-Heizelemente

Mit Entstehung von Pyrolyseschmelzgas stellt sich im Reaktor ein natürlicher Überdruck von 5-10 mbar ein. Die Pyrolyseschmelzgase verlassen den Reaktor über die Abgasstrecke. In den beiden wassergekühlten Rücklaufkühlern werden die Pyrolyseöle und der Wasserdampf kondensiert und das Kondensat in Küvetten aufgefangen.

Die Steuerung und Überwachung der Anlage erfolgt mit einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS).

Reaktorrohr

Der Reaktor hat von Mitte Eintrag bis zur Mitte Austrag eine Nutzlänge von 1300 mm und einen Innendurchmesser von 134 mm.

Die drei Zonen des Reaktors werden getrennt beheizt. Die Soll-Temperaturen für jede Heizzone sind getrennt einstellbar.

Um den Transport von flüssigen und pastösen Stoffen zu beeinflussen, kann das Reaktorrohr in Längsrichtung zu beiden Seiten um 10° geneigt werden. Damit es bei den Versuchen nicht dazu kommt, daß Kunststoffschmelze oder Pyrolyseöl und Teer durch den Feststoffaustritt ablaufen, wird der Reaktor zum Austritt hin ansteigend eingestellt. Aus Sicherheitsgründen ist der Anstellwinkel so eingestellt, daß die Flüssigkeitsmenge von 0,5 l im Reaktor nicht überschritten wird. Eine Ansammlung von zuviel brennbarer Flüssigkeit ist nicht möglich.

Feststoffzuführung und -entnahme

Die Zuführung und Entnahme der Feststoffe mittels Doppelschleusensystem verhindert den Eintritt von Luftsauerstoff in den Reaktor. Dem Nachteil der diskontinuierlichen Zufuhr von Einsatzmaterial und diskontinuierlichen Entnahme des Pyrolysereststoffs wird durch die in kurzen Zeitabständen durchgeführte Zugabe und Entnahme von Material entgegengewirkt, so daß ein quasi-kontinuierlicher Betrieb des Reaktors erreicht wird.

Sofern keine Granulate oder andere kornförmige Einsatzprodukte verwendet werden, machen die geringen Öffnungsquerschnitte der Schleusen das Schreddern der Einsatzstoffe auf eine mittlere Korngröße von 3 mm notwendig.

Feststofftransport

Die Paddelwelle transportiert die Feststoffe durch den Reaktor. Auf der Welle sind in regelmäßigen Abständen Schaufeln aufgeschweißt, die jeweils um 90° versetzt sind und bis dicht an die Reaktorwand reichen. Einwandfreier Materialtransport mit der Paddelwelle ist nur möglich, sofern die Materialschüttung nicht bis an die Welle heranreicht. Die maximale Förderleistung des Reaktors ist so anzupassen, daß der maximale Füllgrad bis zur Welle (FG=30,7 Vol.%) nicht überschritten wird.

Die Welle wird von einem Elektromotor mit stufenlos einstellbarem Getriebe angetrieben. In vorzugebenden Intervallen kann sich die Welle vorwärts drehen, stehen bleiben und rückwärts drehen (Pilgerschritt).

Die Einstellung der Feststoffverweilzeiten im Reaktor erfolgt durch Wahl der Wellenumdrehungsgeschwindigkeit und Einstellung des Pilgerschritts.

Mit der Steigerung der Wellenumdrehungszahl verbessert sich die Durchmischung des Einsatzmaterials und damit auch der Wärmeübergang von der Reaktorwand zum Material und der Wärmübergang innerhalb der Schüttung. Um bei der Einstellung unterschiedlicher Verweilzeiten den Wärmeübergang nicht zu verändern, werden die Wellenumdrehungszahl und damit die Durchmischung des Materials konstant gehalten und die Verweilzeit über die Einstellung des Pilgerschritts eingestellt.

Heinbockel /67/ hat in verschiedenen Versuchsreihen den Vorschubwirkungsgrad der Paddelwelle μ_{Welle} und das Pilgerschrittverhalten untersucht.

In den Gleichungen (Gl. 4.1 - 4.5) sind die Beziehungen für Paddelwellen mit Pilgerschritt abgeleitet.

n	Wellendrehzahl
t_{vor}	Pilgerschrittzeit für Vorlauf
$t_{\text{rück}}$	Pilgerschrittzeit für Rücklauf
t_{Pause}	Pilgerschrittzeit für Pause
ξ_{Pilger}	Pilgerschrittkoeffizient
μ_{Welle}	Vorschubwirkungsgrad der Paddelwelle
v_{eff}	Vorschubgeschwindigkeit
L	Länge des Reaktors
h_{Welle}	Ganghöhe der Paddel
t_{V}	Feststoff-Verweilzeit im Reaktor

$$n_{\text{eff}} = (n_{\text{vor}} \cdot t_{\text{vor}} + n_{\text{rück}} \cdot t_{\text{rück}}) / (t_{\text{vor}} + t_{\text{rück}} + t_{\text{Pause}}) \quad (\text{Gl. 4.1})$$

$$\text{RB.: } n = n_{\text{vor}} = -n_{\text{rück}}$$

$$n_{\text{eff}} = n \cdot (t_{\text{vor}} - t_{\text{rück}}) / (t_{\text{vor}} + t_{\text{rück}} + t_{\text{Pause}})$$

$$\xi_{\text{Pilger}} = n_{\text{eff}} / n = (t_{\text{vor}} - t_{\text{rück}}) / (t_{\text{vor}} + t_{\text{rück}} + t_{\text{Pause}}) \quad (\text{Gl. 4.2})$$

$$v_{\text{eff}} = \mu_{\text{Welle}} \cdot h_{\text{Welle}} \cdot n_{\text{eff}} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

$$t_{\text{V}} = L / v_{\text{eff}} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

$$t_{\text{V}} = L / h_{\text{Welle}} \cdot (1 / \mu_{\text{Welle}}) \cdot (1 / \xi_{\text{Pilger}}) \cdot (1 / n) \quad (\text{Gl. 4.5})$$

In Abb. 4.11 ist nach Gl. 4.2 der Pilgerschrittkoeffizient ξ_{Pilger} in Abhängigkeit von den relativen Pilgerschrittzeiten $t_{\text{Pause}} / t_{\text{vor}}$ und $t_{\text{rück}} / t_{\text{vor}}$ dargestellt.

Mit den anlagenspezifischen Werten $L=1,3$ m, $h_{\text{Welle}}=0,14$ m, $\mu_{\text{Welle}}=0,16$ können nach Festlegen der Verweilzeit t_{V} , der Wellendrehzahl n und Berechnen des Pilgerschrittkoeffizienten die Verhältnisse der Pilgerschrittzeiten nach Abb. 4.11 bestimmt werden.

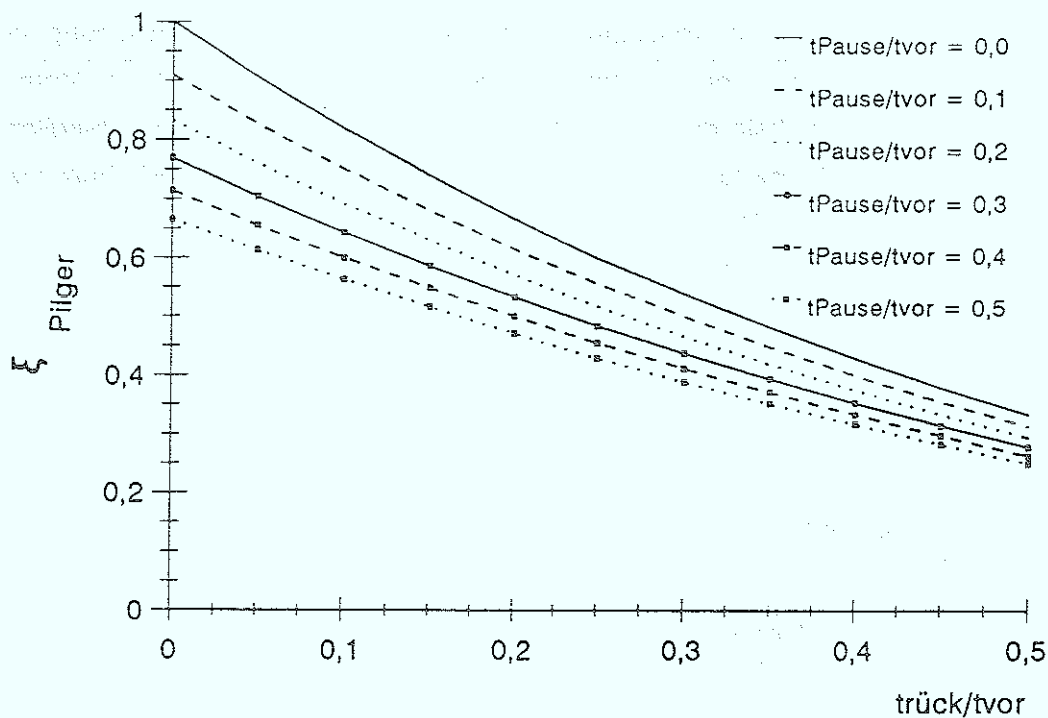


Abb. 4.11 Einstellung der Pilgerschrittzeiten in Abhängigkeit des Pilgerschrittkoeffizienten ξ_{Pilger}

Abgasstrecke

Die wesentlichen Komponenten der Abgasstrecke sind die beiden wassergekühlten Rückflußkühler und die Gasuhr.

Das Rohr zur Überführung der Schwelgase vom Reaktor in den ersten Rückflußkühler ist auf 300°C beheizt. Ein zuvor in das Rohr eingebauter Heißgasfilter wurde wegen der schnellen Verstopfungsgefahr ausgebaut.

Die beiden wassergekühlten Rückflußkühler sind aus Glas gebaut. Pyrolyseöl und Pyrolysewasser sammeln sich in den mit Schnellkupplungen unter die Kühler gehängten Kondensatküvetten.

Wegen Verklebungen mit Kondensat wurde der Balgenzähler gegen einen Trommelgaszähler mit Isopropanol als Verdrängungsflüssigkeit ausgetauscht.

Um eine schnelle Reinigung und ein schnelles Beheben von Störungen zu gewährleisten, wurde die gesamte Abgasstrecke mit Schnellverschlüssen konzipiert und ausgerüstet.

Meßdatenerfassung

Die rechnergestützte Meßdatenerfassung erlaubt die kontinuierliche Aufzeichnung der Gasvolumenentwicklung und der Temperaturen in Rohrreaktor und Abgasstrecke.

Abb. 4.12 zeigt den Drei-Zonen-Reaktor. Die Abgasstrecke ist in dem Stahlgerüst aufgehängt.

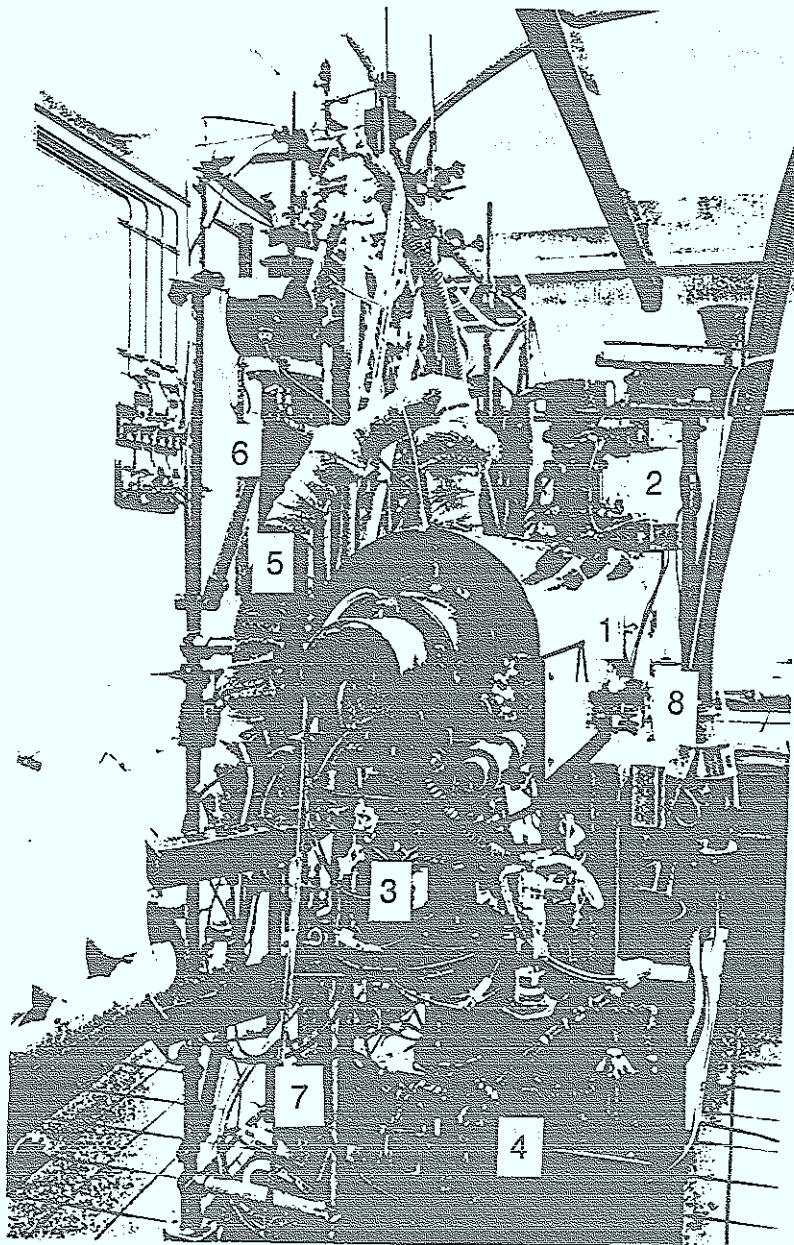


Abb. 4.12 Drei-Zonen-Laborpyrolysereaktor

- | | |
|----------------------------|---|
| 1) Reaktorzonen I, II, III | 2) Eintragsschleuse |
| 3) Austragsschleuse | 4) Pyrolysereststoffbehälter |
| 5) beheizte Abgasstrecke | 6) wassergekühlter Rückflußkühler |
| 7) Kondensatküvette | 8) Kippachse zum horizontalen Neigen des Reaktorrohrs |

Experimenteller Teil

5. Versuchsprogramm

5.1 Einsatzstoffe und Pyrolyseprodukte

Trotz der vielen am Markt befindlichen Kunststoffe werden in Verbundmaterialien nur wenige Sorten verwendet. In Verpackungsmaterialien quantitativ am stärksten vertreten sind Zellulose und die Massenkunststoffe PE, PP und PET. Kunststofffolien, Aluminiumfolie und Karton werden mit schmelzflüssigem PE, Aluminiumfolie und PET-Folie mit Zweikomponentenklebern auf PU-Basis zusammengeklebt. Druckfarben und Lacke sind auf Nitrozellulose- oder PVC-Basis hergestellt. Nach Schätzungen /68/ sollen im Verpackungsmüll nur 1-2 Gew.% PVC enthalten sein.

Einsatzstoffe

Um Erkenntnisse über Pyrolysechemie, Zersetzungsverhalten und Pyrolyseproduktentstehung von Verbundmaterialien in Abhängigkeit der Zusammensetzung zu erhalten, wurden die

- | | |
|--------------------|--|
| Einzelstoffe: | - PE, PET, PVC und Zellulose |
| Zweistoffverbunde: | - PE-Aluminium
- PET-Aluminium
- PVC-Aluminium
- Zellulose-Aluminium
- Zellulose-PE |
| Mehrstoffverbunde: | - Zellulose-Aluminium-PE
- PE-Aluminium-PET
- Zellulose-Aluminium-PE + PE-Aluminium-PET + 2%-PVC |

und zur Überprüfung der Einsetzbarkeit des Recycling-Verfahrens:

- gemischte Produktionsrückstände
- verschmutzter Verpackungsmüll aus einer Hausmüllsammlung

pyrolysiert.

Pyrolyseprodukte

Aluminium

Damit eine quantitative Rückgewinnung von Aluminium erreicht werden kann, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein.

1. während des Pyrolyseprozesses darf es nicht zu Verlusten an Aluminium durch Oxidationsreaktionen kommen. Schon eine geringe Zunahme der natürlichen Oxidschichtdicken hat hohe Aluminiumverluste und das Entstehen von Aluminiumkrätze beim anschließenden Einschmelzprozeß zur Folge.
2. die Pyrolyseprodukte Koks und Aluminium müssen gut zu trennen sein.

Schwelgas

Bei den meisten technischen Pyrolyseverfahren werden die 500-600°C heißen Pyrolyseschwelgase direkt der Verbrennung zugeführt. Die Hauptbestandteile der Pyrolyseschwelgase sind H₂, CO, CO₂, Wasserdampf, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe in wechselnden Anteilen.

1. Für eine umweltverträgliche Verbrennung ist ein Schwelgas mit hohem Anteil an paraffinisch-olefinischen Kohlenwasserstoffen besonders gut geeignet. Entsprechend der Verbrennung von Erdgas und Erdöl führt das großes H/C-Verhältnis paraffinischer und olefinischer Kohlenwasserstoffe bei hohem Heizwert und guter thermischer Verwertbarkeit zu einem verminderten CO₂-Ausstoß und zu geringen Schadstofffrachten im Abgas.
2. Hohe Konzentrationen an aromatischen Kohlenwasserstoffen wie BTX-Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol) und PAH im Pyrolyseschwelgas führen bei schlechter Verbrennungsführung zu erhöhten PAH-Konzentrationen im Abgas. Aus diesem Grund sollte die Entstehung von Aromaten während des Pyrolyseprozesses weitestgehend verhindert werden.
3. Bei Anwesenheit von PVC im Verpackungsverbund entsteht als ein Hauptprodukt der PVC-Pyrolyse HCl. In Verbindung mit Kohlenwasserstoffen begünstigt HCl die Bildung chlorierter Kohlenwasserstoffe, die als potentielle Umweltschadstoffe einzustufen sind. Sollte sich das entstandene HCl quantitativ mit dem metallischen Aluminium zu Aluminiumchlorid und Wasserstoff / $6 \text{ HCl} + 2 \text{ Al} \rightarrow 2 \text{ Al Cl}_3 + 3 \text{ H}_2$ / umsetzen, so kann der Verlust des zu rezyklierenden Aluminiums gleichzeitig die Nicht-anwendbarkeit des Recycling-Verfahrens für PVC-haltige Materialien bedeuten.

In Verbrennungsanlagen erfolgt die Entfernung von HCl aus dem Abgas durch Zugabe von Kalziumkarbonat und Kalziumhydroxid. Da Na-, Ca- und Mg-Karbonate und Titandioxid in Verpackungsmaterialien als Zusatzstoffe verwendet werden, wäre die weitgehende Entfernung von HCl aus dem Pyrolysegas durch Reaktion von HCl mit den Fillermaterialien wünschenswert, z.B.: $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Koks

Für den Koks ist zunächst die thermische Verwertung naheliegend. Da Verpackungsmaterialien quantitativ aus den Materialien Zellulose, PE und PET bestehen und die Pyrolyse dieser Stoffe zu einem aschearmen Koks führt, wurde neben der thermischen Nutzung die stoffliche Nutzung des Kokes als Aktivkohleersatz überprüft. Dafür mußte der Pyrolysekoks in einem weiteren verfahrenstechnischen Schritt aktiviert werden. Unabhängig von der Art der Nutzung wurde der Koks auf seine thermische und stoffliche Verwertbarkeit analysiert.

Schadstoffe

Während die potentiellen Umweltschadstoffe PAH und CKW noch nicht in den Einsatzstoffen vorhanden sind, sondern erst während der Pyrolyse gebildet werden, gelangen Schwermetalle mit den Verbundmaterialien in die Pyrolyse. Die Schwermetalle sind in Kunststoffen als Stabilisatoren und Additive enthalten und als Pigmente in Farben und Lacken. Eingebracht in die Pyrolyse verteilen sich die Schwermetalle auf die Pyrolyseproduktströme Schmelzgas und Koks. Der Verbleib der Metalle wurde durch Analyse der Einsatzstoffe und Pyrolyseprodukte und die Erstellung von Metallbilanzen verfolgt.

5.2 Methoden und Zielsetzungen

Thermoanalyse

In der Thermoanalyse wurde das Zersetzungsverhalten der Einzel- und Verbundmaterialien untersucht. Die Untersuchungen wurden insbesondere im Hinblick auf die Bestimmung der

- heizratenabhängigen Zersetzungstemperaturen
 - Temperatur bei Zersetzungsbeginn,
 - Temperatur bei maximaler Zersetzungsgeschwindigkeit,
 - Temperatur bei Ende der Zersetzung
- Zersetzungskinetik
- notwendigen Pyrolyseverweilzeiten

für die Einzelmaterialeien, Zweistoff- und Mehrstoffverbunde durchgeführt.

Quarzglasreaktor

Ausgehend von den Ergebnissen der Thermoanalyse wurden Vorversuche im Quarzglasreaktor mit Probeneinwaagen von 50 g mit Einzelmaterialien und Verbundmaterialien für die Laborpyrolyse gefahren. Als Temperaturprogramm wurde eine Rampe mit einer Aufheizrate von ca. 20°C/min bis zum Erreichen der Endtemperatur von 600°C eingestellt.

Laborpyrolysereaktor

Im kontinuierlich zu betreibenden Laborpyrolysereaktor wurden Einzelstoffe, Zweistoff- und Mehrstoffverbunde mit Durchsatzmengen von 0,5 - 1,5 kg/h pyrolysiert. Um die Abhängigkeit der Pyrolyseproduktentstehung von der Zusammensetzung der Verbundmaterialien zu untersuchen, wurden in den Laborpyrolyseversuchen wiederum zunächst die Einzelmaterialien und dann die verschiedenen Materialverbunde pyrolysiert. Da neben der quantitativen Rückgewinnung von Aluminium ein besonderes Augenmerk auf der Minimierung der Entstehung organischer Schadstoffe lag, wurde in zwei gesonderten Versuchsreihen die Bildung von PAH während der Pyrolyse von PE und PET untersucht.

Die Versuche zur Rückgewinnung von Aluminium aus Verbundmaterialien wurden insbesondere unter den Gesichtspunkten der

- Trennbarkeit von Kunststoffen und Zellulose von der Aluminiumfolie
- Minimierung der Entstehung von PAH
- Maximierung der Pyrolyseschwelgasmenge
- Optimierung der Reaktortemperatur
- Optimierung der Verweilzeit
- Erstellung von Massenbilanzen
- Erstellung von Schadstoffbilanzen

durchgeführt.

Durch Vergleich und Kombination der Ergebnisse aus den Pyrolyseversuchen der Einzel- und Verbundmaterialien wurden Rückschlüsse auf die Pyrolyseproduktentstehung der verschiedenen Materialien gezogen. Der Analyse der Pyrolyseprodukte und der Erstellung der Massen- und Schadstoffbilanzen fiel bei der Optimierung des Verfahrens bezüglich Reaktortemperaturen, Verweilzeit und Schadstoffentstehung die zentrale Rolle zu.

5.3 Analyse von Einsatzstoffen und Pyrolyseprodukten

Einsatzstoffe

Bei der Verwendung von definierten Produktionschargen war die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Materialverbunde weitgehend bekannt. Die Zusammensetzungen der zu rezyklierenden Verbundmaterialien werden in den Massenbilanzen für die Versuche mit aufgeführt, s. Kap. 6.2.

Da die Grundstoffe PE und PET in ihrem Herstellungsprozeß für Verbundmaterialien in ihrer chemischen Struktur keine wesentlichen Änderungen erfahren, z.B. durch Zusatzstoffe oder Copolymerisation, konnten die Materialeigenschaften aus Literaturodaten verwendet werden. Im Gegensatz dazu werden bei Zellulose und PVC Zusammensetzung und Eigenschaften im Herstellungsprozeß erheblich nach Art der Verwendung variiert, so daß keine allgemeingültigen Aussagen über die Zusammensetzung dieser beiden Stoffe getroffen werden können. So erhält PVC erst durch Zufügen von Weichmachern oder durch Copolymerisation die für Verpackungsmaterialien gewünschten elastischen Eigenschaften.

Unbekannt blieben die Rezepturen für Kleber, Druckfarben und Lacke.

Beim Einsatz von gemischten Produktionsabfällen oder der Hausmüllfraktion war eine Analyse der Zusammensetzung nach den Stoffklassen PE, PVC, PET, Zellulose, Aluminium, Kleber, Lacke, Verunreinigungen etc. wegen der Inhomogenität nicht möglich.

Außer dem allgemeinen Wissen, daß die Verbundmaterialien in der Hauptsache aus den oben genannten Stoffen bestehen, bleibt die Charakterisierung der Einsatzmaterialien durch Elementaranalyse für die Elemente C, H, N, Cl, S und Metalle.

1. Eine vorzeitige Einschätzung der thermischen Verwertbarkeit von Pyrolyseschmelgas und Pyrolysekoks ist durch Bestimmung der Elemente C und H in den Einsatzmaterialien möglich. / Kap. 6.2.3 /
2. Die Chlor- und Schwefelbestimmung lassen eine Abschätzung des Entstehens von HCl und H₂S bzw. SO₂ zu.
3. Die Erdalkalimetalle Ca und Mg liegen in den Verbundmaterialien als Karbonate vor und werden als Füllstoffe verwendet. Sie können Chlor und Schwefel binden und so die HCl-, H₂S- und SO₂-Konzentrationen im Schmelgas vermindern. / Kap. 6.3.2 /
4. Zur Erstellung von Schadstoffbilanzen wurden die Einsatzstoffe auf ihre Metallgehalte untersucht. / Kap. 6.3.4 /

Pyrolyseprodukte

Pyrolysegas

Während der Versuche im Laborpyrolysereaktor wurde nach Kondensation der Pyrolyseschmelzgase in den beiden Gaskühlern Pyrolysegas aus der Abgasstrecke abgesaugt und über eine Transferleitung online in einem Gaschromatographen analysiert. Um nach Versuchsabschluß Zweit- und Drittanalysen des Pyrolysegases durchführen zu können, wurden zusätzlich Gasproben mit einem Gassack bzw. mit einer Gasmaus aus der Abgasstrecke gezogen.

Die Analyse erfolgte auf Permanentgase, bei Umgebungstemperatur gasförmige Kohlenwasserstoffe und Schadgase.

Pyrolysekondensat: Öl und Wasser

Erst nach Abschluß eines Versuchs wurden Kondensatproben aus den Kondensatküvetten der beiden Gaskühler entnommen. Pyrolysewasser und Pyrolyseöl wurden in einem Scheidetrichter voneinander getrennt und gesondert analysiert.

Zur Optimierung des Verfahrens bezüglich Pyrolysetemperatur und Verweilzeit bezog sich die Analyse der Pyrolyseöle auf die paraffinisch-olefinischen Kohlenwasserstoffe und die Entstehung der aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Xylol (BTX-Aromaten), Naphthalin und PAH. Die Pyrolyseöle aus den Versuchen, in denen PVC im Einsatzstoff vorhanden war, wurden auf Dioxine und Furane untersucht.

Die Beurteilung der thermischen Verwertbarkeit der Pyrolyseöle erfolgte über C-H-N-Analyse und Heizwertberechnung.

Die Pyrolysewässer wurden auf ihre Metallgehalte und auf ihren Chloridgehalt untersucht.

Pyrolysereststoffe: Aluminium und Koks

Nach Beendigung eines Pyrolyseversuchs wurden die Pyrolysereststoffe Koks und Aluminium dem Sammelbehälter für Pyrolysereststoffe entnommen und eine Probenmenge von ca. 20 g des Aluminium - Koksgemisches durch Mörsern in einer Mörserschale mechanischer Beanspruchung ausgesetzt. Dabei wurde der grobkörnige Pyrolysekoks zu Kokspulver zerrieben, während Aluminium die Beanspruchung unbeschadet überstand. Durch Absieben des Kokses konnten Aluminium und Koks voneinander getrennt werden.

Zur Überprüfung des Verlustes an Aluminium durch Oxidationsreaktionen wurden in zwei Versuchen Aluminiumfolienstücke auf die Zunahme der natürlichen Oxidschicht untersucht.

Für den Fall der thermischen Nutzung des Kokses ermöglicht die C, H, N-Elementaranalyse die Berechnung des Heizwertes.

Eine stoffliche Nutzung des Kokes als Aktivkohleersatzstoff ist erst nach Aktivierung möglich. Der Kohlenstoffanteil im Pyrolysekoks gibt einen ersten Hinweis auf die Produktqualität der entstehenden Aktivkohle. Weitere Schritte zur Qualitätsbestimmung der entstandenen Aktivkohle sind die Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch Iod-Zahl-Bestimmung und BET-Oberflächen-Bestimmung.

5.4 Analysemethoden

Permanentgase, gasförmige Kohlenwasserstoffe, Schadgase

Der Gaschromatograph Carlo Erba Vega 600 wurde zur Analyse der Permanentgase H₂, O₂, N₂, CH₄ und CO mit einer Molekularsieb-Kapillarsäule 5A und zur Analyse von CO₂ und den bei Umgebungstemperatur gasförmigen Kohlenwasserstoffen C_nH_m (1 < n < 6, 2 < m < 14) mit einer GSQ-wide-bore-Säule, J&W Scientific, ausgerüstet. Die Ergebnisse der unter verschiedenen gaschromatographischen Bedingungen durchgeführten Permanentgasanalyse und Kohlenwasserstoffanalyse wurde über den Methan-Peak, der in beiden Chromatogrammen zu finden war, gekoppelt. (rel. Analysenfehler ca. 10%).

Verschiedene Schadgase wie Ammoniak, Blausäure, Chlorwasserstoff, Formaldehyd, Nitrose Gase, Phenole, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid wurden halbquantitativ mit Drägerröhrchen (rel. Analysenfehler 100-200%) nachgewiesen.

PAH

Die PAH-Analyse von Pyrolyseöl und -koks wurde mit High Performance Liquid Chromatographie, HPLC* durchgeführt (rel. Analysenfehler 10%). Quantitativ analysiert wurden die BTX-Aromaten, Naphthalin und 14 PAH.

* KFA Jülich, IPC, Frau Schlimper

Aliphatische - Aromatische Kohlenwasserstoffe

Der temperaturabhängige Wechsel von aliphatischen Pyrolyseölen zu aromatischen Pyrolyseölen wurde qualitativ durch gaschromatographische Analysen mit einer DB5-Säule*¹ verfolgt. Mit Nuclear Magnetic Resonance-Spektroskopie (NMR)*² wurde das Verhältnis von aliphatisch-gebundenen zu aromatisch-gebundenen Wasserstoffatomen Haliph / Harom bestimmt.

*¹ KFA Jülich, IPC, J. Müller, *² O. Krug

Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane

Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane wurden nach Aufarbeitung des Öls durch Gaschromatographie-Massenspektrometrie* (GC-MS) nach Chlorierungsgrad in Gruppen getrennt, identifiziert und quantifiziert.

* KFA Jülich, IPC, Dr. Kleist

Metalle ohne Aluminium

Metallanalysen der Einsatzstoffe und Pyrolyseprodukte wurden mit Optischer Emissions-Spektroskopie, OES* durchgeführt. Bei geringen Metall-Konzentrationen im ppm-Bereich liegt der relative Analysenfehler bei 200%-300%. Die Analyseverfahren ist als halbquantitativ einzustufen.

* KFA-Jülich, ZCH, W. Hilgers, Dr. Heckner

Chlor

Die Bestimmung von Chloridgehalten im Pyrolysewasser erfolgte durch Ionenchromatographie. Der Chlorgehalt der Einsatzstoffe, von Pyrolyseöl und -koks wurde nach Wickbold-Verbrennung ebenfalls durch Ionenchromatographie* bestimmt (rel. Analysenfehler 3%).

* KFA Jülich, ZCH, M. Michulitz, Dr. Heckner

5.5 Massen-, Schadstoff-, Energiebilanzen

Massenbilanz

Die Massenbilanz für den Pyrolyseprozeß ist in Abb. 5.1 schematisch dargestellt.

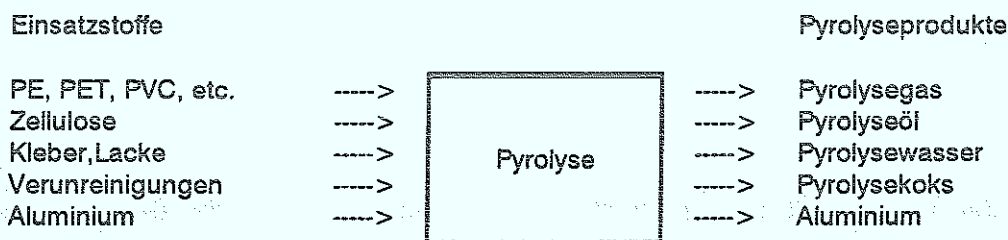


Abb. 5.1 Massenbilanz

Sofern möglich, wurde die Zusammensetzung der Einsatzstoffe bestimmt. Organische Verunreinigungen der Verbundmaterialien bestehen im wesentlichen aus Lebensmittelmüllrückständen. Kohlehydrate, Eiweiße und Fette werden in gleicher Weise wie Zellulose und Kunststoffe pyrolytisch in Schwelgas und Koks umgewandelt.

Das Pyrolysewasser setzt sich aus den Anteilen Reaktionswasser und ggf. Wasser aus Getränke- und Lebensmittelrückständen zusammen. Anorganische Verunreinigungen wie Glas und

Eisenmetalle erfahren keine Umwandlung und fallen zusammen mit dem Pyrolysekoks und dem Aluminium als Pyrolysereststoff an.

Schadstoffbilanz

Die Schadstoffbilanz berechnet sich aus den Schadstofffrachten der Einsatzmaterialien und Produktströme.

Energiebilanz

Die Rückgewinnung von Aluminium aus Verbundmaterialien verfolgt neben dem Hauptziel der stofflichen Rückgewinnung des Aluminiums die Umwandlung der organischen Materialien Kunststoff und Zellulose in thermisch verwertbares Gas und den stofflich oder thermisch verwertbaren Koks. Der Wert dieser Brennstoffe, Pyrolyseschmelgas und Pyrolysekoks, liegt in deren chemisch gebundener Energie, die im Verbrennungsprozeß nutzbar gemacht wird. Da die Umweltverträglichkeit einer Verbrennung entscheidend von der Zusammensetzung der Brennstoffe abhängt, ist eine Pyrolyseprozeßführung anzustreben, die die Umwandlung der Kunststoffe und Zellulose in umweltfreundliche Brennstoffe berücksichtigt.

Mit der Wärme Q_{zu} , die der Pyrolyse zugeführt werden muß, und den verfahrenstechnisch bedingten Wärmeverlusten Q_{verl} stellt sich die Energiebilanz der Pyrolyse mit der Eintrittstemperatur T_e und der Austrittstemperatur T_a wie folgt dar:

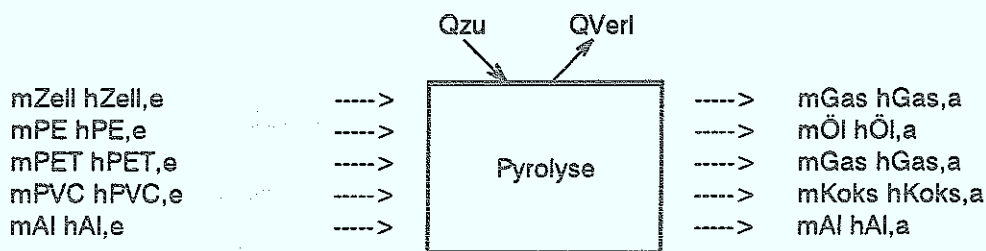


Abb. 5.2 Energiebilanz

Aufgrund der Vielfältigkeit der Einsatzstoffe und Produkte macht die Bestimmung der Enthalpien in der dargestellten Pyrolyseenergiebilanz erhebliche Schwierigkeiten. In der Mehrzahl der Anwendungsfälle ist die stoffliche Zusammensetzung der Einsatzstoffe nach Gewichtsanteilen PE, PET, Kleber, Lacke, Zellulose etc. nicht bekannt. Hinzu kommt, daß keine Enthalpiewerte in der Literatur für die nach speziellen Rezepturen hergestellten Lacke und Kleber vorhanden sind. Die Erstellung einer Energiebilanz für die Pyrolyse der aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion durch Analyse der stofflichen Zusammensetzung nach Kunststoffsorten, Zelluloseanteil, etc. ist wegen der schwankenden Zusammensetzungen wenig praktikabel.

Hier bieten sich Methoden an, mit denen Energiebilanzen für die Verbrennung erstellt werden. Der Heizwert h_U beinhaltet die spezifischen Enthalpien des Brennstoffs h , des zur Verbrennung benötigten Sauerstoffs h_{O_2} und des entstehenden Rauchgases h_{RG} bei der Bezugstemperatur $T_0 = 25^\circ\text{C}$.

$$h_U = h_{25} + h_{O_2,25} - h_{RG,25} \quad \text{Bezugszustand } T_0 = 25^\circ\text{C} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Der Heizwert ist für eine Vielzahl von Brennstoffen experimentell ermittelt worden. Für verschiedene feste, flüssige und gasförmige Brennstoffe sind Heizwertgleichungen vorhanden, mit denen der Heizwert in Abhängigkeit von der C, H, S, O - Elementarzusammensetzung berechnet werden kann.

Die Berechnung der Heizwerte für gemischte Produktionsabfälle oder aluminiumhaltige Hausmüllfraktionen kann nach der Verbandsformel /74/ für feste und flüssige Brennstoffe erfolgen.

$$h_U = 33,9 c + 121 (h - o / 8) + 10,5 s - 2,44 \text{ MJ / kg} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

c, h, s, o Elementarzusammensetzung des Brennstoffs in Gewichtsanteilen
mit c Kohlenstoff, h Wasserstoff, s Schwefel, o Sauerstoff, w Wasser

Für jüngere Brennstoffe gibt Boie /68/ die Heizwertformel

$$h_U = 35 c + 94,3 h + 10,5 s + 6,3 n - 10,8 o - 2,44 w \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Liegen genauere Angaben über die Zusammensetzungen der Einsatzmaterialien vor, kann für Kunststoffe und Zellulose die Heizwertgleichung von van Krevelen /75/ verwendet werden.

$$h_U = (O_2) * 435 / M \quad (\text{Gl. 5.4})$$

M ist das Molekulargewicht einer Struktureinheit, (O_2) ist die molare Menge Sauerstoff, die zur vollständigen Verbrennung einer Struktureinheit notwendig ist

Der Vergleich berechneter und experimentell ermittelter Heizwerte von van Krevelen zeigt eine gute Übereinstimmung.

