

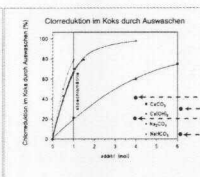
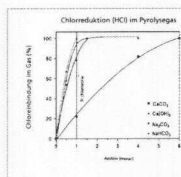
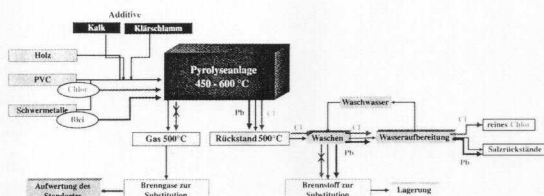
Umweltforschung in Clausthal

Technische Universität Clausthal
Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH
Institut für Erdöl- und Erdgasforschung

Beiträge zum Tag der Forschung

18. November 1999
Aula der Technischen Universität Clausthal

Untersuchung von Möglichkeiten zur Eliminierung von Chlor während der Pyrolyse von Industrieabfällen



Versuche im Pilotmaßstab CUTE

Versuche im Drehröhr im Labormaßstab

Massenbilanz der flüchtigen Anteile von Cl und Pb

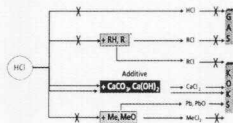
Probe	Holz	PVC	CaCl ₂	Ca(OH) ₂	NaHCO ₃	CaCl ₂	Ca(OH) ₂	NaHCO ₃	Cl ₂ (g)	Pb (g)	Flüchtigkeitsgrad	Pyrolysegrad
10	10	10	10	10	10	10	10	10	22,0	0,0	2%	100%
10	10	10	10	10	10	10	10	10	22,0	0,0	2%	100%
10	10	10	10	10	10	10	10	10	22,0	0,0	2%	100%
10	10	10	10	10	10	10	10	10	22,0	0,0	2%	100%
10	10	10	10	10	10	10	10	10	22,0	0,0	2%	100%
10	10	10	10	10	10	10	10	10	22,0	0,0	2%	100%
10	10	10	10	10	10	10	10	10	22,0	0,0	2%	100%
10	10	10	10	10	10	10	10	10	22,0	0,0	2%	100%
10	10	10	10	10	10	10	10	10	22,0	0,0	2%	100%
10	10	10	10	10	10	10	10	10	22,0	0,0	2%	100%

* im Klärschlamm

100 % bei 11 kg/h und V-Heizung auf 700 °C

Zusammenfassung

- Bei der Pyrolyse von PVC befindet sich das Chlor im wesentlichen in Form von HCl im Gas.
- In Anwesenheit von basischen Additiven wird das HCl im Koks in Form von auswaschbarem CaCl_2 eingebunden.
- In Anwesenheit von Lignin oder Holz wird das Chlor im Koks in nicht auswaschbarer Form adsorbiert.
- In Anwesenheit von Holz und basischen Additiven gelangt das Chlor bevorzugt in den Koks als auswaschbares CaCl_2 .
- In Abwesenheit von basischen Additiven liegen die Schwermetalle ($\text{Pb}, \dots$) in chlorierten Verbindungen vor.
- In Anwesenheit von Holz, Blei und basischen Additiven reagiert HCl bevorzugt zu auswaschbarem CaCl_2 .



Danksagung

Die Autoren danken dem „Training and Mobility“ Programm (TMR) der Europäischen Kommission für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen im technischen Maßstab an der Pilotanlage der CUTE Institut GmbH im Rahmen des COPES- Programmes.

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES
Dr.-C. G. Jung, Prof. A. Fontana
Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH
Dr.-Ing. M. Beckmann, Dipl.-Ing. J. Gehrman

ULB
C PES

CUTE
INSTITUT GmbH

Verringerung der Chlor- und Schwermetallemissionen bei der thermischen Behandlung von Abfällen durch eine vorgeschaltete Pyrolyse

