

INTEGRATION EINER POWER-TO-GAS ANLAGE IN EIN INTEGRIERTES STAHLWERK

Ana Roza MEDVED, Philipp BIEGGER, Markus LEHNER

Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Department Umwelt- und
Energieverfahrenstechnik, Montanuniversität Leoben; Franz-Josef-Straße 18, A-8700
Leoben; Tel: +43 (0)3842 402 5007; Fax: +43 (0)3842 402 5002; E-Mail:
ana.medved@unileoben.ac.at, Web: <http://vtiu.unileoben.ac.at/>

Kurzfassung:

Die primäre Stahlerzeugung wird in Österreich größtenteils über integrierte Hüttenwerke durchgeführt. Dabei fallen CO-, CO₂- und H₂-haltige, energiereiche Gase aus unterschiedlichen Prozessen an, welche ein hohes Potenzial für die Einbindung einer Power-to-Gas (PtG) Anlage aufweisen.

Im Rahmen des FFG-Projektes „Renewable Steel Gases“ werden mit Projektpartnern verschiedene Szenarien für die Einbindung einer PtG Anlage mit zusätzlicher Biomassevergasung erarbeitet, die als Basis für weitere simulative und experimentelle Untersuchungen dienen. Dabei wird mit der Einbindung der beiden Technologien versucht, die CO₂ Emissionen zu senken und die Energieeffizienz zu erhöhen.

In diesem Beitrag werden die ersten Ergebnisse der Simulationen sowie der experimentellen Untersuchungen vorgestellt.

Keywords: Power-to-Gas, Methanisierung, Integriertes Hüttenwerk, Kuppelgase

1 Einleitung

Im Dezember 2015 vereinbarten die Vertragsstaaten der Klimarahmenkonvention im Pariser Abkommen, den Anstieg der globalen Mitteltemperatur auf unter 2 °C gegenüber dem vorindustriellen Temperaturniveau zu begrenzen [1]. Um dies zu erreichen, ist die Reduzierung von Treibhausgasemissionen unvermeidlich, wodurch die Nutzung erneuerbarer Energien forciert werden muss.

Problematisch bei der Nutzung erneuerbarer Energien (besonders bei Windkraft und Photovoltaik) ist das stark fluktuierende Angebot, welches täglichen und auch jahreszeitlichen Schwankungen unterliegt. Eine Möglichkeit zur Speicherung des Überschussstroms ist die Umwandlung von elektrischer in chemische Energie durch die „Power-to-Gas“-Technologie. Power-to-Gas beschreibt ein Konzept, mit dem Überschussstrom für die Wasserelektrolyse genutzt wird um Wasserstoff (H₂) und Sauerstoff (O₂) zu erzeugen. Durch die Wasserelektrolyse gewonnener H₂ kann direkt wieder eingesetzt oder mit einer geeigneten Kohlenstoffquelle zu Methan (CH₄) umgesetzt werden [2]. Solche geeignete Kohlenstoffquellen können z.B. in einer integrierten Hütte gefunden werden.

2 Problemstellung

In Europa werden ca. 60 % der primären Stahlproduktion über die integrierte Hüttenwerk Route erzielt. In so einem integrierten Hüttenwerk fallen energiereiche CO, CO₂ und H₂-haltige Kuppelgase aus unterschiedlichen Prozessen an, welche großes Potenzial für die Einbindung einer Power-to-Gas Anlage haben [3]. Tiegelgas (TG) aus dem Stahlwerk, Kokereigas (KG) aus der Kokerei und Gichtgas (GG) aus dem Hochofen weisen unterschiedliche Zusammensetzungen hinsichtlich CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂ und Spurengasen auf (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1 Typische Zusammensetzung von Prozessgasen in einem integrierten Hüttenwerk [3]