Polymer	Struktureinheit	M	(O ₂)	h_U (Berechn.)	h_U (exp.)
PE	C ₂ H ₄	28,1	3,0	46,3 kJ/g	46,5 kJ/g
PET	C ₁₀ H ₈ O ₄	192,2	10,0	22,7 kJ/g	22,3 kJ/g
PVC	C ₂ H ₃ Cl	62,5	2,5	17,5 kJ/g	18,0 kJ/g
Zellulose	C ₆ H ₁₀ O ₅	162,2	6,0	16,1 kJ/g	16,7 kJ/g

Die Heizwerte für Pyrolyseöl und Pyrolysekoks können nach der Verbandsformel, Gl. 5.2, oder nach der Formel von Boie, Gl. 5.3, berechnet werden.

Für Pyrolysegase /74/ gilt annähernd:

$$h_u = 12,62 \text{ CO} + 10,78 \text{ H}_2 + 35,87 \text{ CH}_4 + 59,50 \text{ C}_m\text{H}_n + 23,37 \text{ H}_2\text{S} \text{ kJ / m}^3 \quad (\text{Gl. 5.5})$$

Nach Gleichung Gl. 5.1 berechnet sich die Enthalpie der Pyrolyseeinsatzstoffe und Pyrolyseprodukte für die Bezugstemperatur $T_0 = 25^\circ\text{C}$ zu

$$h_{25} = h_u - h_{\text{O}_2,25} + h_{\text{RG},25}$$

Mit Kenntnis der Elementarzusammensetzung sind Sauerstoffbedarf, die Zusammensetzung der Rauchgase für eine stöchiometrische Verbrennung und die Enthalpiegrößen für Sauerstoffbedarf h_{O_2} und Rauchgase h_{RG} zu berechnen, so daß mit Methoden der Verbrennungsrechnung die Enthalpien von beliebigen Pyrolyseeinsatzstoffen und Pyrolyseprodukten für die Standardtemperatur $T_0 = 25^\circ\text{C}$ bestimmt werden können.

Zu der Enthalpie h_{25} bei Bezugstemperatur $T_0 = 25^\circ\text{C}$ kommt bei Temperaturerhöhung noch der Term für die fühlbare Wärme $h_f = c_p (T - T_0)$ und, sofern der Stoff bei der Temperaturerhöhung von $T_0 = 25^\circ\text{C}$ nach T verdampft, die Verdampfungsenthalpie h_{VD} hinzu.

$$h(T) = h_u - h_{\text{O}_2,25} + h_{\text{RG},25} + h_f + h_{\text{VD}} \quad (\text{Gl. 5.6})$$

Für die Pyrolyseeinsatzstoffe fallen die letzten beiden Terme h_f und h_{VD} weg, da für die Pyrolyseeintrittstemperatur ungefähr $T_e = T_0$ gilt. Für die Pyrolyseprodukte Schmelgas, Koks und Aluminium muß wegen der Pyrolyseaustrittstemperatur $T_a \gg T_0$ die fühlbare Wärme h_f mitberücksichtigt werden. Hinzu kommt die Verdampfungsenthalpie h_{VD} für Pyrolyseöl und Pyrolysewasser.

In der Gesamtenergiebilanz für die Pyrolyse

$$Q_{\text{zu}} = \sum H_{u,a} - \sum H_{u,e} + \sum H_{f,a} + \sum H_{\text{VD},a} + \sum Q_{\text{Verl}} \quad (\text{Gl. 5.7})$$

Index e Eintritt, Index a Austritt

kürzen sich die Terme für Sauerstoff- und Rauchgasenthalpie aus der Gleichung heraus.

Der Wärmebedarf Q_{zu} für die Pyrolyse setzt sich zusammen aus

$\Sigma H_{u,a} - \Sigma H_{u,e}$	der Enthalpie zur Zersetzung von Kunststoffen und Zellulose in die Pyrolyseprodukte, Pyrolysegas, -reaktionswasser, -öl und -koks
$\Sigma H_{f,a}$	der Enthalpie zur Erwärmung der Pyrolyseprodukte, Koks, Wasser, Öl, Gas, Aluminium $h_f = c_p (T_a - T_e)$
$\Sigma H_{vd,a}$	der Enthalpie zur Verdampfung von Pyrolysewasser und Pyrolyseöl
ΣQ_{Verl}	den Wärmeverlusten

Die Differenz der Heizwerte von Einsatzmaterialien und Pyrolyseprodukten entspricht der Enthalpie zur Zersetzung der organischen Materialien.

6. Ergebnisse

6.1 Thermoanalyse

Versuchsbedingungen

Die thermoanalytischen Versuche wurden mit einem Thermoanalysengerät / Netzsch STA 409 / mit Kompensationswaage und Datenverarbeitungseinheit durchgeführt. Das Gerät erlaubt die simultane TG- und DTA- bzw. DSC-Messung. Probenträger und Probentiegel sind aus Aluminiumoxid. Eingesetzt wurden Probenmengen von 50 mg. Die Probentiegel waren nach oben hin offen, so daß entstehendes Pyrolyseschmelgas ohne Behinderung aus dem Probentiegel entweichen konnte. Die Versuche erfolgten unter Normaldruck in N₂-Atmosphäre mit Aufheizraten von 5 bis 50°C/min und Endtemperaturen von 620°C und 1000°C.

6.1.1 Pyrolyse von Einzelstoffen mit und ohne Aluminium

Polyethylen

PE wurde von Umgebungstemperatur mit einer Aufheizrate von 10°C/min bis Erreichen der Endtemperatur von 620°C erwärmt. Ab 135°C geht PE in die Schmelze über. Mit weiter zunehmender Temperatur setzt die radikalische Depolymerisation durch Bindungsbrüche in den Polymerketten ein. Erst wenn durch fortgeschrittene radikalische Bindungsbrüche so kleine Bruchstücke entstehen, daß die neu entstandenen Moleküle infolge ihres hohen Dampfdrucks aus der Schmelze in die Gasphase übergehen, kommt es zu einer Abnahme des Probengewichts.

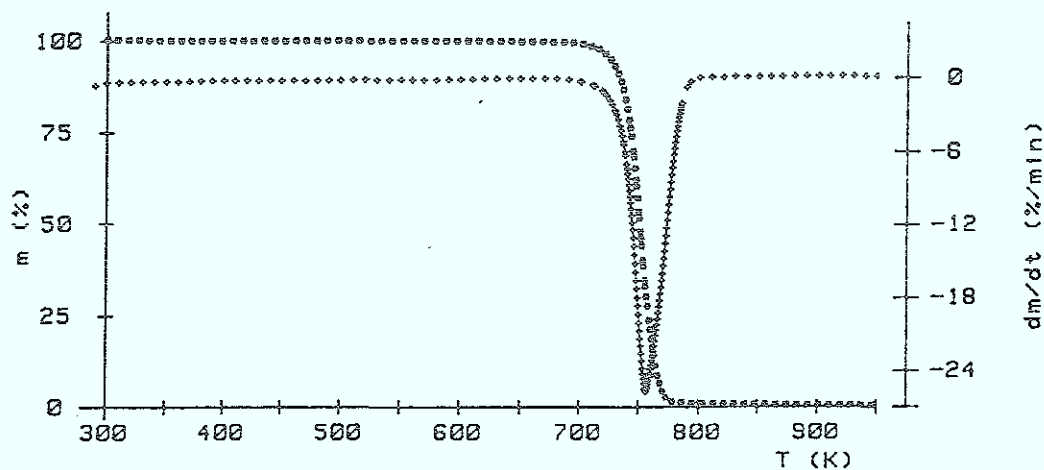


Abb. 6.1 Pyrolyse von PE, Thermogramm, HR=10°C/min

Beginnend ab 420°C, erreicht die Entgasung von PE bei 485°C ihre maximale Gasentwicklung. Mit Erreichen von 510°C ist PE vollständig entgast. Ein fester Pyrolyserückstand in Form von Pyrolysekoks fällt nicht an. Abb. 6.1 zeigt die temperaturabhängige Gewichtsabnahme und die Geschwindigkeit der entgasungsbedingten Massenabnahme dm/dt .

Mit Erhöhung der Aufheizrate verschieben sich die Temperaturen an den charakteristischen Punkten, Beginn der Entgasung, Maximum der Gasentwicklung, Ende der Entgasung, zu höheren Temperaturen. Zur Beschreibung des Entgasungsfortschritts wurde eine Differentialgleichung erster Ordnung

$$dm/dt = -k m$$

$$\ln k = \ln A + E/R/T$$

mit der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k nach Arrhenius verwendet. Aus den Meßdaten der Gewichtsabnahme wurden der Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k für den Entgasungsfortschritt berechnet und im $\ln k = f(1/T)$ - Diagramm dargestellt.

Eine Reaktion erster Ordnung liegt vor, wenn die Geschwindigkeitskonstanten auf einer Geraden liegen. Ist die Zersetzungskinetik unabhängig vom Temperaturprogramm und damit auch von der Heizrate, so müssen alle Kurven in der $\ln k = f(1/T)$ Darstellung übereinander liegen. In der Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten in Abb. 6.2 sind die drei Kurven der Geschwindigkeitskonstanten für die Heizraten 2, 10, 50°C/min versetzt angeordnet. Die Berechnung der kinetischen Parameter, Frequenzfaktor A und Aktivierungsenergie E , für die drei verschiedenen Heizraten zeigt, daß sowohl Frequenzfaktor als auch Aktivierungsenergie mit steigender Heizrate zunehmen.

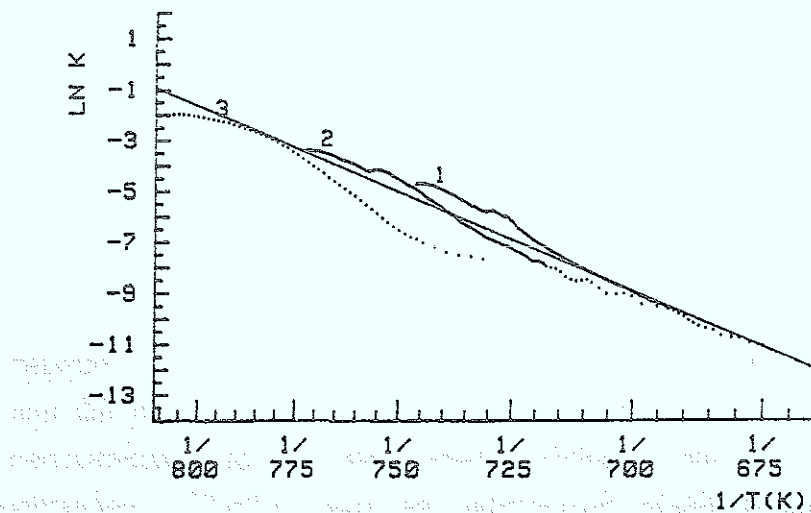


Abb. 6.2 Pyrolyse von PE,

Kurve 1 HR=2°C/min, Kurve 2 HR=10°C/min, Kurve 3 HR=50°C/min,
— Berechnung $A=3,15E21$ 1/s, $E=340$ kJ/mol

Der Heizraten- und Temperaturabhängigkeit der pyrolytischen Zersetzung wird gelegentlich durch eine Erweiterung der Arrheniusgleichung um einen Heizratenfaktor oder Temperaturfaktor

$$k = -A / HR \exp(-E/R/T) \quad \text{bzw.} \quad k = -A T^n \exp(-E/R/T)$$

Rechnung getragen. Für die Bestimmung verfahrenstechnischer Größen, wie z.B. Zersetzungstemperaturen und Verweilzeiten, wurde auf derartige Erweiterungen der Arrheniusgleichung verzichtet.

Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor wurden durch Regressionsrechnung bestimmt $A=3,15E21$ 1/s, $E=340$ kJ/mol. Die berechnete Gerade der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten ist im $\ln k = f(1/T)$ - Diagramm, Abb. 6.2 eingetragen. Für PE, Molekulargewicht $M=23.000$, gibt Madorsky /30/ eine Aktivierungsenergie von 276 kJ/mol an.

Für die verschiedenen Heizraten sind in Abb. 6.3 Messung und Rechnung der Entgasung dargestellt.

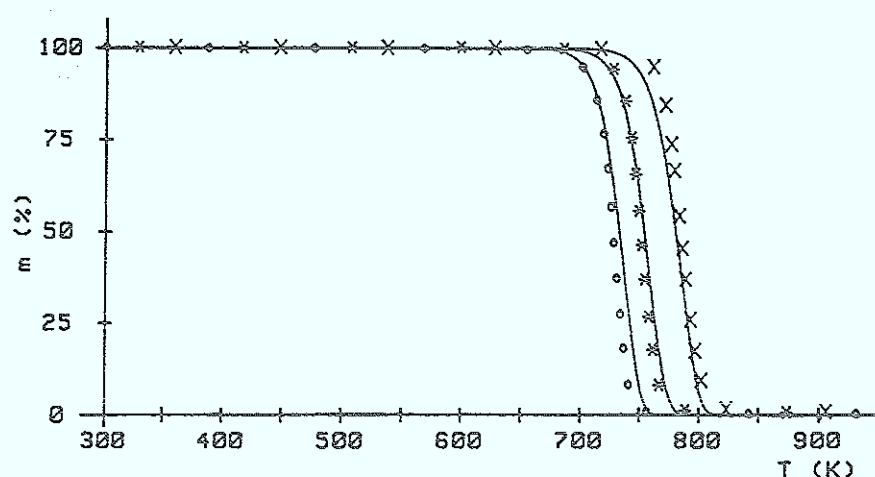


Abb. 6.3 Pyrolyse von PE, o HR=2°C/min, * HR=10°C/min, x HR=50°C/min,
– Berechnung $A=3,15E21$ 1/s, $E=340$ kJ/mol

Polyethylen-Aluminium

Den Einfluß von Aluminium auf die Zersetzungskinetik von PE in PE-Aluminium-Verbunden zeigt der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten von Zersetzungsversuchen mit und ohne Aluminium. Dazu wurden die Geschwindigkeitskonstanten der pyrolytischen Zersetzung von PE und eines PE-Aluminiumverbundes unter gleichen Versuchsbedingungen, HR=10°C/min, Endtemperatur 620°C, aus den Meßwerten des Thermogramms berechnet und im $\ln k = f(1/T)$ - Diagramm, Abb. 6.4 aufgetragen. Die gute Übereinstimmung von Kurve 1 (Zersetzung von PE) und Kurve 2 (Zersetzung eines PE-

Aluminium-Verbinds) zeigt, daß sich weder Frequenzfaktor noch Aktivierungsenergie durch die Anwesenheit von Aluminium ändern. Eine Veränderung der Zersetzungsgeschwindigkeiten durch katalytische Wirkung von Aluminium bzw. der dünnen Aluminiumoxidschichten tritt nicht ein. Eingetragen in das Diagramm ist zusätzlich die Ausgleichsgerade mit den kinetischen Parametern, die in den Versuchen ohne Aluminium ermittelt wurden.

Da Aluminium keine Wirkung auf die Zersetzung von PE-Aluminiumverbunden zeigt, kann der kinetische Ansatz aus den PE-Zersetzungsversuchen auch für PE-Aluminiumverbunde verwendet werden.

Bei der Pyrolyse von PE-Aluminiumverbunden entgast PE vollständig. Aluminium hat eine Schmelztemperatur von 660°C , so daß Aluminium bei Begrenzung der Pyrolysetemperatur auf 620°C als Metall, ohne eine physikalisch-chemische Umwandlung erfahren zu haben, zurückbleibt. Koks fällt nicht an. Aluminiumverluste während des Pyrolyseprozesses konnten nicht festgestellt werden.

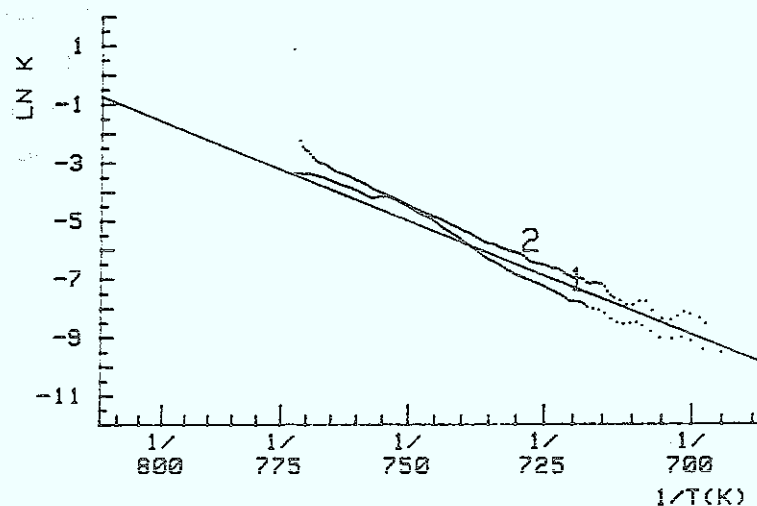


Abb. 6.4 Pyrolyse von PE und einem PE-Aluminium Verbund, $HR=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
Kurve 1 PE, Kurve 2 PE-Aluminium mit 72,5% PE und 27,5% Al,
— Berechnung $A=3,15 \cdot 10^{21} \text{ 1/s}$, $E=340 \text{ kJ/mol}$

In Abb. 6.5 sind Berechnung ($A=3,15 \cdot 10^{21} \text{ 1/s}$, $E=340 \text{ kJ/mol}$) und Messung der Zersetzung eines PE-Aluminiumverbundes bestehend aus 72,5% PE und 27,5% Aluminium, dargestellt. Die 27,5% Aluminium fallen als Pyrolysereststoff an.

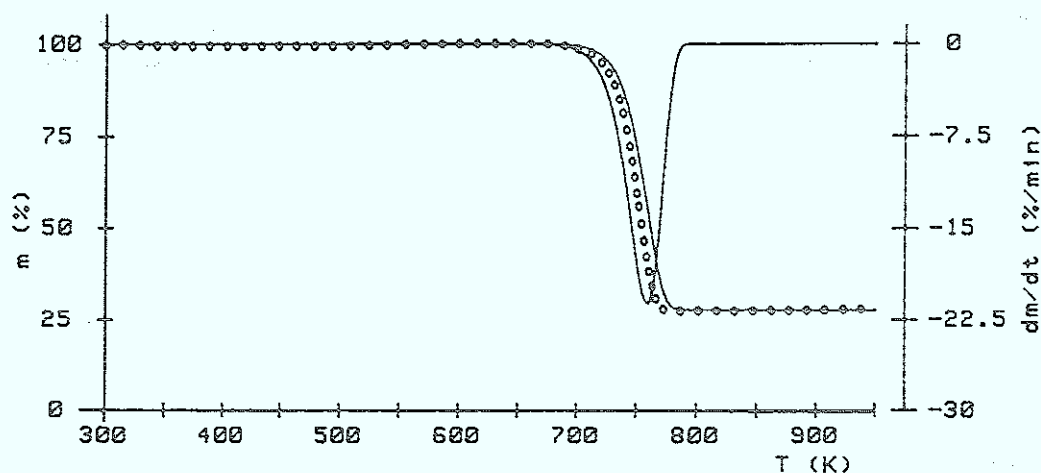


Abb. 6.5 Pyrolyse eines PE-Aluminium Verbunds, HR=10°C/min,
 o PE-Aluminium-mit 72,5% PE u. 27,5% Al,
 — Berechnung $A=3,15E21$ 1/s, $E=340$ kJ/mol

Polyethylenterephthalat

PET schmilzt bei ca. 250°C. Ausgehend von Umgebungstemperatur und einer Aufheizrate von 30°C/min beginnt die Entgasung bei 390°C, durchschreitet das Maximum bei 460°C und ist bei 490°C abgeschlossen. Im Gegensatz zu PE entsteht bei der Pyrolyse von PET ein fester Pyrolysekoks. Bei der Endtemperatur von 620°C bleiben ca. 21,5 Gew.% der eingewogenen Probenmenge als Koks im Probeniegel zurück. Bei weiterer Temperaturerhöhung setzt eine Entgasung des entstandenen Kokes mit einer sehr viel langsameren Geschwindigkeit ein, Abb. 6.6.

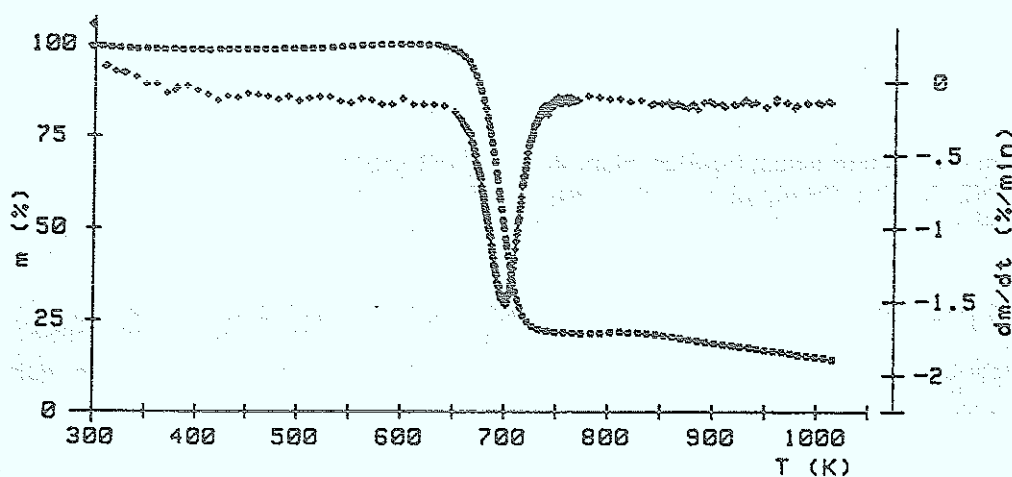


Abb. 6.6 Pyrolyse von PET, HR=30 °C/min

Der Pyrolyseprozeß ist damit in zwei Stufen zu unterteilen:

1. 390°C - 490°C Entgasung von PET unter Bildung von Pyrolyseschmelzgas und Pyrolysekoks
2. ab 620°C Entgasung des Pyrolysekoks

Unterhalb von 620°C ist auch bei Verweilzeiten von mehr als einer Stunde keine quantitative Entgasung des Koks festzustellen, so daß nur die erste Stufe der Entgasung für den Recyclingprozeß von PET-Aluminium-Verbunden von Bedeutung ist.

Die Kurven der Geschwindigkeitskonstanten k für die Heizraten 5, 30, 50°C/min zeigen einen ausgeprägt gradlinigen Verlauf und liegen zudem noch übereinander, Abb. 6.7. Die Entgasung von PET kann durch eine Reaktion erster Ordnung beschrieben werden. Frequenzfaktor A und Aktivierungsenergie E sind unabhängig von der Aufheizrate und dem Temperaturprogramm. In der Regressionsrechnung berechnen sich der Frequenzfaktor zu $A=1,27E15$ 1/s, und die Aktivierungsenergie zu $E=234,9$ kJ/mol.

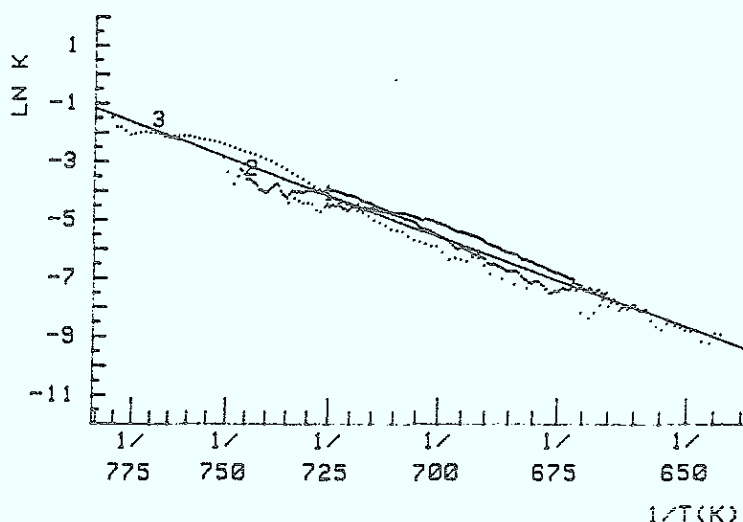


Abb. 6.7 Pyrolyse von PET, Kurve 1 HR=5°C/min, Kurve 2 HR=30°C/min, Kurve 3 HR=50°C/min,
— Berechnung $A=1,27 E15$ 1/s, $E=234,9$ kJ/mol

Die Messung der Zersetzung von PET und die zugehörigen Berechnungen sind für die Heizraten 5, 30, 50°C/min in Abb. 6.8 dargestellt.

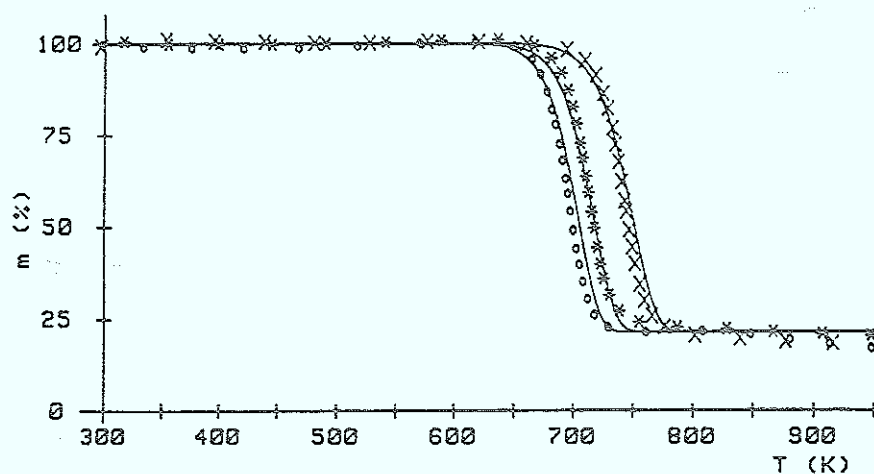


Abb. 6.8 Pyrolyse von PET, o HR=5°C/min, * HR=30°C/min, x HR=50°C/min,
— Berechnung $A=1,27 \text{ E}15 \text{ 1/s}$, $E=234,9 \text{ kJ/mol}$

Polyethylenterephthalat-Aluminium

In Abb. 6.9 sind die Geschwindigkeitskonstanten der pyrolytischen Zersetzung eines PET-Aluminium-Verbundes (Kurve 1) und die Regressionsgerade aus der Pyrolyse reiner PET-Materialien aufgetragen. Messung und Regressionsgerade liegen übereinander. Weder Aktivierungsenergie noch Frequenzfaktor ändern sich durch die Anwesenheit von Aluminium.

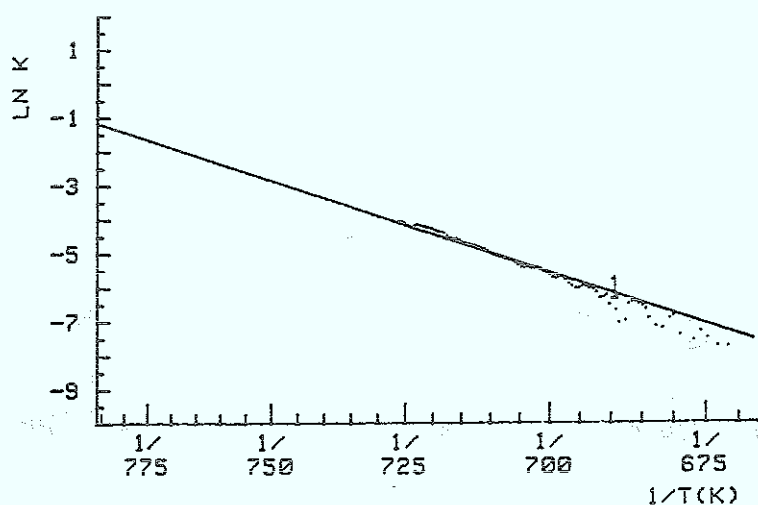


Abb. 6.9 Pyrolyse eines PET-Aluminium-Verbunds, HR=30°C/min,
Kurve 1 PET-Aluminium mit 41% PET und 59% Al,
— Berechnung $A=1,27 \text{ E}15 \text{ 1/s}$, $E=234,9 \text{ kJ/mol}$

Da Aluminium keinen Einfluß auf die Zersetzung von PET hat, behalten die kinetischen Parameter, die für die PET-Zersetzung gültig sind, auch für PET-Aluminium-Verbunde ihre Gültigkeit.

In Abb. 6.10 sind Berechnung und Messung der Zersetzung eines PET-Aluminium-Verbundes bestehend aus 41% PET und 59% Aluminium dargestellt. Der Pyrolysereststoff setzt sich aus der Aluminiumfolie und dem PET-Koks zusammen. Aluminiumverluste wurden nicht festgestellt. Die Koks menge liegt entsprechend der PET-Einzelstoff-Pyrolyse bei 21,5%, bezogen auf die eingebrachte PET-Menge.

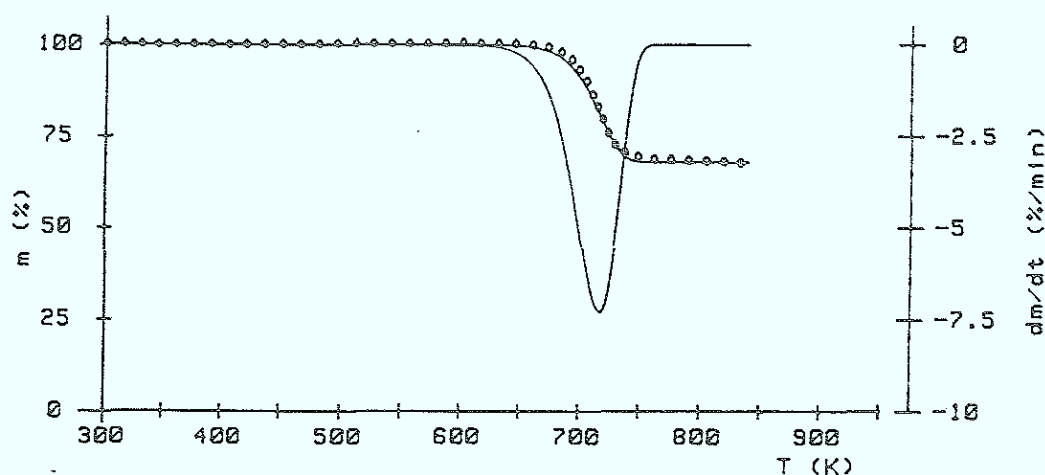


Abb. 6.10 Pyrolyse eines PET-Aluminium-Verbunds, HR=30°C/min,
 o PET-Aluminium-mit 41%PET und 59% Al,
 — Berechnung $A=1,27 \cdot 10^{15} \text{ 1/s}$, $E=234,9 \text{ kJ/mol}$

Aluminium hat auch auf die Bildung von PET-Koks keinen Einfluß.
 Der PET-Koks haftet als dünner Film auf der Aluminiumfolie.

Polyvinylchlorid

PVC schmilzt bei ca. 190°C. Ab 240°C beginnt bei einer Aufheizrate von 30°C/min die merkliche Abspaltung von HCl. Nach einem Gewichtsverlust von 62,5 Gew.% ist dieser Prozeß bei 370°C abgeschlossen. Mit Erreichen der Temperaturen von 395°C beginnt die Zersetzung der verbleibenden Polylenketten, die unter Bildung von Pyrolysekoks bei ca. 570°C beendet ist. Der Koks rückstand beträgt 12,5 Gew.%. Nach dem Thermogramm, Abb. 6.11, läßt sich die Zersetzung in drei Stufen einteilen.

1. schnelle HCl - Abspaltung
2. langsame HCl-Abspaltung
3. Zersetzung der Polylenketten

Die ersten beiden Stufen beinhalten die HCl-Abspaltung. Die unterschiedlichen Abspaltgeschwindigkeiten von HCl weisen auf einen Wechsel der Reaktionsbedingungen hin, Abb. 6.11.

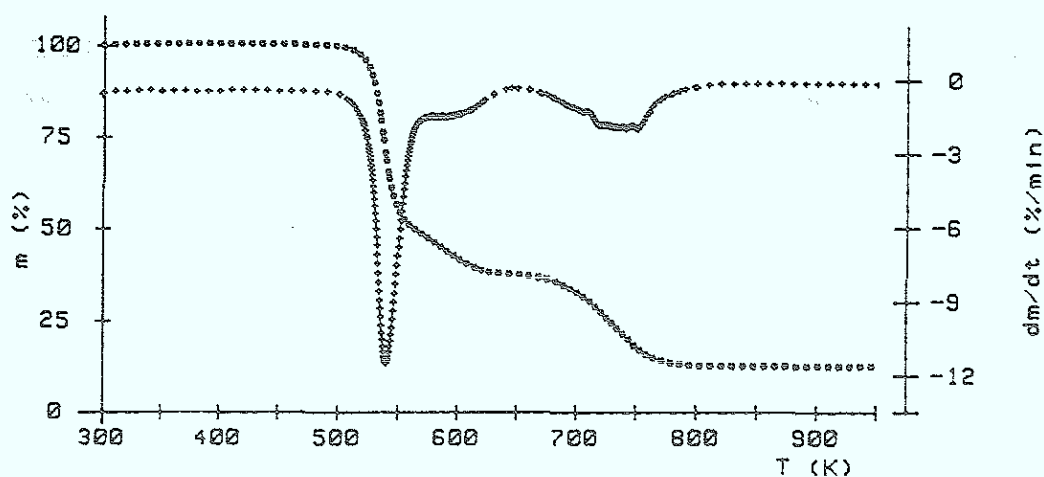


Abb. 6.11 Pyrolyse von PVC, $HR=30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Die Aufteilung des Thermogramms in die drei Stufen und die gesonderte Untersuchung und Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 , k_3 zeigt Abb. 6.12.

Im ersten Teil der HCl-Abspaltung liegt die Aktivierungsenergie der HCl-Abspaltung mit $E_1=258 \text{ kJ/mol}$ unter der zur homolytischen Spaltung der sekundären C-Cl Bindung benötigten Dissoziationsenergie von ca. 300 kJ/mol . Theoretisch müßte PVC mit Idealstruktur bei Temperaturen von 200°C noch völlig stabil sein. Daß es verfrüht zur Abspaltung von HCl kommt, wird durch Fehlstellen mit "schwachen" C-Cl-Bindungen in der PVC-Struktur erklärt, aus denen Cl-Radikale leichter abgespalten werden.

Durch die nachfolgende homolytische Spaltung der sekundären C-H-Bindungen des PVC durch Cl-Radikale kommt es zur Bildung von HCl. Entstandenes HCl polarisiert C-Cl-Bindungen des PVC und erleichtert damit die weitere Abspaltung von Cl-Radikalen. Der Kettenmechanismus der HCl-Abspaltung ist teils radikalischer, teils ionischer Natur [38, 39]. Für die isotherme HCl-Abspaltung bei $190\text{--}220^{\circ}\text{C}$ wurden Aktivierungsenergien von 134 kJ/mol gemessen. Der Unterschied zu den eigenen Messungen mit $E=258 \text{ kJ/mol}$ und den Messungen der HCl-Entgasung bei $190\text{--}220^{\circ}\text{C}$ muß auf die unterschiedlichen Versuchsbedingungen zurückgeführt werden.

Läuft die HCl-Entgasung bei sehr niedrigen Temperaturen ab, so steht wenig Energie zur radikalischen Spaltung der C-Cl-Bindungen zur Verfügung. Da jedoch bereits entstandenes HCl durch Polarisierung weitere C-Cl-Bindungen des PVC schwächt und damit die Abspaltungen von Cl-Radikalen begünstigt, beruht die HCl-Abspaltung bei niedrigen Temperaturen zum Teil auf diesem ionischen Mechanismus. Dies äußert sich in einer Verringerung der zur radikalischen Spaltung notwendigen Aktivierungsenergie.

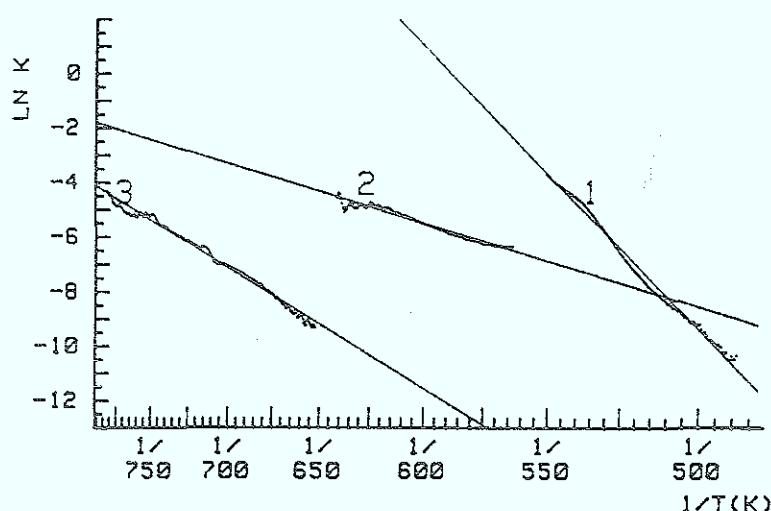


Abb. 6.12 Pyrolyse von PVC, HR=30°C/min,

Kurve 1 schnelle HCl-Entgasung, — Berechnung $A_1=7,89 \text{ E}22 \text{ 1/s}$ und $E_1=258,2 \text{ kJ/mol}$,
 Kurve 2 langsame HCl-Entgasung, — Berechnung $A_2=16,2 \text{ E}3 \text{ 1/s}$ und $E_2=75,8 \text{ kJ/mol}$,
 Kurve 3 Polyen-Entgasung, — Berechnung $A_3=19,4 \text{ E}11 \text{ 1/s}$ und $E_3=152,8 \text{ kJ/mol}$

Steht ausreichend Energie zur Spaltung von C-Cl-Bindungen zur Verfügung, so ist die HCl-Abspaltung nicht mehr primär von der HCl induzierten Schwächung der C-Cl-Bindung abhängig. Da bei Heizraten von 5-50°C/min aufgrund der schnell zunehmenden Temperatur ausreichend Energie zum radikalischen Bruch der C-Cl-Bindungen zur Verfügung steht, ist der Anteil der HCl induzierten (ionischen) C-Cl-Bindungsbrüche gegenüber den radikalischen Bindungsbrüchen eher klein. Die Aktivierungsenergie liegt damit im Bereich der Dissoziationsenergien für die radikalische Spaltung.

