

Mathematische Modellierung und experimentelle Untersuchungen zur Pyrolyse von Abfällen in Drehrohrsystemen

Dipl.-Ing. **H.-J. Gehrmann**, Clausthal-Zellerfeld;
Prof. Dr. **A. Fontana**, Brüssel/B; Prof. Dr.-Ing. **M. Beckmann**, Weimar

1 Einleitung

Im Bereich der thermischen Behandlung von Abfällen werden Pyrolyseprozesse u.a. als Prozesseinheit in Kombination mit einer weiteren Vergasungs- oder Verbrennungseinheit (wie z.B. im R21- Verfahren von Mitsui-Babcock in Japan) eingesetzt. Darüber hinaus werden sie für speziell aufbereitete Abfallfraktionen (z.B. Ersatzbrennstoffe) als Prozesseinheit vor einem Kraftwerkskessel (z.B. Con-Therm- Verfahren in Deutschland) genutzt. Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit, Pyrolyseprozesse zur unmittelbaren Wertstoffrückgewinnung (z.B. Plexiglas, kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe) und zur Ersatzbrennstoffaufbereitung in der Grundstoffindustrie (Zement, Stahl u.a.) einzusetzen. Als Apparate werden für die Pyrolyse von Abfällen häufig Drehrohrsysteme verwendet.

Für die Optimierung eines bereits bestehenden Prozesses, z.B. im Hinblick auf den maximal möglichen Durchsatz bei gleich bleibender Qualität der Pyrolyseprodukte oder für die Einstellung der Betriebsparameter bei einem unbekanntem Einsatzstoff, kann ein mathematisches Modell eine erste Abschätzung für die Einstellung betrieblicher Parameter geben. Darüber hinaus kann man mit einem Modell für neu zu konzipierende Anlagen konstruktive Parameter ermitteln oder überprüfen.

Um den Pyrolysevorgang in einem Drehrohr mit einem mathematischen Modell beschreiben zu können, müssen der Feststofftransport und die spezifischen Umsatzvorgänge jeweils in Abhängigkeit von den konstruktiven Parametern, wie z.B. Drehrohrdurchmesser und Drehrohrlänge sowie betrieblichen Parametern, wie z.B. Drehrohrneigung, Drehzahl, Durchsatz und Temperaturverlauf über der Länge beschrieben werden. Prozessmodelle lassen sich üblicherweise in ein Reaktormodell und in ein sog. Basismodell unterscheiden. Mit dem Reaktormodell wird das Verhalten des Feststoffes im Reaktor (Verweilzeitverhalten), mit Hilfe des Basismodells die Stoff- und Wärmeübertragung sowie die Umsatzvorgänge simuliert.

Abfälle sind i.d.R. heterogen mit großen Schwankungen zusammengesetzt und die chemischen Umsatzvorgänge verlaufen entsprechend komplex, so dass die zugehörigen

Stoffdaten sehr schwierig bzw. mit großem Aufwand zu ermitteln sind. Daher bietet sich für den vorliegenden Fall die Beschreibung der Umsatzvorgänge durch zusammengefasste Reaktionsmechanismen für ein Partikelkollektiv an.

Die Bewegung des Feststoffes im Drehrohr kann in einzelnen Abschnitten als homogen durchmischt, jedoch ohne nennenswerte Rückvermischung über der gesamten Länge angesehen werden.

Im vorliegenden Beitrag wird ein mathematisches Modell zur Pyrolyse von Abfällen in Drehrohrsystemen vorgestellt. Zuerst wird das Reaktormodell im Zusammenhang mit dem Feststofftransport beschrieben. Danach wird auf das Basismodell, welches Stoff- und Wärmeübertragung einschließlich chemischer Reaktionen enthält, eingegangen. Die theoretisch ermittelten Modellergebnisse werden mit experimentellen Daten einer Pilotanlage (40 kW elektrische Beheizung) verglichen.

