
Materialien

Nr. 14

Optimierung der thermischen
Behandlung organischer
chlorhaltiger Problemabfälle



Landesumweltamt
Nordrhein-Westfalen

Materialien

Nr. 14

Optimierung der thermischen Behandlung organischer chlorhaltiger Problemabfälle

Forschungsnetz Abfallwirtschaft und Altlasten
des Landes Nordrhein-Westfalen
Verbundprojekt 1, Knoten 2

Bearbeitung:

Dr. Claus B.G. Frischkorn, Dr. Gerd Dongmann
und Mitarbeiter/Mitarbeiterinnen
Forschungszentrum Jülich
Institut für Angewandte Physikalische Chemie

Essen 1995

IMPRESSUM

Herausgegeben vom
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
Wallneyer Str. 6 • 45133 Essen • Telefon (02 01) 79 95 - 0

ISSN: 0947 – 5206

Vorwort

Im Forschungsnetz Abfallwirtschaft und Altlasten (FONAA) des Landes Nordrhein-Westfalen wurden 1988 Forschungsprojekte aus dem Bereich der Abfallwirtschaft und Altlastensanierung zusammengefaßt und damit zielorientiert und zusammenfassend dieser wichtige Bereich gefördert.

Die Bearbeitung der einzelnen Forschungsobjekte erfolgte in interdisziplinärer Zusammenarbeit durch Universitäten, Technische Hochschulen und Forschungseinrichtungen des Landes Nordrhein-Westfalen.

Das Forschungsnetz FONAA ist gegliedert in drei Verbundprojekte, die entsprechend der abfallwirtschaftlichen Problematik in die folgenden Forschungsknoten unterteilt sind.

Verbundprojekt 1: Thermische Behandlung

- Knoten 1 Optimierung der thermischen Behandlung organischer fluorhaltiger Problemabfälle
- Knoten 2 Optimierung der thermischen Behandlung organischer chlorhaltiger Problemabfälle

Verbundprojekt 2: Verwertung mengenbedeutsamer Rückstände

- Knoten 1 Herkunft, Behandlung und Verwertung bedeutsamer anorganischer Rückstände aus industriellen Produktionsprozessen
- Knoten 2 ARDPERT (Aufkommen-Recycling-Deponieren-Expertensystem)
- Knoten 3 Untersuchungen zur künftigen Verwertung von Bauschutt
- Knoten 4 Emissionsarmer Einsatz von Bauschutt, Straßenaufbruch und Rost- und Kesselasche aus der Müllverbrennung
- Knoten 5 Verwertungsmöglichkeiten für Rückstände aus Feuerungsanlagen, insbesondere aus Wirbelschichtfeuerungen
- Knoten 6 Grundlagenuntersuchungen zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Bauschutt und Baustellenabfällen
- Knoten 7 Grundlagenuntersuchungen zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Müllverbrennungsaschen

Verbundprojekt 3: Entwicklung von Sanierungsverfahren für Altstandorte

- Knoten 1 Beurteilung von Sanierungsverfahren für Altstandorte und Ablagerungen
- Knoten 2 Dekontamination verunreinigter Böden durch Gasextraktion
- Knoten 3 Leitfaden zur Konzeption von Feststoffuntersuchungsprogrammen für Altstandorte der Metallbearbeitung
- Knoten 4 Verbesserung der Sorptionseigenschaften von wasserglasvergüteten mineralischen Dichtungssystemen für Altlasten und Deponien
- Knoten 5 Entwicklung eines Routinetests zur Auslaugung von Schwermetallen aus Abfällen und belasteten Böden

Die Ergebnisse einzelner Forschungsknoten wurden in den Schriftenreihen „LWA-Materialien“ bzw. werden in den „Materialien des Landesumweltamtes“ veröffentlicht. Die vollständige Berichtsreihe des Forschungsnetzes Abfallwirtschaft und Altlasten ist in der Bibliothek des Landesumweltamtes NRW verfügbar.

Der vorliegende Bericht „Optimierung der thermischen Behandlung organischer chlorhaltiger Problemabfälle“ ist ein wichtiger Beitrag über die thermische Behandlung von organischen Chlorverbindungen. Verschiedene organische Chloraromaten erfordern wegen ihrer hohen Umweltoxizität eine gesicherte Entsorgung. Zur umweltverträglichen Behandlung dieser chlororganischen Verbindungen sollte hierzu beigetragen werden.

Mein Dank gilt besonders dem verstorbenen Herrn Dr. Claus B.G. Frischkorn sowie Herrn Dr. Gerd Dongmann und seinen Mitarbeitern im Institut für Angewandte Physikalische Chemie des Forschungszentrums Jülich für die Erarbeitung dieses Forschungsprojektes.

An Herrn Dr. Claus B.G. Frischkorn, der mit seinen Ideen, seinem Wissen und seiner Tatkraft dieses Projekt gestaltet und im wesentlichen durchgeführt hat, sei mit der Ausgabe dieses Berichtes erinnert.

Essen, im Mai 1995



Dr.-Ing. Harald Irmer
Präsident des
Landesumweltamtes NRW

Inhalt

	Seite
1. Einleitung und Zusammenfassung	7
2. Experimente.....	21
2.1 Laborpyrolysereaktor	21
2.1.1 Pyrolyse von Zellulose/A1/PE + PE/A1/PET + PVC	24
2.1.2 Pyrolyse einer hausmüllähnlichen Mischung.....	27
2.1.3 Stoffliche Verwertung von Pyrolysereststoff.....	33
2.2 Einfluß von Aluminium auf den Mechanismus der thermischen Zersetzung von PVC	36
2.2.1 Thermische Dechlorierung von PVC in Anwesenheit von Aluminium	36
2.2.2 Zusammensetzung von Gas, Kondensat und Reststoff aus der PVC-Pyrolyse mit Aluminium	51
2.3 Untersuchungen zum thermischen Verhalten von chlororganischen Verbindungen mit Chlorbenzolen als Modellsubstanzen.....	65
2.3.1 Mittlere Temperaturen und lange Reaktionszeiten.....	66
2.3.1.1 Pyrolyse ohne Zuschläge.....	67
2.3.1.2 Mineralische Zuschläge.....	69
2.3.1.3 Pyrolyse von Octachlorbenzol.....	75
2.3.2 Kurze Verweilzeiten	77
2.3.2.1 Di- und Trichlorbenzole	78
2.3.2.2 Tetra- und Pentachlorbenzole	81
2.3.2.3 Anorganische Zuschläge zur Pyrolyse	90
2.4 Extraktion chlororganischer Verbindungen aus Feststoffen mit überkritischen Fluiden	101
2.5 Photolytische Zersetzung chlororganischer Verbindungen	111
3. Literaturverzeichnis.....	126
Liste der bis erschienenen LUA-Materialien	127

1. Einleitung und Zusammenfassung

Chlororganische Verbindungen wie chlorierte Lösungsmittel oder Chloraromaten bilden wegen ihrer allgemeinen und Umwelttoxizität einen wichtigen Anteil an den nachweispflichtigen Sonderabfällen.

Ebenso geht von den mit den Stoffströmen des chlororganischen Massenkunststoffs PVC verbundenen Emissionen bei Herstellung, Verarbeitung, im Brandfall eine Gefährdung aus (KOLLMANN u. a. 1990).

Dies hat zu der Forderung nach Vermeidung chlororganischer Produkte geführt, die sich aber aufgrund der besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Stoffe nur eingeschränkt verwirklichen läßt:

- organische und metallorganische Chlorverbindungen sind wegen ihrer Reaktivität als Zwischenprodukte für organische Synthesen unverzichtbar;
- ihre speziellen tier- und pflanzenphysiologischen Eigenschaften (Fungizide, Pestizide, Holzschutzmittel, Desinfektionsmittel u.ä.) sind zur Zeit durch alternative Produkte nur ungenügend ersetzbar;
- die günstigen Werkstoffeigenschaften von PVC bedingen vor allem im Bausektor (Fensterrahmen, Rohre, Folien, Kabelisolierung) eher eine Zunahme von PVC-Produkten.

Nach der Vermeidung steht die Entsorgung von chlororganischen Sonderabfällen und Produktionsrückständen durch stoffliche oder energetische Verwertung im Vordergrund.

Die Wiederverwertung sollte umweltschonend erfolgen, wobei allerdings der stoffliche, energetische und wirtschaftliche Nutzen nicht vernachlässigt werden sollte.

Die Energiegewinnung ist dabei nur ein Teilaspekt; rohstoffliche Verwertung oder Kompaktierung bei gleichzeitiger Verbesserung oder Herbeiführung einer umweltverträglichen Deponierbarkeit sind wesentliche Ziele.

Neben dem materiellen Recycling wie Produktrückführung, Umschmelzen von Thermoplasten, Trennung und Reinigung von Lösemitteln usw. spielen das rohstoffliche Recycling wie Zerlegung von Kunststoffen in verwertbare niedermolekulare Bausteine oder das Umsetzen toxischer Problemstoffe zu gefahrlosen, möglichst wiederverwendbarer Produkten eine wichtige Rolle.

Neuere Verfahren der Behandlung chlororganischer Abfälle können wie folgt klassifiziert werden (GENSICKE 1990):

Reduzierende Verfahren

- Hydrierung
 - thermisch
 - katalytisch
- Pyrolyse
- Alkali/Erdalkali-Verf.

Oxidierende Verfahren

- Hochtemperatur-Verbrennung
- Verbrennung in Schmelzen (Glas, Salz, Eisen)
- Hochtemperatur-Plasmaofen
- Infrarot-Ofen
- Hochtemperaturvergasung
- Na₂O₂-Oxidation
- Überkrit. Wasser

Verwertung

- Chlorolyse
- Oxichlorierung
- Destillation

Bestrahlung

- Mikrowelle
- Photolyse (UV)
- Radiolyse (γ)

Erprobte Verfahren der stofflichen Verwertung oder Wiederverwertung von Chlorkohlenwasserstoffen sind einerseits

die fraktionierte Destillation mittelchlorierter Lösungsmittelgemische, die zu Produkten von hohem Reinheitsgrad (> 99 %) führt, und andererseits

Chlorolyse und Oxichlorierung von chlorkohlenwasserstoffhaltigen Rückständen zur Herstellung von meist perchlorierten Produkten wie Perchlorthylen oder Tetrachlorkohlenstoff. Wegen des begrenzten Bedarfs an diesen Produkten sind diese Verfahren nur begrenzt einsetzbar. Außerdem sind sie nur bedingt für Aromaten, Hochsieder und sauerstoffhaltige Verbindungen geeignet.

Zur stofflichen Verwertung von PVC (HÄRDTLE u. a. 1990) bietet sich die Herstellung sortenreiner, sauberer Regenerate an, die für ca. 70% des Preises für Primärprodukte gehandelt werden. Da die häufigsten im Hausmüll vorhandenen Kunststoffe, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid und Polystyrol, miteinander unverträglich sind, d.h. die Qualität der aus Mischungen hergestellten Sekundärprodukte gering ist, sind unsortierte Kunststoffabfälle für die

Herstellung hochwertiger Produkte völlig ungeeignet. Die Sortierung ist aber technisch aufwendig, teuer und bei Verbundstoffen sogar unmöglich.

Ein weiteres Problem bildet die mangelhafte Kenntnis der Art und Menge von Prozess- und Funktionsadditiven (Stabilisatoren, Gleitmittel, Weichmacher, Füllstoffe, Pigmente, Brand- und Flammenschutzmittel), was bei rezykliertem Kunststoff eine genaue Einstellung von Werkstoffeigenschaften wie bei den Primärprodukten verhindert, so daß die Sekundärprodukte im wesentlichen zur Substitution von Holz, Beton und Metall für Gartenmöbel, Palisaden, Begrenzungspfähle o. ä. eingesetzt werden.

Oxidation chlororganischer Verbindungen, insbesondere ihre Verbrennung bei mittleren Temperaturen kann zu teilweise hochtoxischen Dibenzodioxinen- und furanen führen durch

- Reaktion von Vorläufermolekülen wie chlorierten Phenolen und Benzolen, oder
- durch Rekombination niedermolekularer Bruchstücke in Gegenwart von Sauerstoff (EBERHARD u. a. 1986, CHRISTMANN u. a. 1989, HAGENMAIER u. a. 1987, VOGG u. a. 1988).

Demgegenüber bieten reduzierende Verfahren, insbesondere Pyrolyse, wegen der Abwesenheit von Sauerstoff die Möglichkeit, Chlorkohlenwasserstoffe ohne Dibenzodioxin/-furan-Bildung zu entsorgen.

Pyrolyse, weniger geeignet zur Behandlung von Massenabfällen, kann vorteilhaft zur dezentralen Entsorgung an spezielle Produktionsrückstände oder ausgewählte Sonderabfälle angepaßt werden.

Sie kann auch bei geringen Durchsätzen kostengünstig betrieben werden.

Die reduzierenden Bedingungen verhindern eine Aufchlorierung durch anorganisches Chlorid und erlauben die Entfernung von Chlor in Form von Chlorwasserstoff (THOMÉ-KOZMIENSKY 1985, FERRO u. a. 1990, KOOY u. a. 1986, OUDHUIS u. a. 1991).

Eine bedeutende Problemklasse einer Kreislaufwirtschaft stellt eine effektive rohstoffliche Verwertung von Metall-Kunststoff-Verbundstoffen dar. Obwohl z. B. mehr als 70 % Aluminium aus Produktionschrott, Motor- und Bauindustrie rezykliert wird, besteht eine dringende Nachfrage nach der Wiedergewinnung von Aluminium aus Verpackungsmaterialien, die nicht ohne Vorbehandlung eingeschmolzen werden können.

Im wesentlichen werden zwei alternative Techniken diskutiert:

- thermische Trennung der organischen Komponenten,
- Trennung durch Lösemittel.

Trennung durch Lösemittel ist in speziellen Fällen bei sauberen, sortenreinen Kunststoffen ein geeignetes Verfahren, hat sich aber wegen verfahrenstechnischer Schwierigkeiten bisher nicht allgemein durchsetzen können:

Einziges technisch angewendetes Verfahren ist die Rückgewinnung von Zellulose aus Zellulose-Kunststoff-Aluminium Verbunden aus Produktionsabfällen (Fa. Strepp, Düren). Die Zellulose wird mit heißem Wasser aus dem Verbund herausgelöst. Der dabei entstehende Brei aus Zellulosefasern wird der Produktion von Kartonagen erneut zugeführt, wogegen die als Reststoffe anfallenden Kunststofffolien oder Kunststoff-Aluminiumfolien (Rejects) deponiert oder verbrannt werden.

Bei dem Verfahren von HEIL (BARZEN 1991) wird PE aus PE/Al-Verbunden in heißem Cyclohexanon abgelöst, über ein Sieb abgetrennt und schließlich bei 60 °C ausgefällt. Das Verfahren wird von der RWE Entsorgung unter Verwendung von Kohlenwasserstoffmischungen in den technischen Maßstab übertragen.

Bei dem Verfahren von KERSTING werden nach Ablösen der Zellulose durch heißes Wasser die Kunststofffolien durch Behandlung mit 25%iger Essigsäure vom Aluminium abgetrennt. Aufgrund der Verunreinigung der Essigsäurelösung mit Kleber, gelösten Kunststoffen und anderen Stoffen ist eine Reinigung durch Destillation erforderlich. Die stoffliche Weiterverarbeitung der Kunststofffolien ist ungeklärt.

Ein thermisches Verfahren zur Trennung von Aluminium und Kunststoffen, insbesondere PVC, das auch bei verschmutzten Mischungen von Aluminium-haltigen Verbundmaterialien einsetzbar ist, stellt die Pyrolyse bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Aluminium (660 °C) unter Ausschluß eines Oxidationsmittels (O_2 , CO_2 , H_2O) dar. Bei der Zersetzung der organischen Bestandteile entstehen vorwiegend gasförmige Produkte, flüssiges Kondensat und ein fester Pyrolysereststoff.

Zur Optimierung dieses Verfahrens in Bezug auf Umweltverträglichkeit und Wirtschaftlichkeit müssen einige Probleme besondere Beachtung finden:

- Aluminiumverluste z.B. durch Oxidation sollten vermieden werden.
- Eine gute Trennbarkeit des Aluminiums vom Pyrolysekoks ist Voraussetzung für eine problemlose Weiterverarbeitung der Aluminiumfolie.
- Die Belastung des Kokes mit Schwermetallen und organischen Verbindungen muß minimiert werden, um eine weitere Verwendung des Pyrolysekoks als Wertstoff, z.B. Absorptionsmittel evtl. nach Aktivierung, oder eine problemlose Deponierung zu ermöglichen.
- Das Kondensat sollte frei von toxischen Verbindungen sein, um gegebenenfalls eine rohstoffliche Verwertung zu erleichtern.
- Die bei der Pyrolyse entstehenden gasförmigen Produkte sollen zur energetischen Nutzung möglichst vollständig ohne umwelt- oder gesundheitsschädliche Emissionen verbrennen.

Problemstellung:

Da Optimierung der Pyrolyse durch Anpassung des Verfahrens an spezielle Sonderabfälle oder Produktionsrückstände unter dem Aspekt der Schließung von Stoffkreisläufen und Verwertbarkeit der Pyrolyseprodukte erfolgen soll, haben wir uns in dieser Arbeit schwerpunktmäßig mit der Pyrolyse von Aluminium-PVC-Verbundstoffen sowie von ausgewählten Modellverbindungen und Verbindungsgemischen befaßt.

Bei der thermischen Zersetzung von PVC entstehen neben unproblematischen Stoffen außer HCl auch Aromaten, polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), Chlorbenzole, polychlorierte Biphenyle (PCB) und in Anwesenheit von Sauerstoffspendern möglicherweise Chlorphenole und Dioxine/Furane (PCDD/F).

Da die Emission chlororganischer Verbindungen ein Gradmesser für die Effizienz thermischer Behandlungsanlagen ist, war ein wichtiges Ziel dieser Arbeit die Untersuchung der Bildung und des Verhaltens toxischer chlororganischer Verbindungen bei der Pyrolyse von PVC in Anwesenheit von Aluminium, Aluminiumverbindungen (z.B. Al_2O_3) und anderen anorganischen Additiven und Füllstoffen von Kunststoffen (TiO_2 , $CaCO_3$).

Dabei wurde der Zersetzung bzw. Neuentstehung chlorierter Aromaten, die außerordentlich temperaturstabil sind, besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Schwerpunktmäßig dienen Chlorbenzole als Modellverbindungen, die zum einen als Vorläufer für PCDD/F und PCB gelten und sich zum anderen bei der thermischen Behandlung ähnlich wie diese verhalten.

Reduktive Verfahren wie die Pyrolyse dienen nicht nur der Kunststoffverwertung, sondern sind auch vielversprechende Alternativen zu den oxidierenden Verfahren zur Behandlung chlororganischer Abfälle. Deshalb wurden die Arbeiten auf die thermische Zersetzung von chlororganischen Verbindungen als Grundlage eines eigenständigen Entsorgungsverfahrens ausgedehnt.

In Versuchsarrangements unterschiedlicher Größenskala - Mikropyrolyse (μg), Thermowaage (mg), Durchflußreaktor (g) und Laborpyrolysereaktor (kg) - wurde untersucht, ob durch Mitteltemperaturpyrolyse eine umweltverträgliche und wirtschaftliche Entsorgung von chlorhaltigen organischen Problemabfällen möglich ist.

Hierzu wurden Temperatur, Verweilzeit und Zuschlagsstoffe variiert, um optimale Bedingungen für ihre vollständige Mineralisierung zu finden.

Im Hinblick auf die Schließung der Stoffkreisläufe wurde die Verwertbarkeit von Pyrolyse-
reststoff als Adsorptionsmittel geprüft.

Da die chlororganischen Schadstoffe häufig als Kontamination z.B. in Böden in verteilter Form vorliegen, wurden in die Untersuchungen auch die Extraktion von chlororganischen Verbindungen aus unterschiedlichen Matrices mittels überkritischem Kohlendioxid einbezogen. Die hochkonzentrierten Extrakte können mit den beschriebenen Verfahren unschädlich gemacht werden.

Als Alternative wurde zusätzlich die photolytische Zersetzung von Chlorkohlenwasserstoffen durch UV-Bestrahlung geprüft.

Zusammenfassend wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Versuche im Laborpyrolysereaktor mit einem Durchsatz von einigen kg/h zeigen (Abschnitt 2.1), daß die thermische Trennung der organischen Bestandteile von Aluminium aus Aluminium-haltigen Verbundstoffen durch Pyrolyse unterhalb des Schmelzpunktes von Aluminium bei 500- 600 °C sauber durchführbar ist.

Chlorabspaltung aus PVC erfolgt zwischen 250-350 °C in Form von HCl und kann vor der weiteren Polyzersetzung, die bei höherer Temperatur erfolgt, selektiv abgetrennt werden.

Es treten keine Aluminiumverluste durch Oxidation auf.

Jedoch muß der möglichen Bildung von Aluminiumchlorid durch Reaktion mit dem freigesetzten Chlorwasserstoff Beachtung geschenkt werden, die allerdings nur in geschlossenen Reaktoren mit hohen HCl-Partialdrücken beobachtet wurde (siehe Abschnitt 2.2).

Die Zersetzungsprodukte von Kunststoffgemischen ergeben sich qualitativ und quantitativ additiv aus den Produkten der einzelnen Bestandteile.

Der feste Pyrolysereststoff läßt sich leicht durch Mahlen und Sieben vom Aluminium abtrennen (Restkoksgehalt < 1%).

Signifikante PAH- und Methyl-PAH-Bildung setzt erst oberhalb von 600 °C ein. Für eine Zellulose/Al/PE-PET/Al/PE-PVC-Mischung und eine hausmüllähnliche Mischung ergaben sich Dioxin/Furan-Gehalte von 0.25 bzw. 0.28 ppb TE.

Der abgetrennte Koks und die heißen Schwelgase (ca. 550 °C) werden zweckmäßigerweise gemeinsam verbrannt. Die thermische Energie deckt nicht nur den Energiebedarf für den Pyrolyseprozess selbst, sondern kann zum Teil weitere innerbetriebliche Verwendung finden.

Der Pyrolysereststoff kann vor der weiteren Verbrennung als Adsorptions- oder Filtrationsmittel in der Abwasserreinigung eingesetzt werden (Abschnitt 2.2.3). Die Rückhalteeigenschaften für polyaromatische Kohlenwasserstoffe und bei kommunalen Abwässern waren gut; für Pyrolyseabwasser war eine Optimierung der Adsorptionseigenschaften durch Aktivierung erforderlich.

Die Adsorptionseigenschaften variierten mit dem Pyrolysegut, wobei eine geringe spezifische Oberfläche nicht notwendigerweise eine geringe Adsorptionskapazität nach sich zieht, da Meso- und Makroporen besonders größere Moleküle effektiv zurückhalten können.

Metalle und Metalloxide greifen nicht nur in die thermische Zersetzung niedermolekularer chlororganischer Verbindungen ein (siehe unten), sondern beeinflussen auch den Mechanismus der Pyrolyse von makromolekularen Kunststoffen, wie eingehende thermoanalytische Untersuchungen und Pyrolyseversuche an Aluminium-haltigen Verbundstoffen im g-Maßstab im Strömungsreaktor zeigen (Abschnitt 2.2).

Zwar sind die Gas- und Kondensatausbeuten sowie die Verteilungsmuster der Zersetzungsprodukte von Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET) unabhängig vom Aluminiumgehalt, aber bei chlorhaltigen Polymeren wie Polyvinylchlorid (PVC) reagiert bei Pyrolysetemperaturen um 600 °C und Verweilzeiten > 5 min der aus PVC abgespaltene Chlorwasserstoff praktisch quantitativ mit Aluminium zu Aluminiumtrichlorid. Wie die Aktivierungsenergie für die Chlorabspaltung zeigt, erfolgt die Dechlorierung von PVC bis zu einem Umsatzgrad von 0.4 fast vollständig, bevor Aluminiumchlorid katalytisch wirksam wird.

Der Anteil an festem Pyrolysereststoff nimmt mit steigendem Aluminiumzusatz linear von 12 Gew.-% ohne Aluminium auf 30 % bei Zugabe von 9 % Aluminium (45 % Aluminiumchlorid) zu. Ebenso wächst der Anteil an gasförmigen Alkanen.

Andererseits geht die Ausbeute an BTX-Aromaten im Pyrolyseöl zurück. Naphthalin, polychlorierte Kohlenwasserstoffe (15 PAH der EPA priority list) und einige ausgewählte Methyl-PAH nehmen exponentiell mit steigenden Aluminiumgehalt ab. Die Halbwertskonzentration liegt bei 1 Gew.-% Aluminium, entsprechend 1 Al-Atom auf 43 PVC-Monomereinheiten.

Mittels GC-MS und GC-FTIR wurden außer den thermodynamisch stabilen perchlorierten Endprodukten Hexachlorbenzol (1-2 %) und Decachlorbiphenyl (< 0.2%) auch kleinere Mengen der höher chlorierten Verbindungen Pentachlorbenzol, PCB 206 und PCB 208 positiv identifiziert.

Auch beim Pyrolysereststoff nimmt mit steigendem Al-Gehalt der PAH-Gehalt praktisch exponentiell ab, nur liegen die Anfangskonzentrationen um einen Faktor 300 niedriger als im Kondensat.

Das Chlor im Reststoff liegt in anorganischer Form vor, wahrscheinlich als Aluminiumchlorid-Hydrat (Abschnitt 2.2.2).

Die Veränderung des Zersetzungsmechanismus durch das aus Aluminium in situ gebildete Aluminiumchlorid entspricht der Wirkung von Flammenschutzmitteln wie Kupfer- und Molybdänsalzen oder -oxiden. Diese PVC-Additive vermindern ebenfalls die Benzolentwicklung und verstärken die Koksbildung. Die beiden möglichen Mechanismen, ein Lewis-Säure Mechanismus und ein reductive coupling-Mechanismus, erklären die vermehrte Koksbildung über

eine intermolekular katalysierte Kondensation von Poly- bzw. Hauptkettenfragmenten sowie die reduzierte Aromatenbildung durch Behinderung der intramolekularen Cyclisierung der Polyenkette. Wie weitere Versuche mit anderen Lewis-Säuren nahelegen, ist ein Lewis-Säure-Mechanismus, der einer Friedel-Crafts-Alkylierung in der Monomerenchemie entspricht, besonders wahrscheinlich, und zwar nimmt die katalytische Wirkung mit steigender Lewis-Säure-Stärke zu.

Hochchlorierte Aromaten treten als thermisch stabile Endprodukte bei der Zersetzung von Chlorkohlenwasserstoffen unterschiedlicher Struktur, z.B. von chlorierten aliphatischen oder olefinischen Ausgangsprodukten, auf. So finden sich im Kondensat bei der Pyrolyse von PVC mit und ohne Aluminium unter anderem geringe Mengen von Hexachlorbenzol und Decachlorbiphenyl.

Daher wurde an ausgewählten Modellverbindungen, nämlich Chlorbenzolen und Octachlor-dibenzodioxin, das chemische Verhalten temperaturresistenter Verbindungen unter Pyrolysebedingungen untersucht.

Im Hinblick auf die Pyrolyse von PVC-Aluminiumverbundstoffen wurden Untersuchungen bei kurzen Verweilzeiten im Sekunden- und Minutenbereich bei Temperaturen ab 500 °C (unterhalb des Schmelzpunktes von Aluminium) durchgeführt (Abschnitt 2.3.2).

Versuche mit längeren Reaktionszeiten (Stunden) wurden zur Prüfung einer wirtschaftlichen und umweltverträglichen Behandlung von chlorierten Chemieabfällen bei niedrigen Temperaturen zwischen 200 - 550 °C gemacht (Abschnitt 2.3.1).

Dabei wurden reine Substanzen und ihre Mischungen untereinander oder mit oxidischen und mineralischen Zuschlägen verwendet.

Zur Überprüfung der Hypothese des thermischen Abbaus von Aromaten über Rekombination von C₂-Bruchstücken zu thermisch stabilen Verbindungen wurden drei Chlorbenzole unterschiedlichen Substitutionsgrads- und -musters, von denen unterschiedliche C₂-Bruchstücke erwartet werden, in Ampullen bei langen Reaktionszeiten pyrolysiert (Abschnitt 2.3.1):

- 1,3,5-Trichlorbenzol mit alternierender H/Cl-Substitution;
- 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol mit alternierendem H/H-,H/Cl- und Cl/Cl-Substitutionsmuster;
- Hexachlorbenzol mit ausschließlich Cl/Cl-Nachbarn.

Hexachlorbenzol erwies sich als sehr stabil: bei 450 °C/24 h wurden mehr als 80 % der Ausgangsmenge wiedergefunden, andere Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

1,3,5-Trichlorbenzol ist ähnlich stabil: neben mehr als 80 % des Eduktes und knapp 1 % Hexachlorbiphenyl (PCB 155) wurden Spuren von 1,3-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol und 1,2,3,4- oder 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol gefunden.

1,2,3,4 Tetrachlorbenzol ist weniger stabil: bei 450 °C/24 h ergaben sich nur 24.2% des Eduktes und 3.7% Pentachlorbenzol sowie Hexachlorbenzol und PCB 174, PCB 170, PCB 198 und PCB 206 jeweils um/unter 1%.

Neben den Einzelverbindungen wurden auch die Substanzpaare 1,3,5-Trichlorbenzol/Hexachlorbenzol und 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol/Hexachlorbenzol eingesetzt:

Für beide Substanzpaare ist das Substitutionsmuster der Produkte unabhängig vom Sauerstoffgehalt. Phenole wurden nicht gefunden.

Die Zersetzung nimmt linear mit der Pyrolysedauer zu.

1,2,3,4-Tetrachlorbenzol fördert die Zersetzung von Hexachlorbenzol.

Es ergeben sich relativ hohe PCB-Ausbeuten.

Die beschränkte Anzahl der gebildeten PCB-Congeneren spricht für eine Dimerisierungsreaktion.

Bei kurzen Reaktionszeiten überwiegen niedrigchlorierte PCB-Congeneren, bei höheren verschiebt sich das Produktspektrum zu höher substituierten PCB hin.

Bei Temperaturen um 500-550 °C wurden keine Ausgangsverbindungen mehr gefunden.

Zur Untersuchung des Einflusses anorganischer Beimengungen wurde einem Teil der Proben basisches Aluminiumoxid oder Siliziumoxid zugesetzt:

Mit Aluminiumoxid beginnt die Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen, und zwar ist dieser Effekt bei den höher substituierten Chlorbenzolen am stärksten ausgeprägt:

Hexachlorbenzol zersetzt sich bei ca. 200 °C, 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol bei etwa 250 °C und 1,3,5-Trichlorbenzol bei etwa 300 °C.

Eine PCB-Bildung durch Dimerisierung ist stark unterdrückt.

Ähnliche Ergebnisse, aber weniger deutlich, ergeben sich in Anwesenheit von SiO₂.

Der in der Literatur postulierte Radikalkettenmechanismus, eingeleitet durch Bildung eines Phenyl/Chlorradikal-Paares und fortgesetzt durch Reaktion des Phenylradikals mit Chlorbenzol zu Biphenyl unter Chlorabspaltung, konnte nicht bestätigt werden.

Produkte, die formal aus durch Chlorabspaltung entstandenen Radikalen gebildet würden, fehlen.

Bei den langen Reaktionszeiten und niedrige Temperaturen in geschlossenen Ampullen sollten aufgrund der höheren Drücke Dimerisierungsreaktionen begünstigt sein.

Die Radikalbildung unter Wasserstoffabspaltung überwiegt anscheinend die Radikalbildung durch Chlorabspaltung. Aufgrund der symmetrischen Chlorsubstitution in den Edukten ist die Anzahl der möglichen Radikale und damit die Anzahl möglicher PCB-Congenerer beschränkt, in Einklang mit den gefundenen PCB.

Bei der Pyrolyse von 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol wurden auch Penta- und Hexachlorbenzol gefunden, was für die Bildung von für Chlorierungsreaktionen ausreichend reaktiven Chlorradikalen spricht.

Für die Entstehung von C_2 -Verbindungen gab es keine Aphaltspunkte. Bei allen Experimenten, sowohl mit Einzelsubstanzen als auch mit Verbindungsmischungen, wurden Hexachlorbutadien und Octachlorstyrol, die beide bei einem C_2 -Zerfall der Edukte entstehen sollten, nur in Spuren gefunden.

In Gegenwart von Aluminiumoxid entstehen die gleichen Zersetzungsprodukte wie ohne Zuschläge, aber in wesentlich geringeren Mengen. Aluminiumoxid scheint direkt an den Chlorbenzolen anzugreifen, wobei die Nucleophilie der Chlorbenzole in Bezug auf das mineralische Substrat eine wesentliche Rolle spielt. Denn mit steigendem Chlorierungsgrad und entsprechend steigender Nucleophilie sinkt die Zersetzungstemperatur.

Versuche bei kurzen Verweilzeiten zwischen 2 und 30 s und Temperaturen im Bereich 500-900 °C in einem Strömungsrohrreaktor werden in **Abschnitt 2.3.2** dargestellt:

Bei der Pyrolyse von Trichlorbenzolen werden bevorzugt Isomere und höher chlorierte Benzole, die sich aus den Edukten durch Chlorsubstitution ableiten lassen, gebildet. Die Bildung von Dichlorbenzolen durch Chlorwasserstoffabspaltung ist nur gering. PCB werden nicht nur durch Dechlorierung gebildet, sondern wie bei den Langzeitversuchen bei niedrigen Temperaturen auch durch thermodynamisch ungünstigere Wasserstoff-Abspaltung.

Die Tetra- und Pentachlorbenzolpyrolyse führt vor allem zu höherchlorierten Benzolen und Biphenylen. Durch Chlorwasserstoff- bzw. Chlorabspaltung gebildetes Hexa- und Hepatchlorbiphenyl findet sich nur in Spuren. Es wurden auch geringe Konzentrationen von Octachlorbiphenylen und Octachloracenaphthylen nachgewiesen, die über einen Arinmechanismus entstanden sind.

Die Zersetzung der thermisch sehr stabilen perchlorierten Verbindungen wie Hexachlorbenzol, Decachlorbiphenyl und Octachlornaphthalin wird durch Chlorabspaltung eingeleitet und verläuft erst bei höheren Temperaturen deutlich.

Der Zusatz von anorganischen Verbindungen (Metallen, Metalloxiden und Tonmineralien) führt im allgemeinen zu einer deutlichen Erniedrigung der Zersetzungstemperatur bis zu 100 °C.

Die Dechlorierung durch Eisen erfolgt effektiver als mit Kupfer, wird aber nicht katalysiert, sondern beruht auf der Bildung von Eisen(2)chlorid.

Aus niedrig chlorierten Benzolen ($\text{Cl}_1\text{-Cl}_3$) entstehen bevorzugt Verbindungen von niedrigerem Chlorierungsgrad unter Chlorwasserstoffabspaltung. Die Ausgangsprodukte werden verstärkt abgebaut, und zwar in der Reihenfolge $\text{ZrO}_2 < \text{V}_2\text{O}_5 < \text{TiO}_2 < \text{Fe}_2\text{O}_3$.

