

Pyrolyse – Chancen und Grenzen in der thermischen Abfallbehandlung

Dipl.-Ing. Hans-Joachim Gehrman (V), Dr.-Ing. Stefan Vodegel

Clausthaler Umwelttechnik – Institut GmbH (CUTEC)

1 Einleitung

Unter Pyrolyse versteht man die Freisetzung von flüchtigen Bestandteilen (ohne Trocknung) unter Wärmeeinwirkung und unter Sauerstoffabschluss. Die Prozessstufe wird z.B. in Verbrennungsvorgängen vor der Zündung, Vergasung und Oxidation durchlaufen. Die Pyrolyse wird in der thermischen Abfallbehandlung i.d.R. mit einer der o.g. weiteren Stufen (Vergasung oder Verbrennung) kombiniert, um die bei der Pyrolyse entstehenden Produkte, einen homogenen Koks und ein homogenes Gas, weiter thermisch zu behandeln.

Zur Abgrenzung der Pyrolyse von anderen Prozessen werden kurz die diesem Prozess eigenen Merkmale zusammenfassend aufgeführt:

- Sauerstoffangebot: unter Sauerstoffabschluss.
- Energetische Beschreibung: In der Summe ist die Pyrolyse ein endothermer Prozess; die für die Spaltung von z.B. Kohlenwasserstoffketten nötige Enthalpie muss dem Prozess von außen zugeführt werden. Damit werden insgesamt energetisch höherwertige Produkte als im Edukt enthalten, erzeugt.
- Stoffbeschreibung: Heterogene Einsatzstoffe mit fixem Kohlenstoffgehalt werden zu Koks und Gas homogenisiert; das Produktgas enthält meist ein Kohlenwasserstoffgemisch unterschiedlicher Siedepunkte, Russ und Flugkoks.

Im Folgenden wird auf Einsatzgebiete der Pyrolyse und eingesetzte Apparate eingegangen. Anschließend werden die Haupteinflussgrößen in Drehrohren diskutiert bevor auf die Modellierung der Pyrolyse eingegangen wird.

2 Einsatzgebiete

Aus den in der Einleitung beschriebenen Merkmalen der Pyrolyse lassen sich allgemeine Zielstellungen zu den Einsatzgebieten formulieren:

- Rückgewinnung von Metallen in reduzierter Form (z.B. Cr III) aus Verbundstoffen,
- Rückgewinnung von Monomeren bei Kunststoffen (z.B. Plexiglas),
- Rückgewinnung von Phosphaten (z.B. aus Tiermehl oder Klärschlamm),
- Gewinnung von Teeren und Ölen für die Pharmaindustrie o.ä.,
- Erzeugung von heizwertreichen Koksen für die Stahl- und Hüttenindustrie,
- Erzeugung von Russ als Farb- und Pigmentstoff,
- Homogenisierung von heterogenen Einsatzstoffgemischen,
- Erzeugung von heizwertreichen Synthesegasen,
- In Kombination mit einer Verbrennungsstufe für das Pyrolysegas und den Koks kann die Gesamtluftzahl im Vergleich zu einer einstufigen Verbrennung gesenkt werden.

Im Bereich der thermischen Abfallbehandlung wurden weltweit über 100 Pyrolyseverfahren entwickelt [SCHMIDT 2004].

Die nachfolgende **Tabelle 1** gibt einen Überblick über wesentliche Verfahren in Deutschland und deren Realisierung [SCHMIDT 2004]:

Tabelle 1: Übersicht über Pyrolyseanlagen in Deutschland [SCHMIDT 2004]

