

Mathematische Modellierung und experimentelle Untersuchungen zur Pyrolyse von Abfällen in Drehrohrsystemen

Dipl.-Ing. **Hans-Joachim Gehrmann**, CUTEC-Institut GmbH, Clausthal-Zellerfeld; Prof. Dr.-Ing. **Michael Beckmann**, Lehrstuhl Verfahren und Umwelt, Bauhaus-Universität Weimar; Prof. Dr. **André Fontana**, Universität Brüssel

1. Kurzfassung

Dieser Beitrag befasst sich mit einem mathematischen Prozessmodell zur Pyrolyse von Abfällen in Drehrohrsystemen. Die experimentellen Ergebnisse zur Validierung des Gesamtmodells werden in Abhängigkeit der den Pyrolyseprozess maßgeblich beeinflussenden Größen (unterschiedliche Einsatzstoffe, Feuchte, Aufheizrate, Temperatur) vorgestellt und diskutiert.

2. Einleitung

Im Bereich der thermischen Behandlung von Abfällen werden Pyrolyseprozesse u.a. zur Rückgewinnung von Monomeren bei Kunststoffen (z.B. Plexiglas), von Metallen in reduzierter Form aus Schredderleichtfraktion oder Elektronikschrott und zur thermischen Aufbereitung für Abfälle oder Ersatzbrennstoffe, z.B. vor einem Kraftwerkskessel, eingesetzt. Derzeit rückt die Pyrolyse auch im Zusammenhang mit regenerativen Energieträgern (Biomassen) wieder stärker in das Blickfeld. Die Pyrolyse dient hier der Verbesserung der brennstofftechnischen Eigenschaften der Produkte aus biogenen Einsatzstoffen (z.B. Erhöhung des Heizwertes und Verringerung des Flüchtigengehaltes im Pyrolysekoks).

Bisher sind Pyrolyseprozesse überwiegend empirisch optimiert worden. Mit Hilfe von mathematischen Modellen kann man im Zusammenhang mit der 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, eine erste Abschätzung für die Einstellung betrieblicher Parameter, wie z.B. Temperaturprofile im Gas und Feststoff, geben. Darüber hinaus können mit einem geeigneten mathematischen Modell für neu zu konzipierende Anlagen konstruktive Parameter ermittelt oder überprüft werden.

Für Verbrennungs- und Brennprozesse in direkt beheizten Drehrohren existieren eine Reihe von Modellansätzen, die das Verweilzeitverhalten, den Stoff- und Wärmeübergang sowie

den Umsatz von verschiedenen Brennstoffen mit Luftsauerstoff und Umwandlungsprozesse im Gut beschreiben.

Für Pyrolyseprozesse von Abfällen in indirekt beheizten Drehrohrsystemen besteht dagegen noch ein Entwicklungsbedarf im Hinblick auf mathematische Modelle, welche die Wechselwirkungen der Betriebsparameter mit den Haupteinflussgrößen für die Praxis tauglich wiedergeben.

3. Modellaufbau

Das im Rahmen eines DFG-Forschungsvorhabens [1] entwickelte mathematische Modell (im Folgenden Gesamt- oder Prozessmodell genannt) besteht aus Teilmodellansätzen zur Beschreibung des Verweilzeitmodells für den Feststoff (Reaktormodell) nach Austin [2], Modellansätzen auf der Basis von der Erhaltung von Masse und Energie für die Feststoff- und Gasphase einschließlich der dazugehörigen Transportansätze für die Wärme- und Stoffübertragung (Basismodell/Massen- und Energiebilanz) und kinetischen Ansätzen zur Beschreibung der Freisetzung von Flüchtigen (Basismodell/Kinetik).

Die einzelnen Teilmodelle sind ausführlich in [3] dargestellt. Im Folgenden wird daher zusammenfassend auf den Modellaufbau eingegangen.

Das Reaktormodell nach Austin [2] entstammt der mathematischen Beschreibung von Schüttgütern aus Verbrennungsprozessen in der thermischen Stoffbehandlung mit Drehrohren. Es wurde hier für die Pyrolyse von homogenen Modellstoffen (Sand und Polyethylen) überprüft und für Abfälle entsprechend angepasst und validiert. Es liefert lokale Verweilzeiten und mittlere Füllungsgrade, aus denen wärmeübertragende Flächen und füllgradabhängige Wärmeübergangskoeffizienten berechnet werden.