PCB entstehen in geringeren Mengen als ohne Zuschläge und weisen einen geringeren Chlorierungsgrad auf.

Auch mit Zuschlägen erfolgt bei Tetra- und Pentachlorbenzol eine Aufchlorierung zu perchlorierten Verbindungen, hauptsächlich Hexachlorbenzol, das in Gegenwart von Aluminiumoxid um die Hälfte, mit Titanoxid auf ca. 10 % reduziert ist. Chlorradikale werden unter Bildung von anorganischem Chlorid abgefangen.

Perchlorierten Verbindungen (HCB, Tetrachlorethylen, Decachlorbiphenyl und Octachlornaphthalin) reagieren mit Metalloxiden zum jeweiligen Metallchlorid, wodurch die Bildung chlororganischer Verbindungen stark eingeschränkt wird. Während ohne Zuschläge bei 800 °C/ 10 s nur 22% Hexachlorbenzol abgebaut werden, ergibt sich mit $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}_4$ ein Abbau von 70 %, mit TiO_2 sogar von 83 %.

Mit Ca-Bentonit wird die Zersetzungstemperatur von Trichlorbenzolen um 75 °C, bei perchlorierten Verbindungen um etwa 50 °C herabgesetzt. Die Zersetzung von Tetrachlorbenzolen wird im Vergleich mit Aluminiumoxid aber nur unwesentlich gefördert.

In unseren Versuchen verlief die pyrolytische Zersetzung von chloraromatischen Verbindungen ohne nachweisbare Bildung von chlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) oder Dibenzo-p-furanen (PCDF). Auch Zusätze von Metalloxiden führten nicht zur Bildung von PCDD oder PCDF, verringerten aber deutlich den organischen Chloranteil durch Mineralisierung. Da auch eine Chlorierung organischer Verbindungen durch gebildetes Metallchlorid nicht beobachtet wurde, können Zusätze von Metalloxiden sich günstig auf die thermische Zersetzung von Chloraromaten auswirken. Trotz ihrer guten katalytischen Eigenschaften bei der Zersetzung chlororganischer Verbindungen sind Tonminerale technisch nur bedingt einsetzbar, da sie nur bis etwa 850 °C stabil bleiben.

Neben Arbeiten zur thermischen Zersetzung wurden auch Extraktionsversuche zur Anreicherung und Konzentrierung chlororganischer Verbindungen aus feinkörnigen und porösen Matrices, auch im Hinblick auf die Behandlung von Pyrolysereststoffen und Flugaschen, mit überkritischen Fluiden, die sich durch hohe Beladungskapazitäten und gute Transporteigenschaften auszeichnen, durchgeführt (Abschnitt 2.4).

Als Fluid wurde hauptsächlich Kohlendioxid, aber auch Distickstoffoxid, teilweise mit Methanol als Schleppmittel, bei Temperaturen zwischen 35 und 90 °C und Drücken zwischen 100-300 bar verwendet. Neben PAH wurden vor allem PCB (6 Ballschmutter-PCB) extrahiert, und zwar von mit PCB dotierten Bodenbestandteilen und einer realen Altlast aus einem Industrieabbruch.

Bereits nach einer Extraktionsdauer von 20 min wurden mit Kohlendioxid Restgehalte von < 3% der Ausgangskonzentration bei allen eingesetzten PCB erreicht. Das leicht polare Fluid N₂O lieferte ähnliche Ergebnisse, allerdings mit einer etwas langsameren Kinetik. Auch der Einsatz von Methanol als Schleppmittel brachte nur unwesentliche Verbesserungen. Aber mit steigendem Druck nahm die Extraktionsausbeute aufgrund der größeren Fluidichte deutlich, und zwar linear, zu.

Die geringe Temperaturabhängigkeit beruht auf zwei gegenläufigen Effekten, nämlich der Zunahme der Flüchtigkeit der adsorbierten Schadstoffe mit der Temperatur und gleichzeitiger Abnahme der Fluidichte.

Die erhaltenen lösungsmittelfreien Extrakte können einer thermischen Behandlung zugeführt oder alternativ photolytisch oder auch mikrobiell zersetzt werden.

Die Eignung der Photolyse mittels UV-Strahlung zur Zerstörung chlororganischer Verbindungen wurde für Chlorbenzole, polychlorierte Biphenyle und Dibenzodioxine getestet (Abschnitt 2.5):

Die Verbindungen wurden meistens in i-Octan, zur Erhöhung der Löslichkeit in einigen Fällen auch in Methanol oder Methanol/Wasser-Gemischen, gelöst. In allen Fällen verlief die Zersetzung praktisch nach einem exponentiellen Zeitgesetz.

Die mittlere Lebensdauer der Chlorbenzole nimmt mit dem Chlorierungsgrad ab, und zwar von 45 min bei Chlorbenzol auf 3 min bei Hexachlorbenzol.

Die mittlere Lebensdauer der PCB ist in erster Näherung vom Chlorierungsgrad unabhängig und beträgt im Mittel 5 min.

Bei den Dioxinen zeigte die mittlere Lebensdauer in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad leichte Unterschiede, allerdings ohne erkennbare Gesetzmäßigkeit. Sie lag in allen Fällen unter 11 min.

Die wenigen Zwischenprodukte, die identifiziert werden konnten, sind zwar ein Hinweis auf eine homolytische Dechlorierung wie bei den Chlorbenzolen, schließen andere Abbaupfade aber nicht aus.

2. Experimente

Zur Untersuchung der thermischen Zersetzung von PVC und ausgewählten chlororganischen Verbindungen wurden Reaktoren unterschiedlicher Größe eingesetzt:

- Mikropyrolysator mit Gaschromatographie bzw. Gaschromatographie/Infrarotspektroskopie-Kopplung (1-500 μg)
- Thermowaage (30-100 mg)
- Quarzglasampullen (10-100 mg)
- Quarzrohrreaktoren (1-100 g)
- Laborpyrolysereaktor (1-5 kg/h)

2.1. Laborpyrolysereaktor (SCHMIDT 1994)

Die Anlage (Abb.2.1.1) besteht aus einem 3-Zonen-Rohrreaktor (1) mit einer Nutzlänge von 130 cm und einem Durchmesser von 13 cm und einer Abgasstrecke (6,7,8,9). Die drei Zonen des Reaktors werden getrennt elektrisch beheizt und sind für Temperaturen bis 800 °C ausgelegt.

Der Eintrag der Einsatzstoffe erfolgt über ein mit Inertgas gespültes Doppelschleusensystem (2). Das Pyrolysegut wird mit einer Paddelwelle (10) durch den Reaktor befördert und fällt schließlich als fester Pyrolysereststoff über die Austragsschleuse in den Sammelbehälter (3). In Abhängigkeit von der Schüttdichte des Einsatzstoffes und der eingestellten Verweilzeit, gegeben durch Wellendrehzahl und Pilgerschritteinstellung, ist ein Durchsatz von 0.5 -5 kg/h möglich.

Durch das Pyrolyseschmelgas stellt sich im Reaktor ein Überdruck von 5 -10 mbar ein. Die Gasfraktion verläßt den Reaktor über die auf 300 °C gehaltene Abgasstrecke.

Pyrolyseöl und Wasserdampf werden in zwei wassergekühlten Rücklaufkühlern (7) kondensiert und in Küvetten (8) aufgefangen.

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

Gasvolumenstrom und Temperaturen werden kontinuierlich erfaßt.

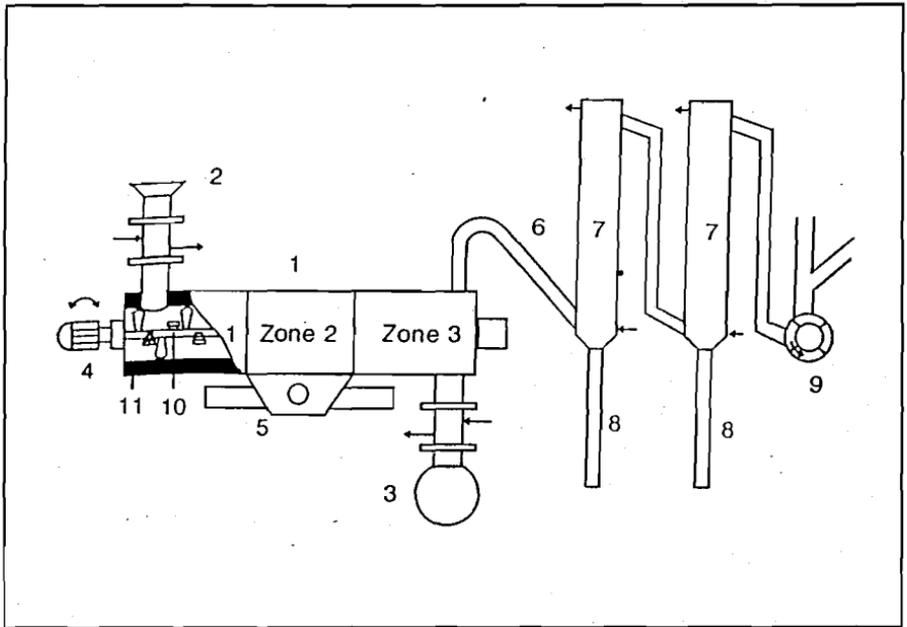


Abb.2.1.1:

Drei-Zonen-Laborpyrolysereaktor.

- | | |
|--|-------------------------|
| (1) Heizzonen I,II,III | (2) Eintragungsschleuse |
| (3) Austragsschleuse | (4) Antriebsmotor |
| (5) Lager zum horizontalen Neigen des Reaktorrohrs | (7) Rückflußkühler |
| (6) Abgasstrecke | (8) Kondensatküvette |
| (10) Paddelwelle | (9) Gasmengenzähler |
| (11) Heizung | |

Die Versuchsvorbereitung und -durchführung dauerte für die Mehrzahl der Versuche ca. 5 -7 Stunden. Während des dreistündigen Vorheizens des Laborpyrolysereaktors wurden Reaktor und Abgasstrecke mit Inertgas gespült und die Anlage auf Dichtigkeit und Funktionstüchtigkeit geprüft. Das Pyrolysegut, 0,5-4 kg je nach Schüttdichte, wurde während eines Zeitraums von 1,5 - 2,5 Stunden zugeführt. Abhängig von Temperatur, Feststoffverweilzeit und Einsatzgut wurde nach 5 -55 min ein stationärer Zustand erreicht. Nach Beendigung der Materialzufuhr dauerte die Gasentwicklung noch 30 -90 min an.

Bei Vorgabe der Wandtemperaturen in den Reaktorzonen I,II und III wurden insbesondere in Reaktorzone I erhebliche Temperaturunterschiede zwischen Wand, Paddelwelle und Gasraum festgestellt. (Tab.2.1.1)

Tabelle 2.1.1: Temperaturverteilung im Pyrolysereaktor

Temperatur / °C								
Zone I			Zone II			Zone III		
Wand	Welle	Gas	Wand	Welle	Gas	Wand	Welle	Gas
579	362	244	570	545	-	570	549	449
600	398	251	600	569	-	600	590	472
620	418	294	620	598	-	620	608	484

Die Temperaturunterschiede in Zone I sind im wesentlichen auf anlagenbedingte Wärmeverluste im Eintrittsbereich zurückzuführen, wo auch der Hauptwärmeübergang an das Pyrolysegut erfolgt. In Reaktorzone II und III sind die Temperaturunterschiede zwischen Wand, Welle und Gas nur noch gering. Die Temperatur des Pyrolysegutes in den drei Reaktorzonen konnte nicht gemessen werden.

Als Arbeitsbereich für die Pyrolyse von Al-Verbundstoffen steht ein Temperaturfenster von 570 - 620 °C zur Verfügung.

Bei Wandtemperaturen unterhalb von 570 °C in Zone I (Wellentemperatur < 400 °C) kann die Polymerschmelze an der Welle anbacken und dadurch den Reaktor verstopfen.

Durch Beschränkung der Reaktorwandtemperatur auf 620 °C können Anschweißen von Aluminium an der Reaktorwand und mechanische Zerstörung der Aluminiumfolien vermieden werden.

PVC wurde in dieser Anlage nur in Mischungen zusammen mit anderen Kunststoffen pyrolysiert.

2.1.1. Pyrolyse von Zellulose/Al/PE + PE/Al/PET + PVC

Die Mengenverhältnisse der Mischung Zellulose/Al/PE + PE/Al/PET + PVC waren ohne Berücksichtigung von Kleber und Druckfarben:

Zellulose	33.7	Gew.-%
PE	40.1	Gew.-%
PET	13.7	Gew.-%
PVC	2.0	Gew.-%
Aluminium	10.5	Gew.-%

Das Gemisch wurde mit einer Feststoffverweilzeit von 15 min bei 620 °C pyrolysiert. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug ca. 110 °C/min.

Es ergab sich folgende Massenbilanz der Pyrolyseprodukte:

Gas	60.5	Gew.-%
Öl	6.6	Gew.-%
Wasser	9.6	Gew.-%
Koks	12.7	Gew.-%
Aluminium	10.5	Gew.-%

Die Zusammensetzung des Pyrolysegases ist in der folgenden Tabelle 2.1.2 dargestellt:

Tabelle 2.1.2: Pyrolysegaszusammensetzung einer Mischung
Zellulose/AI/PE + PE/AI/PET + PVC

Hauptkomponenten	Vol-%	Nebenkompontenten	ppm
H ₂	8.1	Ammoniak	-
O ₂	2.0	HCN	70
N ₂	3.6	Cyanide (Σ)	70
CO	15.3	Formaldehyd	20
CO ₂	9.1	NO _x	20
Acetaldehyd	0.78	Phenole	-
Methan	14.8	HCl	25
Ethen/Ethan	22.5	SO ₂	50
Propen/Propan/Propadien	16.3	H ₂ S	100
Buten/Butan/Butadien	4.8		
Penten/Pentan/Pentadien	1.8		
Hexen/Hexan/Hexadien	0.34		
Benzol	0.19		

Im Pyrolysegas sind vor allem die für PE charakteristischen Aliphaten sowie die typischen Zellulose- bzw. PET-Produkte CO, CO₂ und Acetaldehyd zu finden.

In gleicher Weise finden sich die PE- und PET-typischen Öl- und Sublimatfraktionen im Pyrolysekondensat wieder, und zwar vor allem die für PE charakteristischen Aliphaten, BTX-Aromaten, Styrol und Naphthalin. Die als Nebenprodukte entstehenden polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (Tab.2.1.3) entsprechen ebenfalls der Zersetzung von reinem PE.

Es entstehen zwei verschiedene Arten von Pyrolysekoks:

- Der Zellulosekoks liegt mit den Aluminiumfolienstücken als lockeres Gemenge vor.
- Der PET-Koks haftet als dünner graphitisch glänzender Film am Aluminium.

Tabelle 2.1.3: Aromaten und PAH in Pyrolysekoks und -öl aus der Mischung
Zellulose/Al/PE + PE/Al/PET + PVC

	Pyrolyseöl [g/l]	Pyrolysekoks [mg/kg]
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
Benz(a)pyren	0.2	8.4
Dibenzo(a,h)anthracen	0.05	1.5
Benzo(ghi)perylen	0.12	6.4
Indeno(123-cd)pyren	0.07	3.8

Dichte [kg/dm ³]	0.92	
C-Gehalt [Gew.-%]	85.9	46.3
H-Gehalt [Gew.-%]	9.7	2.1

2.1.2. Pyrolyse einer hausmüllähnlichen Mischung

Bei der Pyrolyse einer hausmüllähnlichen Mischung ergab sich folgende Massenbilanz der Pyrolyseprodukte:

Gas	51.6	Gew.-%
Öl	2.6	Gew.-%
Wasser	9.5	Gew.-%
Koks	14.0	Gew.-%
Aluminium	22.2	Gew.-%

Aus den in Verpackungsmaterialien verwendeten Stoffen - PE, PET, PVC, Zellulose, Kleber und Lacke sowie Verunreinigungen durch Lebensmittelreste - entstehen die in Tabelle 2.1.4 aufgeführten Pyrolysegase.

Wie bei PE sind Alkene stärker vertreten als Alkane und diese wiederum stärker als Alkadiene. Mit 0,4 Vol.-% entspricht die Konzentration von Acetaldehyd den Versuchen mit Zellulose, PET und PU-Kleber.

Die PAH-Konzentrationen im Pyrolyseöl- und koks waren etwas höher als bei den Versuchen mit definierten Verpackungsmaterialien (Tab. 2.1.5).

Trotz der unterschiedlichen Einsatzstoffe - Folien, Dosen, Tuben usw. mit Aluminiumanteilen von 2-99% - ergaben sich keine verfahrenstechnischen Probleme. Wie bei den sortenreinen Einzel- und Verbundmaterialien wurden die organischen Bestandteile in weniger als 6 min bei einer Aufheizrate von ca. 110 °C/min zersetzt.

Tabelle 2.1.4:

Pyrolysegaszusammensetzung einer hausmüllähnlichen Mischung

Hauptkomponenten	Vol-%	Nebenkompnenten	ppm
H ₂	9.8	Ammoniak	-
O ₂	3.4	HCN	60
N ₂	4.0	Cyanide (Σ)	75
CO	7.4	Formaldehyd	15
CO ₂	4.3	NO _x	-
Acetaldehyd	0.4	Phenole	-
Methan	17.0	HCl	25
Ethen	15.4	SO ₂	100
Ethin	0.06	H ₂ S	150
Ethan	10.5		
Propen	16.8		
Propen	2.0		
Propadien	0.3		
Propin	0.07		
1-Buten	2.6		
1-Butan/1,3-Butadien	2.0		
trans-2-Buten	0.9		
cis-2-Buten	0.7		
Isopentan	0.7		
1-Penten	0.4		
Pentan/trans-2-Penten	1.2		
Pentadien	0.3		
Hexen	0.2		
Benzol	0.6		

Tabelle 2.1.5 Aromaten und PAH in Pyrolysekoks und -öl einer hausmüllähnlichen Mischung:

	Pyrolyseöl [g/l]	Pyrolysekoks [mg/kg]
Benzol	60.0	-
Toluol	55.5	-
Xylol	11.7	11.7
Styrol	20.2	-
Naphthalin	27.2	1.2

Acenaphthen	1.6	-
Fluoren	2.4	4.5
Phenanthren	3.8	79.8
Anthracen	1.0	15.8
Fluoranthren	0.7	26.5
Pyren	1.3	33.1
Benz(a)anthracen	0.3	10.2
Chrysen	0.4	13.6
Benzo(b)fluoranthren	0.15	7.4
Benzo(k)fluoranthren	0.05	2.2
Benz(a)pyren	0.23	7.4
Dibenzo(a,h)anthracen	0.06	1.1
Benzo(ghi)perylen	0.13	2.8
Indeno(123-cd)pyren	0.08	3.5

Dichte [kg/dm ³]	0.88	
C-Gehalt [Gew.-%]	84.9	31.3
H-Gehalt [Gew.-%]	9.5	1.7
N-Gehalt [Gew.-%]	0.5	0.4
Asche [Gew.-%]	< 0.01	70.0

Das Chlor im Pyrolysegas stammt im wesentlichen aus zwei Quellen, nämlich aus

- Polyvinylchlorid und
- chlorgebleichter Zellulose.

Bei der Pyrolyse der chlorhaltigen Stoffe wird das Chlor unter Bildung von HCl abgespalten. Außerdem entstehen kleinere Mengen von Chlorkohlenwasserstoffen.

Ein Teil des HCl wird im Pyrolysereaktor von Zusatzstoffen, die in den Kunststoffen und der Zellulose enthalten sind, gebunden. Den Hauptanteile stellen die Karbonate von Calcium, Natrium und Magnesium, die bei der Reaktion mit HCl unter Freisetzung von Wasser und Kohlendioxid feste Chloride bilden.

Ein weiterer Teil des HCl wird bei der Kondensation der Schwelgase im Pyrolysewasser gelöst, der Rest verbleibt im im Pyrolysegas.

Die Chlorbilanz für Zellulose/Al/PE - PET/Al/PE - PVC -Mischung ergibt sich aus den Tabellen 2.1.6 und 2.1.7:

Tabelle 2.1.6: Chlor- und Aluminiumgehalt von 1 kg der Ausgangsmischung Zellulose/Al/PE - PET/Al/PE - PVC

	Mengenanteil [g]	Chlor [g]	Aluminium [g]
Zellulose/Al/PE	490	3.2	35.2
PET/Al/PE	490	0.06	82.4
PVC	20	11.3	
Σ	1000	14.6	117.5

Tabelle 2.1.7: Massen- und Chlorbilanz der Pyrolyseprodukte für die Zellulose/Al/PE - PET/Al/PE - PVC - Mischung

	Mischung	Gas	Kondensat	Koks
Masse / [g]	1000	606	163	127
Chlor / [g]	14.6	<0.015	2.9	2.5
Ca / [g]				0.83
Na / g]				0.17
Mg / [g]				0.13

Das molare Verhältnis Chlor/Aluminium in der Mischung beträgt damit: $n_{Cl}/n_{Al} = 1/10.6$

Die im Pyrolysekoks nachgewiesenen Alkali- und Erdalkalimetalle können bei vollständiger Reaktion mit HCl 2.1 g Chlor in Form von Chloriden binden.

Die Chlorbilanz ist nicht ausgeglichen: Einerseits konnten Chlorverluste durch Reaktion mit dem Stahl des Reaktorrohrs nicht berücksichtigt werden. Andererseits ist prinzipiell die Bildung von Aluminiumchlorid ($AlCl_3$) nicht auszuschließen. Selbst wenn das gesamte fehlende Chlor (9.2 g) vollständig zu Aluminiumchlorid umgesetzt wäre, entspräche dies einem maximalen Aluminiumverlust von nur 2% .

Genauere Untersuchungen zur Reaktion von HCl aus PVC mit Aluminium wurden mit Thermoanalyse und unterschiedlichen Reaktoren im mg -g-Maßstab durchgeführt (s.u.).

Die Konzentrationen von Dioxinen und Furanen (PCDD/PCDF) im Pyrolyseöl wurden massenspektrometrisch bestimmt (Tabelle 2.1.8).

Unter Verwendung der relativen spezifischen Toxizitäten der Dioxine bzw. Furane (bezogen auf 2,3,7,8-TCDD) ergeben sich daraus folgende Toxizitätsäquivalente:

Zellulose/Al/PE - PET/Al/PE - PVC - Mischung	0.25	ppb TE
hausmüllähnliche Mischung	0.28	ppb TE

Diese Werte liegen etwas oberhalb der an reinem PVC gefundenen Werte (s.u.), aber bis zu zwei Größenordnungen unterhalb der bei oxidativem Abbau auftretenden Konzentrationen (OUDEHUIS 1991).

Tabelle 2.1.8: Dioxin- und Furangehalte im Pyrolyseöl

Pyrolysegut	Zellulose/Al/PE + PE/Al/PET + 2 % PVC	hausmüllähnliche Mischung
	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
<i>Dioxine</i>		
MCDD	0.24	0.16
DCDD	0.36	0.56
TrCDD	n.n.	n.n.
TCD	n.n.	n.n.
PCDD	n.n.	n.n.
HCDD	n.n.	n.n.
HpCDD	n.n.	n.n.
OCDD	0.52	9.4
<i>Furane</i>		
MCDF	6.1	6.4
DCDF	4.9	4.8
TrCDF	0.56	0.6
TCDF	2.5	2.7
PCDF	n.n.	n.n.
HCDF	n.n.	n.n.
HpCDF	n.n.	n.n.
OCDF	n.n.	n.n.

2.1.3 Stoffliche Verwertung von Pyrolysereststoff

Wegen seines hohen Kohlenstoffgehalts von bis zu 30 % kann Pyrolysereststoff nicht unmittelbar deponiert werden, sondern muß zuvor in geeigneter Form aufbereitet oder anderweitig (Verbrennung, Vergasung) genutzt werden.

Obwohl eine mögliche Zwischenverwertung als Adsorptionsmittel skeptisch beurteilt worden ist (BRUNNER 1976, STEVENSON 1972, TABASARAN 1976, ZIELINSKI 1979), wurde die Adsorptionsleistung spezieller Kokse bei der Behandlung von PAH-haltigen Lösungen, Pyrolyseabwasser und kommunalem Abwasser in Batch- und Filtrationsversuchen genauer untersucht (KEUNEKE 1990). Die Adsorptionseigenschaften für PAH und Verunreinigungen aus kommunalen Abwässern waren gut, für Pyrolyseabwasser weniger zufriedenstellend.

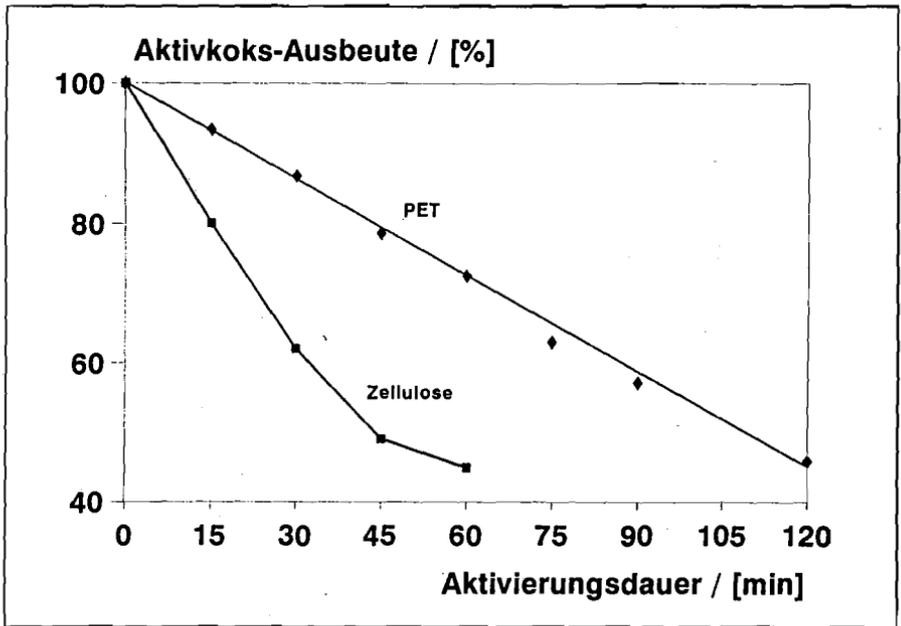


Abb. 2.1.2: Aktivierung von Zellulosekoks und PET-Koks bei 900 °C
Aktivkoks menge als Funktion der Aktivierungsdauer

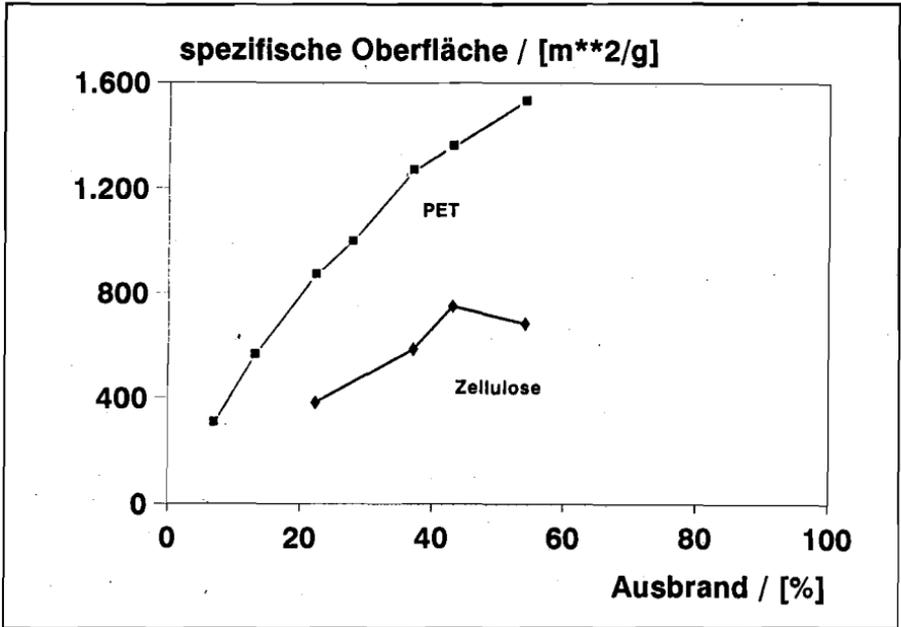


Abb. 2.1.3: Aktivierung von Zellulosekoks und PET-Koks bei 900 °C
Spezifische Oberfläche als Funktion des Ausbrands.

Zur Optimierung der Adsorptionseigenschaften wurden verschiedene Pyrolysekoks einem Aktivierungsprozess ausgesetzt (BOTA/FRISCHKORN 1992):
trockene Destillation (Karbonisierung) unter Luftausschluß und anschließend
Aktivierung (Oxidation) mit Wasserdampf bei 900 °C.

Die Adsorptions- und Struktureigenschaften der aktivierten Proben wurden anhand von Stickstoffadsorption und Iodzahl (Lösungsadsorption) sowie mit Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmt.

Während der Aktivierung nimmt die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen mit der Aktivierungsdauer zu (Abb.2.1.3).

Je nach eingesetztem Abfall (Zellulose, PET, Hausmüll) ergeben sich sehr unterschiedliche Adsorptionseigenschaften.

Dabei führt eine geringe spezifische Oberfläche nicht notwendig zu einer niedrigen Adsorptionskapazität, da z. B. durch die gebildeten Meso- und Makroporen besonders größere Moleküle zurückgehalten werden.

Für eine abschließende Bewertung der Brauchbarkeit von Pyrolysekoks als Aktivkohle werden weitere Kokse, insbesondere von Monoabfälle, z.B. PVC, aktiviert und auf ihre spezifischen Adsorptionseigenschaften hin, besonders für umweltrelevante Schadstoffe, untersucht.

2.2. Einfluß von Aluminium auf den Mechanismus der thermischen Zersetzung von PVC (MÜLLER 1994)

2.2.1. Thermische Dechlorierung von PVC in Anwesenheit von Aluminium

Das bei der Pyrolyse von PVC freigesetzte HCl (maximal 58.5 Gew.-%) kann sich mit Aluminium gemäß folgender Reaktion umsetzen:



Diese stark exotherme Reaktion wird sowohl im Labor- als auch im technischen Maßstab zur Erzeugung von wasserfreiem Aluminiumchlorid benutzt.

Der Umsatz dieser heterogenen Reaktion ist abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des Feststoffes (Al) und der Verweilzeit der gasförmigen Komponente.

Das gebildete Aluminiumchlorid sublimiert bei $T > 180^\circ\text{C}$ und liegt in der Gasphase als Dimeres (AlCl_3)₂ vor. Die Sublimationsenthalpie von 124.3 KJ/mol ist in Gl (1) berücksichtigt.

Der maximale Al-Umsatz bei der Pyrolyse von PVC-Al-Verbunden beträgt 14.4 g Aluminium pro 100 g PVC.

Zunächst wurden reines PVC und zwei technische Produkte, nämlich eine PVC-Folie und eine Tablettenverpackung, thermoanalytisch in einem offenen Standardtiegel untersucht:

Versuchsparameter der thermoanalytischen Untersuchung:

Thermowaage:	Netzsch STA 409
Tiegelmaterial:	Al ₂ O ₃
Probemenge:	50 - 80 mg
Spülgas:	N ₂ , 20 ml/min
Aufheizrate:	20 K/min

Reines PVC

Das verwendete PVC (Polyscience, chromatographic grade) enthält weder Additive noch Copolymere und wurde deshalb als Vergleichssubstanz für die weiteren Messungen an den technischen Produkten verwendet.

Abb. 2.2.1 zeigt das Thermogramm mit zwei Zersetzungspunkten mit Maxima bei 250 °C und 460 °C.

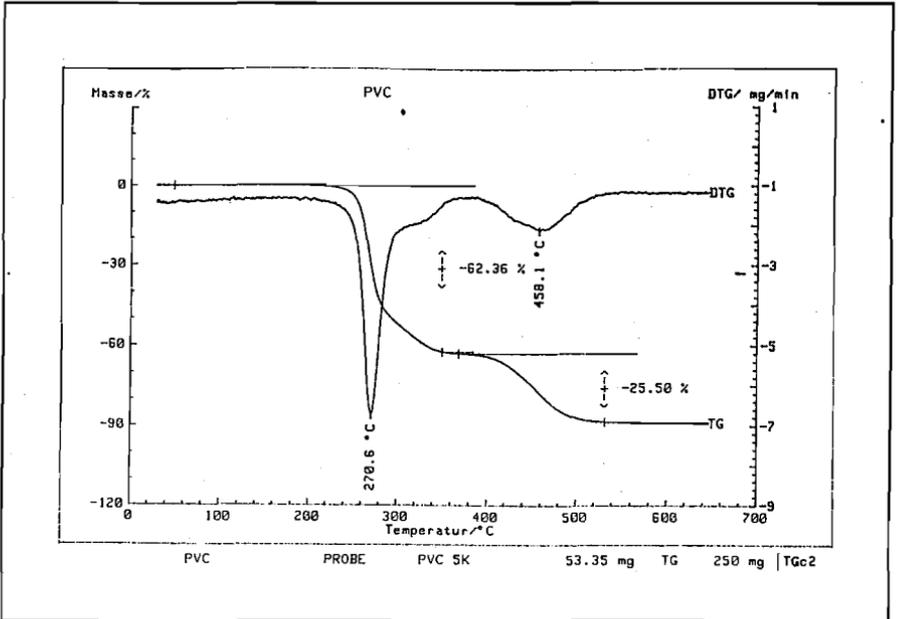


Abb. 2.2.1: Thermogramm zur thermogravimetrischen Untersuchung von PVC

Der Gewichtsverlust beträgt 62.4% in der ersten Zersetzungsstufe bzw. 25.5% in der zweiten. Es verbleibt ein Rest von 12.1%. Die Gewichtsabnahme in der 1. Stufe weicht um ca. 4 %-Punkte vom theoretischen Wert von 58.4% für alleinige HCl-Abspaltung ab. Das bedeutet, daß im 1. Schritt neben HCl, dem aus dem Reaktionsmechanismus formulierten Hauptprodukt, auch andere Verbindungen entstehen müssen.

PVC-Folie

Die PVC-Folie (Handelsname Trosiplast 2060, VAW) enthält neben PVC auch Polystyrol und einen Polyester als Weichmacher von insgesamt 9 Gew.-%. Neben den beiden Maxima der DTG-Signale von PVC bei 290 und 455°C erscheint daher ein drittes Maximum bei 440°C, das der Zersetzung von Polystyrol und dem Polyester entspricht (Abb. 2.2.2).