Verfahren	Ziel(e)	Realisierung
PKA	Erzeugung eines Synthesegases aus Hausmüll für den Betrieb im Gasmotor	Störungen im Gascracker und in der Gaswäsche führten zur Demontage der Anlage in Aalen
Noell	Behandlung von Sondermüll zur Erzeugung eines marktfähigen Öls	Das Öl konnte nicht in marktfähiger Qualität erzeugt werden. Demontage der Anlage aus wirtschaftlichen Gründen.
KWU-Schwel-Brenn	Energetische Nutzung durch Verbrennung der erzeugten Gase und des Kokes in einer gemeinsamen Schmelzkammerfeuerung zur Erzeugung eines inerten verglasten Rückstandes.	U.a. Schwierigkeiten in der Brennkammer führten zusammen mit einem Pyrolysegasaustritt am Drehrohr zur Stilllegung der Anlage. Das Verfahren wurde von Mitsui, Japan, weiterentwickelt und wird in Japan erfolgreich im Bereich der Hausmüllpyrolyse eingesetzt.
Burgau	Entsorgung des Gewerbe- und Hausmülls der Region Günzburg zur energetischen Nutzung	seit 1986 im Entsorgungsbetrieb; einzige im Dauerbetrieb befindliche Großanlage in Deutschland
ConTherm	Energetische Nutzung von Ersatzbrennstoffen im Kohlekraftwerk Hamm-Uentrop	Die Anlage befindet sich in der Probephase.

In Deutschland stehen Pyrolyseanlagen zur thermischen Behandlung von Abfällen außer Konkurrenz, wie **Abbildung 1** zeigt.

Derzeit gibt es mehr als 55 Müllverbrennungsanlagen. In Burgau befindet sich die einzige realisierte Pyrolyseanlage zur energetischen Nutzung von Haus- und Gewerbeabfällen. Besteht das einzige Ziel einer Entsorgung und energetischen Nutzung von Abfällen einschließlich der Nutzung der Schlacken, so sind Müllverbrennungsanlagen, insbesondere aus wirtschaftlicher Sicht, den Pyrolyse- und Nachverbrennungsanlagen überlegen.

Unter bestimmten Randbedingungen, wie z.B. sehr strenge Umweltauflagen wie in Japan, können Pyrolyseverfahren in Konkurrenz zur Müllverbrennung treten. Steht die Rückgewinnung von Rohstoffen im Mittelpunkt, wie z.B. bei Schredderleichtfraktion, oder die Nutzung von Ersatzbrennstoffen in bestehenden Anlagen, kann die Pyrolyse eine wirtschaftliche Lösung sein.



Abbildung 1: Übersicht über Müllverbrennungsanlagen in Deutschland [ITAD 2003]

In neuerer Zeit wird die Pyrolyse im Zusammenhang mit regenerativen Energieträgern (Biomassen) wieder stärker in das Blickfeld gerückt. Die Pyrolyse dient hier der Erhö-

hung des Heizwertes der Produkte aus biogenen Einsatzstoffen, um z.B. die massebezogenen Transportkosten von biogenen Stoffen zu senken.

3 Eingesetzte Apparate

Die in der Pyrolysetechnik eingesetzten Apparate sind

- Schachtreaktor,
- Wirbelschicht und
- Drehrohr.

Insbesondere für Abfälle hat sich die Drehrohrtechnologie durchgesetzt. **Abbildung 2** zeigt das indirekt beheizte Drehrohr der CUTEC.



Abbildung 2: Foto der Pilotanlage Drehrohr bei CUTEC

Die Drehrohre zur Pyrolyse werden indirekt z.B. mit den Rauchgasen aus der Verbrennung von Pyrolysegas (und Koks) beheizt, um die notwendigen Energien zur Trocknung und Entgasung aufzubringen. Möglich ist auch eine Beheizung mit heißer Luft aus einem Rauchgas- Heizluft-Wärmeübertrager. Werden die Pyrolyseprodukte weiter genutzt, besteht die Möglichkeit, über Erdgas- oder Ölbrenner die Heizenergie aufzubringen. Im Pilotmaßstab ist auch eine elektrische Beheizung möglich.

4 Haupteinflussgrößen bei Drehrohrsystemen

Im Folgenden werden die Haupteinflussgrößen (HEG) bei Drehrohren näher betrachtet.