Durch die Bildung von Polyenkettten während der HCl-Abspaltung und beginnende Vernetzungsreaktionen zwischen den Polyenkettten haben sich die Reaktionsbedingungen in der zweiten Stufe der HCl-Abspaltung geändert ($A_2=16250 \text{ 1/s}$, $E_2=75,8 \text{ kJ/mol}$). Die Ausbildung aromatischer Strukturen unterstützt die weitere Abspaltung von HCl. Dies äußert sich in der niedrigen Aktivierungsenergie für die zweite Stufe der HCl-Abspaltung.

Die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_3 für die Zersetzung der Polyenkettten in der dritten Stufe zeigt im $\ln k = f(1/T)$ -Diagramm ebenfalls einen linearen Verlauf. Die kinetischen Parameter berechnen sich zu $A_3=1,94 \text{ E}10 \text{ 1/s}$ und $E_3=152,8 \text{ kJ/mol}$. Messung des Zersetzungsfortschritts von PVC und Berechnung mit dem kinetischen 3-Stufenmodell sind in Abb. 6.13 dargestellt.

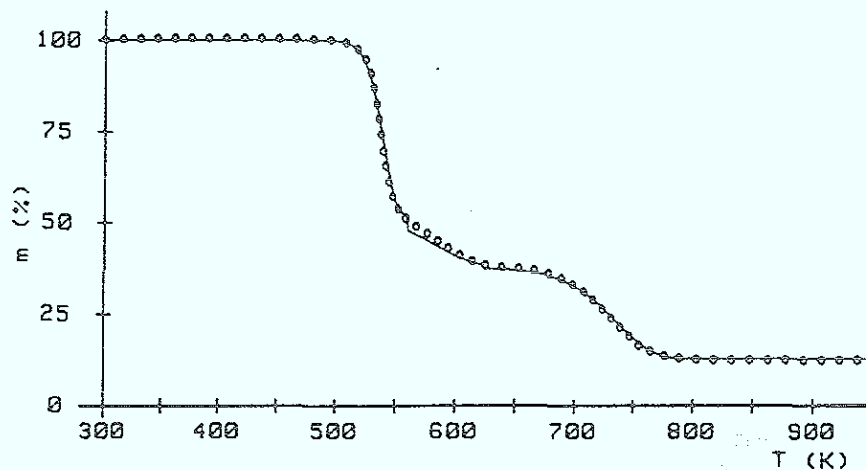


Abb. 6.13 Pyrolyse von PVC, HR=30°C/min, o Messung, — Berechnung

Madorsky /30/ faßt die beiden Stufen der HCl-Abspaltung zusammen und ordnet der HCl-Abspaltung die Reaktionsordnung 1,5 zu.

Polyvinylchlorid-Aluminium

Die Auswertung der Pyrolysefortschritts von PVC-Aluminium-Verbunden mit den für PE und PET dargestellten Methoden zeigt, daß Aluminium keinen Einfluß auf die Zersetzung von PVC hat. Aluminiumverluste durch die Reaktion von HCl mit dem Aluminium unter Bildung von AlCl_3 konnten nicht festgestellt werden. Bei den durchgeführten Thermoanalyseversuchen konnte das Schmelgas unbehindert aus dem Proben Tiegel entweichen. Möglich bleibt dennoch, daß es bei sehr hohen HCl-Konzentrationen im Schmelgas und gutem Kontakt von HCl und Aluminium zur Bildung von AlCl_3 und damit zum Verlust an metallischem Aluminium kommt.

Zellulose

Das Thermogramm von Zellulose, Abb. 6.14, zeigt drei Zersetzungsstufen.

1. Verdampfen der natürlich vorhandenen Feuchtigkeit aus der Zellulose bei Temperaturen von 100 - 110°C. Außer in der TG-Kurve zeigt sich die Massenabnahme von ca. 2 Gew.% in der DTG-Kurve als kleines relatives Minimum.
2. Bei einer Heizrate von 10°C/min beginnt die Hauptentgasung der Zellulose ab 240°C und führt zu einem Gewichtsverlust um weitere 60 Gew.%. In diesem schnellen zweiten Zersetzungsschritt mit der maximalen Gasentwicklung bei 315°C und dem ausgeprägten Minimum in der DTG-Kurve, bildet sich der Pyrolysekoks.
3. Ab 345°C beginnt die Entgasung des Kokes. Mit Erreichen von 600-620°C hat sich das Gewicht um weitere 12% reduziert.

Als Reststoff aus der Zellulosepyrolyse fallen ca. 26 Gew.% Pyrolysekoks an.

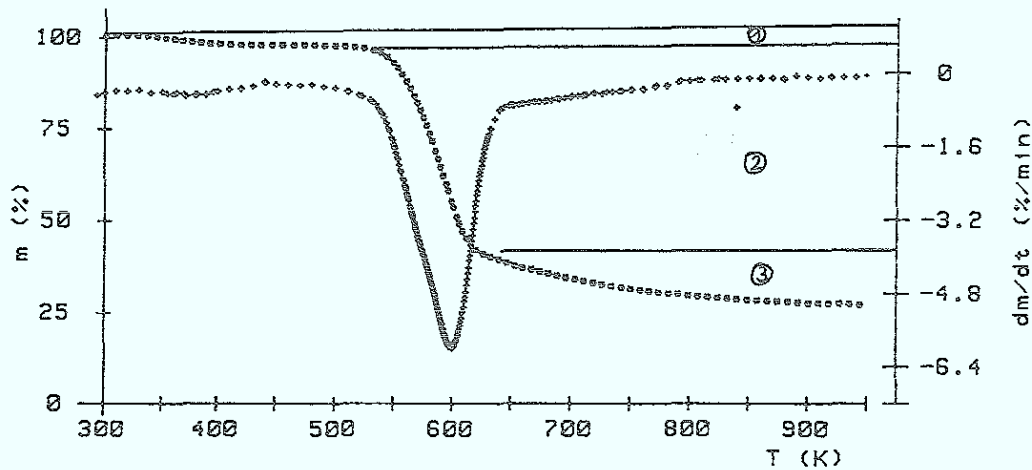


Abb. 6.14 Pyrolyse von Zellulose, 30°C/min

Ein Modell zur Beschreibung der Entgasung von Zellulose hat van Ginneken /78/ entwickelt. Das Modell mit differentieller Massen- und Energiebilanz richtet sich nach einem von Kilzer und Broido vorgeschlagen Reaktionsschema, Abb. 6.15.

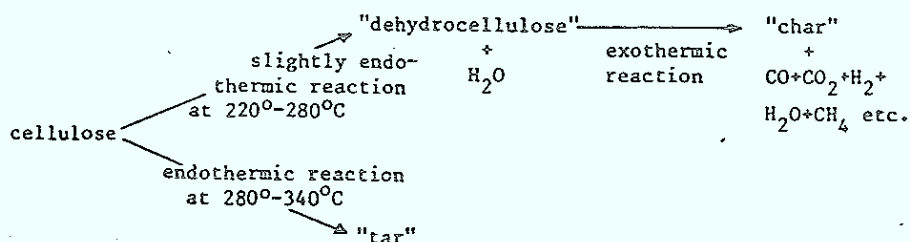
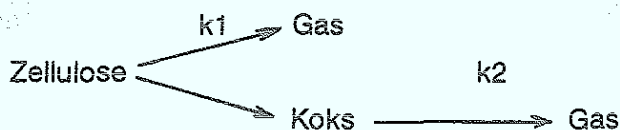


Abb. 6.15 Pyrolyse von Zellulose, Reaktionsschema nach Kilzer und Broido /78/

Shafizadeh schlägt in /41/ ein etwas anderes Modell vor. Um den mathematischen Aufwand zu verringern, wurde für die vorliegende Arbeit ein noch einfacheres Modell ohne Berücksichtigung der natürlich vorhandenen Feuchtigkeit verwendet.



Mit $A_1=3,1 \cdot 10^4 \text{ 1/s}$, $E_1=141,3 \text{ kJ/mol}$ für die primäre Entgasung und $A_2=500 \text{ 1/s}$, $E_2=68 \text{ kJ/mol}$ für die Entgasung des entstandenen Pyrolysekoks gelingt eine annähernde Beschreibung des Zersetzungsprozesses. Messung und Berechnung der Zersetzung von Zellulose sind für die Heizraten 10 und 30°C/min in Abb. 6.16 dargestellt.

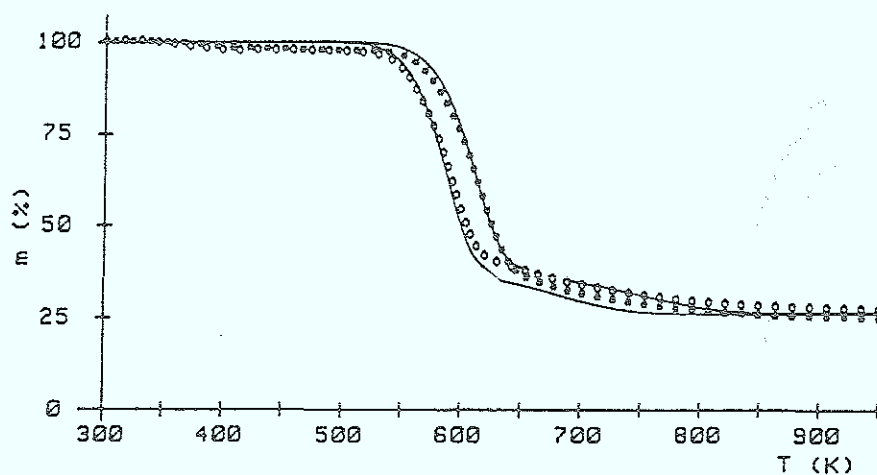


Abb. 6.16 Pyrolyse von Zellulose, o HR=10°C/min, * HR=30°C/min, — Berechnung

Zellulose-Aluminium

Die kinetische Auswertung der Pyrolyse von Zellulose-Aluminium-Verbunden mit den für PE und PET dargestellten Methoden zeigt, daß Aluminium keinen Einfluß auf die Zersetzung von Zellulose hat. Der Zellulosekoks haftet nicht an der Aluminiumfolie, sondern fällt bei geringster Berührung von der Aluminiumfolie ab.

6.1.2 Pyrolyse von Verbundmaterialien

Zellulose-Aluminium-Polyethylen

Die Zersetzung eines Verbundmaterials bestehend aus 64,6 Gew.% Zellulose, 7,2 Gew.% Aluminium und 28,2 Gew.% PE zeigt Abb. 6.17. Entsprechend der Pyrolyse des Einzelstoffs Zellulose verdampft zwischen 100-110°C die Feuchtigkeit aus der Zellulose. Bei einer Aufheizrate von 10°C/min beginnt ab 240°C die Entgasung der Zellulose, erreicht ihre maximale Geschwindigkeit bei 315°C (Minimum im DTG-Signal) und geht ab 345°C in die Koksentsgasung über. Bis zu diesem Zeitpunkt ist Polyethylen in die Schmelze übergegangen. Entsprechend der Pyrolyse des Einzelstoffs PE setzt die merkliche Entgasung von PE im Verbundwerkstoff ab 430°C ein und erreicht ihre maximale Entgasungsrate bei 485°C (zweites Minimum im DTG-Signal). Mit Erreichen von 510°C ist PE vollständig in die Gasphase übergegangen.

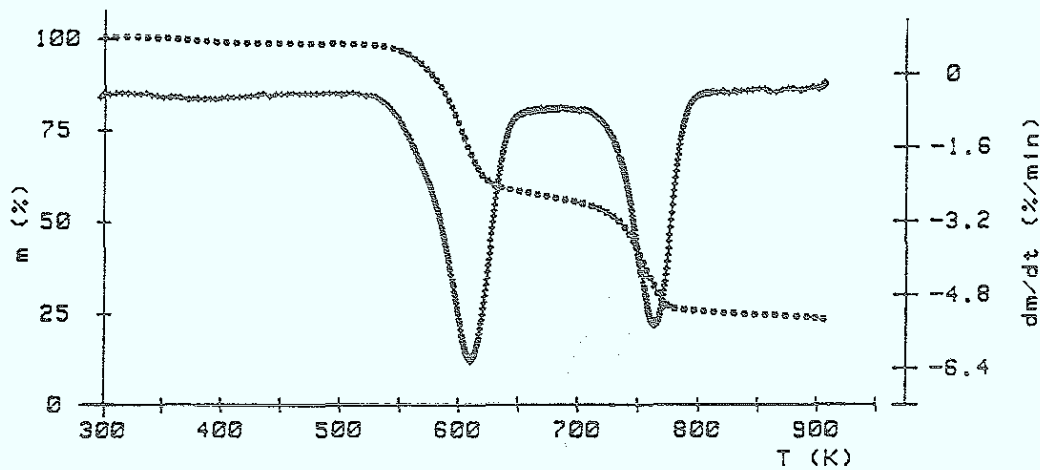


Abb. 6.17 Pyrolyse eines Zellulose-Aluminium-PE-Verbundes, $HR=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mit 64,6% Zellulose, 28,2% PE u. 7,2 % Aluminium

Die charakteristischen Umwandlungstemperaturen der Einzelstoffe Zellulose und PE sind auch bei der Pyrolyse des Verbundmaterials wiederzufinden. Weder durch Anwesenheit von Aluminium, PE oder Zellulose kommt es zu Verschiebungen. Die Überlagerung der Thermoanalysedaten von PE- und Zellulose-Einzelstoffpyrolyse zeigt im Vergleich mit den Daten der Verbundmaterialpyrolyse, daß sich die Zersetzungsgeschwindigkeiten bei der Verbundmaterialpyrolyse additiv aus den Zersetzungsgeschwindigkeiten der Einzelstoffe zusammensetzt. Aluminium hat keinen Einfluß auf die Zersetzung von PE und Zellulose. Eine gegenseitige Einflußnahme konnte nicht festgestellt werden.

Aus den kinetischen Daten der Einzelstoffpyrolysen von PE und Zellulose wurde durch additive Überlagerung die Zersetzung des Verbundwerkstoffs berechnet, Abb. 6.18.

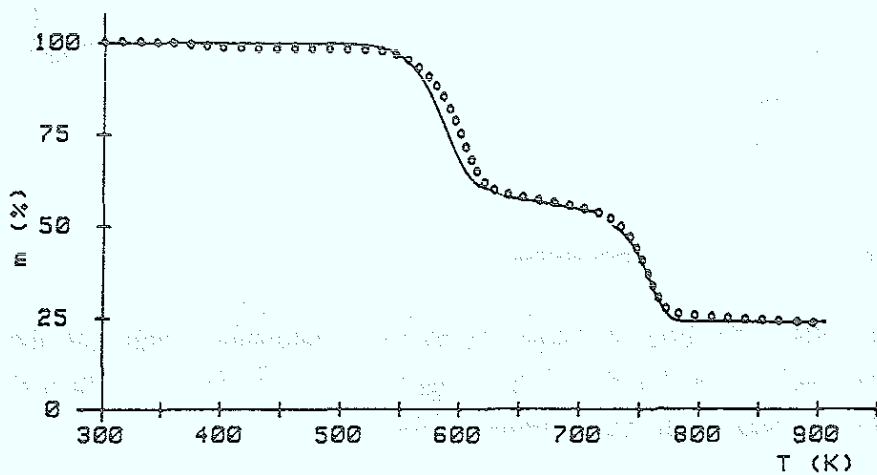


Abb. 6.18 Pyrolyse eines Zellulose-Aluminium-PE-Verbundes, $HR=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, aus 64,6% Zellulose, 28,2% PE u. 7,2 % Aluminium, $\circ$ Messung, — Berechnung

Polyethylen-Aluminium-Polyethylenterephthalat

Das Thermogramm der Pyrolyse eines Verbundmaterials bestehend aus 45 Gew.% PE, 16,8 Gew.% Aluminium und 38,2 Gew.% PET zeigt Abb. 6.19.

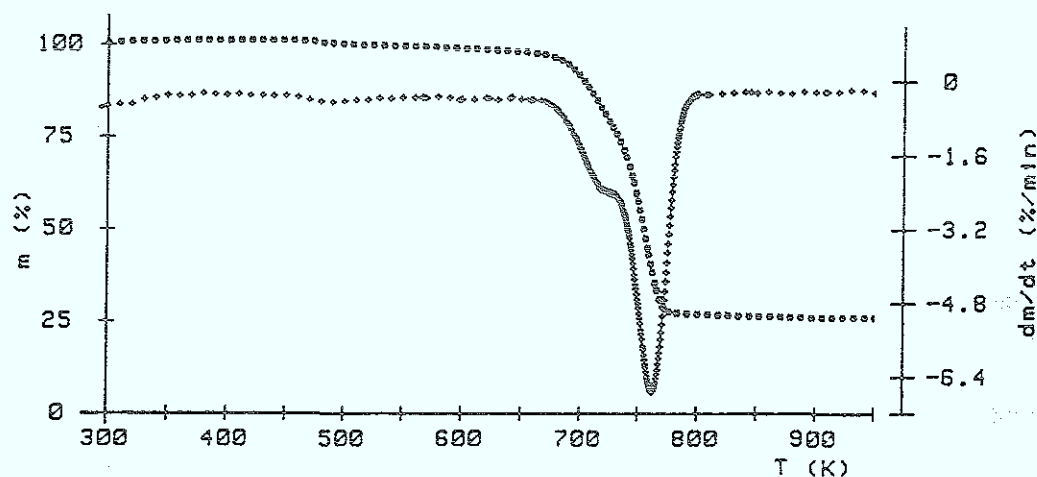


Abb. 6.19 Pyrolyse eines PE-Aluminium-PET-Verbundes, HR=10°C/min, aus 45% PE, 16,8% Aluminium u. 38,2% PET

Bei einer Aufheizrate von 10°C/min beginnt die Entgasung von PET bei 375°C und erreicht ihr Maximum bei 450°C (Schulter im DTG-Signal). Hier beginnt auch die Entgasung von PE. Die Gasentwicklung aufgrund der PET-Pyrolyse nimmt ab, die Gasentwicklung aufgrund der Entgasung von PE nimmt zu und erreicht wie bei der PE-Einzelstoff-Pyrolyse bei 485°C ihr Maximum. Mit Erreichen von 510°C ist die Entgasung von PET und PE vollständig abgeschlossen. PE ist vollständig in die Gasphase übergegangen, von PET liegt nur noch der Pyrolysekoks vor. Die Auswertung der kinetischen Daten zeigt, daß die Zersetzungskinetiken von PE und PET weder von Aluminium beeinflusst werden, noch sich gegenseitig beeinflussen. Wie für die anderen Verbundmaterialien ist mit den kinetischen Daten aus den Einzelstoffpyrolysen von PE und PET die Berechnung der pyrolytischen Zersetzung des PE-Aluminium-PET-Verbundes möglich.

6.1.3 Verweilzeiten und Zersetzungstemperaturen

Da sich die Materialien PE, PET und Zellulose in Verbundmaterialien während ihrer pyrolytischen Zersetzung nicht beeinflussen, eignen sich die kinetischen Ansätze zur Berechnung des Zersetzungsverlaufs von Verbundmaterialien.

Als Hilfestellung zur Einstellung von Verweilzeiten in technischen Anlagen wurden die Zersetzungszeiten von PE, PET, PVC und Zellulose in Abhängigkeit von verschiedenen Temperaturverläufen berechnet.

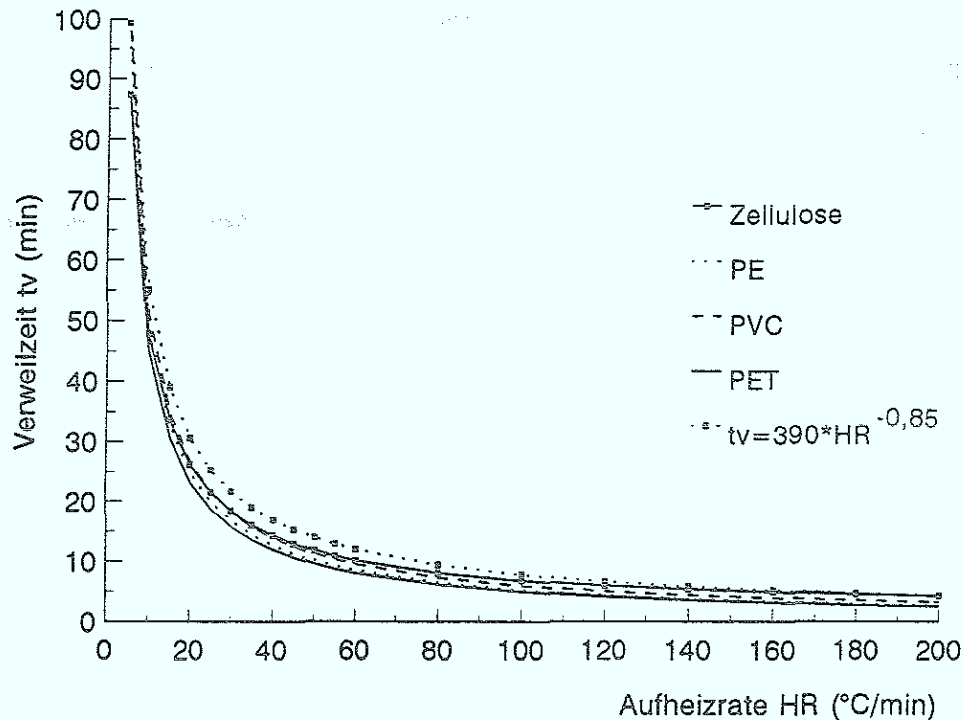


Abb. 6.20 Entgasungszeiten für Zellulose, PE, PVC, PET in Abhängigkeit von der Aufheizrate HR bis zum Erreichen der Endtemperatur von 600°C

Dabei wurde angenommen, daß mit dem Einbringen in den Reaktor die Temperatur im Einsatzmaterial linear bis zum Erreichen der Endtemperatur von 600°C zunimmt und dann konstant bleibt. Berechnet wurde die Zersetzung mit Aufheizraten von 10 - 200°C/min. Die notwendigen Verweilzeiten bis zur vollständigen Zersetzung der Materialien sind für diesen rampenförmigen Temperaturverlauf in Abb. 6.20 aufgetragen.

Um Verweilzeiten unter 20 Minuten zu erreichen, sind Aufheizraten von mehr als 40°C/min notwendig. Eine erhebliche Erhöhung der Aufheizraten auf mehr als 100°C/min bringt nur noch eine geringe Verkürzung der notwendigen Verweilzeiten.

Die doppelt logarithmische Auftragung $\log(t_v) = f(\log(HR))$ verdeutlicht den Zusammenhang zwischen notwendiger Verweilzeit und Heizrate, Abb. 6.21. Die geradenförmig verlaufenden Verweilzeitkurven wurden durch eine Geradengleichung mit der Steigung m und der Konstanten b angepaßt.

$$\log(t_v) = m * \log(HR) + \log(b)$$

Nach Umformung ergibt sich für die Verweilzeit:

$$t_v = b * HR^m \quad (\text{Gl. 6.1})$$

Die Parameter m und b wurden so berechnet, daß die Gleichung für alle einzusetzenden Verbundmaterialien die obere Grenze der notwendigen Verweilzeiten angibt. In der

Zahlenwertgleichung mit den beiden Parametern $m=-0,85$ und $b=390$ ist die Aufheizrate HR in ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) anzugeben. Die daraus zu berechnende Verweilzeit t_v hat die Einheit (min).

$$t_v(\text{min}) = 390 \cdot \text{HR} (^{\circ}\text{C}/\text{min})^{-0,85} \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Diese Gleichung ist als obere Grenze der notwendigen Verweilzeit in Abb. 6.20 dargestellt und ermöglicht bei Kenntnis der Aufheizrate für eine Endtemperatur von 600°C eine sichere Abschätzung der Verweilzeiten für PE - PET - PVC - Zellulose - Aluminium - Verbundmaterialien.

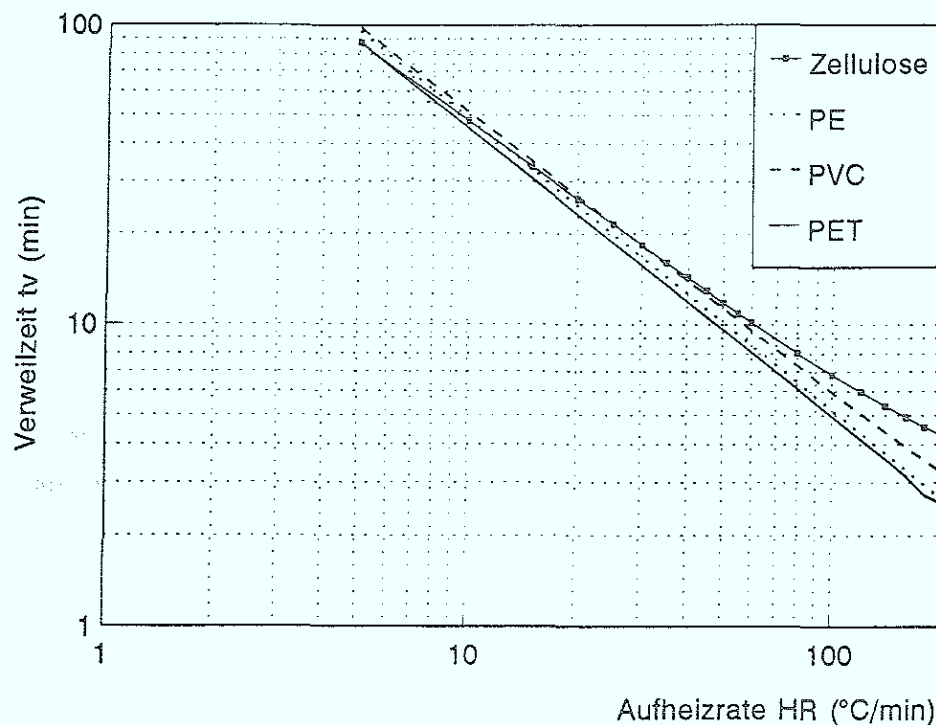


Abb. 6.21 Entgasungszeiten für Zellulose, PE, PVC, PET in Abhängigkeit von der Aufheizrate HR bis zum Erreichen der Endtemperatur von 600°C

Während sich die Verweilzeiten bis zur vollständigen Zersetzung von PE, PET, PVC und Zellulose für Heizraten über $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ nur wenig unterscheiden, zeigen sich im Zersetzungsverlauf der verschiedenen Materialien erhebliche Unterschiede.

Die Temperaturbereiche für verschiedene Aufheizraten, Materialien und Zersetzungsstufen sind in Tab. 6.1 zusammengestellt. Die Daten wurden auf der Grundlage der in Kap. 6.2.1 ermittelten kinetischen Parameter berechnet.

Die HCl-Abspaltung von PVC wurde entsprechend der Darstellungen in Kap. 6.2.1 in die drei Stufen schnelle Entgasung von HCl, langsame Entgasung von HCl, Polykettenzersetzung eingeteilt. Der Bereich der langsamen HCl-Abspaltung überschneidet sich mit der Zersetzung der Polyketten.

Aufheizrate °C/min	PE °C	PET °C	PVC		Zellulose	
			HCl-Abspaltung schnell-langsam °C	Polyen- Zersetzung °C	prim. Gas- Abspaltung °C	Koks- entgasung °C
5	420-496	362-457	228-281-363	356-509	229-330°C	330-456
10	428-506	372-470	233-288-391	370-531	238-344°C	344-497
50	447-530	395-501	247-304-467	406-587	263-380°C	380-<600
100	456-540	406-515	253-311-505	423-<600	274-397°C	397-<600
200	464-551	417-530	259-319-547	440-<600	286-414°C	414-<600

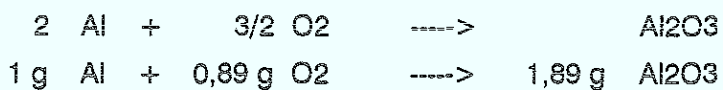
Tab. 6.1 Zersetzungstemperaturen

Im Vergleich des Zersetzungsfortschritts der verschiedenen Materialien läßt sich die Pyrolyse von Verbunden in die drei Temperaturbereiche

1. 100 - 110°C Verdampfen von Wasser
2. 230 - 400°C HCl-Abspaltung von PVC und primäre Zelluloseentgasung
3. 400 - 600°C PE, PP, PET, und Polyenzersetzung, Zellulosekoksentgasung einteilen.

6.1.4 Oxidation von Aluminium

Die Oxidation von Aluminium zu Aluminiumoxid ist mit einer Massenzunahme verbunden. Bei vollständiger Oxidation des Aluminiums nach



nimmt das Probengewicht um 89 Gew.% zu.

Um die Oxidationsneigung von Aluminium auch über seinen Schmelzpunkt (Smp.=660°C) hinweg zu untersuchen, wurde die Gewichtszunahme einer 8µm dicken Aluminiumfolie in reiner Sauerstoffatmosphäre in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit gemessen, Abb. 6.22.

Dazu wurde die Probe mit einer Aufheizrate von 10°C/min auf 600°C erwärmt, die Temperatur für eine Stunde auf 600°C gehalten, weiter mit einer Heizrate von 10°C/min auf die 1350°C erwärmt und die Aluminiumfolie bei dieser Endtemperatur einer weiteren Haltezeit von 60 min ausgesetzt.

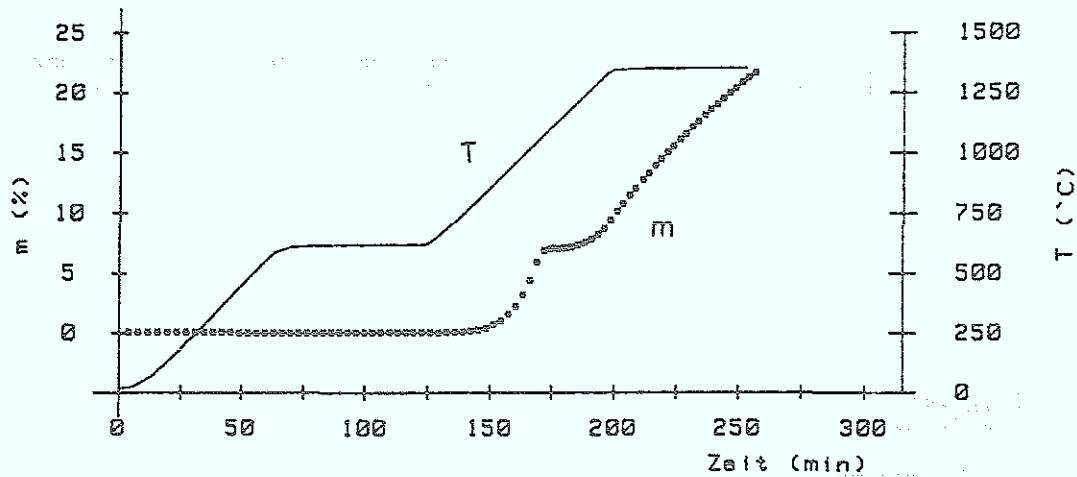


Abb. 6.22 Oxidation von Aluminium in Sauerstoffatmosphäre, 1 bar

Während der Erwärmung auf 600°C und der Haltezeit von 60 min kam es zu keiner merklichen Gewichtszunahme. Erst nachdem Aluminium bei 660°C in die Schmelze übergegangen war, kam es ab 700°C zu einer ersten Massenzunahme von 8 Gew.%. Dabei bildete sich eine dicke Oxidschicht um die Schmelze und verlangsamte durch ihre Sperrwirkung die weitere Oxidation (Stufe in der Massenzunahme). Mit zunehmender Temperatur erhöhte sich die Diffusionsgeschwindigkeit von Aluminiumionen und Sauerstoff durch die Oxidschicht so weit, daß die Oxidschicht weiter wuchs und bis zum Abbruch des Versuchs 25% des Aluminiums oxidiert waren.

6.2 Laborpyrolyse

Die Versuchsvorbereitung und -durchführung betrug für die Mehrzahl der Versuche ca. 5-7 Stunden. Während des 3-stündigen Vorheizens des Laborpyrolysereaktors wurden Reaktor und Abgasstrecke mit Inertgas gespült und die Anlage auf Dichtigkeit und Funktionstüchtigkeit geprüft. Die Zufuhr von Pyrolyseeinsatzstoffen erfolgte dann über einen Zeitraum von 1,5 - 2,5 Stunden, in denen insgesamt je nach Schüttdichte zwischen 0,75 - 3,75 kg Einsatzmaterial zugeführt wurden. In Abhängigkeit von Temperatur, Feststoffverweilzeit und Einsatzmaterial war der stationäre Zustand nach 5 - 55 Minuten erreicht. Nach Beendigung der Materialzufuhr waren noch ca. 0,5 - 1,5 Stunden bis zur Beendigung der Gasentwicklung und dem Abschluß des Versuchs notwendig.

Bei Vorgabe der Wandtemperaturen in den Reaktorzonen I, II und III wurden in allen drei Reaktorzonen die Temperaturen in der Paddelwelle und die Gastemperaturen in Zone I und III gemessen. Dabei stellten sich insbesondere bei der Pyrolyse der Einzelstoffe PE und PET in Reaktorzone I erhebliche Temperaturunterschiede zwischen Wand, Paddelwelle und Gasraum ein, Tab 6.2.

Temperaturen Zone I			Temperaturen Zone II			Temperaturen Zone III		
Wand	Welle	Gas	Wand	Welle	Gas	Wand	Welle	Gas
570°C	362°C	244°C	570°C	545°C	-	570°C	549°C	449°C
600°C	398°C	251°C	600°C	569°C	-	600°C	590°C	472°C
620°C	418°C	294°C	620°C	598°C	-	620°C	608°C	484°C

Tab 6.2 Reaktortemperaturen für die Pyrolyse von PE und PET

Die Temperaturunterschiede in Zone I sind im wesentlichen auf anlagenbedingte Wärmeverluste im Eintrittsbereich zurückzuführen. Dazu kommt, daß in Reaktorzone I ein Großteil der benötigten Wärme von der Reaktorwand an das Material übertragen wird und dadurch die Temperatur an der Welle und die Gastemperatur sehr niedrig ist. In Reaktorzone II und III sind die Temperaturunterschiede zwischen Wand, Welle und Gas nur noch gering. Die tatsächliche Temperatur des Einsatzmaterials in den drei Reaktorzonen konnte nicht gemessen werden. Verändern der Parameter Materialzugabe und Feststoffverweilzeit haben nur einen geringen Einfluß auf die Temperaturen in den Reaktorzonen.

Bei Wandtemperaturen unterhalb von 570°C in Zone I (Wellentemperatur < 400°C) tritt Anbacken der Polymerschmelze an der Welle und im Eintrittsbereich auf. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten für PE und PET sind bei 400°C noch so langsam, daß die Anbackungen während des Versuchsverlaufs immer weiter zunahmten und innerhalb von wenigen Minuten zur Verstopfung des Reaktors führten. Anbackungen und Verstopfungen lassen sich durch Erhöhen der Eintrittstemperatur vermeiden. Als minimale Eingangstemperatur wurde 570°C gewählt.

Aluminium hat eine Schmelztemperatur von 660°C. Schon bevor die Schmelztemperatur erreicht wird, verlieren die dünnen Aluminiumfolien ihre Festigkeit und zerfallen bei mechanischer Beanspruchung in kleine Flitter. Durch eine Beschränkung der Reaktorwandtemperaturen für Aluminiumverbundmaterialien auf 620°C und den ausreichenden Temperaturabstand vom Schmelzpunkt wurden Anschweißungen von Aluminium an der Reaktorwand und mechanische Zerstörung der Aluminiumfolien vermieden.

Als Arbeitsbereich ergibt sich damit ein Temperaturfenster von 570 - 620°C.

Obwohl der Laborpyrolysereaktor die unterschiedliche Einstellung der Wandtemperaturen in den drei Reaktorzonen erlaubt, wurde für die Pyrolyse von Verbundmaterialien in allen drei Reaktorzonen entweder die minimal mögliche Temperatur von 570°C oder die maximal mögliche Temperatur von 620°C eingestellt. Für die Pyrolyse der Einzelmaterialien PE und PET wurde in zwei gesonderten Versuchsreihen speziell die Entstehung von PAH untersucht und deshalb Reaktortemperaturen bis 800°C gefahren.

Die Einzelstoffe PE und PET wurden in Granulatform zugegeben, alle flächigen und stückigen Materialien (Zellulose, Verbundfolien, Hausmüllfraktion) wurden auf ca. 3 mm Korngröße geschreddert. Versuche, größere Folienstücke durch das Doppelschleusensystem in den Reaktor zu fördern, scheiterten durch Brückenbildung innerhalb in der Schleuse.

6.2.1 Pyrolyse von Kunststoffen und Zellulose

Polyethylen

Polyethylen wurde als Granulat in einer Versuchsreihe von 5 Versuchen bei Reaktorwandtemperaturen von 600, 650, 700, 750 und 800°C pyrolysiert. Mit dem Eintragen des Kunststoffs in den Reaktor bildete sich eine Polymerschmelzlinse in dem Reaktorrohr, die langsam entgaste. In Abhängigkeit von der Reaktorwandtemperatur stellte sich nach 22-52 Minuten ein Gleichgewicht zwischen zugeführter Kunststoffmenge und der Entgasung der PE-Schmelze im Reaktor ein.

PE wurde pyrolytisch vollständig in Gas und Öl umgewandelt. Es entstand kein Pyrolysekoks. Die Massenbilanz in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur ist in Tab. 6.3 gegeben.

Versuch	Massenbilanz (Gew.%)			Reaktortemperaturen Zone I (°C)			Zersetzungszeit (min)
	Gas	Öl	Koks	Wand	Welle	Gas	
PE 600°C	71,57	28,43	0	600	397	153	52
PE 650°C	69,08	30,92	0	650	455	200	46
PE 700°C	80,89	19,11	0	700	502	241	33
PE 750°C	79,20	20,80	0	750	537	279	23
PE 800°C	83,88	13,12	0	800	580	352	22

Tab. 6.3 Pyrolyse von PE 600-800°C, Massenbilanzen, Reaktortemperaturen, Zersetzungszeiten

Mit zunehmender Pyrolysetemperatur verschiebt sich die Massenbilanz zugunsten einer erhöhten Pyrolysegasentwicklung. Die niedrigen Wellen- und Gastemperaturen in Zone I weisen auf niedrige Temperaturen in den Polymerschmelzen hin, so daß die Entgasung entsprechend langsam verläuft.