Auf der Grundlage der Erhaltungssätze für Masse und Energie werden mit Daten aus der Thermogravimetrieanalyse (TGA) Temperatur- und Konzentrationsprofile im Drehrohr berechnet.

Dafür wird der Drehrohrreaktor in Zonen unterteilt, wobei innerhalb einer Zone kein Gradient vorliegt (ideales Rührkessel-Element, im Folgenden als RK-Element abgekürzt). Es wird für jede Zone ein Bilanzwert errechnet.

Ein bestimmtes RK-Element befindet sich nach einer ganz bestimmten Verweilzeit t , die über das Reaktormodell (Verweilzeitmodell) ermittelt wird, an einem ganz bestimmten Ort x der Drehrohlängsrichtung.

Jedes RK-Element steht an einem bestimmten Ort, jeweils im Stoff- und Energieaustausch (Basismodell/Massen- und Energiebilanz) mit der darüberstreichenden Gasatmosphäre und im Energieaustausch mit der Drehrohrwand.

Abhängig von den Prozessbedingungen (im Wesentlichen Feststofftemperaturen) erfolgen die Umsatzprozesse (Basismodell/Kinetik) in diesem RK-Element. Die Umsatzvorgänge lassen sich in Trocknung und chemische Umsetzung unterscheiden.

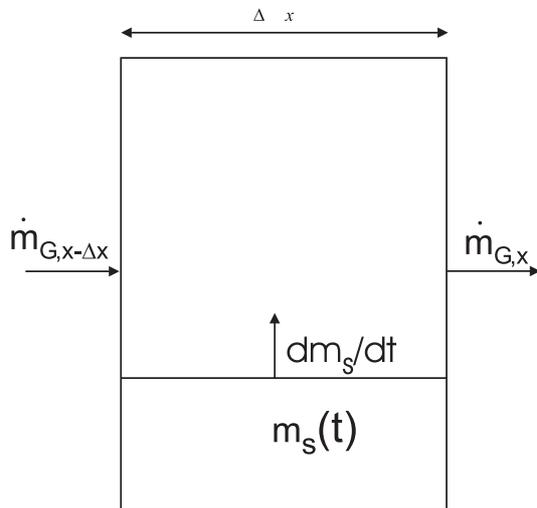


Bild 1: Massenbilanz für ein RK-Element

Aus der Sicht eines „mitfahrenden Beobachters“ tritt gemäß Bild 1 der Gasmassenstrom $\dot{m}_{G,x-\Delta x}$ in das RK-Element ein und $\dot{m}_{G,x}$ aus. Durch diese Betrachtungsweise entfallen für den Feststoff in Bewegungsrichtung die zu- und abfließenden Stoff- und Enthalpieströme. In radialer Richtung können Stoff- und Wärmeströme über die Oberfläche des Massenelementes m_s ein- und austreten. Die Wärme- und Stoffübertragung wird in axialer Richtung vernachlässigt.

Das Gas wird als stationäre Strömung betrachtet, die relativ zum Feststoff schnell über das Volumenelement streicht.

Für den chemischen Umsatz wird dm_s/dt mit Hilfe kinetischer Untersuchungen aus einem Arrheniusansatz ermittelt. Dabei muss die Aufheizrate für das Experiment in der TGA zunächst geschätzt werden. Werden die aus den TGA-Versuchen ermittelten kinetischen Daten in das mathematische Modell eingesetzt, so ergibt sich ein Temperaturverlauf im Festbett des Drehrohres, aus dem sich dann eine Aufheizrate berechnen lässt. Weicht diese berechnete Aufheizrate erheblich von der zuvor für die TGA-Versuche geschätzten Aufheizrate ab, so müssen weitere Experimente mit entsprechend korrigierten Aufheizraten in der TGA durchgeführt werden.