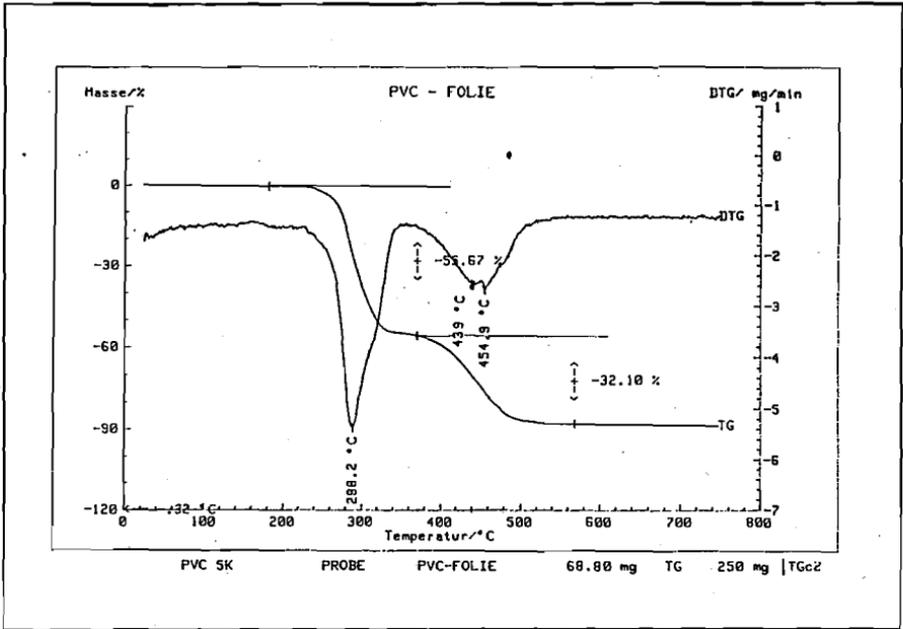


Abb. 2.2.2: Thermogravimetrie einer PVC-Folie (9 Gew.-% PS und Weichmacher)

PVC-Al-Verbund

Der untersuchte PVC-Al-Verbund ist eine handelsübliche Tablettenverpackung. Der Kunststoffanteil besteht aus einem PVC-Polyvinylacetat-Copolymer (PVC-PVAc). Das PVAc dient der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Kunststoffs (innerer Weichmacher). Die Aluminiumfolie ist ohne Haftvermittler auf dem Kunststoff aufgebracht.

Die quantitative Zusammensetzung des Verbundes ist: 66% PVC, 14% PVAc und 20% Aluminium.

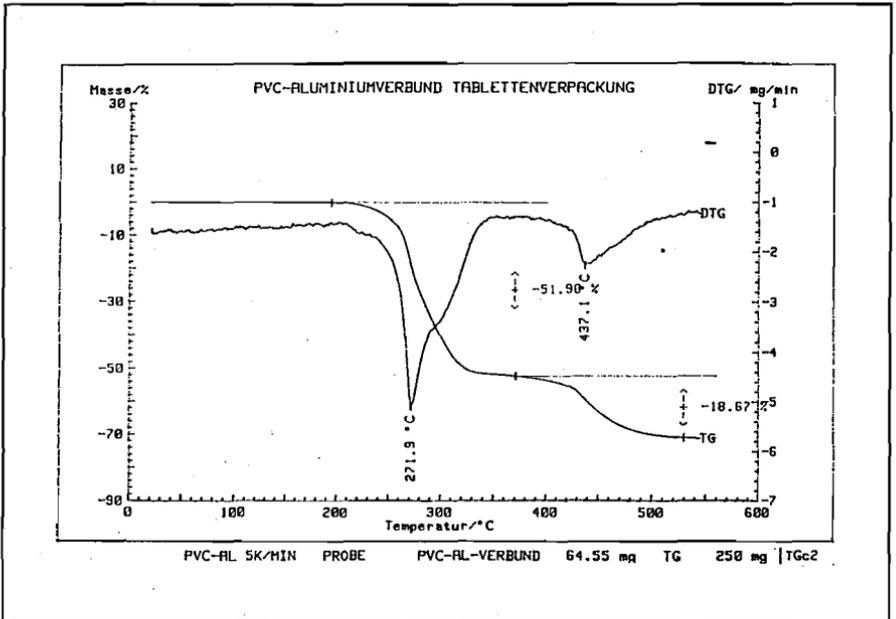


Abb. 2.2.3: Thermogravimetrie eines PVC-Aluminium-Verbundes

Das Thermogramm entspricht praktisch dem PVC-Thermogramm (Abb. 2.3). Wie eine GC-FTIR-Analyse zeigt, wird beim ersten Zersetzungspunkt zusätzlich aus dem PVAc Essigsäure abgespalten (Abb. 2.2.4).

Eine Reaktion mit Aluminium konnte nicht festgestellt werden.

Da der offene Tiegel mit seinem Öffnungsdurchmesser von 5 mm von einem Stickstoffspülstrom von 20 ml/min umströmt wird, ist der Partialdruck der Zersetzungsprodukte, insbesondere von HCl, über dem Aluminium praktisch 0, sodaß eine merkliche Reaktion nicht zu erwarten ist.

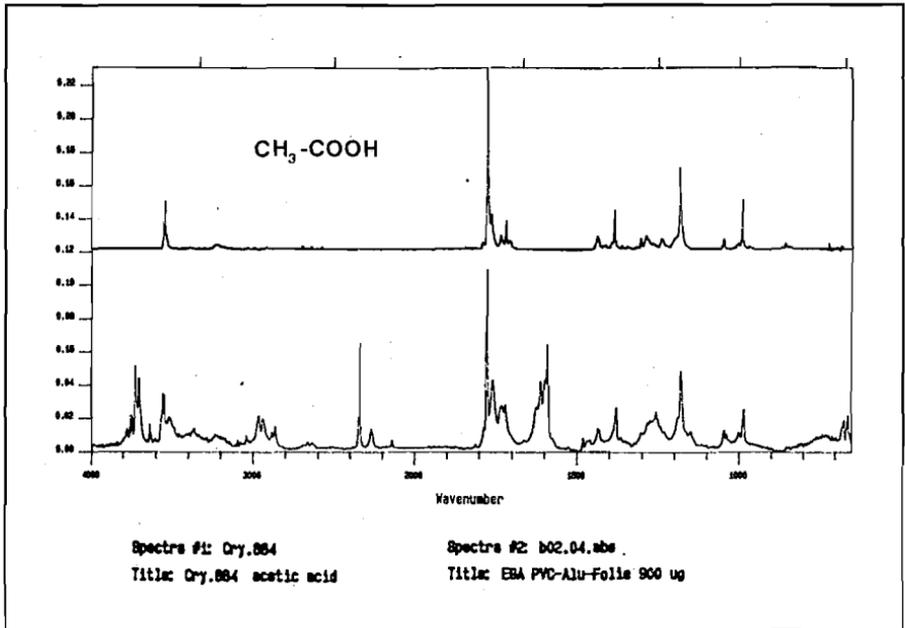


Abb. 2.2.4: Matrixisolation-Infrarotspektren

- (a) Essigsäure
- (b) thermische Zersetzungsprodukte des PVAc-Al-Verbundes bei 290 °C

Daher wurden zur Erhöhung des HCl-Partialdrucks über der Probe weitere Versuche mit einem praktisch geschlossenen Tiegel durchgeführt.

Dieser Tiegel aus Aluminiumoxid ist mit einem Keramikdeckel, welcher ein kleines Loch ($d = 0,2\text{mm}$) besitzt, verschlossen (Abb. 2.2.5).

Das Thermogramm des Systems PVC-Al (3% Al) im geschlossenen Tiegel unterscheidet sich in der Tat von dem im offenen Tiegel (Abb. 2.2.5) :

Während der TG-Verlauf des Systems PVC-Al im offenen Tiegel dem des reinen PVC entspricht, also zweistufig ist, zeigt das Thermogramm bei geschlossenem Tiegel einen einstufigen Verlauf.

Informativer ist aber das DTA-Signal (Abb. 2.2.6):

Das erste DTA-Signal bei 270 °C entspricht einer endothermen Reaktion und zwar der HCl-Abspaltung.

Das zweite Signal bei 280 °C ist für eine exotherme Reaktion charakteristisch und wird der Aluminiumchlorid-Bildung zugeordnet.

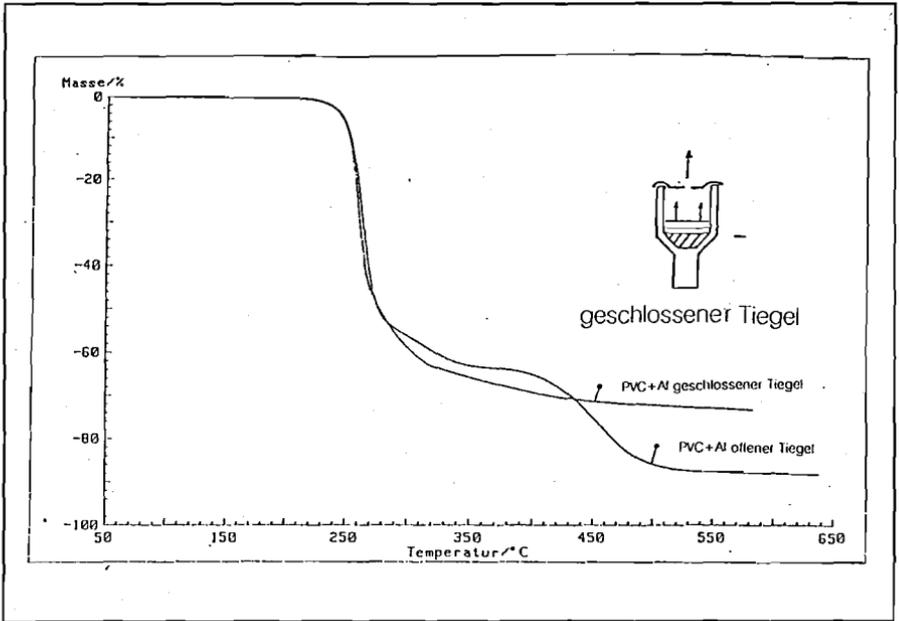


Abb. 2.2.5: Thermoanalyse von PVC + 3% Al im offenen und geschlossenen Tiegel

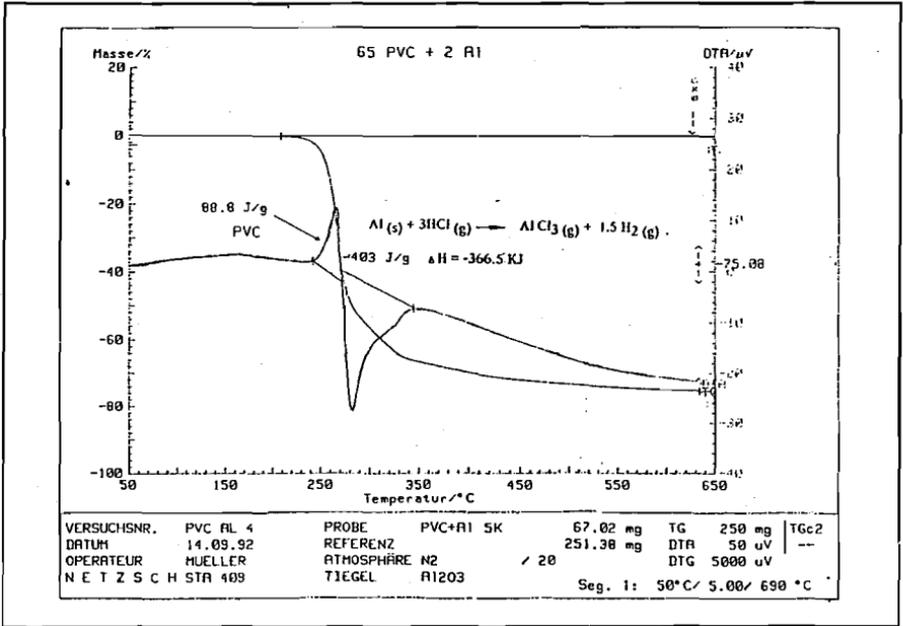


Abb. 2.2.6: DTA von PVC + 3% Al im geschlossenen Tiegel.

Die Fläche unter dem DTA-Peak ist der Reaktionsenthalpie ΔH proportional. Durch Eichung mit Metallen bekannter Schmelzenthalpie (In , Sn, Pb, Zn und Al) wurde der Proportionalitätsfaktor über einen Bereich von 150 - 650°C bestimmt.

Die spezifische Reaktionswärme Q ergab sich zu:

$$Q = -403 \text{ J/g}$$

Unter der Voraussetzung, daß das gesamte Aluminium ($m_{\text{Al}} = 2 \text{ mg}$) der Mischung der Gesamtmasse von $m_0 = 67 \text{ mg}$ zu AlCl_3 umgesetzt wurde, ergibt sich daraus eine Reaktionsenthalpie ΔH nach folgender Gleichung:

$$\Delta H = \frac{Q \cdot m_0}{n_{\text{Al}}} = \frac{Q \cdot m_0 \cdot M_{\text{Al}}}{m_{\text{Al}}}$$

M_{AlCl_3}	=	133.34 g/mol; Molmasse von AlCl_3	
M_{Al}	=	26.98 g/mol; Molmasse von Al	
m_0	=	eingesetzte Gesamtmasse	[g]
n_{Al}	=	umgesetzte Stoffmenge von Aluminium	[mol]
Q	=	aus der Fläche des DTA-Signals berechnete spezifische Wärmemenge	[J/g]

$$\Delta H = -364,5 \text{ kJ/mol}$$

Dies stimmt sehr gut mit dem oben angegebenen Wert von 366.5 kJ/mol für die Bildung von AlCl_3 aus Aluminium und HCl überein.

3% Aluminium in einer PVC-Al-Mischung bedeuten ein stöchiometrisches Al/Cl-Verhältnis bezogen auf AlCl_3 ($n_{\text{Al}}/[n_{\text{Cl}}/3]$) von 1:4.8, Chlor liegt also im Überschuß vor. Bei einem stöchiometrischen Al/Cl-Verhältnis $> 1:1$, entsprechend 15 % Al im Gemisch, ist kein vollständiger Umsatz zu erwarten.

Die tatsächlich zu AlCl_3 umgesetzte Aluminiummenge läßt sich aber nach obiger Formel aus der spezifischen Reaktionswärme und der Reaktionsenthalpie für die Aluminiumchloridbildung bestimmen. Die Ergebnisse einer Meßreihe an PVC-Al-Mischungen mit einem Al-PVC-Massenverhältnis von 1-15 % sind in Abb. 2.2.7 dargestellt.

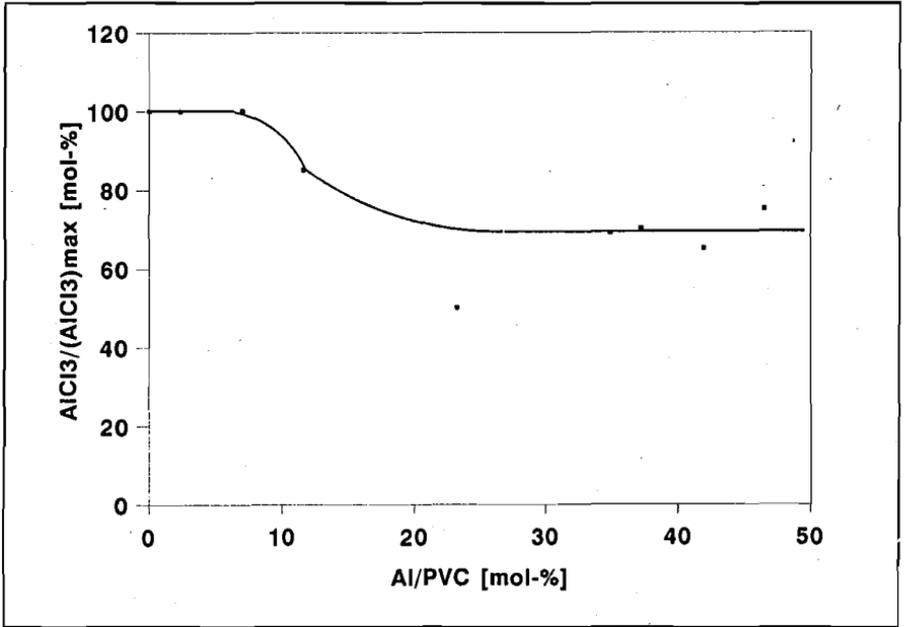


Abb. 2.2.7: AlCl₃-Ausbeute bei der thermischen Zersetzung von PVC-Aluminium-Mischungen.

Für Al-Anteile unter 3% erhält man einen Umsatz von 100%, für Al-Anteile von 5%- 15% dagegen nur ca. 60 % AlCl₃.

Das gebildete Aluminiumchlorid beeinflusst den Pyrolysemechanismus, und zwar wächst der Anteil an thermisch stabilem Reststoff (Pyrolysekoks). In Abb. 2.2.8 ist die Abhängigkeit des Pyrolysekoksgehalts von der Konzentration des gebildeten Aluminiumchlorids gezeigt. Der Koksgehalt wurde durch Nachoxidation des Pyrolyserestes, bestehend aus Aluminium und Pyrolysekoks, als Gewichtsverlust bestimmt. Bei 0% AlCl₃ (PVC-Pyrolyse ohne Al-Zusatz) entstehen 12% Pyrolysekoks, während bei 45% Aluminiumchlorid (entsprechend einem Umsatz von 9%-Punkten Al) 30% Pyrolysekoks entstehen.

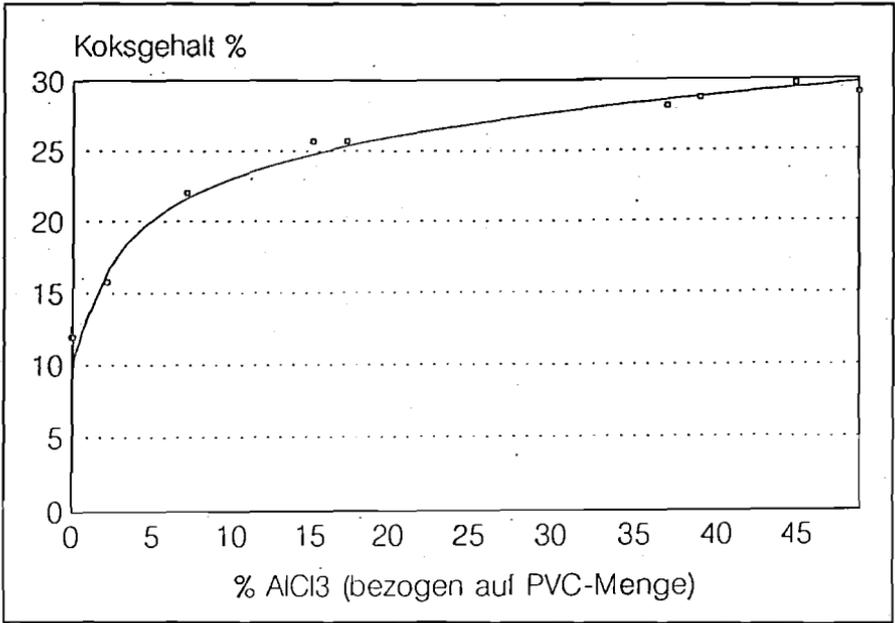


Abb. 2.2.8: Abhängigkeit der Pyrolysekoksbildung von der AlCl₃-Konzentration.

Abb. 2.2.9 zeigt den Einfluß von Aluminiumchlorid auf den TG-Verlauf.

Während bei einer AlCl₃ - Konzentration von 6.4% (Kurve 1) noch ein einstufiger TG-Verlauf zu beobachten ist, zeigen die Thermogramme mit fallender Aluminiumchloridkonzentration (Kurve 2 und 3) immer deutlicher einen zweistufigen Verlauf, der dem reinen PVC entspricht.

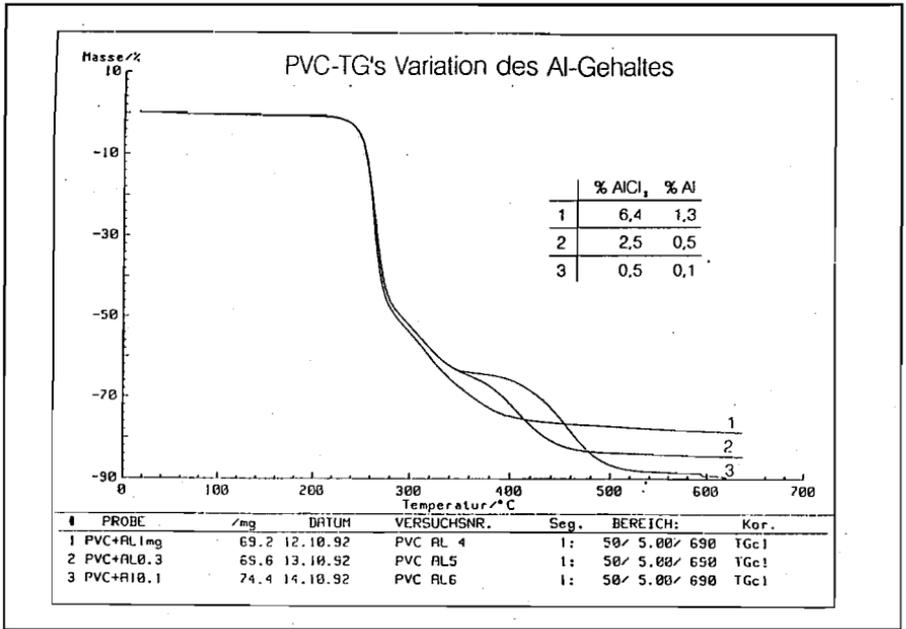


Abb. 2.2.9: Thermoanalyse von PVC in Gegenwart von Al.
Al/Cl-Verhältnisse 1/33, 1/87 und 1/435

Das Thermogramm eines technischen PVC-Al-Verbunds, nämlich der Tablettenverpackung mit 66% PVC, 20% PVAc und 14% Al (s.o.), zeigt ebenfalls einen einstufigen Verlauf (Abb. 2.2.10).

Der für die Aluminiumreaktion charakteristische exotherme DTA-Peak wurde ebenfalls beobachtet, allerdings ist der Al-Umsatz nicht so hoch wie bei den "Modellverbunden" aus PVC-Pulver und Al-Folie; er beträgt nur 35% des theoretischen Wertes.

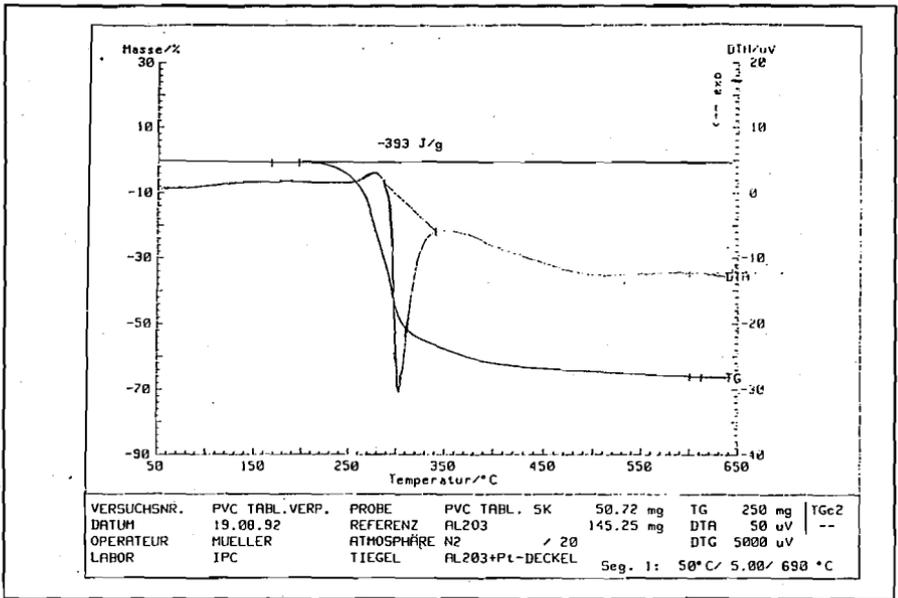


Abb. 2.2.10: Thermoanalyse einer PVC (66%)-PVAc (20%)-Al (14%)-Tablettenverpackung

Für einen weitem Nachweis der katalytischen Wirkung von Aluminiumchlorid auf die PVC-Pyrolyse wurde dem PVC-Pulver direkt 6.4% Aluminiumchlorid (99% Aldrich), das dem vollständigen Umsatz einer Aluminiumbeimengung von 1.3% entspricht, zugemischt und mit dem geschlossenen Tiegel untersucht.

Die Thermogramme von PVC + 1.3 % Al und PVC + 6.4 % $AlCl_3$ stimmen in ihrem einstufigen Verlauf nahezu überein (Abb. 2.2.11). Wegen der Hygroskopizität von Aluminiumchlorid war die Aufnahme von Wasserdampf aus der Luft, wie der Massenverlust bei $T > 100\text{ °C}$ zeigt, nicht zu vermeiden. Der Massenverlust bei $T > 180\text{ °C}$ wird durch die Sublimation von Aluminiumchlorid verursacht.

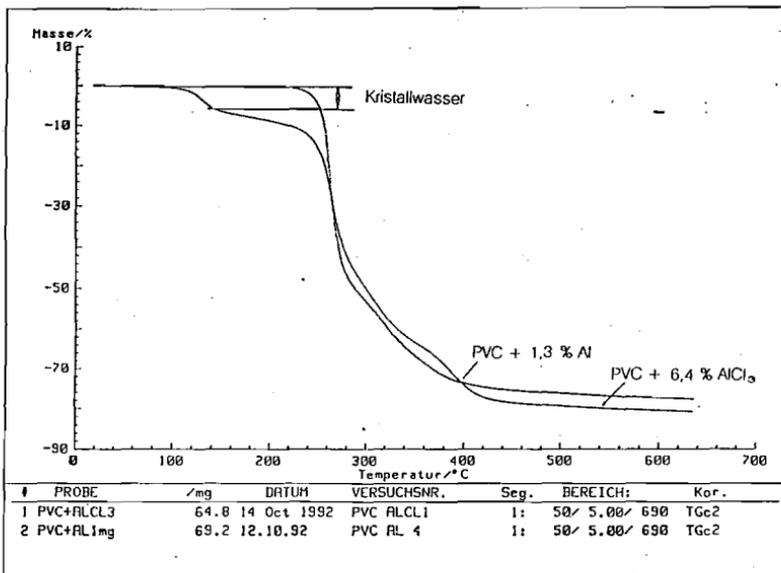


Abb. 2.2.11: Vergleich der Thermoanalyse von PVC + 1.3% Al und PVC + 6.4% AlCl₃. Al/Cl-Molverhältnis jeweils 1/33.

Zur Klärung eines Einflusses des gebildeten Aluminiumchlorids auf die thermische Dechlorierung von PVC wurde die Aktivierungsenergie für die HCl-Abspaltung aus den thermoanalytischen Daten für unterschiedliche Aluminiumzusätze bestimmt.

Aus Messungen mit vier unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten β , nämlich $\beta = 1, 5, 10$ und 20 K/min, wurde aufgrund der Näherungsformel von FLYNN und WALL (1966)

$$\log F(\alpha) = \text{const} - \log \beta - 0.457 E_A / RT$$

für verschiedene jeweils festgehaltene Werte des Umsatzes α durch Auftragung von $\log \beta$ gegen $1/T$ die Aktivierungsenergie E_A aus der Steigung der erhaltenen Geraden ermittelt.

Da sich im Laufe der Zersetzungsreaktion sowohl die physikalischen Eigenschaften als auch die Stöchiometrie ändern kann, wird sich im allgemeinen auch die scheinbare Aktivierungsenergie E_A ändern:

hängt E_A von der Temperatur ab, so sind die Kurven für konstanten Umsatz α gekrümmt. Eine Abhängigkeit von E_A vom Umsatz zeigt sich in unterschiedlich geneigten Geraden. Es ist daher möglich, (α, T) -Bereiche mit konstanter Aktivierungsenergie zu definieren, in denen die Kinetik durch einen einzigen Mechanismus beschrieben werden kann. Unterschiedliche Aktivierungsenergien sprechen dagegen für eine Veränderungen der Kinetik.

Für die Zersetzung von PVC in Anwesenheit von Aluminium sind die Aktivierungsenergien für verschiedene Umsätze α in Tab. 2.2.1 dargestellt.

Tabelle 2.2.1: Aktivierungsenergien E_A für die thermische Chlorabspaltung aus PVC mit und ohne Aluminium-Zusatz für verschiedene Umsätze α aus thermogravimetrischen Daten nach der Methode von FLYNN und WALL

α	E_A / [kJ/mol]	
	PVC	PVC + 5% Al
0.05	107	108
0.1	107	110
0.2	105	105
0.3	114	110
0.4	105	110
0.5	100	134
0.55	138	135
0.6	158	198

Für reines PVC ist die Aktivierungsenergie zwischen $\alpha = 0,05 - 0,5$ konstant. Der Mittelwert 107 ± 4 KJ entspricht dem isotherm gewonnenen Wert von 110 ± 3 KJ (Tab.2.2.2).

Die Aktivierungsenergie für das System PVC + Al (2 - 15%) ist für $\alpha = 0,05-0,4$ ebenfalls konstant und gleich der Aktivierungsenergie für die Dechlorierung von reinem PVC.

Tabelle 2.2.2: Mittlere Aktivierungsenergien $\langle E_A \rangle$ für die thermische Chlorabspaltung aus PVC mit und ohne Aluminium-Zusatz aus thermogravimetrischen Daten nach der Methode von FLYNN und WALL

	$\langle E_A \rangle / [\text{kJ/mol}]$
PVC	107 ± 4
PVC+2%Al	111 ± 8
PVC+5%Al	109 ± 2
PVC+15%Al	100 ± 8
PVC (isotherm)	110 ± 3 (ABBAS/SÖRVIK 1973)

Das bedeutet, daß der Mechanismus der Chlorabspaltung bis zu einem Umsatzgrad von $\alpha = 0.4$ durch die Bildung von Aluminiumchlorid nicht beeinflußt wird. Die Dechlorierung von PVC erfolgt fast vollständig, bevor das Aluminiumchlorid katalytisch wirksam wird. Für die anschließend einsetzende Polyzersetzung läßt sich aus den flach verlaufenden Thermogrammen keine Aktivierungsenergie bestimmen.

2.2.2. Zusammensetzung von Gas, Kondensat und Reststoff aus der PVC-Pyrolyse mit Aluminium

Zur Untersuchung des Einflusses von Aluminium auf Zusammensetzung und Schadstoffbelastung der Produkte aus der PVC-Pyrolyse wurden Versuche im g-Maßstab in einem Durchflußreaktor in Anwesenheit von Aluminium (in situ-Aluminiumchlorid-Erzeugung) bzw. unter direkter Zugabe von Aluminiumchlorid durchgeführt.

Der Durchflußreaktor (Abb.2.2.12) besteht im wesentlichen aus einem Quarzrohr von 80 cm Länge und einem Durchmesser von 6 cm. Die beheizte Strecke beträgt 30 cm. Der verwendete Rohrofen (Heraeus ROK/A) hat eine Nennleistung von 3.3 kW und eine Nenntemperatur von 1100 °C. Die Aufheizung von Zimmertemperatur auf 600 °C erfolgte mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min. Die Haltezeit betrug 15 min. Das Pyrolysegut, 3-5 g PVC-Pulver mit 0-5% Al-Folie, wurde in ein Quarzschiffchen (25 ml) gefüllt und mit einem Deckel locker verschlossen. Dadurch ergaben sich relativ hohe Partialdrücke von abgespaltenem Chlorwasserstoff und damit eine Erhöhung der Bildungswahrscheinlichkeit von

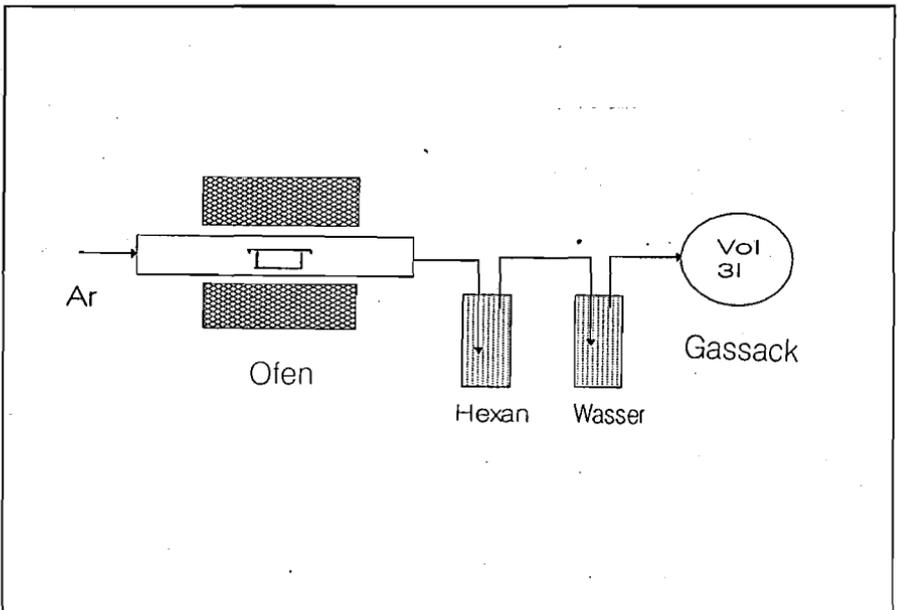


Abb.2.2.12: Durchflußreaktor für Pyrolyse im g-Maßstab

Aluminiumtrichlorid, dessen katalytische Wirkung auf den weiteren Zersetzungsprozess von PVC untersucht werden sollte. Die Reaktionsprodukte wurden mit einem Inertgasstrom (Argon, 200 ml/min) durch zwei in Reihe geschaltete Waschflaschen in einen Gassack mit einem Volumen von 3 l geleitet.

In der ersten mit Hexan gefüllten Waschflasche wird das Kondensat aufgefangen, während in der zweiten Waschflasche das überschüssige HCl in Wasser zurückgehalten wird. Der Gassack nimmt das HCl-freie Gas auf.

Pyrolysegas

Als Pyrolysegas wird die gaschromatographische Fraktion im Bereich der C_1 - C_5 -Aliphaten definiert. Aufgrund von GC-FTIR-Analysen besteht diese Fraktion hauptsächlich aus Methan, Ethan, Isobutan und anderen gesättigten Aliphaten. Die C_1 - C_5 -Fraktion nimmt mit

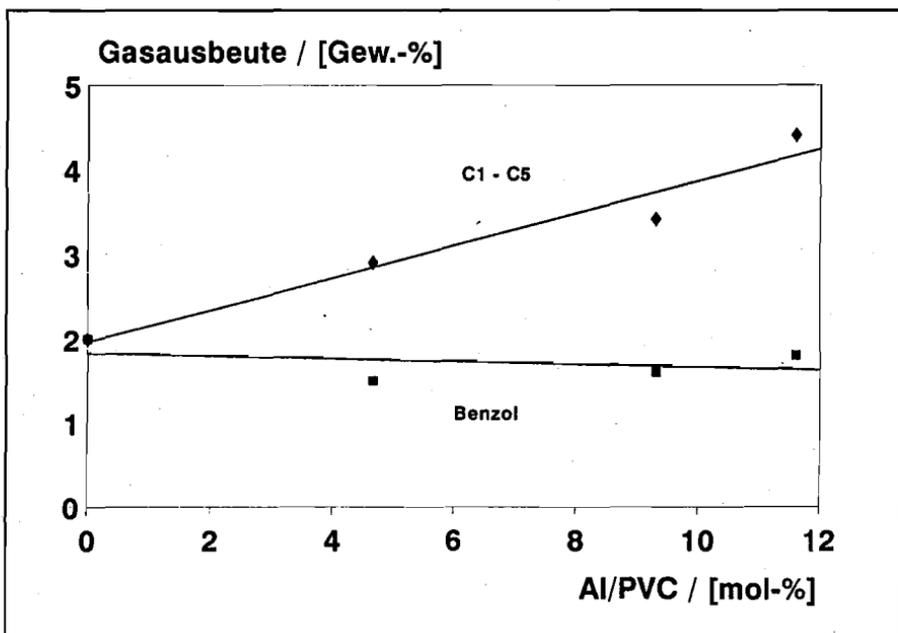


Abb. 2.2.13: Pyrolysegas (Fraktion C_1 - C_5) als Funktion des Aluminium/PVC-Massenverhältnisses. (1% Al = 1 Al-Atom auf 43 Monomereinheiten)

wachsender Aluminiumzugabe ebenfalls zu, und zwar von 2% ohne Aluminium auf 4.4 % bei 5% Aluminiumzusatz (Abb. 2.2.13). 5 % Aluminium entsprechen 1 Al-Atom auf 9 Cl-Atome bzw. 9 Monomereinheiten.