		Gichtgas		Kokereigas		Tiegelgas
		Min.	Max.	Min.	Max.	Mittel
CO	[Vol-%]	19	27	3,4	5,8	60,9
H₂	[Vol-%]	1	8	36,1	61,7	4,3
CO₂	[Vol-%]	16	26	1	5,4	17,2
N₂	[Vol-%]	44	58	1,5	6	15,5
CH₄	[Vol-%]			15,7	27	0,1
C_xH_y	[Vol-%]			1,4	2,4	
Unterer Heizwert	[kJ/Nm ³]	2 600	4 000	9 000	19 000	8 184
Staubgehalt	[mg/Nm ³]	0	10			
Schwefel gesamt	[mg/Nm ³]		170	100	800	

Im Jahr 2017 startete das Forschungsprojekt „Renewable Steel Gases“, welches vom Klima- und Energiefond gefördert wird. An dem Projekt arbeiten die Forschungseinrichtungen Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes; Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften und das Energieinstitut an der Johannes Kepler Universität Linz gemeinsam mit der K1-MET GmbH, voestalpine Linz und voestalpine Donawitz zusammen. Ziel des Projektes ist Prozessketten zur energieeffizienten Nutzung geeigneter Kuppelgase eines integrierten Hüttenwerks unter Einbindung erneuerbarer Energie zu entwickeln und abzubilden. Aufbauend auf Prozesssimulationen werden experimentelle Untersuchungen durchgeführt, um die maximal möglichen Einsparungen an CO_x Emissionen und die Steigerung der Energieeffizienz aufzuzeigen.

Abbildung 1 zeigt mögliche Integrationsvarianten von PtG und Biomassevergasung in einem integrierten Hüttenwerk. Die Wasserstofferzeugung erfolgt mittels Wasserelektrolyse aus erneuerbarem Strom und wird zusätzlich durch biogen gewonnenem H₂ aus einer Wirbelschicht-Biomassevergasung ergänzt. Der daraus gewonnene Wasserstoff wird nachfolgend für eine Methanisierung der Kuppelgase und dem biogenen CO₂ aus der

Biomassevergasung genutzt. Des Weiteren fällt als Nebenprodukt bei der Elektrolyse O_2 an, welcher im Hüttenwerk (beispielsweise im LD-Konverter) verwendet werden kann.

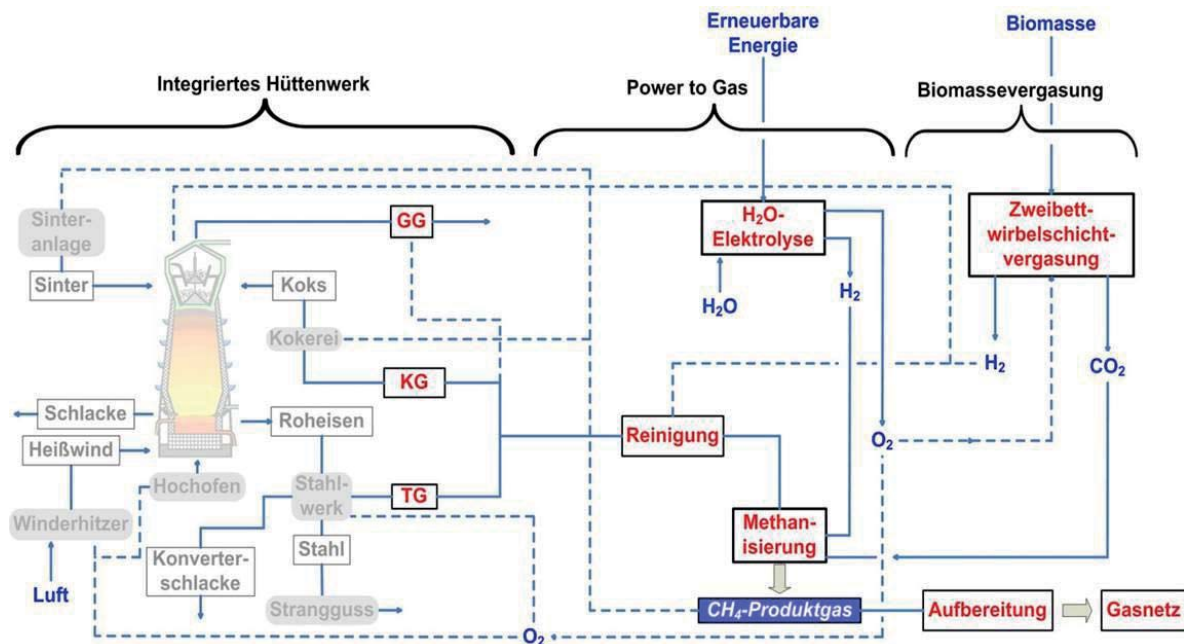


Abbildung 1: Konzept einer möglichen Verschaltungen im Projekt „Renewable Steel Gases“