Tabelle 2 zeigt das Niveau und die Steuerungsmöglichkeiten der sogenannten Haupteinflussgrößen bei Drehrohrsystemen [SCHOLZ 1993]:

Charakterisierung von Drehrohrsystemen	
Einsatzstoffe	
	flüssig, pastös, stückig (einschließlich entsprechender Gemische, Gebindebeschickung usw.)
Sauerstoffangebot	
Niveau	Sauerstoffabschluß (Pyrolyse oder überstöchiometrisch (Verbrennung); unterstöchiometrisch (Vergasung) nicht üblich)
Steuerung längs des Reaktionsweges	in der Regel nicht möglich; in Einzelfällen durch spezielle Sauerstoffanlagen
Temperatur	
Niveau	Niedertemperatur (z.B. Pyrolyse, indirekte Beheizung, z.B. 400°C) bis Hochtemperatur (z.B. 1000°C, 1200°C, 1500°C ggf. höher) bei entsprechender feuerfester Auskleidung
Steuerung längs des Reaktionsweges	direkte und indirekte Wärmeein- bzw. -auskopplung durch Gegen- und Gleichstromführung; Steuerung darüber hinaus schwierig
Druck	
	bei Umgebungsdruck, in der Regel aus anlagentechnischen Gründen wenige Pascal Unterdruck
Reaktorverhalten	
Feststoff	einzelne Abschnitte sind über dem Querschnitt wegen der Feststoffumwälzung angenähert als Rührkessel zu betrachten, über der gesamten Reaktorlänge ergibt sich angenähert eine Kolbenströmer-Charakteristik
Gas	das Reaktorverhalten der Gasphase ist angenähert durch eine Kolbenströmer-Charakteristik zu beschreiben; Gas überströmt den Feststoff und ist getrennt nachzuverbrennen
Verweilzeit	
Niveau (mittlere Verweilzeit)	im Bereich von mehreren Minuten bis Stunden; durch Drehzahl und Füllungsgrad einstellbar bei Projektierung durch Drehrohrdurchmesser- und -länge beeinflussbar
Steuerung längs des Reaktionsweges	kaum möglich
Zusatzstoffe	
	Additive z.B. zur Beeinflussung der Schlackeeigenschaften und Schmelztemperaturen
Einsatzbereiche (Beispiele)	
	In der 1. Stufe bei Sondermüllverbrennungsanlagen oder als Thermolysestufe (Pyrolysestufe) für die Hausmüllbehandlung

Tabelle 2: Niveau und Steuerungsmöglichkeiten der HEG bei Drehrohrsystemen [SCHOLZ 1993]

Einsatzstoffe: Als Einsatzstoffe kommen flüssig-pastöse und stückige Materialien in Frage. Flüssig-pastöse Stoffe werden in das Drehrohr gepumpt und eingedüst, stückige Stoffe können mit Hilfe einer Schnecke oder pneumatisch in das Drehrohr gefördert werden. Mit Hilfe der pneumatischen Förderung kann der Einsatzstoff auch (in Grenzen) über der Drehrohrlänge axial verteilt werden.

Sauerstoffangebot: Pyrolyseprozesse laufen, wie bereits eingangs erwähnt, unter Sauerstoffabschluss ab.

Temperaturen: Das Temperaturniveau hängt von dem jeweiligen Prozess ab. In der Niedertemperaturkonvertierung laufen die Prozesse bei etwa 350 bis 400 °C ab. Die Zielstellung hier ist die Gewinnung von Ölen. Bei der Aktivierung von Aktivkohlen werden hingegen Wandtemperaturen von bis zu 1000 °C benötigt. Die Abfallpyrolyse wird i.d.R. bei 500 bis 600 °C betrieben. Eine Temperaturstufung über der Länge ist im Allgemeinen möglich.

Druck: Das Druckniveau liegt i.d.R. bei ca. 50 bis 100 Pa Unterdruck, um ein Austreten der Pyrolysegase in die Umgebung zu verhindern.