Kondensat

Es wurden von den 16 polyaromatische Kohlenwasserstoffen (PAH) der U.S. Environmental Protection Agency (EPA) Priority-Liste 15 mit Ausnahme des nicht-fluoreszierenden Acenaphthylens mittels HPLC und Fluoreszenzdetektor quantitativ bestimmt (Tab. 2.2.3, Tab. 2.2.4). Substituierte PAH, vorwiegend methylierte Naphthaline und in geringerer Menge Phenanthrene und Anthracene, wurden nach der HPLC-Trennung aufgrund ihres UV-Spektrums entdeckt und teilweise quantifiziert. Der eindeutige Ausschluß von chlorierten PAH erfolgte massenspektrometrisch nach Abtrennung entsprechender Fraktionen mittels HPLC.

In den Abbildungen 2.2.14 und 2.2.15 sind Koksgehalt und Gesamtkonzentrationen von PAH und methylierten PAH im Kondensat aus der Pyrolyse von PVC in Gegenwart von Aluminium bzw. Aluminiumchlorid dargestellt.

Während der Koksgehalt linear mit dem Al-Anteil ansteigt, nehmen PAH und Methyl-PAH exponentiell mit steigenden Al-Gehalt ab. Die Halbwertskonzentration liegt bei 1 Gew.-% Al, was einem Al-Atom auf 43 Monomereinheiten entspricht. Qualitativ den gleichen Verlauf zeigen PAH und Methyl-PAH-Gehalte als Funktion der zugesetzten AlCl_3 -Menge. Allerdings ist das in situ- aus Aluminium durch Reaktion mit HCl gebildete AlCl_3 katalytisch aktiver als das zugemischte Aluminiumchlorid-Pulver, und zwar beträgt die Halbwertskonzentration 15 Gew.-% AlCl_3 , entsprechend 3 Aluminium-Atomen auf 43 Monomereinheiten.

Tabelle 2.2.3: PAH-Konzentrationen [mg/g PVC] im Kondensat aus der Pyrolyse von PVC in Gegenwart von Aluminium (HPLC-Fluoreszenzdetektor)

	Aluminium/PVC [Gew.-%]					
	0	1	2	3	4	5
Na	2.13	2.98	0.15	0.28	0.01	-
Ac	0.21	0.16	0.03	0.06	0.01	0.01
Fl	0.67	0.53	0.11	0.11	0.02	0.01
Ph	1.05	1.32	0.38	0.42	0.06	0.02
A	0.04	0.01	-	-	-	-
F	0.17	0.07	-	-	-	-
P	0.24	0.22	0.06	-	-	-
BaA	0.12	0.09	0.01	0.02	-	-
Ch	0.46	0.29	0.03	0.03	-	-
BbF	-	0.02	0.02	-	-	-
BkF	0.04	0.01	-	-	-	-
BaP	0.16	0.04	-	0.01	-	-
DBA	0.19	0.02	-	-	-	-
BPe	0.17	0.06	-	0.01	-	-
IP	0.15	0.01	-	-	-	-
Σ PAH	3.67	2.85	0.91	0.65	0.09	0.01

Tabelle 2.2.4: PAH-Konzentrationen [mg/g PVC] im Kondensat aus der Pyrolyse von PVC in Gegenwart von Aluminiumchlorid (HPLC-Fluoreszenzdetektor)

	Aluminiumchlorid/PVC [Gew.-%]						
	0	5	10	15	20	25	30
Na	3.72	3.68	2.81	2.45	0.90	0.41	-
Ac	0.50	0.47	0.40	0.48	0.09	0.01	-
Fl	0.60	0.77	0.58	0.43	0.12	0.006	0.001
Ph	1.91	2.01	1.75	1.38	0.33	0.30	0.001
A	0.62	0.64	0.31	0.25	0.01	0.01	-
F	0.10	0.20	0.11	0.09	0.01	0.01	-
P	0.61	0.44	0.28	0.38	0.07	0.08	-
BaA	0.18	0.31	0.21	0.32	0.09	0.11	0.001
Ch	0.71	0.59	0.43	0.39	0.01	0.01	
BbF	-	-	-	-	-	-	-
BkF	0.01	0.03	-	0.01	0.03	-	-
BaP	0.20	0.18	0.01	0.007	0.16	-	-
DBA	-	-	-	-	-	-	-
BPe	-	-	-	-	-	-	-
IP	0.20	0.12	0.02	0.01	-	-	-
Σ PAH	5.44	5.76	4.1	3.8	0.92	0.59	0.003

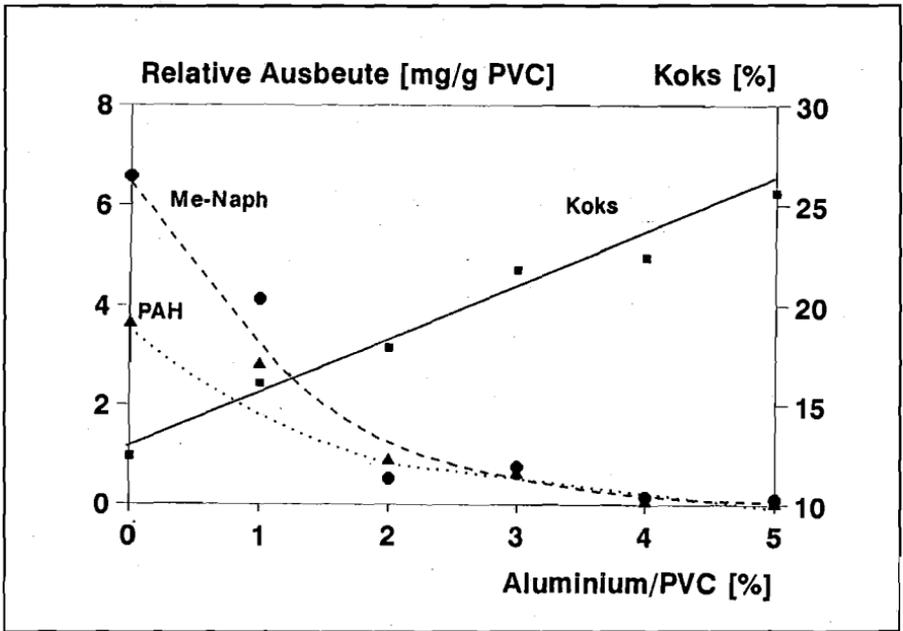


Abb. 2.2.14: Koksgehalt und Konzentrationen von PAH und methylierten PAH im Kondensat aus der Pyrolyse von PVC in Gegenwart von Al als Funktion des Anzahlverhältnisses Al/Monomereinheit

Pyrolysereststoff

Aus Abb. 2.2.14 ist ersichtlich, daß der Pyrolysekoksanteil mit steigendem Al-Zusatz linear zunimmt. Durch Zugabe von 5 Gew.-% Aluminium verdoppelt er sich von 12.4 % auf 25.6 % Zur Charakterisierung des Koks wurden Analysen von Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Chlor-, Aluminium- und Wassergehalt durchgeführt. Der Kohlenstoffgehalt des Koks nimmt mit steigendem Al-Zusatz von 94.1 % bei 0 % Al auf 73.2 % bei 5 % Al ab.

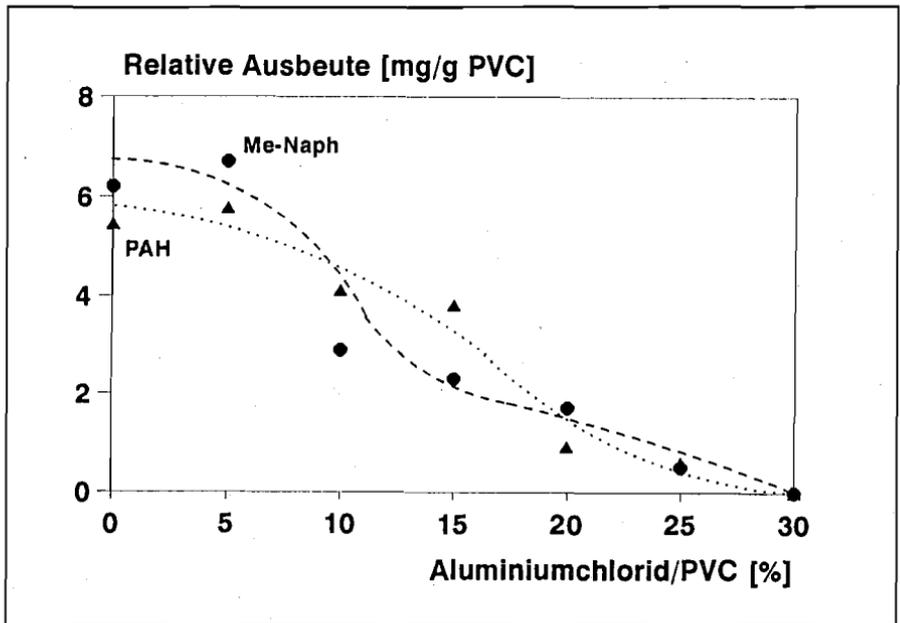


Abb. 2.2.15: Konzentrationen von PAH und methylierten PAH im Kondensat aus der Pyrolyse von PVC in Gegenwart von AlCl_3 als Funktion des Anzahlverhältnisses AlCl_3 /Monomereinheit

Die Chlor-Analyse nach Wickbold unterscheidet nicht zwischen organischem und anorganischem Chlor. In Anbetracht der molaren Cl/Al - und $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ -Verhältnisse (Tab. 2.2.5) ist es jedoch wahrscheinlich, daß das gefundene Chlor aus einem Aluminiumchlorid-Hydrat, nämlich

$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})\text{Cl}_2$ mit $x=1-3$, also in anorganischer Form vorliegt. Dafür spricht auch die quantitative Elution von Chlor aus dem Reststoff durch destilliertes Wasser.

Aus dem Aluminiumchlorid-Hydrat bildet sich durch Abspaltung von Wasser und HCl das im Glührückstand gefundene Aluminiumoxid.

Tabelle 2.2.5: Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Chlor-, Aluminium- und Wassergehalt von Pyrolysekoks (in g/100 g Koks) aus PVC in Gegenwart von Aluminium als Funktion des Aluminium/PVC-Massenverhältnisses (in %).

Cl/Al bzw. H₂O/Al bedeuten Molverhältnisse.

Al/PVC	C	H	Cl	Al	H ₂ O	Cl/Al	H ₂ O/Al	Σ
0	94.1	3.3	0	0	0	0	0	97.4
1	79.0	3.4	4.9	1.6	3.0	2.3	1.3	91.9
2	77.0	3.0	6.2	2.1	6.9	2.3	2.2	95.2
3	71.0	3.5	7.0	2.5	9.5	2.1	2.5	93.5
4	69.9	3.6	7.7	2.5	12.7	2.4	3.4	96.4
5	73.2	3.3	7.0	2.6	13.0	2.0	3.3	99.1

Zur Untersuchung des PAH-Gehalts wurden jeweils 100 mg Koks mit 50 ml Toluol extrahiert. Wie beim Konzentrat nimmt mit steigendem Aluminiumchloridgehalt der PAH-Gehalt praktisch exponentiell ab. Die Anfangskonzentrationen sind aber um einen Faktor 300 geringer als im Kondensat (Tab. 2.2.6).

Tabelle 2.2.6: PAH-Konzentrationen [$\mu\text{g/g}$ Koks] im Reststoff (Koks) aus der Pyrolyse von PVC in Gegenwart von Aluminiumchlorid bzw. Aluminium (Toluolextrakt; HPLC-Fluoreszenzdetektor)

	AlCl_3/PVC				Al/PVC	
	0	8.4	13.1	40	7.8	Gew.%
	0	4	6	19	18	Mol%
Na	0.24	-	-	0.05	-	
Ac	-	-	-	-	-	
Fl	0.44	-	-	0.03	0.03	
Ph	2.11	0.05	0.11	0.05	0.14	
A	0.18	0.01-	0.01	0.01	0.01	
F	0.40	0.03	0.03	0.04	0.05	
P	0.43	0.10	0.11	0.07	0.03	
BaA	0.43	0.01	0.02	0.02	0.03	
Ch	0.89	0.03	0.05	0.02	0.06	
BbF	0.57	-	0.05	0.03	0.03	
BkF	0.15	0.01	0.01	0.03	0.01	
BaP	0.78	0.01	0.03	0.03	0.04	
DBA	1.16	-	0.03	0.03	0.05	
BPe	1.32	0.03	0.09	0.04	0.07	
IP	2,10	-	0.08	0.04	0.09	
Σ PAH	11.2	0.28	0.61	0.49	0.67	

Zur Bestimmung chlororganischer Verbindungen im Kondensat aus der Pyrolyse von PVC in Anwesenheit von Aluminium wurde das Kondensat von 1-3 g Ausgangssubstanz PVC mit 50-100 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wurde bis zur Trockne eingedampft, mit 0.5 ml Hexan wieder aufgenommen und nach einem säulenchromatographischen Clean up (Kieselgel 60, Elutionsmittel Hexan) zur Abtrennung von PAH und Aliphaten von der PCB-Fraktion (ROERDEN u. a. 1989) mittels GC-ECD auf chlororganische Verbindungen hin untersucht. Zur Identifizierung der chlororganischen Verbindungen wurden GC-MS (Abb. 2.2.16) und GC-MI-FTIR (Abb. 2.2.17) eingesetzt (SCHNEIDER u. a. 1985).

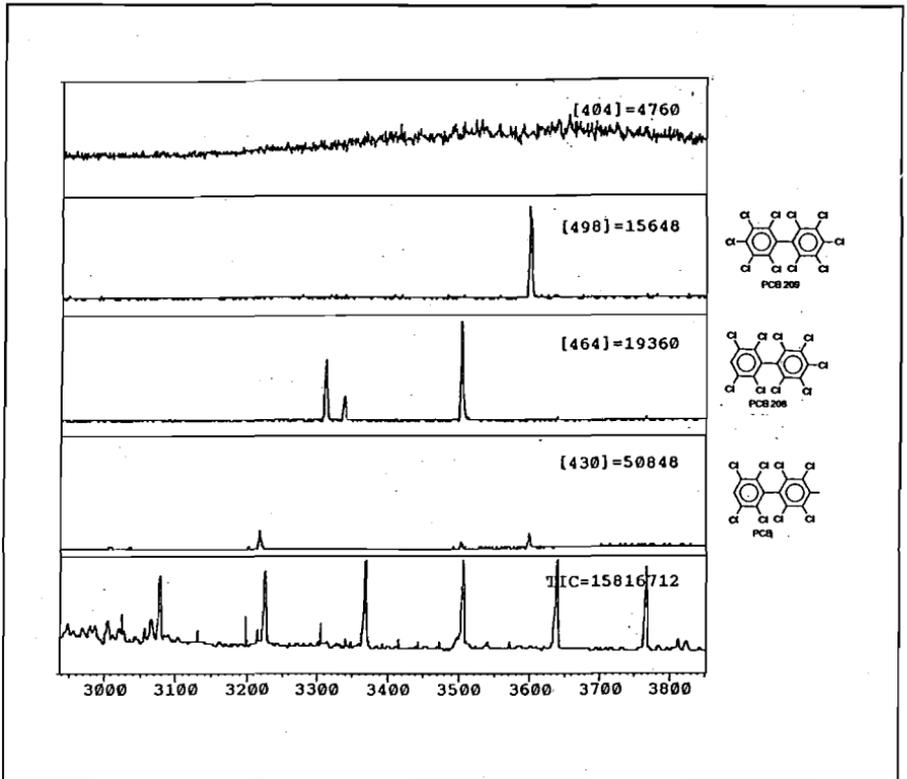
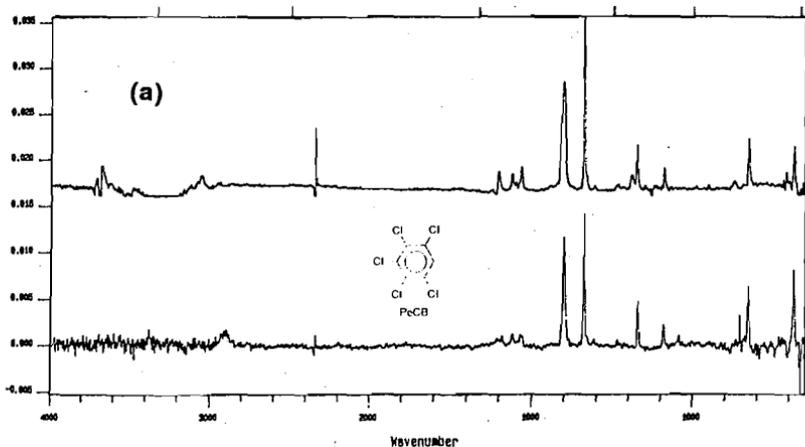


Abb. 2.2.16: Massenspektren von PCB im Pyrolyseöl von PVC

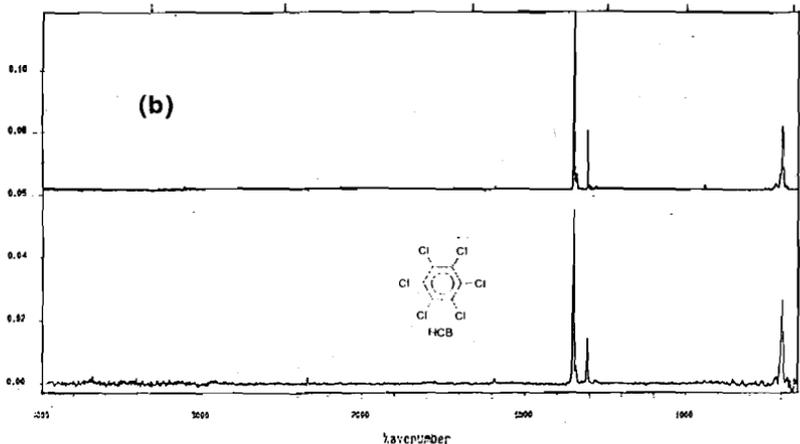


Spectra #1: lb1.9

Spectra #2: xa14.20.abs

Title: lb1.9 Pentachlorbenzol

Title: X3 AIC13 Clean up, Sm1->90ul, 5ul, 100, 3/10/300, 30



Spectra #1: Cry.4213

Spectra #2: xa16.80.abs

Title: Cry.4213 benzene, hexachloro-

Title: X3 AIC13, Clean up, Sm1->90ul, 5ul, 100, 3/10/300, 30

Abb. 2.2.17: Matrixisolations-Infrarotspektren von Chlorbenzolen aus PVC-Pyrolyseöl
 (a) PeCB (b) HCB

Positiv identifiziert wurden außer den thermodynamisch stabilen Endprodukten Hexachlorbenzol (HCB) und Decachlorbiphenyl (PCB209) auch kleinere Mengen von Pentachlorbenzol, PCB206 und PCB208.

Wie aus den in Tabelle 2.2.7 angeführten Konzentrationsbereichen ersichtlich ist, übt die Gegenwart von Aluminium oder Aluminiumchlorid keinen signifikanten Einfluß auf die Entstehung chlororganischer Verbindungen aus.

Tabelle 2.2.7: Konzentrationsbereiche von Chlorbenzolen und PCB im Kondensat aus der Pyrolyse von PVC ohne und in Gegenwart von Al und AlCl_3

	Konzentration [$\mu\text{g/g}$ PVC]	
	PVC+ AlCl_3	PVC+ Al
HCB	1-2	0.5-1.5
PeCB	0.5	0.3-1
PCB206	0.01-0.03	0.02-0.07
PCB209	0.1-0.2	0.01-0.1

Der Einfluß des aus Al in situ gebildeten AlCl_3 auf die thermische Zersetzung von PVC kann analog zu der Wirkung von Flammenschutzmitteln wie Kupfer- und Molybdänsalzen oder -oxiden verstanden werden. Diese PVC-Additive verringern ebenso wie Al bzw. AlCl_3 die Benzolentwicklung und führen zu vermehrter Koksbildung.

Es werden zwei mögliche Mechanismen diskutiert:

- ein Lewis-Säure-Mechanismus (STARNES/EDELSON 1979) und der
- reductive coupling- Mechanismus (LATTIMER/KROENKE 1981).

a) Lewis-Säure-Mechanismus

PVC bildet unter HCl-Abspaltung je nach Taktizität trans- oder cis-trans-Polyen. Aus cis-trans-Polyen entstehen im Verlauf der weiteren thermischen Zersetzung durch Cyclisierung aromatische Verbindungen, insbesondere Benzol. Das trans-Polyen kann aus stereochemischen Gründen nicht cyclisieren, sondern wird durch intermolekulare Kondensation zu Pyrolysekoks vernetzt.

Aus den PVC-Zusätzen MoO_3 , Cu_2O oder Al werden in situ Metallchloride gebildet, die katalytisch wirksame Lewis-Säuren darstellen.

Nach STARNES kann eine Lewis-Säure auf zwei Arten wirken:

- Sie begünstigt eine cis-trans-Isomerisierung, wodurch das thermodynamisch stabilere all-trans-Polyen gebildet wird. Dies zieht eine reduzierte Benzol-Bildung nach sich.
- Die Lewis-Säure erzeugt Carbokationen in der Hauptkette, die mit trans- und cis-trans-Polyenen zu vernetzten Produkten reagieren, wobei ebenfalls die Aromatenbildung unterdrückt wird.

b) Reduktive Kopplung

LATTIMER/KROENKE beschreiben den Einfluß von MoO_3 und Cu_2O auf die PVC-Pyrolyse über einen Redox-Mechanismus.

Eine niedervalente Form des Metalls, welche sich unter pyrolytischen Bedingungen bildet, reagiert unter Oxidation mit einem Chloratom der Hauptkette zu einem Metallchlorid und dem vernetzten Polymer.

Das Molybdän bildet zweikernige Übergangszustände, die eine Metall-Metall-Bindung enthalten. Das gebildete Molybdänchlorid ist in dieser Oxidationsstufe nicht mehr katalytisch wirksam und müsste durch Reduktion, d.h. durch Chlorübertragung auf das Polyen, dem Redoxkreislauf wieder zugeführt werden.

Beide Mechanismen erklären die vermehrte Koksbildung über eine intermolekulare katalysierte Kondensation von Polyen- bzw. Hauptkettenfragmenten sowie die reduzierte Aromatenbildung durch Verhinderung der intramolekularen Cyclisierung der Polyenkette.

Die Struktur des Übergangszustands des " reductive coupling " - Mechanismus wird vor allem in der Komplexchemie diskutiert. Diese zweikernigen Komplexe sind im allgemeinen instabil, sodaß es nur sehr wenige Molybdän-katalysierte Kondensationsreaktionen in der Monomeren-

chemie gibt. Aluminium-katalysierte " reductive coupling "- Reaktionen sind in der Monomerenchemie bisher noch nicht beobachtet worden.

Der Lewis-Säure-Mechanismus dagegen entspricht der Friedel-Crafts- Alkylierung in der Monomerenchemie, einer Standardreaktion der organischen Chemie. Das Carbokation als Übergangszustand ist bekannt. Da Aluminiumchlorid eine starke Lewis-Säure ist, liefert dieser Mechanismus eine wahrscheinliche Erklärung für den Einfluß von Aluminium auf die thermische Zersetzung von PVC.

2.3 Untersuchungen zum thermischen Verhalten von chloraromatischen Verbindungen mit Chlorbenzolen als Modellsubstanzen

Bei der Pyrolyse von PVC mit und ohne Aluminium wurden im Pyrolyseöl geringe Mengen der thermodynamisch stabilen chlororganischen Verbindungen Hexachlorbenzol (HCB) und Decachlorbiphenyl (PCB209) sowie einiger anderer höher chlorierter Chlorbenzole und PCB gefunden. Da unter thermischen Bedingungen auch chlorierte aliphatische oder olefinische Ausgangsprodukte zu aromatischen Chlorverbindungen reagieren (Abb. 2.3.1), liegt es nahe, bei den weiteren Untersuchungen Chlorbenzole als Modellsubstanzen zu verwenden.

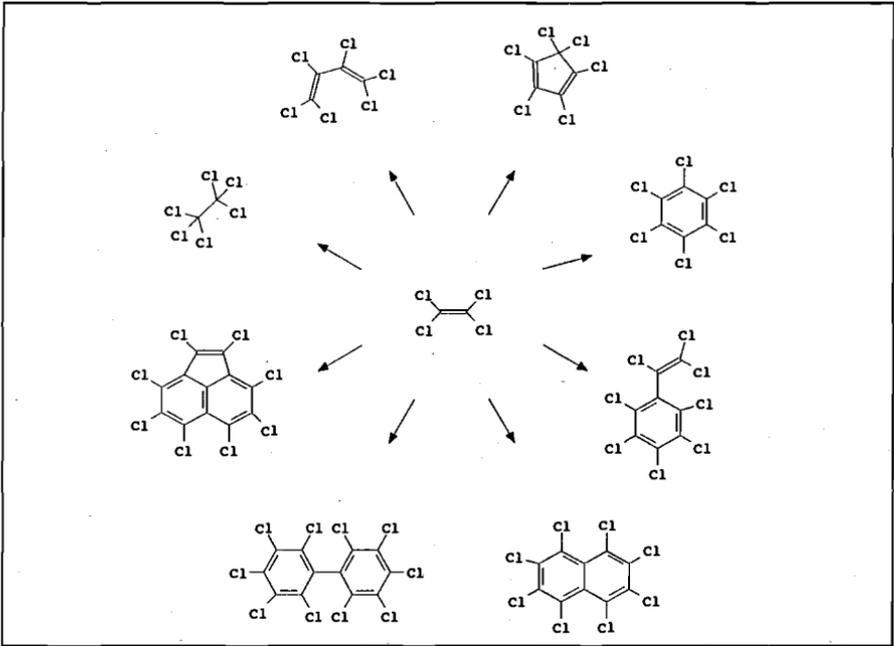


Abb. 2.3.1: Produkte der Pyrolyse von Tetrachlorethylen und Hexachlorbutadien

Außerdem werden jährlich mehrere Tonnen von polychlorierten Benzolderivaten produziert, die zum Teil in der chemischen Industrie als Zwischenprodukte der Synthese genutzt oder wie z. B. Hexachlorbenzol direkt in die Umwelt emittiert werden (Fungizide, Plastikmaterial, Flammenschutzmittel (RIPPEN 1984). Viele der 12 Congeneren werden in Abfallströmen gefunden und mit diesen thermisch durch Verbrennung oder Pyrolyse behandelt.

Die thermische Zersetzung von Chlorbenzolen wurde bei sehr hohen Temperaturen und kurzen Verweilzeiten (Sekunden) bereits früher untersucht (AHLING/LINDSKOG 1978, KLUSMEIER u.a. 1978, ARENS u.a. 1989, CULLIS/PRIDAY 1954a,b).

Hier interessiert einerseits das thermische Verhalten von Chlorbenzolen insbesondere im Hinblick auf Vermeidung bzw. Abbau unter den Bedingungen der thermischen Behandlung von Aluminium-Verbindstoffen, d.h. bei Temperaturen um 600 °C und Gasverweilzeiten im Sekunden- bis Minutenbereich.

Zum anderen wurden unter dem Gesichtspunkt, Chemieabfälle bei mittleren Temperaturen und längeren Verweilzeiten pyrolytisch wirtschaftlich sinnvoll und umweltverträglich zu behandeln, Chlorbenzole bei Temperaturen zwischen 200-550 °C bei langen Verweilzeiten (Stunden) untersucht.

Außerdem wird der Einfluß von oxidischen und mineralischen Zuschlägen auf die Verteilung der Zersetzungsprodukte bestimmt.

2.3.1 Mittlere Temperaturen und lange Reaktionszeiten (Kloster/Reisinger 1990)

In der Literatur (CHOUDRY/HUTZINGER 1983, BALLSCHMITTER u.a. 1988) wird der Abbau von Aromaten durch Pyrolyse über C₂-Bruchstücke mit anschließender Rekombination zu thermisch stabileren Verbindungen beschrieben. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden drei Chlorbenzole unterschiedlichen Substitutionsgrads und -musters ausgewählt, von denen unterschiedliche C₂-Bruchstücke erwartet werden:

- 1,3,5-Trichlorbenzol (I) mit alternierender H...Cl-Substitution.
- 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol (II) mit alternierendem H...H, H...Cl und Cl...Cl-Substitutionsmuster.
- Hexachlorbenzol (III) mit ausschließlich Cl...Cl-Nachbarn.

30 - 50 mg der Chlorbenzole wurden in 10 ml Pyrexglasampullen unter Luft, d.h. mit Sauerstoff, oder im Vakuum von 0.01 torr nach Stickstoffspülung, also ohne Sauerstoff, bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Verweilzeiten erhitzt. Das Pyrolysat wurde in Dichlormethan mit Brombenzol als internem Standard mittels Ultraschall gelöst und für 2 h dunkel gehalten. Zur Untersuchung des Einflusses anorganischer Zusätze wurden 0.2 - 0.5 g basisches Al_2O_3 oder SiO_2 zugegeben.

Das teils gelöste und teils suspendierte Pyrolysat wurde über Al_2O_3 (2 x 1 cm Säule) filtriert und die klare Lösung direkt mit GC-FID analysiert. Für GC-ECD- und GC-MS-Messungen wurde das Filtrat nach ROERDEN u.a. (1989) zur Isolierung der PCB aufgearbeitet.

2.3.1.1 Pyrolyse ohne Zuschläge

Unter Pyrolysebedingungen ist Hexachlorbenzol (III) sehr stabil: bei 450 °C/24 h wurden 82.2% der Ausgangsmenge wiedergefunden, andere Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

1,3,5 Trichlorbenzol (I) ist ähnlich stabil: neben Spuren von 1,3-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol und 1,2,3,4- oder 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol wurden 81.5% des Eduktes sowie 0.7% Hexachlorbiphenyl (PCB 155) gefunden.

1,2,3,4 Tetrachlorbenzol (II) war weniger stabil: bei 450 °C/24 h ergaben sich nur 24.2% des Eduktes sowie 3.7% Pentachlorbenzol, 0.38% Hexachlorbenzol und die folgenden PCB: PCB 174 (1.1%), PCB 170 (0.22%), PCB198 (1.22%) und PCB 206 (0.24%).

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von Chlorbenzolen untereinander wurden die Substanzpaare I+II und II+III pyrolysiert:

- Für beide Substanzpaare ist das Substitutionsmuster unabhängig vom Sauerstoffgehalt. Phenole wurden nicht gefunden.
- Die Zersetzung nimmt linear mit der Pyrolysedauer zu. Abb. 2.3.3 zeigt, daß Hexachlorbenzol unterschiedlich schnell in Anwesenheit von I und II abgebaut wird, und zwar scheint II die Zersetzung zu fördern.
- Co-Pyrolyse der Paare I+III und II+III ergibt relativ hohe PCB-Ausbeuten. Die Entstehung der

PCB muß über Dimerisierung erfolgen, da nur eine beschränkte Anzahl von PCB-Congeneren gebildet wird.

- I + III bilden PCB 174, 194, 206, 209

- II+III ergeben PCB 155 und Spuren von PCB 205 sowie ein Trimeres (IV, Abb. 2.3.2).

- Bei kurzen Reaktionszeiten überwiegen niedrigchlorierte PCB- Congenere, bei höheren verschiebt sich das Produktspektrum zu höher substituierten PCB hin.
- In vereinzeltten Experimenten wurde bei II+III OCDF in Spuren gefunden. Entstehungsbedingungen (evtl. Kontamination) konnten nicht geklärt werden.

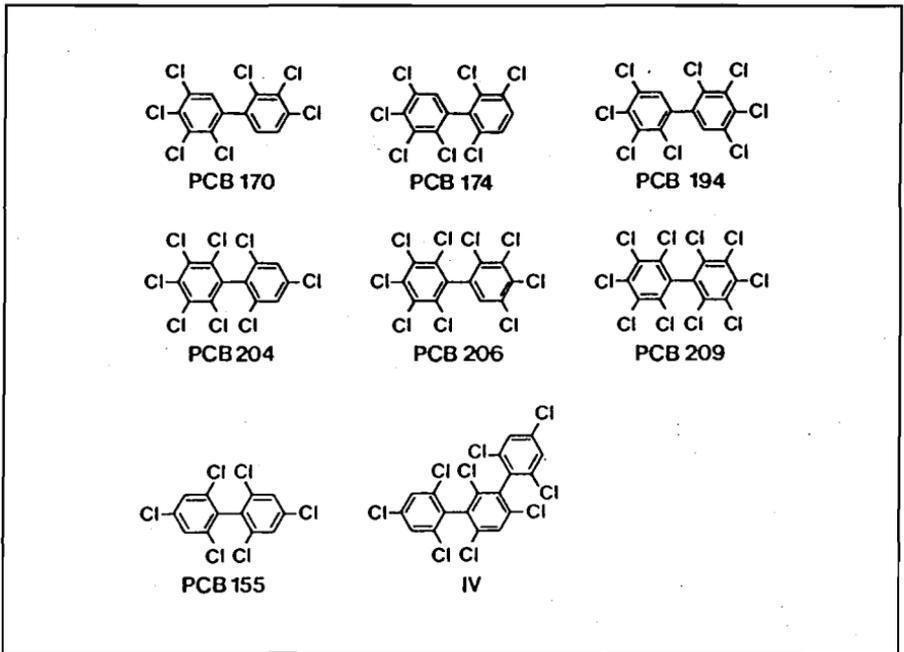


Abb. 2.3.2: PCB aus der Pyrolyse der Chlorbenzole I,II,III

Die Temperaturabhängigkeit der Zersetzung für I+III und II+III bei einer Pyrolysedauer von 24 h ist in Abb. 2.3.4 gezeigt. Wieder zersetzt sich II am schnellsten, gefolgt von I und III, die bis ca.

475 °C stabil sind. Bei Temperaturen um 500-550 °C wurden keine Ausgangsverbindungen mehr gefunden.

2.3.1.2. Mineralische Zuschläge

Aluminiumoxid hat einen deutlichen Einfluß auf die Zersetzung der Chlorbenzole (I,II,III). Die Zersetzung beginnt bei niedrigeren Temperaturen, und zwar ist dieser Effekt bei den höher substituierten Chlorbenzolen am stärksten ausgeprägt (Abb.2.3.4):

- Hexachlorbenzol zersetzt sich bei ca. 200 °C,
- 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol (II) bei etwa 250 °C und
- 1,3,5-Trichlorbenzol (I) bei etwa 300°C.