Im Zuge des Projektes werden verschiedene Szenarien ausgearbeitet und mit Hilfe von Aspen Plus® simuliert, welche als Grundlage für weitere experimentelle Untersuchungen dienen. Eines der Szenarien beschäftigt sich mit der maximalen Nutzung der CO/CO_2 Anteile eines Kuppelgasgemisches durch die katalytische Methanisierung, wobei das Produkt SNG (Substitute Natural Gas) als Erdgassubstitut hüttenwerksintern genutzt werden soll. Durch die großen verfügbaren Mengen an CO_x ist es denkbar, den gesamten Erdgasbedarf in den untersuchten Hüttenwerken substituieren. Ein weiteres Szenario ist auch die Nutzung der gesamten CO_2 Emissionen des Hüttenwerks.

2.1 Wasserelektrolyse

Überschüssiger Strom aus erneuerbaren Energien kann zur Erzeugung von Wasserstoff durch Wasserelektrolyse verwendet werden. Die drei bekannten Technologien zur elektrolytischen Wasserspaltung sind die alkalische Elektrolyse (AEC), die Protonenaustauschmembran Elektrolyse (PEM) und die Hochtemperatur-Elektrolyse (SOEC). Während die AEC Elektrolyse die am häufigsten eingesetzte Technologie darstellt und PEM Elektrolyseure im größeren Pilotmaßstab angewendet werden, wobei voestalpine und ihre Partner grünes Licht für den Bau der aktuell weltweit größten industriellen PEM Wasserstoffpilotanlage in Linz erhalten haben, befindet sich die SOEC noch in der Entwicklung.

Die Summenreaktion lautet bei allen Elektrolysetechnologien wie folgt:

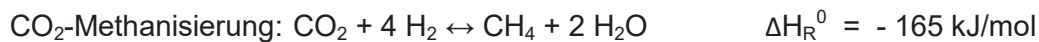
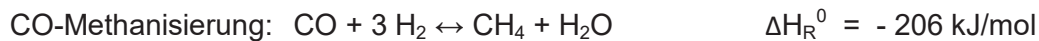


2.2 Biomassevergasung

Parallel zu Wasserelektrolyse wurde von der TU Wien das System der Wirbelschicht-Biomassevergasung untersucht und daraus gewonnener biogener H_2 für die Methanisierung benutzt. Beim SER-Verfahren (Sorption Enhanced Reforming) handelt es sich um einen Vergasungsprozess, welcher in einem Zweibettwirbelschichtsystem durchgeführt wird. Das Vergasersystem besteht aus zwei Reaktoren, dem Vergasungsreaktor und dem Verbrennungsreaktor. Im Gegensatz zur konventionellen Wirbelschichtvergasung wird Kalkstein als Bettmaterial verwendet. Durch einen selektiven Transport von CO_2 mittels Kalkstein vom Vergasungsreaktor in den Verbrennungsreaktor, entsteht ein Produktgas mit hohem H_2 -Anteil und geringem CO_2 -Anteil [5].