2 Reaktormodell (Verweilzeitmodell)

Für das Verweilzeitmodell wird ein kontinuierliches Maximum-Gradienten-Modell verwendet, das auf geometrisch-analytischen Grundlagen aufbaut [1, 2, 3]. Der Reaktor wird in Zonen unterteilt, wobei innerhalb einer Zone kein Gradient über der Höhe herrscht. In axialer Richtung wird für jede Zone ein Bilanzwert errechnet. Damit entspricht eine Zone einem Rührkessелеlement (RK- Element). Die Vernachlässigung von Gradienten über der Betthöhe, d.h. die Annahme von einzelnen RK-Elementen ist aufgrund des guten Durchmischungsverhaltens in Drehrohrsystemen und dem nahezu Kolbenströmerverhalten über der Länge zulässig. Erwähnt sein in diesem Zusammenhang die theoretischen und experimentellen Untersuchungen von Wocadlo [4], bei denen sich aus der Berechnung nahezu keine Unterschiede der Betttemperaturen und der Temperaturen auf der Bettoberfläche ergaben. Als kontinuierliches Maximum-Gradienten-Modell wird hier der Ansatz nach Austin [1] gewählt, mit dem in Abhängigkeit von Betriebs- und konstruktiven Parametern der Verlauf der Schütthöhe $h(z)$ bzw. des Füllwinkels $\varepsilon(z)$ sowie die Verweilzeit berechnet werden können.

Das Verweilzeitmodell liefert für das gesamte Prozessmodell folgende Parameter:

- den Füllwinkelverlauf $\varepsilon(z)$ (**Abbildung 1**) mit den daraus ableitbaren Größen Füllhöhe $h(z)$, Füllgrad $\phi(z)$, den entsprechenden Flächenanteilen von mit Solid bedeckter Fläche F_{WS} , Oberfläche des Solids zur Gasseite F_{SG} und freier Wandfläche F_{WG} , deren Kenntnis für die Wärmeübertragung erforderlich sind und
- die mittlere Verweilzeit τ , sowie Einzelverweilzeiten Δt_i für jedes RK- Element i .

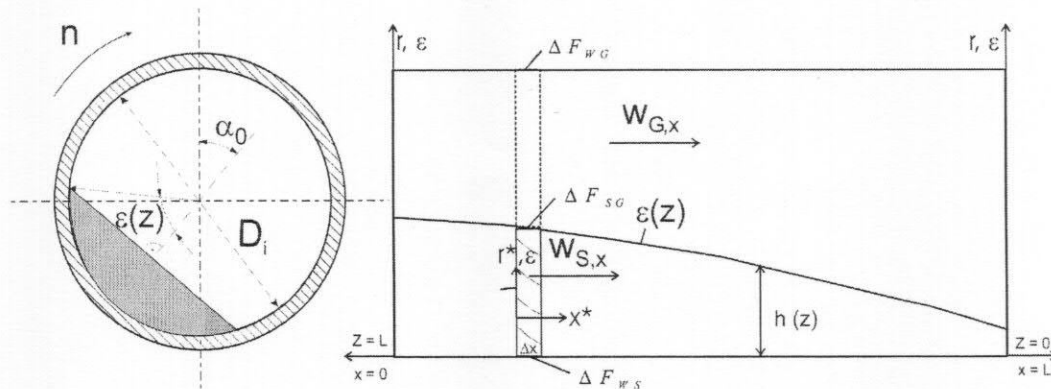


Abb. 1. Modellvorstellung für das Verweilzeitmodell nach Austin [1]

Mit wenigen Kaltversuchen zum Verweilzeitverhalten kann für einen unbekanntes Einsatzstoff der Füllwinkelverlauf nach dem Modell von Austin [1] bestimmt werden nach:

$$\left(\frac{M \cdot z}{R}\right) = \int_{\epsilon(z=0)}^{\epsilon(r)} \frac{M^2 \cdot \sin \epsilon \cdot d\epsilon}{\sin^3 \epsilon - \left[\sin^6 \epsilon - M^2 \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot C}{M} \cdot \sin^3 \epsilon\right) \right]^{0,5}} \quad (0-1),$$

mit $M = \left(\frac{2 \cdot \dot{m}_s}{K}\right)$ und $C = \left(\frac{\tan \beta}{\cos \alpha_0}\right)$ (0-2), (0-3) sowie

$$K = 2/3 \cdot B \cdot \rho_s \cdot 2 \cdot \pi \cdot n \cdot R^3 \cdot \cot \alpha_0 \quad (0-4).$$

