

Experimentelle Untersuchungen zur Vergasung von Biomasse mit nicht-thermischem Stickstoff Plasma

Experimental Investigation on the non-thermal nitrogen plasma gasification of biomass

Viktor Kempe^{*,1,2}, Vojislav Jovicic^{1,2}, Mariana Almeida Ribeiro^{1,3}, Antonio Delgado^{1,2}

¹ Institute of Fluid Mechanics (LSTM), University of Erlangen-Nuremberg, Germany

² Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT), Germany

³ Department of Chemical Engineering, Federal University of Minas Gerais, Brazil

* e-mail: viktor.kempe@lstm.uni-erlangen.de

Zusammenfassung

Die Arbeit befasst sich mit der Untersuchung über das Potential vom Einsatz von kaltem N₂ Plasma zur trockenen, energieeffizienten Vergasung von Biomasse mit dem Ziel hohe Konzentrationen an brennbarem Gas zu erzeugen. Die Konzentrationen werden mit einem Flammenionisationsdetektor (Multi-FID 14, Fa. ABB) im Abgasstrom gemessen. Vergleiche zwischen Versuchen mit gleicher Verweilzeit der Proben im Plasmastrom und variierenden Gasmengen sowie mit konstanten Volumenströmen und variierender Verweilzeit zeigen eine starke Abhängigkeit der erreichten Konzentrationen von diesen Parametern.

Einleitung

Vergasung von Biomasse zur Erzeugung von Brenn- oder Synthesegas stellt eine elegante Methode zur Nutzbarmachung regenerativer Energieträger dar. Neben Verfahren der Biomassevergasung wie der klassischen Pyrolyse, existieren auch eine Vielzahl von Untersuchungen zur Biomassevergasung mit Plasma. Speziell zur Herstellung von Synthesegas mit niedrigem Teergehalt ist der Einsatz von Plasmavergasern vielversprechend ([1], [2]). Trockene, Energieeffiziente Biomassevergasung mittels nicht-thermischem (kaltem) Plasma mit dem Ziel hohe Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen zu erreichen sind bisher dagegen noch kaum untersucht.

Hauptziel dieser Arbeit war, die Möglichkeiten der trocknen Biomassevergasung mittels nicht-thermischem (kaltem) Plasma experimentell zu untersuchen. Der Fokus liegt dabei auf der Erzeugung von Kohlenwasserstoffreichem Brenngas. Versuche von Al-Amayreh et. al. am Lehrstuhl für Strömungsmechanik der Universität Erlangen-Nürnberg haben gezeigt, dass der Einsatz eines nicht-thermischen Luft-Plasma Jets zur Vergasung Kohlenwasserstoffreicher Gesteine (Ölschiefer) möglich ist. Dabei konnten bis zu 70% der organischen Bestandteile vergast werden. Abgasmessungen ergaben dabei Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen im Bereich von 2000-7000 ppm.

In den hier vorgestellten Ergebnissen zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Ausbeute an vergastem Kohlenwasserstoffen von verschiedenen Parametern wie Volumenstrom an Plasmagas, Verweilzeit u. a. Zur Evaluierung der Wirksamkeit der Parameteranpassung wurde der Abgasstrom kontinuierlich mittels Flammenionisationsdetektor auf seinen Gehalt an Kohlenwasserstoffen analysiert.

Versuchsaufbau und Durchführung

Die Versuchsanlage mit den wichtigsten Komponenten ist in Abbildung 1 dargestellt. Zur Vergasung der eingesetzten Biomasse wurde ein kommerziell erhältlicher Plasmagenerator (PlasmaBeam, Fa. Diener electronic) benutzt. Dieser wird über zwei separate Gasanschlüsse mit Kühlgas (trockene Druckluft) und mit Gas zur Plasmaerzeugung versorgt. Der Volumenstrom an Plasmagas kann dabei im Bereich 7 – 10 Liter pro Minute liegen und wurde über einen Massendurchflussregler (Fa. Bronkhorst) eingestellt. Das Plasmagerät beinhaltet einen Hochspannungsgenerator der 10 kV Gleichspannung bei einer Frequenz von 20 kHz erzeugt, und über Lichtbogenentladung im vorderen Bereich der Plasmadüse das anströmende Gas ionisiert. Die dafür benötigte elektrische Leistung beträgt etwa 300 Watt. Die Temperatur des Plasmastrahls liegt, abhängig vom Abstand der Düse, zwischen 300°C und 400°C [3].