Nach dem derzeitigen Stand der Technik werden Haus- und Gewerbeabfälle nach Sortiermaßnahmen zur stofflichen Verwertung überwiegend thermisch durch Verbrennung behandelt. Wesentliche Ziele bei der thermischen Behandlung von Abfällen sind die Verringerung von Schadstoffemissionen bei gleichzeitiger Nutzung der Energie während der Stoffumwandlung. U. a. durch den Gehalt an Chlor (z. B. im PVC oder Gummi) und Schwermetallen im Abfall sind nachgeschaltete Reinigungsverfahren für die Rauchgase (Wäscher, Filter) nötig. Zur Vermeidung von Korrosion im Kesselteil der Anlage unmittelbar nach dem Verbrennungsraum durch bei der Verbrennung freiwerdendes HCl werden niedrige Dampfparameter gefahren, was zu einem entsprechend geringerem Gesamtwirkungsgrad der Anlage führt. Im Zusammenhang mit mechanisch-biologischen Verfahren zur Abfallbehandlung werden derzeit auch die Co-Verbrennung von heizwertreichen Sortierfraktionen, z. B. in Kohlekraftwerken, diskutiert. Die heizwertreichen Ersatzbrennstoffe sind in der Regel jedoch ebenso wie die Ausgangsabfälle durch einen deutlich höheren Chlor- und Schwermetallgehalt im Vergleich zur Steinkohle gekennzeichnet. Durch ein der Verbrennung (z. B. Co-Verbrennung im Kraftwerk) vorgeschaltetes Pyrolyseverfahren, bestehend aus der Abfallpyrolyse mit anschließender Wäsche der Rückstände, können die Chloremissionen nach der Verbrennung von Pyrolysegas und Pyrolyserückstand z. T. erheblich reduziert werden. Dazu werden dem Abfall Additive, wie z. B. Kalk oder Klärschlamm zugegeben, die das Chlor während der Pyrolyse in eine aus dem Rückstand auswaschbare oder nicht flüchtige Form überführen.

In dem Forschungsvorhaben, das im Rahmen des COPES-Programmes gemeinsam mit der Université Libre de Bruxelles (ULB) durchgeführt wurde, sind systematische Untersuchungen zum Verbleib von Chlor und Blei während der Pyrolyse an Anlagen im Labormaßstab (ULB) und im Pilotmaßstab (CUTEC) durchgeführt worden. Dabei wurden verschiedene Holz-, PVC- und Bleimischungen mit und ohne Additive eingesetzt und das Pyrolysegas sowie der Pyrolyserückstand auf die o. g. Komponenten untersucht. Ziel des Forschungsvorhabens war es, die aus dem Labormaßstab bekannten Ergebnisse im Pilotmaßstab zu validieren.

Die Untersuchungen im Labormaßstab wurden an einem Batchdrehrohr der ULB mit 110 g Einwaage (Holzspäne und PVC im Verhältnis 10:1 mit und ohne Additiven) unter Stickstoffatmosphäre bei 500° C und 1 h Dauer durchgeführt. Dabei wurden HCl-Konzentrationen im Pyrolysegas kleiner 0,5 Ma.-% vom Chloreintrag ermittelt. Ferner wurde gezeigt, dass mit Hilfe von Kalk (molares Verhältnis Ca/Cl 3:1) einerseits und hydriertem Kalk aus Klärschlamm

(molares Verhältnis Ca/Cl 2:1) andererseits 60 % des Chloreintrages bei der Zugabe von Kalk und 85 % bei der Zugabe von Klärschlamm als Calciumchlorid (CaCl_2) aus dem Pyrolyserückstand auswaschbar sind. Ohne Zugabe von Additiven zur Holz-PVC- Mischung liegen nur 1,6 % des Chlors in auswaschbarer Form vor; der größere Anteil des Chlors wird am Holzkoks adsorbiert und kann nicht ausgewaschen werden.

Im Pilotmaßstab wurde ein indirekt beheiztes Drehrohr (Länge: 5,8 m, Durchmesser: 300 mm, beheizte Länge: 3,6 m, elektrische Heizleistung: 40 kW) am CUTEC-Institut mit konstanter Neigung und Drehzahl eingesetzt. Die Ergebnisse aus den Laboruntersuchungen ohne Additive (Holz und PVC) und mit Kalk als Additiv konnten im wesentlichen auch im Pilotmaßstab erzielt werden.

Bei der Zugabe von Klärschlamm anstelle von Kalk im molaren Verhältnis $\text{Ca/Cl} = 2:1$ konnten 60 % vom Chloreintrag als CaCl_2 ausgewaschen werden. Bei einer Halbierung des Gesamtmassenstromes von 22 auf 11 kg/h bei gleicher Verteilung der Komponenten untereinander sowie bei Vorheizung auf 700° C in der ersten Zone des Drehrohres, lassen sich 86 Ma. % des Chloreintrages aus dem Rückstand auswaschen.

Bei der Pyrolyse von Holz mit 2 % Bleioxid (PbO) wurde festgestellt, dass das Blei im wesentlichen als PbO im Rückstand vorliegt. Bei der Zugabe von 10 % PVC zur Holz-Blei-Mischung können rund 16 % des PbO -Eintrages als Bleichlorid (PbCl_2) aus dem Rückstand ausgewaschen werden. Bei der Zugabe von Kalk wird das eingebrachte Chlor überwiegend als auswaschbares CaCl_2 gebunden, während das PbO unverändert im Rückstand zu finden ist. Ähnliche Ergebnisse lassen sich bei der Zugabe von Klärschlamm anstelle von Kalk erzielen.

