

## Charakterisierung von Zersetzungsprodukten – Verarbeitungs- Prozess- und Brandsimulation

Bei den bisher behandelten Beispielen wurde die Pyrolyse eingesetzt um anhand der entstehenden Zersetzungsprodukte auf die Polymerzusammensetzung und/oder die Inhaltsstoffe zu schließen.

In dem folgenden Abschnitt geht es nun darum die Pyrolyse als Screeningwerkzeug zur Bestimmung der bei der thermischen Behandlung von Stoffen entstehenden Verbindungen zu benutzen und damit letztendlich auch zu einer Abschätzung des Gefahrenpotenzials für Mensch und Umwelt zu gelangen.

In der folgenden Tabelle sind ein paar der Anwendungsszenarien und die damit zu erhaltenen Aussagen aufgelistet:

Experiment	Bedingungen	Aussage
Simulation von Arbeitsprozessen	Feste Temperatur oder Rampe unterhalb des Zersetzungspunktes  Atmosphäre: Inertgas oder Luft  große Einwaage, da eher toxische Spurenkomponenten gesucht werden.	Bestimmung der bei der Verarbeitung freigesetzten Verbindungen, qualitativ und quantitativ
Ungewollte Zersetzung durch nicht einhalten von Arbeitsparametern, z.B. durch Defekt in der Temperaturregung beim Herstellungs/Verarbeitungsprozess	Feste Temperatur oder Rampe oberhalb des bzw. über den Zersetzungspunkt  Atmosphäre: Inertgas oder Luft  kleine Einwaage, da sich wahrscheinlich der Hauptanteil der Probe zersetzt.	Bestimmung des Gefahrenpotenzials für die Menschen bzw. die Sicherheit der Produktionseinrichtung

<p>Brandsimulation ungewollter Brand</p> <p>z.B. Schwelbrand oder gut ventilierter Brand</p>	<p>Feste Temperatur, je nach Brandzustand</p> <p>Atmosphäre: Luft</p> <p>richtiges Verhältnis von Einwaage, Luftangebot und Verweilzeit beachten, sonst hohe Fehlerquelle</p>	<p>Bestimmung der bei einem Unfall evtl. in die Umwelt freigesetzten Verbindungen, Gefahrenabschätzung</p> <p>Untersuchung des Brandverhaltens</p>
<p>Brandsimulation gewollter Brand</p> <p>z.B. Simulation von Entsorgungseinrichtungen</p>	<p>Feste Temperatur ab 800 °C</p> <p>Atmosphäre: Luft</p> <p>richtiges Verhältnis von Einwaage, Luftangebot und Verweilzeit beachten, sonst hohe Fehlerquelle</p>	<p>z.B. Prüfung, ob eine Entsorgung durch Verbrennung möglich ist</p>

Bei all den Möglichkeiten die die Methode bietet ist zu beachten: es handelt sich hier um Modellversuche im Mikromaßstab. Die Ergebnisse, seien sie qualitativ oder quantitativ, dienen nur dazu einen Überblick über mögliche Verhalten bei der thermischen Behandlung von Stoffen zu erhalten. Sie ersetzen nicht die Messung vor Ort, z.B. bei der Verarbeitung von Kunststoffen, können aber hilfreiche Anhaltspunkte für eine Gefahrenabschätzung liefern.

### **Simulation von Verarbeitungsprozessen**

Hier gilt es so gut wie möglich Temperatur Atmosphäre und Verweilzeit an die Bedingungen bei der Verarbeitung anzupassen. Es kann sowohl eine Gesamtübersicht als auch eine Betrachtung von Einzelkomponenten oder Stoffklassen vorgenommen werden.

Besonders gut eignet sich die Methode zum Vergleich verschiedener Materialien oder Chargen unter exakt gleichen Bedingungen mit

relativ geringem Aufwand oder auch um das Verhalten von Materialien bei verschiedenen Temperaturen, auch quantitativ, zu vergleichen.

### **Ungewollte Zersetzung**

Auch hier gilt es sich zunächst ein Bild zu machen was im Fall der Fehlfunktion passieren würde. So spielt es, abhängig vom Material, eine nicht unwesentliche Rolle ob eine Zersetzung durch langsames Erhitzen oder eine schnelle Pyrolyse ausgelöst wird. Dies ist umso stärker zu berücksichtigen wenn die Atmosphäre oxidativ ist.