Die Änderung der Enthalpie des Feststoffes dH_s mit der Zeit ist gleich der Summe aller ein- und austretenden Wärme- und Enthalpieströme und physikalischen sowie chemischen Umwandlungsenthalpieströmen (Bild 2).

$$\frac{dH_s}{dt} = \dot{Q}_{WS, Sch} + \dot{Q}_{WS, \varepsilon} - \dot{Q}_{SG, \alpha} - \dot{Q}_{SG, \varepsilon} - \dot{H}_{SG}$$

Die Gasphase wird, wie erwähnt, als stationäre Strömung im Vergleich zum Feststoff betrachtet. Der austretende Enthalpiestrom setzt sich demnach aus der Summe aller in das Volumenelement ein- und austretenden Wärme- und Enthalpieströme gemäß Bild 2 zusammen.

$$\frac{dH_G}{dt} = 0 = \dot{H}_{G,x-\Delta x} + \dot{H}_{SG} + \dot{Q}_{SG,\varepsilon} + \dot{Q}_{SG,\alpha} + \dot{Q}_{WG,\alpha+\varepsilon} - \dot{H}_{G,x}$$

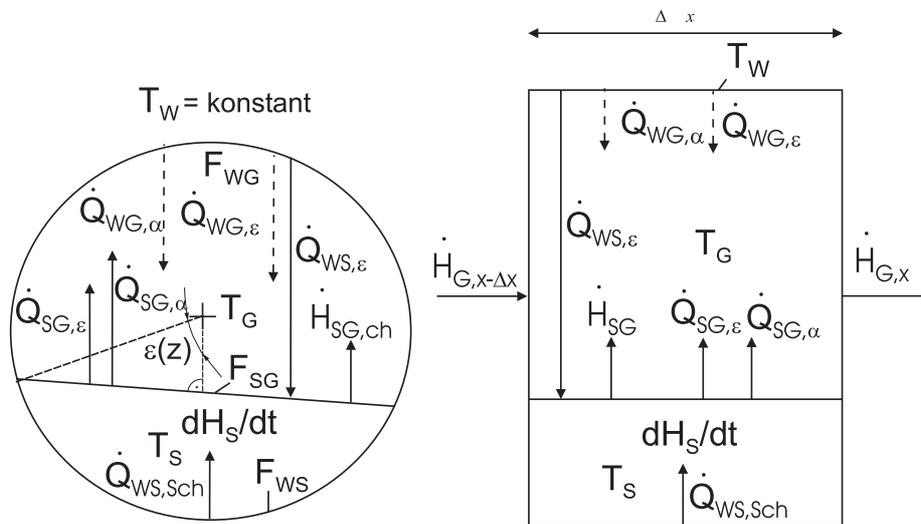


Bild 2: Energieströme in einem RK-Element

Das Gesamtmodell für die Trocknung unterscheidet sich in die Teilschritte Verdampfung bei den Guttemperaturen unterhalb und oberhalb der Siedetemperatur des Wassers bei gegebenem Gesamtdruck. Die Berechnung der Verdampfung erfolgt für Guttemperaturen unterhalb der Siedetemperatur bei gegebenem Gesamtdruck anhand der Analogie von Wärme- und Stofftransport über die Konvektion an der Feststoffoberfläche (Teilmodell I). Ist die Feststofftemperatur größer oder gleich der Siedetemperatur bei gegebenem Gesamtdruck, so wird zur Berechnung der Energieanteile für die Verdampfung und zur weiteren Erwärmung bereits getrockneter Feststoffbereiche im RK-Element das Penetrationsmodell nach Mollekopf [4] zu Grunde gelegt (Teilmodell II). Für das Drehrohr werden zusätzliche Modifikationen, der Wärmeübergang von der Wand auf die Schüttungsoberfläche durch Strahlung und der Wärmeübergang durch Konvektion und Strahlung vom Gas auf die Schüttungsoberfläche, ähnlich der Vorgehensweise von Wocadlow [5], vorgenommen. Dieser Modellansatz gilt nur für Schüttungen, die mit der Siedetemperatur vorliegen.

4. Validierung des Gesamtmodells

Das mathematische Gesamtmodell wurde schrittweise validiert. Zunächst wurden Versuche ohne Umsatz mit Sand unter Variation der Haupteinflussgrößen Massenstrom des Solids und der Drehrohrwandtemperaturen durchgeführt. Dabei konnte das mathematische Modell die experimentell ermittelten Temperaturverläufe sehr gut wiedergeben. Im nächsten Schritt wurde der Sand angefeuchtet, um die beiden Teilmodelle I + II der Trocknung zu überprüfen

(Bild 3). Der erste Trocknungsschritt durch Konvektionstrocknung unterhalb der Siedetemperatur spielt eine nur untergeordnete Rolle, wie aus Bild 3 im Verlauf der Gutfeuchte zu sehen ist.