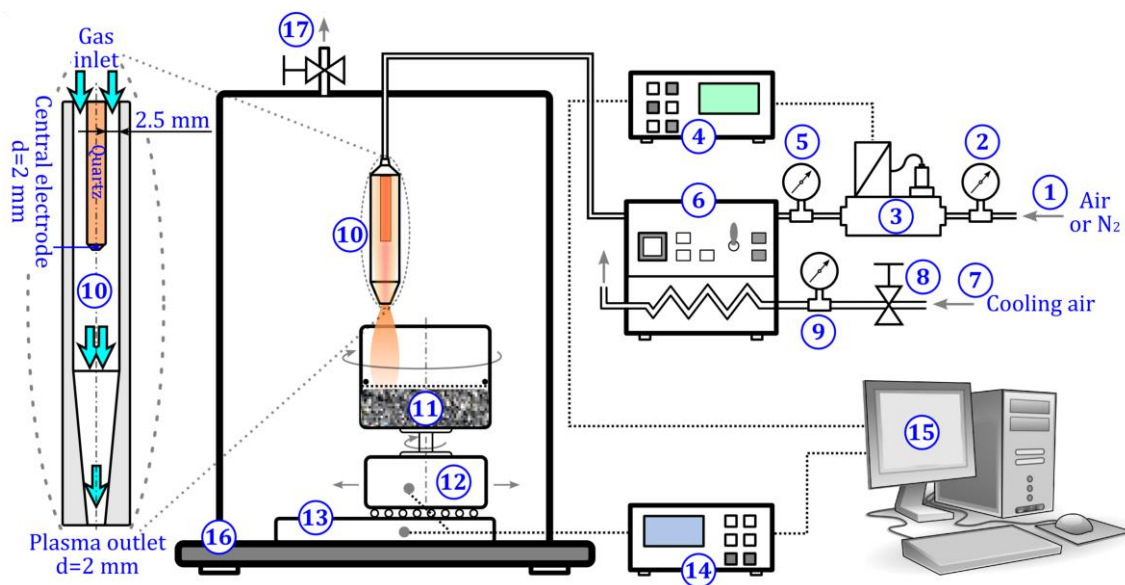


Abbildung 1: Versuchsstand mit allen wichtigen Komponenten: (1) Zuleitung für Plasmagas, 2) Plasmagas Druckregler mit Manometer, 3) Massendurchflussregler, 4) Kontrollbox für Massendurchflussregler, 5) Plasmagas Druckregler mit Manometer, 6) Hochspannungsgenerator 7) Kühlgaszuleitung (trockene Druckluft), 8) Ventil für Kühlluft, 9) Kühlgas Druckregler mit Manometer, 10) Plasmadüse, 11) Probenhalter, 12) Schrittmotor, 13) Halteplatte für Schrittmotor, 14) Motorsteuerung, 15) PC mit LabView zur Prozesskontrolle, 16) abgedichtetes Gehäuse, 17) Gasauslass zum Analysegerät

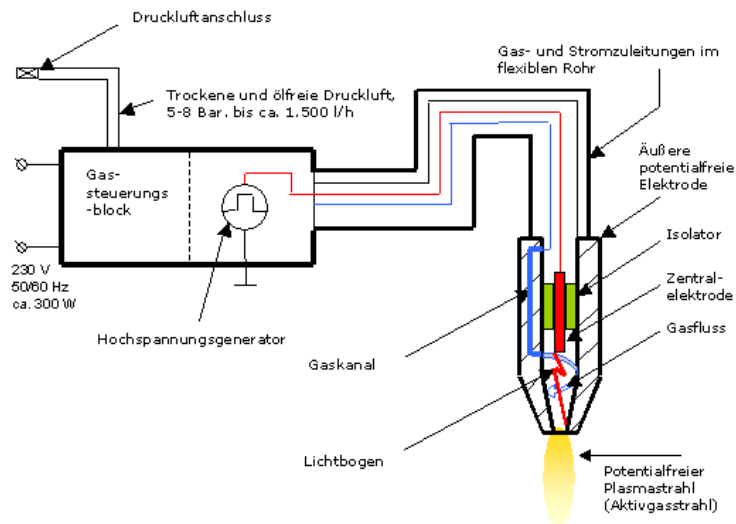


Abbildung 2: Prinzip des benutzten Plasmageräts [4]