Gaskomponenten in (Vol%)	PE 600°C	PE 650°C	PE 700°C	PE 750°C	PE 800°C
H ₂	4,517	5,974	10,452	12,370	18,731
O ₂	1,066	0,733	0,810	0,916	0,538
N ₂	0,371	0,110	0,352	0,180	0,170
CO	0,064	0,037	0,046	0,051	0,047
Methan	14,786	16,700	25,140	29,165	36,088
CO ₂	0,049	0,020	0,032	0,078	0,013
Ethen	24,507	27,370	29,143	27,634	27,301
Ethin	-	0,009	0,058	0,108	0,170
Ethan	12,142	11,688	11,485	8,756	6,438
Propen	22,458	23,523	15,813	7,900	2,767
Propan	4,728	2,327	1,409	0,610	0,151
Propadien	-	0,016	0,027	0,036	0,016
Propin	-	3,588	0,036	0,049	0,046
1-Buten	6,075	2,768	1,170	0,376	0,097
Butan+1,3-Butadien	3,362	0,966	1,658	1,335	0,841
trans-2-Buten	1,216	0,726	0,440	0,221	0,071
cis-2-Buten	0,879	0,162	0,320	0,199	0,066
1-Penten	1,690	0,693	0,087	0,202	0,130
Pentan+trans-2-Penten	1,062	1,431	0,690	1,038	0,476
Pentadien	0,311	0,399	0,126	0,374	0,183
Hexen	0,273	0,226	0,010	0,231	0,020
Hexan+Cyclohexan	-	0,077	0,025	0,256	0,077
Benzol	0,123	0,425	0,627	7,290	5,180

Tab 6.4 Pyrolyse von PE 600-800°C, Gasanalyse

Die Hauptprodukte des PE-Pyrolysegas sind H₂, Alkane, Alkene, Alkadiene und Benzol, Tab. 6.4. Mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur nehmen die Volumenanteile an H₂ und CH₄ zu. Ethen verändert seine Konzentration nur wenig. Wie Abb. 6.23 deutlich zeigt, nimmt mit steigender Temperatur der Anteil längerkettiger paraffinisch-olefinischer Kohlenwasserstoffe ab.

Der geringe Benzolanteil von 0,123 und 0,425 Vol% bei 600°C und 650°C steigt ab 700°C deutlich an. Ab 750°C ist Benzol mit einer Konzentration von 7,29 Vol% neben H₂, Methan

und Ethen Hauptprodukt in der Gaszusammensetzung. Alkene sind im Vergleich zu Alkanen und Alkadienen mindestens um den Faktor 2 stärker vertreten.

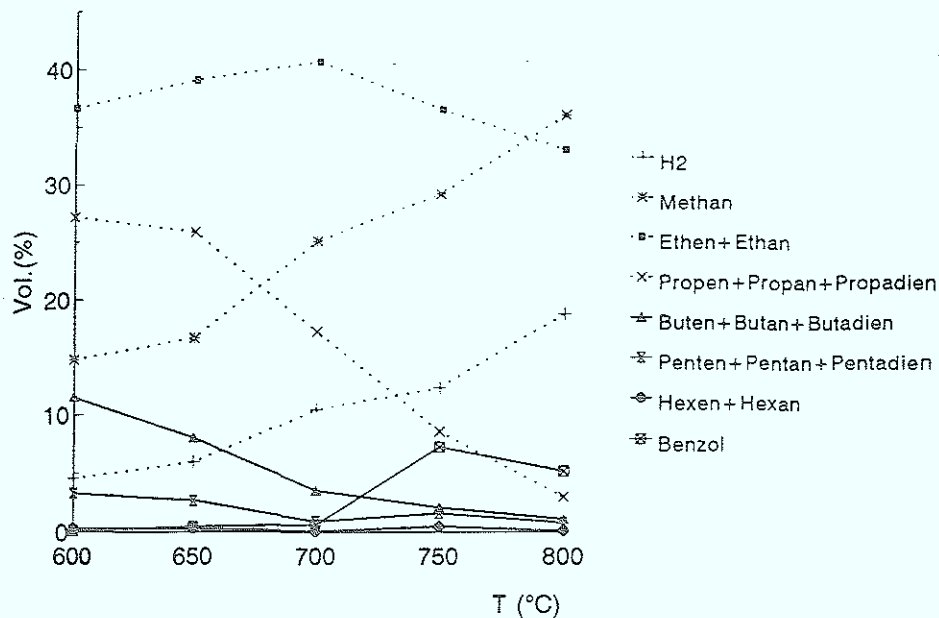


Abb. 6.23 Pyrolyse von PE 600-800°C, Gasanalyse

Das Chromatogramm des Pyrolyseöls bei 600°C, Abb. 6.24 zeigt den paraffinisch - olefinischen Charakter des Öls. Alkan, Alken und Alkadien derselben Kohlenstoffanzahl bilden jeweils eine Dreiergruppe. Der erste Peak ist dem Alkan, der Haupt-Peak dem Alken und der abschließende Peak den Alkadienen zuzuordnen. Mit zunehmender Kettenlänge sinkt der prozentuale Anteil des entsprechenden Paraffins im Öl.

Das Pyrolyseöl setzt sich zu 70 Gew.% aus aliphatischen, zu 28,6 Gew.% aus den mit HPLC identifizierten und quantifizierten ein- und zweikernigen Aromaten Benzol, Toluol, Styrol und Naphthalin und zu 0,4 Gew.% aus mehrkernigen Aromaten zusammen. Das Verhältnis von aliphatisch zu aromatisch gebundenen Wasserstoffprotonen wurde mittels NMR zu $H_{\text{aliph.}}:H_{\text{arom.}} = 86\%:14\%$ bestimmt.

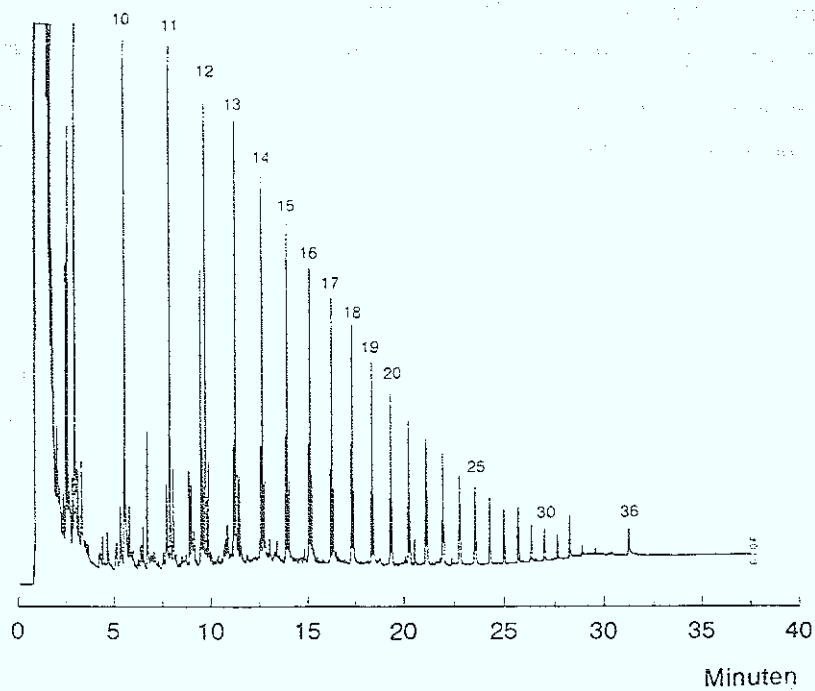


Abb. 6.24 Pyrolyse von PE 600°C, Gaschromatogramm des Pyrolyseöls

Das Chromatogramm von Pyrolyseöl bei 700°C zeigt ein gänzlich anderes Bild, Abb. 6.25

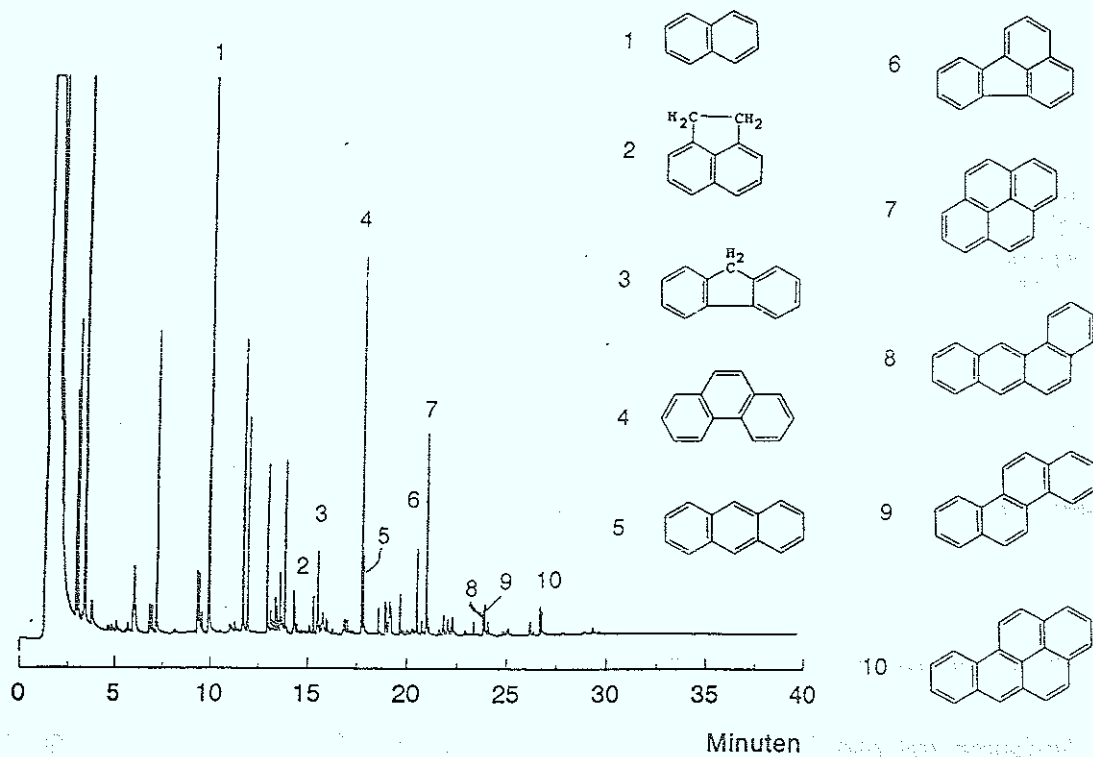


Abb. 6.25 Pyrolyse von PE 700°C, Gaschromatogramm des Pyrolyseöls

Peakidentifikation:

- | | | | | |
|----------------|---------------|--------------------|---------------|-----------------|
| 1 Naphthalin | 2 Acenaphthen | 3 Fluoren | 4 Phenanthren | 5 Anthracen |
| 6 Fluoranthren | 7 Pyren | 8 Benz(a)anthracen | 9 Chrysen | 10 Benz(a)pyren |

Langkettige paraffinische und olefinische Kohlenwasserstoffe sind nur noch in geringen Anteilen vorhanden. Hauptprodukte sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Styrol, Xylol, Naphthalin und Phenanthren. Als Nebenprodukte entstehen weitere mehrkernige Aromaten. Mit zunehmender Temperatur hat ein Wechsel von aliphatischen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen stattgefunden. Makroskopisch drückt sich dieser Wechsel durch eine Dichtezunahme und eine Zunahme des Kohlenstoffgehaltes, gekoppelt mit einer Abnahme des Wasserstoffgehaltes im Pyrolyseöl aus.

Für die Pyrolysetemperaturen 600°C, 700°C und 800°C wurden die Verhältnisse von aliphatisch zu aromatisch gebundenen Wasserstoffprotonen ermittelt. Bei 600°C sind 86% der Wasserstoffprotonen aliphatisch gebunden. Dieser Anteil geht bei Temperaturerhöhung auf 700°C auf 23,3%, bei weiterer Temperaturerhöhung auf 800°C auf 8,4% zurück, Tab. 6.5.

aromatische Pyrolyseöl- komponenten	PE 600 C (mg/ml)	PE 650°C (mg/ml)	PE 700°C (mg/ml)	PE 750°C (mg/ml)	PE 800°C (mg/ml)
Benzol	30,70	151,10	211,60	231,50	226,20
Toluol	182,30	210,50	135,40	89,20	46,50
Styrol	6,70	29,90	43,50	57,40	57,20
Naphthalin	6,50	33,70	72,40	151,80	164,60
Acenaphthen	0,20	0,90	1,30	2,00	1,80
Fluoren	0,40	2,10	3,30	5,00	6,40
Phenanthren	1,10	6,20	16,00	34,70	43,60
Anthracen	0,20	1,50	4,20	8,20	11,20
Fluoranthren	0,30	1,30	3,40	7,30	11,30
Pyren	0,70	2,80	7,40	25,00	29,40
Benz(a)anthracen	1,10	0,50	5,20	3,20	4,80
Chrysen	0,10	1,00	3,10	7,20	9,90
Benzo(b)fluoranthren	0,10	0,40	1,00	1,80	2,50
Benzo(k)fluoranthren	0,03	0,10	0,30	0,90	1,30
Benz(a)pyren	0,20	0,90	2,30	3,80	7,80
Dibenzo(a,h)anthracen	0,03	0,20	0,20	0,20	0,40
Benzo(ghi)perylene	0,20	0,70	1,40	3,20	4,70
Indeno(123-cd)pyren	0,10	0,20	0,80	1,50	3,10
Summe PAH	4,76	18,80	49,90	104,00	138,20
Kondensatdichte g/cm ³	0,79	0,90	0,96	0,97	1,01
C-Gehalt Gew.%	88,01	91,04	91,51	91,73	92,63
H-Gehalt Gew.%	12,10	9,08	7,53	6,81	6,54
Haliph/Harom.	86%/14%	23,3%/76,6%		8,4%/91,5%	

Tab. 6.5 Pyrolyse von PE 600-800°C, Ölanalyse

Der Abnahme der aliphatisch gebundenen Kohlenwasserstoffprotonen steht die Zunahme der aromatisch gebundenen Wasserstoffprotonen gegenüber. Im Temperaturbereich von 600°C nach 700°C vollzieht sich der Hauptwechsel von vorwiegend aliphatischen Ölinhaltsstoffen zu vorwiegend aromatischen Ölinhaltsstoffen.

Die Temperaturerhöhung von 600°C auf 700°C und 800°C führt zur weiteren Zersetzung der ursprünglich paraffinisch-olefinischen Kohlenwasserstoffe zu kleineren Molekülen Ethen, Propen, Buten, Butadien, etc.. Aus diesen Molekülen entstehen in Sekundärreaktionen in der Gasphase aromatische Kohlenwasserstoffe, Kap. 3.2.1.

Benzo(a)pyren ist als PAH-Leitsubstanz bezüglich Toxizität und krebserzeugender Wirkung der am besten untersuchte polyaromatische Kohlenwasserstoff. Die Charakteristik der temperaturabhängigen Zunahme von Benzo(a)pyren im Pyrolyseöl, Abb. 6.26, ist auch bei allen anderen PAH und bei der Pyrolyseöldichte wiederzufinden.

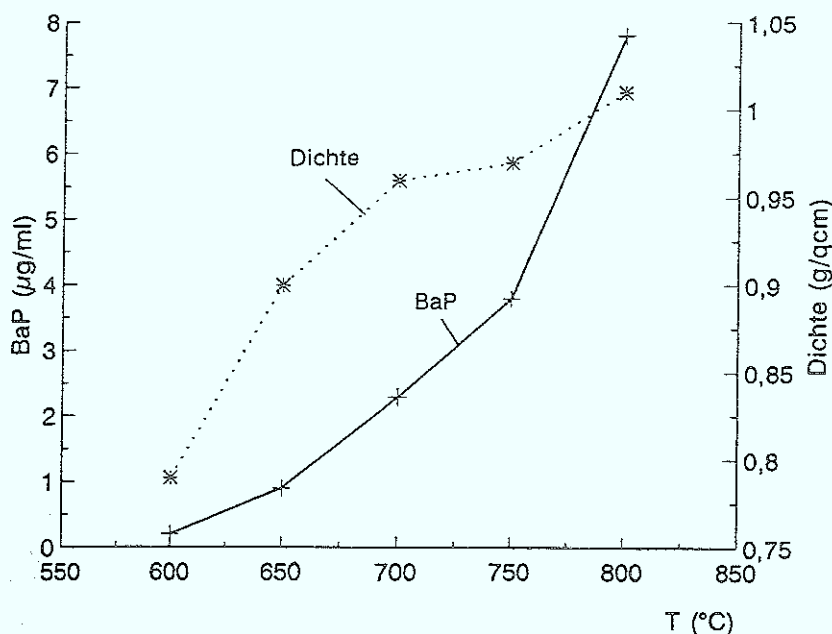


Abb. 6.26 Pyrolyse von PE 600-800°C, BaP-Konzentration und Pyrolyseöldichte

Polyethylenterephthalat

Die gleiche Versuchsreihe zur Untersuchung der Entstehung von PAH wurde für PET durchgeführt. PET wurde in Granulatform zugegeben und bildete ebenfalls eine Polymerschmelzlinse in der ersten Reaktorzone. Wegen der niedrigen Wellen- und Gastemperaturen in Reaktorzone I bei den eingestellten Wandtemperaturen von 600°C und 650°C wurde die Schmelze während der Versuchsdauer nicht vollständig entgast. Reste der viskosen Schmelze fanden sich nach Versuchsabschluß noch an der Welle und im Eintragsbereich, so daß keine exakte Massenbilanz erstellt werden konnte. Erst ab 700°C war die Temperatur für eine vollständige Entgasung von PET hoch genug.

Als Pyrolyseprodukte entstanden bei 600°C und 650°C Pyrolysegas, pulverförmiges hellgelbes Sublimat und Pyrolysekoks. Es entstand kein Pyrolyseöl. In einem ersten Versuch kondensierte das Sublimat im ersten Gaskühler und verstopfte die Abgasstrecke.

Eine aufwendige Reinigung des Kühlers und eines Teiles der Abgasstrecke waren notwendig. Daraufhin wurde vor den ersten Kühler ein Glasgefäß gehängt, in dem sich das Sublimat niederschlagen konnte. Nach Einbau des Sublimationskolbens konnte das Sublimat dem Gefäß entnommen werden.

Ab 700°C entstand neben Pyrolysegas, Sublimat und Koks auch Pyrolyseöl. Bei der gemeinsamen Kondensation von Sublimat und Pyrolyseöl im ersten Gaskühler wurde das Sublimat von dem Pyrolyseöl aufgenommen. Das eingebaute Sublimationsgefäß konnte wieder abgebaut werden. Da die Massenbilanzen für die Temperaturen 600°C und 650°C nicht exakt erstellt werden konnten, wurden die Bilanzen unter Zuhilfenahme der Ergebnisse aus der Thermogravimetrie geschätzt, Tab. 6.6.

Versuch	Massenbilanz (Gew.%)		
	Gas	Sublimat-Öl	Koks
PET 600°C	(60,00)	(20,00)	(20,00)
PET 650°C	(65,00)	(20,00)	(15,00)
PET 700°C	73,75	17,05	9,20
PET 750°C	77,67	13,18	9,14
PET 800°C	80,94	11,14	7,92

Tab. 6.6 Massenbilanz PET Pyrolyse () Schätzwert

Gaszusammensetzung in (Vol%)	PET 600 C	PET 650°C	PET 700°C	PET 750°C	PET 800°C
H ₂	6,956	8,502	8,588	11,259	26,150
O ₂	fehlt!	0,467	1,046	2,368	0,742
N ₂	1,787	0,655	0,366	0,272	0,240
CO	41,892	57,339	50,783	39,782	34,081
Methan	11,861	13,907	11,409	10,974	9,608
CO ₂	24,566	14,496	25,399	30,805	25,199
Ethen	2,014	2,356	1,701	1,298	1,018
Ethin	0,348	0,111	0,043	0,012	0,013
Ethan	0,840	0,812	0,486	0,266	0,102
Propen	0,583	0,389	0,144	0,055	0,024
Propan	0,047	0,028	-	-	-
Propadien	-	-	-	-	-
Propin	0,010	0,005	-	-	-
Acetaldehyd	2,397	0,525	0,017	0,003	-
1-Buten	0,053	0,020	-	-	-
Butan+1,3-Butadien	0,042	0,035	0,006	0,007	0,004
trans-2-Buten	0,018	0,009	-	-	-
cis-2-Buten	0,008	0,007	-	-	-
1-Penten	-	-	-	-	-
Pentan+trans-2-Penten	0,017	0,007	-	0,007	-
Pentadien	-	-	-	-	-
Hexen	-	-	-	-	-
Hexan+Cyclohexan	-	-	-	-	-
Benzol	0,185	0,318	0,012	2,830	2,792

Tab. 6.7 Pyrolyse von PET, Gasanalyse

Die Hauptgaskomponenten der PET-Pyrolyse für alle untersuchten Temperaturen sind H₂, CO, CO₂ und Methan und Ethen, Tab. 6.7.

H₂ nimmt mit der Temperatur von 7 auf 27 Vol% zu. CO und CO₂ haben zusammen einen Volumenanteil von 59-76 Vol%, Methan ändert seinen Anteil nur wenig und liegt zwischen 9,6 und 13,9 Vol%. Ethylen hat einen Volumenanteil von 1-2,35 Vol%. Da im Ideal-PET keine Alkylketten länger als Ethylen vorkommen, sind langkettige paraffinisch-olefinische Kohlenwasserstoffe nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden. Diese langkettigen Kohlenwasserstoffe sind auf die nicht ideale Struktur der PET-Moleküle zurückzuführen. Benzol nimmt mit der Temperatur von 0,185 auf 2,83 Vol% zu. Als Sauerstoffverbindung entsteht bei niedrigen Temperaturen Acetaldehyd.

Das Sublimat wurde zur Analyse in Hexan gelöst. Der unlösliche Anteil wurde mittels Infrarot-Spektroskopie als Terephthalsäure identifiziert. Die Inhaltstoffe des löslichen Anteils wurde gaschromatografisch getrennt und nacheinander mittels Infrarot-Spektroskopie identifiziert. In Abb. 6.27 sind die identifizierten Substanzen den Peaks im Gaschromatogramm zugeordnet.

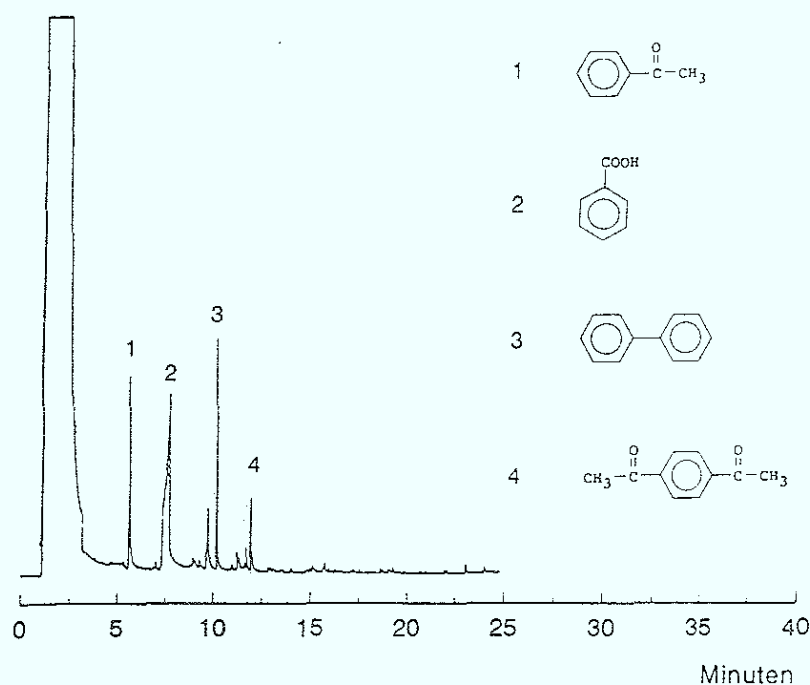


Abb. 6.27 Pyrolyse von PET, 600°C Gaschromatogramm vom hexanlöslicher Anteil des PET-

Sublimats, Peakidentifikation:

1 Acetophenon, 2 Benzoesäure, 3 Biphenyl, 4 Diacetylbenzol

Tab. 6.8 zeigt die quantitative Auswertung der Sublimatanalyse.

Sublimat	PET 600°C und 650°C
Hauptprodukte	
Terephthalsäure	35 Gew. %
Benzoessäure	40 Gew. %
Acetophenon	8 Gew. %
Biphenyl	4 Gew. %
Diethylbenzol	2 Gew. %
Nebenprodukte und Spuren	siehe Tab. 6,9

Tab. 6.8 Pyrolyse von PET, 600-650°C, Sublimatanalyse

Mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 700°C bis 800°C entstand durch fortschreitende Zersetzung des Sublimats zunehmend mehr Pyrolyseöl. Bei 700°C bildeten Öl und Sublimat eine dickflüssige Suspension, die mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 750°C und 800°C durch Zersetzung des Sublimats zunehmend dünnflüssiger wurde. Das Hauptzersetzungsprodukt des Sublimats ist Benzol, Tab.6.9.

Pyrolyseölkompontenten	PET 600°C Sublimat (mg/g)	PET 650°C Sublimat (mg/g)	PET 700°C Öl / Sublimat (mg/ml)	PET 750°C Öl / Sublimat (mg/ml)	PET 800°C Öl / Sublimat (mg/ml)
Benzol	-	-	56,70	382,00	409,60
Toluol	-	-	4,80	61,50	Spur
Naphthalin	2,70	11,6	28,70	39,70	59,90
Acenaphthen	0,20	0,60	0,60	0,20	0,40
Fluoren	0,60	1,40	3,60	4,80	6,20
Phenanthren	1,80	5,40	18,50	27,00	40,70
Anthracen	0,20	0,60	3,10	3,20	5,10
Fluoranthren	0,20	0,40	2,90	3,00	7,00
Pyren	0,20	0,40	3,60	1,40	3,70
Benz(a)anthracen	0,10	0,50	1,40	1,60	2,20
Chrysen	0,20	0,30	2,10	2,20	3,80
Benzo(b)fluoranthren	0,10	0,30	1,20	1,20	2,60
Benzo(k)fluoranthren	0,02	0,03	0,20	0,30	0,10
Benzo(a)pyren	0,04	0,20	1,20	0,80	1,40
Dibenzo(a,h)anthracen	0,02	0,10	0,20	0,04	-
Benzo(ghi)perylene	0,02	0,050	0,51	0,20	-
Indeno(123-cd)pyren	0,04	0,20	0,90	0,40	-
Summe PAH	3,74	10,48	40	46,34	73,20
Dichte in (g/cm ³)	-	-	1,03	0,95	0,95
C-Gehalt Gew. %	70,25	72,74	80,73	91,07	92,18
H-Gehalt Gew. %	5,12	5,44	7,57	7,06	7,24

Tab. 6.9 Pyrolyse von PET, Sublimat - Kondensat-Analyse

Die Entstehung der Hauptprodukte der Pyrolyse von PET sind mit den Reaktionswegen nach Ohtani, Kimura und Tsuge, Kap. 3.1.2, zu erklären. Die verschieden großen Molekül-

bruchstücke unterliegen ihrerseits weiteren Zersetzungsreaktionen, so daß bei 600-650°C und ausreichender Verweilzeit die Zersetzung bis zur Terephthalsäure und zur Benzoesäure fortschreitet.

Der stückig anfallende Pyrolysekoks von PET hat einen grafitischen Glanz. Im Koks sind für alle Temperaturen ca. 0,3-0,9 Gew.% Kondensat enthalten. Die PAH-Analyse des Koks ist in Tab. 6.10 zusammengefaßt. Der Kohlenstoffgehalt der PET-Kokse liegt bei Pyrolysetemperaturen von 600°C und 650°C über 90 Gew.%.

PAH Gehalte im Pyrolyse- Koks in (µg/g)	PET 600°C	PET 650°C	PET 700°C	PET 750°C	PET 800°C
Acenaphthen	0,30	-	-	-	0,07
Fluoren	4,20	0,40	-	-	0,40
Phenanthren	27,70	5,40	6,80	0,70	3,80
Anthracen	3,00	1,20	1,40	0,20	0,70
Fluoranthren	10,10	3,30	6,30	0,30	4,30
Pyren	14,80	6,30	7,90	0,20	4,20
Benz(a)anthracen	8,80	2,00	5,60	0,50	5,20
Chrysen	13,60	3,70	8,30	0,90	8,60
Benzo(b)fluoranthren	10,70	2,00	4,80	0,60	-
Benzo(k)fluoranthren	1,90	0,60	1,30	0,10	-
Benz(a)pyren	7,00	2,60	3,80	0,50	5,80
Dibenzo(a,h)anthracen	1,40	0,20	0,90	0,10	1,80
Benzo(ghi)perylene	3,80	1,40	1,40	0,20	2,70
Indeno(123-cd)pyren	5,30	1,70	2,50	0,50	6,60
Summe PAH	112,60	30,80	51,00	4,80	44,10
Ölanteil im Koks Gew.%	0,87	0,30	0,31	0,12	0,68
C-Gehalt Gew.%	93,66	93,51	93,58	91,57	87,86
H-Gehalt Gew.%	3,92	3,50	2,67	1,82	1,69

Tab. 6.10 Pyrolyse von PET, PAH-Gehalte im Pyrolysekoks

Zellulose

Zellulosekarton, der zur Herstellung von PE-Aluminium-Zellulose-Getränkekartons (H-Milch-Getränkeverpackungen, Fruchtsaft-Getränkeverpackungen, etc.) verwendet wird, wurde bei Pyrolysetemperaturen von 570°C und 620°C pyrolysiert. Die Zellulose wurde von der Paddelwelle durch den Reaktor gefördert. Trotz der Änderung der verfahrenstechnischen Bedingungen von Entgasung der PE- bzw. PET-Polymerschmelze zur Entgasung eines lockeren Schüttgutes veränderten sich die Reaktortemperaturen in der Paddelwelle und im Gasraum in den Reaktorzonen I, II u. III nur wenig. Nach Zugabe des Materials begann die Zersetzung der Zellulose nach 2-3 Minuten. Die Hauptzersetzung für beide Pyrolysetemperaturen war nach 5-7 Minuten abgeschlossen. Die Pyrolyseprodukte setzen sich wie folgt zusammen, Tab. 6.11.

Versuch	Massenbilanz (Gew.%)			
	Gas	Wasser	Öl	Koks
Zellulose 570°C	50,59	26,06	0,95	22,40
Zellulose 620°C	52,30	25,14	0,91	21,65

Tab. 6.11 Pyrolyse von Zellulose, Massenbilanz

Die Hauptprodukte des Pyrolysegases sind H₂, CO, CO₂, Methan, Propan und Propen, Tab. 6.12.

Gaskomponenten in (Vol%)	Zellulose 570°C	Zellulose 620°C
H ₂	11,835	15,454
O ₂	3,389	1,367
N ₂	4,097	0,654
CO	43,866	19,051
CO ₂	19,380	35,103
Acetaldehyd	0,784	0,445
Methan	8,454	16,896
Ethen + Ethan	3,624	7,002
Propen + Propan + Propadien	2,447	2,784
Buten + Butan + Butadien	0,770	0,732
Penten + Pentan + Pentadien	0,175	0,103
Hexan + Hexen + Hexadien	0,006	-
Benzol	0,043	0,030
unbekannte Gaskomponenten	1,129	0,379

Tab. 6.12 Pyrolyse von Zellulose, Gasanalyse

In der Gasanalyse sind Alkane, Alkene und Alkadiene derselben Kohlenstoffanzahl in Gruppen zusammengefaßt. Im Pyrolysegas sind die Alkene stärker als die Alkane und diese wiederum stärker als die Alkadiene vertreten.

Das Kondensat besteht zu 96-97 Gew.% aus Reaktionswasser. Die übrigen 3-4 Gew.% des Kondensats sind Öle und Teere, die zum Teil im Wasser emulgiert vorliegen. Eine schnelle und zufriedenstellende Trennung von Wasser und Öl bzw. Teer konnte nicht erreicht werden. Die PAH-Analysen des ungetrennten Wasser-Öl-Kondensats und Zellulosekoks sind in Tab. 6.13 zusammengestellt.

Der Pyrolysekoks fällt als lockeres grobkörniges Schüttgut mit einer Korngröße von ca. 1,5 mm an und besteht aus 65 Gew.% Kohlenstoff, ca. 2 Gew.% Wasserstoff und 20 Gew.% Asche. Der Ölanteil in Koks liegt bei 0,15 bis 0,52 Gew.%.

PAH-Gehalte in Pyrolyse- koks und -kondensat	Zellulose 570°C Pyrolysekoks ($\mu\text{g/g}$)	Zellulose 620°C Pyrolysekoks ($\mu\text{g/g}$)	Zellulose 570°C Pyrolysekondensat ($\mu\text{g/ml}$)	Zellulose 620°C Pyrolysekondensat $\mu\text{g/ml}$
Naphthalin	31,60	12,30	80,50	55,90
Acenaphthen	1,20	1,10	1,20	1,50
Fluoren	0,20	8,60	4,10	4,30
Phenanthren	58,40	98,00	18,90	18,40
Anthracen	7,90	15,00	3,80	2,50
Fluoranthren	10,60	28,20	2,90	3,00
Pyren	11,80	38,70	6,50	4,50
Benz(a)anthracen	1,90	4,40	1,40	0,80
Chrysen	5,80	13,80	1,90	1,30
Benzo(b)fluoranthren	2,80	6,90	1,20	0,90
Benzo(k)fluoranthren	0,80	2,10	0,20	0,20
Benz(a)pyren	2,20	6,00	0,70	0,70
Dibenzo(a,h)anthracen	0,40	0,80	0,10	0,20
Benzo(ghi)perylene	1,20	2,80	0,50	0,40
Indeno(123-cd)pyren	1,20	2,60	0,40	0,40
Summe PAH	106,40	229,00	43,80	39,10
C-Gehalt Gew.%	64,76	66,86		
H-Gehalt Gew.%	2,58	1,99		
Asche Gew%	19,79	19,56		

Tab. 6.13 Pyrolyse von Zellulose, Koks- und Kondensat-Analyse

6.2.2 Pyrolyse von Verbundmaterialien

PE-Aluminium

PE-Aluminium-Verbundfolie wurde bei 570°C und 620°C pyrolysiert. Das eingesetzte Verbundmaterial setzte sich aus einer 50 µm dicken Aluminiumfolie und einer 50 µm dicken PE-Folie zusammen. Die beiden Folien waren mit einem PU-Kleber, Klebverbrauch ca. 3 g/m², mit den Gewichtsanteilen

23	Gew.%	PE
74	Gew.%	Aluminium
3	Gew.%	PU-Kleber

verklebt.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit PE-Granulat bildete sich beim Eintragen des Verbundmaterials in den Pyrolysereaktor keine Schmelzlinse aus. Die Polymerschmelze wurde, an der Aluminiumfolie haftend, bis zur Zersetzung mit durch den Reaktor gefördert. Der Wärmeübergang an das Schüttgut verbesserte sich dabei erheblich. Die Paddelwelle konnte auf eine Feststoffverweilzeit von 12,5 Minuten eingestellt werden.

Für die PE-Aluminium-Verbundfolie war die Zersetzung des Polyethylens nach ca. 4 bis 5 Minuten vollständig abgeschlossen, der stationäre Zustand der Entgasung war erreicht. Zeitverzögert um dieselbe Zeitspanne verringerte sich mit Beenden der Materialzufuhr die Schwelgasentwicklung und war nach weiteren 10 Minuten beendet. Aus der vollständigen Entgasung des PE-Aluminium-Verbundmaterials innerhalb von 4-5 Minuten berechnet sich eine Aufheizrate im Laborpyrolysereaktor von 100-120°C/min. In Abb. 6.28 sind Zufuhr des Verbundmaterials und Schwelgasentstehung über den Versuchsverlauf dargestellt.

Als Pyrolyseprodukte aus PE und PU-Kleber entstehen die drei Fraktionen Pyrolysegas, -öl, und -wasser. Die beiden Fraktionen Öl und Wasser ließen sich gut im Scheidetrichter trennen. Es bildete sich kein Pyrolysekoks. Durch vollständige Entgasung der organischen Stoffe, PE-Folie und PU-Kleber wurde das organische Material von der Aluminiumfolie getrennt. Nach Versuchsabschluß konnte die saubere Aluminiumfolie dem Sammelbehälter am Austritt des Pyrolysereaktors entnommen werden.

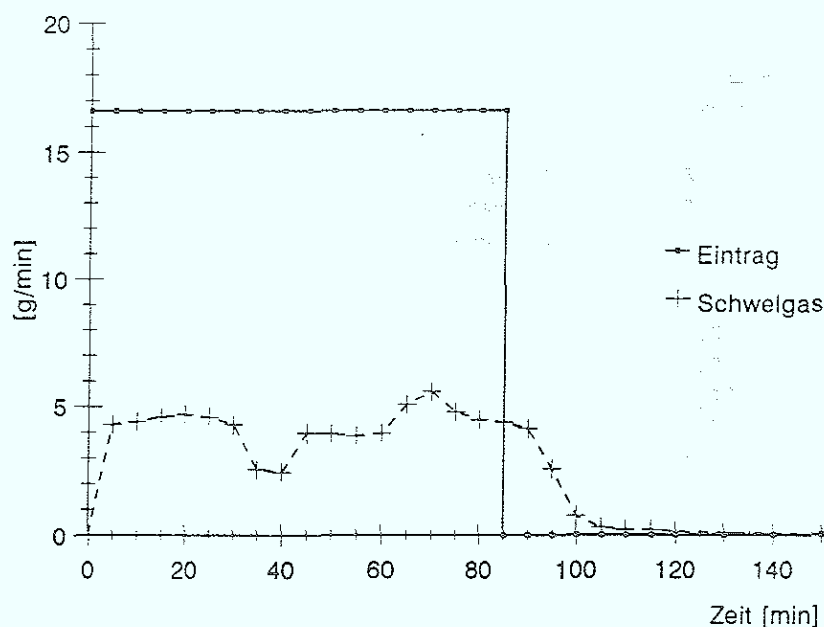


Abb. 6.28 Pyrolyseverlauf für einen PE-Aluminium-Verbund 620°C, mit 23% PE, 74% Al, 3% PU

Die Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 570°C nach 620°C verschiebt das Verhältnis von Pyrolysegasanteil zu Pyrolyseölanteil zugunsten einer höheren Gasausbeute, Tab. 6.14.