2.3 Methanisierung

Die Methanisierung (Sabatier-Prozess) wurde 1902 von Paul Sabatier und Jean Baptiste Senderens entdeckt. Dabei erfolgt die Erzeugung von CH_4 durch die unten dargestellten stark exothermen Reaktionen von H_2 mit CO und/oder CO_2 , wobei beide Reaktionen über die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR) gekoppelt sind. Die Reaktionen werden von Metallen der 8. Nebengruppe katalysiert, wobei Nickel als Aktivkomponente am häufigsten benutzt wird. [6]



2.3.1 Methanisierungsverfahren

Derzeit gibt es drei etablierte Methanisierungsverfahren mit unterschiedlichen Reaktorkonzepten:

- Festbettmethanisierung,
Bei Festbettverfahren liegt der Katalysator als Stückgut in einer Festbettschüttung vor, wodurch axiale und radiale Wärmeabfuhr begrenzt werden. Folglich werden solche Verfahren mit mehrstufigen, adiabatischen Reaktoren realisiert. Die Festbettvariante ist die verbreitetste der drei chemischen Methanisierungstechnologien.
- Wirbelschichtmethanisierung, Im Gegensatz zur mehrstufigen Festbettmethanisierung wird hier das Katalysatormaterial in einem einzelnen Reaktor fluidisiert. Charakteristisch für Wirbelschichtanlagen sind neben der intensiven Durchmischung und der homogenen Reaktionsbedingungen die hohen Wärmeübergangszahlen, welche durch geeignete Wärmeabfuhreinrichtungen einen beinahe isothermen Betrieb ermöglichen.

- Dreiphasen-Methanisierung

Dieses Verfahren, befindet sich noch in der Entwicklungsphase. Hier wird der Katalysator in einer flüssigen Phase suspendiert und durch den Gasstrom fluidisiert. Der große Vorteil der zusätzlichen Phase liegt darin, dass die Flüssigphase abgezogen, gekühlt und anschließend wieder rückgeführt werden kann. [7]

3 Prozesssimulation

Mögliche Prozessketten und Gaszusammensetzungen wurden mit dem Programm Aspen Plus® erstellt. Abbildung 2 zeigt das Fließbild des Gesamtprozesses. Als Property Method wird die RKSMHV2 Zustandsgleichung nach Redlich-Kwong-Soave mit Mischungsregeln nach Huron-Vidal gewählt, welche für polare und unpolare Mischungen, leichte Gase und höhere Drücke geeignet ist. Das benutzte Kinetikmodell für die Festbettmethanisierung wurde von Kopyscinski entwickelt und in den drei Reaktionsstufen eingesetzt [8,9]. Durch den RStoic Reaktor wird das Wasser („WATER“) vollständig in H_2 und O_2 umgesetzt und „ H_2 “ weiter in eine Mischeinheit („MIXED“) geleitet. Dort wird H_2 zusammen mit TG oder GG aus der Biomassevergasung („ H_2 -BM“) gemischt und weiter mit oder ohne N_2 als Ballastgas nach dem „N-O-SEP“ zur Methanisierung geführt. Nicht umgesetzter H_2 wird im Kreislauf rückgeführt. Die Abtrennung des Stickstoffs erfolgt vor der Methanisierung, was zu einer deutlichen Reduktion der Anlagegröße führt.