Unterhalb der Plasmadüse (Abstand ca. 3 mm) wurde der Probenhalter positioniert. Dabei handelt es sich um ein gedrehtes Aluminiumteil (110 mm Durchmesser) mit einer umlaufenden Rinne (10 mm breit und 10 mm tief, Länge der Rinne ist ca. 280 mm, Abbildung 3) in welcher sich die zu vergasenden Proben befinden. Durch einen Schrittmotor (ASTROSYN) kann der Probenhalter horizontal gedreht werden, so dass das gesamte Material dem Plasmastrahl ausgesetzt wird. Die Drehgeschwindigkeit wird dabei durch eine LabView Sequenz geregelt.

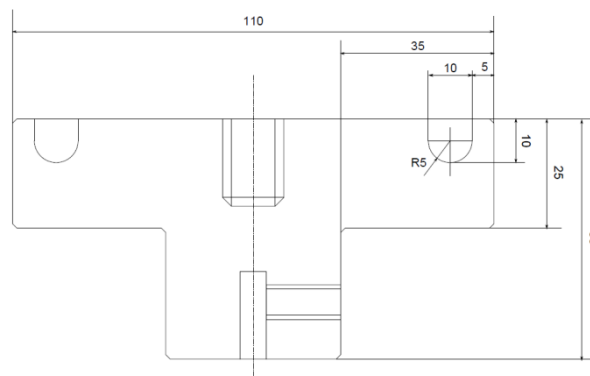


Abbildung 3: Probenhalter mit Abmessungen

Zur Analyse des erzeugten Gases wird ein Teil des Abgases aus der Abgasleitung abgepumpt und durch einen beheizten Schlauch einem Flammenionisationsdetektor (Multi FID 14, Firma ABB) zugeführt. Dieser verbrennt die im Messgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe in einer Wasserstoffflamme. Dadurch entstehen ionisierte Teilchen die einen Stromfluss zur Folge haben der der Menge an organisch gebundenen Kohlenwasserstoffen proportional ist. Das Gerät wurde mit Propan kalibriert, somit werden alle Konzentrationsangaben als ppm C_3H_8 - äquivalent ausgegeben.

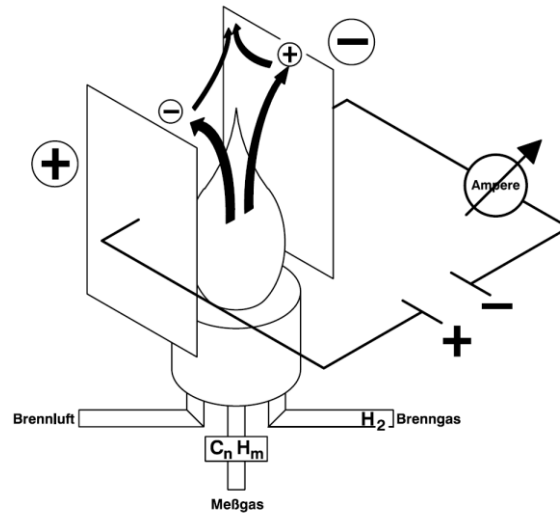


Abbildung 4: Funktionsprinzip des benutzten FID [5]

Bei der eingesetzten Biomasse handelt es sich um flache (1-2 mm) Hartholzschnitzel mit Kantenlängen zwischen 7 und 12 mm. Um den Wassergehalt dieser Holzpartikel zu überprüfen wurden 10 g für 2 Stunden in einem elektrischen Ofen (Nabertherm) bei 110°C erhitzt und die Masse nach dieser Behandlung bestimmt und liegt im Mittel bei 8%.