Die Gleichungen (2-1) bis (2-4) gelten nur für geringe mittlere Füllgrade zwischen 5 und 20 %. Der in Gleichung (2-4) befindliche Materialfaktor B ist ein experimentell zu ermittelnder dimensionsloser Stoffparameter, der physikalisch das Verhältnis der Verweilzeit eines Partikels im Bett zur Gesamtverweilzeit für einen Umlauf im Bett und auf der Oberfläche beschreibt. Für Sand mit einer Kornspektrum von 1,5 mm bis 4 mm und einem Mittelkorn von 2,3 mm ergibt sich ein B von 0,624. Für Silikoncarbidpartikel wird in der Literatur [5] ein Materialfaktor von 0,51 angegeben.

Über die Durchführung und Auswertung von Verweilzeituntersuchungen wurde in [2, 3] berichtet.

3 Basismodell

Bei dem Basismodell wird ein Zonelement (RK- Element) herausgegriffen und bilanziert. Das Basismodell beschreibt die Massen- und Energiebilanz sowie die Umsatzvorgänge am einzelnen RK- Element.

3.1 Massenbilanz

Das RK-Element befindet sich zur Zeit Δt an einem bestimmten Ort des Drehrohres Δx . Aus der Sicht des mitfahrenden Beobachters tritt der Gasstrom $m_{G,x-\Delta x}$ ein und $m_{G,x}$ aus. Je nach Umsatz im Feststoff wird ein bestimmter Massenstrom $\Delta m/\Delta t$ aus dem Solid freigesetzt. Damit verringert sich die Masse des Solids entsprechend und die des Gases nimmt zu.

Ein Ansatz für $\Delta m/\Delta t$ wird im Zusammenhang mit der Kinetik in Abschnitt 3.3 gegeben. Das Gas wird als stationäre Strömung betrachtet, die relativ zum Feststoff schnell über das Volumenelement streicht. Das Festbett wird hingegen als quasi-ruhend angenommen.

$$\text{Es gilt für das Gas: } m_{G,x-\Delta x} + \frac{\Delta m}{\Delta t} - m_{G,x} = 0 \quad (0-1)$$

3.2 Energiebilanz

Das Drehrohr ist von außen indirekt beheizt und die Drehrohrwand gibt die Wärme über Leitung, Konvektion und Strahlung an das Solid und das Gas ab. Die Wandtemperatur wird als konstant angenommen. Die Berechnung der einzelnen Wärmeströme erfolgt nach den Ansätzen für den Dreieraustausch Wand-Gas-Solid.

Während der Zeit Δt wird Wärme instationär durch Leitung von der Wand in die erste Partikellage und durch Strahlung über die Partikelzwischenräume zwischen der Wand und der ersten Partikellage übertragen. Die Berechnung erfolgt gemäß dem Ansatz von Schlünder [6], bei dem von einer Reihenschaltung von Wärmeübertragungswiderständen von der Wand in die erste Partikellage ausgegangen wird.

Durch die Betrachtungsweise „Mitfahrender Beobachter“ entfallen für den Feststoff in Bewegungsrichtung die zu- und abfließenden Wärme-, Stoff- und Enthalpieströme. In radialer Richtung können Stoff- und Wärmeströme über die Oberfläche des Volumenelementes ΔV ein- und austreten. Wärmeströme in horizontaler Richtung werden nicht betrachtet. Die jeweilige Endtemperatur für das RK-Element in dem betrachteten Zeitraum Δt ist die Bilanztemperatur.

3.2.1 Energieströme im Rührkessellement

Die nachfolgend aufgeführten Gleichungen nach **Abbildung 2** gelten für nur ein RK-Element. Daher wird auf eine Indizierung für weitere RK-Elemente vor und nach dem hier betrachteten Element verzichtet.