Reaktorverhalten: Über dem Querschnitt kann das Reaktorverhalten des Feststoffes in einzelne Zonen aufgrund der guten Durchmischung als Rührkessel (RK) betrachtet werden. Dies wurde in eigenen Temperaturmessungen über der Feststoffbetthöhe bestätigt. Im Hinblick auf eine mathematische Modellierung können diese Zonen als ideale RK aufgefasst werden. Über die Drehrohlänge ergibt sich für den Feststoff und das Gas eine Kolbenströmercharakteristik.

Verweilzeit: Die Feststoffverweilzeit beträgt für Abfälle im Allgemeinen ca. 1 Stunde. Sie kann über die Neigung und Drehzahl im Betrieb beeinflusst werden. Zusätzlich können Wehre oder Einschnürungen zur Verlängerung der Verweilzeit vorgesehen werden. In Kombination mit der Feststofftemperatur kann die Aufheizrate für den Feststoff abgeschätzt werden. Um eine große Kondensatausbeute zu erzielen, wird der Feststoff schnell aufgeheizt ((50 bis 300) K/s; Flash-Pyrolyse) und das entstehende Gas schnell abgekühlt, um Sekundärreaktionen zu unterdrücken. Für Stroh ist ein solches Verfahren beim Forschungszentrum Karlsruhe entwickelt worden [4]. Die Verweilzeit für die Gase beträgt dagegen nur wenige Sekunden bis Minuten.

Additive: Wird dem chlorhaltigen Abfall Calciumoxid als Additiv (z.B. in Klärschlamm) zugemischt, kann Chlorwasserstoff während der Pyrolyse im Koks eingebunden werden. Durch Auswaschen des Kokes können bis zu 60 Ma.-% des im Einsatzstoff enthaltenen Chlors als Calciumchlorid ausgewaschen werden, wie eigene Untersuchungen gezeigt haben [FONTANA 2001].

5 Modellierung der Pyrolyse von Abfällen

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 Para-

meter geben [GEHRMANN 2003]. Darüber hinaus kann man mit einem Modell für neu zu konzipierende Anlagen konstruktive Parameter ermitteln oder überprüfen.

Die im Abschnitt 4 beschriebenen HEG, insbesondere Temperatur und Verweilzeit, werden in einem mathematischen Modell für das Gas und den Feststoff in Abhängigkeit von Stoff-, Geometrie- und Betriebsparametern berechnet [GEHRMANN 2003].

Das Prozessmodell basiert im Wesentlichen auf einem Verweilzeitmodell für den Feststoff nach Austin [AUSTIN 1978], Massen- und Energiebilanzen für Feststoff und Gasphase sowie kinetischen Ansätzen zur Beschreibung der Freisetzung von Flüchtigen [BOCKHORN 1993].

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse für ausgewählte Versuchseinstellungen:

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

Abbildung 3 zeigt eine Verlauf von berechneten Solid- und Gastemperaturen ohne Quell- und Senkterme für eine Wandtemperatur von 300 °C, 400 °C und 500 °C für Sand.