Für die Versuche wurden jeweils etwa 6,5 g Probe in den Halter gegeben, der Probenhalter mit einem Metallgitter verschlossen und für 14 Minuten dem Plasmastrahl ausgesetzt. Bei zwei verschiedenen Volumenströmen an Stickstoffplasma (7 und 10 l/min) und variierender Drehzahl des Schrittmotors wurde die Konzentration an Kohlenwasserstoffen im Abgas sowie der Masseverlust der eingesetzten Partikel nach der Versuchszeit gemessen. Die Temperatur im Versuchsraum wurde mit einem K-Typ Thermoelement gemessen. Dieses befand sich 2 mm über der Probe und 20 mm hinter dem Plasmastrahl.

Ergebnisse

In der ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss des Plasmavolumenstroms auf erreichte Konzentration an Kohlenwasserstoffen und die Vergasungsrate untersucht (Abb. 1). Bei einer Drehgeschwindigkeit des Motors von 0,5 U/min wurden Proben mit 10 l/min und 7 l/min Stickstoffplasma vergast. In Abbildung 1 erkennt man für 7 Liter einen steileren Anstieg der Konzentration auf ca. 3000 ppm im Vergleich zu 10 l/min. Der Plateauwert ist für beide Versuche nach etwa 200 Sekunden oder 2 Umdrehungen erreicht. Die Konzentration bleibt dann im weiteren Verlauf weitgehend konstant, nach etwa 9 Minuten fällt diese für den Versuch mit 7 l/min.

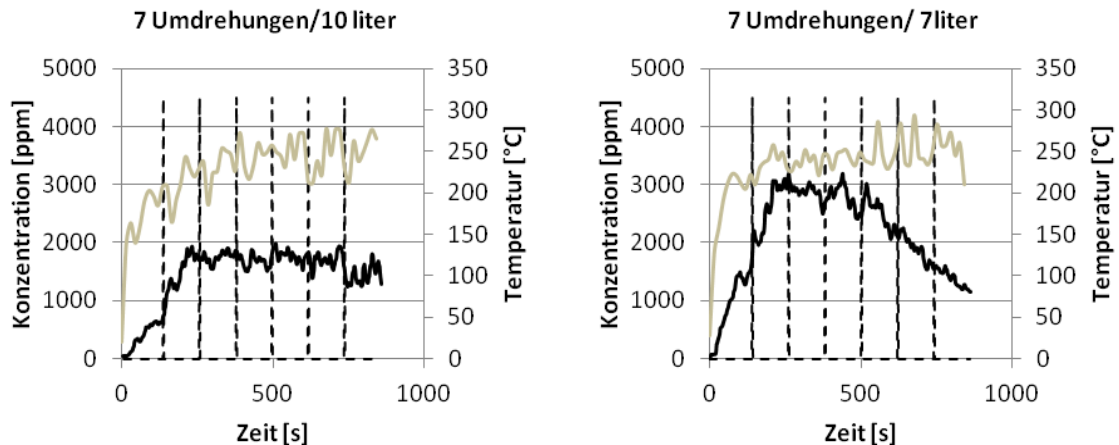


Abbildung 5: Vergleich zwischen den Ergebnissen für 10 und 7 l/min Volumenstrom an N₂ Plasma 10 und 7 liter/min, — Konzentration, — Temperatur, senkrechte Linien kennzeichnen eine volle Umdrehung des Probenhalters

Der Masseverlust und damit die Menge an vergastem Material steigt um etwa 5% bei dem Versuch mit 7 Litern im Vergleich zu 10 Litern (Tabelle 1). Für die weiteren Experimente mit jeweils 7 l/min Plasmagas und veränderter Drehgeschwindigkeit des Probenhalters werden die höchsten Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen für die Versuche mit 2 und 3 Durchläufen der Probe durch den Plasmastrahl erreicht. Bei geringerer Drehgeschwindigkeit (1 Umdrehung, ca. 0,3 mm/s) bleibt die Konzentration über fast die gesamte Versuchszeit konstant. Für den Versuch mit 3 Umdrehungen (ca. 1 mm/s Drehgeschwindigkeit) zeigt sich ein steiler Anstieg der Konzentration auf über 4000 ppm gefolgt von einem ähnlich steilen Abfall. Im Vergleich zu dem Versuch mit 2 Umdrehungen, bei dem ähnliche Spitzenkonzentrationen gemessen werden konnten fällt vor allem der Unterschied im Anstieg auf. Es scheint, dass eine Drehgeschwindigkeit von etwa 1 mm/s (3 Umdrehungen) ausreichend für die Vergasung des Großteils der Biomasse ist. Durch den stetigen Nachschub an frischem Material können so in relativ kurzer Zeit hohe Konzentrationen erreicht werden. Sinkt die Geschwindigkeit weiter (ca. 0,7 mm/s bei 2 Umdrehungen und 0,3 mm/s bei einer Umdrehung) wird zu langsam frisches Material in den Prozess geliefert, die Verdünnungseffekte steigen und damit sinkt die Konzentration. Im Fall der höheren Drehgeschwindigkeit reicht hingegen die Verweilzeit des Materials unter dem Plasmastrahl nicht aus um vollständig vergast zu werden, mehr Durchläufe sind nötig um auf ähnliche Gasmengen zu kommen. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Vergasungsraten (Masseverlust der eingesetzten Proben). Diese liegen für die Versuche mit 7 l/min auf einem ähnlichen Niveau von deutlich über 80 %.