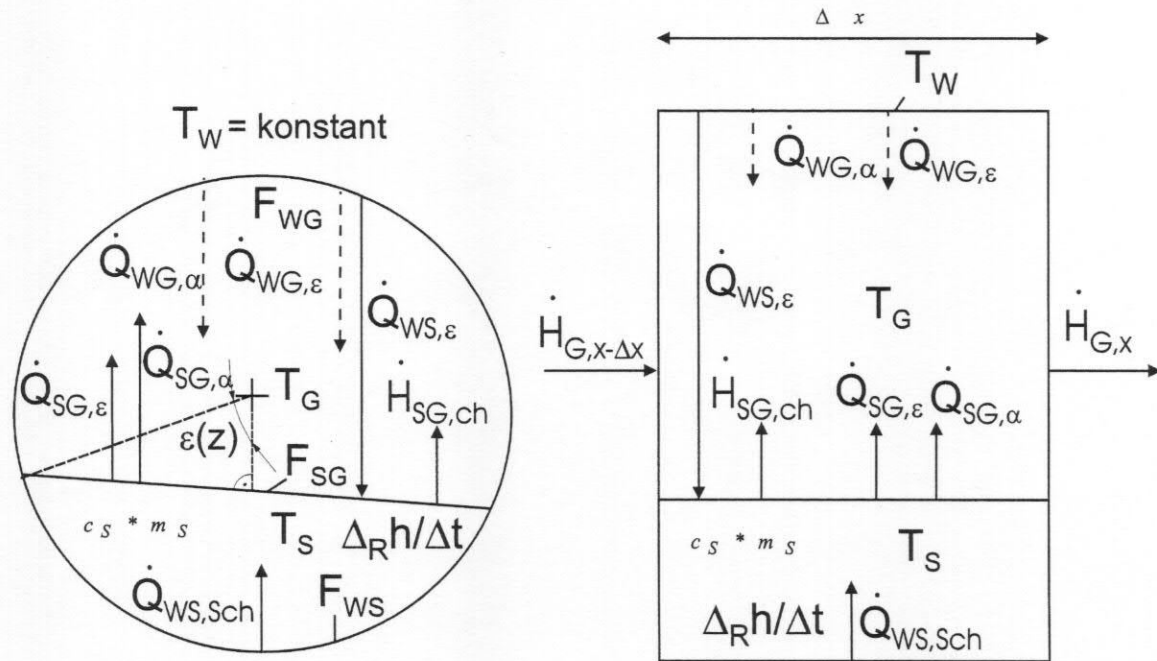


Abb. 2: Energieströme im Rührkessелеlement Solid und in der Gasphase

- Wärmestrom durch Strahlung von der Wand in die Gasphase $\dot{Q}_{WG,\epsilon}$,
- Wärmestrom durch Konvektion von der Wand in die Gasphase $\dot{Q}_{WG,\alpha}$,
- Wärmestrom von der schüttungsseitigen Wand in das Solid durch Strahlung und Leitung $\dot{Q}_{WS,Sch}$,
- Wärmestrom von der dem Solid gegenüberliegenden Wand durch Strahlung unter Berücksichtigung der Sekundärstrahlung des Gases $\dot{Q}_{WS,\epsilon}$,
- Wärmestrom vom Solid ins Gas durch Konvektion $\dot{Q}_{SG,\alpha}$,
- Wärmestrom vom Solid ins Gas durch Strahlung unter Berücksichtigung der Sekundärstrahlung der gegenüberliegenden Wand $\dot{Q}_{SG,\epsilon}$,
- Enthalpiestrom der flüchtigen Komponenten vom Solid ins Gas $\dot{H}_{SG,ch}$

3.2.2 Energiebilanz für das Solid

Die Änderung der Enthalpie des Feststoffes ist gleich der Summe aller ein- und austretenden Wärme- und Enthalpieströme und Wärmesenken (gemäß Abb. 2).

$$\frac{dH_S}{dt} = \frac{d(m_S * c_{S,0S} * (T_S - T_0))}{dt} = \dot{Q}_{WS,Sch} + \dot{Q}_{WS,\epsilon} - \dot{Q}_{SG,\alpha} - \dot{Q}_{SG,\epsilon} - \frac{dm_S}{dt} * |\Delta h_R| \quad (0-2).$$