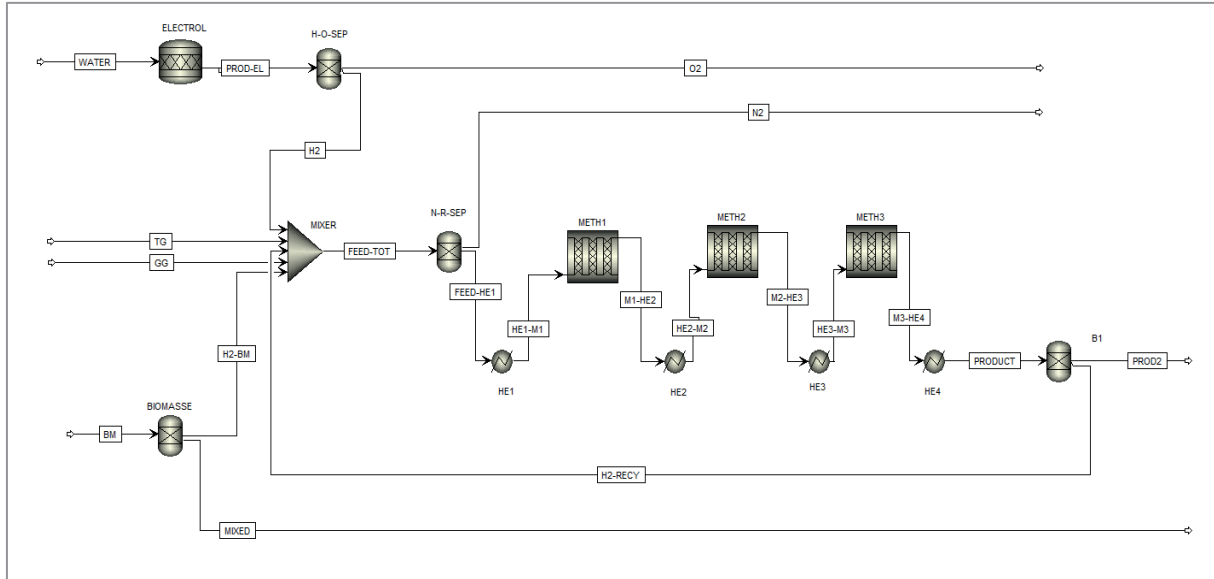


Abbildung 2: Fließbild des Gesamtprozesses in Aspen Plus®

3.1 Ergebnisse der Prozesssimulation

Die erste Simulation wurde bei einem Druck von 10 bar und mit 10% Wasserstoffüberschuss für die Methanisierung, separat für Gichtgas und Tiegelgas bei verschiedenen

Raumgeschwindigkeiten ($GHSV = V_{\text{Gas}}/V_{\text{katalysator}}$) erstellt. Die Simulation wurde auf die Laboranlage parametrisiert und für die Bedürfnisse des Projekts auf die reale Menge vom GG und TG aus dem Stahlwerk skaliert. In den Tabellen 2 und 3 sind die Ergebnisse als Volumenströme dargestellt, wobei die jeweiligen Flüsse analog zur Raumgeschwindigkeit ansteigen. Die Konzentration der Methanfraktion im Produkt bleibt nahezu konstant bei 75,1-75,4 vol-% für GG und 75,9 – 76,2 vol-% für TG, was durch den vollständigen CO_x -Umsatz des Modells bedingt wird. Folglich ist in der Prozesssimulation kein Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf CH_4 -Konzentration erkennbar.

Tabelle 2: Simulationsergebnisse für Gichtgas

GICHTGAS		GHSV [1/h]				
		2000	3000	4000	5000	6000
GG	Nm^3/h	1,12	1,67	2,23	2,79	3,35
N_2	Nm^3/h	0,54	0,81	1,08	1,35	1,62
O_2 elektrolyse	Nm^3/h	0,78	1,17	1,56	1,95	2,35
H_2 input	Nm^3/h	1,44	2,16	2,88	3,60	4,32
Produkt						
CH_4	Nm^3/h	0,43	0,65	0,87	1,09	1,31
H_2 recycle	Nm^3/h	0,14	0,22	0,29	0,36	0,43
CO_2	Nm^3/h	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	Nm^3/h	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H_2O	Nm^3/h	0,48	0,71	0,95	1,19	1,43

Tabelle 3: Simulationsergebnisse für Tiegelgas

TIEGELGAS		GHSV [1/h]				
		2000	3000	4000	5000	6000
TG	Nm^3/h	0,81	1,21	1,61	2,02	2,42
N_2	Nm^3/h	0,22	0,33	0,45	0,56	0,67
O_2 elektrolyse	Nm^3/h	0,90	1,35	1,81	2,26	2,71
H_2 input	Nm^3/h	1,66	2,48	3,33	4,16	4,99
Produkt						
CH_4	Nm^3/h	0,52	0,78	1,03	1,29	1,55
H_2 recycle	Nm^3/h	0,16	0,24	0,33	0,41	0,49
CO_2	Nm^3/h	0	0	0	0	0
CO	Nm^3/h	0	0	0	0	0
H_2O	Nm^3/h	0,49	0,74	0,99	1,23	1,48

4 Laboranlage

Mit der Laboranlage zur chemischen Methanisierung am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes wird der Einfluss der Gaszusammensetzung experimentell untersucht. Die Anlage besteht aus drei in Serie geschalteten Festbettreaktoren und ermöglicht die Variation des $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4$ -Verhältnisses sowie der Katalysatormenge

und Materials. Deren Einflüsse können bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen und beliebiger Reaktorzahl (einstufig bis dreistufig) untersucht werden. Mit der Anlage können Durchflüsse zwischen 5 und 50 NL/min Eduktgas, Temperaturen bis 700 °C und Drücke von 1 bis 20 bar realisiert werden.