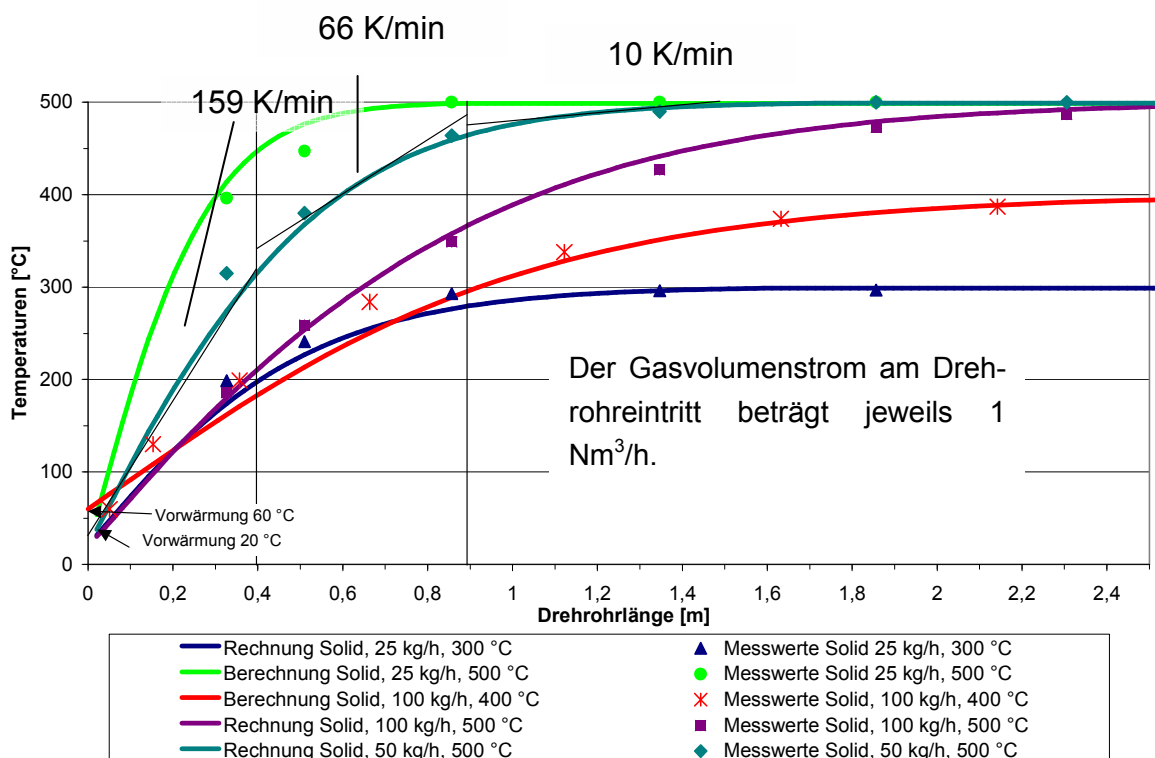


Abbildung 3: Temperaturverläufe Solid und Gas ohne Umsatz

Beim Versuch mit 400 °C wurde eine Vorwärmung des Feststoffes von ca. 60 °C ermittelt. Die Temperaturdifferenz von 40 °C zur Umgebungstemperatur von 20 °C hat nur einen geringen Einfluss auf die Aufheizung.

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.

Mit dem Modell lässt sich nun unter Berücksichtigung des Umsatzes der in **Abbildung 4** als Beispiel dargestellte Temperaturverlauf für 90 kg/h Sand und 10 kg/h PE berechnen [BOCKHORN 1993].