3.2.3 Energiebilanz für das Gas

Die Gaskonzentrationen werden zunächst als konstant angenommen, da in der derzeit vorliegenden Modellphase noch keine Berechnungen der Spezies berücksichtigt sind. Wie im Zusammenhang mit der Massenbilanz bereits erwähnt, wird das Gas als stationäre Strömung betrachtet, die relativ zum Feststoff schnell über das Volumenelement streicht.

$$\frac{dH_G}{dt} = 0 = \dot{H}_{G,x-\Delta x} + \dot{H}_{SG,ch} + \dot{Q}_{SG,\varepsilon} + \dot{Q}_{SG,\alpha} + \dot{Q}_{WG,\alpha+\varepsilon} - \dot{H}_{G,x} \quad (0-3).$$

Für eine erste Validierung des Reaktor- und Basismodells wird zunächst der Aufheizvorgang in dem Pilotdrehrohr ohne chemische Reaktionen mit Sand als Modelleinsatzstoff untersucht.

Abbildung 3 zeigt dementsprechend den Verlauf von berechneten Solid- und Gastemperaturen ohne Quell- und Senkterme für eine Wandtemperatur von 300 °C und 500 °C.

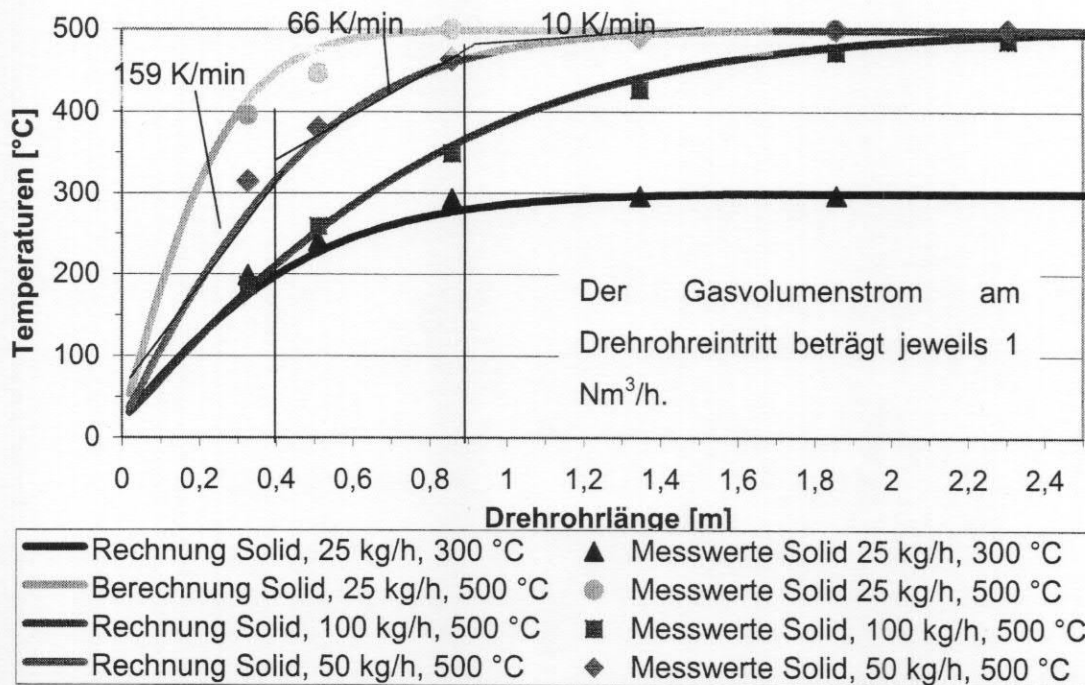
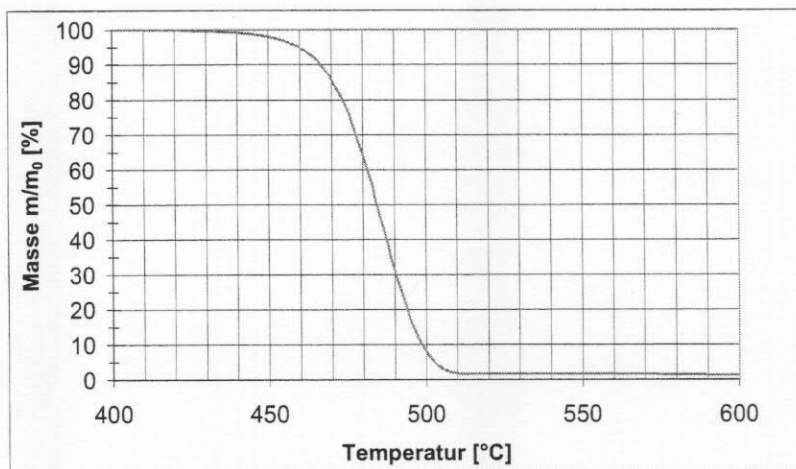