Die Eduktgase aus Gasflaschen werden über Massendurchflussregler gezielt dosiert und anschließend in einer Mischeinheit homogenisiert. Das Gasgemisch wird jeweils vor dem Reaktor Eintritt in einer Heizung (W1-W4) vorgewärmt. In den Reaktoren wird mit Hilfe von Heizmanschetten (W5-W7) eine Mindesttemperatur von 250 °C eingestellt, was primär der Vermeidung der toxischen Ni(CO)₄-Bildung dient. Um Kohlenstoffablagerung nach der Boudouard-Reaktion:



zu verhindern, wurde eine Wasserdampfdosierung implementiert. Nach dem dritten Reaktor ist mittels einer Wasserkühlung ein Kondensatabscheider installiert, um Wasserdampf, welcher als Nebenprodukt entsteht, abzutrennen. Aus Sicherheitsgründen wird das getrocknete Gas am Ende des Prozesses in einer Fackel verbrannt und die Verbrennungsabgase abgesaugt. Vor- und nach jedem Reaktor können Gasproben entnommen werden, welche mit einer Gasanalytik online auf ihren CO₂, CO, CH₄ (Infrarot-Photometer, ABB EL3000 Uras26) und H₂ (Wärmeleitfähigkeitsdetektor, ABB EL3000 Caldos27) Gehalt analysiert werden (Abbildung 3).

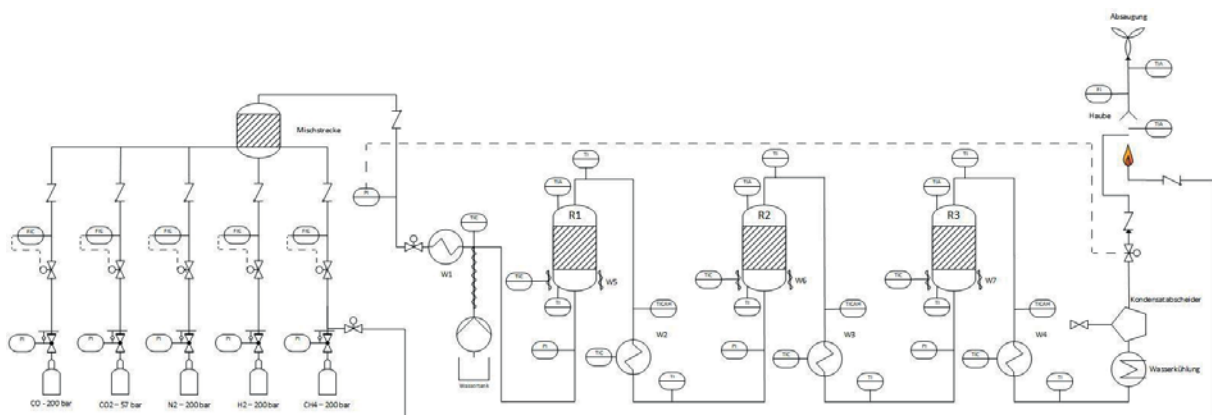


Abbildung 3: Vereinfachtes R&I Schema der Methanisierungsanlage am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