Pyrolyseprodukte in (Gew.%)	Gas	Öl	Wasser	Koks	Aluminium
PE-Aluminium 570°C	16,05	6,95	1,20	-	75,08
PE-Aluminium 620 C	21,13	4,04	2,36	-	72,47

Tab. 6.14 Pyrolyse eines PE-Aluminium-Verbundes, Massenbilanz

Die Überprüfung der Aluminiumoxidschichten zeigte keine Dickenzunahme. Aluminiumverluste durch Oxidationsreaktionen während der Pyrolyse konnten nicht nachgewiesen werden. Am Aluminium anhaftendes Pyrolyseöl wurde bei 620°C Pyrolysetemperatur auf 0,06 Gew.% bestimmt.

In der Gasanalyse sind die paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffe aus der Zersetzung von PE in den gleichen Volumenverhältnissen wie bei der PE-Einzelstoffpyrolyse wiederzufinden. Da im PU-Kleber Sauerstoff und Stickstoff vorhanden sind, entgasen aus dem Kleber u.a. die Gase O₂, N₂, CO, CO₂, Acetaldehyd. Für die Pyrolysetemperatur 570°C ist die Gasanalyse für Haupt- und Nebenkompenten mit GC und Drägerröhrchen in Tab. 6.15 zusammengestellt. Die Gaskomponenten Formaldehyd und Blausäure sind ebenfalls Pyrolyseprodukte des PU-Klebers.

Hauptkomponenten	PE-Al 570°C Vol%	Nebenkompontenten	PE-Al 570°C ppm
H ₂	4,863	Ammoniak	-
O ₂	7,543	Blausäure	5
N ₂	8,379	Cyanide gesamt	<12
CO	5,462	Formaldehyd	<15
CO ₂	2,677	Nitrose Gase	-
Acetaldehyd	0,134	Phenole	-
Methan	16,666	Salzsäure	-
Ethen + Ethan	27,332	Schwefeldioxid	-
Propen + Propan + Propadien	17,612	Schwefelwasserstoff	-
Buten + Butan + Butadien	7,427		
Penten + Pentan + Pentadien	2,158		
Hexan + Hexen + Hexadien	0,397		
Benzol	-		
unbekannte Gaskomponenten	0,349		

Tab. 6.15 Pyrolyse eines PE-Aluminium-Verbundmaterials, Gasanalyse

Im Kondensat macht sich der PU-Kleber durch das Vorhandensein von Reaktionswasser bemerkbar. Bei 570°C Pyrolysetemperatur waren 14,72 Gew.% und bei 620°C waren 36,88 Gew.% Pyrolysewasser im Kondensat.

Zum Vergleich sind die Analysenergebnisse der aromatischen Inhaltsstoffe des Pyrolyseöls der PE-Einzelstoffs und des PE-Aluminium-Verbundmaterials in Tab. 6.16 gegenübergestellt.

Die HPLC-Analyse des Pyrolyseöls auf Benzol, Toluol, Naphthalin und PAH entspricht weitgehend den Analysenwerten der PE-Einzelstoffanalyse. Beide Öle zeigen dasselbe Produktspektrum und vergleichbare Konzentrationen. Ein Einfluß von Aluminium auf die Entstehung der aromatischen Kohlenwasserstoffe konnte nicht nachgewiesen werden.

Bezogen auf die paraffinisch-olefinischen Ölinhaltsstoffe der PE-Pyrolyse und der PE-Aluminium-Verbundpyrolyse konnten ebenfalls keine signifikanten Unterschiede in den Ölzusammensetzungen festgestellt werden. In beiden Ölen sind die Alkene stärker als die Alkane und diese stärker als die Alkadiene enthalten. Das Verhältnis von aliphatisch zu aromatisch gebundenen Wasserstoffprotonen wurde zu $H_{aliph.}:H_{arom.}=88,2\%:11,7\%$ bestimmt. Aluminium zeigte keine Wirkung auf die Entstehung und Produktverteilung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

aromatische Kohlenwasserstoffe im Pyrolyseöl	PE 600°C (mg / ml)	PE-Aluminium 570°C (mg / ml)
Benzol	30,70	36,50
Toluol	182,30	61,50
Naphthalin	6,50	10,00
Acenaphthen	0,20	0,50
Fluoren	0,40	0,80
Phenanthren	1,10	1,40
Anthracen	0,20	0,30
Fluoranthren	0,30	0,30
Pyren	0,70	0,50
Benz(a)anthracen	1,10	0,10
Chrysen	0,10	0,20
Benzo(b)fluoranthren	0,10	0,05
Benzo(k)fluoranthren	0,03	0,01
Benz(a)pyren	0,20	0,06
Dibenzo(a,h)anthracen	0,03	0,01
Benzo(ghi)perylene	0,20	0,03
Indeno(123-cd)pyren	0,10	0,02
Summe PAH	4,76	4,28
Dichte (g/cm ³)	0,841	0,838
C-Gehalt (Gew.%)	88,01	84,18
H-Gehalt (Gew.%)	12,10	10,88
Haliph/Harom	86,0%/14,0%	88,2%/11,7%

Tab. 6.16 Pyrolyse von PE und eines PE-Aluminium-Verbundes, Ölanalyse

Zellulose-PE

Geschredderte Zellulose und PE-Granulat wurden im Mengenverhältnis 87% : 13% pyrolysiert. Da die Polymerschmelze an der Zellulose anhaftete, konnte sich auch hierbei keine Polymerschmelzlinse im Pyrolysereaktor bilden. Der im Gegensatz zur reinen PE-Pyrolyse verbesserte Wärmeübergang verkürzte die Zersetzungszeiten bei 620°C Pyrolysetemperatur auf 6-8 Minuten. Das entspricht einer Aufheizrate des Materials im Pyrolysereaktor von ca. 100°C/min.

Sind die Pyrolysereaktionen von Zellulose und PE weitgehend unabhängig voneinander, so müssen sich ihre Produktinhaltsstoffe additiv aus den Produktinhaltsstoffen der Einzelstoffpyrolysen von PE und Zellulose zusammensetzen. Damit muß auch ausgehend von den Pyrolyseprodukten der Einzelstoffe Zellulose und PE eine additive Massenbilanzierung für die gemeinsame Pyrolyse von PE und Zellulose entsprechend ihrer anteiligen Zusammensetzung möglich sein.

Mit dem Massenverhältnis Zellulose : PE = 87% : 13% berechnet sich die Massenbilanz der Pyrolyseprodukte für das Verbundmaterial bei 620°C mit den Daten der Zellulosepyrolyse und den Daten der PE-Pyrolyse zu:

Gasanteil:	yGas	=	0,13*71,57%	+	0,87 * 52,30%	=	54,81%
Ölanteil:	yÖl	=	0,13*28,43%	+	0,87 * 0,91%	=	4,48%
Wasseranteil:	yWasser	=			0,87 * 25,14%	=	21,87%
Koksanteil:	yKoks	=			0,87 * 21,65%	=	18,84%

Zum Vergleich sind Berechnung und gemessene Massenbilanz in Tab. 6.17 zusammen dargestellt.

Pyrolyseprodukte in (Gew.%)	Gas	Wasser	Öl	Koks
Zellulose- PE 620°C	57,16	23,18	2,39	17,27
Berechnung	54,81	21,87	4,48	18,84

Tab. 6.17 Pyrolyse von Zellulose-PE, Massenbilanz

Die Massenbilanz der Pyrolyseprodukte Gas, Wasser, Öl und Koks setzt sich bei der gemeinsamen Pyrolyse von Zellulose und PE mit guter Genauigkeit additiv aus den Massenbilanzen der Einzelstoffpyrolysen von Zellulose und PE zusammen.

Im Pyrolysegas waren sowohl die zellulosespezifischen als auch die polyethylenspezifischen Gaskomponenten wiederzufinden, wobei aufgrund des Verhältnisses von Zellulose : PE = 87% : 13% die zellulosespezifischen Gaskomponenten einen entsprechend größeren Anteil an Gesamtgasvolumen haben, Tab. 6.18.

Hauptkomponenten	Zell.-PE 570°C Vol%
H ₂	9,278
O ₂	1,485
N ₂	1,110
CO	42,933
CO ₂	11,376
Acetaldehyd	0,654
Methan	10,964
Ethen + Ethan	10,273
Propen + Propan + Propadien	6,758
Buten+ Butan + Butadien	2,494
Penten+ Pentan + Pentadien	0,909
Hexan + Hexen + Hexadien	0,325
Benzol	0,395
unbekannte Gaskomponenten	1,044

Tab.6.18 Pyrolyse eines Zellulose-PE-Aluminium-Verbundes, Gasanalyse

Verglichen mit der Gasanalyse von Zellulose sind die paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffe der Zellulose-PE-Pyrolyse aufgrund der Anwesenheit von PE in entsprechend höheren Konzentration im Pyrolysegas vertreten. Die Volumenanteile der

paraffinisch-olefinischen Gaskomponenten nehmen in der Reihenfolge Alkene, Alkane, Alkadiene ab.

Da Zellulose nur sehr wenig Pyrolyseöl bildet, ist die Pyrolyseölbildung der gemeinsamen Pyrolyse von Zellulose und PE weitgehend auf die Pyrolyseölbildung von PE zurückzuführen. Dies bestätigt sich in der Ölanalyse. Das Chromatogramm des Pyrolyseöls zeigt das PE-charakteristische Bild mit seinen paraffinisch-olefinischen Kohlenwasserstoffen, s. Abb. 6.24 und Abb. 6.29. Die Verhältnisse von Alkenen zu Alkanen und Alkadienen haben sich gegenüber der PE-Einzelstoffpyrolyse nicht verändert. Mit zunehmender Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe nimmt die Konzentration der Inhaltsstoffe im Pyrolyseöl ab. Die Komponenten, die im Gaschromatogramm von der Tripletstruktur abweichen, sind auf die Ölinhaltsstoffe des Zelluloseöls zurückzuführen. Die Benzol-, Toluol-, Naphthalin- und PAH-Konzentrationen im Öl entsprechen den Analysenergebnissen der Pyrolyse von PE als Einzelstoff.

Da PE keinen Pyrolysekoks bildet, ist der gesamte Koks Produkt der Zellulosepyrolyse. Die PAH-Konzentrationen des Koks aus der Pyrolyse des Einzelstoffs Zellulose stimmt mit den Analysenergebnissen des Koks aus der gemeinsamen Pyrolyse von Zellulose und PE überein.

Zellulose-Aluminium-PE

Das Verbundmaterial Zellulose-Aluminium-PE wird zur Herstellung von Hypa-Verpackungen für H-Milch, Fruchtsaftgetränke etc. verwendet. Karton, Aluminiumfolie und PE-Folie werden bei diesen Verpackungen mit schmelzflüssigem PE zusammengeklebt.

Die Zusammensetzung der Hypa-Verpackung berechnet sich in Gewichts-Prozent ohne Berücksichtigung der Druckfarbe zu:

Hypa-Verpackung:	68,8%	Zellulose
	3,6%	Aluminium
	27,8%	PE

Das Hypa-Verpackungsmaterial wurde bei 570°C und 620°C Pyrolysetemperatur pyrolysiert. Bei 620°C wurden in einer Versuchsreihe die Feststoff-Verweilzeiten von 48, 32, 21, 12,5 bis 5 Minuten variiert.

Für die großen Verweilzeiten von 48, 32 und 21 Minuten wurde die Paddelwelle mit Umdrehungsgeschwindigkeiten von 3 U/min gefahren und die verschiedenen Verweilzeiten durch Pilgerschrittvariation eingestellt. Das war bei den kurzen Verweilzeiten von 12,5 und 5 Minuten nicht mehr möglich. Um diese kurzen Verweilzeiten zu erreichen, wurde die Paddelwelle nur noch auf Vorschub mit Umdrehungsgeschwindigkeiten von 5 U/min und 12,5 U/min gefahren. Da mit der Verkürzung der Verweilzeit die Eintragsmenge nicht

vergrößert wurde, verringerte sich der Reaktor-Füllgrad. Das geringe Schüttvolumen im Reaktor und die Erhöhung der Wellenumdrehungsgeschwindigkeit der Paddelwelle verbesserten den Wärmeübergang an das Material. Bei einer Durchsatzmenge von 1kg/h und einer Feststoff-Verweilzeit von 12,5 Minuten dauerte die vollständige Entgasung ca. 5-6 Minuten. Das entspricht einer Aufheizrate für das Einsatzmaterial von 100-120°C.

Die Massenbilanzen sind für verschiedenen Verweilzeiten in Tab. 6.19 zusammengestellt.

Pyrolyseprodukte in (Gew.%)			Gas	Wasser	Öl	Koks	Aluminium
Zellulose-Aluminium-PE	32 min,	570°C	57,31	18,02	4,49	16,59	3,6
Zellulose-Aluminium-PE	48 min,	620°C	60,47	14,77	3,85	17,31	3,6
Zellulose-Aluminium-PE	32 min,	620°C	60,44	16,48	4,38	15,10	3,6
Zellulose-Aluminium-PE	21 min,	620°C	57,99	17,63	5,07	15,71	3,6
Zellulose-Aluminium-PE	12,5 min,	620°C	59,73	17,42	4,77	14,47	3,6
Zellulose-Aluminium-PE	5 min,	620°C	64,32	17,29	1,63	13,15	3,6

Tab. 6.19 Pyrolyse eines Zellulose-Aluminium-PE-Verbundes, Massenbilanz

Der Vergleich der Versuche zeigt nur geringe Änderungen in den Massenbilanzen. Für die Verweilzeit 32 Minuten ist mit der Temperaturerhöhung von 570°C auf 620°C eine leichte Zunahme der Gasausbeute und eine Verminderung von Wasser und Koks festzustellen. Mit Verkürzung der Verweilzeiten und der damit einhergehenden Vergrößerung der Aufheizraten verringern sich die Koksbeuten. Auf dem Koks verbleibt ein geringer Pyrolyseölrückstand (im Mittel 0,275 Gew.% Öl) zurück.

Gas-, Wasser-, Öl- und Koksanalysen unterscheiden sich für die verschiedenen Versuchsbedingungen nicht wesentlich voneinander, so daß nur die Analysendaten des Versuchs Zellulose-Aluminium-PE, Verweilzeit 21 min, 620°C in den folgenden Tabellen aufgeführt werden.

Ein Einfluß von Aluminium auf die Pyrolysegasentstehung konnte nicht festgestellt werden. Formaldehyd, Acetaldehyd und Blausäure sind Pyrolyseprodukte aus der Pyrolyse von Zellulose, Tab. 6.20.

Hauptkomponenten	Zell.-Al-PE 620°C Vol%	Nebenkompontenten	Zell.-Al-PE 620°C ppm
H ₂	11,742	Ammoniak	-
O ₂	3,459	Blausäure	5
N ₂	1,723	Cyanide gesamt	60
CO	27,367	Formaldehyd	60
CO ₂	8,829	Nitrose Gase	20
Acetaldehyd	1,027	Phenole	-
Methan	11,935	Salzsäure	-
Ethen + Ethan	15,358	Schwefeldioxid	-
Propen + Propan + Propadien	11,429	Schwefelwasserstoff	200
Buten + Butan + Butadien	4,193		
Penten + Pentan + Pentadien	1,373		
Hexan + Hexen + Hexadien	0,367		
Benzol	0,321		
unbekannte Gaskomponenten	0,833		

Tab. 6.20 Pyrolyse eines Zellulose-Aluminium-PE-Verbundes, 620°C, Verweilzeit 21 min, Gasanalyse

Signifikant im Gaschromatogramm des Pyrolyseöls ist das PE-typische Verteilungsmuster der Olefine und Paraffine, Abb. 6.29.

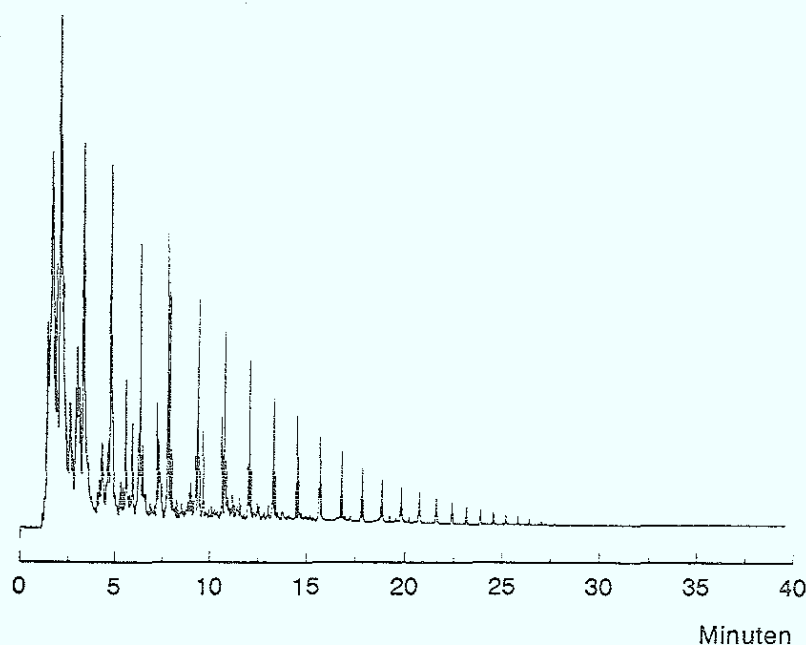


Abb. 6.29 Pyrolyse eines Zellulose-Aluminium-PE-Verbundes, 620 °C, Gaschromatogramm des Pyrolysoöls

Die Analyse der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Öl und Koks zeigt die für PE- und Zellulosepyrolyse bei 620°C typischen Spektren.

aromatische Kohlenwasserstoffe im Pyrolyseöl und Pyrolysekoks	Zell.-Al-PE 620°C Pyrolyseöl (mg/ml)	Zell.-Al-PE 620°C Pyrolysekoks (µg/g)
Benzol	Spur	-
Toluol	65,50	-
Xylol	3,00	-
Styrol	15,60	-
Naphthalin	13,80	0,70
Acenaphthen	0,30	0,10
Fluoren	0,90	0,80
Phenanthren	3,40	11,90
Anthracen	0,60	2,50
Fluoranthren	0,50	5,60
Pyren	0,80	8,00
Benz(a)anthracen	0,10	1,60
Chrysen	0,27	3,60
Benzo(b)fluoranthren	0,11	2,30
Benzo(k)fluoranthren	0,04	0,50
Benz(a)pyren	0,12	2,10
Dibenzo(a,h)anthracen	0,03	-
Benzo(ghi)perylene	0,06	1,40
Indeno(123-cd)pyren	0,10	1,10
Summe PAH	7,33	41,50
Dichte in (g/cm ³)	0,89	-
C-Gehalt in (Gew.%)	84,04	66,43
H-Gehalt in (Gew.%)	9,71	2,02
Haliph/Harom	80,6%/18,3%	

Tab. 6.21 Pyrolyse eines Zellulose-Aluminium-PE-Verbundes 620°C, 21 min, Öl- u. Koksanalyse

Das Verhältnis von aliphatisch zu aromatisch gebundenen Wasserstoffprotonen wurde zu Haliph.:Harom. = 80,6%:18,3% bestimmt.

Koks und Aluminium fallen als lockeres Gemenge an. Der Koks haftet nicht an den Aluminiumfolienstücken.

Es konnte weder ein Einfluß von Aluminium noch eine gegenseitige Beeinflussung von PE und Zellulose auf die Bildung der Pyrolyseprodukte Gas, Öl und Koks festgestellt werden.

PE-Aluminium-PET

Flexible Verbundverpackungen aus der Materialkombination PE-Folie, Aluminiumfolie und PET-Folie, mit PU-Kleber aufeinandergeklebt, werden vielfach als Schlauchfolien zum Verpacken von Tütensuppen, Salatsoßen, Brillenputztüchern, Teppichreinigungsmitteln etc. verwendet.

Eine solche Schlauchfolie wurde ohne Berücksichtigung des Klebers bestehend aus

54	Gew.%	PE
18	Gew.%	Aluminium
28	Gew.%	PET

bei Feststoff-Verweilzeiten von 15 Minuten und Pyrolysetemperaturen von 570°C und 620°C pyrolysiert. Die Zersetzung des organischen Materials dauerte ca. 4,5-5,5 Minuten. Das entspricht einer Aufheizrate von 110-130°C/min.

Mit steigender Pyrolysetemperatur von 570°C auf 620°C nimmt die Gasausbeute zu, Tab. 6.22. Öl-, Wasser- und Koksmengen verringern sich. Da PE vollständig entgast und keinen Koks bildet, ist die Koksentstehung auf die Pyrolyse von PET zurückzuführen.

Pyrolyseprodukte in (Gew.%)	Gas	Öl	Wasser	Koks	Aluminium
PE-Aluminium-PET 570°C	55,58	17,42	1,73	7,27	18
PE-Aluminium-PET 620°C	61,67	14,80	0,33	5,20	18

Tab. 6.22 Pyrolyse eines PE-Aluminium-PET-Verbundes, Massenbilanz

Hauptkomponenten im Pyrolysegas sind H₂, CO und CO₂, Methan, Ethen, Ethan, Propen und Propan, Tab. 6.23.

Gaskomponenten	PE-Al-PET 570°C Vol%	PE-Al-PET 620°C Vol%
H ₂	2,874	16,984
O ₂	6,406	2,526
N ₂	2,719	2,791
CO	11,109	7,421
CO ₂	10,228	4,632
Acetaldehyd	0,378	0,350
Methan	12,505	15,161
Ethen + Ethan	30,976	27,391
Propen + Propan + Propadien	16,250	15,821
Buten + Butan + Butadien	5,534	5,302
Penten + Pentan + Pentadien	0,925	1,236
Hexan + Hexen + Hexadien	0,051	0,172
Benzol	0,002	0,032
unbekannte Gaskomponenten	0,045	0,183

Tab. 6.23 Pyrolyse eines PE-Aluminium-PET Verbundes, Gasanalyse

Die Hauptkomponenten des Pyrolyseöls setzen sich aus den Hauptkomponenten der PE-Pyrolyse (Paraffine, Olefine, Benzol, Toluol, etc.) und den Hauptkomponenten der PET-Pyrolyse (Terephthalsäure, Benzoesäure, Acetophenon und Diacetylbenzol) zusammen. Eine Einflußnahme von Aluminium oder die gegenseitige Beeinflussung von PE und PET auf die Produktbildung wurde nicht festgestellt.

Die PAH-Konzentrationen im Pyrolyseöl entsprechen den Konzentrationen der PE- bzw. PET-Einzelstoffpyrolyse. Der Pyrolyseölanteil im Pyrolysereststoff liegt bei ca. 1 Gew.%. Die Gehalte aromatischer Kohlenwasserstoffe in Pyrolyseöl- und -reststoff sind Tab. 6.24 zusammengestellt.

Das Verhältnis von aliphatisch zu aromatisch gebundenen Wasserstoffprotonen wurde zu $H_{aliph}/H_{arom}=89,9\% / 9,9\%$ bestimmt.

aromatische Kohlenwasserstoffe im Pyrolyseöl und Pyrolysereststoff	PE-AI-PET 570 C	PE-AI-PET 620°C	PE-AI-PET 570°C	PE-AI-PET 620°C
	Pyrolyseöl (mg / ml)	Pyrolyseöl (mg / ml)	Pyrolysereststoff (µg / g)	Pyrolysereststoff (µg / g)
Benzol	18,700	46,70	-	-
Toluol	33,500	45,20	-	-
Xylol	8,700	11,00	-	-
Styrol	2,400	6,70	-	-
Naphthalin	3,000	6,00	15,60	2,00
Acenaphthen	0,100	0,30	0,90	-
Fluoren	0,200	0,50	6,40	0,60
Phenanthren	0,400	0,80	18,10	2,60
Anthracen	0,070	0,10	3,00	0,50
Fluoranthren	0,070	0,10	7,30	2,30
Pyren	0,130	0,30	8,30	4,80
Benz(a)anthracen	0,020	0,06	3,30	2,60
Chrysen	0,030	0,06	4,20	3,20
Benzo(b)fluoranthren	0,015	0,04	2,10	2,20
Benzo(k)fluoranthren	0,003	0,01	0,60	0,50
Benz(a)pyren	0,015	0,04	1,70	2,10
Dibenzo(a,h)anthracen	0,005	0,01	0,30	0,40
Benzo(ghi)perylene	0,007	0,02	0,60	1,10
Indeno(123-cd)pyren	-	0,01	0,70	0,80
Summe PAH	1,065	2,35	57,50	23,70
Dichte (g/qcm)	0,82	0,83		
C-Anteil (Gew.%)	84,66	84,78	6,87	2,38
H-Anteil (Gew.%)	12,14	11,34	0,38	0,03
Haliph/Harom	89,9%/9,9%			

Tab. 6.24 Pyrolyse eines PE-Aluminium-PET-Verbundes, Pyrolysereststoff- und Ölanalyse

Bezogen auf die pyrolysierte PET-Menge blieben bei 570°C Pyrolysetemperatur 25,9 Gew.% und bei 620°C Pyrolysetemperatur 18,57 Gew.% als PET-Koks auf der Aluminiumfolie

zurück. In Thermoanalyseversuchen wurde eine PET-Koksmenge von 21,5 Gew.% gemessen.

Im Gegensatz zu dem Zellulosekoks aus der Pyrolyse von Zellulose-Aluminium-PE-Verbunden, der sich von der Aluminiumfolie löst und mit den Aluminiumfolienstücken als lockeres Gemenge vorliegt, haftet der Koks aus der PET-Aluminium Pyrolyse fest an der Aluminiumoberfläche. Die Aluminiumfolie ist mit einem dünnen grafitisch glänzenden Koksfilz überzogen.

Rejects

Einzig angewendetes Recyclingverfahren für Verbundverpackungen ist die Rückgewinnung von Zellulose aus Produktionsabfällen durch Einweichen der Verbundmaterialien in Wasser. Dabei fällt die Zellulose als wasserhaltiger Faserbrei an und kann weiterverarbeitet werden. Die sich nicht lösende Kunststoff-Aluminiumfolie wird als Rückstand abgetrennt. Zur Rückgewinnung des Aluminiums wurden diese Rückstände (Rejects) mit den anhaftenden Zellulose- und Kunststoffresten (hauptsächlich PE-Folie) pyrolysiert. In einem ersten Versuch wurden die feucht anfallenden Produktionsreste zunächst getrocknet und dann pyrolysiert, in einem zweiten Versuch wurden die Produktionsreste dem Pyrolyseprozeß im ursprünglich feuchten Zustand zugegeben.

Da Zellulose in Verbundmaterialien überwiegend zusammen mit PE-Folien als Zellulose-Aluminium-PE-Verbund verarbeitet wird, stimmt die Gasanalyse weitgehend mit den Analyseergebnissen der PE-Einzelstoffpyrolyse überein. Als Abweichung von der PE-Einzelstoffpyrolyse sind im Pyrolysegas der zuvor getrockneten Rejects 4,08 Vol% CO, 2,217 Vol% CO₂ und 0,026 Vol% Acetaldehyd zu finden. Diese Gaskomponenten sind auf die Pyrolyse der Zellulosereste in den Rejects zurückzuführen.

Wie bei den Zellulose-PE-Verbunden zeigt das Chromatogramm des Pyrolyseöls das für die PE-Einzelstoffpyrolyse charakteristische Bild, s. Abb. 6.29. Die Gehalte an ein- und zweikernigen Aromaten und PAH-Gehalte im Pyrolyseöl entsprechen den Werten der PE-Einzelstoffpyrolyse.

Das Pyrolysewasser ist auf die Entstehung von Reaktionswasser aus der Pyrolyse der anhaftenden Zellulose und das in Form von Feuchtigkeit des Einsatzstoffes eingetragene Wasser zurückzuführen.

Als Pyrolysereststoff fallen Koks und Aluminium gemeinsam als Gemenge an. Anhaftungen von Koks an Aluminiumfolienstücken konnten nicht gefunden werden. Danach ist der Koks der Pyrolyse von Zellulose zuzuschreiben. Koksbildende Kunststoffe wie PVC und PET waren demnach nicht oder nur in sehr geringen Mengen in den Rejects vorhanden.

6.2.3 Pyrolyse gemischter Verbundmaterialien mit PVC

Zellulose-Aluminium-PE + PE-Aluminium-PET + PVC

Hypa-Getränkeverpackungen aus Zellulose-Aluminium-PE-Verbund und die Schlauchfolien aus PE-Aluminium-PET-Verbund wurden zusammen mit Reinst-PVC im Massenverhältnis

49 Gew.%	Hypa-Getränkeverpackungen
49 Gew.%	Schlauchfolie
2 Gew.%	PVC

pyrolysiert. Nach Stoffen geordnet setzt sich das Gemisch ohne Berücksichtigung von Kleber und Druckfarben aus

33,7 Gew.%	Zellulose
40,1 Gew.%	PE
13,7 Gew.%	PET
2,0 Gew.%	PVC
10,5 Gew.%	Aluminium

zusammen.

Das Gemisch der beiden Verpackungsverbunde wurde bei einer Feststoffverweilzeit von 15 Minuten und einer Pyrolysetemperatur von 620°C pyrolysiert. Die vollständige Zersetzung war nach 5-6 Minuten abgeschlossen. Daraus berechnet sich eine Aufheizrate für das Material von 100-120°C/min. Den Versuchsverlauf mit Materialzufuhr und Schwelgasentstehung zeigt Abb. 6.30.

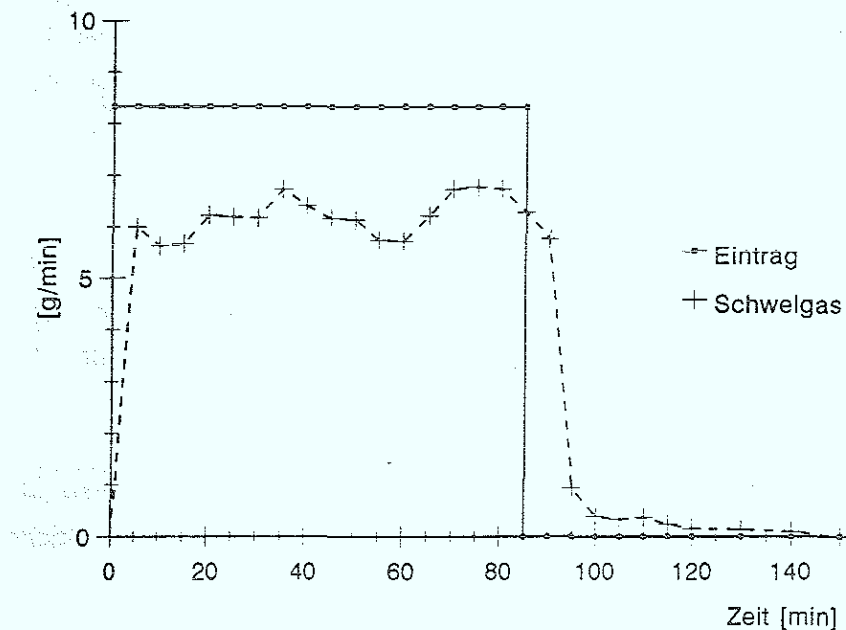


Abb. 6.30 Pyrolyse von gemischten Verbundmaterialien, 620°C, Verweilzeit 15min

In Tab. 6.25 ist die Massenbilanz der Pyrolyseprodukte gegeben.

Pyrolyseprodukte in (Gew.%)	Gas	Öl	Wasser	Koks	Aluminium
Zellulose-Aluminium-PE + PE-Aluminium-PET + PVC 620°C	60,55	6,61	9,64	12,70	10,50

Tab. 6.25 Pyrolyse gemischter Verbundmaterialien, Massenbilanz

Im Pyrolysegas sind die PE-typischen Aliphate und die Zellulose- und PET-typischen Gaskomponenten CO, CO₂ und Acetaldehyd wiederzufinden. Aufgrund des 2%-igen PVC-Anteils im Einsatzmaterial wurden 25 ppm HCl im Pyrolysegas nachgewiesen, Tab. 6.26.

Hauptkomponenten	gem. Verbunde 620°C Vol%	Nebenkomponten	gem. Verbunde 620°C ppm
H ₂	8,142	Ammoniak	—
O ₂	2,016	Blausäure	70
N ₂	3,588	Cyanide gesamt	70
CO	15,302	Formaldehyd	20
CO ₂	9,039	Nitrose Gase	20
Acetaldehyd	0,775	Phenole	—
Methan	14,821	Salzsäure	25
Ethen + Ethan	22,477	Schwefeldioxid	50
Propen + Propan + Propadien	16,314	Schwefelwasserstoff	100
Buten + Butan + Butadien	4,796		
Penten + Pentan + Pentadien	1,751		
Hexan + Hexen + Hexadien	0,342		
Benzol	0,451		
unbekannte Gaskomponenten	0,185		

Tab. 6.26 Pyrolyse gemischter Verbundmaterialien mit PVC, Gasanalyse

In gleicher Weise wie im Gas finden sich auch die PE- und PET-typischen Öl- und Sublimatinhaltsstoffe im Kondensat wieder.

Die Bildung von Pyrolysewasser ist im wesentlichen auf die Pyrolyse von Zellulose zurückzuführen. Mit einem Anteil von 40,1 Gew.% PE im Einsatzstoff sind im Pyrolyseöl als Hauptprodukte die PE-charakteristischen Aliphate, die BTX-Aromate, Styrol und Naphthalin wiederzufinden. Als Nebenprodukte im Pyrolyseöl entsteht ein PAH-Spektrum, Tab. 6.27, wie es auch bei der PE-Einzelstoffpyrolyse zu finden ist. Das Verhältnis von aliphatisch zu aromatisch gebundenen Wasserstoffprotonen wurde zu $H_{\text{aliph.}}:H_{\text{arom.}}=82,6\%:17,3\%$ bestimmt.

aromatische Kohlenwasserstoffe im Pyrolyseöl und Pyrolysekoks	gem. Verbunde 620°C Pyrolyseöl (mg / ml)	gem. Verbunde 620°C Pyrolysekoks (µg / g)
Benzol	82,8	-
Toluol	54,8	-
Xylol	10,2	-
Styrol	17,3	-
Naphthalin	21,8	3,3
	-	-
Acenaphthen	1,2	1,6
Fluoren	1,7	13,2
Phenanthren	3,1	104,9
Anthracen	0,8	22,6
Fluoranthren	0,6	28,2
Pyren	0,8	39,3
Benz(a)anthracen	0,2	11,2
Chrysen	0,3	14,6
Benzo(b)fluoranthren	0,13	7,8
Benzo(k)fluoranthren	0,04	2,6
Benzo(a)pyren	0,19	8,4
Dibenzo(a,h)anthracen	0,05	1,5
Benzo(ghi)perylene	0,12	6,4
Indeno(123-cd)pyren	0,07	3,8
Summe PAH	9,3	266,1
Dichte in (g/cm ³)	0,92	
C-Gehalt (Gew.%)	85,88	46,34
H-Gehalt (Gew.%)	9,66	2,06
Haliph/Harom	82,6%/17,3%	

Tab. 6.27 Pyrolyse gemischter Verbundmaterialien, Öl- und Koksanalyse

Es entstehen zwei verschiedene Typen Pyrolysekoks:

1. Der Zellulosekoks liegt mit den Aluminiumfolienstücken als lockeres Gemenge vor.
2. Der PET-Koks überzieht einen Teil der Aluminiumfolienstücke in Form eines dünnen grafitisch glänzenden Koksfilms.

Im Mittel enthält der Koks 0,6 Gew.% Pyrolyseöl.

6.2.4 Pyrolyse einer aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion

Zur Untersuchung der Anwendbarkeit des Pyrolyseverfahrens für gemischte und verschmutzte Abfälle wurde eine dreiwöchige Sammelaktion für aluminiumhaltigen Verpackungsmüll im Institut für Angewandte Physikalische Chemie der KFA Jülich durchgeführt. In drei 50 l Müllsäcken wurden 10,5 kg aluminiumhaltiger Verpackungsmüll gesammelt. Der gesammelte Müll wurde handverlesen und auf ca. 3 mm Korngröße geschreddert. Nach dem Schreddern hatte das Einsatzmaterial eine Schüttdichte von

0,17 g/cm³. Die Verschmutzungen (Joghurt, Butter, Quark, Fruchtsaft, Milch) waren größtenteils auf den Verwendungszweck des Verpackungsmaterials zurückzuführen. Eine Analyse der Verschmutzungen im Hausmüll wurde nicht durchgeführt.

Die Hausmüllfraktion bestand im wesentlichen aus:

Verpackungsform	Anwendung
Hypa-Getränkeverpackungen	Getränke
Aluminiumdosen	Bier
Aluminiumfoliendeckel	Joghurt
Wicklerfolie	Butter, Weichkäse
Schlauchfolie	Ketchup-Soße, Brillenputztücher
Aluminiumbecher	Katzenfutter
Blister	Tabletten
Tuben	Schuhcreme, Zahnpasta

Die Hausmüllfraktion wurde bei 620°C und einer Verweilzeit von 15 min pyrolysiert. Die Darstellung des Versuchsverlaufs mit Materialzufuhr und Schwelgasentwicklung zeigt, daß die Schwelgasentwicklung bereits nach 5-6 Minuten voll ausgebildet war, Abb. 6.31. Daraus berechnet sich eine Aufheizrate von 100-120°C/min

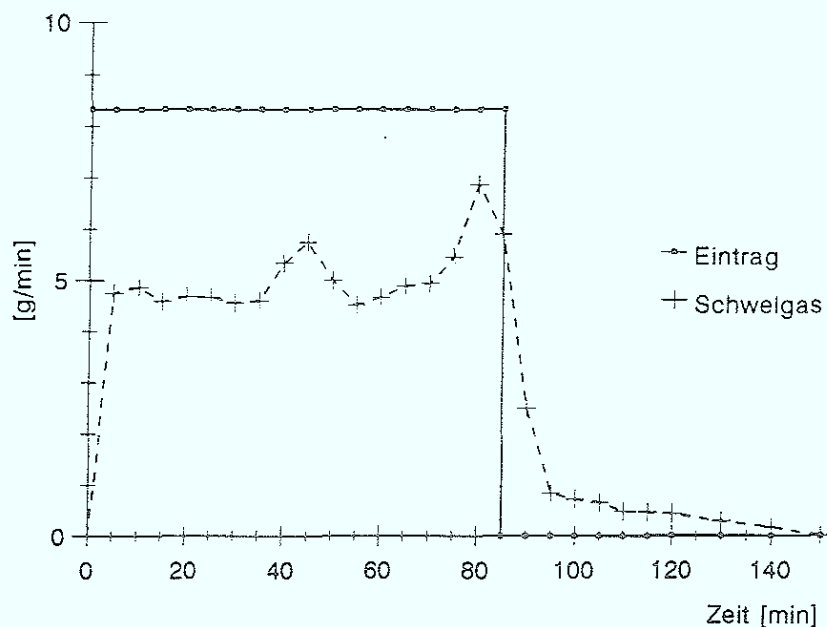


Abb. 6.31 Pyrolyse einer aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion, 620°C, Verweilzeit 15min

Aus den in Verpackungsmaterialien verwendeten Stoffen PE, PET, PVC, Zellulose, Kleber, Lacke und den organischen Verunreinigungen durch Lebensmittelreste etc. entstehen die Pyrolyseprodukte in den Anteilen:

Pyrolyseprodukte in (Gew.%)	Gas	Öl	Wasser	Koks	Aluminium
aluminiumh. Hausmüllfraktion 620°C	51,63	2,59	9,52	14,04	22,23

Tab. 6.28 Pyrolyse einer aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion, Massenbilanz

Der Aluminiumanteil von 22,23 Gew.% in der Hausmüllfraktion war nur durch Handverlesen möglich, wobei aus der gesammelten aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion bevorzugt Verpackungen mit höheren Aluminiumgehalten für die Rezyklierung aussortiert wurden. Hauptkomponenten im Pyrolysegas sind H₂, CO, CO₂, Methan, Ethen, Ethan und Propen. Der Gesamtvolumenanteil von 11,734 Vol.% CO+CO₂ ist ein Hinweis, daß nur eine geringe Menge an sauerstoffhaltigen Materialien, Zellulose und PET, im Einsatzprodukt vorhanden waren.