Abb. 3. Temperaturverläufe Solid und Gas ($\Delta m/\Delta t = 0$)

Es ist zu erkennen, dass zwischen den experimentell ermittelten Daten und den Modellergebnissen auch bei Variation der Betriebsparameter (Durchsatz und Wandtemperatur) eine gute Übereinstimmung besteht.

3.3 Umsatzvorgänge

Der Umsatzverlauf wird aus Versuchen an einer Thermowaage (TGA) ermittelt. Die bei diesen Versuchen eingestellte Aufheizfunktion $\vartheta = f(t)$ wird zunächst als Annahme vorgegeben. Die Ergebnisse bzgl. des Umsatzes aus den TGA- Untersuchungen fließen dann in das Modell ein und es ergibt sich eine Aufheizfunktion $\vartheta = f(L)$ bzw. mit Hilfe des



Verweilzeitmodells $\vartheta = f(t)$ über der Drehrohlänge. Die vorgegebene Aufheizfunktion ist mit der berechneten zu vergleichen und gfls. muss bei Nichtübereinstimmung beider Funktionen eine erneute Untersuchung in der Thermowaage erfolgen.

Abb. 4. Ergebnis aus einer Thermowaagenuntersuchung zur Zersetzung von PE

Bei der Vorgabe einer ersten Aufheizfunktion geht man wie folgt vor: Aus dem Prozessmodell wird für einen Einsatzstoff eine axiale Temperaturverteilung im Solid zunächst ohne Reaktion errechnet (Abb. 3).

Diese dient, wie oben erwähnt, als Vorgabe für die Untersuchungen an der Thermowaage. Unterteilt man die Kurve z.B. in 3 Abschnitte, so kann für jeden Abschnitt eine Aufheizrate bestimmt werden, die in der Thermowaage entsprechend „nachgefahren“ wird. In **Abbildung 4** ist als Beispiel für eine konstante Aufheizrate von 10 °K/min sich ergebende Massenabnahme von PE über der Temperatur dargestellt. Die Massenabnahme kann durch folgende Funktion angenähert werden:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{\infty} * \exp\left[-\frac{E}{R*T}\right] * (1-\alpha)^n \text{ nach [7] mit } \alpha = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_{\infty}} \text{ (0-4), (0-5).}$$

Darin bedeutet m_0 die Ausgangsmasse zum Zeitpunkt $t = 0$, $m(t)$ die aktuelle Masse zum Zeitpunkt t und m_{∞} die Rückstandsmasse.

Für die Einbindung des Umsatzvorganges in das Modell wird die pro Zeitintervall dt umgesetzte Masse dm_s/dt aus Gl. (3-2) benötigt. Aus der Umsatzfunktion (3-4) ergibt sich nach Einsetzen der entsprechenden Massenströme für die RK-Elemente Δx :

$$\frac{\Delta m_s}{\Delta t} = (\dot{m}_0 * \Delta t_0 - \dot{m}_\infty * \Delta t_\infty) * k_\infty * \exp\left[-\frac{E}{R * T}\right] * \left[1 - \frac{(\dot{m}_0 * \Delta t_0 - \dot{m}_s(t) * \Delta t)}{(\dot{m}_0 * \Delta t_0 - \dot{m}_\infty * \Delta t_\infty)}\right]^n \quad (0-6)$$