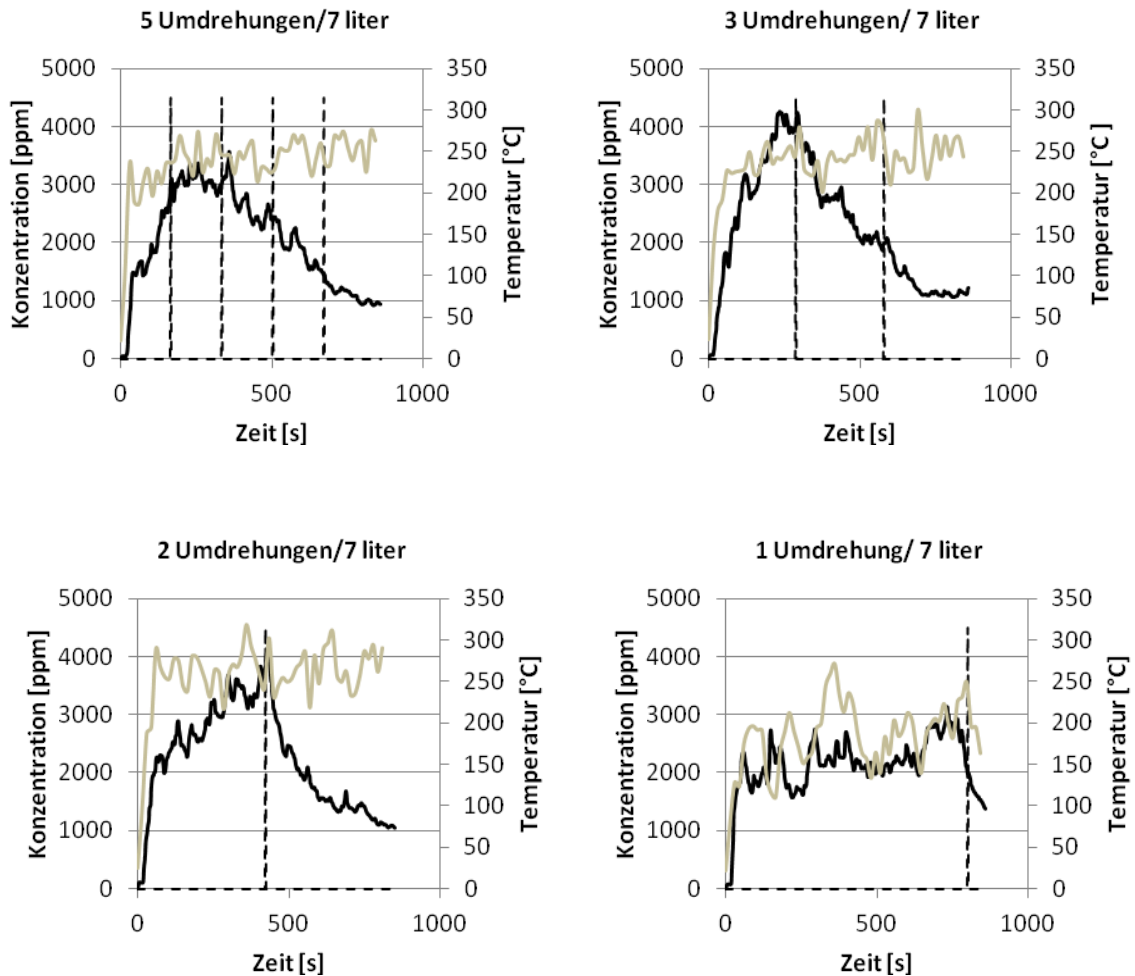


Abbildung 6: Vergleich zwischen verschiedenen Drehgeschwindigkeiten bei gleichem Volumenstrom an Plasmagas (7 l/min), ___ Konzentration, ___ Temperatur, senkrechte Linien kennzeichnen eine volle Umdrehung

Tabelle 1: Überblick über die durchgeführten Experimente

Volumenstrom Plasma [l/min]	Umdrehungen (Geschwindigkeit [mm/s])	Δm [%]
10	7 (2,36)	78,2
7	7 (2,36)	83
7	5 (1,68)	83,5
7	3 (1,01)	86,6
7	2 (0,67)	85,4
7	1 (0,34)	83,4

Die gemessenen Temperaturen liegen bei allen Versuchen zwischen 200°C und 300°C. Die starken Schwankungen begründen sich zum einen darin, dass das Zeitfenster zwischen 2 Messungen 15 Sekunden beträgt. Zum anderen kommt es im Bereich des Messpunktes, direkt über den vergasten Proben, zu turbulenten Strömungen, hervorgerufen durch den

Plasmastrahl selbst, zum anderen durch die entstehenden Gasströmungen. Dies führt zu konvektiven Wärmeübergängen und führt so zu den gemessenen Schwankungen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse zeigen eine starke Abhängigkeit der Konzentration an Kohlenwasserstoffen im Abgasstrom vom Volumenstrom des N_2 - Plasmagases sowie von der Reaktionszeit. Niedrigere Volumenströme an Plasmagas führen, wohl hauptsächlich durch geringere Verdünnungseffekte, zu einem Anstieg der Konzentration. Diese liegt mit etwa 4000 ppm Propanäquivalent jedoch noch zu niedrig um ein zündfähiges Gemisch zu bilden. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen sollte daher versucht werden, die Menge an eingesetzter Probe zu erhöhen um ein besseres Verhältnis zwischen erzeugtem Gas und eingesetztem Plasmagas zu erreichen. Des Weiteren soll untersucht werden ob die Beimischung von Sauerstoff zum Plasmagas die Ausbeute erhöhen kann. Sauerstoffradikale, die durch die Plasmaerzeugung entstehen zeichnen sich durch hohe Reaktivität aus, es kann vermutet werden, dass geringe Mengen Sauerstoff die Reaktivität, und damit die Vergasungsgeschwindigkeit erhöhen [6]. Ebenfalls untersucht werden soll die genaue Zusammensetzung des erzeugten Gases durch z.B. Gaschromatographische Analysen sowie die Möglichkeit Teile der entstehenden Kohlenwasserstoffen zu kondensieren und zu analysieren.

Dankesworte

The authors gratefully acknowledge funding of the Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT) by the German Research Foundation (DFG) in the framework of the German excellence initiative.

Literatur

- [1] L. Tang, H. Huang (2005), "Biomass gasification using capacitively coupled RF plasma technology", Fuel, Volume 84
- [2] M. Hlína, M. Hrabovský, V. Kopecký, M. Konrád, T. Kavka (2006), "Plasma gasification of wood and production of gas with low content of tar", Czechoslovak Journal of Physics, Volume 56
- [3] M. Al-Amayreh (2013), "Numerical and Experimental Investigations of the Flow Field of Ionised Gases with Applications to High-Performance Electronics and Oil Shale Gasification", Dissertation, Universität Erlangen
- [4] Diener electronic GmbH & Co. KG, http://plasma.de/de/plasmaanlagen/atpl_aufbau.html
- [5] ABB Automation GmbH, Bedienungsanleitung AO 2020 Multi FID 14
- [6] Nobuyuki Obuyuki Haraki, Saiensu Nakano, Shigeru Ono, Shinriki Teii (2004), "Oxygen Radical Density Measurement in O_2-N_2 Gas Mixture", Electrical Engineering in Japan, Vol. 149