Weiterhin ist die Bildung von PCB durch Dimerisierung stark unterdrückt.

Ähnliche Ergebnisse, aber weniger deutlich, ergeben sich in Anwesenheit von SiO_2 .

Bei allen Experimenten, sowohl mit Einzelsubstanzen als auch mit Verbindungsmischungen, wurden Hexachlorbutadien und Octachlorstyrol, die beide bei einem C_2 -Zerfall der Edukte entstehen sollten (CHOUDRY/HUTZINGER 1983, BALLSCHMITTER u.a. 1988), nur in Spuren gefunden.

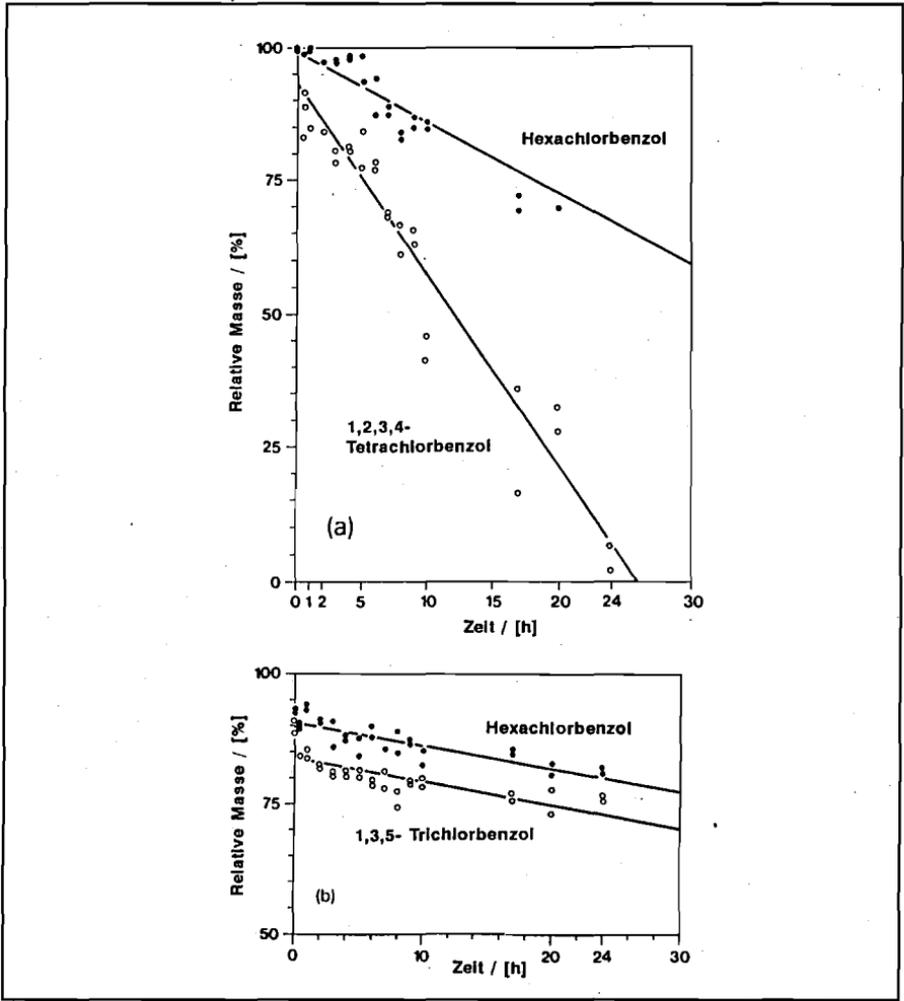


Abb. 2.3.3: Pyrolyse von Chlorbenzolpaaren bei 450 °C.
 Relative Menge der Ausgangsprodukte als Funktion der Pyrolysedauer.
 (a) 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol (II) + Hexachlorbenzol (III)
 (b) 1,3,5-Trichlorbenzol (I) + Hexachlorbenzol (III)

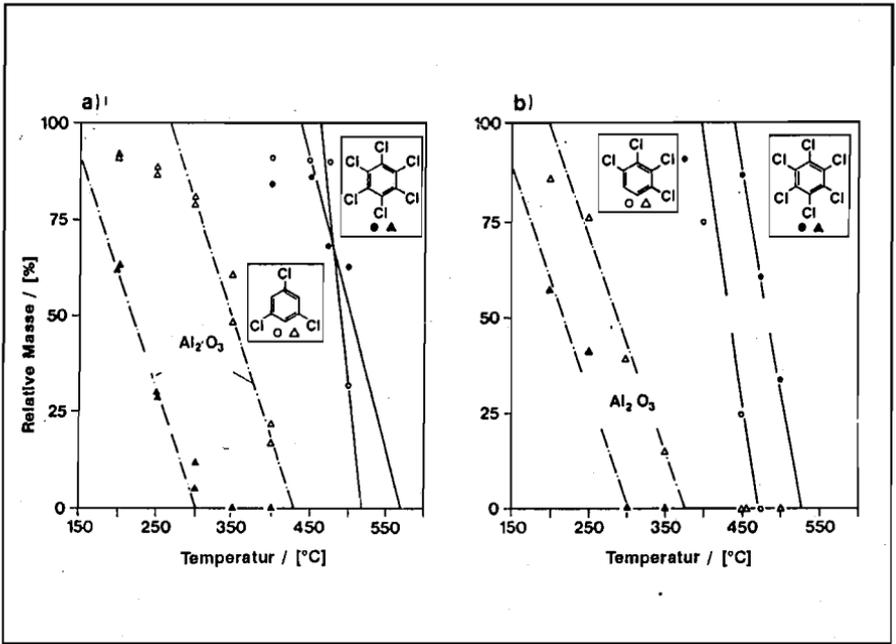


Abb. 2.3.4: Pyrolyse über 24 h von Chlorbenzolpaaren ohne und mit Al_2O_3 (basisch)
 Relative Menge der Ausgangsprodukte als Funktion der Pyrolysetemperatur.
 (a) 1,3,5-Trichlorbenzol (I) + Hexachlorbenzol (III)
 (b) 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol (II) + Hexachlorbenzol (III)

Diskussion

Für die Zersetzung von Mono- und Dichlorbenzol bei hohen Temperaturen und kurzen Verweilzeiten wurde ein Radikalkettenmechanismus postuliert (CULLIS/FRIDAY 1954a,b, CULLIS/MANTON 1958). Die Reaktionskette wird durch Bildung eines Phenyl/Chlorradikal-Paares eingeleitet. Biphenyle entstehen dann durch Reaktion des Phenylradikals mit Chlorbenzol unter Chlorabspaltung.

Alternativ wurde eine Benzyn-Reaktion vorgeschlagen (LOUW u.a. 1973).

Diese Experimente unterscheiden sich von den zitierten durch lange Reaktionszeiten und niedrige Temperaturen in geschlossenen Ampullen, bei denen aufgrund der höheren Drücke Dimerisierungsreaktionen begünstigt sein sollten.

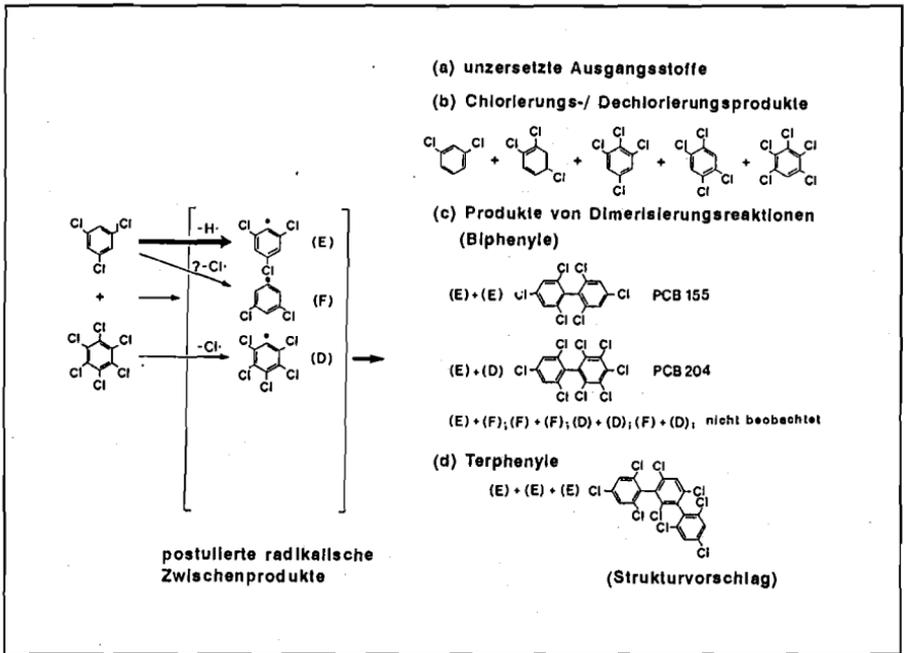


Abb. 2.3.5: Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung der Hauptzersetzungsprodukte bei der Co-Pyrolyse von 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol und Hexachlorbenzol

Da in diesen Versuchen höhere PCB-Ausbeuten als früher beschrieben (CULLIS/MANTON 1958) gefunden wurden, liegt der Schluß nahe, daß während der Pyrolyse relativ stabile Radikale entstehen, die dann unter den genannten Bedingungen ohne weitere Isomerisierung zu den in Abb. 2.3.5 und 2.3.6 angegebenen Produkten dimerisieren. Die Radikalbildung unter Wasserstoffabspaltung überwiegt anscheinend die Radikalbildung durch Chlorabspaltung. Aufgrund der symmetrischen Chlorsubstitution in den Edukten I-III ist daher die Anzahl der möglichen Radikale und

damit die Anzahl möglicher PCB-Congenerer beschränkt: die gefundenen PCB (Abb.2.3.2) lassen sich alle über den in Abb. 2.3.5 und 2.3.6 vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zwanglos erklären. Produkte, die formal aus durch Chlorabspaltung entstandenen Radikalen gebildet würden, wie z.B. B-B, C-C, F-F, fehlen. Auch die Entstehung des Terphenyl (IV), das durch Trimerisierung von E entsteht, spricht für diesen Mechanismus.

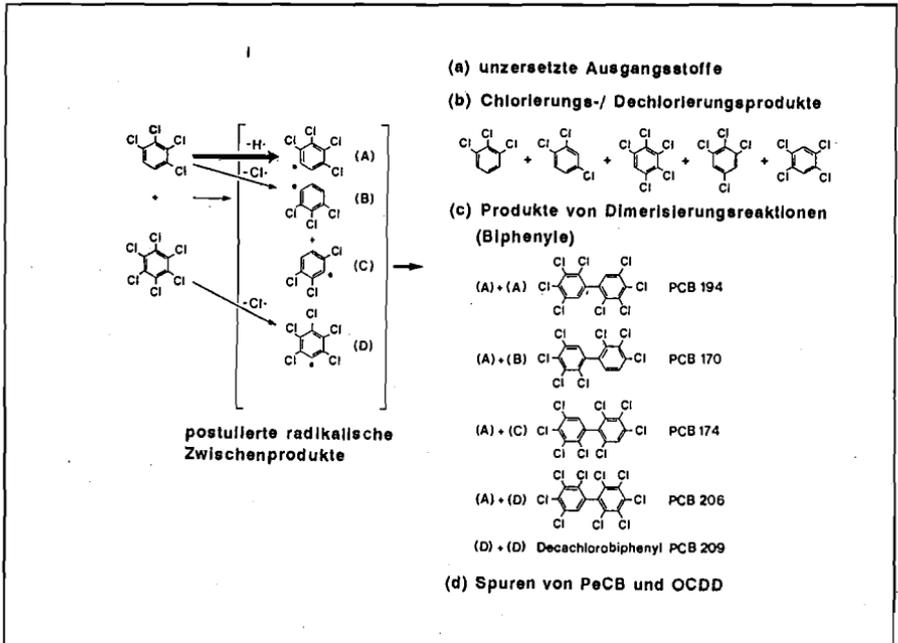


Abb. 2.3.6: Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung der Hauptzersetzungsprodukte bei der Co-Pyrolyse von 1,3,5-Trichlorbenzol und Hexachlorbenzol

Eine Aufchlorierung wurde bisher nur bei der Pyrolyse von Verbindungen in Anwesenheit zusätzlicher Chlorquellen wie HCl oder PVC beschrieben. Bei der hier durchgeführten Pyrolyse von

1,2,3,4-Tetrachlorbenzol wurden aber auch Penta- und Hexachlorbenzol gefunden, was für die Bildung von für Chlorierungsreaktionen ausreichend reaktiven Chlorradikalen spricht.

Es gab keine Anhaltspunkte für die Entstehung von C_2 -Verbindungen.

In Gegenwart von Aluminiumoxid scheint ein anderer Zersetzungsmechanismus vorzuherrschen.

Es entstehen zwar die gleichen Zersetzungsprodukte, aber in wesentlich geringeren Mengen.

Aluminiumoxid scheint direkt an den Chlorbenzolen anzugreifen, wobei die Nucleophilie der Chlorbenzole in Bezug auf das mineralische Substrat eine wesentliche Rolle spielt. Denn mit steigendem Chlorierungsgrad und entsprechend steigender Nucleophilie sinkt die Zersetzungstemperatur.

2.3.1.3 Pyrolyse von Octachlordibenzodioxin

Aus der Dioxin/Furan-Congenerenklasse wurde exemplarisch die pyrolytische Zersetzung ihres stabilsten Vertreters Octachlordibenzodioxin (OCDD) untersucht.

Oberhalb von 600 °C ist OCDD praktisch vollständig abgebaut. Neben dem Hauptzersetzungsprodukt Hexachlorbenzol wird Octachlornaphthalin (OCN) und Octachlorinden (OCI) sowie in Spuren Octachlorbiphenylen (OCBN) gefunden (Abb. 2.3.7).

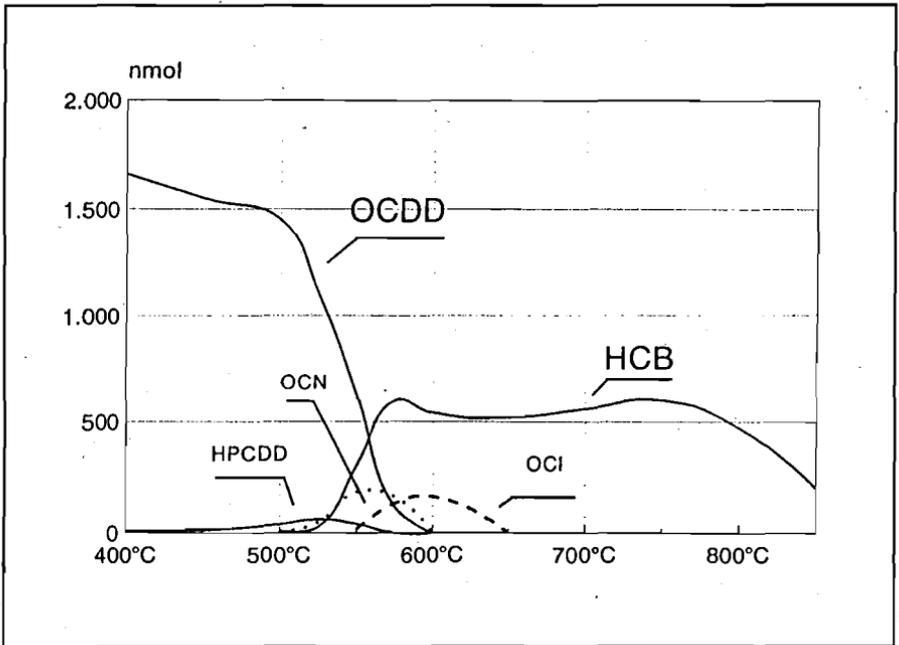


Abb. 2.3.7: Pyrolyse von Octachlordibenzodioxin (OCDD). Hauptzersetzungsprodukte als Funktion der Temperatur bei einer Reaktionsdauer von 1h.

HCB Hexachlorbenzol

OCN Octachlornaphthalin

OCI Octachlorinden

HPCDD Heptachlordibenzodioxin

Die Entstehung dieser Produkte läßt sich zwanglos durch einen Rekombinationsmechanismus über Dehydrobenzol/o-Chloranilin deuten (Abb. 2.3.8), der neben der bisher postulierten C_2/C_4 -Rekombination abläuft.

Bei der Pyrolyse von Mischungen von Octachlordibenzodioxin mit unchloriertem Dibenzodioxin (DD) wurden keine Umchlorierungsreaktionen nachgewiesen. Es traten bei 700 °C und einer Reaktionsdauer von 1h nur die Zersetzungsprodukte von OCDD auf. Es konnte nicht festgestellt werden, ob DD ebenfalls zu Biphenylen und Naphtalin reagiert.

Die Bildung geringer Mengen von Heptachlordibenzodioxin ist auf Hydrogenolyse durch Spuren von Wasser zurückzuführen.

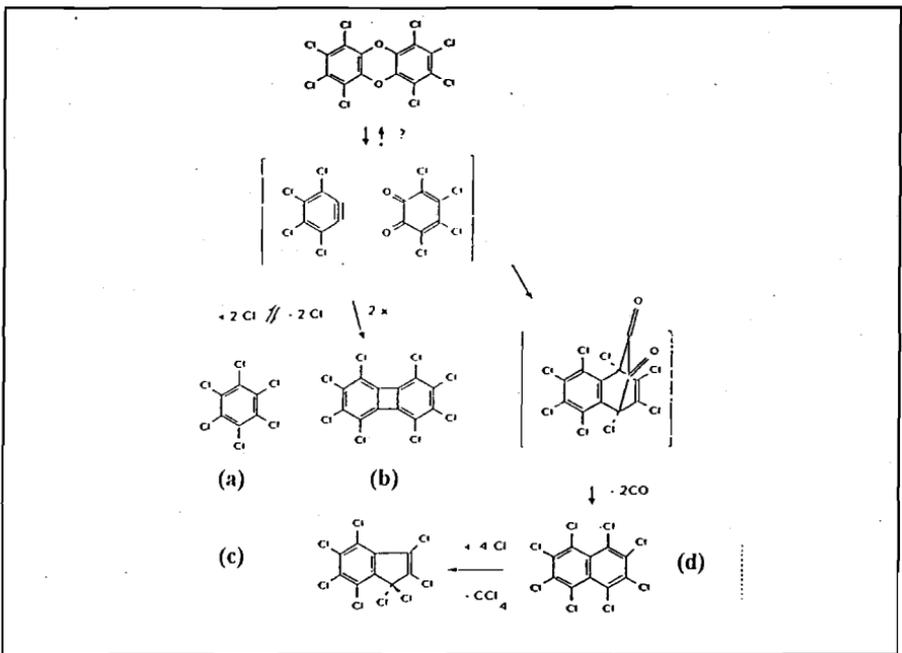


Abb. 2.3.8: Möglicher Mechanismus der pyrolytischen Zersetzung von OCDD

- | | |
|---------------------|-------------------------|
| (a) Hexachlorbenzol | (b) Octachlorbiphenylen |
| (c) Octachlorinden | (d) Octachlornaphthalin |

2.3.2 Verweilzeit im Sekunden-Bereich

Versuchsaufbau und -durchführung

Das Schema des verwendeten Strömungsreaktors entspricht dem in Abb. 2.2.12. Das Reaktionsrohr aus Quarz hat einen Innendurchmesser von 16 mm und eine Gesamtlänge von 50 cm. Die beheizte Länge beträgt 18 cm. Der infrarot-beheizte Klapprohrofen (Ströhlein, F420I05RPD) mit einem Innendurchmesser von 19 mm erlaubt schnelle Aufheizgeschwindigkeiten (max. 1000 °C/90 s) und zeigt über die gesamte Länge ein konstantes Temperaturprofil mit einer Regelabweichung von 3 % im verwendeten Temperaturbereich von 600-1000 °C.

Als Inertgas wurde Helium verwendet. Die Strömungsgeschwindigkeit konnte zwischen 5 und 500 ml/ min variiert werden, wodurch Gasverweilzeiten von 1.4 - 60 s einstellbar waren.

Flüssige Proben wurden mit einer Schlauchpumpe mit einem Fluß von 0.2 ml/min in eine vorgeheizte Verdampferzone gepumpt, während feste Proben in einem Tiegel in die Verdampferzone gebracht wurden.

Die verdampften Substanzen werden mit dem Helium-Strom in die Reaktionszone getragen. Die Reaktionsprodukte werden aus der Reaktionszone heraustransportiert und schließlich in einem System von Kühlfallen und Waschflaschen aufgefangen. Insbesondere Chlorwasserstoff (HCl) wird in einer mit destilliertem Wasser gefüllten Waschflasche zurückgehalten.

Nach der Reaktion wurden die Kühlfallen mit Hexan oder Toluol extrahiert und die organischen Reaktionsprodukte gaschromatographisch mittels GC-FID, GC-MS, GC-FTIR und HPLC-UV analysiert.

Der Chlorwasserstoff wurde über Leitfähigkeitmessungen quantifiziert.

Anorganische Zuschläge wurden vor ihrem Einsatz zur Entfernung von Wasser und flüchtigen Verunreinigungen langsam bis 850 °C, bei Bedarf auch höher, ausgeheizt.

2.3.2.1. Di- und Trichlorbenzole

Die thermische Zersetzung von Di- und Trichlorbenzolen wurde zunächst bei einer Verweilzeit von 10 Sekunden bei Temperaturen zwischen 600°C und 900 °C untersucht.

Die thermische Beständigkeit nimmt mit dem Chlorierungsgrad zu. Isomere zeigen ähnliches thermisches Verhalten (Abb. 2.3.9). Als Hauptprodukte erhält man isomere oder höher chlorierte Benzole sowie PCB neben Spuren von polychlorierten Naphthalinen (PCN) und chlorierten PAH.

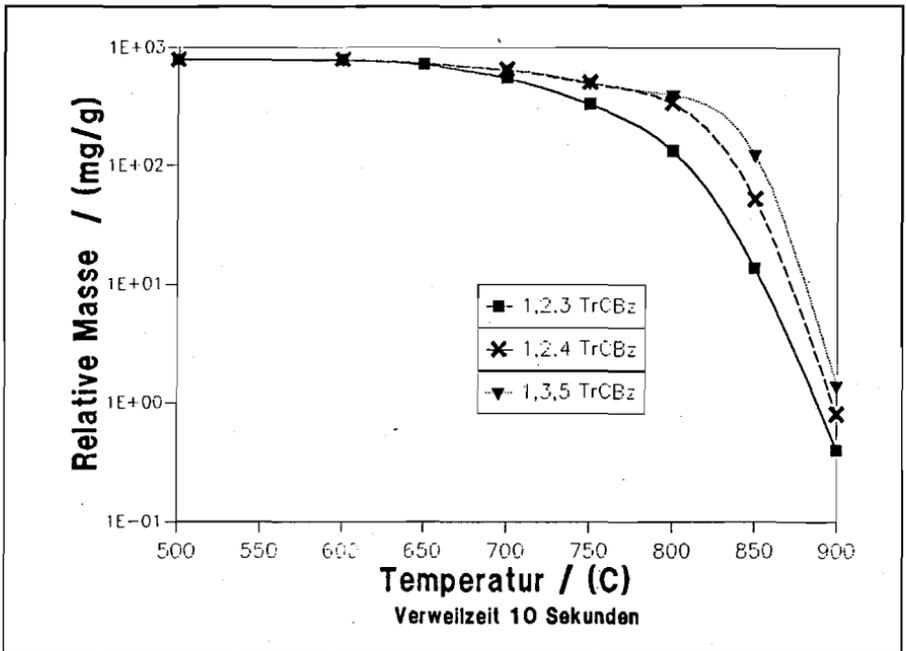


Abb. 2.3.9: Pyrolyse von 1.2.4- und 1.2.3-Trichlorbenzol

Relative Masse der Ausgangsverbindungen als Funktion der Temperatur bei einer Verweilzeit von 10 s.

Bei Pyrolysetemperaturen von 600-750 °C werden isomere und höher chlorierte Benzole, die sich direkt aus dem Edukt durch Chlorsubstitution ableiten lassen, bevorzugt gebildet (Tab. 2.3.1).

Weder entstehen aus 1,3,5-Trichlorbenzol 1,2-, 1,4-Dichlorbenzol oder 1,2,4-Trichlorbenzol noch aus 1,2,3-Trichlorbenzol 1,4-Dichlorbenzol.

Tab. 2.3.1: Hauptprodukte der Pyrolyse von 1,2,3-, 1,3,5- und 1,2,4-Trichlorbenzol bei 750 °C (Konzentrationen in [mg/g])

DCB = Dichlorbenzol TrCB = Trichlorbenzol
TCB = Tetrachlorbenzol

Edukt	1,2,3-TrCB	1,3,5-TrCB	1,2,4-TrCB
Produkt			
1,3-DCB	2.0	7.2	5.0
1,4-DCB	-	-	6.5
1,2-DCB	4.4	-	4.3
1,3,5-TrCB	0.4	505.0	4.7
1,2,4-TrCB	11.1	-	504.5
1,2,3-TrCB	303.1	7.3	3.8
1,2,4,5-TCB	10.2	7.1	7.4
1,2,3,4-TCB	7.4	-	1.8
Cl ₆ -PCB	18.3	8.4	5.7
Cl ₅ -PCB	26.0	3.0	11.5

Die recht hohen Konzentrationen von 1,2,4-Trichlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol gegenüber 1,3,5-Trichlorbenzol und 1,3-Dichlorbenzol bei der Pyrolyse von 1,2,3-Trichlorbenzol, die deutlich vom statistischen Erwartungswert abweichen, zeigen die relative Stabilität des mittleren Chlorsubstituenten. Die Bildung von Chlorbenzolen findet hauptsächlich unter Isomerisierung und Aufchlorierung zu Tetrachlorbenzol statt. Penta- und Hexachlorbenzol werden bei den kurzen Verweilzeiten nicht aus Trichlorbenzolen gebildet. Ebenso ist die Bildung von Dichlorbenzolen durch Chlorwasserstoffabspaltung nur schwach.

Durch Kombination verschiedener Analysemethoden (GC-MS, GC-MI-FTIR, HPLC-UV/Fluoreszenz) wurde gezeigt, daß die hauptsächlich gebildeten PCB direkt aus den Chlorbenzol-Edukten abgeleitet werden können (Abb. 2.3.10 und 2.3.11). Für eine Umlagerung reichen die Temperaturen (600-750 °C) nicht aus. Ebenso werden PCB nicht nur durch HCl- oder Chlorabspaltung gebildet, sondern auch durch eine i.a. thermodynamisch ungünstigere Wasserstoff-Abspaltung, bei der kein dechloriertes Produkt entsteht.

Bei der Pyrolyse von 1,2,3-Trichlorbenzol entsteht z. B. das extrem toxische koplanare PCB 169, das aber bei höheren Temperaturen keine bevorzugte Bildung erkennen läßt.

Für eine Zersetzung von 99.9% ist bei einer Verweilzeit von 10 s eine Temperatur von 850 °C erforderlich.

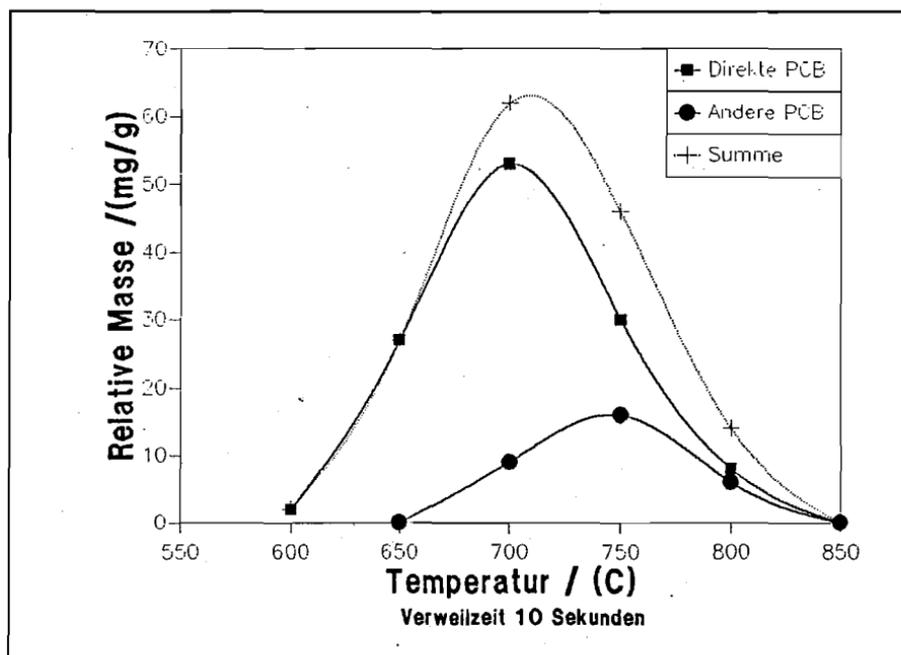


Abb. 2.3.10: PCB-Entstehung bei der Pyrolyse von 1,2,3-Trichlorbenzol.

Relative Masse der PCB-Produkte als Funktion der Temperatur bei einer Verweilzeit von 10 s.

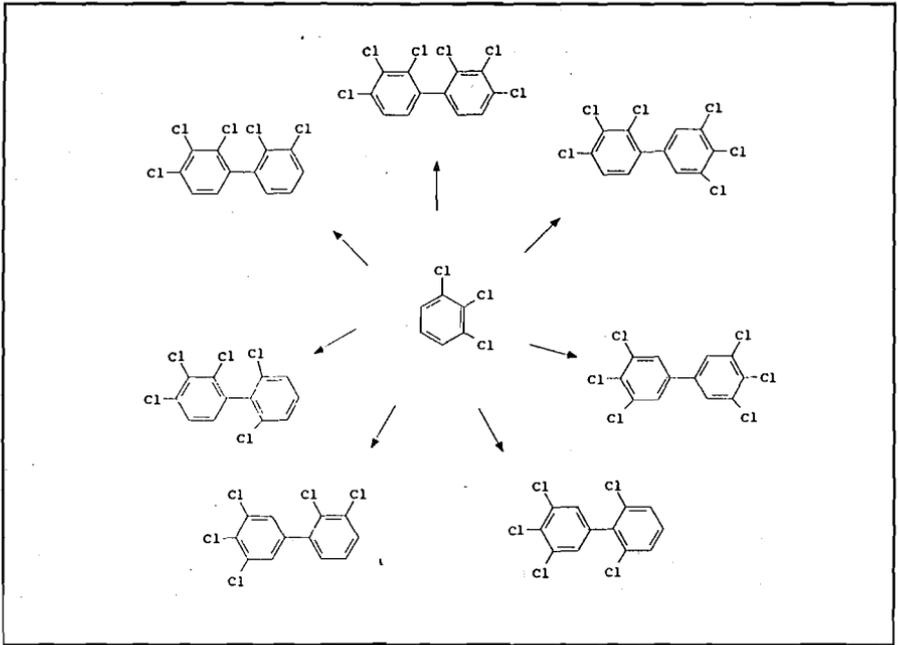


Abb. 2.3.11: Reaktionsschema der PCB-Entstehung bei der Pyrolyse von 1,2,3-Trichlorbenzol bei 650 °C.

2.3.2.2. Tetra- und Pentachlorbenzole

Bei der Tetrachlorbenzolpyrolyse entstehen vor allem höher chlorierte Benzole und HCl (Abb. 2.3.12). Oberhalb von 800°C wird Hexachlorbenzol vermehrt gebildet, während sich bei diesen Bedingungen Pentachlorbenzol bereits zersetzt. Ebenso entstehen Octa-, Nona- und Decachlorbiphenyle (Abb. 2.3.13 und 2.3.16). Über Chlorwasserstoffabspaltung bzw. Chlorabspaltung gebildetes Heptachlorbiphenyl bzw. Hexachlorbiphenyl findet sich nur in geringen Konzentrationen.

Neben chlorierten Naphthalinen (PCN) (Abb. 2.3.14), deren Isomere mangels Vergleichssubstanzen nicht zugeordnet werden konnten, wurden bei 800 °C auch chlorierte Anthracene, Triphenylen und Biphenylene (PCBN) mit unterschiedlichen Chlorierungsgraden nachgewiesen (Abb. 2.3.15).

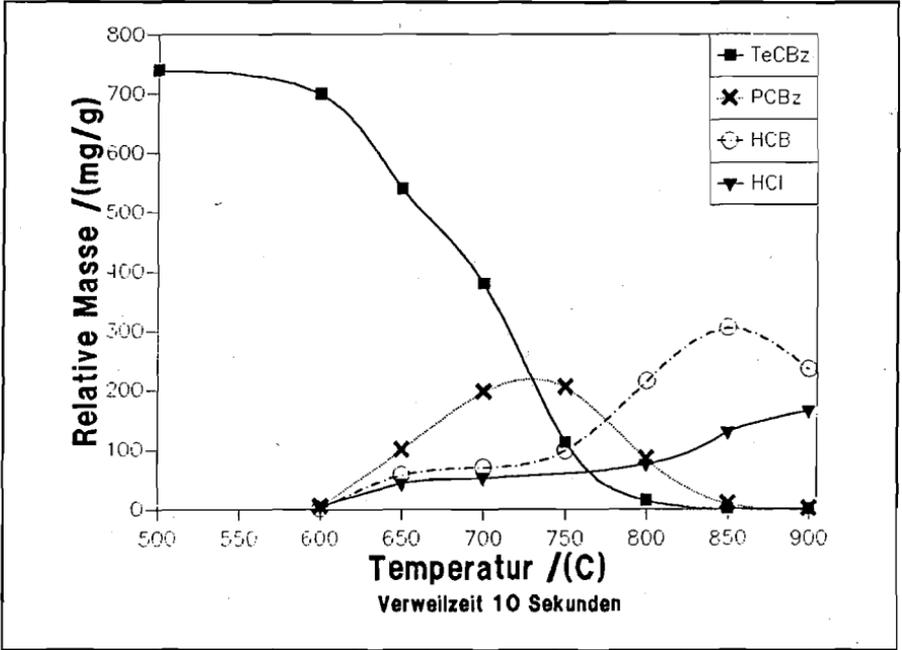


Abb. 2.3.12: Pyrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol.

Relative Masse der Produkte als Funktion der Temperatur bei einer Verweilzeit von 10 s.