Aus dem Umsatzverlauf der TGA- Untersuchung (Abb. 4) wurden mit Hilfe der Fehlerquadratminimierung die kinetischen Parameter wie folgt bestimmt:

$$n = 0,77, E = 262 \text{ kJ/mol}, k_\infty = 9,10 * E^{15} \text{ s}^{-1}.$$

Mit dem Modell lässt sich nun unter Berücksichtigung des Umsatzes der in **Abbildung 5** als Beispiel dargestellte Temperaturverlauf für 90 kg/h Sand und 10 kg/h PE berechnen.

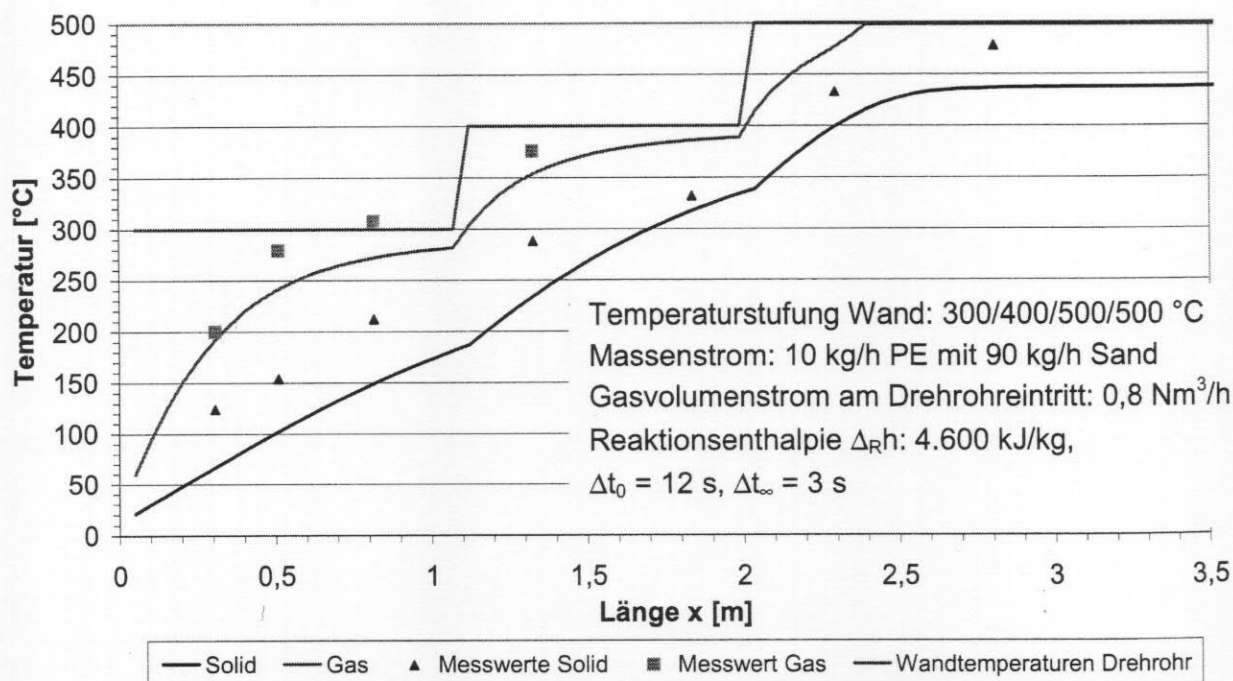


Abb. 5. Berechneter und gemessener Temperaturverlauf im Feststoff und im Gas

Mit Hilfe dieses vereinfachten mathematischen Modells und den empirisch ermittelten effektiven Parametern, wie z.B. der Materialfaktor B und den kinetischen Daten, können ohne Umsatz gute (Abb. 3) und mit Umsatz von PE (Abb. 5) ohne weitere Anpassung tragfähige Übereinstimmungen von Rechen- und Messwerten erzielt werden.