Hauptkomponenten	Hausmüll 620°C Vol%	Nebenkomponten	Hausmüll 620°C ppm
H ₂	9,827	Ammoniak	–
O ₂	3,376	Blausäure	60
N ₂	4,033	Cyanide gesamt	75
CO	7,398	Formaldehyd	15
CO ₂	4,336	Nitrose Gase	–
Acetaldehyd	0,035	Phenole	–
Methan	16,968	Salzsäure	25
Ethen	15,361	Schwefeldioxid	100
Ethin	0,059	Schwefelwasserstoff	150
Ethan	10,452		
Propen	16,752		
Propan	1,984		
Propadien	0,284		
Propin	0,065		
1-Buten	2,613		
Butan+1,3-Butadien	1,962		
trans-2-Buten	0,890		
cis-2-Buten	0,704		
Isopentan	0,069		
1-Penten	0,424		
Pentan+trans-2-Penten	1,228		
Pentadien	0,309		
Hexen	0,192		
Hexan+Cyclohexan	0,054		
Benzol	0,572		
unbekannt	0,073		

Tab. 6.29 Pyrolyse einer aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion 620°C, Gasanalyse

Alkene sind wie bei der Pyrolyse von PE stärker vertreten als Alkane und diese wiederum stärker als Alkadiene. Mit 0,35 Vol.% entspricht die Acetaldehydkonzentration den Konzentrationen, wie sie auch in anderen Pyrolyseversuchen mit den sauerstoffhaltigen Materialien, Zellulose, PET, PU-Kleber im Pyrolysegas zu finden waren. Blausäurekonzentrationen von 50-75 ppm wurden in allen Verbundpyrolyseversuchen nachgewiesen.

Dargestellt in Abb. 6.32 sind die Gaschromatogramme für die Pyrolysegase aus dem Versuch der PE-Einzelstoff-Pyrolyse bei 600°C und der Pyrolyse der aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion. Die Chromatogramme beinhalten als ersten Peak die Permanentgase H₂, O₂, N₂ und CO. Es folgen fortlaufend die Peaks für Methan, CO₂, Ethen, Ethan, Propen, Propan, Buten, Butan, etc. bis Benzol. Qualitativ unterscheiden sich die beiden Gaschromatogramme von PE und der aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion nur durch den CO₂-Peak (Peak Nr.3). CO₂ ist auf die Pyrolyse der sauerstoffhaltigen Materialien Zellulose und PET im Hausmüll zurückzuführen.

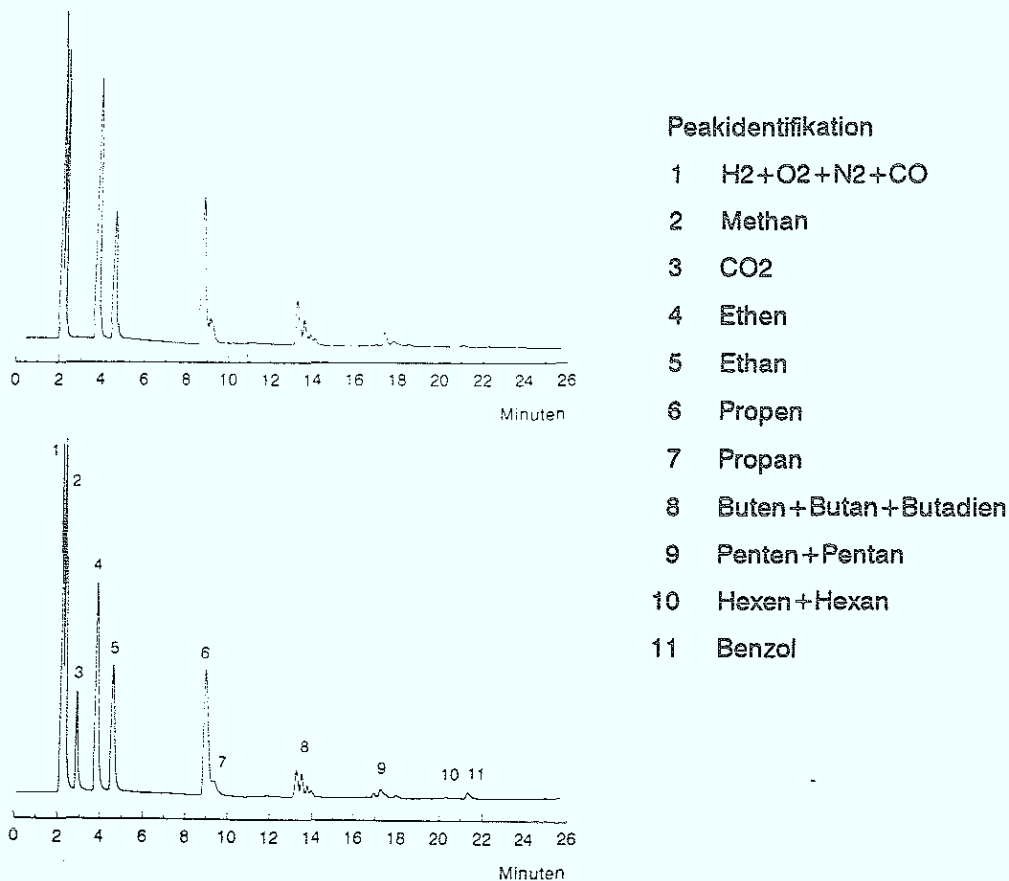


Abb. 6.32 oben: Pyrolyse von PE 600°C,
unten: Pyrolyse einer aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion 620°C

Bei der PE-Einzelstoffpyrolyse entsteht kein CO und CO₂. Die vergleichbar hohen Gehalte an Ethen, Ethan, Propen, Propan, Buten, Butan, Butadien, Penten und Pentan lassen auf einen hohen PE-Anteil in der Hausmüllfraktion schließen.

Das Pyrolyseöl hat die PE-typische paraffinisch-olefinische Charakteristik. Die BTX-Aromaten, Styrol und Naphthalin waren in Konzentrationen vorhanden, wie sie auch bei der Pyrolyse der Einzelstoffe oder den definierten Verpackungsmaterialien gefunden wurden, Tab. 6.30. Etwas höher als in den Versuchen mit den definierten Verpackungsmaterialien

waren die PAH-Konzentrationen im Pyrolyseöl. Das Verhältnis von aliphatisch zu aromatisch gebundenen Wasserstoffprotonen wurde zu $H_{\text{aliph.}}:H_{\text{arom.}} = 76,2\%:23,7\%$ bestimmt.

aromatische Kohlenwasserstoffe im Pyrolyseöl und Pyrolysekoks	Hausmüll 620°C Pyrolyseöl (mg / ml)	Hausmüll 620°C Pyrolysekoks (µg / g)
Benzol	59,90	
Toluol	55,50	
Xylol	11,70	11,70
Styrol	20,20	
Naphthalin	27,20	1,20
Acenaphthen	1,60	-
Fluoren	2,40	4,50
Phenanthren	3,80	79,80
Anthracen	1,00	15,80
Fluoranthren	0,70	26,50
Pyren	1,30	33,10
Benz(a)anthracen	0,30	10,20
Chrysen	0,40	13,60
Benzo(b)fluoranthren	0,15	7,40
Benzo(k)fluoranthren	0,05	2,20
Benz(a)pyren	0,23	7,40
Dibenzo(a,h)anthracen	0,06	1,10
Benzo(ghi)perylene	0,13	2,80
Indeno(123-cd)pyren	0,08	3,50
Summe PAH	12,20	207,90
Dichte in (g / qcm)	0,88	
C-Gehalt Gew. %	84,95	31,25
H-Gehalt Gew. %	9,52	1,67
N-Gehalt Gew. %	0,50	0,39
Asche Gew. %	<0,01	70,01
$H_{\text{aliph.}}/H_{\text{arom.}}$	76,2%/23,7%	

Tab. 6.30 Pyrolyse einer aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion, Ölanalyse

Der Ölanteil im Pyrolysekoks beträgt 0,6 Gew.%. Daß der Pyrolysekoks mit dem Aluminium weitgehend als Gemenge vorlag und nur wenig Koks am Aluminium haftete, läßt darauf schließen, daß PE und Zellulose die organischen Hauptbestandteile in der Hausmüllfraktion waren. Mit einem gemessenem Aschegehalt von 70,01 Gew.% und einem gemessenen Kohlenstoffgehalt von 31,25 Gew.% liegt der Heizwert des Pyrolysekoks weit unter dem Heizwert von Steinkohlenbrikett.

Trotz der Verschiedenartigkeit der Einsatzstoffe, Folien, Dosen, Tuben mit Aluminiumanteilen von 2-99% ergaben sich keine verfahrenstechnischen Probleme. Wie bei der Pyrolyse der verschiedenen sortenreinen Einzel- und Verbundmaterialien wurden die organischen Materialien der Hausmüllfraktion bei einer Aufheizrate von ca. 100-120°C/min in weniger als 6 Minuten vollständig in die Pyrolyseprodukte umgewandelt.

6.3 Schadstoffbilanzen

Die Erstellung von Schadstoffbilanzen zeigt Eintrag, Entstehung, Vernichtung von Schadstoffen und deren Verteilung auf die entstehenden Produktströme.

6.3.1 PAH-Bilanzen

Die Entstehung von PAH beginnt mit der pyrolytischen Zersetzung der organischen Materialien und ist im wesentlichen abhängig von der Pyrolysetemperatur, dem Einsatzmaterial und der Gasverweilzeit.

Bilanziert wurde die Entstehung von PAH und deren Verteilung auf die Pyrolyseprodukte Kondensat und Koks. Da die Verteilungsmuster und Konzentrationen der verschiedenen PAH in Pyrolyseöl, Pyrolysewasser und Pyrolysekoks den Einzelversuchen zu entnehmen sind, wurden für die PAH-Bilanzierung die PAH-Summen gebildet. Zusammengestellt in Tab. 6.3.1 sind die Summen der identifizierten PAH aus den Pyrolyseprodukten bezogen auf 1 kg der verschiedenen Einsatzmaterialien.

Einsatzmaterial 1000 g	Kondensat		Koks	
	Kondensat- menge	PAH im Kondensat (identifiziert)	Koks- menge	PAH im Koks (identifiziert)
PE 600°C	284,3 g	1,712 g	-	-
PE 650°C	309,2 g	6,456 g	-	-
PE 700°C	191,1 g	9,933 g	-	-
PE 750°C	208,0 g	22,301 g	-	-
PE 800°C	131,2 g	17,952 g	-	-
PET 600°C	(200,0) g	(0,748) g	(200,0) g	(22,52) mg
PET 650°C	(200,0) g	(2,096) g	(150,0) g	(4,62) mg
PET 700°C	170,5 g	6,614 g	92,0 g	4,69 mg
PET 750°C	131,8 g	6,408 g	91,4 g	0,44 mg
PET 800°C	111,4 g	8,629 g	79,2 g	3,49 mg
Zellulose 620°C	260,5 g	0,011 g	216,5 g	49,57 mg
PE-Aluminium 620°C	64,0 g	0,416 g	-	-
Zellulose-Aluminium-PE 620°C	227 g	0,417 g	157,1 g	6,52 mg
PET-Aluminium-PE 620°C	151,3 g	0,419 g	52,0 g	1,23 mg
Zell-Al-PE + PET-Al-PE + PVC 620°C	164,5 g	0,681 g	127,0 g	33,70 mg
aluminiumhaltige Hausmüllfraktion 620°C	121,1 g	0,359 g	140,4 g	29,18 mg

Tab. 6.3 1 PAH-Entstehung bei der Pyrolyse verschiedenen Materialien und die PAH-Verteilung auf die Pyrolyseprodukte Öl und Koks, bezogen auf 1000g Einsatzmaterial, () Schätzwerte

Für die Einzelstoffe PET und PE zeigt sich mit Temperaturerhöhung von 600°C bis 800°C eine 10-fache Zunahme an PAH. Bei Temperaturen von 620°C und Gasverweilzeiten von 1-4 Minuten wurden bei den Verbundmaterialien zwischen 0,4 und 0,7g PAH pro kg Einsatzstoff gebildet.

6.3.2 Chlor-Bilanzen

Der größte Eintragsweg für Chlor in den Recyclingprozeß erfolgt über die Verwendung von PVC in den Verpackungsmaterialien. PVC besteht zu 56,7 Gew.% aus Chlor. Der zweite Eintragsweg ist die Verwendung von chlorgebleichter Zellulose. Bei der thermischen Zersetzung der chlorhaltigen Materialien wird Chlor aus Zellulose und PVC-Molekülen radikalisch abgespalten. Neben dem Hauptprodukt HCl werden in Spuren Chlorkohlenwasserstoffe gebildet.

Für Chlorwasserstoff sind drei Wege des Verbleibs möglich:

1. HCl wird im Pyrolysereaktor von Zusatzstoffen, die in Kunststoffen und Zellulose vorhanden sind, gebunden. Größte Bedeutung als HCl-bindende Zusatzstoffe in Verpackungsmaterialien hat Ca-, Na, und Mg-Karbonat



Die Karbonate binden HCl unter Abspaltung von H_2O und CO_2 . Die entstehenden Salze bleiben als Feststoffe im Pyrolysereststoff zurück.

2. Nicht gebundenes HCl verbleibt im Schwelgas. Bei Kondensation der Schwelgase löst sich HCl im kondensierenden Wasserdampf und liegt im Pyrolysewasser vollständig dissoziiert als Chlorid vor.
3. Nicht vom Pyrolysewasser gelöstes HCl verbleibt im Pyrolysegas.

Von besonderer Bedeutung ist die Entstehung von Dioxinen und Furanen. Beide liegen im Schwelgas in dampfförmigen Zustand vor und kondensieren beim Abkühlen der Schwelgase. Aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit sind Dioxine und Furane bevorzugt im Pyrolyseöl zu finden.

Zellulose-Aluminium-PE + PET-Aluminium-PE + PVC

Zur Erstellung einer Chlorbilanz wurde zu gemischten Verbundmaterialien 2 Gew.% Reinst-PVC zugegeben. In den insgesamt 1000 g Einsatzmaterial setzte sich nach den Ergebnissen der Elementaranalyse der Gesamtchlorgehalt aus den Anteilen

490 g	Zellulose-Aluminium-PE-Verbund	3,156 g	Cl
490 g	PET-Aluminium-PE-Verbund	0,062 g	Cl
20 g	Reinst-PVC	11,340 g	Cl
		14,558 g	Cl
		=====	

zusammen.

Ausgehend von 14,558 g Chlor im Einsatzprodukt, konnten nur 5,468 g Chlor in den Produkten wiedergefunden werden, Tab. 6.32.

	Zell-Al-PE + PET-Al-PE + PVC	Gas	Kondensat	Koks
Massenbilanz	1000 g	605,5 g	162,5 g	127,0 g
Chlorbilanz	14,558 g	< 0,015 g	2,913 g	2,540 g

Tab. 6.32 Pyrolyse von Zellulose-PE-PET-Al-Verbundem mit PVC, Chlorbilanz

Der Pyrolysekoks enthält 0,826 g Ca, 0,127 g Mg und 0,165 g Na. Bei einem stöchiometrischen Umsatz mit Chlor zu CaCl_2 , MgCl_2 und NaCl können rechnerisch 2,085 g Chlor aufgenommen werden. Nach den Analyseergebnissen wurde vom Koks 2,54 g Chlor aufgenommen, so daß demnach die gesamte Menge an vorhandenen Karbonaten während der Pyrolyse mit HCl zu CaCl_2 , MgCl_2 und NaCl umgesetzt und dabei die HCl-Konzentration im Schwelgas entsprechend verringert wurde. Mit einer Gesamtmenge von 14,558 g Chlor war die Menge an Zusatzstoffen in den Verpackungsmaterialien nicht ausreichend, um die gesamte HCl Menge aus dem Pyrolyseschwelgas zu entfernen.

Hausmüll

Bei der Pyrolyse einer aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion wurden die in den Zusatzstoffen vorhandenen Karbonate ebenfalls vollständig mit HCl in Chloride umgewandelt. Trotz der vollständigen Umwandlung konnten aufgrund der geringen Karbonatmengen in der Hausmüllfraktion von 46 g Chlor, die in 1000 g Hausmüllfraktion vorhanden waren, nur 2,75 g HCl gebunden werden.

Weitere Chlor-Bilanzen

Die Erstellung weiterer Bilanzen zeigte, daß Chlor in den verschiedenen Verbundmaterialien in bezug auf die Umsetzung mit Karbonaten aus den Zusatzstoffen in mehrfach überstöchiometrischer Menge vorhanden ist. Trotz vollständiger Umsetzung der Karbonate mit HCl kann damit nur eine teilweise Entfernung von HCl aus dem Schwelgas erreicht werden.

Für die vollständige Einbindung des entstandenen HCl wäre eine gezielte Beimischung von Karbonat oder einer anderen Base notwendig.

6.3.3 Dioxine und Furane

Die Pyrolyseöle der Pyrolyseversuche

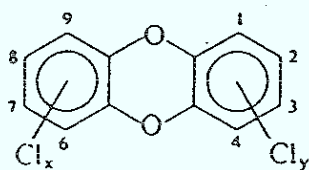
- Zellulose-Aluminium-PE + PE-Aluminium-PET-Verbund + PVC
- aluminiumhaltige Hausmüllfraktion

wurden auf Dioxine und Furane untersucht, Tab. 6.33.

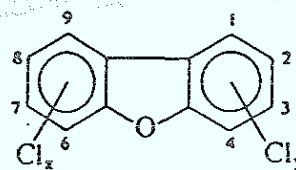
Einsatzmaterial	Zellulose-Aluminium-PE + PE-Aluminium-PET- + 2 Gew.% PVC in (ppt=ng/kg Einsatzmaterial)	aluminiumhaltige Hausmüllfraktion in (ppt=ng/kg Einsatzmaterial)
Dioxine:		
Cl 1 DD	16 ppt	5 ppt
Cl 2 DD	24 ppt	17 ppt
Cl 3 DD	n.n.	n.n.
Cl 4 DD	n.n.	n.n.
Cl 5 DD	n.n.	n.n.
Cl 6 DD	n.n.	n.n.
Cl 7 DD	n.n.	n.n.
Cl 8 DD	< 34 ppt	< 248 ppt
Summe PCDD	< 74 ppt	< 270 ppt
Furane:		
Cl 1 DF	323 ppt	166 ppt
Cl 2 DF	325 ppt	126 ppt
Cl 3 DF	37 ppt	16 ppt
Cl 4 DF	164 ppt	73 ppt
Cl 5 DF	n.n.	n.n.
Cl 6 DF	n.n.	n.n.
Cl 7 DF	n.n.	n.n.
Cl 8 DF	n.n.	n.n.
Summe PCDF	849 ppt	381 ppt

Tab. 6.33 Dioxine und Furane n.n= nicht nachweisbar

Von den 209 Substanzen der Stoffklasse PCDD und PCDF wird nur den Substanzen eine toxische und kanzerogene Wirkung zugeschrieben, die mindestens vielfach chloriert sind und vier Chloratome die Stellen 2,3,7,8 besetzen.



PCDD



PCDF

Abb. 6.33 Aufbau von Dioxinen und Furanen

Im Pyrolyseöl konnten die einfach und zweifach chlorierten Dibenzodioxine, Octachlor-dibenzodioxin und bis vierfach chlorierten Dibenzofurane nachgewiesen werden. Die Analysenwerte für Octachlordibenzodioxin sind aufgrund von Schwierigkeiten bei der

Analyse als nicht gesichert anzusehen. Die tatsächlichen Konzentrationen von Octachlor-dibenzodioxin im Pyrolyseöl liegen unterhalb der angegebenen Werte. Ebenso möglich ist, daß kein Octachlordibenzodioxin bei der Pyrolyse gebildet wurde.

6.3.4 Metall-Bilanzen ohne Aluminium

Metalle sind als Additive in Kunststoffen, als Pigmente in Farben und Lacken und als Legierungselemente im Aluminium zu finden.

Zur Untersuchung des Verbleibs der Metalle während der Pyrolyse wurden Analysen der Einsatzstoffe und Pyrolyseprodukte durchgeführt. Eingebunden in Kunststoffe, Zellulose und Farben war zu erwarten, daß bei der Zersetzung der organischen Matrix die Metalle im Koks zurückbleiben. Der Dampfdruck der Metallverbindungen ist so niedrig, daß bei 600°C Pyrolysetemperatur ein Übergang in die Gasphase durch Verdampfen nicht möglich ist. Ein Übergang in das Schmelgas ist nur durch adsorptives Anhaften an festen und flüssigen Aerosolen möglich. Mit der Kondensation des Pyrolysegases und der damit verbundenen Abtrennung von Aerosolen aus dem Schmelgas gelangen die Metallverbindungen in das Pyrolyseöl und Pyrolysewasser. Zur Erstellung der Bilanzen wurden deshalb die Fraktionen Einsatzstoff, Pyrolysekoks, -wasser und -öl untersucht.

Die Metallbilanz ist bezogen auf 1 kg Einsatzmaterial für die Materialien

- Zellulose-Aluminium-PE+PET-Aluminium-PE+PVC
- aluminiumhaltige Hausmüllfraktion

in Tab. 6.34 und Tab. 6.35 zusammengestellt.

	Zell-Al-PE + PET-Al-PE + PVC 620°C	Koks	Wasser	Öl
Massenbilanz	1000 g	127 g	96,4 g	66,1 g
Metallbilanz	Metallgehalt im Einsatzstoff	Metallgehalt im Koks	Metallgehalt im Wasser	Metallgehalt im Öl
Fe	300 mg	368,0 mg	0,578 mg	-
Pb	200 mg	4,1 mg	0,096 mg	-
Cu	10 mg	3,8 mg	0,964 mg	0,528 mg
Ni	50 mg	8,3 mg	0,193 mg	-
Cr	-	19,1 mg	0,096 mg	-
Ti	370 mg	105,0 mg	-	-
Sn	50 mg	6,4 mg	-	0,066 mg
Mn	12 mg	6,4 mg	0,096 mg	-
Summe Metalle	992 mg	521 mg	2,023 mg	0,594 mg

Abb. 6.34 Schwemetallbilanz für die Pyrolyse gemischter Verbundmaterialien

	aluminiumhaltige Hausmüllfraktion 620°C	Koks	Wasser	Öl
Massenbilanz	1000 g	140,4 g	95,2 g	25,9 g
Metallbilanz	Metallgehalt im Einsatzstoff	Metallgehalt im Koks	Metallgehalt im Wasser	Metallgehalt im Öl
Fe	1200 mg	365,00 mg	0,380 mg	—
Pb	—	2,95 mg	0,095 mg	—
Cu	4 mg	14,00 mg	0,952 mg	0,052 mg
Ni	—	5,60 mg	0,190 mg	—
Cr	—	8,42 mg	0,190 mg	—
Ti	70 mg	4,91 mg	0,095 mg	—
Sn	—	9,16 mg	—	0,026 pg
Mn	9 mg	4,91 mg	0,095 mg	—
Summe Metalle	1283 mg	414,95 mg	1,997 mg	0,078 mg

Abb. 6.35 Metallbilanz für die Pyrolyse einer aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion

Die Wiederfindungsrate der mit den Einsatzstoff in die Pyrolyse eingetragenen Metalle beträgt ca. 20-50%. Eine eindeutige Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden. (halb-quantitative Analyse, Analysenfehler 200-300%, s. Kap. 5.4) Das Fehlen der Metalle Pb, Ni, Cr bei der Analyse der aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion ist auf die nicht repräsentative Probenahme zurückzuführen.

Trotz der Diskrepanzen in der Metallbilanzierung lassen die Ergebnisse zusammen mit den Bilanzen aus fünf weiteren Versuchen den Schluß zu, daß von den analysierten Metallen weniger als 0,3 Gew.% in das Pyrolyseschmelgas übergehen und damit mehr als 99,7Gew.% im Koks verbleiben.

6.4 Trennung von Pyrolysekoks und Aluminium

Polyethylen und Polypropylen

Die Polyolefine PE und PP bilden keinen Koks. Bei der Pyrolyse von PE-Aluminium-Verbundmaterialien geht PE vollständig in die Gasphase über. Als Pyrolysereststoff fällt Aluminium an.

Zellulose-Koks

Zellulose bildet ca. 21-26 Gew.% Pyrolysekoks. Bei der Pyrolyse von Zellulose-Aluminium-Verbundmaterialien fällt der Zellulosekoks von der Aluminiumfolie ab. Es besteht keinerlei Haftwirkung zwischen dem Zellulosekoks und den Aluminiumfolien. Die Form des Kokes ist abhängig von der Form der Einsatzmaterialien.

- Aus dünnen Papieren entsteht ein feines Kokspulver
- Kartonagen, geschreddert auf ca. 3 mm Korngröße, ergeben einen stückigen Zellulosekoks mit einer Korngröße von ca. 1,5 - 3 mm.

Am Ende des Pyrolyseprozesses fallen die Pyrolysereststoffe Zellulosekoks und Aluminium gemeinsam als lockeres Gemenge an

PET-Koks

Bei der Pyrolyse von PET-Granulat fällt ein stückiger grafitisch glänzender Koks mit sehr festem Gefüge an. Der Koksanteil beträgt ca. 21,5Gew.% der PET-Menge.

Als Folie mit einem Kleber auf die Aluminiumfolie geklebt, entgasen der Kleber und die PET-Folie gleichzeitig. Die koksbildende Polymerschmelze von PET überzieht die Oberfläche der Aluminiumfolie und bildet einen spröden, grafitisch glänzenden PET-Koksfilm.

PVC-Koks

PVC bildet ca. 12,5 Gew.% Koks, der in gleicher Weise wie PET-Koks auf der Aluminiumfolie haftet.

6.4.1 Mahlen und Sieben

Zellulose-Aluminium-PE

In einem ersten Versuch wurde das Pyrolysereststoffgemenge Zellulosekoks und Aluminiumfolienstücke aus der Pyrolyse von Zellulose-Aluminium-PE-Verbunden in einer Kugelmühle bei 10 U/sec 1 Minute lang gemahlen. Dabei wurde der Zellulosekoks zu einem feinen Pulver zerrieben. Die Aluminiumfolienstücke, Dicke der Folie ca. 25 μm , hielten dieser

Beanspruchung stand. Anschließend wurden das feinkörnige Kokspulver und Aluminiumfolienstücke durch Absieben des Koks mit einem Sieb, Maschenweite 2mm, voneinander getrennt. Der Koksgehalt in der Aluminiumfraktion lag unter 2 Gew.%. Nur wenige Aluminiumfolienstücke passierten das 2 mm Sieb, so daß der Aluminiumanteil in der Koksfraktion ebenfalls sehr gering war.

PE-Aluminium-PET

Der gleiche Versuch wurde auch mit dem Pyrolysereststoff mit den an der Aluminiumfolie anhaftenden PET-Koks durchgeführt. Dabei wurde der spröde PET-Koksfilm von den umlaufenden Kugeln von der Aluminiumfolie abgerieben. Die feinen PET-Koksflitter und Aluminium wurden durch Sieben, Maschenweite 2 mm, getrennt, wobei in der Aluminiumfraktion wiederum ca. 2 Gew.% Koks zurückblieben. In der Koksfraktion war der Gewichtsanteil an Aluminium durch Abriebverluste erheblich größer.

Zellulose-Aluminium-PE + PE-Aluminium-PET

Die Pyrolysereststoffe von Zellulose-Aluminium-PE und PE-Aluminium-PET-Verbunden wurden gemeinsam durch Mahlen und Sieben mit gleichem Erfolg wie bei den Einzelmaterialien getrennt.

Aluminiumhaltige Rejects

Aluminiumfolienstücke und Koks lagen im Pyrolysereststoff der pyrolysierten Rejects als Gemenge vor. Anhaftende Koksfilme auf Aluminiumfoliestücken, wie sie bei der Pyrolyse von koksbildenden Kunststoffen entstehen, konnten nicht gefunden werden. Der feinkörnig anfallende Koks aus den Rejects ist auf die anhaftenden Zellulosereste zurückzuführen. Da der Koks bereits pulverförmig vorlag, war ein Pulverisieren des Kokses durch Mahlen des Koks-Aluminium-Gemenges nicht notwendig. Die Aluminiumfolienstücke waren ungleicher Korngrößenverteilung von 0-5 mm, so daß die Pyrolysereststoffmenge über Siebe mit den Maschenweiten 2 mm, 1 mm und 0,5 mm in vier Fraktionen getrennt werden mußte.

Fraktion	>2,0 mm	9,52	Gew.%	Aluminium
Fraktion	1,0 -2,0 mm	53,40	Gew.%	Aluminium
Fraktion	0,5 -1,0 mm	21,29	Gew.%	Aluminium / Koks = 1/1
Fraktion	0 -0,5 mm	15,79	Gew.%	Koks

Die feinste Siebfraktion von 0-0,5 mm bestand nahezu vollständig aus feinkörnigem Koks. In der darüber liegenden Fraktion von 0,5-1,0 mm lagen Koks und Aluminiumflitter mengenmäßig gleichmäßig nebeneinander vor. Die beiden Fraktionen $\geq 1,0$ mm waren Aluminiumfraktionen.

Da eine definierte Eingangsanalyse auf die Größenverteilung der Aluminiumfolienstücke im Pyrolyseeinsatzmaterial nicht durchgeführt werden konnte, war nicht feststellbar, ob oder

inwieweit die thermisch-mechanische Belastung des Materials im Pyrolysereaktor zu einer Verringerung der Korngröße der Aluminiumfolienstücke geführt hatte. Aluminiumverluste durch Oxidation des Aluminiums waren nicht feststellbar.

Aluminiumhaltige Hausmüllfraktion

In der aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion wurden Verbundmaterialien mit Aluminiumfolienstärken von $10\text{ }\mu\text{m}$ bis $0,3\text{ mm}$ pyrolysiert. Anhaftungen von dünnen Koksfilmen an Aluminiumfolienstücken konnten auch im Hausmüll nur in geringen Anteilen gefunden werden. Der entstehende Koks ist weitestgehend Zellulosekoks.

Die Trennung von Koks und Aluminium erfolgte ebenfalls durch Mahlen und Sieben des feinkörnigen Koks über ein 2 mm Sieb.

6.4.2 Vergasung des Koks

Eine Alternative zur mechanischen Trennung ist die Vergasung des anhaftenden Koks durch Sauerstoff. Dabei sind zwei Randbedingungen zu beachten:

1. Um die Oxidation des Aluminiums zu verhindern, muß die Vergasungstemperatur unterhalb der Schmelztemperatur (660°C) von Aluminium bleiben.
2. Damit zur vollständigen Vergasung des Koks Verweilzeiten von 15 min nicht überschritten werden, ist eine Mindesttemperatur von 550°C mit ausreichender Sauerstoffzufuhr zum Kokskorn notwendig.

Um beide Randbedingungen einzuhalten, wurde der Koks im heißen Luftstrom bei Temperaturen von 550°C zu CO und CO_2 und H_2O vergast. Die ablaufenden Reaktionen sind ausgeprägt exotherm, so daß es leicht zum örtlichen Anschmelzen und Oxidieren der Aluminiumfolien kommen kann.

Die freiwerdende Vergasungswärme von 1 g Koks reicht aus um ca. $58,9\text{ g}$ Aluminium ausgehend von 550°C in die Schmelze zu überführen.

$$\frac{h_{u\text{Koks}}}{c_{p\text{Al}} \cdot (T_2 - T_1) + h_s} = \frac{30.000\text{ J/g}}{1,089 \cdot (660^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C})\text{ J/g} + 389,4\text{ J/g}} = 58,9$$

Damit es nicht zum Schmelzen der Aluminiumfolie kommen kann, darf diese freiwerdende Verbrennungswärme nicht an die Aluminiumfolie übergehen, sondern muß von dem heißen Luftstrom aufgenommen und abtransportiert werden. Ein guter Wärmeübergang vom Koks zur Luftströmung und damit ein guter Abtransport der Wärme kann durch eine gute Umströmung der Kokspartikel erreicht werden. Dabei verbessert sich gleichermaßen der Transport von Sauerstoff zum Kokskorn.

Versuche der Koksvergasung mittels Durchströmung einer ruhenden Aluminium-Koks-Schüttung mit 550°C heißer Luft führten zu erheblichen lokalen Überhitzungen mit Anschmelzungen und Oxidation des Aluminiums. Die ungleichmäßige Durchströmung mit Kanalbildung hatte zudem zur Folge, daß der Koks auch bei Verweilzeiten von mehr als einer Stunde nicht vollständig vergast werden konnte.

Eine wesentliche Verminderung der Überhitzungs- und Oxidationsgefahr und die Verkürzung der Verweilzeiten wurde durch die Verminderung der Koksmenge durch vorherige mechanische Vortrennung von Koks und Aluminium durch Mahlen und Sieben erreicht.

Das Erzeugen einer weitgehend freien Umströmung der einzelnen Folienstücke und des Kokses durch mechanisches Verwirbeln der Schüttung führten zu einer sicheren Restkoksvergasung ohne Überhitzungsgefahr und Verweilzeiten unter 15 min. Die wirbelbettähnlichen Versuchsbedingungen gewährleisteten

1. eine ausreichende Luftzufuhr
2. einen guten Stoffübergang von Sauerstoff an das Kokskorn
3. eine gute Übertragung der Verbrennungswärme an die Luftströmung
4. einen schnellen konvektiven Abtransport der Verbrennungswärme aus dem Reaktor,

so daß der feinkörnige Restkoks ohne Gefahr des lokalen Anschmelzens oder Oxidierens von Aluminium bei Verweilzeiten unter 15 min vollständig vergast werden konnte.

6.5 Chemisches Gleichgewicht

Unabhängig von Einsatzstoff PE, PET, PVC und Zellulose, sind die Hauptkomponenten der chemischen Gleichgewichtsberechnung die Schwelgaskomponenten H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , HCl und H_2O und als festes Pyrolyseprodukt elementarer Kohlenstoff. Diese Komponenten stellen bei Erreichen des chemischen Gleichgewichts in der Summe 99,99% der Produkte dar. Alle anderen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe, Paraffine, Olefine, BTX-Aromaten, Naphthalin etc. sind bei Erreichen des chemischen Gleichgewichts nur in geringsten Spuren vorhanden, s. Anhang Tab. 1 - 8.

PE

Der Weg der thermischen Zersetzung von PE bis zum chemischen Gleichgewicht ist in Abb. 6.34 in schematischer Form dargestellt.

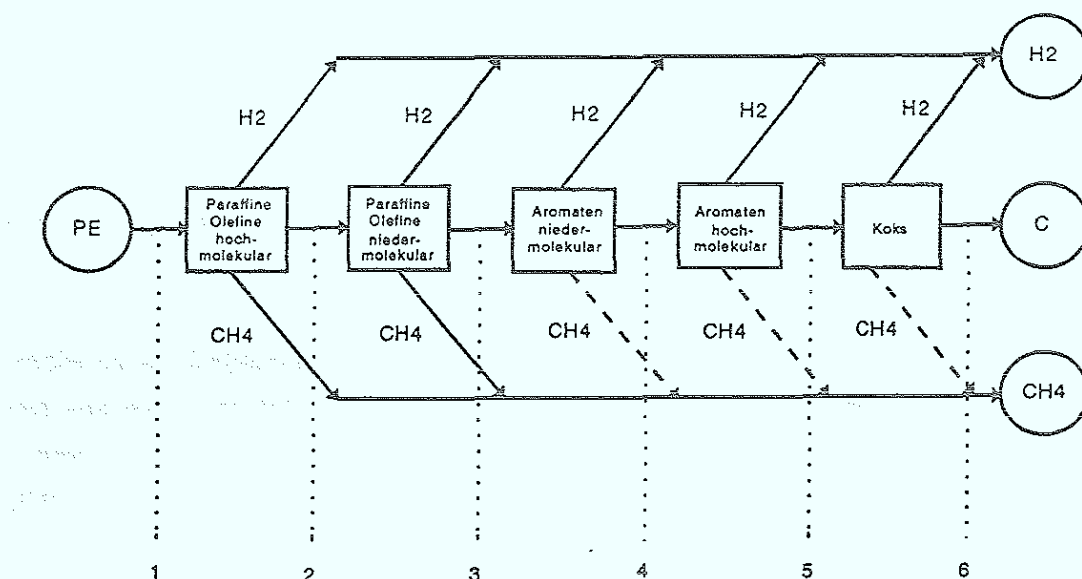


Abb. 6.34 Pyrolyse von PE

Elementarer Kohlenstoff C, H₂ und CH₄ sind mit insgesamt 99,99Gew.% die Hauptprodukte des chemischen Gleichgewichts von PE bei 600°C, Anhang Tab. 2. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der chemischen Gleichgewichtsberechnung entsteht bei der PE-Pyrolyse mit Temperaturen von 600°C bis 800°C kein Koks, Kap 6.