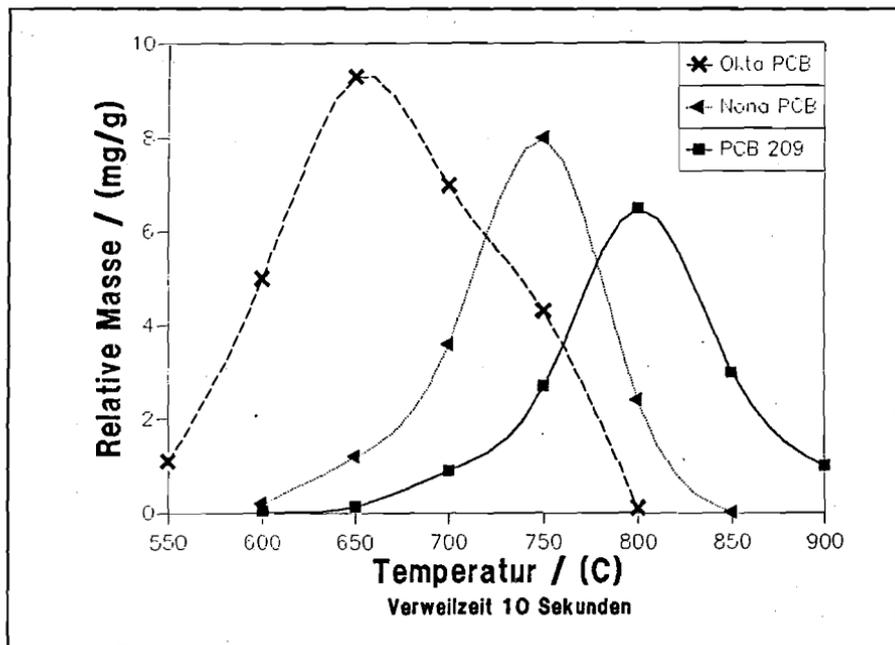


Abb. 2.3.13: PCB-Bildung bei der Pyrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol.

Relative Masse der Produkte als Funktion der Temperatur bei einer Verweilzeit von 10 s.

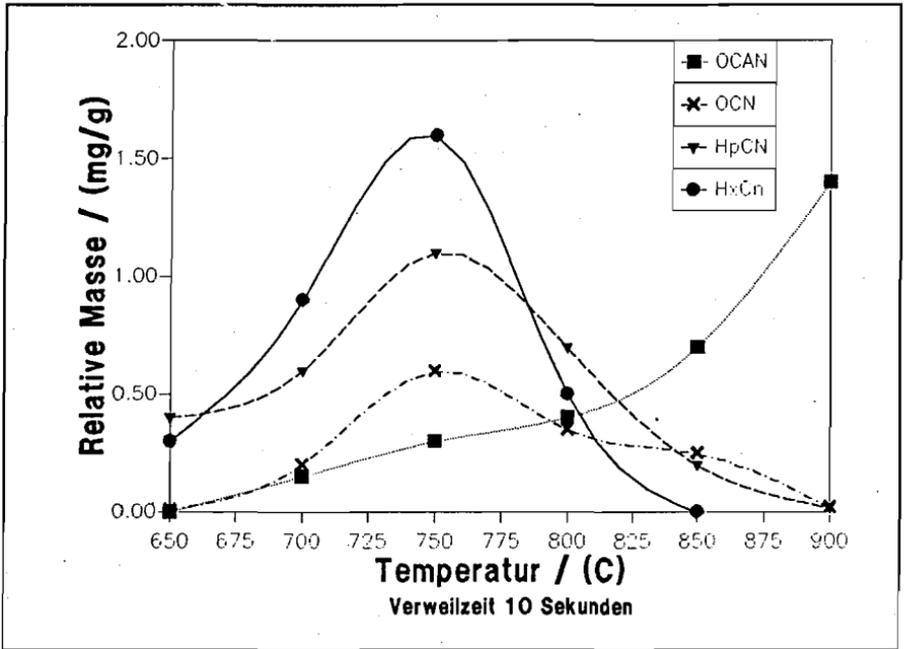


Abb. 2.3.14: Polychlorierte Naphthaline bei der Pyrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol
 Relative Masse als Funktion der Temperatur bei einer Verweilzeit von 10 s.
 OCAN = Octachloracenaphthylen OCN = Octachlornaphthalin
 HpCN = Heptachlornaphthalin HxCN = Hexachlornaphthalin

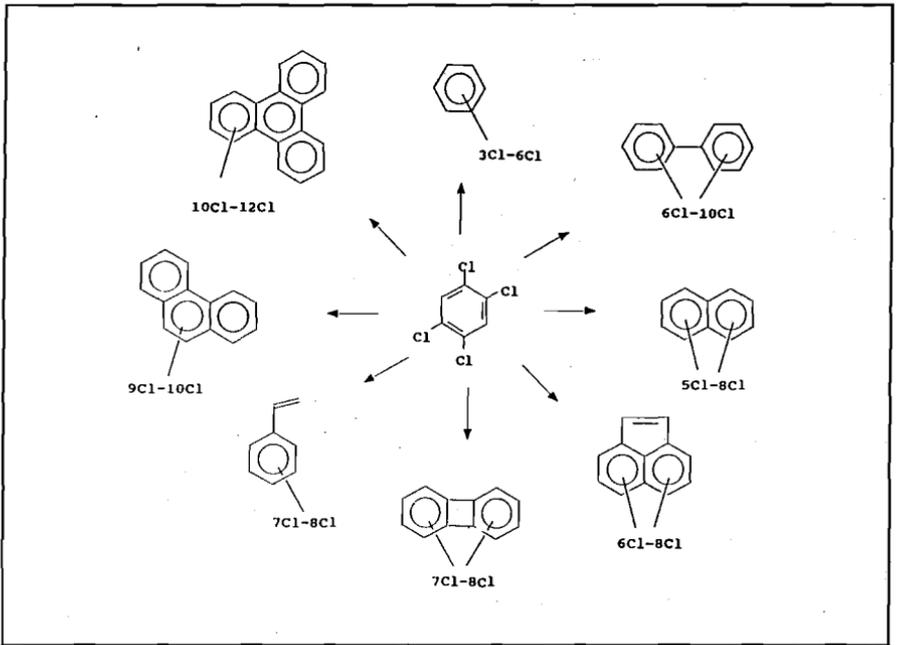


Abb. 2.3.15: Produkte der Pyrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol

Bei der thermischen Zersetzung von Tetra- und Pentachlorbenzol konnten auch Spuren von Octachlorbiphenylen und Octachloracenaphthylen nachgewiesen werden, deren Entstehung nur über einen Arin-Mechanismus verstanden werden kann.

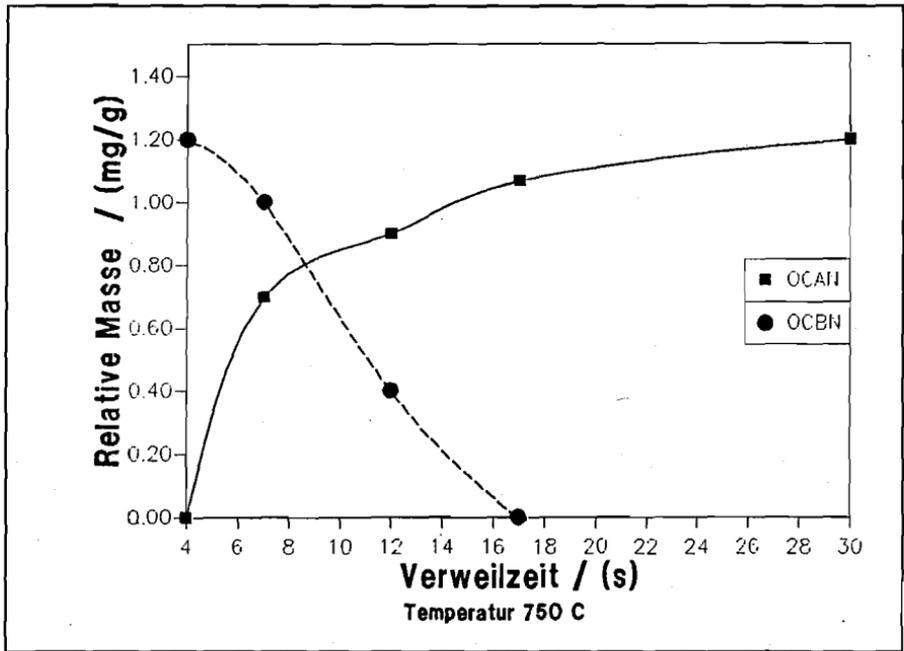


Abb. 2.3.16: Entstehung von Octachlorbiphenylen (OCBN) und Octachloracenaphthylen (OCAN) bei der Pyrolyse von Pentachlorbenzol. Relative Massen als Funktion der Verweilzeit bei 750 °C.

Variation der Verweilzeit

Mit Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit und damit Zunahme der Verweilzeit wird der Zersetzungsgrad der Edukte erhöht.

Wie am Beispiel der Pyrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol bei 700 °C ersichtlich ist (Abb. 2.3.17), bleibt dabei aber die Summe aus Tetrachlorbenzol und den höher chlorierten Benzolen konstant. Hexa- und Pentachlorbenzol werden bei dieser Temperatur noch nicht zersetzt, ihre Konzentration steigt mit der Pyrolysedauer.

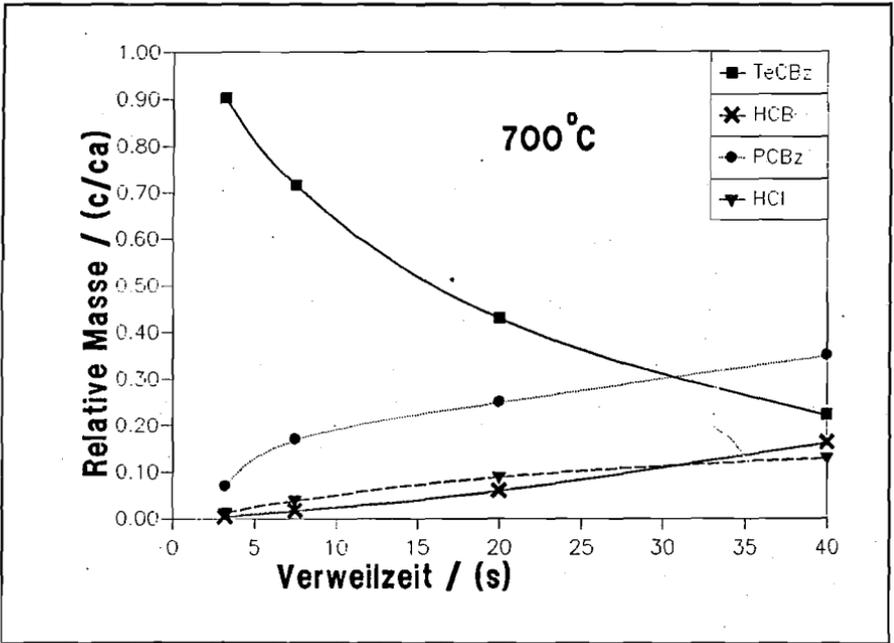


Abb. 2.3.17: Kinetik der Pyrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol.

Relative Massen der Produkte als Funktion der Verweilzeit bei 700 °C.

Bei 800 °C ist die Eduktkonzentration wesentlich geringer, Pentachlorbenzol zersetzt sich, während Hexachlorbenzol weiter mit der Verweilzeit zunimmt.

Auch die Anzahl der Zersetzungsprodukte sowie der Chlorierungsgrad der gebildeten PCB steigt an.

Decachlorbiphenyl wird nicht zersetzt.

Bei 900 °C kann nur bei kurzen Verweilzeiten das Ausgangsprodukt, Tetrachlorbenzol, nachgewiesen werden (Abb. 2.3.18).

Die Hexachlorbenzol- und Octachloracenaphthylen-Konzentrationen nehmen mit der Pyrolyse-dauer zu.

Von den PCB entsteht nur das perchlorierte PCB 209.

Die thermisch sehr stabilen perchlorierten Verbindungen zersetzen sich erst bei höheren Temperaturen. Ihre Zersetzung wird durch Chlorabspaltung eingeleitet.

Die Zersetzung von Hexachlorbenzol liefert nur wenige organische Produkte, hauptsächlich PCB 209, Octachloracenaphthylen und Octachlorstyrol (OCS). Für eine effektive Zerstörung sind bei einer Verweilzeit von 10 s mehr als 1000 °C erforderlich.

PCB 209 (Decachlorbiphenyl) wird ab 900 °C praktisch quantitativ in Octachloracenaphthylen (OCAN) umgesetzt. Versuche in Ampullen mit einer Pyrolysedauer von 10 min zeigen schon bei 700 °C eine Zersetzung zu Hexachlorbenzol und OCAN neben Spuren von Octachlorstyrol und einigen C₂-Bruchstücken wie Perchlorethan und Tetrachlorethylen.

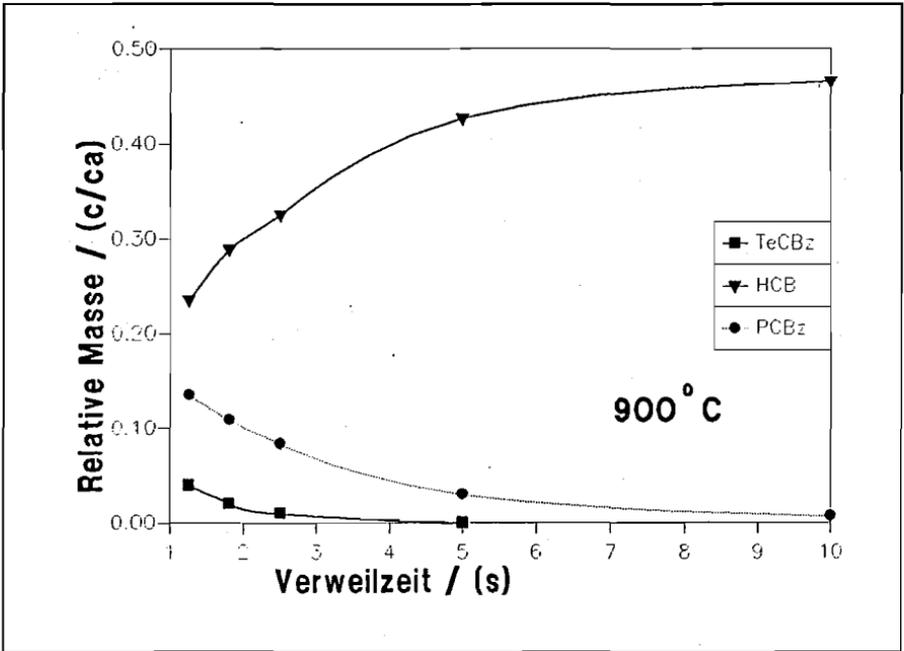


Abb. 2.3.18 Kinetik der Pyrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol.

Relative Massen der Produkte als Funktion der Verweilzeit bei 900 °C.

Octachlornaphthalin (OCN) ist thermisch stabiler als Hexachlorbenzol und PCB 209.

Zwischen 500 °C und 700 °C zersetzt es sich fast quantitativ zu Octachlorinden (OCI), welches in Anwesenheit von Sauerstoff zu Hexachlorindenon weiter reagiert.

Oberhalb von 750°C zerfällt es dagegen in Hexachlorbenzol und OCAN.

2.3.2.3. Anorganische Zuschläge zur Pyrolyse

Als Zuschläge für die Pyrolyse, die die Entstehung von hochtoxischen Verbindungen oder deren Vorläufermolekülen verhindern können, kommen anorganische Stoffe wie Metalle, Metalloxide oder Minerale in Frage, die eine ausreichende Temperaturstabilität bis ca. 1000 °C aufweisen und möglichst nicht mit HCl oder Chlorradikalen reagieren.

Der Einfluß verschiedener Vertreter dieser Substanzklassen auf die Zersetzung von Chlorbenzolen wird im folgenden dargestellt.

Metalle:

Gebrauchsmetalle wie Eisen und Kupfer sind bei der Abfallpyrolyse i.a. nicht vollständig zu vermeiden. Die Eisenkonzentration im Pyrolysereststoff von Hausmüll beim PKA-Verfahren beträgt trotz Magnetabscheidung noch ca. 10%. Da außerdem im Labor und in der Technik Eisen und Eisenchlorid häufig als Katalysator für Chlorierungsreaktionen (KARASEK 1993) verwendet werden, ist gerade der Einfluß von Eisen - auch im Hinblick auf Reaktionen des Wandmaterials - auf die thermische Umsetzung von Chloraromaten von Interesse.

Durch Eisenpulver in der Hochtemperaturzone des Pyrolysereaktors wird Pentachlorbenzol bei niedrigerer Temperatur als ohne Eisenzusatz abgebaut. Der Unterschied im Zersetzungsgrad ist mit 17.2 % verglichen mit 88.3 % ohne Eisen bei 700 °C am größten.

Hexachlorbenzol ist zwar immer noch das Hauptprodukt, jedoch in wesentlich geringerer Konzentration (Abb 2.3.19). Der Anteil an niedrig chlorierten Benzolen nimmt zu, die Summe der gebildeten PCB oder anderer chlororganischer Verbindungen nimmt dagegen ab. Eisen wirkt jedoch nicht katalytisch, sondern reagiert unter der Bildung von Eisen(2)chlorid, das mit dem Trägergasstrom aus der Reaktionszone herausgetragen wird.

Kupfer als Blech oder in Pulverform führt im unteren Temperaturbereich bis 750 °C zu einer vermehrten Bildung von PCB und chlorierten Naphthalinen (Abb. 2.3.21), was für Kopplungen vom Ullmantyp spricht, die auch bei der Dioxin/Furan-Bildung in Gegenwart von Kupfer in der Abkühlphase der Abfallverbrennung eine Rolle spielen (STIEGLITZ u. a. 1991).

Die Pyrolyse von Hexachlorbenzol hinterläßt ab 600 °C Ätzspuren auf dem Kupferblech, ab 750 °C treten starke Kupferverluste unter Bildung von Kupfer(2)chlorid auf. Die Dechlorierung verläuft weniger effektiv als mit Eisen.

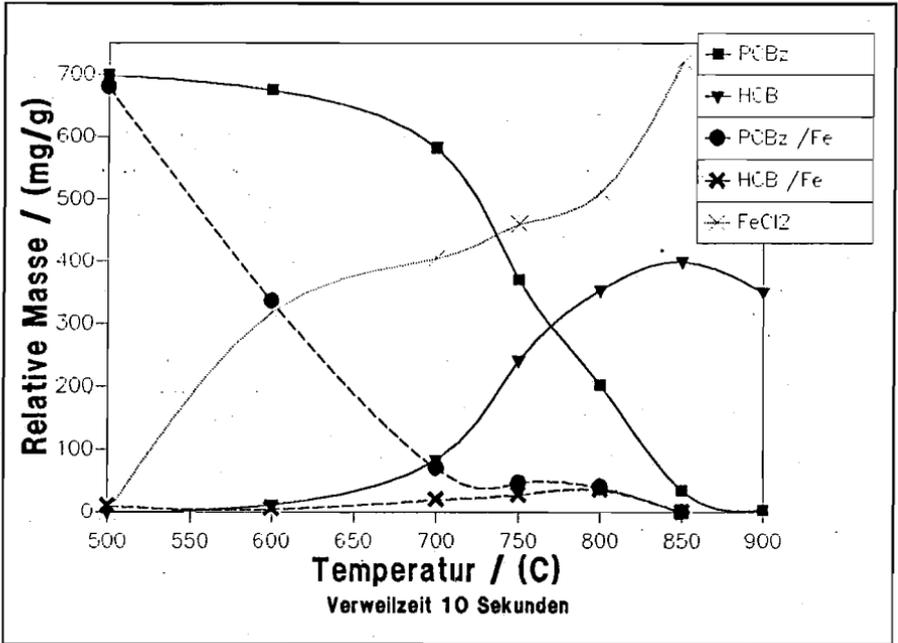


Abb. 2.3.19: Thermische Zersetzung von Pentachlorbenzol (PeCB) in Gegenwart von Eisen.

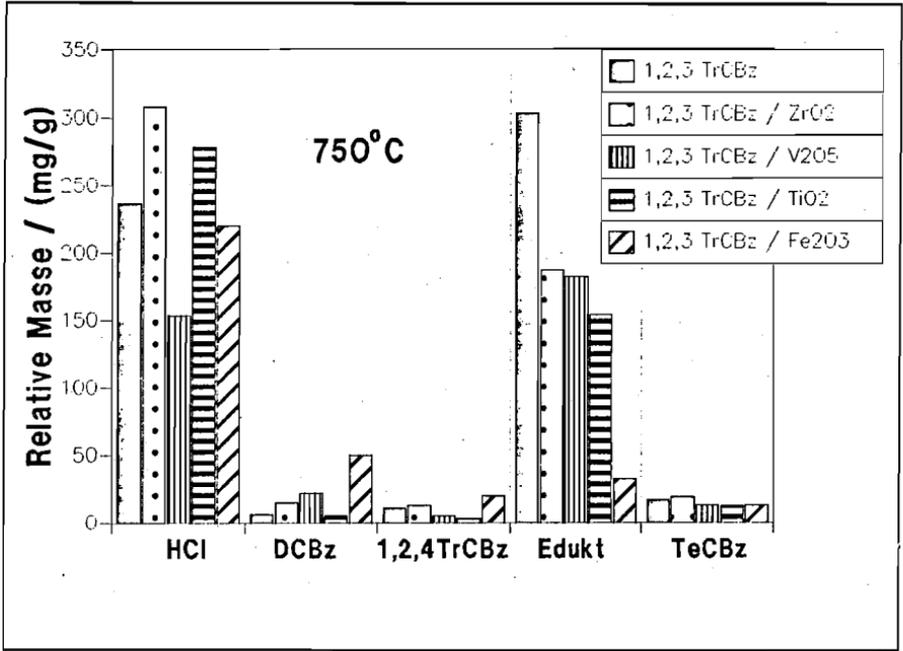


Abb. 2.3.20: Thermische Zersetzung von 1,2,3-Trichlorbenzol in Gegenwart von Metalloxiden.

Relative Masse der Hauptzersetzungsprodukte.

Pyrolysebedingungen: 750°C, 10 s

Metalloxide: Aluminiumoxid, Titanoxid, Vanadiumpentoxid, Kupferoxid, Eisenoxid, Zirkonoxid

Folgende Chlorbenzole wurden in Gegenwart der verschiedenen Metalloxide pyrolysiert:

- 1,2,3- Trichlorbenzol
- 1,2,4- Trichlorbenzol
- 1,2,4,5- Tetrachlorbenzol
- Hexachlorbenzol.

Ohne Zuschläge werden Di- und Trichlorbenzole zu niedriger chlorierten Benzolen, isomeren Chlorbenzolen, aber auch höher chlorierten Produkten wie Tetrachlorbenzol umgesetzt, wobei aufgrund des vorhandenen Wasserstoffs das Chlor in Form von HCl abgespalten wird.

In Gegenwart der oxidischen Zuschläge ergibt sich qualitativ ein analoges Produktspektrum mit folgenden quantitativen Unterschieden:

Die Ausgangsprodukte werden verstärkt abgebaut, und zwar in der Reihenfolge $ZrO_2 < V_2O_5 < SiO_2 < Fe_2O_3$.

Dabei werden vermehrt niedriger chlorierte Benzole gebildet (Abb.2.3.20).

PCB entstehen in geringeren Mengen als ohne Zuschläge. Die PCB-Muster sind zu niedrigeren Chlorierungsgraden (Di-, Tri-, Tetrachlorbiphenyl) hin verschoben.

Hauptprodukte der Pyrolyse von Tetrachlorbenzolen sind Penta- und Hexachlorbenzol. Der Zusatz von Oxiden begünstigt eine verstärkte HCl- Abspaltung und zwar, wird praktisch die aufgrund des Wasserstoffgehalts maximal mögliche Menge freigesetzt. Chlorradikale werden durch Bildung von anorganischem Chlorid gebunden (Tab. 2.3.2).

Tab. 2.3.2: Chlorbilanz (Gew.-%) bei der Pyrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol in Gegenwart von Al_2O_3 und TiO_2 bei 800 °C /10 s

1,2,4,5-Tetrachlorbenzol			
	ohne Zuschlag	Al_2O_3	TiO_2
Chlorbenzol	65.1	21.2	9.8
PCB	2.5	0.6	0.4
Anorg. Chlor	32.0	79.4	89.8

Dadurch werden einerseits vermehrt niedriger chlorierte Benzole, vor allem Trichlorbenzole, gebildet.

Andererseits wird die Pentachlorbenzolausbeute mit Al_2O_3 auf 25 %, mit TiO_2 auf 9 % reduziert. Hexachlorbenzol geht in Gegenwart von Al_2O_3 auf die Hälfte, mit TiO_2 auf etwa 10 % zurück.

Ähnlich deutlich ist die Verminderung der höher chlorierten PCB (Tab. 2.3.3).

Insgesamt wird die Gesamtmenge an chlororganischen Produkten bei gleichzeitig vermehrter Rußbildung verringert.

Tab. 2.3.3: Relative Ausbeute von Pyrolyseprodukten (mg/g) bei der Pyrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol in Gegenwart von Al_2O_3 und TiO_2 bei 800 °C / 10 s

* 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol			
	ohne Zuschlag	Al_2O_3	TiO_2
HCl	174	265	300
TrCBz			
PCBz	210	53.0	18.8
HCB	118	47.2	10.5
PCB209	3.5	0.8	0.7
PCB208	0.94	n.n.	n.n.
PCB207	3.1	0.8	0.25
PCB206	3.7	0.8	0.05
Cl_8 -PCB	5.4	0.02	0.07

Die Zugabe von TiO_2 und $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}_4$, einem Doppeloxyd mit Perovskitstruktur, bewirkt eine verstärkte Zersetzung von Hexachlorbenzol.

Bei 800 °C und einer Verweilzeit von 10 s z.B. werden mit $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}_4$ ca. 70 %, mit TiO_2 sogar 83% Hexachlorbenzol abgebaut, ohne Zuschläge dagegen nur 22% (Abb. 2.3.21).

Allerdings wirken die eingesetzten Oxide nicht katalytisch, sondern reagieren mit dem abgespaltenen Chlor zu anorganischen Chloriden.

Es finden sich nur wenige Zersetzungsprodukte, hauptsächlich PCB 209, Octachloracenaphthylen (OCAN), Octachlornaphthalin (OCN), Octatachlorstyrol (OCS) und Spuren von Pentachlorbenzol (Abb. 2.3.22).

Das Auftreten eines niedriger chlorierten Produktes wie Pentachlorbenzol erfordert einen Wasserstoffspender, der wegen der thermischen Vorbehandlung der Oxide nur stark gebundenes Kristallwasser sein kann.

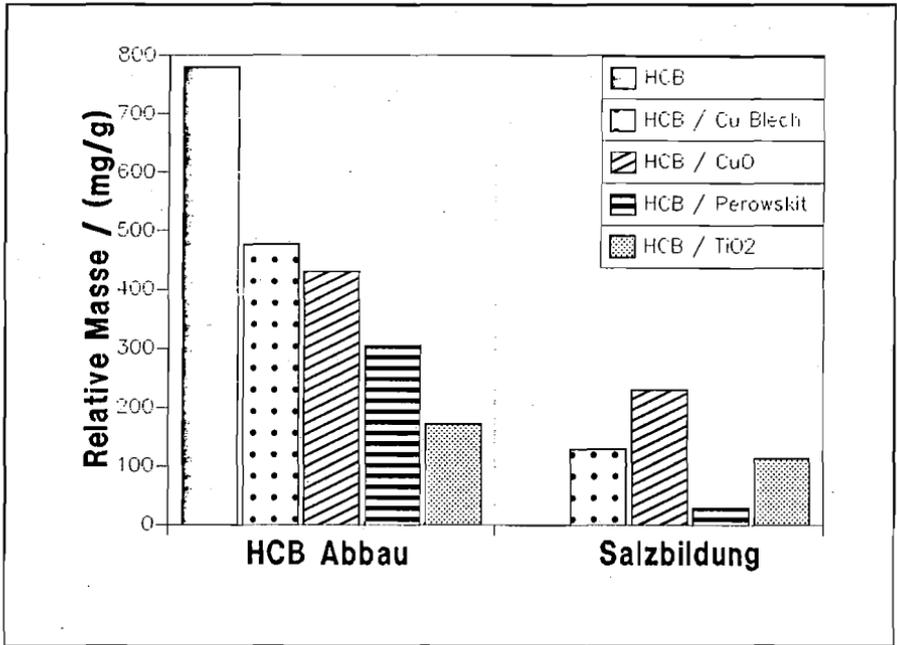


Abb. 2.3.21: Thermische Zersetzung von Hexachlorbenzol (HCB) in Gegenwart von Metalloxiden. Pyrolysebedingungen: 800°C, 10 s
links: rel. Masse von unzersetztem HCB, rechts: Chlorid-Ausbeute

Bei Temperaturen von 600 bis 900 °C ist Decachlorbiphenyl (PCB209) das Hauptprodukt, oberhalb von 950 °C wird nur noch Octachloracenaphthylen gebildet.

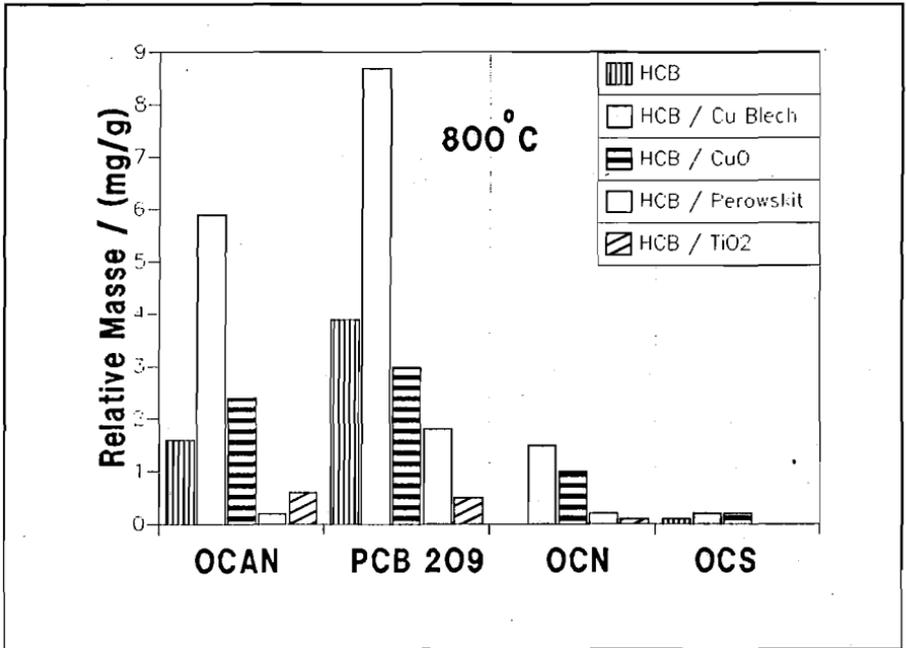


Abb. 2.3.22: Thermische Zersetzung von Hexachlorbenzol (HCB) in Gegenwart von Metalloxiden. Pyrolysebedingungen: 800°C, 10 s
Relative Masse der Hauptzersetzungsprodukte.

Tonminerale: Calciumbentonit

Einige Bentonite mit unterschiedlichen Metalldotierungen wurden als Zuschläge zur Pyrolyse von Chlorbenzolen getestet. Synthetische Cu- und Fe-Bentonite besaßen keine für die Untersuchungen ausreichende thermische Stabilität. Bei Temperaturen von 600-700 °C bricht ihre Struktur unter Wasser- und Metallverlusten zusammen.

Natürlicher Ca-Bentonit (Südchemie, München) dagegen erwies sich als hinreichend thermisch beständig und wurde für die Pyrolyseversuche eingesetzt:

Die BET-Oberfläche betrug 50 m²/g.

Thermoanalytisch ergab sich ein Wassergehalt von 12 % und ein Gewichtsverlust von 16% bei 800 °C.

Vor den Versuchen wurde daher der Bentonit 30 min lang im Heliumstrom bei der gewünschten Pyrolysetemperatur konditioniert.

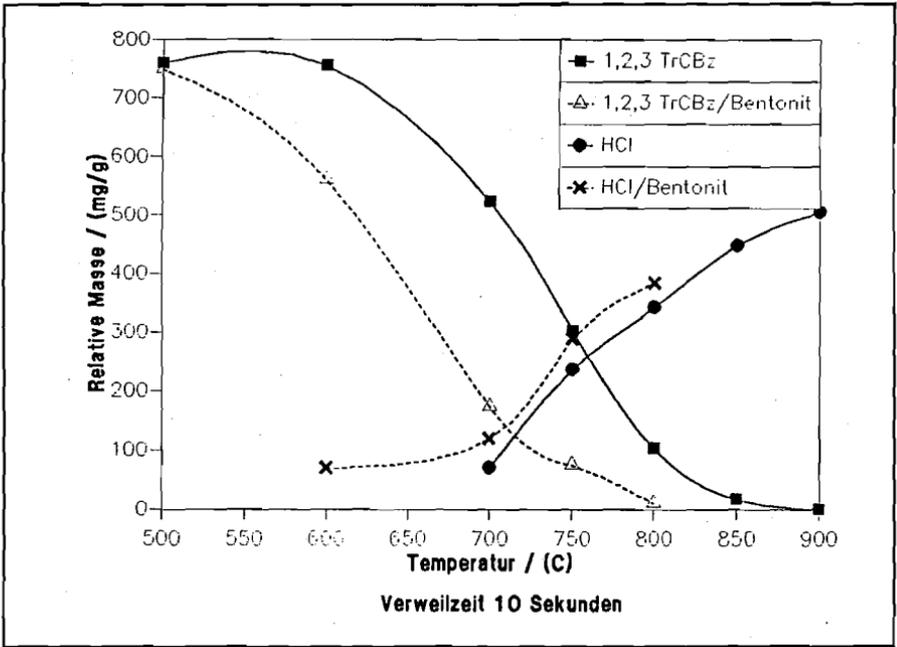


Abb. 2.3.23: 1,2,3-Trichlorbenzolzerersetzung unter Zusatz von Ca-Bentonit.
Relative Masse von unzersetztem Trichlorbenzol als Funktion der Pyrolysetemperatur. Verweilzeit 10s.

Bei der Pyrolyse von 1,2,3-Trichlorbenzol wurde durch Zusatz von Ca-Bentonit die Zersetzungstemperatur um ca. 75 °C herabgesetzt (Abb. 2.3.23). Es zeigte sich eine deutliche Zunahme von Dichlorbenzolen, wobei bevorzugt durch direkte Substitution 1,2- und 1,3-Dichlorbenzol entstehen. 1,4-Dichlorbenzol entsteht dagegen nur in geringen Mengen (Tab.2.3.4).

1,2,4-Trichlorbenzol wird ebenfalls vermehrt gebildet, wogegen 1,3,5-Trichlorbenzol nicht nachgewiesen wurde.

Tab. 2.3.4: 1,2,3-Trichlorbenzolzersetzung unter Zusatz von Ca-Bentonit.
 Relative Masse (mg/g) der Zersetzungsprodukte.
 Pyrolysetemperatur 750 °C, Verweilzeit 10 s.

1,2,3-Trichlorbenzol			
	ohne Zuschlag	Bentonit	TiO ₂
Edukt	303	75.7	154
HCl	236.5	288.7	278.3
1,3-Dichlorb.	2.0	20.6	0.97
1,2-Dichlorb.	4.4	28.8	4.4
1,2,4-Trichlorb.	11.1	31.3	3.1
1,3,5-Trichlorb.	n.n.	n.n.	n.n.
Tetrachlorb.	16.8	25.3	12.5

Die Variation der Verweilzeit (Abb. 2.3.24) bei 750 °C zeigt deutlich die vermehrte Bildung von niedriger chlorierten Benzolen im Gegensatz zu aufchlorierten Produkten.