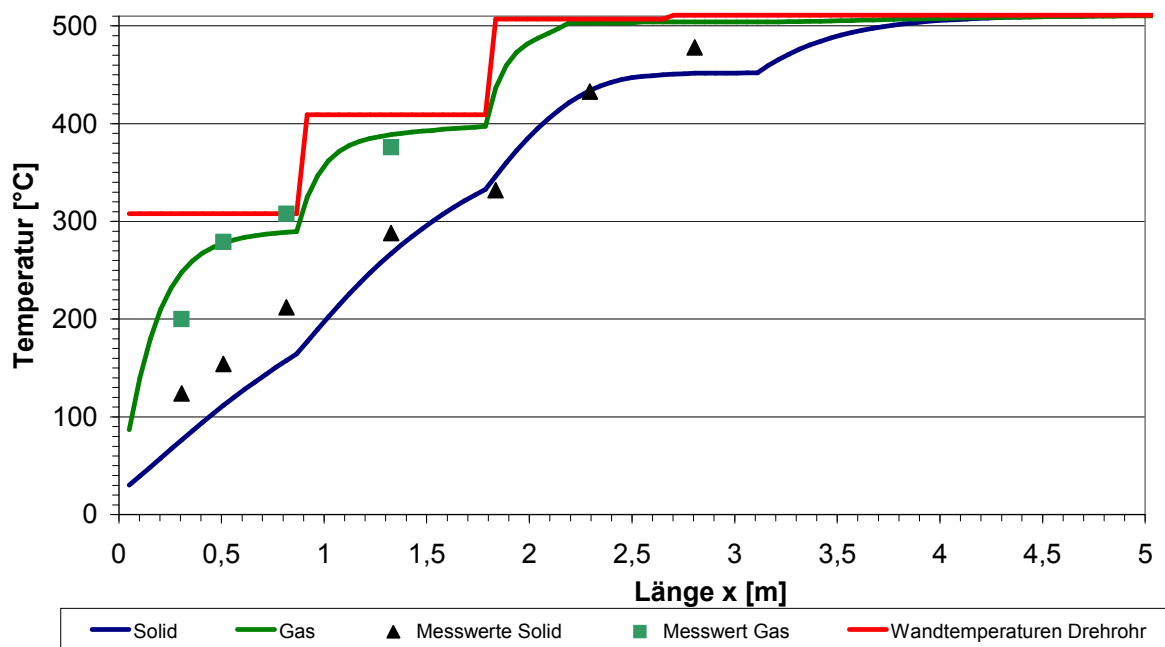


Abbildung 4: Berechneter und gemessener Temperaturverlauf im Feststoff und im Gas [GEHRMANN 2004]

Man erkennt eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment.

Mit dem Modell lässt sich unter Berücksichtigung des Umsatzes und der Trocknung der in **Abbildung 5** als Beispiel dargestellte Temperaturverlauf für 59 kg/h Sand, 6 kg/h Wasser und 10 kg/h PE berechnen.

Für das Solid ergeben sich gute, für das Gas befriedigende Übereinstimmungen zwischen Modellrechnung und Experiment.

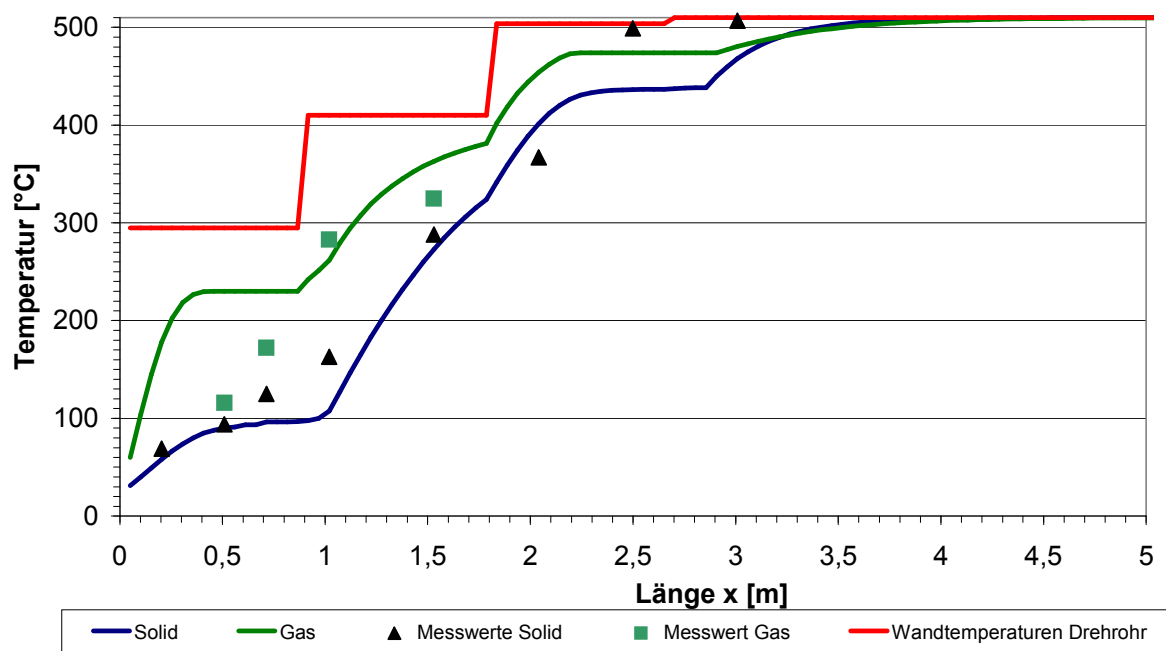


Abbildung 5: Berechneter und gemessener Temperaturverlauf im Feststoff und im Gas [GEHRMANN 2004]