Der Weg zum chemischen Gleichgewicht läuft über die Schritte:

1. Zersetzen des PE zu langkettigen Aliphaten
2. Cracken langkettiger Aliphaten zu kurzkettigen Aliphaten
3. Bildung von niedermolekularen Aromaten aus kurzkettigen Aliphaten
4. Kondensation von niedermolekularen Aromaten zu hochmolekularen PAH
5. Bildung von Koks durch fortgesetzte Abspaltung von Wasserstoff
6. Bildung von Graphit durch fortgesetzte Abspaltung von Wasserstoff ($T > 1500^\circ\text{C}$)

Bei Pyrolysetemperaturen von 600°C bis 800°C wird auch bei langen Verweilzeiten nur der 1. und 2., und nur in geringem Umfang der 3. Schritt erreicht.

PET, PVC, Zellulose

Auch für PET, PVC und Zellulose wurde das chemische Gleichgewicht berechnet, Anhang Tab. 3 - 8. Der Vergleich der Berechnungen mit den gemessenen Produktzusammensetzungen, Kap. 6, zeigt, daß sich die Pyrolyseproduktzusammensetzungen in einem Zustand befindet, der weit entfernt vom chemischen Gleichgewicht ist. Eine Beschreibung der Pyrolyseproduktzusammensetzung mit Hilfe des chemischen Gleichgewichts ist für die Pyrolyse aufgrund der langsam ablaufenden Bildungs- und Kondensationsreaktionen von Aromaten nicht möglich.

7. Anwendung

7.1 Stoffliche und energetische Nutzung der Pyrolyseprodukte

7.1.1 Aluminium

Nach der Abtrennung des Koks von der Aluminiumfolie kann das Aluminium wieder eingeschmolzen werden.

Zum Einbringen des Aluminiums in das Schmelzbad müssen die Folienstücke zu Blöcken kompaktiert werden. Die Aluminiumschmelze ist mit der ternären Salzschnmelze aus NaCl, KCl und NaF, ggf. mit Zugabe von Kryolith Na_3AlF_6 abgedeckt. Die Salzzusammensetzung wird so gewählt, daß sie bei der gewünschten Aluminiumschmelztemperatur 700°C - 800°C ebenfalls schmelzflüssig vorliegt.

Die Salzschnmelze hat zwei Aufgaben:

1. Als Deckschicht auf dem Aluminium schützt sie die Aluminiumschmelze gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit und verhindert die Oxidation des Aluminiums.
2. Zur Befreiung der Aluminiumschmelze von Verunreinigungen wird zusätzlich Salzschnmelze in die Aluminiumschmelze eingerührt. Das Salz bindet Al_2O_3 und sonstige Verunreinigungen, und nimmt sie aufgrund seines niedrigen spezifischen Gewichts mit an die Oberfläche.

Zum Einschmelzen des Aluminiums aus Verbundmaterialien ist die mechanische Trennung von Pyrolysekoks und Aluminium ausreichend. Der verbleibende Gehalt von 2 Gew.% Koks in der Aluminiumfraktion stört beim Einschmelzvorgang nicht. Bei Temperaturen von 700°C - 800°C wird er bereits durch vorhandene Spuren von Sauerstoff vergast und/oder in die Schmelzsalze eingebunden.

7.1.2 Pyrolyseprodukte: Gas, Öl, Wasser, Koks

Pyrolysegas

Das Pyrolysegas mit den Hauptkomponenten H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , Ethen, Ethan und mit abnehmender Volumenkonzentration die länger-kettigen Kohlenwasserstoffe ist ein heizwertreiches Brenngas, s. Kap. 7.2.3.

Pyrolyseöl

Pyrolyseöl besteht im wesentlichen aus Paraffinen, Olefinen und ein- und zweikernigen Aromaten. Durch petrochemische Aufarbeitung des Pyrolyseöls ist eine stoffliche Nutzung grundsätzlich möglich. In /85/ geben Teubel und Christakudis ein komplexes Schema zur stofflichen Verwertung von Pyrolyseflüssigkeiten an. Als Hauptprodukte der Aufarbeitung entstehen Bindemittel zur Herstellung von Grafitelektroden, Bitumen und Koks. Trotz der grundsätzlichen Möglichkeit der petrochemischen Aufarbeitung der Pyrolyseöle hat sich die aufwendige stoffliche Aufarbeitung und Verwertung der komplex zusammengesetzten Pyrolyseflüssigkeiten nicht bewährt.

Bei thermischer Nutzung des Pyrolyseöls wird durch Verbrennung oder thermisches Cracken der gasförmigen Pyrolyseschmelzgase das Entstehen von Pyrolysekondensat vermieden. Mit einem Verhältnis $C / H = 84,95\text{Gew.}\% / 9,52\text{Gew.}\%$ liegt der Heizwert des Öls damit im Bereich von Heizöl, s. Kap. 7.2.3

Pyrolysewasser

Nach der Kondensation des Pyrolyseschmelzgases und der Trennung von Pyrolyseöl und Pyrolysewasser muß das Pyrolysewasser von den biologisch schwer abbaubaren organischen Inhaltsstoffen gereinigt werden.

Stoffliche Verwertung des Koks (* in Zusammenarbeit mit Dr. A. Bota)

Zur Beurteilung der stofflichen Verwertung des Pyrolysekoks als Aktivkohleersatz wurden Zellulosekoks, PET-Koks aus der Pyrolyse von PET-Granulat und Koks aus der Pyrolyse gemischter Verbundmaterialien aktiviert.

Während die Pyrolysekokse aus Zellulose und PET in stückiger Form anfielen, lag der Pyrolysekoks aus der Verbundmaterialpyrolyse aufgrund der mechanischen Trennung von Koks und Aluminium als Kokspulver vor. Zellulose- und PET-Koks konnten ohne weitere Vorbehandlung aktiviert werden. Der pulverförmige Koks der Verbundmaterialpyrolyse mußte vor der Aktivierung noch pelletisiert werden. Dazu wurde der Koks mit Bitumen als Bindemittel (20 Gew.%) vermischt und in einer Heißpresse zu kleinstückigen Pellets verpreßt. Durch erneute Pyrolyse der Pellets erlangten diese ausreichende Festigkeiten.

Der Aktivierungsprozeß erfolgte in einem kleinen Drehrohrreaktor aus Quarzglas, in den jeweils 10 g Koks zur Aktivierung eingefüllt wurden. Die Pyrolysekokse wurden bei 900°C Reaktortemperatur durch Zugabe von H₂O aktiviert. Variiert wurde die Verweilzeit von 10-90 Minuten. Zur ersten Beurteilung der Adsorptionsfähigkeit der aktivierten Kokse wurden die Lsungsadsorptionsfhigkeit für Iod (Iod-Zahl) und die Gasadsorptionsfhigkeit für Stickstoff (BET-Oberfläche) gemessen.

Zum Vergleich wurden unter den gleichen Bedingungen Weizenschalen und Pyrolysekoks aus der Hausmüllpyrolyse aktiviert, Tab. 7.1

Pyrolysekoks Einsatzmenge 100 g	Aktivkohsmenge aus 100 g Pyrolysekoks	Iod-Zahl mg / g	spezifische Oberfläche m ² / g
Weizenschalen	65 g	810	1050
PET	87 g	570	880
Zellulose	66 g	590	425
Hausmüll	65 g	105	90

Tab. 7.1 Adsorptionfähigkeit von aktivierten Pyrolysekoks

Die Messung der Stickstoffadsorption in Abhängigkeit der Verweilzeit läßt nach Optimierung des Aktivierungsprozesses eine gute Eignung von PET-Koks und Zellulose-Koks als Aktivkohle vermuten, Abb. 7.1

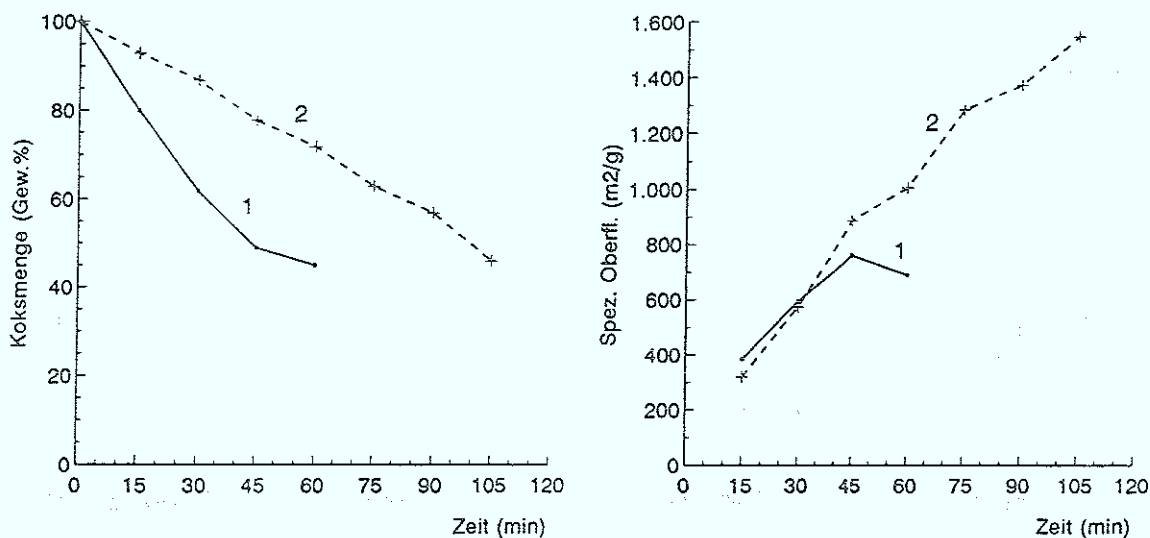


Abb. 7.1 Wasserstoffaktivierung von Zellulosekoks und PET-Koks bei 900°C
links: Aktivkohsmenge, 1 Zellulosekoks, 2 PET-Koks
rechts: spezifische Oberfläche (BET), 1 Zellulosekoks, 2 PET-Koks

Die Adsorptionseigenschaften der Pellets aus dem Pyrolysekoks der gemischen Verbundmaterialien entspricht den Eigenschaften des Zellulosekoks.

Thermische Verwertung von Pyrolysekoks

Die Heizwerte für die Pyrolysekoks wurden zu

Zellulose-Koks	25,0 MJ/kg
PET-Koks	36,5 MJ/kg
Koks aus alum. Hausmüllfraktion	12,6 MJ/kg
Steinkohlenbrikett	31,5 MJ/kg

berechnet. Zum Vergleich ist der Heizwert von Steinkohlenbrikett mit angegeben.

7.1.3 Verbrennung und Vergasung von Pyrolyseschmelgas und Pyrolysekoks

Die schwierige und aufwendige Reinigung des Pyrolyseabwassers von den biologisch schwer abbaubaren organischen Inhaltsstoffen fällt nicht an, wenn zuvor das Pyrolyseschmelgas von seinen langkettigen und aromatischen Kohlenwasserstoffen befreit wird. Dies kann entweder durch die direkte Verbrennung oder durch thermisches Cracken der langkettigen und aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen von 950°C bis 1100°C geschehen.

Beim Schmel-Brennverfahren [21] werden die 500°C-600°C heißen Pyrolyseschmelgase gemeinsam mit dem Pyrolysekoks in einer Hochtemperaturfeuerung verbrannt.

Zur Herstellung von Synthesegas werden beim PKA-Verfahren [21] Schmelgas und Pyrolysekoks gemeinsam in einem Gaswandler vergast. Dabei zersetzen sich die langkettigen und aromatischen Kohlenwasserstoffe weitgehend zu H₂, CO, CO₂ und CH₄. Der Wärmebedarf für die Vergasung wird durch Teilverbrennung von Schmelgas und Koks gedeckt. Nach Verlassen des Gaswandlers wird das Synthesegas in einer mehrstufigen Gaswäsche gereinigt und steht einer Verbrennung zur Verfügung.

7.2 Übertragen der Daten auf technische Anlagen

7.2.1 Scale up: Thermoanalyse - Quarzglasreaktor - Laborpyrolyse - Drehrohr

Zersetzungsverhalten

Die Thermoanalyseversuche wurden mit Probeneinwaagen von 50 mg zur Bestimmung von Zersetzungstemperaturen, Zersetzungsgeschwindigkeiten und notwendigen Verweilzeiten für die Pyrolyse von Einzel- und Verbundmaterialien in Abhängigkeit der Pyrolysebedingungen, Aufheizrate und Endtemperatur durchgeführt.

Bei Aufheizraten von ca. 20°C/min im Quarzglasreaktor und Probeneinwaagen von 50g

bestätigten die Beobachtungen des Pyrolysefortschritts die Ergebnisse aus den thermoanalytischen Versuchen.

Die Schwelgasentwicklung für verschiedene Verbundmaterialien zeigt für die Versuche im Laborreaktor mit Durchsatzmengen von 0,5-2,5 kg/h und Feststoffverweilzeiten von 15 Minuten ein einheitliches Bild. Nach ca. 5 Minuten ist die Schwelgasentwicklung vollständig ausgebildet. Im Mittel werden im Pyrolysereaktor für die Verbundmaterialien Aufheizraten von 80-120°C erreicht. Ausgehend von einer Aufheizrate von 100°C/min braucht PE nach den Ergebnissen der Thermoanalyse bis zur vollen Gasentwicklung 5,0 min und PET 4,67 min.

Die kinetischen Ansätze zur Beschreibung des Zersetzungsfortschritts der verschiedenen Materialien von den Thermoanalyseversuchen im mg-Maßstab sind auch für die Versuche im kg-Maßstab in Laborpyrolyse gültig. Der pyrolytische Zersetzungsfortschritt von Zellulose und Kunststoffen in Verbundmaterialien ist nur temperaturabhängig. Mit Kenntnis der Aufheizrate und des Temperaturverlaufs der Verbundmaterialien in technischen Pyrolysereaktoren kann der Zersetzungsfortschritt mit den kinetischen Ansätzen erfaßt werden. Die Ergebnisse der Thermoanalyse sind damit auch auf die Pyrolyse von Verbundmaterialien in Drehrohrreaktoren im Tonnenmaßstab zu übertragen.

Unter der Annahme, daß die Verbundmaterialien in einem Pyrolysedrehrohr einem rampenförmigen Temperaturverlauf mit annähernd konstanter Aufheizrate bis zur gewünschten Endtemperatur von 600°C ausgesetzt werden, kann die Berechnung der notwendigen Verweilzeiten für verschiedenen Aufheizraten und Materialien der Abbildung Abb. 6.20 entnommen oder nach Gl. 6.2 bestimmt werden.

Mit Vorgabe eines Sicherheitsfaktors für die Vollständigkeit der Entgasung von $S=2$ und einer Verweilzeit des Einsatzmaterials im Drehrohr von 15 und 20 min, berechnen sich die notwendige Aufheizraten für gemischte Einsatzmaterialien zu:

$$\begin{aligned} \text{HR}(\text{°C/min}) &= S * (390 / t_v(\text{min}))^{-0,85} \\ \text{HR}_{t_v=15 \text{ min}} &= 2 * (390 / 15)^{-0,85} = 92\text{°C/min} \\ \text{HR}_{t_v=20 \text{ min}} &= 2 * (390 / 20)^{-0,85} = 65\text{°C/min} \end{aligned}$$

Mit dem Sicherheitsfaktor sollen die Abweichungen von dem angenommenen und dem tatsächlichen Temperaturverlauf sowie die ungleiche Temperaturverteilung innerhalb der Schüttung kompensiert werden. Um ausgehend von einer Endtemperatur von 600°C und einem Sicherheitsfaktor von $S=2$ eine vollständige Entgasung von Verbundmaterialien im Drehrohr zu erreichen, muß für eine Verweilzeit von 20 min eine mittlere Aufheizrate von 65°C/min für das Einsatzmaterial im Drehrohr erreicht werden. Die Verkürzung der Verweilzeit auf 15 min erfordert eine mittlere Aufheizrate für das Einsatzmaterial von mehr als 90°C/min.

Pyrolyseproduktentstehung

Die Pyrolyseproduktentstehung von Kunststoffen und Zellulose ist abhängig von der Temperatur und der Schwelgasverweilzeit. Bei Temperaturen um 600°C bilden sich aus den paraffinisch-olefinischen Schwelgasen in Sekundärreaktionen in der Gasphase BTX-Aromaten, Naphthalin und PAH. Bei sehr kurzen Gasverweilzeiten im Sekundenbereich, wie sie bei der Kopplung Pyrolyse-GC zu finden sind, steht nicht ausreichend Zeit für die Sekundärreaktionen der paraffinisch-olefinischen Kohlenwasserstoffe in der Gasphase zur Verfügung, so daß es nicht zur Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen kommen kann. Im 50 g Quarzglasreaktor und in der Laborpyrolyse mit Durchsätzen von 1 kg/h werden gleichermaßen wie im Pyrolysedrehrohr mit Durchsätzen im Tonnenmaßstab Schwelgasverweilzeiten im Reaktor von 1-5 Minuten erreicht. Diese Zeit ist ausreichend zur Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den reaktionsträgen aliphatischen Verbindungen. Die Übereinstimmung von Schwelgastemperatur und Schwelgasverweilzeit in Quarzglasreaktor, Laborpyrolyse und Drehrohr bedeutet, daß in allen drei Anordnungen gleichermaßen Gasphasenreaktionen mit der langsamen Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe ablaufen.

Die Produktverteilung auf Pyrolysekoks, -wasser, -öl und -gas ist primär abhängig vom Einsatzstoff und der Endtemperatur. Aufheizrate, Verweilzeit und Einsatzmengen (vom mg-Maßstab bis zum kg-Maßstab) beeinflussen die Massenbilanzen nur wenig. Die Daten behalten damit auch für die Drehrohrpyrolyse ihre Gültigkeit.

7.2.2 Gesamtverfahrensschema

In Abb. 7.2 ist eine mögliche Verfahrensvariante für das gesamte Recyclingverfahren dargestellt.

Aluminiumhaltige Hausmüllfraktion und aluminiumhaltige Produktionschrotte werden gemeinsam geschreddert und über eine Dosierschnecke der Drehrohrpyrolyse zugeführt. Bei Temperaturen von 620°C und 20 Minuten Verweilzeit werden Kunststoffe, Zellulose, Lacke und organische Verunreinigungen zu den Pyrolyseprodukten Koks und Schwelgas umgewandelt.

Die gemeinsam anfallenden Pyrolysereststoffe Koks und Aluminium werden in einer ersten mechanischen Stufe durch Feinmahlen und Absieben des Koks getrennt. In der Aluminiumfraktion verbleibender Restkoks wird in der Niedertemperaturoxidationsstufe vergast. Das zurückbleibende Aluminium steht nach den Einschmelzen einer erneuten Verarbeitung zur Verfügung.

Der abgetrennte Koks und die ca. 550°C heißen Schwelgase werden gemeinsam der Verbrennung zugeführt. Ein Teil der thermischen Energie wird in Form der heißen Verbrennungsgase zum energieautarken Betreiben des Recyclingprozesses verwendet. Der

größere Teil der thermischen Energie steht der innerbetrieblichen Verwendung (Schmelzen von Aluminium, etc.) zur Verfügung.

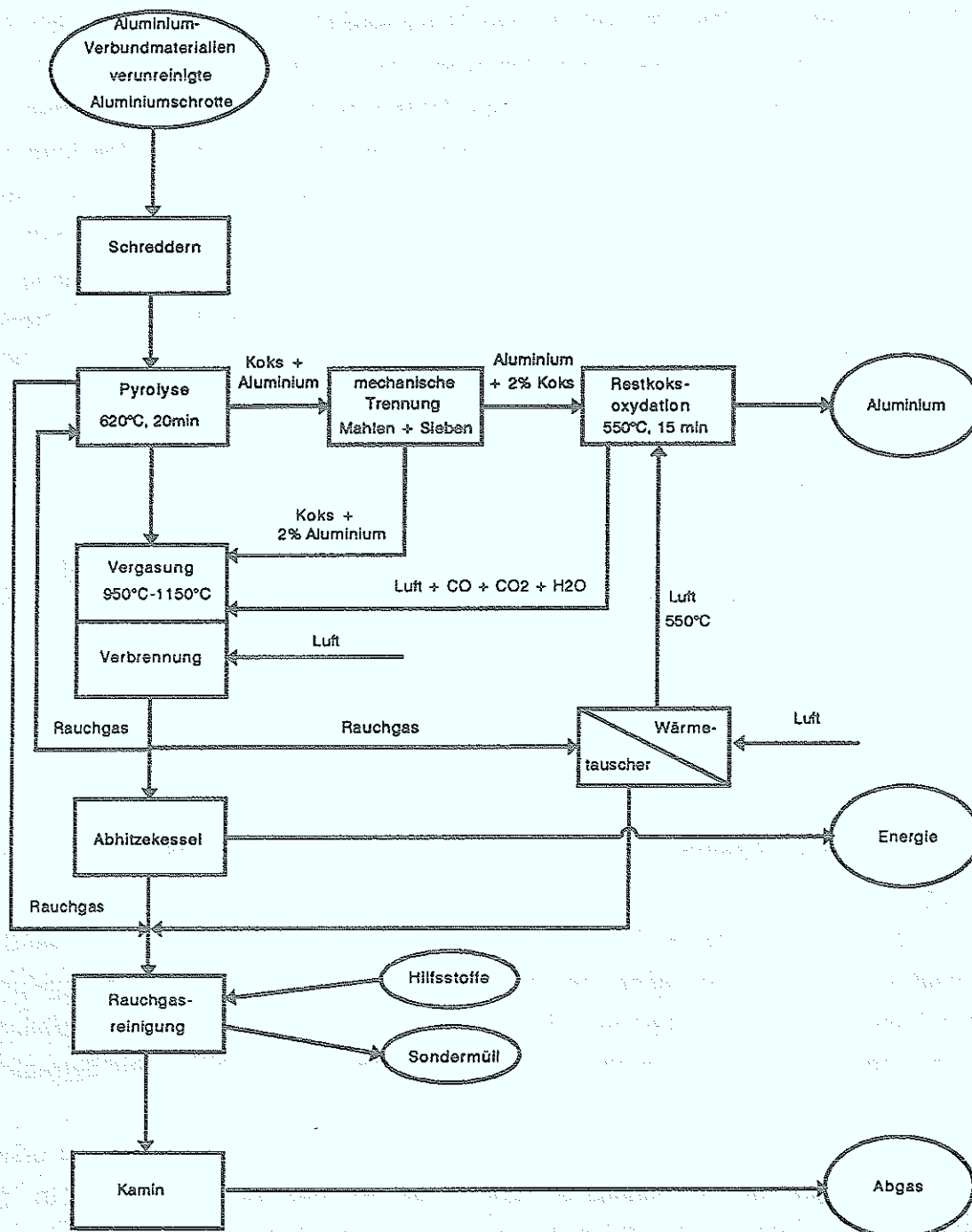


Abb.7.2 Verfahrensschema: Recycling von Aluminium-Verbunden und verunreinigten Aluminiumschrotten

7.2.3 Energiebilanz

Für die Pyrolyse der aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion wurde eine Energiebilanz bezogen auf 1 kg Einsatzmaterial erstellt.

Einsatzmaterial: 1000g Hausmüllfraktion, 620°C Massenbilanz Energiebilanz

Verbrennung:

Verbrennungswärme: Einsatzmaterialien

Verbrennungswärme: aluminiumhaltige Hausmüllfraktion:

- Aluminium	222,3 g	-
- Zellulose+Kunststoffe+Verunreinigungen	777,7 g	21840 kJ
Summe:	1000,0 g	21840 kJ

Verbrennungswärme: Pyrolyseprodukte

- Pyrolysegas	506,3 g	19004 kJ
- Pyrolyseöl	25,9 g	988 kJ
- Pyrolysewasser	105,2 g	0 kJ
- Pyrolysekoks	140,4 g	1762 kJ
Summe:	777,7 g	21754 kJ

Pyrolyse:

Zersetzungswärme: aluminiumhaltige Hausmüllfraktion

- Zellulose + Kunststoffe + Verunreinigungen	777,7 g	86 kJ
--	---------	-------

fühlbare Wärme: Pyrolyseprodukte,

Schmelgastemperatur $T=600^{\circ}\text{C}$

- Pyrolysegas	cp,g = 2,17 J/g/K	506,3 g	632 kJ
- Pyrolysewasser	cp,l = 4,18 J/g/K	105,2 g	150 kJ
	cp,g = 1,93 J/g/K		
- Pyrolyseöl	cp,l = 2,00 J/g/K	25,9 g	30 kJ
	cp,g = 2,00 J/g/K		
- Pyrolysekoks	cp,Koks = 2,00 J/g/K	140,4 g	161 kJ
- Aluminium	cp,Al = 1,09 J/g/K	222,3 g	140 kJ
Summe:		1000,0 g	1113 kJ

Verdampfungswärme: Pyrolyseprodukte

- Pyrolysewasser	h,vd=2257 J/g	105,2 g	237 kJ
- Pyrolyseöl	h,vd= 350 J/g	25,9 g	9 kJ
Summe:		131,1 g	246 kJ

Zusammenfassung Pyrolyse:

- Summe Zersetzungswärme	777,7 g	86 kJ
- Summe fühlbare Wärmen	1000,0 g	1113 kJ
- Summe Verdampfungswärmen	131,1 g	246 kJ
Summe Pyrolysewärme	1000,0 g	1445 kJ

Tab. 7.2 Verbrennung und Pyrolyse einer aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion, 620°C. Massen- und Energiebilanz

Zur Beurteilung der thermischen Verwertbarkeit der Pyrolyseprodukte wurden die Heizwerte von Pyrolysegas, Pyrolyseöl und -koks mit Hilfe von Tabellenwerten und Heizwertformeln (s Kap. 5.5) berechnet. Die Heizwerte von Pyrolysegas und -öl

Pyrolysegas	37,5 MJ / kg	trockenes Erdgas	41,0 MJ / kg
Pyrolyseöl	38,1 MJ / kg	leichtes Heizöl	37,5 MJ / kg
Pyrolysekoks	12,5 MJ / kg	Steinkohlenbrikett	31,5 MJ / kg

liegen in den Bereichen von trockenem Erdgas und leichtem Heizöl. Der Heizwert des Pyrolysekokes ist wegen seines niedrigen Kohlenstoffgehaltes und niedrigen Wasserstoffgehaltes erheblich kleiner als der Heizwert von Steinkohlenbrikett.

Mit einer Verbrennungswärme der Pyrolyseprodukte von 21754 kJ/kg_{Hausmüll} (aluminiumhaltige Verpackungsmaterialien aus einer Hausmüllsammlung) steht ausreichend thermische Energie zur Versorgung der Pyrolyse mit einem Bedarf von 1445 kJ/kg_{Hausmüll} zur Verfügung.

7.2.4 Umweltverträglichkeit des Recyclingverfahrens

Die Vorteile der Rückgewinnung von Aluminium haben zu einem steten Ausbau der Sekundäraluminiumindustrie mit einer Aluminiumrecyclingquote von 70% in der BRD geführt. Das vorgestellte Verfahren ist als Aluminiumrecyclingverfahren einzustufen, mit dem Aluminium auch aus Materialverbunden mit Fremdstoffanteilen Kunststoff, Zellulose, organische Verunreinigungen von mehr als 95% zurückgewonnen werden kann.

Die Vorteile der stofflichen Rückgewinnung von Aluminium liegen im geringeren Verbrauch der Umweltressourcen Landschaft und Luft und der fossilen Energieträger.

1. Einsparung von Deponievolumen durch Recycling von Verpackungsmaterial.
2. Geringerer Landschaftsverbrauch für Bauxitabbau und Rotschlammdeponierung.
3. Einsparung an Deponievolumen durch weniger Aluminiumkrätze und den verminderten Bedarf an Reinigungssalzen.
4. Schonung der fossilen Brennstoffe, geringere Emissionen:
 Zur Herstellung von Aluminium aus Bauxit werden ca. 14.000 kWh, zur Herstellung von Sekundäraluminium aus Aluminiumschrotten werden ca. 800 kWh pro Tonne Aluminium benötigt.
 Durch die Verbrennung des Pyrolysegas steht ausreichend Energie zum Betreiben des Recycling-Prozesses und für weitere Anwendungszwecke (z.B. Einschmelzen oder Verarbeiten des Aluminium) zur Verfügung.

8. Zusammenfassung

Die Rückgewinnung von Aluminium aus Zellulose-Kunststoff-Aluminium-Verbundmaterialien und Aluminiumschrotten mit hohen organischen Fremddanteilen (Farben, Lacken, etc.) erfordert vor dem Einschmelzen die Trennung des Aluminiums von Kunststoffen, Zellulose und sonstigen organischen Verunreinigungen.

Trennung

Die Trennung des Aluminiums von den organischen Stoffen erfolgt in den Schritten:

1. Verschmelzung von Zellulose, Kunststoffen, Farben und Lacken unter Bildung von Schwelgas und Koks (Temperatur 620°C, Verweilzeit 20 Minuten). Aluminium erfährt dabei keine chemisch-physikalische Umwandlung. Aluminium und Koks fallen gemeinsam als feste Verschmelzungsprodukte an. (Kap. 6.2)
2. Zerkleinern und Abreiben des Koks vom Aluminium in einer Kugel- oder Kollermühle. Trennen des feinkörnigen Koks vom Aluminium durch Absieben. Dabei bleibt in der Aluminiumfraktion als Verunreinigung ein Restkoksgehalt von weniger als 2 Gew.% zurück. (Kap. 6.4.1)
3. Entfernung des Restkoksanteils aus der Aluminiumfraktion durch Vergasung im heißen Luftstrom bei Temperaturen von 550°C. (Kap. 6.4.2)

Methoden

Das Zersetzungsverhalten von Kunststoffen, Zellulose und Verbundmaterialien wurde mit Probereinwaagen von 50 mg in der Thermoanalyse untersucht. Ausgehend von den Thermoanalyseergebnissen folgten Vorversuche mit Probemengen von 50 g in einem Quarzglasreaktor. Die Erarbeitung und Optimierung des Pyrolyseverfahrens bezüglich Temperaturen, Verweilzeiten und Produktentstehung erfolgte in einem kontinuierlich betriebenen Laborpyrolysereaktor mit Durchsatzmengen von 0,5-1,5 kg/h. Die Trennungsversuche von Koks und Aluminium wurden mit den Pyrolyseprodukten aus der Laborpyrolyse durchgeführt. (Kap 4, Kap. 6)

Einsatzmaterialien

Einzelstoffe PE, PET, PVC, Zellulose; Zweistoffverbunde mit Aluminium; Mehrstoffverbunde; Produktionsabfälle; aluminiumhaltige Hausmüllfraktion. (Kap. 1.1, Kap.5.1, 5.3)

Zersetzungskinetik und Pyrolyseproduktbildung

Bei der gemeinsamen Pyrolyse von PE, PET, Zellulose und Aluminium in Form von Gemengen oder Verbundmaterialien zeigt Aluminium keine Wirkung auf die Zersetzungskinetik und Pyrolyseproduktbildung der organischen Materialien. Eine gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Kunststoffe und Zellulose auf die Kinetik und Produktbildung ist nicht festzustellen, so daß sich die Pyrolyseprodukte von PE-PET-Zellulose-Aluminium-Verbundmaterialien anteilig aus den PE-PET-Zellulose-charakteristischen Pyrolyseprodukten zusammensetzen. PVC wurde nur in Mengen unter 5 Gew.% zugegeben. (Kap. 6.1, 6.2)

Entstehung aromatischer Kohlenwasserstoffe

Den temperaturabhängigen Wechsel von aliphatischen zu aromatischen Pyrolyseölinhaltsstoffen zeigt die Pyrolyse von PE. Mit der Temperaturerhöhung von 600°C auf 700°C und 800°C ist eine drastische Abnahme der aliphatisch gebundenen Wasserstoffprotonen im Pyrolyseöl von 86% auf 23,3% und 8,4% verbunden. In umgekehrter Weise nimmt der Anteil aromatisch gebundener Wasserstoffprotonen zu. (Kap. 6.2.1)

Durch Einstellung niedriger Pyrolysetemperaturen von 620°C soll bei der Pyrolyse von Verbundmaterialien die Bildung von BTX-Aromaten und PAH aus Paraffinen und Olefinen unterdrückt werden. Die Schwelgashauptkomponenten der Pyrolyse von Zellulose-PE-PET-Verbundmaterialien sind H₂, CO, CO₂, paraffinisch-olefinische Kohlenwasserstoffe und H₂O. (Kap. 6.2)

Schadstoffbilanzen

1. Die Pyrolyse verschiedener Einsatzmaterialien führt im Mittel zu einer PAH-Entstehung (Summe der 14 quantifizierten PAH) von 0,4-0,7 Gew.% bezogen auf die Einsatzmenge. (Kap. 6.3.1)
2. HCl als Produkt der PVC-Pyrolyse wird nur zu einem geringen Anteil von Karbonaten, etc., die in Verpackungsmaterialien als Zusatzstoffe vorhanden sind, gebunden. Der Hauptanteil an HCl verbleibt im Schmelgas. (Kap. 6.3.2)
3. In den Pyrolyseölen der PVC-haltigen Einsatzstoffe wurden ein- und zweifach chlorierte Dioxine, Octachlordibenzodioxin und ein- bis vierfach chlorierte Furane gefunden. (Kap. 6.3.3)
4. Die mit den Einsatzstoffen eingetragenen Schwermetalle verbleiben zu mehr als 99,3% im Pyrolysereststoff. (Kap. 6.3.5)

Beispiele

1. Bei der Pyrolyse von PE-Aluminium-Verbundmaterialien wird PE vollständig entgast. Es entsteht kein Pyrolysekoks. Als Pyrolysereststoff fällt reines Aluminium an. (Kap. 6.2.1).
2. Bei der Pyrolyse von Zellulose-Aluminium-PE-Getränketüten (Hypa-Verpackungen) entsteht aus der Zellulose 25 Gew.% Pyrolysekoks, der sich von der Aluminiumfolie löst und gemeinsam mit Aluminium als Pyrolysereststoffgemenge anfällt. (Kap. 6.2.2)
3. Bei der Pyrolyse von PE-Aluminium-PET-Schlauchverpackungen bleiben 21 Gew.% des PET als grafitisch glänzender Koksfilz auf der Aluminiumfolie zurück. Dieser Koksfilz haftet fest auf der Aluminiumfolie. (Kap. 6.2.2)
4. Im Pyrolysereststoff der aluminiumhaltigen Hausmüllfraktion liegen Aluminium und Koks weitgehend als Gemenge vor. (Kap. 6.2.4)

Anwendung

1. Das Verfahren ermöglicht die Rückgewinnung von Aluminium aus gemischten und verschmutzten Verbundmaterialien mit einem beliebig hohen Fremdstoffanteil. (Kap. 6.2)
2. Mit der thermischen Nutzung der Schmelgase steht ausreichend Energie zum energieautarken Betreiben des gesamten Recyclingprozesses zur Verfügung. (Kap. 7.2.3)

1. The first part of the document is a list of names and their corresponding addresses. The names are listed in a column on the left, and the addresses are listed in a column on the right. The names are: John Doe, Jane Smith, and Bob Johnson. The addresses are: 123 Main St, 456 Elm St, and 789 Oak St.