In der sich anschließenden zweiten Trocknungsphase bleibt die Solidtemperatur erwartungsgemäß nahezu konstant. Die Gastemperatur nimmt in diesem Bereich durch die Kühlung mit Wasserdampf geringfügig ab. Das Gas nimmt im Wesentlichen über die Wandstrahlung die Energie auf, die die Energie des mit Solidtemperatur austretenden „kalten“ Wasserdampfes wieder kompensiert. Daher bleibt die Gastemperatur nahezu konstant.

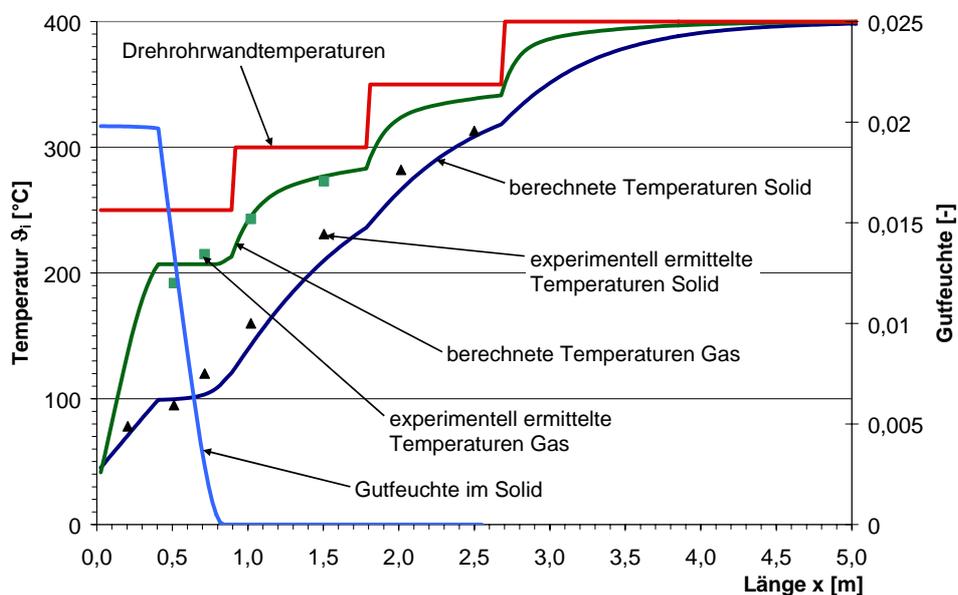


Bild 3: Berechnete und gemessene Temperaturverteilung im Feststoff und im Gas mit 2 kg/h Wasser und 98 kg/h Sand

Die Messwerte für Solid und Gas können auch im Bereich der Trocknung gut durch das mathematische Modell angenähert werden.

Im nächsten Schritt wird die Trocknung einer feuchten Sandmischung mit dem Umsatz von PE als Modellstoff kombiniert. Die Kombination der Trocknung mit dem PE-Umsatz ist deshalb ohne weiteres möglich, da sich beide Stofffreisetzungen hinsichtlich der Temperaturbereiche stark voneinander unterscheiden: PE zersetzt sich in einem engen Temperaturbereich zwischen 440°C und 460°C und beeinflusst damit nicht die Trocknung.

Bild 4 zeigt die Temperaturverläufe von Solid und Gas bei der Pyrolyse eines feuchten PE-Sandgemisches mit Temperaturstufung. Für das Solid und Gas ergeben sich gute Übereinstimmungen zwischen der Modellrechnung und den Messwerten, im Bereich der Trocknung bleibt die Solidtemperatur konstant. Die in dieser Modellrechnung eingesetzten

kinetischen Daten wurden aus einem TGA-Versuch mit 50 °K/min ermittelt. Trägt man den Temperaturverlauf des Solids über der Verweilzeit auf, so liegt die so ermittelte Aufheizrate ab der Trocknung mit etwa 30 °K/min in einer vergleichbaren Größenordnung.