### **Atmosphäre**

Während es in inerte Atmosphäre lediglich gilt die Versuchsparameter aus der Praxis möglichst genau zu reproduzieren und nebenbei noch ein Auge auf mögliche Fehlerquellen durch die Miniaturisierung zu haben, ist es unter Luft schon komplizierter.

Bei Versuchen zur Verarbeitungssimulation unterhalb des Zersetzungspunktes bleibt noch nicht viel zu beachten. Bewegt man sich jedoch in den Bereich der oxidativen thermischen Zersetzung, z.B. bei der Simulation von Brandzuständen, so gibt es einige wesentliche Punkte zu beachten.

### **Simulation von Brandzuständen**

Bei der Simulation von Brandzuständen ist es besonders wichtig, das richtige Verhältnis von Probe, Luftmenge und Verweilzeit (Verhältnis von Ofengröße - Durchmesser und Länge - zur Strömungsgeschwindigkeit) einzuhalten. Dies ist umso wichtiger je höher die Temperatur wird.

In der Praxis sind, zumindest bei einem Freibrand unzählige viele verschiedene gleichzeitig vorherrschende Brandzustände denkbar. Am äußeren Rand eines Brandes werden Temperatur und Luftangebot sicher anders sein als in seinem Zentrum. Zur Charakterisierung eines realen Brandes kann in einem Feldversuch der Verbrennungsluft-

verhältnis (Lambda), auch Luftverhältnis oder Luftzahl genannt bestimmt werden. Der Lambda-Wert gibt das Verhältnis der zur Verbrennung zur Verfügung stehenden Luftmasse zu der zur vollständigen Oxidation erforderlichen Luftmasse dar. Bei einer vollständigen Verbrennung liegt der Lambda-Wert also mindestens bei 1,0 betragen (siehe Wikipedia).

Bei der Simulation im Mikromaßstab können lediglich einzelne spezifische Brandzustände erzeugt werden. Aufgrund der geringen Mengen und der kurzen Versuchsdauer kann jedoch kein Lambda-Wert bestimmt werden.

Deshalb kann man sich hierbei mit dem  $\alpha'$ -Wert behelfen. Er ist ein Maß für den Grad der Oxidation des im Material enthaltenen Kohlenstoffs.

$$\alpha' = \frac{C(\text{CO}_2/44) + C(\text{CO}/56)}{C(\text{C}/12)}$$

Wird der gesamte im Molekül enthaltene Kohlenstoff zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt, dann erhält  $\alpha'$  den Wert 1. Dann spricht man von einer vollständigen Verbrennung. Die ist z.B. das Ziel bei der Simulation einer sicheren thermischen Entsorgung (Müllverbrennung). Hier sollte bei 800 °C der Wert bei >0,9 besser jedoch nahe 1 liegen. Bei einem Wert ab 0,8 kann man von einem gut ventilierten Brand (Freibrand, 800-900 °C) und bei < 0,6 von Brand mit Sauerstoffunterschuß (Schwelbrand, 600 °C) sprechen. Der simulierte Brandzustand kann also über die beiden Parameter  $\alpha'$  und Temperatur recht gut charakterisiert werden.

#### Fehlerquellen:

Bei der oxidativen Pyrolyse / Brandsimulation spielen die experimentellen Bedingungen eine wesentlich größere Rolle als bei der Pyrolyse in Inertgas. Über die Auswahl der Parameter wie Einwaage, Verweilzeit und Luftangebot kann ein fast beliebiges ( auch beliebig „falsches“) Ergebnis erzeugt werden.

Fehlerquelle: Hohe Temperatur, zu hohe Einwaage, kurze Verweilzeit

Die Verbrennung verläuft unvollständig. Der  $\alpha'$ -Wert bleibt deutlich unter 1. Hoher CO-Anteil im Pyrolysegas. Es können noch deutliche Mengen an unverbrannten organischen Zersetzungsprodukten nachgewiesen werden. Aufgrund der kurzen Verweilzeit sind nur geringe Mengen an Sekundärprodukten (Aromaten) und evtl. HCN (bei Stickstoffverbindungen) im Pyrogramm zu finden.