4.1 Versuchsergebnisse

Da sich der Lehrstuhl seit 2013 mit der experimentellen Untersuchung zur Methanisierung von ausschließlich CO₂ beschäftigt, wurde die bestehende Anlage für die Methanisierung mit CO und Wasserdampfdosierung umgerüstet. Als Grundlage für weitere Versuche mit Kuppelgasgemischen wurden erste Versuche nur mit CO₂ und CO einstufig durchgeführt und die Ergebnisse verglichen. Zunächst wurden die katalytische Umsetzung bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten (GHSV= 2000, 4000 und 6000 h⁻¹), Drücken (5 und 10 bar), und bei leichtem H₂-Überschüssen (ca. 10%) untersucht. Wie in Abbildung 4 dargestellt, führen bei der CO und CO₂ Methanisierung die erhöhten Betriebsdrücke und niedrige GHSV, aufgrund der längeren Verweilzeiten, zu höheren Methankonzentrationen im Produktgas. Der Einfluss

der CO_x -Spezies auf die CH_4 -Konzentration des Produkts ist auf die Reaktortemperatur zurückzuführen. Während bei der niedrigen Raumgeschwindigkeit von 2000 l/h die Reaktionstemperatur durch die zugeführte Gasmenge limitiert ist, steigen die Reaktortemperaturen bei höheren GHSV infolge der zunehmenden Gasmenge an. Da die Reaktionswärme der CO-Methanisierung höher ist (siehe Reaktionsgleichungen in Abschnitt 2.3) als die der CO_2 Variante, erreicht auch der Reaktor höhere Temperaturwerte, was sich im Gegenzug negativ auf das thermodynamische Gleichgewicht auswirkt, und zu reduzierten Methanausbeuten bei CO führt.

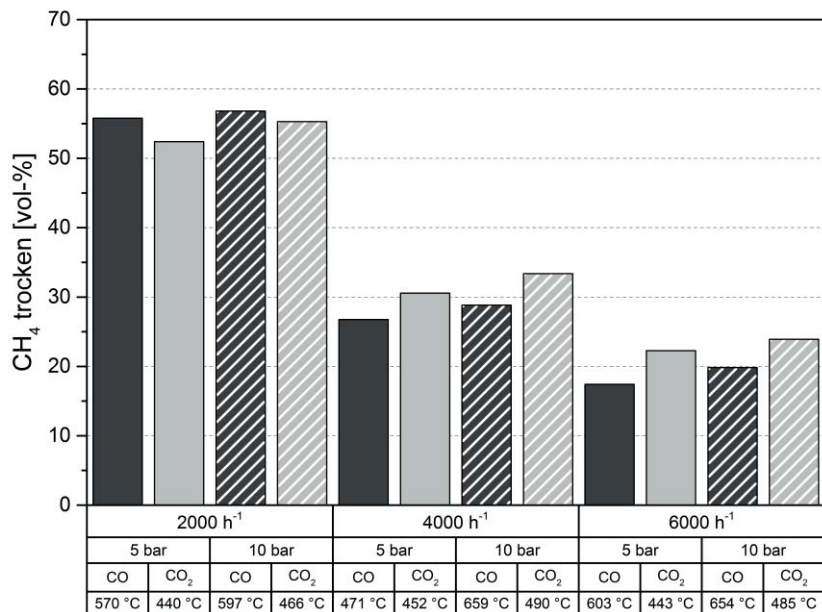


Abbildung 4: Vergleich zwischen CO und CO_2 Methanisierung

Wie bereits diskutiert kann es innerhalb der Methanisierungsanlage zur Kohlenstoffablagerungen, bedingt durch Disproportionierungsreaktionen, kommen. Speziell bei der CO-Methanisierung ist mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für C-Ablagerungen zu rechnen. Um diesem Phänomen entgegenzuwirken kann das H:C:O-Verhältnis durch Zugabe von Wasserdampf positiv beeinflusst werden. Wasserdampf ist jedoch gleichzeitig ein Produkt der Sabatier-Reaktionen und kann sich negativ auf die Lage des chemischen Gleichgewichtes auswirken. In Abbildung 5 sind die Ergebnisse der trockenen CO-Methanisierung mit der wasserdampfbeaufschlagten CO-Methanisierung verglichen. Wie deutlich zu erkennen ist, werden bei Wasserdampfzugabe jeweils niedrigere CH_4 -Konzentrationen erzielt. Auswirkungen auf die Neigung zur Kohlenstoffabscheidung können mit dem vorliegenden Versuchsaufbau nicht quantifiziert werden.