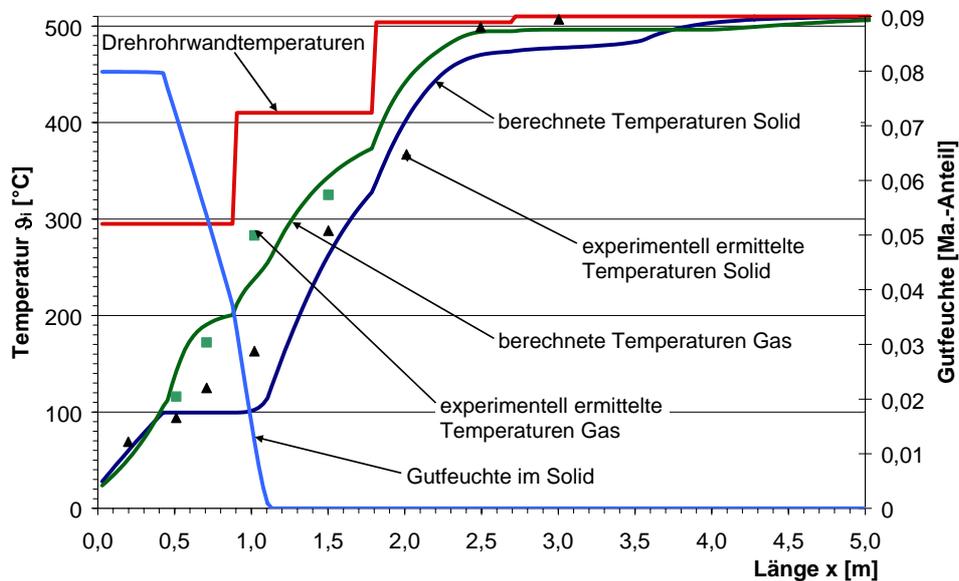


Bild 4: Berechnete und gemessene Temperaturverteilung im Feststoff und im Gas mit 10 kg/h PE, 6 kg/h Wasser und 59 kg/h Sand

Für ein Abfallgemisch aus BRAM-Pellets konnte der Verlauf der Solidtemperaturen unter der Berücksichtigung variabler Stoffwerte des Solids und eines Verschmutzungsfaktors, der den Belag des Drehrohres mit anklebenden Pellets bis zur Verkokung berücksichtigt, gut wiedergegeben werden. Die Gastemperaturen können in erster Näherung ausreichend genau durch das mathematische Modell beschrieben werden. Der Umsatzverlauf, der mit Hilfe kinetischer Daten aus einer Thermowaage ermittelt wird, beeinflusst wesentlich die Temperaturverläufe von Feststoff und Gas. Die kinetischen Daten wurden vergleichend an einer Labor-TGA und einer technischen TGA ermittelt. Dabei zeigte sich, dass sich die aus den experimentellen Untersuchungen gewonnenen kinetischen Daten aus der Labor- und der technischen TGA für den hier eingesetzten BRAM in Form von Pellets gut übereinstimmen. Die mit diesen Daten jeweils berechneten Temperaturverläufe im Drehrohr weichen dementsprechend nur geringfügig voneinander ab. Die technische TGA eignet sich daher nicht nur zur Ermittlung kinetischer Daten für homogene Abfallstoffe, sondern insbesondere auch zur Ermittlung entsprechender Parameter für heterogene Abfälle [3].

5. Literaturverzeichnis

- [1] DFG-Vorhaben: Mathematische Modellierung und experimentelle Untersuchungen zur Pyrolyse von Abfällen in Wirbelschicht- und Drehrohrsystemen: Verbundvorhaben der TU Hamburg, Bauhaus-Universität Weimar und CUTEC; 2001 – 2004; Abschlussbericht vom 3. Mai 2005 (Kaminsky, Beckmann, Carlowitz)
- [2] 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
- [3] Gehrman, H.-J.: Mathematische Modellierung und experimentelle Untersuchungen zur Pyrolyse von Abfällen in Drehrohrsystemen; Dissertation am Lehrstuhl Verfahren und Umwelt der Bauhaus-Universität Weimar; wird demnächst veröffentlicht
- [4] Mollekopf, N.: Wärmeübertragung an mechanisch durchmischtes Schüttgut mit Wärmesenken in Kontaktapparaten; Dissertation an der TH Karlsruhe, Fakultät für Chemieingenieurwesen, 1983
- [5] Wocadlo, T.: Experimentelle Untersuchung und mathematische Modellierung eines großtechnischen Pyrolyse-Drehrohrofens zur Reinigung kontaminierter Böden; VDI-Forschungsberichte, Reihe 15: Umwelttechnik, Nr. 127; ISBN 3-18-312715-6