Eine Vielzahl von PCB-Congeneren, Chlornaphthalinen und Chlorphenanthrenen wurde in Spuren gebildet. Eine Verdopplung der Verweilzeit von 15 s auf 30 s führte zu einer Reduktion der Anzahl und der Menge an PCB und anderer chlororganischer Produkte sowie zu einer Aufchlorierung der Chlornaphthaline.

Die Chlorbilanz der Pyrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (Tab. 2.3.5) zeigt, daß Bentonit die Zersetzung von Tetrachlorbenzol im Vergleich mit Aluminiumoxid nur unwesentlich fördert.

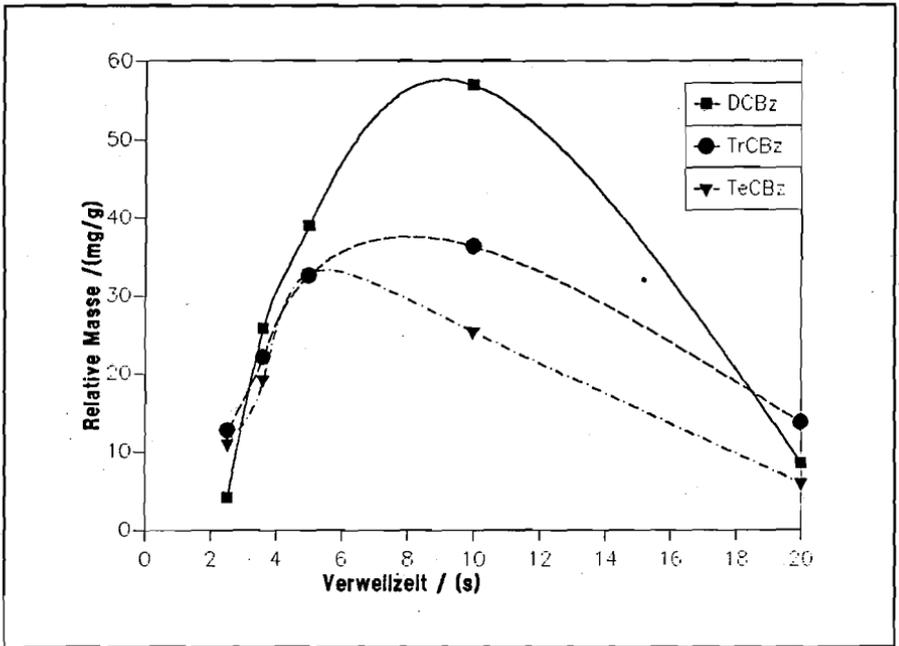


Abb. 2.3.24: 1,2,3-Trichlorbenzolzerersetzung unter Zusatz von Ca-Bentonit.
 Relative Masse von Chlorbenzolen als Funktion der Verweilzeit.
 Pyrolysetemperatur 750 °C.

Tab. 2.3.5: Chlorbilanz (Gew.-%) bei der Pyrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol
 in Gegenwart von Ca-Bentonit und Al_2O_3 bei 800 °C /10 s

1,2,4,5-Tetrachlorbenzol			
	ohne Zuschlag	Ca-Bentonit	Al_2O_3
Chlorbenzol	65.1	54	21.2
PCB/PCN	2.5	0.5	0.6
Anorg. Chlor	32.0	49	79.4

Bei 900 °C entsteht eine hohe Anzahl von chlororganischen Zwischenprodukten, darunter reaktive Zwischenprodukte wie Octachlorstyrol, Hexachlorphenylacetylen und Octachloracetylen, die auf einen Mechanismus über C₂-Fragmente wie bei Chloralkanen hindeuten.

Wie mit Eisenoxid werden mit Ca-Bentonit auch einige Homologenreihen höher chlorierter polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (Cl-PAH) gebildet (Chlorierungsgrad 4 -6).

Bei perchlorierten Verbindungen wie Hexachlorbenzol und Decachlorbiphenyl wurde mit Ca-Bentonit die Zersetzungstemperatur um ca. 50 °C herabgesetzt.

Oberhalb von ca. 850 °C verliert Ca-Bentonit seine die Zersetzung von chlororganische Verbindungen begünstigenden Eigenschaften, es backt zusammen und zeigt keine Oberflächenaktivität mehr.

2.4 Dekontamination von organisch-kontaminierten Feststoffen durch Extraktion mit überkritischen Fluiden (Sielschott 1992,1993)

Überkritische Fluide haben mit Flüssigkeiten vergleichbare Dichten und damit hohe Beladungskapazitäten, während ihre Transporteigenschaften (Viskositäten usw.) denen der Gase nahe kommen. Die Diffusionskoeffizienten liegen in der Mitte (Tab.2.4.1).

Beide Eigenschaften machen überkritische Fluide zu vielversprechenden, idealen Extraktionsmitteln für feinkörnige und poröse Materialien (KING/BOTT 1982).

Tab. 2.4.1: Physikalische Eigenschaften von Fluiden

	Dichte	Viskosität	Diffusionskoeff. f.
	(kg/l)	(g/s*cm)	(cm ₂ /s)
Gas	0.6-20 E-3	1-3 E-4	0.1-0.4
überkrit. Fluid	0.2-0.9	1-9 E-4	0.2-0.7 E-3
Flüssigkeit	0.6-1.6	0.2-3 E-2	0.2-2.0 E-5

Da die Eigenschaften überkritischer Fluide stark mit Druck und Temperatur variieren, können sie zur fraktionierten Extraktion und Abscheidung genutzt werden (COENEN u.a. 1982)

Die Extraktionsbedingungen sind üblicherweise:

$$p = 2-3 * p_{krit}$$

$$T = 1.1 * T_{krit}$$

In Tabelle 2.4.2 finden sich die kritischen Daten einiger für die Extraktion geeigneter Fluide:

Tab. 2.4.2: Kritische Daten einiger Fluide

	T_c	P_c	Dichte
	[°C]	[bar]	[g/L]
CO ₂	31.0	73.8	464
Ethan	33.2	48.8	206
N ₂ O	36.5	72.5	452
SF ₆	45.6	37.6	734
Pentan	196.6	33.7	232
Methanol	240.5	79.9	272
Wasser	374.4	221.1	344

Organische Schadstoffe können stofflich und physikalisch wie folgt eingeteilt werden:

- leichtflüchtig
 - * chloriert CKW
 - * nichtchloriert Benzol, Phenole
- schwerflüchtig
 - * chloriert PCB, PCDD, PCDF
 - * nichtchloriert PAH

Schwerpunkt der Arbeit sind schwerflüchtige organische Kontaminanten, wobei neben PAH der Hauptaugenmerk auf PCB gelegt wurde, deren thermische Entsorgung wegen PCDD, PCDF-Bildung problematisch ist.

Auch biologische Verfahren sind, wie der eingestellte Modellversuch mit Böden in Sohlingen-Ohligs zeigt, noch nicht verfügbar, so daß z. Zt. noch überwiegend Lagerung auf Sonderdeponien erforderlich ist.

Die Sanierungskriterien der Holland-Liste wurden als inoffizieller Standard der Beurteilung der Untersuchungsergebnisse zugrunde gelegt (Tab. 2.4.3)

Forschungsziele sind das Erreichen niedriger Restgehalte und kurzer Extraktionszeiten und Optimierung des Fluiddurchsatzes.

Dazu wird insbesondere der Einfluß von Druck, Temperatur, Fluiden und Schleppmitteln untersucht.

Tab.2.4.3: Auszug: Holland-Liste (in ppm)

A-Werte: Mittelwerte von unbelasteten Medien

B-Werte: mindest zu erreichendes Sanierungsergebnis

C-Werte: bei Überschreitung ist Sanierung zwingend vorgeschrieben

	A	B	C
PAH (gesamt)	0.1	20	200
BaP	0.05	1	10
PAH (einzeln)	0.1	10	100
PCB (gesamt)	0.05	1	10

Extraktionsanlage:

Das Prinzipschema der bei den Extraktionsversuchen verwendeten kommerziellen Anlage der Fa. SITEC, Zürich, die als Versuchsanlage zur Naturstoffextraktion mit CO₂ konzipiert ist, ist in Abb.2.4.1 dargestellt.

Das von einer Kolben-Membranpumpe im flüssigen Zustand im Kreis geführte Fluid durchströmt den Extraktor von unten nach oben und wird anschließend in einen Abscheider entspannt.

Im Volumen des Abscheiders findet sich je zur Hälfte flüssiges und dampfförmiges Fluid. Der Flüssigkeitsstand wird mit einem Brechungsindexsensor/Heizung-System geregelt.

Die Dampfphase enthält keinen Extrakt. Sie wird im Kondensator verflüssigt und um einige Grad unterkühlt von der Membranpumpe weiter befördert.

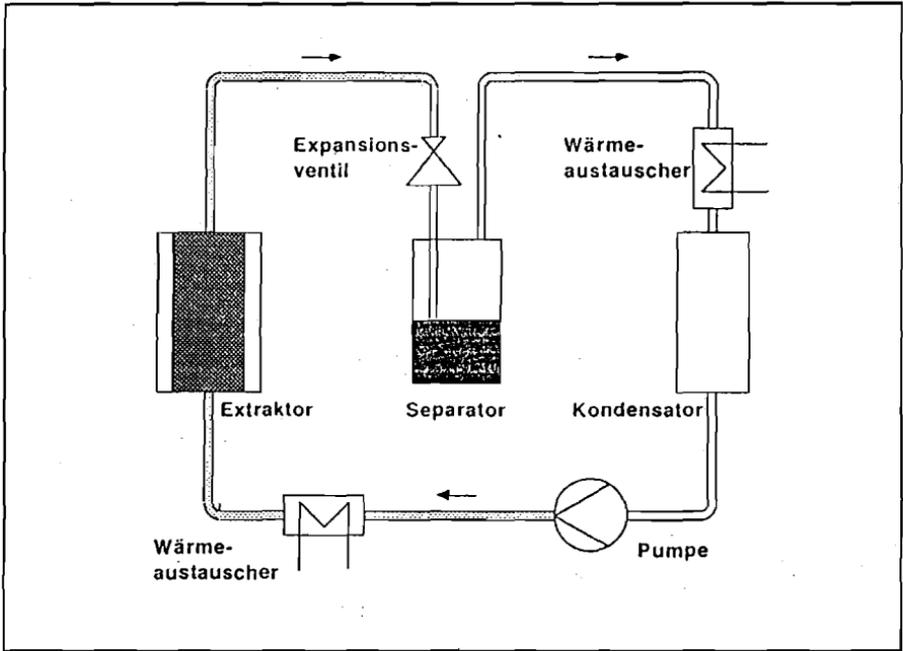


Abb.2.4.1: Prinzip der Extraktionsanlage

Unter folgenden Bedingungen wurde extrahiert:

Fluid	CO ₂ (vorwiegend), N ₂ O
Schleppmittel	Methanol, Ethanol
Druck	100-300 bar
Temperatur	35 - 90 °C
Extraktordvolumen	200 ml
Fluiddurchfluß	2-15 kg/h
Schleppmittelfluß	max. 1 l/h

Ergebnisse:

Es wurden Modellversuche mit einem dotierten Boden und Versuche an einer real kontaminierten Altlast durchgeführt.

Zur Dotierung des Bodens (Parabraunerde) wurden die Schadstoffe in Hexadecan gelöst, unter Rühren auf den Boden geträufelt und 3 Monate gealtert.

Folgende Verbindungen wurden untersucht:

PCB		Molmasse
PCB 28	2,4,4'- TrCB	202
PCB 52	2,2',5,5'- TeCB	218
PCB 101	2,2',4,5,5'- PeCB	234
PCB 138	2,2',3,4,4',5'- HxCB	250
PCB 153	2,2',4,4',5,5'- HxCB	250
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'- HpCB	266

Die Dotierung betrug : 3-7 µg/g.

Die Restgehalte in der behandelten Matrix wurden nach Extraktion von je 2g in 20 ml Hexan während 3 min im Ultraschallbad gaschromatographisch unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors (FID) ermittelt (50 m DB5, 0.32 mm I.D.).

Bereits nach 20 min wird mit Kohlendioxid ein Restgehalt von < 3 % der Ausgangskonzentration bei allen eingesetzten PCB erreicht (Abb. 2.4.2).

Zu Beginn der Extraktion ist die Extraktionsgeschwindigkeit hoch, verlangsamt sich aber im weiteren Verlauf, so daß eine Verlängerung der Extraktionszeit die Ausbeute nur unwesentlich erhöht (Abb. 2.4.3).

Das Schleppmittel Methanol liefert eine leichte Verbesserung (Abb. 2.4.4).

Lachgas (N₂O), ein leicht polares Extraktionsfluid führt zu ähnlichen Restgehalten wie CO₂, hat aber eine etwas langsamere Kinetik (Abb. 2.4.5). Eine Verbesserung der Extraktion ist durch Verlängerung der Extraktionszeit möglich.

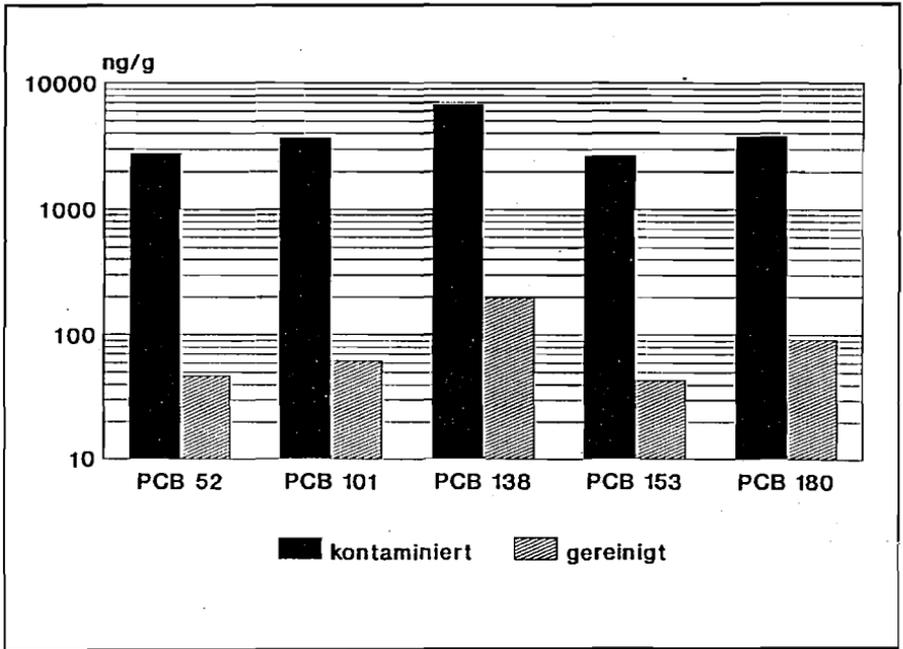


Abb. 2.4.2: Extraktion von PCB aus Parabraunerde mit CO₂ bei 200 bar und 40 °C.
Extraktionsdauer 20 min

Als real PCB-kontaminierter Boden wurde eine Altlast aus einem Industrieabbruch mit ca. 1 -300 µg/g PCB-Gesamtbelastung untersucht, die folgende Ausgangskonzentrationen aufwies:

PCB 28	311 ng/g
PCB 52	646
PCB 101	305
PCB 138	170
PCB 153	335
PCB 180	166

Nach dem Verfahren der Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall errechnet sich daraus ein PCB-Gesamtgehalt von 9.7 µg/g (Holland-Liste 10 µg/g).

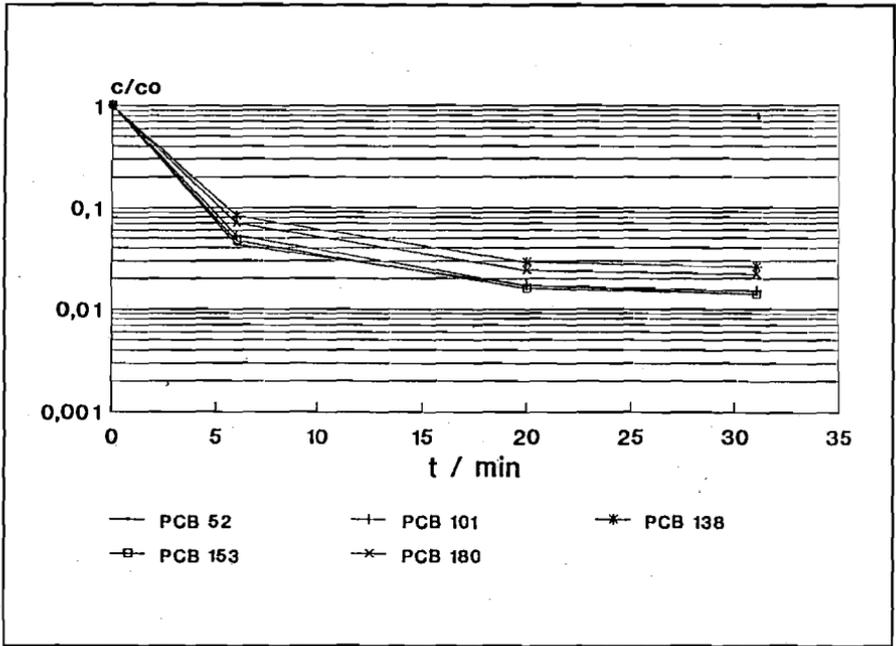


Abb. 2.4.3: Extraktkinetik von PCB aus Parabraunerde mit CO_2 bei 200 bar und 40°C .

Die Restgehalte betragen mit Kohlendioxid nach 20 min 2 - 6 %, womit die Sanierungsbedingung erfüllt ist (Abb. 2.4.6).

Nach 10 min sind bereits 94 % extrahiert.

Entgegen Literaturangaben, wo mit höheren Ausgangskonzentrationen gearbeitet wurde, ergab sich mit 3% Methanol als Schlepplmittel keine Verbesserung.

Versuche mit N_2O und $\text{N}_2\text{O} + 3\% \text{MeOH}$ brachten nur unwesentlich günstigere Extraktionsergebnisse.

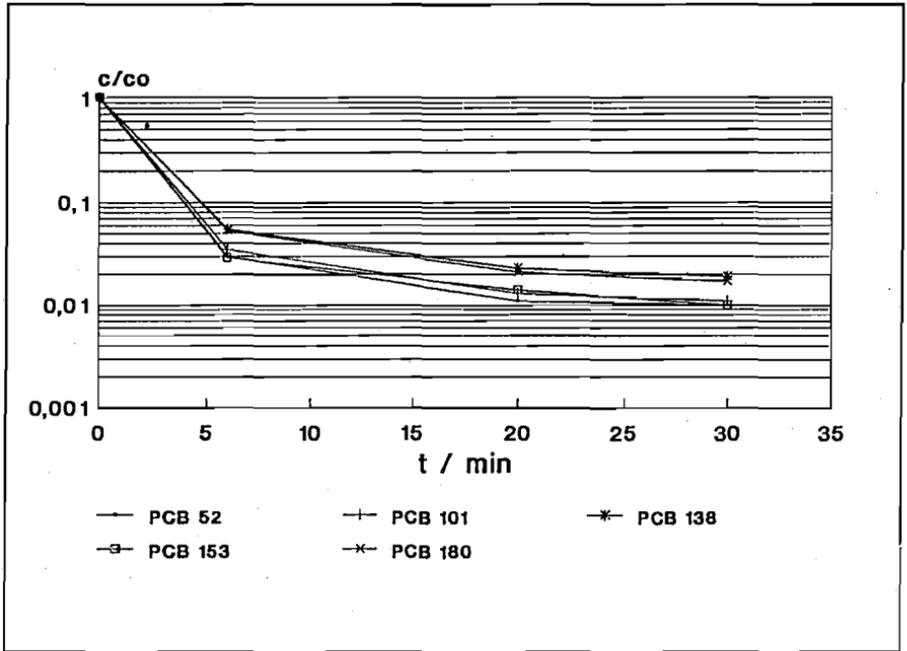


Abb. 2.4.4: Extraktion von PCB aus Parabraunerde mit CO_2 + 2% Methanol bei 200 bar und 40 °C.

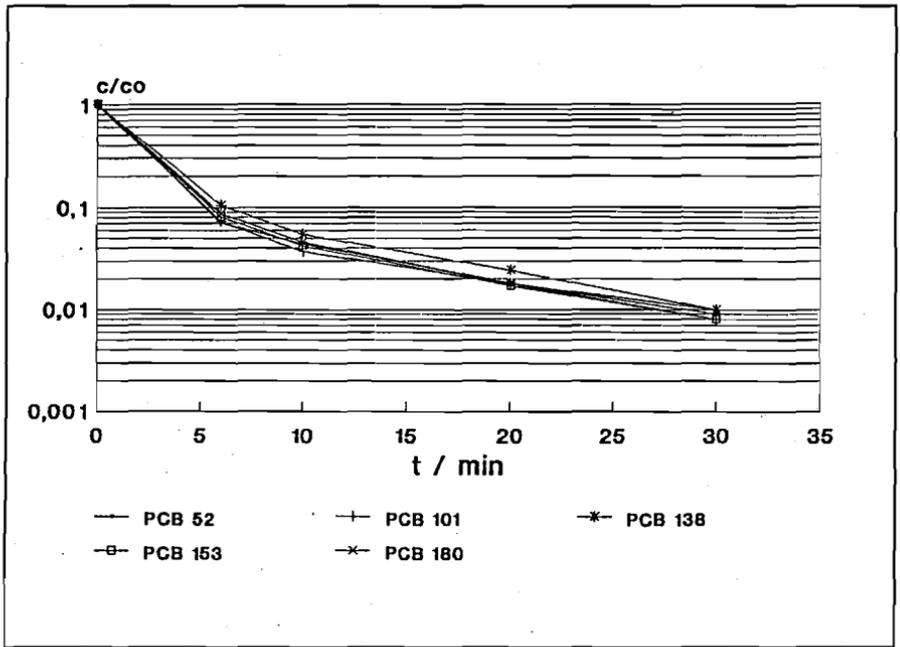


Abb. 2.4.5: Extraktion von PCB aus Parabraunerde mit N_2O bei 200 bar und 40 °C.

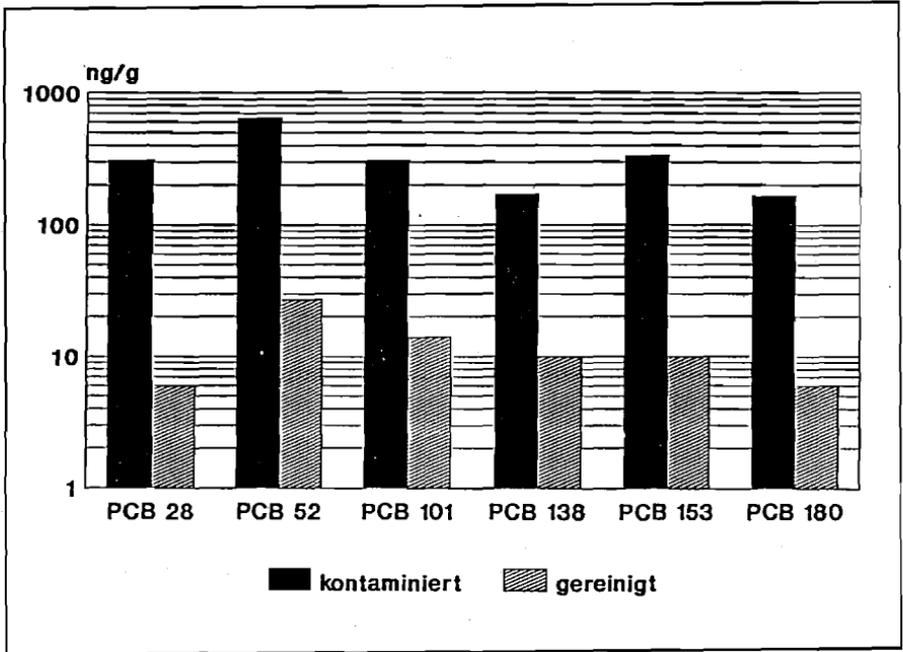


Abb. 2.4.6: Extraktion von PCB aus PCB-Altlast mit CO₂ bei 200 bar und 40 °C.
Extraktionsdauer 30 min

Mit Druckerhöhung nehmen die Restgehalte aufgrund der größeren Fluidichte und der damit einhergehenden Beladungskapazität deutlich ab, und zwar fallen sie zwischen 100 und 300 bar linear um praktisch eine Zehnerpotenz ab.

Die Abhängigkeit von der Temperatur ist trotz eines schwachen Optimums bei 55 °C nicht sehr ausgeprägt und beruht auf zwei gegenläufigen Effekten:

einerseits steigt die Flüchtigkeit der adsorbierten Schadstoffe mit der Temperatur, andererseits sinkt aber die Fluidichte und damit die Extraktionsleistung.

2.5 Photolytische Zersetzung von chlororganischen Verbindungen

Zusätzlich zu den Arbeiten zur thermischen Zersetzung wurden Untersuchungen zur photolytischen Zersetzung chlororganischer Verbindungen aufgenommen.

Einerseits verlaufen photolytische Prozesse nach der elektronischen Anregung mit UV-Licht im allgemeinen nach den gleichen Mechanismen wie die thermische Zersetzung, so daß Ergebnisse, die man bei dem einen Prozess gewonnen hat, auch für den anderen relevant sind (DOUGHERTY 1974).

Andererseits kann Photolyse die thermische Behandlung von chlororganischen Stoffen z. B. bei der Weiterbehandlung von Pyrolysewasser und -öl oder von Extrakten, die aus Reststoffen oder kontaminierten Böden z.B. durch Extraktion mittels überkritischen Fluiden gewonnen wurden, ergänzen. Ein technisch erfolgreiches Beispiel stellt die Photodegradation von 7kg 2,3,7,8-TCDD in einer chemischen Fabrik in Verona, Missouri dar (HELSEL u. a. 1987).

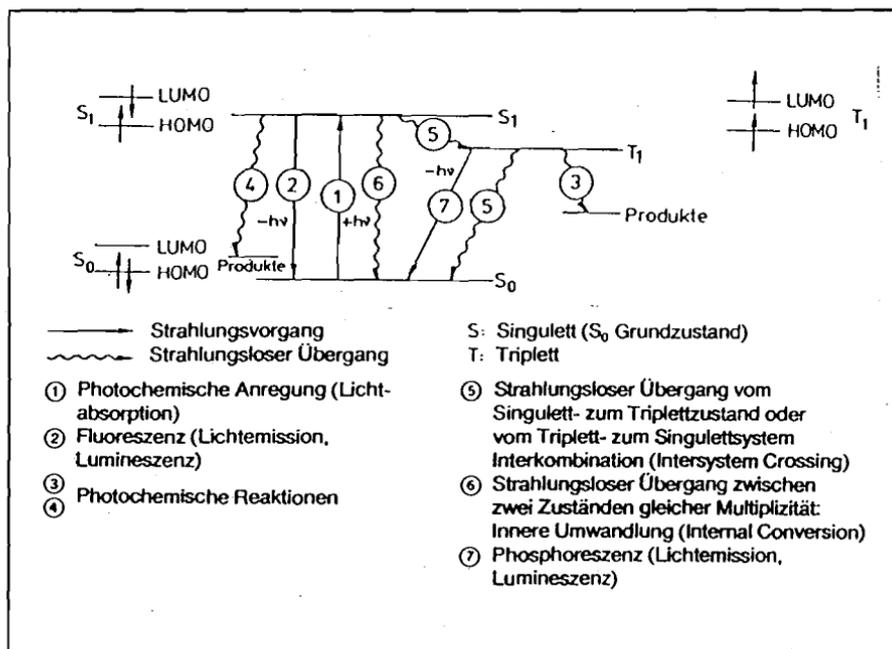


Abb.2.5.1: Jablonski-Diagramm der Photochemie

Da nur absorbierte Photonen eine photochemische Reaktion bewirken können, ist eine Überlappung des Absorptionsspektrum der zu zersetzenden Spezies mit dem Emissionsspektrum der Strahlungsquelle erforderlich.

Ist ein angeregter Zustand nicht direkt durch Bestrahlung erreichbar, kann die Anregungsenergie mittelbar von Sensibilisatoren exergonisch auf das Reaktionssystem übertragen werden. Die Sensibilisatoren selbst erfahren dabei keine chemische Veränderung.

Nach der Lichtanregung laufen neben der gewünschten Reaktion verschiedene konkurrierende Prozesse ab, wie sie im JABLONSKI-Diagramm (Abb.2.5.1) dargestellt sind, und setzen den Wirkungsgrad der photochemischen Reaktion, gemessen als Quantenausbeute, herab.

Die wichtigste Reaktion für den photolytischen Abbau chlororganischer Verbindungen ist die photolytische Dechlorierung, die nach zwei unterschiedlichen Mechanismen ablaufen kann (KEARNEY/MAZZOCCHI 1988):

- Homolytische Spaltung der C-Cl-Bindung, die zu einem Aryl- und einem Chlorradikal führt (Abb. 2.5.2a).
- Übertragung eines Elektrons von einem Elektronendonator auf das angeregte Molekül unter Bildung eines Arylradikalanions, das durch Abspaltung eines Chlorions in ein Arylradikal übergeht (Abb. 2.5.2b).

In beiden Fällen reagieren die Arylradikale nach normalen radikalischen Mechanismen weiter.

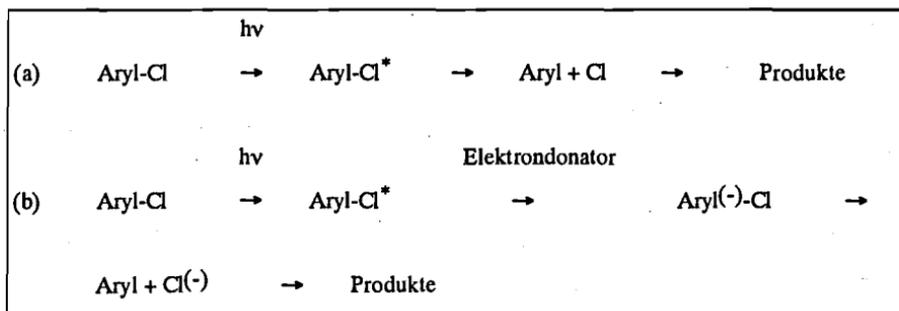


Abb. 2.5.2: Mechanismen der photolytischen Dechlorierung.

- (a) Homolytische Spaltung
 (b) Elektronenübertragung

Experimentelles:

Die Belichtungsapparatur bestand aus einem Quarzgefäß und einem Quecksilberhochdruckstrahler, der in das Reaktionsmedium eintaucht. Das kontinuierliche UV-Spektrum des verwendeten Hochdruckstrahlers von 60 W ist in Abb. 2.5.3 dargestellt. Die bei größer dimensionierten technischen Anlagen meistens verwendeten Nieder- oder Mitteldrucklampen haben ihre Hauptemissionen bei 254 nm bzw. 254,265,297,302,313 und 366 nm und zeichnen sich durch wesentlich längere Lebensdauern aus.

Das Reaktionsvolumen betrug 1000 ml, bei den Experimenten mit Dioxinen 5ml.

Die Reaktionstemperatur war 20 °C.

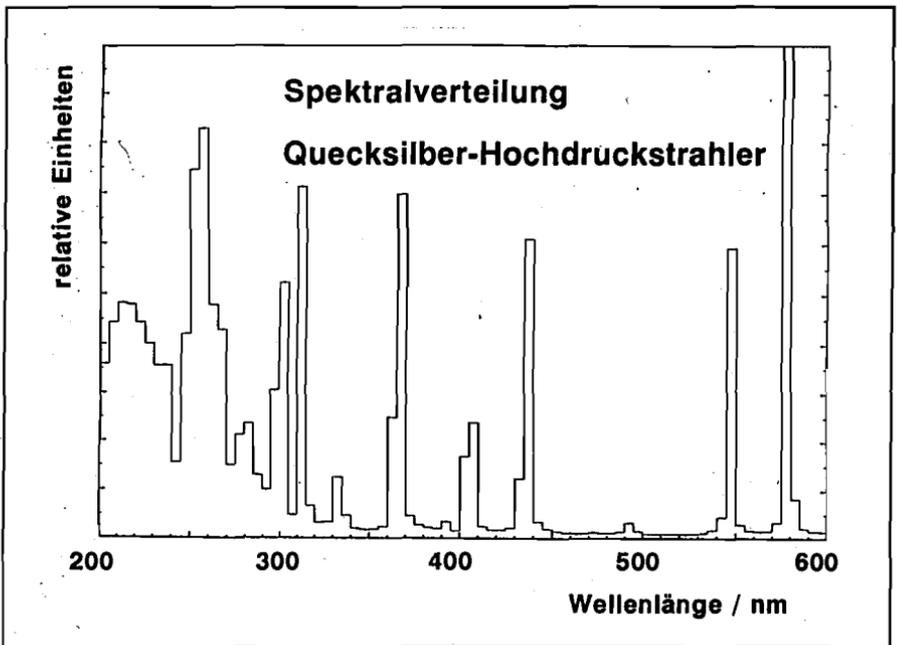


Abb. 2.5.3: Spektralverteilung eines Quecksilber-Hochdruckstrahlers

Folgende Klassen von chlororganischen Verbindungen wurden getestet:

- Chlorbenzole,
- polychlorierte Biphenyle (PCB) und
- polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD).

Als Lösungsmittel wurde in den meisten Versuchen i-Octan verwendet, in einzelnen Fällen auch Methanol und Methanol/Wasser-Gemische.

In regelmäßigen Abständen wurden Proben von 1 mL Volumen (bei Dioxinen 10 μ L) entnommen und mittels HPLC und UV-Detektion analysiert.

Im wesentlichen wurde das zeitliche Zersetzungsverhalten der eingesetzten Verbindungen untersucht. Die Zwischenprodukte konnten nur in einzelnen Fällen positiv identifiziert werden.

Quantenausbeuten wurden nicht bestimmt.

Chlorbenzole:

Es wurden Chlorbenzole unterschiedlichen Chlorierungsgrades belichtet:

- Chlorbenzol
- 1,4- Dichlorbenzol
- 1,2,4- Trichlorbenzol
- Pentachlorbenzol
- Hexachlorbenzol

Als Zwischenprodukte traten i.a. alle möglichen niedriger chlorierten Chlorbenzole bzw. Benzol auf. In einzelnen Fällen wurden kleine Konzentrationen von Isomeren der Ausgangsstoffe gefunden, höher chlorierte Produkte traten aber nicht auf.

Dies bestätigt eindeutig den von BUNCE/RAVENAL (1977) beschriebenen Mechanismus der homolytischen Dechlorierung (Abb. 2.5.2a).

Die Zersetzung der einzelnen Chlorbenzole verläuft praktisch nach einem exponentiellen Zeitgesetz (Abb.2.5.4-8). Die mittlere Lebensdauer der Ausgangsprodukte nimmt mit dem Chlorierungsgrad von rund 45 min bei Chlorbenzol auf 3 min bei Hexachlorbenzol ab (Abb.2.5.9). Im allgemeinen sind nach ca. 1h praktisch alle Chlorbenzole einschließlich der Zwischenprodukte abgebaut.