Im nächsten Schritt müssen die Untersuchungen auf gemischte Abfallfraktionen erweitert und die Tragfähigkeit des Modellansatzes entsprechend überprüft werden. Diese Aufgabe ist derzeit in Bearbeitung.

4 Symbolverzeichnis

$\Delta F_{WG; SG, WS}$	Flächenanteil Wand- Gas, Solid- Gas, Wand- Solid [m^2]
z, x	Laufvariablen [m]; L Drehrohrlänge [m]
$\varepsilon(z)$	Füllwinkelverlauf [-]; α_0 Schüttwinkel [$^\circ$ rad]
$h(x)$	Füllhöhe [m]; Δx Rührkessellänge [m]
m_s	Massenstrom Solid [kg/h]; R 8,314 kJ/(kmol K)
α_0	Schüttwinkel [$^\circ$]; ε halber Füllwinkel [$^\circ$ rad]
R	Drehrohrradius [m]; k_∞ Häufigkeitsfaktor [1/s]
$T_{G, x-\Delta x}$	Bilanztemperatur Gas des vorherigen RK-Elements [$^\circ$ K]
$T_{S, x-\Delta x}$	Bilanztemperatur Solid des vorherigen RK-Elements [$^\circ$ K]
$T_{G; S}$	Bilanztemperatur Gas, Solid des aktuellen RK-Elements [$^\circ$ K]
D_i	Innendurchmesser Drehrohr [m]
n	Drehzahl [u/min], Exponent der Reaktionsordnung [-]
$w_{S/G, x}$	axiale Geschwindigkeit von Solid und Gas [m/s]
β	Drehrohrneigungswinkel [$^\circ$]
ρ_s	Schüttdichte Solid [kg/m^3]
n	Drehzahl Drehrohr [min^{-1}]
B	Materialfaktor, muss experimentell ermittelt werden [-].
$m_{0, S}(t)$	aktueller Eintrittsmassenstrom in das RK-Element [kg/s],
m_∞	Rückstandsmassenstrom aus dem Drehrohr [kg/s],
$\Delta t_{0, \infty}$	aktueller, erster, letzter Zeitabschnitt im Drehrohr [s],
E	scheinbare Aktivierungsenergie [kJ/mol],

5 Literaturverzeichnis

- [1] Austin, L. G.; Shoji, K.; Hogg, R.; Carlson, J.; Flemmer, R. L. C.: Flow rates of dry powders in inclined rotating cylinders under open-ended discharge conditions; Powder Technology, 20 (1978) 219-225
- [2] Gehrmann, J.; Warnecke, R.; Fontana, A.; Beckmann, M.: Verweilzeitverhalten von Abfällen in Drehrohrsystemen – Experimentelle Untersuchungen und mathematische Modellierung (Poster). 20. Deutscher Flammentag – Verbrennung

und Feuerungen, Essen, 04./05. September, 2001; Hrsg.: VDI-Berichte 1629; ISBN 3-18-091629-X, S. 313 - 319, VDI-Verlag, Düsseldorf.

- [3] Beckmann, M.; Fontana, A.; Gehrman, J.: Mathematical modelling and experimental investigation of the pyrolysis of waste in rotary kilns; IChem^E in Sheffield, 30.06.03 bis 2.07.03
- [4] Wocadlo, T.: Experimentelle Untersuchung und mathematische Modellierung eines großtechnischen Pyrolyse-Drehrohrofens zur Reinigung kontaminierter Böden; VDI-Forschungsberichte, Reihe 15: Umwelttechnik, Nr. 127
- [5] Hogg, R., Shoji, K., Austin, L. G.: Axial Transport of dry powders in horizontal rotating cylinders; Powder Technology 9 (1974) 99 - 106
- [6] Schlünder, E. U. (VDI-Wärmeatlas, 1988, Mg2, Gl. 11, 14, Mg7, Gl. 36a, 36b, 37, 38)
- [7] Bockhorn, H.; Knümann, R.: Pyrolyse von PVC und Kunststoffgemischen bei milden Bedingungen als Möglichkeit zur Auftrennung von Kunststoffabfällen; VDI-Berichte Nr. 1090, 1993, S. 423 ff..