Zusammenfassung

In Abhängigkeit der Einsatzstoffzusammensetzung (häusliche oder industrielle Abfälle, Autoschredder, kontaminierte Schlämme usw.) kann bei der Pyrolyse mit Hilfe von Additiven, wie z. B. Kalk oder anderen basisch reagierenden Komponenten, der Hauptteil des mit dem Einsatzstoff eingebrachten Chlors aus dem Pyrolyserückstand in Form von CaCl_2 ausgewaschen werden. Durch eine gezielte Zugabe von Kalk bzw. Klärschlamm kann bei zusätzlichem Eintrag von Blei in Form von PbO eine Chloridbildung des Bleis unterdrückt werden. Der Rückstand kann anschließend zusammen mit dem erzeugten Pyrolysegas bei entsprechend geringerem Aufwand für die Rauchgaswäsche zur HCl - Abscheidung und höheren Dampfparametern aufgrund geringerer Korrosion verbrannt werden (z. B. Co-Verbrennung im Kraftwerk). Bei der Verbrennung des Rückstandes ist PbO im Gegensatz zu PbCl_2 nicht flüchtig und verbleibt in der Schlacke.

Die Untersuchungen haben ferner gezeigt, dass für erste Informationen bzgl. Massenbilanz, Zusammensetzung der Produktströme sowie Abschätzung von Betriebsparametern für den Pilotmaßstab Untersuchungen im Labormaßstab eine gute Näherung bieten.

Dr.-Ing. Michael Beckmann

CUTEC Institut GmbH

Leibnizstraße 21 + 23, 38678 Clausthal-Zellerfeld

Telefon: (05323) 933-203, Telefax: (05323) 933-100

E-Mail: michael.beckmann@cutec.de

<http://www.cutec.de>

Dr.-C. Gisele Jung

Université Libre de Bruxelles

50, Av. F. D. Roosevelt, B-1050 Bruxelles

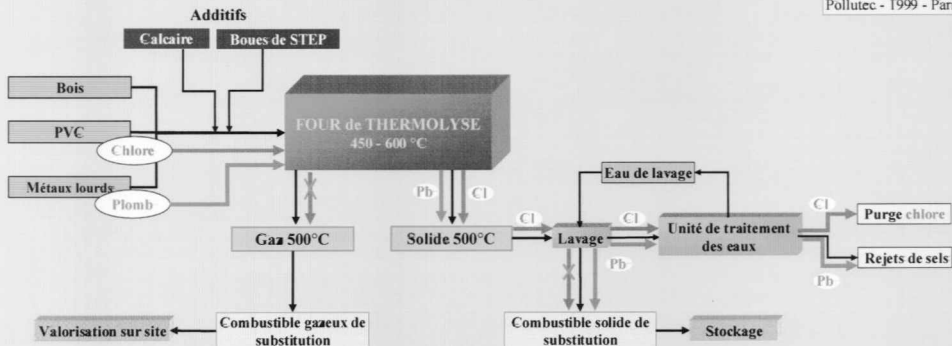
Telefon: 0032-2-650--3051, Telefax : 0032-2-650--3575

E-Mail: cjung@ulb.ac.be

Etude des possibilités d'élimination du chlore lors de la thermolyse de déchets industriels banals

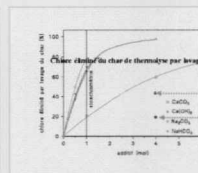
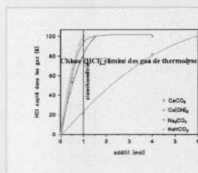
A. FONTANA, Ph. LAURENT, C.G.JUNG, J.GEHRMANN and M. BECKMANN

Pollutec - 1999 - Paris



Essais de laboratoire (ULB)
 Capture du chlore issu de la thermolyse du PVC par réactifs basiques
 • Thermolysés en lit fixe: essais en discontinu - 15 g - 500 °C - balayage N₂
 • Charge: - PVC + SiO₂
 • Additifs: CaCO₃ / Ca(OH)₂ / Na₂CO₃ / NaHCO₃
 • Thermolysés en four rotatif: essais en discontinu - 110 g - 500 °C - balayage N₂
 • Charge: - Bois + PVC
 • Additifs: CaCO₃ / boues de STEP contenant Ca(OH)₂