1000

1000

Literaturverzeichnis

- / 1 / Umweltbundesamt, Daten zur Umwelt 1988/89: Erich Schmidt Verlag, Berlin
- / 2 / Umweltbundesamt, Daten zur Umwelt 1990/91: Erich Schmidt Verlag, Berlin
- / 3 / Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (Abfallgesetz-AbfG) vom 7.6.72, Bundesgesetzblatt Teil I, Nr. 49, S.873
- / 4 / Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (Abfallgesetz-AbfG) vom 5.1.1977, Bundesgesetzblatt Teil I, Nr. 2, S. 41
- / 5 / Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (Abfallgesetz-AbfG) vom 27.8.1986, Bundesgesetzblatt I, S.1410
- / 6 / M. Runge, Müllvermeidung, Möglichkeiten der Vermeidung von Hausmüll auf ordnungspolitischem Wege - dargestellt am Beispiel von Verpackungsmüll: Kyrill & Method Verl., München 1989
- / 7 / Verordnung über die Vermeidung von Verpackungsabfällen vom 19. Juni 1991, Bundesgesetzblatt Teil I, Nr. 36, S. 1233-1238
- / 8 / K.O. Tiltmann, Recycling betrieblicher Abfälle: WEKA-Verlag, Stand April 1992
- / 9 / K.J. Thome´-Kozmiensky, H. Käufer, Recycling von Kunststoffen 1: EF-Verlag, Berlin 1987
- / 10 / Rationalisierungs-Kuratorium der Deutschen Wirtschaft (RKW), Produktionsmenge und Produktionswert der Verpackungsindustrie in der Bundesrepublik Deutschland und Berlin (West) 1988-1989, Eschborn/Ts. 1990
- / 11 / H.F.T. Vogt, Lebensmittel, Verpackung, in: Ullmann, Bd16, S.91 ff, Verlag Chemie 1978
- / 12 / Recycling von Alu-Getränkeverpackungen: Blick durch die Wirtschaft, 23.3.90
- / 13 / M. Barzen, Weiterentwicklung einer Versuchsanlage zur Rückgewinnung von Aluminium und Polyethylen aus Laminatfolien, Diplomarbeit, FH Aachen 1991
- / 14 / J. Kersting, Verfahren zum Abtrennen von Aluminiumfolien von Kunststofffolien, insbesondere PE-Folien: Patent in Vorbereitung
- / 15 / M. Schiag, Konfettibunte Platten beeindrucken Umweltschützer nicht.: Frankfurter Rundschau, 26.3 1991
- / 16 / H.G. Franck, A. Knop, Kohleveredelung: Springer 1979
- / 17 / R. de Malherbe, S.J. Doswell, A.G. Mamalis, M.C. de Malherbe, Synthetic Fuels from Coal: VDI-Z. Reihe 3, Nr. 79, 1983
- / 18 / A. Mönning, Untersuchung der Entgasung verschiedener Abfallstoffe in einem Laborhorizontalrohrreaktor, Diss. TU Berlin 1979
- / 19 / R. Berghoff, Zur Pyrolyse häuslicher Abfälle, Diss. RWTH Aachen 1981
- / 20 / K.J. Thome´ Kozmiensky (Hrsg.), Pyrolyse von Abfällen: EF-Verlag, Berlin 1985

- / 21 / LWA-Nordrhein-Westfalen (Hrsg.), Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, Aktueller Stand der Pyrolyse von Siedlungsabfällen, Düsseldorf 1989
- / 22 / M. Teller, E. Raber, Pyrolyse in der Abfallwirtschaft, Entsorgung von Leiterplatten und Elektronikschrott: EntsorgungsPraxis, 7-8, S.355 ff., 1989
- / 23 / Verwertung von polymeren Abfallstoffen durch Pyrolyse: Nachr. Chem. Tech. Lab. 38 (1990) Nr.3
- / 24 / U. Prösch, Pyrolyse von Kunststoffen aus der Hausmüllsortierung unter Berücksichtigung des Verbleibens von Schadstoffen, Diss. Uni. Hamburg 1988
- / 25 / R. Schmidt, Niedertemperatur-Entgasung mit thermischer Nachverbrennung, in: Fachseminar Bodensanierung und Grundwasserreinigung 24./25.9.1986, Zentrum für Abfallforschung, Braunschweig
- / 26 / R.G. Reintjes, C. Schuler, Zehn Jahre Erfahrungen mit der thermischen Behandlung von Böden, in F. Arendt, M. Hinsenveld, W.J. van den Brink (Hrsg.), Altlastensanierung '90, Dritter Internationaler Kongress über Altlastensanierung 10.-14. Dez 1990, Karlsruhe: Kluwer Academic Publishers
- / 27 / G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens, A.V. Bridgwater, Pyrolysis and Gasification: Elsevier, 1989
- / 28 / H.H.G. Jellinek, Degradation and Stabilization of Polymers: Elsevier 1979
- / 29 / E. Fitzer, K. Müller, W. Schäfer, The Chemistry of the Pyrolytic Conversion of Organic Compounds to Carbon, in Chemistry and Physics of Carbon, Vol 7, S.237-383: Marcel Dekker, INC, New York 1971
- / 30 / S. L. Madorsky, Thermal Degradation of Organic Polymers: Interscience Publishers, by John Wiley & Sons, Inc., 1964
- / 31 / S.A. Liebmann, E.J. Levy, Pyrolysis and GC in Polymer Analysis
- / 32 / C. H. Bamford, C.F.H. Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 14: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976
- / 33 / J.P. Critchley, G.J. Knight, W.W. Wright, Heat-Resistant Polymers: Plenum Press, New York and London 1983
- / 34 / L.J. Baccei, Mechanisms of the Thermal Degradation of Polyethylene, Thesis, Maryland, 1970
- / 35 / T. Kuroki, T. Sawaguchi, S. Niikuni, T. Ikemura, Mechanism for Long-Chain Branching in the Thermal Degradation of Linear High-Density Polyethylene: Macromolecules, 15, S. 1460-1464, (1982)
- / 36 / H. Ohtani, T. Kimura, S. Tsuge, Analysis of Thermal Degradation of Terephthalate Polyesters by High-Resolution Pyrolysis-Gas Chromatography: Analytical Science, Vol. 2, S. 179-182, April 1986
- / 37 / M.E. Bednas, M. Day, K. HO, R. Sander, D.M. Wiles, Combustion and Pyrolysis of Poly(ethylene Terephthalate): J. of Applied Polymer Science, Vol. 26, 277-289 (1981)

III

- / 38 / W. Reicherdt, Der komplexe Reaktionsverlauf der thermischen und strahlenschemischen Degradation des Polyvinylchlorids: Akademie der Wissenschaften der DDR, ZfI-Mitteilungen, Nr. 63, Leipzig, März 1983
- / 39 / F. Chevassus, R. de Broutelles, L. Jacque, The Stabilization of Polyvinyl Chloride: Edward Arnold (publishers) Ltd., London, 1963
- / 40 / K. Goto, T. Iida, Pyrolysis of (Poly(Vinyl Chlorid). Release of Various Aromatics from PVC Chains Molecules: Plastics Industry News, Tokyo, 19 (12), S. 181-185, 1973
- / 41 / F. Shafizadeh, Chemistry of Pyrolysis and Combustion of Wood: International Conference on Residential Solid Fuels. Portland, 1-4.6.1981, Proceedings, 1982
- / 42 / F. Shafizadeh, Industrial Pyrolysis of Cellulosic Materials: Applied Polymer Symposium No. 28, 153-174 (1975)
- / 43 / O. Wienhaus, Chemische Grundlagen der Pyrolyse von lignozellulosehaltigen Materialien, Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten der Produkte: Holztechnologie 20 (3), S. 144-148, 1979, Dresden
- / 44 / R.T. O'Connor, Instrumental Analysis of Cotton Cellulose and Modified Cotton Cellulose, S.289: Marcel Dekker, Inc. 1972
- / 45 / G. Grimmer, W. Stöber, J. Jacob, U. Mohr, K. Schoene, H. Brune, J. Misfeld, Bilanz und Wirkung Polyzyklischer Carzinogene in der Umwelt: Umweltbundesamt, 1983
- / 46 / A. Bjorseth, G. Becker, PAH in Work Atmospheres, Occurance and Determination: CRC Press Inc. 1986
- / 47 / G. Kümmele, Zum Verhalten von potentiellen Schadstoffen in Hausmüll und Hausmüllkompost: VDI Verlag, Umwelttechnik, Bericht Nr.37, 1985
- / 48 / L.F. Albright, B.L. Crynes, W.H. Corcoran, Pyrolysis: Theory and Industrial Practice: Academic Press, 1983
- / 49 / G. Gebert, "Dioxine": Wie groß ist die Gefahr?, Akademie für Ärztliche Fortbildung in Rheinland-Pfalz, Fortbildungsbeitrag Nr. 183: Ärzteblatt Rheinland-Pfalz 45.Jg. (1992) Nr.1
- / 50 / H. Fiedler, O. Hutzinger, C.W. Timms, Dioxins: Sources of Environmental Load and Human Exposure: Toxicological and Environmental Chemistry, Vol. 29, S 157-234, 1990
- / 51 / H. Hagenmaier, Polychlorierte Dibenzodioxine und polychlorierte Dibenzofurane-Bestandsaufnahme und Handlungsbedarf-, in: VDI Berichte Band 745, 1989, S.939-977
- / 52 / L. Stieglitz, H. Vogg, Formation and Decomposition of Polychlorodioxins and -furans in Municipal Waste Incineration, Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK): Bericht KfK 4379, Februar 1988
- / 53 / H. Hagenmaier, M. Kraft, H. Brunner, R. Haag, Catalytic Effects of Fly Ash from Waste Incineration Facilities on the Formation and Decomposition of Polychlorinated Dibenzodioxins and Polychlorinated Dibenzofurans: Environ. Sci. Technol. 1987, 21, 1080-1084
- / 54 / A.B. Oudhuis, P. De Witt, P.J.J. Tromp, J.A. Moulijn, An Exploratory Study of the Processing of Plastics, by Means of Pyrolysis, with Emphasis on PVC/Aluminum Combinations: J. of Analytical and Applied Pyrolysis, 20 (1991) 321-336

- / 55 / E. Schmidt, Technische Thermodynamik, Band 2, Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen: Springer 1977
- / 56 / E.J. Henley, E.M. Rosen, Material and Energie Balance Computations: John Wiley & Sons, 1969
- / 57 / K. Denbigh, Prinzipien des chemischen Gleichgewichts: Steinkopf-Verlag, Darmstadt, 1974
- / 58 / D.R. Stull, E.F. Westrum, G.C. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds: John Wiley & Sons, Inc., 1969
- / 59 / D. Altenpohl, Aluminium und Aluminiumlegierungen: Springer 1965
- / 60 / M.J.Dignam, W.R. Fawcett, H. Böhni, The Kinetics and Mechanism of Oxidation of Superpurity Aluminium in Dry Oxygen: Journal of the Electrochemical Society, Vol 113, No. 7, S. 656-662, July 1966
- / 61 / M.J.Dignam, W.R. Fawcett, The Kinetics and Mechanism of Oxidation of Superpurity Aluminium in Dry Oxygen: Journal of the Electrochemical Society, Vol 113, No. 7, S. 663-671, July 1966
- / 62 / A.F. Beck, M.A. Heine, E.J. Caule, M.J. Pryor, Ther Kinetics of Oxidation of Al in Oxygen at High Temperature: Corrosion Science, Vol. 7, S. 1-22, 1967
- / 63 / P. Schmoker, Die Oxydation von Aluminium-Magnesium-Legierungen bei Temperaturen von 350 bis 500°C, Dissertation, Zürich, 1974
- / 64 / M. E. Brown, Introduction to Thermal Analysis: Chapman and Hall, New York, 1988
- / 65 / W.F. Hemminger, H.K. Cammenga, Methoden der thermischen Analyse: Springer, 1989
- / 66 / W.W. Wendlandt, Thermal Analysis: John Wiley & Sons, 1986
- / 67 / I. Heinbockel, Inbetriebnahme und Charakterisierung eines Laborpyrolysereaktors, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1989
- / 68 / mündl. Mitteilung, H. Rossel, VAW Bonn
- / 69 / H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften: VDI-Verlag, Düsseldorf 1988
- / 70 / R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase: B.I. Wissenschaftsverlag, Mannheim 1973
- / 71 / G. Guiochon, C.L. Guillemin: Quantitative Gas Chromatography, Elsevier 1988
- / 72 / A.E. Messner, D.M. Rosie, P.A. Argabright, Correlation of Thermal Conductivity Cell Response with Molecular Weight and Structure: Analytical Chemistry, Vol.31, No. 2, S. 230, Feb. 1959
- / 73 / W.A. Dietz, Response Factors for Gas Chromatographic Analyses: J. of G.C., S. 68 ff, Feb. 1967
- / 74 / Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau, 15. Aufl.: Springer, 1983
- / 75 / D.W. van Krevelen, Properties of Polymers: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976

- / 76 / A.K. Burnham, R.L. Braun, Kinetics of Polymer Decomposition: Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore 1987
- / 77 / W. Klose, Zur Pyrolyse- und Verbrennungskinetik organischer Natur- und Kunststoffpartikeln, Dissertation, TU Berlin 1972
- / 78 / C.P.M. von Ginneken, W.J.A.H. Schoeber, M. Tels, A mathematical model of cellulose pyrolysis, Recycling, Hrgb. K.J.Thome-Kozmiensky, Volume 1, 663-673: Verlag Umwelttechnik, 1979
- / 79 / J. Müller, Mikropyrolytische Untersuchungen zur Zersetzung von Kunststoff-Papier-Aluminium-Verbundmaterialien, Diplomarbeit, Uni. Düsseldorf 1991
- / 80 / T.M. Sack, Pyrolysis and Combustion of Selected Utility Materials: Final Report, Electric Power Research Institute, EL-5944, Palo Alto, July 1988
- / 81 / O. Strubelt, Gifte in unserer Umwelt: Deutsche Verlags-Anstalt, Stuttgart 1989
- / 82 / E. Merian (Hrgb.), Metalle in der Umwelt, Verteilung, Analytik und biologische Relevanz: Verlag Chemie 1984
- / 83 / H.J. Müller Handbuch der Schmelz- und Legierungspraxis: Fachverlag Schiele & Schön, Berlin 1977
- / 84 / D. Christakudis, Beiträge zur Analytik und Verwertung von Erdölrückständen und verwandten Produkten, Diss., Freiberg, 1978
- / 85 / Autorenkollektiv, Beiträge zur komplexen Verwertung von schweren Pyrolyseflüssigkeiten, Freiburger Forschungshefte: VEB, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981
- / 86 / Rütgerswerke AG, Verfahren zur Herstellung von Koks: 12. Juni, 1971, Patentschrift (DAS) 2129281

Abkürzungen

BTX	Benzol, Toluol, Xylol
BaP	Benz(a)pyren
CKW	Chlor-Kohlenwasserstoffe
DTG	Differenz-Thermogravimetrie
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DSC	Difference-Scanning-Calometry
GC	Gaschromatographie
KW	Kohlenwasserstoffe
PAH	polyaromatic Hydrocarbons
PCDD	polychlorierte Dibenzodioxine
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
R	org. Molekülanteil
RB	Randbedingung
RG	Rauchgas
Smp	Schmelzpunkt
TG	Thermogravimetrie
Vol	Volumen
Zell	Zellulose

Formelzeichen

a	relativer Entgasungsfortschritt
b	Parameter
cp	spezifische Wärmekapazität
A	Frequenzfaktor
E	Aktivierungsenergie
h	Enthalpie
f()	Funktion
g()	Funktion
h	Höhe
h _f	spezifische fühlbare Wärme
h _u	unterer Heizwert
h _{vd}	spezifische Verdampfungsenthalpie
H	Enthalpie
HR	Heizrate
k	Geschwindigkeitskonstante
L	Länge
m	Masse
m	Parameter
M	Molekulargewicht
n	Drehzahl
n	Mol
n	Reaktionsordnung
p	Druck
Q	Wärme
R	Gaskonstante

S	Sicherheitsfaktor		
T	Temperatur		Temperatur
t	Zeit		Zeit
v	Geschwindigkeit	$\frac{m}{s}$	$\frac{m}{s}$
x	spezifisches Gewicht	$\frac{N}{m^3}$	$\frac{N}{m^3}$
y	spezifisches Volumen	$\frac{m^3}{N}$	$\frac{m^3}{N}$
ρ	Dichte	$\frac{N}{m^3}$	$\frac{N}{m^3}$
u oder β	Wirkungsgrad	$\frac{N \cdot m}{N \cdot m}$	$\frac{N \cdot m}{N \cdot m}$
ξ	Koeffizient		

Indizes

a	Anfang
e	Ende
eff	effektiv
i	Komponente
m	Anzahl
n	Anzahl
Pilger	Pilgerschritt
rück	rückwärts
V	Verweilzeit
Verl	Verlust
vor	vorwärts
zu	zugeführt
o	Bezugszustand

VIII

Lage des chemischen Gleichgewichts bei der Pyrolyse von PE:

Eingabedaten=====

Temperatur 873 K
 Temperatur 600 °C
 rel. Fehler 1D-06

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
C	0.8563D+00	0.5000D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.1437D+00	0.5000D+00	0.1000D+01	0.000

Ergebnis: chemisches Gleichgewicht=====

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
------------	-------------	-----------	--------------	---------

Hauptkomponenten-----

C	0.6774D+00	0.5000D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.8365D-01	0.3679D+00	0.7359D+00	0.000
CH4	0.2390D+00	0.1321D+00	0.2641D+00	-0.312

Nebenkomponenten-----

Alkane-----

C2H6	0.8571D-05	0.2527D-05	0.5055D-05	-4.897
C3H8	0.7443D-09	0.1496D-09	0.2993D-09	-8.991
C4H10	0.9070D-13	0.1383D-13	0.2767D-13	-12.892
C5H12	0.6495D-17	0.7982D-18	0.1596D-17	-16.998
C6H14	0.5164D-21	0.5312D-22	0.1062D-21	-21.041
C7H16	0.3918D-25	0.3467D-26	0.6934D-26	-25.093

Alkene-----

C2H4	0.2853D-06	0.9015D-07	0.1803D-06	-6.478
C3H6	0.2995D-09	0.6310D-10	0.1262D-09	-9.499
C4H8	0.2333D-13	0.3687D-14	0.7374D-14	-13.599
C5H10	0.2190D-17	0.2769D-18	0.5538D-18	-17.591
C6H12	0.1618D-21	0.1704D-22	0.3409D-22	-21.668
C7H14	0.1160D-25	0.1048D-26	0.2095D-26	-25.746

Alkadiene-----

C3H4	0.2083D-13	0.4609D-14	0.9218D-14	-13.769
C4H6	0.5173D-14	0.8479D-15	0.1696D-14	-14.371
C5H8	0.3019D-17	0.3930D-18	0.7859D-18	-17.572

Acetylen-----

C2H2	0.2660D-10	0.9058D-11	0.1812D-10	-10.609
------	------------	------------	------------	---------

BTX und Naphthalin-----

C6H6	0.1409D-13	0.1600D-14	0.3200D-14	-14.095
C7H8	0.2479D-16	0.2385D-17	0.4770D-17	-16.789
C8H10	0.6691D-20	0.5588D-21	0.1118D-20	-20.286
C10H8	0.2679D-22	0.1853D-23	0.3707D-23	-22.898

Lage des chemischen Gleichgewichts bei der Pyrolyse von PE:

Eingabedaten=====

Temperatur 773 K
 Temperatur 500 °C
 rel. Fehler 1D-06

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
C	0.8563D+00	0.5000D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.1437D+00	0.5000D+00	0.1000D+01	0.000

Ergebnis: chemisches Gleichgewicht=====

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
------------	-------------	-----------	--------------	---------

Hauptkomponenten-----

C	0.5609D+00	0.5000D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.4457D-01	0.2367D+00	0.4735D+00	0.000
CH4	0.3945D+00	0.2633D+00	0.5265D+00	0.371

Nebenkompontenten-----

Alkane-----

C2H6	0.1206D-04	0.4296D-05	0.8591D-05	-4.092
C3H8	0.1024D-08	0.2487D-09	0.4974D-09	-8.005
C4H10	0.1292D-12	0.2380D-13	0.4760D-13	-11.699
C5H12	0.9263D-17	0.1374D-17	0.2749D-17	-15.613
C6H14	0.7440D-21	0.9243D-22	0.1849D-21	-19.460
C7H16	0.5678D-25	0.6067D-26	0.1213D-25	-23.318

Alkene-----

C2H4	0.4709D-07	0.1797D-07	0.3594D-07	-6.795
C3H6	0.6266D-10	0.1594D-10	0.3188D-10	-9.522
C4H8	0.4907D-14	0.9362D-15	0.1872D-14	-13.429
C5H10	0.4635D-18	0.7076D-19	0.1415D-18	-17.226
C6H12	0.3457D-22	0.4397D-23	0.8795D-23	-21.108
C7H14	0.2496D-26	0.2722D-27	0.5444D-27	-24.991

Alkadiene-----

C3H4	0.2668D-15	0.7130D-16	0.1426D-15	-15.197
C4H6	0.1990D-15	0.3938D-16	0.7876D-16	-15.130
C5H8	0.1511D-18	0.2376D-19	0.4751D-19	-18.024

Acetylen-----

C2H2	0.2506D-12	0.1031D-12	0.2061D-12	-12.361
------	------------	------------	------------	---------

BTX und Naphthalin-----

C6H6	0.9713D-15	0.1331D-15	0.2663D-15	-14.601
C7H8	0.2138D-17	0.2484D-18	0.4968D-18	-17.005
C8H10	0.7481D-21	0.7544D-22	0.1509D-21	-20.198
C10H8	0.3695D-24	0.3086D-25	0.6172D-25	-23.911

Lage des chemischen Gleichgewichts bei der Pyrolyse von PET

Eingabedaten=====

Temperatur 873 K
 Temperatur 600 °C
 rel. Fehler 1D-06

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
C	0.6250D+00	0.6250D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.4196D-01	0.2500D+00	0.6667D+00	0.000
O2	0.3330D+00	0.1250D+00	0.3333D+00	0.000

Ergebnis: chemisches Gleichgewicht=====

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
------------	-------------	-----------	--------------	---------

Hauptkomponenten-----

C	0.4908D+00	0.5933D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.2155D-01	0.1552D+00	0.3817D+00	0.000
O2	0.3208D-24	0.1456D-24	0.3579D-24	0.000
CO	0.1036D+00	0.5371D-01	0.1321D+00	11.344
CO2	0.2414D+00	0.7966D-01	0.1959D+00	23.738
H2O	0.1107D+00	0.8921D-01	0.2193D+00	11.983
CH4	0.3193D-01	0.2890D-01	0.7106D-01	-0.312

Nebenkomponenten-----

Formaldehyd u. Acetaldehyd-----

CH2O	0.7056D-07	0.3412D-07	0.8390D-07	5.565
C2H4O	0.3949D-09	0.1302D-09	0.3201D-09	3.565

Ameisensaure u. Essigsaeure-----

CH2O2	0.6025D-07	0.1901D-07	0.4673D-07	17.534
C2H4O2	0.1734D-09	0.4192D-10	0.1031D-09	15.296

Alkane-----

C2H6	0.5940D-06	0.2868D-06	0.7053D-06	-4.897
C3H8	0.2675D-10	0.8809D-11	0.2166D-10	-8.991
C4H10	0.1691D-14	0.4224D-15	0.1039D-14	-12.892
C5H12	0.6281D-19	0.1264D-19	0.3108D-19	-16.998
C6H14	0.2590D-23	0.4364D-24	0.1073D-23	-21.041
C7H16	0.1019D-27	0.1477D-28	0.3632D-28	-25.093

Alkene-----

C2H4	0.3811D-07	0.1973D-07	0.4851D-07	-6.478
C3H6	0.2075D-10	0.7161D-11	0.1761D-10	-9.499
C4H8	0.8387D-15	0.2170D-15	0.5337D-15	-13.599
C5H10	0.4084D-19	0.8455D-20	0.2079D-19	-17.591
C6H12	0.1564D-23	0.2699D-24	0.6636D-24	-21.668
C7H14	0.5819D-28	0.8605D-29	0.2116D-28	-25.746

Alkadiene-----

C3H4	0.2783D-14	0.1009D-14	0.2480D-14	-13.769
C4H6	0.3585D-15	0.9623D-16	0.2366D-15	-14.371
C5H8	0.1085D-18	0.2313D-19	0.5688D-19	-17.572

Acetylen-----

C2H2	0.6852D-11	0.3821D-11	0.9396D-11	-10.609
------	------------	------------	------------	---------

BTX und Naphthalin-----

C6H6	0.9768D-15	0.1816D-15	0.4464D-15	-14.095
C7H8	0.8909D-18	0.1404D-18	0.3452D-18	-16.789
C8H10	0.1247D-21	0.1706D-22	0.4195D-22	-20.286
C10H8	0.9631D-24	0.1091D-24	0.2683D-24	-22.898

Lage des chemischen Gleichgewichts bei der Pyrolyse von PET

Eingabedaten=====

Temperatur 773 K
 Temperatur 500 °C
 rel. Fehler 1D-06

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
C	0.6250D+00	0.6250D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.4196D-01	0.2500D+00	0.6667D+00	0.000
O2	0.3330D+00	0.1250D+00	0.3333D+00	0.000

Ergebnis: chemisches Gleichgewicht=====

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
------------	-------------	-----------	--------------	---------

Hauptkomponenten-----

C	0.5100D+00	0.6385D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.1150D-01	0.8576D-01	0.2373D+00	0.000
O2	0.2749D-27	0.1292D-27	0.3574D-27	0.000
CO	0.2073D-01	0.1113D-01	0.3079D-01	12.212
CO2	0.2491D+00	0.8511D-01	0.2354D+00	26.819
H2O	0.1577D+00	0.1317D+00	0.3643D+00	13.910
CH4	0.5098D-01	0.4779D-01	0.1322D+00	0.371

Nebenkomponenten-----

Formaldehyd u. Acetaldehyd-----

CH2O	0.1093D-07	0.5476D-08	0.1515D-07	6.529
C2H4O	0.1034D-09	0.3530D-10	0.9767D-10	4.963

Ameisensaure u. Essigsaeure-----

CH2O2	0.3288D-07	0.1074D-07	0.2972D-07	20.545
C2H4O2	0.1765D-09	0.4421D-10	0.1223D-09	18.784

Alkane-----

C2H6	0.7813D-06	0.3908D-06	0.1081D-05	-4.092
C3H8	0.3324D-10	0.1134D-10	0.3136D-10	-8.005
C4H10	0.2101D-14	0.5436D-15	0.1504D-14	-11.699
C5H12	0.7549D-19	0.1573D-19	0.4353D-19	-15.613
C6H14	0.3038D-23	0.5302D-24	0.1467D-23	-19.460
C7H16	0.1162D-27	0.1744D-28	0.4824D-28	-23.318

Alkene-----

C2H4	0.6085D-08	0.3262D-08	0.9025D-08	-6.795
C3H6	0.4058D-11	0.1450D-11	0.4012D-11	-9.522
C4H8	0.1592D-15	0.4268D-16	0.1181D-15	-13.429
C5H10	0.7538D-20	0.1616D-20	0.4472D-20	-17.226
C6H12	0.2817D-24	0.5034D-25	0.1393D-24	-21.108
C7H14	0.1019D-28	0.1561D-29	0.4319D-29	-24.991

Alkadiene-----

C3H4	0.3448D-16	0.1294D-16	0.3581D-16	-15.197
C4H6	0.1289D-16	0.3582D-17	0.9911D-17	-15.130
C5H8	0.4905D-20	0.1083D-20	0.2996D-20	-18.024

Acetylen-----

C2H2	0.6464D-13	0.3733D-13	0.1033D-12	-12.361
------	------------	------------	------------	---------

BTX und Naphthalin-----

C6H6	0.6291D-16	0.1211D-16	0.3350D-16	-14.601
C7H8	0.6938D-19	0.1132D-19	0.3133D-19	-17.005
C8H10	0.1217D-22	0.1723D-23	0.4768D-23	-20.198
C10H8	0.1199D-25	0.1407D-26	0.3892D-26	-23.911

Lage des chemischen Gleichgewichts bei der Pyrolyse von PVC

Eingabedaten=====

Temperatur 873 K
 Temperatur 600 °C
 rel. Fehler 1D-06

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
C	0.3844D+00	0.5000D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.4838D-01	0.3750D+00	0.7500D+00	0.000
Cl2	0.5673D+00	0.1250D+00	0.2500D+00	0.000

Ergebnis: chemisches Gleichgewicht=====

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
------------	-------------	-----------	--------------	---------

Hauptkomponenten-----

C	0.3579D+00	0.5000D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.2338D-01	0.1946D+00	0.3892D+00	0.000
Cl2	0.1608D-11	0.3805D-12	0.7611D-12	0.000
HCl	0.5834D+00	0.2685D+00	0.5369D+00	5.994
CH4	0.3532D-01	0.3694D-01	0.7388D-01	-0.312

Nebenkompontenten-----

Chlormethan und Dichlormethan-----

CH3Cl	0.1199D-05	0.3985D-06	0.7970D-06	0.576
CH2Cl2	0.4336D-11	0.8567D-12	0.1713D-11	0.762

Alkane-----

C2H6	0.6700D-06	0.3739D-06	0.7477D-06	-4.897
C3H8	0.3077D-10	0.1171D-10	0.2342D-10	-8.991
C4H10	0.1983D-14	0.5724D-15	0.1145D-14	-12.892
C5H12	0.7511D-19	0.1747D-19	0.3493D-19	-16.998
C6H14	0.3158D-23	0.6148D-24	0.1230D-23	-21.041
C7H16	0.1267D-27	0.2122D-28	0.4244D-28	-25.093

Alkene-----

C2H4	0.4216D-07	0.2522D-07	0.5043D-07	-6.478
C3H6	0.2341D-10	0.9334D-11	0.1867D-10	-9.499
C4H8	0.9646D-15	0.2885D-15	0.5769D-15	-13.599
C5H10	0.4789D-19	0.1146D-19	0.2292D-19	-17.591
C6H12	0.1871D-23	0.3730D-24	0.7459D-24	-21.668
C7H14	0.7095D-28	0.1212D-28	0.2425D-28	-25.746

Alkadiene-----

C3H4	0.3078D-14	0.1289D-14	0.2578D-14	-13.769
C4H6	0.4044D-15	0.1254D-15	0.2509D-15	-14.371
C5H8	0.1248D-18	0.3074D-19	0.6149D-19	-17.572

Acetylen-----

C2H2	0.7434D-11	0.4790D-11	0.9581D-11	-10.609
------	------------	------------	------------	---------

BTX und Naphthalin-----

C6H6	0.1102D-14	0.2367D-15	0.4733D-15	-14.095
C7H8	0.1025D-17	0.1866D-18	0.3732D-18	-16.789
C8H10	0.1463D-21	0.2312D-22	0.4624D-22	-20.286
C10H8	0.1108D-23	0.1450D-24	0.2900D-24	-22.898

Lage des chemischen Gleichgewichts bei der Pyrolyse von PVC

Eingabedaten=====

Temperatur 773 K
 Temperatur 500 °C
 rel. Fehler 1D-06

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
C	0.3844D+00	0.5000D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.4838D-01	0.3750D+00	0.7500D+00	0.000
Cl2	0.5673D+00	0.1250D+00	0.2500D+00	0.000

Ergebnis: chemisches Gleichgewicht=====

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
------------	-------------	-----------	--------------	---------

Hauptkomponenten-----

C	0.3315D+00	0.5000D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.1450D-01	0.1303D+00	0.2607D+00	0.000
Cl2	0.8832D-13	0.2257D-13	0.4513D-13	0.000
HCl	0.5834D+00	0.2899D+00	0.5798D+00	6.728
CH4	0.7064D-01	0.7978D-01	0.1596D+00	0.371

Nebenkompontenten-----

Chlormethan und Dichlormethan-----

CH3Cl	0.8394D-06	0.3012D-06	0.6024D-06	1.329
CH2Cl2	0.9899D-12	0.2112D-12	0.4223D-12	1.555

Alkane-----

C2H6	0.1189D-05	0.7166D-06	0.1433D-05	-4.092
C3H8	0.5559D-10	0.2284D-10	0.4568D-10	-8.005
C4H10	0.3860D-14	0.1203D-14	0.2407D-14	-11.699
C5H12	0.1523D-18	0.3826D-19	0.7651D-19	-15.613
C6H14	0.6736D-23	0.1416D-23	0.2832D-23	-19.460
C7H16	0.2830D-27	0.5117D-28	0.1023D-27	-23.318

Alkene-----

C2H4	0.8432D-08	0.5446D-08	0.1089D-07	-6.795
C3H6	0.6177D-11	0.2660D-11	0.5319D-11	-9.522
C4H8	0.2663D-15	0.8599D-16	0.1720D-15	-13.429
C5H10	0.1385D-19	0.3578D-20	0.7155D-20	-17.226
C6H12	0.5685D-24	0.1224D-24	0.2448D-24	-21.108
C7H14	0.2260D-28	0.4171D-29	0.8341D-29	-24.991

Alkadiene-----

C3H4	0.4778D-16	0.2161D-16	0.4321D-16	-15.197
C4H6	0.1961D-16	0.6570D-17	0.1314D-16	-15.130
C5H8	0.8203D-20	0.2182D-20	0.4364D-20	-18.024

Acetylen-----

C2H2	0.8153D-13	0.5673D-13	0.1135D-12	-12.361
------	------------	------------	------------	---------

BTX und Naphthalin-----

C6H6	0.9576D-16	0.2221D-16	0.4442D-16	-14.601
C7H8	0.1160D-18	0.2282D-19	0.4563D-19	-17.005
C8H10	0.2235D-22	0.3814D-23	0.7629D-23	-20.198
C10H8	0.2005D-25	0.2834D-26	0.5669D-26	-23.911

Lage des chemischen Gleichgewichts bei der Pyrolyse von Zellulose

Eingabedaten=====

Temperatur 873 K
 Temperatur 600 °C
 rel. Fehler 1D-06

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
C	0.4445D+00	0.4444D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.6216D-01	0.3704D+00	0.6667D+00	0.000
O2	0.4934D+00	0.1852D+00	0.3333D+00	0.000

Ergebnis: chemisches Gleichgewicht=====

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
------------	-------------	-----------	--------------	---------

Hauptkomponenten-----

C	0.2456D+00	0.3301D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.3193D-01	0.2557D+00	0.3817D+00	0.000
O2	0.4752D-24	0.2398D-24	0.3579D-24	0.000
CO	0.1535D+00	0.8847D-01	0.1321D+00	11.344
CO2	0.3577D+00	0.1312D+00	0.1959D+00	23.738
H2O	0.1640D+00	0.1469D+00	0.2193D+00	11.983
CH4	0.4731D-01	0.4760D-01	0.7106D-01	-0.312

Nebenkomponenten-----

Formaldehyd u. Acetaldehyd-----

CH2O	0.1045D-06	0.5620D-07	0.8390D-07	5.565
C2H4O	0.5851D-09	0.2144D-09	0.3201D-09	3.565

Ameisensaure u. Essigsaeure-----

CH2O2	0.8926D-07	0.3131D-07	0.4673D-07	17.534
C2H4O2	0.2569D-09	0.6906D-10	0.1031D-09	15.296

Alkane-----

C2H6	0.8800D-06	0.4725D-06	0.7053D-06	-4.897
C3H8	0.3964D-10	0.1451D-10	0.2166D-10	-8.991
C4H10	0.2505D-14	0.6958D-15	0.1039D-14	-12.892
C5H12	0.9305D-19	0.2082D-19	0.3108D-19	-16.998
C6H14	0.3837D-23	0.7188D-24	0.1073D-23	-21.041
C7H16	0.1510D-27	0.2433D-28	0.3632D-28	-25.093

Alkene-----

C2H4	0.5647D-07	0.3249D-07	0.4851D-07	-6.478
C3H6	0.3075D-10	0.1180D-10	0.1761D-10	-9.499
C4H8	0.1243D-14	0.3575D-15	0.5337D-15	-13.599
C5H10	0.6050D-19	0.1393D-19	0.2079D-19	-17.591
C6H12	0.2318D-23	0.4446D-24	0.6636D-24	-21.668
C7H14	0.8621D-28	0.1417D-28	0.2116D-28	-25.746

Alkadiene-----

C3H4	0.4123D-14	0.1661D-14	0.2480D-14	-13.769
C4H6	0.5311D-15	0.1585D-15	0.2366D-15	-14.371
C5H8	0.1608D-18	0.3810D-19	0.5688D-19	-17.572

Acetylen-----

C2H2	0.1015D-10	0.6294D-11	0.9396D-11	-10.609
------	------------	------------	------------	---------

BTX und Naphthalin-----

C6H6	0.1447D-14	0.2991D-15	0.4464D-15	-14.095
C7H8	0.1320D-17	0.2313D-18	0.3452D-18	-16.789
C8H10	0.1848D-21	0.2810D-22	0.4195D-22	-20.286
C10H8	0.1427D-23	0.1797D-24	0.2683D-24	-22.898

Lage des chemischen Gleichgewichts bei der Pyrolyse von Zellulose

Eingabedaten=====

Temperatur 773 K
 Temperatur 500 °C
 rel. Fehler 1D-06

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
C	0.4445D+00	0.4444D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.6216D-01	0.3704D+00	0.6667D+00	0.000
O2	0.4934D+00	0.1852D+00	0.3333D+00	0.000

Ergebnis: chemisches Gleichgewicht=====

Komponente	Gew.-Anteil	Molanteil	Partialdruck	LOG(kp)
Hauptkomponenten-----				
C	0.2740D+00	0.3905D+00	0.0000D+00	0.000
H2	0.1703D-01	0.1446D+00	0.2373D+00	0.000
O2	0.4072D-27	0.2178D-27	0.3574D-27	0.000
CO	0.3072D-01	0.1877D-01	0.3079D-01	12.212
CO2	0.3690D+00	0.1435D+00	0.2354D+00	26.819
H2O	0.2337D+00	0.2220D+00	0.3643D+00	13.910
CH4	0.7553D-01	0.8058D-01	0.1322D+00	0.371

Nebenkomponenten-----				
Formaldehyd u. Acetaldehyd-----				
CH2O	0.1620D-07	0.9233D-08	0.1515D-07	6.529
C2H4O	0.1532D-09	0.5953D-10	0.9767D-10	4.963
Ameisensaure u. Essigsaeure-----				
CH2O2	0.4872D-07	0.1812D-07	0.2972D-07	20.545
C2H4O2	0.2615D-09	0.7454D-10	0.1223D-09	18.784
Alkane-----				
C2H6	0.1158D-05	0.6589D-06	0.1081D-05	-4.092
C3H8	0.4925D-10	0.1911D-10	0.3136D-10	-8.005
C4H10	0.3113D-14	0.9167D-15	0.1504D-14	-11.699
C5H12	0.1118D-18	0.2653D-19	0.4353D-19	-15.613
C6H14	0.4501D-23	0.8940D-24	0.1467D-23	-19.460
C7H16	0.1721D-27	0.2940D-28	0.4824D-28	-23.318
Alkene-----				
C2H4	0.9016D-08	0.5500D-08	0.9025D-08	-6.795
C3H6	0.6012D-11	0.2445D-11	0.4012D-11	-9.522
C4H8	0.2359D-15	0.7196D-16	0.1181D-15	-13.429
C5H10	0.1117D-19	0.2725D-20	0.4472D-20	-17.226
C6H12	0.4173D-24	0.8487D-25	0.1393D-24	-21.108
C7H14	0.1510D-28	0.2633D-29	0.4319D-29	-24.991
Alkadiene-----				
C3H4	0.5108D-16	0.2182D-16	0.3581D-16	-15.197
C4H6	0.1909D-16	0.6040D-17	0.9911D-17	-15.130
C5H8	0.7267D-20	0.1826D-20	0.2996D-20	-18.024
Acetylen-----				
C2H2	0.9577D-13	0.6295D-13	0.1033D-12	-12.361
BTX und Naphthalin-----				
C6H6	0.9320D-16	0.2042D-16	0.3350D-16	-14.601
C7H8	0.1028D-18	0.1909D-19	0.3133D-19	-17.005
C8H10	0.1802D-22	0.2906D-23	0.4768D-23	-20.198
C10H8	0.1776D-25	0.2372D-26	0.3892D-26	-23.911

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Nov. 1990 bis Nov. 1993 in der Abteilung von Dr. C.B. Frischkorn[†] im Inst. für Angewandte Physikalische Chemie des Forschungszentrums Jülich angefertigt.

Sie entstand im Rahmen eines gemeinschaftlichen Projekts des Instituts für Chemische Technologie, Institutsleiter Prof. Dr. E. Merz und der Abteilung Sonderabfall des Instituts für Angewandte Physikalische Chemie, Abteilungsleiter Dr. C.B. Frischkorn.

Herrn Prof. E. Merz danke ich für die Arbeitsmöglichkeit und die Betreuung dieser Arbeit mit den dazugehörigen Gesprächen und Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. H. Hartmann danke ich für sein Interesse und die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. C.B. Frischkorn. Mit Offenherzigkeit und menschlicher Wärme hat er sich um seine Doktoranden gekümmert. Er ermöglichte, daß wir viele Ideen in die Tat umsetzen konnten, und sorgte ggf. für die notwendige Unterstützung.

Frau H. Schlimper danke ich für die bereitwillige Durchführung der vielen PAH-Analysen.

Den Mitarbeitern des Zentrallabors für Chemische Analysen, der Bibliothek und der Glasbläserwerkstatt danke ich für ihre Hilfe bei Analysen, Literaturbeschaffung und Gerätebau.

Jül-2862

Januar 1994

ISSN 0944-2952