Fehlerquelle: Hohe Temperatur, zu hohe Einwaage, lange Verweilzeit:

Die Verbrennung verläuft unvollständig. Der  $\alpha'$ -Wert bleibt deutlich unter 1. Die unverbrannten organischen Zersetzungsprodukte (z.B. Acetylen) rekombinieren zu aromatischen Verbindungen. Bei stickstoffhaltigen Proben tritt eine stark erhöhte HCN-Bildung auf. Ein stark ausgeprägtes Aromatenspektrum und ggf. HCN sind ein deutlicher Hinweis auf diese Fehlerquelle.

## **Geometrie des Ofens**

Es muss ein bestimmtes Verhältnis von Ofendurchmesser zu Ofenlänge und der Probeneinwaage eingehalten werden, damit bei der Zersetzung auch eine ausreichende Durchmischung der Pyrolysegase mit der Verbrennungsluft erfolgen kann. Ist z.B. der Ofendurchmesser zu klein, kann keine ausreichende Durchmischung mit der Luft erfolgen und es treten Nebenreaktionen auf. Ist die Ofenlänge zu kurz, dann reicht die Verweilzeit nicht zur vollständigen Oxidation.

## **Ausprobieren**

Es gilt also auszuprobieren ob sich ein System für Brandversuche eignet. Variieren Sie die Substanzmenge und die Strömungsgeschwindigkeit, prüfen Sie bei 800 °C den jeweils den  $\alpha'$ -Wert und beobachten Sie das Pyrogramm, Es sollte fast nur noch den CO<sub>2</sub>-Peak aufweisen. Wichtig ist, dass die Zersetzungsgase sich zu-

sammen mit ausreichend Luft ausreichend lange durch die Heiße Zone des Ofens bewegen.

### **Bestimmung des Ausbrandfaktors $\alpha'$**

Zur Bestimmung von  $\alpha'$  müssen die CO und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Brandgas quantitativ bestimmt werden. Der Kohlenstoffgehalt muss bekannt sein, notfalls mit Elementaranalyse bestimmt werden. Eine direkte gaschromatographische Bestimmung scheidet aus, da Luft als Trägergas zum Einsatz kommt. Es bieten sich vor allem zwei Methoden an.

1. Direkte Kopplung der Pyrolyseapparatur mit einem optischen Detektor für CO und CO<sub>2</sub> zu koppeln, das Pyrolysegas durchzuleiten und das erhaltene Signal zu integrieren.

Vorteil: Experiment und Endbestimmung sind eine Einheit.

Nachteil: Kalibrieraufwand, bei tiefen Temperaturen läuft die Verbrennung evtl. langsam ab und so können langgezogene, „verwaschene“ Signale auftreten.

2. Einleiten des Pyrolysegas in einen evakuierten Gassammelbeutel oder eine evakuierte Gassammelröhre.

Vorteil: Die Messungen sind oft genauer als nach Methode 1.

Nachteil: Es muss eine zweite Messstrecke zur Endbestimmung bereit stehen.

### **Generelles zu Messungen unter Luftatmosphäre**

Soll die Pyrolyse in Luftatmosphäre erfolgen, dann müssen während der thermischen Reaktion die Pyrolysegase zunächst auf der Trennsäule kryofokussiert werden, da eine Erhitzung der Trennphase zusammen mit Luft diese schädigen würde. Nach dem Experiment muss die Trennsäule dann erst mit Trägergas luftfrei gespült werden, bevor die Trennung beginnen kann. Während dieser gesamten Zeit ist es also notwendig die Kryofokussierung aufrecht zu erhalten.

Moderne Geräte kryofokussieren Punktweise mit flüssigem Stickstoff bei -196 °C. Dies scheint auch mit Luft als Trägergas gut zu funktionieren., da die gekühlte Stelle sehr kurz ist.

Bei manueller Kryofokussierung wird jedoch oft eine größere Schleife der Trennkapillare in ein Dewargefäß mit tiefkaltem Stickstoff getaucht. Hier kann es zu Kondensation der Sauerstoffs aus der Luft kommen. Dadurch bildet sich ein Pfropfen in der Kapillare, der sich von Zeit zu Zeit wieder löst. Es entstehen Druckschwankungen im Injektor, die ein konstantes Splitverhältnis im Injektor verhindern und somit auch nur halbwegs quantitative Aussagen verhindern. Abhilfe kann hier der Einsatz von flüssigem Argon bieten, das seinen Siedepunkt bei  $-186\text{ °C}$  hat.