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

6 Literatur

- | | | |
|--|------|---|
| Schmidt, R. | 2004 | Stand der Technik bei großtechnischen Pyrolyseanlagen zur Abfallbehandlung; Veröffentlichung im Rahmen der SIDAF-Schriftenreihe 16/2004; ISBN 3-934409-22-9, 2004, Freiberg |
| www.itad.de/Mitglieder | 2003 | Internet |
| Scholz, R.; Beckmann, M.; Schulenburg, F. | 1993 | Kriterien zur Beurteilung thermischer Behandlungsverfahren für Rückstände; VDI-Berichte 1033 |
| Dinjus, E.; Henrich, E.; Kolb, T.; Krebs, L. | 2004 | Synthesegas aus Biomasse – Verfahren des Forschungszentrums Karlsruhe; Veröffentlichung im Rahmen der SIDAF-Schriftenreihe 16/2004; ISBN 3-934409-22-9, Freiberg |
| Fontana, A.; Laurent, P.; Jung, C.G.; Gehrmann, J.; Beckmann, M. | 2001 | Municipal Waste Pyrolysis (2); Erdöl Erdgas Kohle Recycling; |

- Gehrmann, H.-J.; Fontana, A.; Beckmann, M. 2003 Verweilzeitverhalten von Abfällen in Drehrohrsystemen - Experimentelle Untersuchungen und mathematische Modellierung des Pyrolyseprozesses. Arbeitsitzung der Fachausschüsse "Abfallbehandlung" (GVC/Dechema) sowie "Energieverfahrenstechnik" (GVC), 7./9. April 2003, Würzburg
- Gehrmann, H.-J.; Fontana, A.; Beckmann, M. 2003 Mathematische Modellierung und experimentelle Untersuchungen zur Pyrolyse von Abfällen in Drehrohrsystemen; 21. Deutscher Flammentag 2003; VDI-Berichte 1750 ISBN: 3-18-091750-4, Cottbus
- Austin, L. G.; Shoji, K.; Hogg, R.; Carlson, J.; Flemmer, R. L. C. 1978 Flow rates of dry powders in inclined rotating cylinders under open-ended discharge conditions; Powder Technology, 20 (1978) 219-225
- Bockhorn, H.; Knümann, R. 1993 Pyrolyse von PVC und Kunststoffgemischen bei milden Bedingungen als Möglichkeit zur Auftrennung von Kunststoffabfällen; VDI-Berichte Nr. 1090, 1993, S. 423 ff..
- Gehrmann, H.-J.; Fontana, A.; Beckmann, M. 2004 Pyrolysis of Waste Material In Rotary Kiln Systems - Experimental Examinations And Mathematical Modeling ; IT3 –Conference in Phönix, Arizona

Anschrift der Verfasser

Dipl.-Ing. Hans-Joachim Gehrmann
CUTEC-Insitut GmbH
Leibnizstr. 21+23
D-38678 Clausthal-Zellerfeld
Telefon +49 (0) 5323 / 933-224
Email: hans-joachim.gehrmann@cutec.de
Website: www.cutec.de

Dr.-Ing. Stefan Vodegel
CUTEC-Insitut GmbH
Leibnizstr. 21+23
D-38678 Clausthal-Zellerfeld
Telefon +49 (0) 5323 / 933-122
Email: stefan.vodegel@cutec.de
Website: www.cutec.de