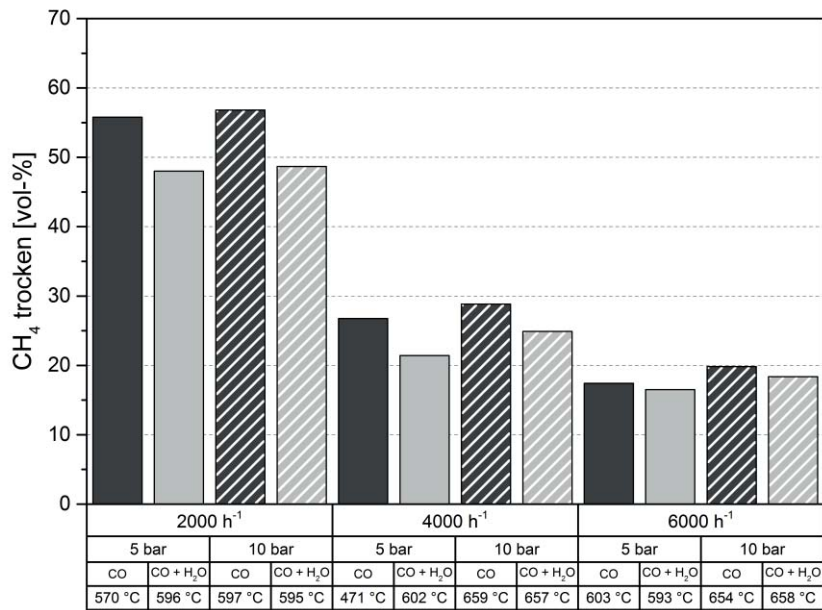


Abbildung 5: Vergleich zwischen CO und CO mit Wasserdampfdosierung (10% Wasserdampf)

5 Zusammenfassung und Ausblick

Wie in Kapitel 3.1. und 4.1. erläutert dienen die Ergebnisse als eine Grundlage für die weitere experimentelle Untersuchung von Gaszusammensetzungen des Kuppelgases. Insgesamt zeigt sich bei den Versuchen mit CO und CO₂ eine starke Abhängigkeit von den Parametern GHSV und Druck. Eine Steigerung des Druckes, als auch eine niedrige GHSV wirken positiv auf die erreichten CH₄ Gehalte aus.

Aufbauend auf den gewonnenen Ergebnissen der Prozesssimulation, werden künftig in der Laboranlage Versuche mit synthetischem GG und TG durchgeführt und die generierten experimentellen Daten mit der Prozesssimulation verglichen.

6 Quellen

- [1] <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/klimarahmenkonvention> (25.1.2018)
- [2] Lehner M., Biegger P., Medved A.R., Power-to-Gas: Die Rolle der chemischen Speicherung in einem Energiesystem mit hohen Anteilen an erneuerbarer Energie, e&i 2017; 134:246-251.
- [3] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and Control, 2013.
- [4] Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R., Kolb, T.: Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. Renew. Energy 2016; 85:1371–1390.

- [5] S. Müller et al, "ERBA - Erzeugung eines Produktgases aus Biomassereformierung mit selektiver CO₂-Abtrennung: Neue Energien 2020, publizierbarer Endbericht, Klima und Energiefonds managed by FFG, 2015.
- [6] Götz, Manuel: Methanisierung im Dreiphasen-Reaktor, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW), Karlsruhe. Engler-Bunte-Institut (EBI), Dissertation, 2014.
- [7] Biegger, P., Medved, A. R., Lehner, M., Ebner, H. M., Friedacher, A. (2016): Methanisierung im Umfeld von Power to Gas. In Kurzfassungsband zum 14. Symposium Energieinnovation, Graz (463–464). Graz: Verlag der Technischen Universität.
- [8] Jan Kopyscinski, Tilman J. Schildhauer, and Serge M.A. Biollaz.: Production of synthetic naturalgas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009; Fuel 2010; 89(8):1763–1783.
- [9] Khodier K.: Experimentelle Untersuchung und Simulation der Methanisierung von Kuppelgasen aus integrierten Hüttenwerk, Montanuniversität Leoben, Diplomarbeit, 2016.