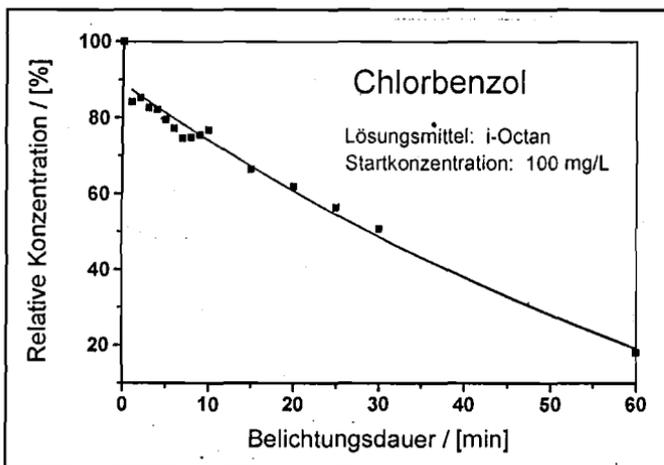


Abb.2.5.4: Photolytischer Abbau von Chlorbenzol.
 Abhängigkeit der relativen Restkonzentration c/c_0 von der Belichtungsdauer.
 Hg-Hochdruckstrahler 60 W.

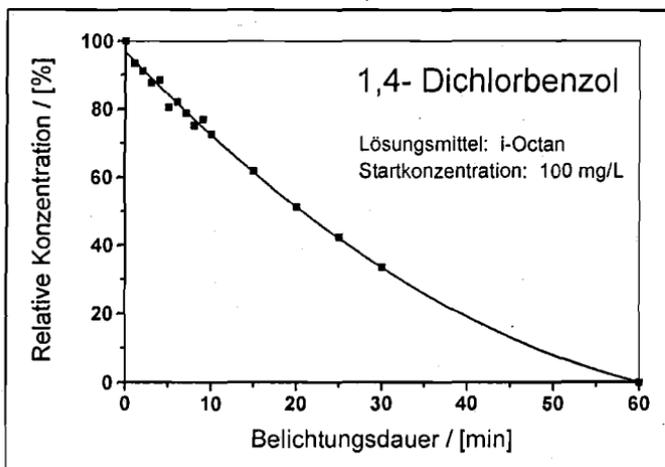


Abb.2.5.5: Photolytischer Abbau von 1,4- Dichlorbenzol.
 Abhängigkeit der relativen Restkonzentration c/c_0 von der Belichtungsdauer.
 Hg-Hochdruckstrahler 60 W.

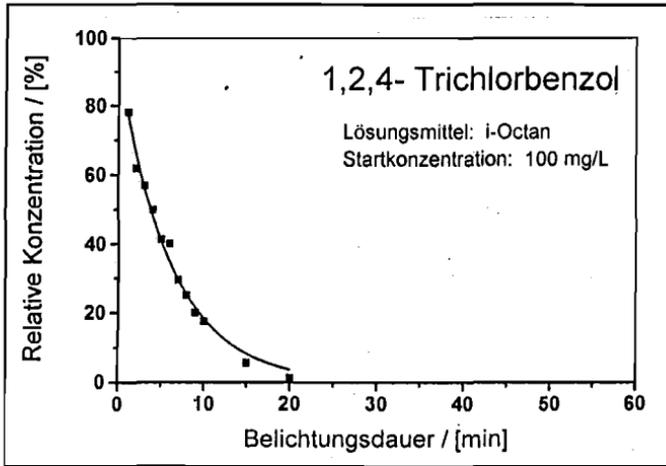


Abb.2.5.6 : Photolytischer Abbau von 1,2,4- Trichlorbenzol.

Abhängigkeit der relativen Restkonzentration c/c_0 von der Belichtungsdauer.

Hg-Hochdruckstrahler 60 W.

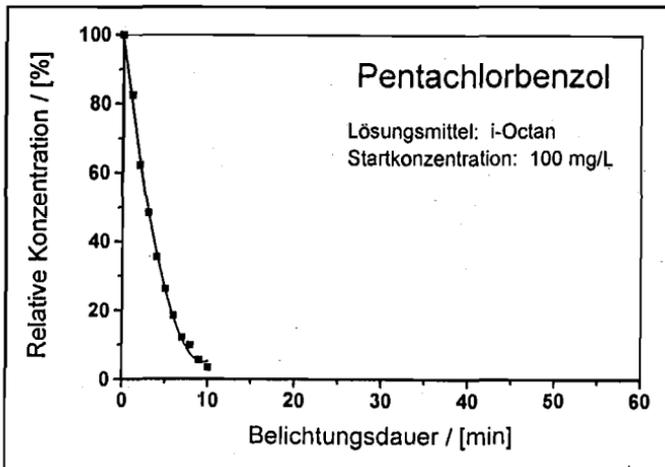


Abb. 2.5.7 : Photolytischer Abbau von Pentachlorbenzol.

Abhängigkeit der relativen Restkonzentration c/c_0 von der Belichtungsdauer.

Hg-Hochdruckstrahler 60 W.

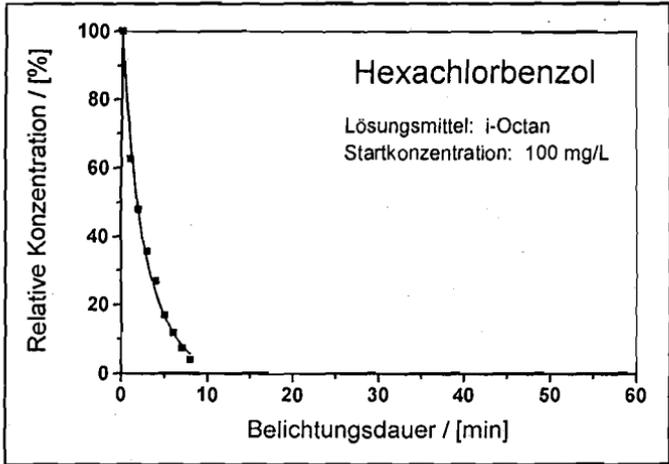


Abb. 2.5.8: Photolytischer Abbau von Hexachlorbenzol.
 Abhängigkeit der relativen Restkonzentration c/c_0 von der Belichtungsdauer.
 Hg-Hochdruckstrahler 60 W.

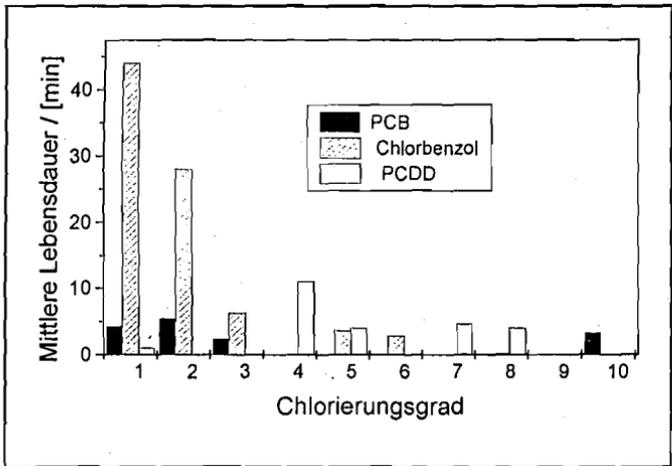


Abb. 2.5.9: Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer $\langle t \rangle$ verschiedener chlororganischer Verbindungen vom Chlorierungsgrad bei UV-Photolyse.

$$(c = c_0 \cdot \exp(-t/\langle t \rangle))$$

PCB

Es wurden PCB unterschiedlichen Chlorierungsgrades belichtet:

- Biphenyl
- 2-Chlorbiphenyl (PCB 1)
- 2,3-Dichlorbiphenyl (PCB 5)
- 2,4,5-Trichlorbiphenyl (PCB 29)
- Decachlorbiphenyl (PCB 209)

Die Zersetzung der einzelnen PCB verläuft ebenfalls nach einem exponentiellen Zeitgesetz (Abb. 2.5.10-13).

Die mittlere Lebensdauer der Ausgangsprodukte ist praktisch unabhängig vom Chlorierungsgrad und beträgt im Mittel 5 min (Abb. 2.5.9).

Das nichtchlorierte Biphenyl hat eine mittlere Lebensdauer von 4 h.

Im allgemeinen sind nach ca. 1h praktisch alle polychlorierten Biphenyle einschließlich der chlorierten Zwischenprodukte abgebaut.

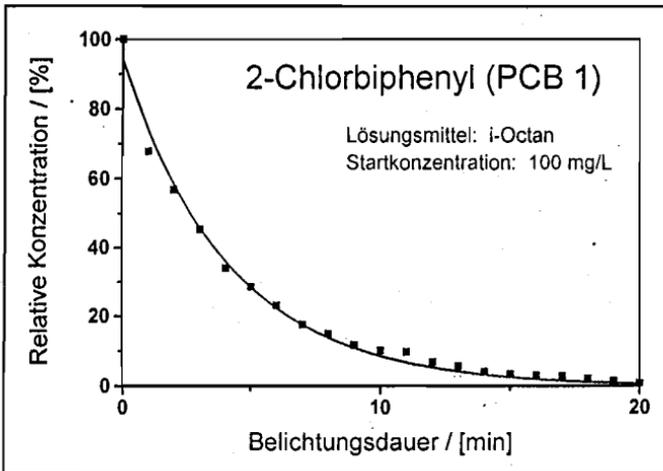


Abb. 2.5.10 : Photolytischer Abbau von 2- Chlorbiphenyl.

Abhängigkeit der relativen Restkonzentration c/c_0 von der Belichtungsdauer.

Hg-Hochdruckstrahler 60 W.

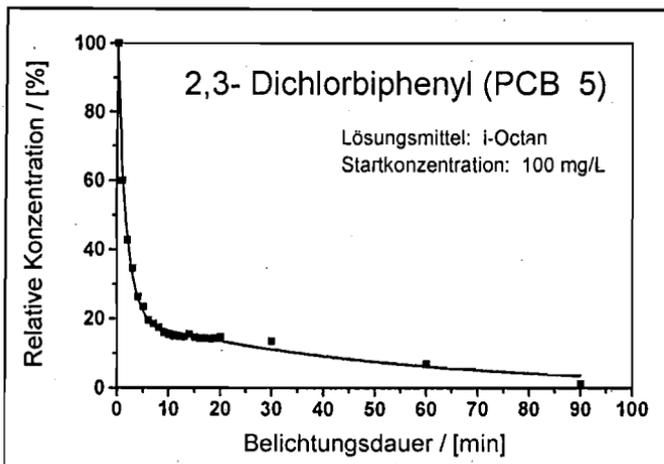


Abb. 2.5.11 : Photolytischer Abbau von 2,3- Dichlorbiphenyl.

Abhängigkeit der relativen Restkonzentration c/c_0 von der Belichtungsdauer.

Hg-Hochdruckstrahler 60 W.

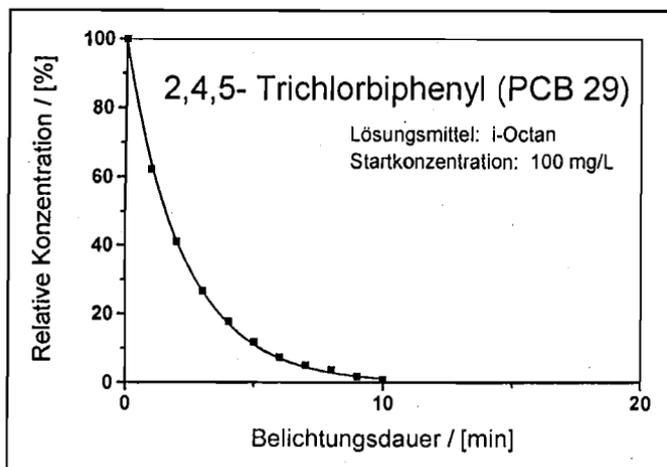


Abb. 2.5.12 : Photolytischer Abbau von 2,4,5- Trichlorbiphenyl.

Abhängigkeit der relativen Restkonzentration c/c_0 von der Belichtungsdauer.

Hg-Hochdruckstrahler 60 W.

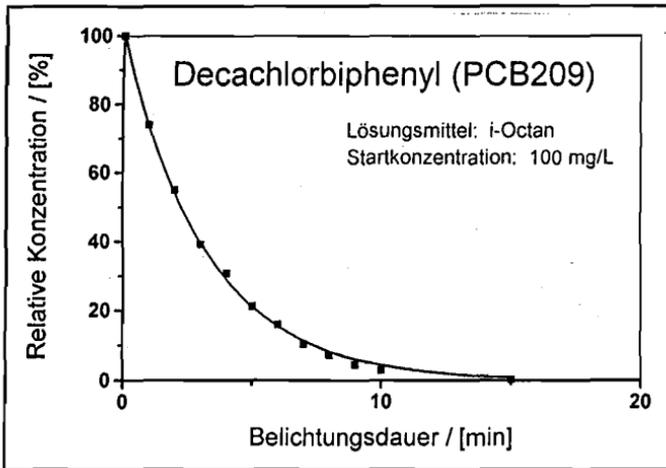


Abb. 2.5.13 : Photolytischer Abbau von Decachlorbiphenyl.

Abhängigkeit der relativen Restkonzentration c/c_0 von der Belichtungsdauer.

Hg-Hochdruckstrahler 60 W.

Dioxine

Es wurden Dioxine unterschiedlichen Chlorierungsgrades belichtet:

- 1-MCDD
- 2-MCDD
- 1,2,3,4-TCDD
- 1,2,3,7,8-PeCDD
- 1,2,4,7,8-PeCDD
- 1,2,3,4,5,7,8-HpCDD
- OCDD

Auch hier ergibt sich ein exponentieller zeitlicher Verlauf des Zersetzungsprozesses.

Die einfach chlorierten Dioxine 1-MCDD und 2-MCDD wurden in unterschiedlichen Lösungsmitteln belichtet.

Für 1-MCDD ergab sich in *i*-Octan eine mittlere Lebensdauer von 0.6 min, in Methanol von 1.2 min (Abb. 2.5.14).

2-MCDD zeigte in *i*-Octan, Methanol und in einem Methanol/Wassergemisch den gleichen Zersetzungsverlauf mit einer mittleren Lebensdauer von 1 min (Abb. 2.5.15).

Ebenso war für 1,2,3,4-TCDD die Zersetzung unabhängig vom gewählten Lösungsmittel (Abb. 2.5.16).

Die untersuchten PeCDD-Isomere zeigten deutliche Unterschiede in ihrer Stabilität, und zwar wird 1,2,3,7,8-PeCDD mit einer mittleren Lebensdauer von 4 min mehr als doppelt so schnell zersetzt wie 1,2,4,7,8-PeCDD mit 10 min (Abb. 2.5.17).

1,2,4,7,8-PeCDD ist auch stabiler als das untersuchte HpCDD und OCDD, deren mittlere Lebensdauer auch bei etwa 4 min liegt(Abb. 2.5.17, 2.5.18).

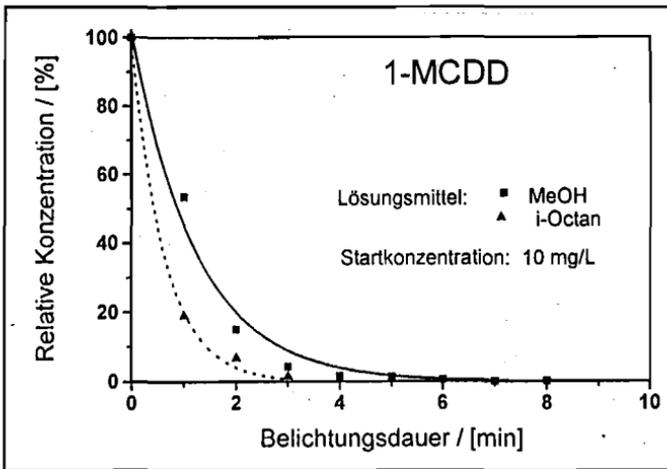


Abb. 2.5.14 : Photolytischer Abbau von 1-Monochlordibenzodioxin.
 Abhängigkeit der relativen Restkonzentration c/c_0 von der Belichtungsdauer.
 Hg-Hochdruckstrahler 60 W.

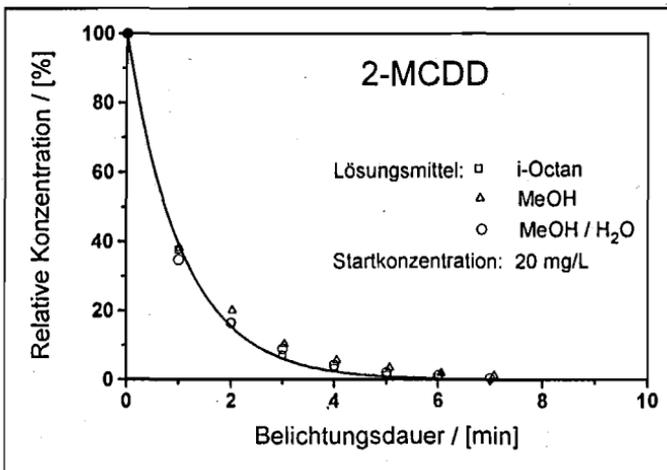


Abb. 2.5.15 : Photolytischer Abbau von 2-Monochlordibenzodioxin.
 Abhängigkeit der relativen Restkonzentration c/c_0 von der Belichtungsdauer.
 Hg-Hochdruckstrahler 60 W.

Die mittlere Lebensdauer aller untersuchten Dioxine variiert leicht mit dem Chlorierungsgrad, aber ohne erkennbare Gesetzmäßigkeit. In allen Fällen lag sie unter 11 min (Abb. 2.5.9).

Die wenigen Zwischenprodukte, die identifiziert werden konnten, sprechen für eine homolytische Dechlorierung wie bei den Chlorbenzolen.

Nach KIEATIWONG (1990) erfolgt aber nur rund 10 % des Abbaus von Tetrachlordibenzodioxin über Photodehalogenierung zu Trichlordibenzodioxin-Congeneren. Der Hauptabbau muß also über andere Pfade verlaufen, wobei die Spaltung der C-O-Bindungen mit der Bildung von chlorierten Dihydroxybiphenylen eine Rolle spielt. Obwohl die Konzentration des nachgewiesenen Dihydroxybiphenyls nur ungefähr 10% des abgebauten Dioxins entspricht, ist zur Zeit noch offen, ob es sich dabei um ein kurzlebigen Hauptzwischenprodukt handelt, oder ob es noch andere unbekannte Pfade gibt, auf denen die Hauptmenge von 80% des Eduktes abgebaut werden.

Wie die Pyrolyse können anorganische Additive auch den photolytischen Abbau von chlororganischen Verbindungen günstig beeinflussen (PELIZETTI 1988): zwei Dioxine, 2-MCDD und 2,7-DCDD, sowie 3,3'-Dichlorbiphenyl wurden in belüfteten wässrigen Suspensionen der Halbleiter TiO_2 , ZnO , CdS und Fe_2O_3 vollständig zu CO_2 und HCl zersetzt. In Einklang mit der günstigen katalytischen Wirkung auf die thermische Zersetzung von Chlorbenzolen zeigt TiO_2 die stärkste Photoaktivität.

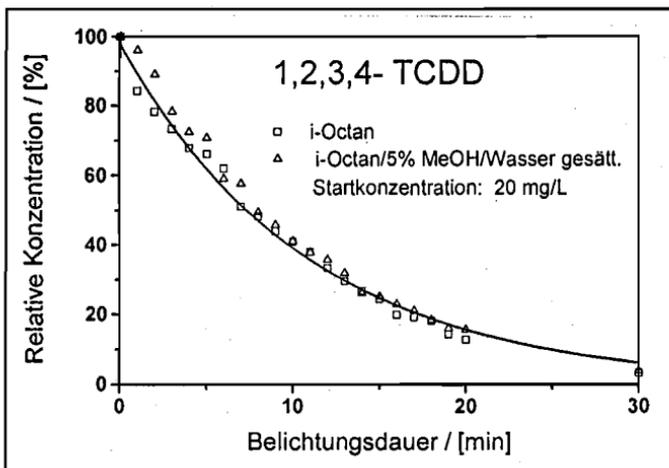


Abb. 2.5.16 : Photolytischer Abbau von 1,2,3,4-Tetrachlordibenzodioxin.
 Abhängigkeit der relativen Restkonzentration c/c_0 von der Belichtungsdauer.
 Hg-Hochdruckstrahler 60 W.

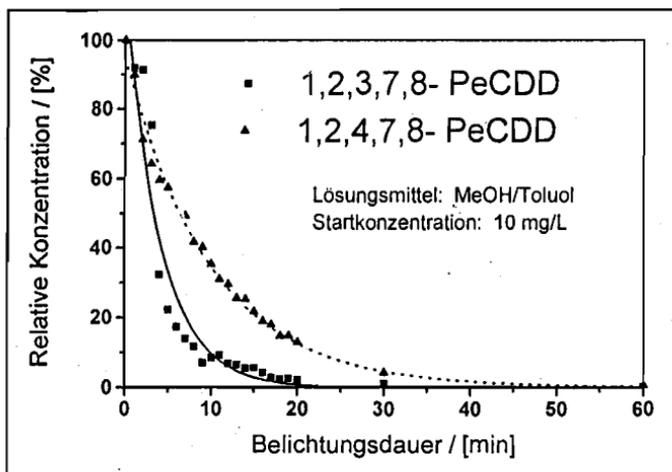


Abb. 2.5.17 : Photolytischer Abbau von Pentachlordibenzodioxinen.
 Abhängigkeit der relativen Restkonzentration c/c_0 von der Belichtungsdauer.
 Hg-Hochdruckstrahler 60 W.

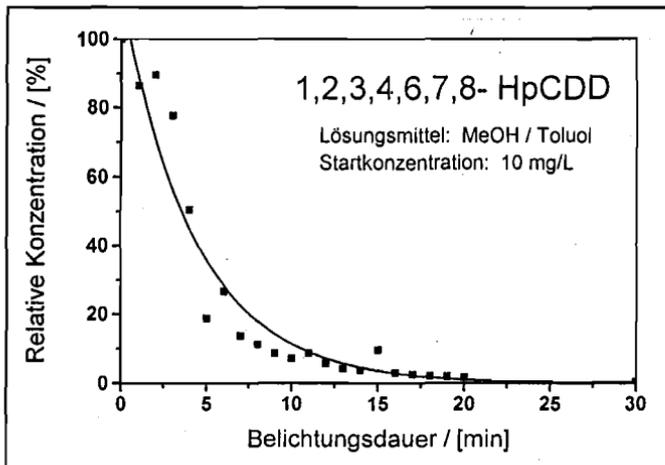


Abb. 2.5.18 : Photolytischer Abbau von 1,2,3,4,6,7,8- Heptachlordibenzodioxin.
Abhängigkeit der relativen Restkonzentration c/c_0 von der Belichtungsdauer.
Hg-Hochdruckstrahler 60 W.

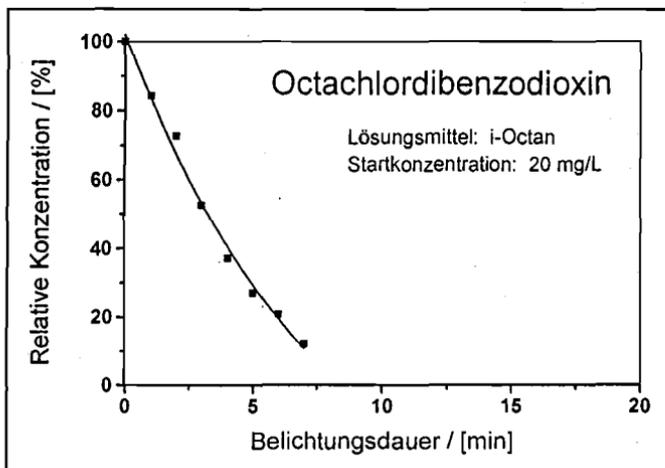


Abb. 2.5.19 : Photolytischer Abbau von Octachlordibenzodioxin.
Abhängigkeit der relativen Restkonzentration c/c_0 von der Belichtungsdauer.
Hg-Hochdruckstrahler 60 W.

3. Literaturverzeichnis

- Abbas, K. B. und E. M. Sörvik, On the thermal degradation of poly(vinyl chloride),
I. An Apparatus for investigation of early stages of thermal degradation,
J. Appl. Polymer Sci. 17 (1973) 3567-3576
- Ahling, B. und A. Lindskog, Sci. Total Environment 10 (1978) 51-59
- Arens, I.W.C.E., J. G. P. Born, W. R. Ophorst, P. Moulder und R. Low.,
Chemosphere 18 (1989) 1965-1970
- Ballschmiter, K., I. Braunmiller, R. Niemczyk und M. Swerev,
Chemosphere 17 (1988) 995-1005
- Barzen, M., Weiterentwicklung einer Versuchsanlage zur Rückgewinnung
von Aluminium und Polyethylen aus Laminatfolien,
Diplomarbeit, FH Aachen, 1991
- Bleise, A., Untersuchungen zur Pyrolyse von chloraromatischen Verbindungen unter Variation
der Pyrolysebedingungen, Dissertation, in Vorbereitung
- Bota, A. und C. Frischkorn, Active carbon from waste materials,
Ergebnisbericht Proj. X235-1 (1992)
- Brunner, P., Beitrag zur Pyrolyse von Cellulose für die Herstellung von Aktivkohlen aus
cellulosehaltigen Abfallstoffen, Dissertation, Zürich (1976)
- Bunce, N. J. und L. N. Ravenal, Modification of chlorobenzene photoreactivity through
exciplex formation, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 4150-4152

- Choudry, G. G. und O. Hutzinger, Mechanistic Aspects of the Thermal Formation of Halogenated Compounds Including Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Gordon and Breach, New York, (1983)
- Christmann, W. u. a., Combustion of polyvinylchloride - an important source for the formation of PCDD/PCDF, Chemosphere 18 (1989)
- Coenen, H., R. Eggers, E. Kriegel, Chemie-Technik 11 (1982) 1199-1204
- Cullis, C.F. und K. Friday, Proc. R. Soc. London Ser. A, 224 (1954) 308-321
- Cullis, C.F. und K. Friday, Proc. R. Soc. London Ser. A, 224 (1954) 544-551
- Cullis, C.F. und J.E. Manton, Trans. Faraday Soc. 54 (1958) 381-389
- Dougherty, R. C., The relationship between mass spectrometric, thermolytic and photolytic reactivity, in :A. Davison u. a. (Hrsg), Dynamic Chemistry, Topics in current chemistry, 45 (1974) 93-138
- Ferro, G. L. u. a. (Hrsg.), Pyrolysis and gasification, Elsevier Applied Sci. (1990)
- Flynn, J. H. und L. A. Wall, Polym. Letters 4 (1966) 323
- Gensicke, R., Neue Technologien zur Behandlung halogen-organischer Sonderabfälle, ÖKO- Institut e. V., Freiburg, Werkstattreihe Nr. 68, 1990
- Hagenmaier, H. u. a., Die Bedeutung katalytischer Effekte bei der Bildung und Zerstörung von polychlorierten Dibenzodioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen, in: Dioxin, VDI-Bericht 634 (1987) 557-585

- Härdtle, G., K. Marek, B. Bilitewski und K. Kijewski, Recycling von Kunststoffabfällen,
Erich Schmidt Verlag
- Helsel, R., E. Alperin, T. Geisler, A. Groen, R. Fox, T. L. Stoddart und H. D. Williams,
Technology demonstration of a thermal desorption- UV-Photolysis Process
for decontaminating soils containing herbicide orange, in:
Exner, J. H. (Hrsg.), Solving Hazardous Waste Problems. Learning from Dioxins.
ACS Symposium Series 338, American Chemical Society,
Washington, DC, (1987) 319-331
- Karasek, F.W., K. P. Naikwadi und A. Beard, Formation of PCDF by chlorination and
de novo reaction with FeCl₃ in petroleum refining processes,
Environ. Sci. Tech. 27 (1993) 1505-1511
- Kearney, P. C. und P. H. Mazzocchi, Photolysis, in: H. M. Freeman (Hrsg.),
Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal,
McGraw-Hill Book Company (1988)
- Kersting, J., Verfahren zum Abtrennen von Aluminiumfolien von Kunststoffolien,
insbesondere PE-Folien, Patentanmeldung
- Keuneke, R., Untersuchungen zur Vorfiltration von Oberflächenwässern über Pyrolysekoks,
Diplomarbeit, RWTH Aachen (1990)
- Kieatiwong, S., L. V. Nguyen, V. R. Hebert, M. Hackett, G. C. Miller, M. J. Miille und
R. Mitzel, Photolysis of chlorinated dioxins in organic solvents and on soils,
Environ. Sci. Technol. 24 (1990) 1575-80
- King, M. B. und T. R. Bott, Separation Sci. Tech. 17 (1982) 119-150
- Kloster, G. und K. Reisinger, Laboratory scale pyrolysis experiments using halogenated
benzenes,
J. Anal. Appl. Pyrolysis 17 (1990) 357-369

- Klusmeier, W., P. Vögler, K.-H. Ohrbach, H. Weber und A. Kettrup,
J. Anal. Appl. Pyrolysis 14 (1988) 25-26
- Kollmann, H., R. Heckler, W. Huber, S. Husung, K.-D. Sturm, F. Wendland,
Stoffströme und Emissionen durch Produktion, Verwendung und Entsorgung
von PVC,
(Kurzfassung), JÜL-Spez-543, 1990
- Kooy, L. W. u. a., Niederländisches Patent Nr. 8402641 (1986)
- Lattimer, Kroenke, J. Appl. Polym. Sci. 26 (1981) 1191
- Louw, R., J. W. Rothuizen und R. C. C. Wegman, J. Chem. Soc. Perkin Trans.
2 (1973) 1635-1640
- Müller, J., Mikropyrolytische Untersuchungen zur Zersetzung von
Kunststoff-Papier-Aluminium-Verbundmaterialien,
Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1991
- Müller, J., Thermische Zersetzung von Polyvinylchlorid und Polyvinylchlorid-Aluminium-
Verbundstoffen unter dem Einfluß von Metallchloriden,
Dissertation, in Vorbereitung
- Oudhuis, A. B., P. De Witt, P. J. J. Tromp und J. A. Moulijn,
An exploratory study of the processing of plastics, by means of pyrolysis,
with emphasis on PVC/aluminium combinations,
J. Analytical Applied Pyrolysis, 20 (1991) 331-336
- Pelizzetti, E., M. Borgarello, C. Minero, E. Pramauro, E. Borgarello und N. Serpone,
Photocatalytic degradation of polychlorinated dioxins and polychlorinated biphenyls
in aqueous suspensions of semiconductors irradiated with simulated solar light,
Chemosphere 17 (1988) 499-510

Rippen, G., *Handbuch der Umweltchemikalien*

Landsberg/Lech: ecomed (1984)

Roerden, O., K. Reisinger, W. Leymann und C. B. G. Frischkorn, A simple clean-up procedure for the quantitative determination of PCBs in complex materials,

Fresenius Z. Anal. Chem. **334** (1989) 413-17

Schmidt, H., Rückgewinnung von Aluminium aus Verbundmaterialien durch pyrolytische Behandlung, Dissertation RWTH Aachen, 1993

Berichte des Kernforschungszentrums Jülich; 2862

Schneider, J. F., G. T. Reedy und D. G. Ettinger, GC/Matrix isolation/FTIR applications:

Analysis of PCBs, J. Chromatogr. Sci. **23** (1985) 49-53

Sielschott, W., Extraktion von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen und polychlorierten

Biphenylen zur Sanierung kontaminierter Böden mit überkritischen Fluiden,

Dissertation RWTH Aachen,

Berichte des Forschungszentrum Jülich; 2624, 1992

Sielschott, W., C. Frischkorn und M. Schwuger, Sanierung von PAH- und PCB-kontaminierten Böden durch überkritische Extraktion.

Chem.-Ing.-Tech. **65** (1993)434-6

Starnes, W. H. und D. Edelson, Mechanistic aspects of the behavior of molybdenum(VI)oxide as a fire-retardant additive for poly(vinyl chloride),

Macromol. **12** (1979) 797-802

Stevenson, M. K., J. O. Leckie und R. Eliasson, Preparation and evaluation of activated carbon produced from municipal refuse, Stanford Univ. Rep. 157,(1972).

Stieglitz, L., H. Vogg, G. Zwick, J. Beck, H. Bautz, On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash,

Chemosphere **23** (1991) 1255

- Tabasaran, O. und B. Gutmann, Adsorptionseigenschaften fester Pyrolyserückstände,
Müll und Abfall 3 (1976) 65
- Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.), Pyrolyse von Abfällen, E. F. Verlag, Berlin (1985)
- Vogg, H. u. a., Recent findings on the formation and decomposition of PCDD/PCDF in
municipal solid waste incineration,
Waste Management & Research 5 (1987) 285-294
- Zielinski, J. und R. Przywarska, Charakteristik und Möglichkeiten der Verwertung des
Karbonisats aus der Pyrolyse kommunaler Abfallstoffe,
Recycling Berlin '79, Bd. 1, Berlin 1979

Seit 1. April 1994 sind bisher folgende „Materialien“ des Landesumweltamtes NRW erschienen:

- | | | |
|----|---|----------|
| 1 | Der Dynamische Daphnientest
– Erfahrungen und praktische Hinweise –
Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 44 S. | 15,00 DM |
| 2 | Umsetzung der TA-Siedlungsabfall bei Deponien
2. Abfallwirtschaftliches Fachgespräch
Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 99 S. | 15,00 DM |
| 3 | Verwertung von Elektro- und Elektronikgeräten
Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 153 S. | 20,00 DM |
| 4 | Einsatz alternativer Baustoffe in Abdichtungssystemen
Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 91 S. | 15,00 DM |
| 5 | Einwicklung im Bereich der Sonderabfallentsorgung
Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 39 S. | 15,00 DM |
| 6 | Ökologische Auswirkungen von Fischteichen auf Fließgewässer
Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 208 S. | 25,00 DM |
| 7 | Ökologische Effizienz von Renaturierungsmaßnahmen an Fließgewässern
Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 462 S. | 28,00 DM |
| 8 | Vermeidung von Bunkerbränden in Abfallverbrennungsanlagen mit Hilfe
der Infrarot-Thermographie
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 53 S. | 15,00 DM |
| 9 | Prozeßleittechnik in Anlagen der chemischen Industrie –
Anlagenschutz und sicherheitsrelevante Komponenten
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 119 S. | 20,00 DM |
| 10 | Sicherheitstechnische Hinweise und Anforderungen an Abschott- und
Entlastungssysteme aus der Sicht der Störfall-Verordnung
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 40 S. | 15,00 DM |
| 11 | Literaturstudien zum PCDD/F-Transfer vom Boden in die Nahrungskette
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 149 S. | 25,00 DM |
| 12 | Die verlust- und kontaminationsfreie Probenahme und -vorbereitung
von Wässern und Feststoffen
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 203 S. | 28,00 DM |
| 13 | Essener Verfahren zur Bewertung von Altlastenverdachtsflächen
– Erstbewertung und normierte Charakterisierung –
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 66 S. | 15,00 DM |
| 14 | Optimierung der thermischen Behandlung organischer chlorhaltiger
Problemabfälle
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 132 S. | 25,00 DM |