Essais pilotes (CUTEC)
 Comportement de chlore issu de la thermolyse du PVC et du plomb en présence de bois et de réactifs basiques
 • Thermolysés en four rotatif - 40 kW - longueur 5,5 m - diamètre 300 mm
 • Essais en continu - 20 kg/h - 500 °C - balayage N₂
 • Charge: - Bois + PVC + PbO
 • Additifs: CaCO₃ / boues de STEP contenant Ca(OH)₂



Essais pilotes CUTEC
 Essais lit fixe four rotatif

Cl et Pb solubles en fonction des rapports massiques des composants

BOIS	PVC	PbO	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	CaCl ₂	H ₂ O	Cl lixiv. (%)	Pb lixiv. (%)
10	1	-	-	-	-	22.0	35	-
10	1	-	4.7	-	3/1	23.0	50	-
10	1	-	11	-	3/1	22.0	60	-
10	1	0.2	-	-	-	22.0	-	0
10	1	0.2	-	-	-	22.4	75	16
10	1	0.2	4.7	-	3/1	22.2	82	0
10	1	0.2	-	-	-	24.1	22	56

* continue dans la boue de STEP © 80% à 11 kg/h à 200°C après préchauffage

CONCLUSIONS

- Lors de la thermolyse de PVC seul, le chlore se trouve principalement sous forme d'HCl dans les gaz.
- En présence d'additifs basiques, HCl est capté dans le char sous forme de CaCl₂ lixiviable.
- En présence de lignine ou de bois, le chlore se retrouve adsorbé dans le char sous forme non lixiviable.
- En présence de bois et d'additifs basiques, le chlore est préférentiellement capté dans le char sous forme de CaCl₂ lixiviable.
- En absence d'additifs basiques, les métaux lourds (Pb...) sont chlorurés.

Remerciements

Les auteurs remercient le Programme "Training and Mobility" (C140) de la Commission Européenne pour le soutien financier de la partie de cette étude qui a permis à deux des auteurs (C.G. Jung et Ph. Laurent) de réaliser des essais à grande échelle sur l'installation pilote CUTEC à l'ULB de Bruxelles.

Références

- A. Fontana, B. Weiss, C.G. Jung, C. Driehaus, Ph. Laurent, Environnemental Protection Bulletin, issue 048, Mar. 1997, 15-25.
- A. Fontana, C.G. Jung, La Lettre de l'Environnement, n° 255, Dec. 97
- A. Fontana, C.G. Jung, Les innovations des éco-industries, Paris, sept. 1997, pp. 5-6, C29-331
- A. Fontana, Environnemental Protection Bulletin, issue 025, July 1996, 7-5
- "Neel-KRC Energie und Umwelttechnik GmbH, Euroforum, Paris, mars 98
- Trade Enviroinvest, F 91 (EU Carbide-Economics, rapport interne
- Babcock Pirexylon Plant, Bitinge (D), internal report
- A. Fontana, C.G. Jung, Proceedings, Belgian Nuclear Society Meeting, Amers, juin 98
- C.G. Jung et A. Fontana, Les innovations des éco-industries, J. Vigueron et F. Malinval, Pollutec-Adriano Energie '98, Lyon, Economica, Paris, 1997
- P. Laurent, C. Kostantoni, C. Driehaus-Fontana et A. Fontana, 1999, Erdöl, Erdgas, Kohle, sous presse

Activités

- Traitement des press usagés par thermolyse
- Diplôme des hautes études par extraction sonochimique
- Elimination et valorisation des déchets ménagers par thermolyse
- Traitement par thermolyse des résidus de broyage automobile
- Traitement par thermolyse des déchets industriels et dangereux
- Valorisation des résidus de thermolyse par combustion et gazéification
- Intégration des canaux de réacteurs de thermolyse
- Valorisation des produits de thermolyse dans des procédés industriels
- Les filières recyclage, aspects technico-économiques
- Comparaison des coûts d'élimination des déchets par les différentes filières

Université Libre de Bruxelles *

Faculté des Sciences Appliquées
 Ecole de Commerce SOLVAY

CUTEC Institute **

Elausthal (D)

Professeur André FONTANA*

Dr. Philippe LAURENT*

Dr. E. Gisele JUNG*

Dr. Ing. Michael BECKMANN**

Ing. Hans Joachim GEHRMANN**

tel : +32 (0)2 650 2988 fax : +32 (0)2 650 3575

E-Mail : afontana@ulb.ac.be

Professeur André FONTANA - ULB - 50, Av. F.D. Roosevelt, CP165/04, B-1050 Bruxelles

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES