




Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

Masterarbeit

The background features a large, faint watermark of the University of Leoben seal. The seal is circular and contains a shield with four quadrants: top-left shows crossed hammers, top-right shows a stork, bottom-left shows a rampant lion, and bottom-right shows a pyramid. The text 'UNIVERSITAS LEOBENSIS' is written around the top and 'MATER LEOBENSIS' around the bottom of the seal.

Nutzungspotentiale des Nebenprodukt-  
Sauerstoffs der Wasserelektrolyse

Julian Löffler, BSc

Februar 2022



**EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 08.02.2022

---

Unterschrift Verfasser/in  
Julian Löffler

## **DANKSAGUNG**

Ich möchte mich an dieser Stelle recht herzlich bei Herrn Prof. Werner Kepplinger bedanken, der mich auf das Thema dieser Masterarbeit aufmerksam gemacht und sich meiner Betreuung angenommen hat. Mein Dank gilt besonders der freundlichen und konstruktiven Zusammenarbeit, den zahlreichen Anregungen sowie den interessanten Diskussionen, welche mich über die Grenzen dieser Arbeit hinaus inspirierten.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Eltern für ihre finanzielle Unterstützung über all die Jahre bedanken, wodurch mir mein Studium ermöglicht wurde.

Julian Löffler

Leoben, am 08.02.2022

# Kurzfassung

## Nutzungspotentiale des Nebenprodukt-Sauerstoffs der Wasserelektrolyse

Die Reduktion von Treibhausgasemissionen ist eines der Kernthemen unserer Gegenwart. Wasserstoff wird in diesem Zusammenhang als vielversprechender Kandidat wahrgenommen, welcher zunehmend fossile Energieträger substituieren soll. Um die notwendigen Reduktionen an Treibhausgasemissionen erzielen zu können, sollte Wasserstoff in Zukunft möglichst aus erneuerbaren Energiequellen hergestellt werden. Eine solche Möglichkeit bietet die Elektrolyse von Wasser, sofern sie mit Strom aus erneuerbaren Energiequellen betrieben wird. Gegenwärtig wird jedoch nur ein sehr geringer Anteil des weltweit produzierten Wasserstoffs mittels Elektrolyse hergestellt, was auf die höheren Herstellungskosten gegenüber fossilbasierten Herstellungsverfahren zurückzuführen ist. Als Nebenprodukt der Wasserelektrolyse fällt reiner Sauerstoff an, welcher üblicherweise ohne weitere Nutzung an die Umgebung abgegeben wird. Da Sauerstoff ein vielseitig eingesetztes Gas in Industrie und Medizin ist, befasst sich die vorliegende Arbeit mit Verwendungsmöglichkeiten des Elektrolyse-Sauerstoffs, wodurch die Gesamteffizienz des Elektrolyseverfahrens verbessert werden soll. Ziel ist es, dadurch die Konkurrenzfähigkeit der Wasserelektrolyse gegenüber konventionellen Wasserstoff-Herstellungsverfahren zu erhöhen.

## **Abstract**

### **Potentials for Utilization of By-product Oxygen of Water Electrolysis**

The reduction of greenhouse gas emissions is one of the main issues of our time. Hydrogen is considered a promising candidate that is increasingly intended to replace fossil fuels. To cut down greenhouse gas emissions, it is essential that future hydrogen production is based on renewable energy sources. One such possibility is the electrolysis of water, provided it is operated with electricity from renewable energy sources. At present, however, only a very small proportion of global hydrogen is produced by means of electrolysis due to higher costs of production compared to fossil-based processes. Pure oxygen is produced as a by-product of water electrolysis, which is usually released into the environment without further use. Since oxygen is a gas that is used in many ways in industry and medicine, the present work investigates possible ways of utilizing by-product oxygen from electrolysis, whereby the overall efficiency of the electrolysis process should be improved and with the objective to keep water electrolysis competitive against conventional hydrogen production methods.

## Inhaltsverzeichnis

	<b>Seite</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>4</b>
<b>2 AUFGABENSTELLUNG.....</b>	<b>6</b>
2.1 Problemstellung .....	6
2.2 Zielsetzung .....	6
<b>3 EIGENSCHAFTEN UND BESONDERHEITEN VON WASSERSTOFF .....</b>	<b>7</b>
<b>4 WASSERSTOFFSTRATEGIEN.....</b>	<b>9</b>
4.1 Hydrogen Roadmap Europe .....	9
<b>5 WASSERSTOFFNUTZUNG .....</b>	<b>12</b>
<b>6 HERSTELLUNGSVERFAHREN VON WASSERSTOFF.....</b>	<b>13</b>
6.1 Dampfreformierung .....	13
6.2 Partielle Oxidation.....	14
6.3 Kohlevergasung .....	15
6.4 Autotherme Reformierung.....	15
6.5 Methanpyrolyse.....	16
6.5.1 Kvaerner-Verfahren .....	17
6.6 Wasserelektrolyse.....	17
6.6.1 Alkalische Elektrolyse (AEL) .....	19
6.6.2 Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse (PEMEL).....	20
6.6.3 Hochtemperatur Dampfelektrolyse (SOEL) .....	21
6.6.4 Vergleich der Elektrolyse-Technologien .....	22
6.7 Thermochemische Herstellung .....	24
6.8 Photochemische Herstellung .....	25
6.9 Biowasserstoff.....	25
6.10 Wasserstoff als Nebenprodukt.....	26
6.11 Die Farben des Wasserstoffs.....	28
<b>7 VERWENDUNGSPOTENTIALIE DES NEBENPRODUKT-SAUERSTOFFS.....</b>	<b>30</b>
7.1 Verwendung von Sauerstoff in Verbrennungsprozessen .....	31
7.1.1 Luftanreicherung .....	31
7.1.2 Sauerstoff-Lanzen.....	32
7.1.3 Oxyfuel-Combustion .....	33

7.1.4	Luft-Oxyfuel-Combustion .....	33
7.1.5	Oxyfuel-Combustion und Abgasrezirkulation.....	34
7.2	Eisen und Stahlindustrie .....	35
7.2.1	Hochofen- und Konverter-Route .....	36
7.2.2	Direktreduktion von Eisenerz .....	37
7.2.3	Erwärmungsöfen im Warmwalzwerk .....	39
7.3	Glasindustrie .....	39
7.3.1	Glasschmelzöfen .....	40
7.4	Zementindustrie .....	41
7.4.1	Der Herstellungsprozess.....	41
7.4.2	CO <sub>2</sub> -Emissionen bei der Zementherstellung .....	43
7.4.3	Sauerstoffverwendung im Zementwerk .....	43
7.5	Kalkindustrie .....	46
7.5.1	Kalköfen.....	47
7.6	Magnesiaindustrie.....	48
7.7	Synthesegas-Herstellung .....	50
7.7.1	Autotherme und Allotherme Vergasung .....	51
7.7.2	Reaktortypen .....	51
7.7.3	Anforderungen an das Synthesegas .....	53
7.7.4	Anwendungen von Synthesegas.....	53
7.8	Bereitstellung von Elektrizität und Wärme .....	55
7.8.1	Power-to-Gas basierte Systeme .....	55
7.8.2	IGCC-Kraftwerke .....	59
7.8.3	KWK-Anlage mit H <sub>2</sub> -Erdgas-Befuerung und OEA.....	61
7.9	Zellstoff- und Papierindustrie .....	62
7.9.1	Papierherstellung.....	63
7.9.2	Wasserelektrolyse in der Zellstoff- und Papierindustrie.....	64
7.10	Müllverbrennungsanlagen.....	66
7.11	Abwasseraufbereitung .....	68
7.12	Medizinischer Sauerstoff.....	71
7.13	Ammoniakindustrie .....	73
7.13.1	Grüner Ammoniak durch Wasserelektrolyse .....	76
<b>8</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>79</b>
<b>9</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>83</b>
<b>10</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>I</b>
10.1	Literatur.....	I

---

10.2	Abkürzungsverzeichnis .....	VIII
10.3	Tabellen .....	X
10.4	Abbildungen .....	XI



# 1 Einleitung

„Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern.“ [1]

Bereits vor 150 Jahren schwärmte der französische Schriftsteller Jules Verne in seiner von 1874 bis 1875 veröffentlichten Buchreihe „Die geheimnisvolle Insel“ von Wasserstoff als Energieträger. Heute stehen der Klimawandel und seine Folgen im Mittelpunkt der gegenwärtigen gesellschaftlichen und politischen Diskussion. Wohl kaum ein anderes Thema wurde in den vergangenen Jahren so häufig medial als auch wissenschaftlich adressiert und diskutiert. Dass sich das Klima aufgrund von Naturereignissen im ständigen Wandel befindet, wurde über Zeitspannen von Millionen von Jahren beobachtet. Warmzeiten und Eiszeiten standen im Wechsel, doch gingen diese Temperaturveränderungen sehr langsam von statten. [2] Mit dem zunehmenden Einfluss des Menschen auf das Klima verzeichnet man in den letzten Jahrzehnten drastischere Temperaturveränderungen, und damit einhergehende Wetterphänomene sowie bedrohliche Lebensumstände für zahlreiche Tier- und Pflanzengattungen. Die Wissenschaft ist sich mittlerweile einig über die anthropologisch induzierte Klimaerwärmung, das zeigt auch der im August 2021 veröffentlichte sechste Sachstandsbericht des Intergovernmental Panel for Climate Change (IPCC). Die Situation des derzeitigen gesamten Klimasystems sei beispielsweise über hunderte bis mehrere Tausend Jahre. Menschliches Verhalten hat nachweislich die Erwärmung der Atmosphäre, der Ozeane und der Landmassen induziert. Auch seien Wetterphänomene wie beispielsweise Hitzewellen, Starkregen oder Dürre auf anthropologisches Verhalten zurückzuführen. [3] Entgegen dem vielfach vertretenen Glauben, wurde das Bewusstsein über mögliche Folgen und Konsequenzen menschlichen Verhaltens auf das Klima nicht erst in den letzten Jahren gewonnen. Bereits Anfang des 20. Jahrhunderts adressierte der Chemiker und Wissenschaftshistoriker Paul Walden in einem 1928 gehaltenen Vortrag die möglichen Klimaveränderungen durch anthropogen emittiertes Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>). [4]

Im Rahmen des 2015 erarbeiteten Übereinkommens von Paris einigten sich die 190 Vertragsparteien, darunter auch die Europäische Union, den weltweiten Temperaturanstieg, auf deutlich unter 2°C gegenüber vorindustriellen Werten, zu begrenzen, um Folgen und Risiken des Klimawandels abzuwenden [5]. Dazu müssen fossile Energieträger schnellstmöglich und in größtmöglichem Umfang durch erneuerbare, klimaneutrale Energieträger substituiert werden. Der Energieträger Wasserstoff wird dabei als wesentlicher Schlüsselkandidat in der bevorstehenden Energiewende wahrgenommen, was sich nicht zuletzt durch die steigende Anzahl der

weltweit veröffentlichten Wasserstoffstrategien zeigt. [6] Die Begründung liegt in den umfangreichen Wandlungsmöglichkeiten der im Wasserstoff gespeicherten chemischen Energie in Wärme, Kraft und Elektrizität. [7] Aus wirtschaftlichen Gründen basiert der Großteil (>95%) der globalen Wasserstoffproduktion auf fossilen Primärenergieträgern, wobei die Dampfreformierung von Erdgas (Methan-Reforming) mit rund 68% den größten Anteil ausmacht. [8] Eine nachhaltige Alternativroute zur Wasserstoffherstellung bietet die Wasserelektrolyse, bei der Wasser durch Anlegen einer Gleichspannung in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten wird. Weltweit wird jedoch nur ein sehr geringer Anteil (<1%) an Wasserstoff auf Basis der Wasserelektrolyse hergestellt, da die spezifischen Wasserstoffgestehungskosten um ca. drei- bis -viermal höher liegen im Vergleich zum Methan-Reforming. [9] Neben der kontinuierlichen Weiterentwicklung der verschiedenen Elektrolyse-Technologien spielen Mechanismen wie beispielsweise CO<sub>2</sub>-Bepreisungen sowie legislatorische Rahmenbedingungen wesentliche Rollen, um die Kostensituation zu Gunsten der Wasserelektrolyse zu entwickeln. Ein weiteres Verbesserungspotential erschließt sich aus der Verwertung des simultan generierten Sauerstoffs, welcher im Massenverhältnis 8:1 als Nebenprodukt der Elektrolyse anfällt und in der Regel an die Atmosphäre abgegeben wird. Dieser parallel anfallende Rohstoff sollte nicht ungenutzt bleiben. Die direkte Weiterverwendung des Elektrolyse-Sauerstoffs kann zur maßgeblichen Effizienzsteigerung des Elektrolyse-Systems beitragen, zumal Sauerstoff selbst ein vielseitig eingesetztes Gas in diversen Industrieprozessen, chemischen Prozessen und im Medizinsektor, ist. Aus diesem Grund befasst sich die vorliegende Arbeit mit der Erhebung potenzieller Verwendungsmöglichkeiten des Elektrolyse-Sauerstoffs.

Nach einer anfänglichen Einführung des gegenwärtigen Nutzungsprofils von Wasserstoff wird auf die europäische Wasserstoffstrategie eingegangen, wodurch verdeutlicht werden soll, dass Wasserstoff als Energieträger künftig verstärkt in die Energiewirtschaft implementiert werden soll. Anschließend wird ein Überblick über die möglichen Herstellungsverfahren auf Basis fossiler sowie erneuerbarer Energieträger gegeben, wobei die unterschiedlichen Elektrolyse-Technologien im Detail erläutert werden. Ebenso werden noch im Forschungsstadium befindliche Herstellungspfade angeführt. Der Hauptteil befasst sich in weiterer Folge mit der Erhebung von Verwendungspotentialen des Elektrolyse-Sauerstoffs. Dazu werden die sauerstoffintensivsten Industrien hinsichtlich ihrer Sauerstoffanwendungen erläutert sowie mögliche Synergie- und Kopplungseffekte mit der Sauerstoffbereitstellung über Wasserelektrolyse erhoben.

## 2 Aufgabenstellung

### 2.1 Problemstellung

Vom Menschen verursachte Treibhausgasemissionen müssen in den kommenden Jahren und Jahrzehnten kontinuierlich und bis zur Klimaneutralität reduziert werden, um fatale Konsequenzen des Klimawandels zu verhindern. Wasserstoff als Energieträger wird dabei von vielen Seiten als klimafreundlicher Hoffnungsträger gesehen, der künftig vermehrt zur Substitution fossiler Energieträger in den Bereichen Elektrizität, Chemie, Wärme und Mobilität herangezogen werden soll. Aus Kostengründen wird Wasserstoff jedoch gegenwärtig zu über 95% aus fossilen Primärenergieträgern hergestellt, wodurch keine ausreichende Emissionsreduktion erzielt werden kann. Eine nachhaltige und umweltfreundliche Alternative ist die Herstellung von Wasserstoff mittels Wasserelektrolyse, welche lokal emissionsfrei und im Betrieb mit erneuerbarem Strom zur Gänze CO<sub>2</sub>-frei arbeitet. Allerdings belaufen sich die Wasserstoffgestehungskosten der Wasserelektrolyse auf ca. das Drei- bis Vierfache gegenüber konventionellen fossilen Herstellungspfaden. Um die Wirtschaftlichkeit zu Gunsten der Wasserelektrolyse zu verbessern, spielen neben der Technologieentwicklung auch Mechanismen wie CO<sub>2</sub>-Bepreisung sowie steuerliche und rechtliche Begünstigungen eine wesentliche Rolle. Ein weiteres Potential zur Effizienzsteigerung und somit zur Kostenreduktion erschließt sich aus der Verwertung der bei der Wasserelektrolyse anfallenden Nebenprodukte Abwärme und Sauerstoff. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit industriellen Nutzungsmöglichkeiten von Elektrolyse-Sauerstoff.

### 2.2 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit werden die sauerstoffintensivsten Industriezweige erläutert sowie deren Sauerstoffanwendungen diskutiert. In weiterer Folge werden Synergieeffekte sowie Kopplungsmöglichkeiten zwischen Wasserelektrolyse und den jeweiligen Industriebereichen aufgezeigt und diskutiert. Ziel der Arbeit ist es, die unterschiedlichen Möglichkeiten der Verwertung von Elektrolyse-Sauerstoff aufzuzeigen sowie die daraus resultierenden Vorteile zu verdeutlichen. Dadurch soll ein Anreiz für weiterführende und tiefgreifendere Forschungsarbeiten geschaffen werden. Das übergeordnete Ziel besteht darin, die Kostensituation der Wasserstoffherstellung zu Gunsten der Wasserelektrolyse zu verbessern, da die Wasserelektrolyse eine wesentliche Rolle in der Umsetzung einer nachhaltigen Wasserstoffwirtschaft spielt.

### 3 Eigenschaften und Besonderheiten von Wasserstoff

Die Entdeckung des Wasserstoffs geht auf den Naturforscher Henry Cavendish im Jahr 1766 zurück. Wasserstoff ist das häufigste, nach Helium das zweitkleinste und zugleich leichteste Element des Universums. Aus kosmologischen Theorien geht hervor, dass Wasserstoff das erste Element nach dem Urknall war, woraus durch Fusionsreaktionen die weiteren Elemente entstanden. [10]

In der Erdkruste liegt der Anteil von Wasserstoff bei 0,88 Gew.%. Er kommt aufgrund seiner hohen Aktivität quasi nur in gebundener Form in Wasser, Mineralien oder Kohlenwasserstoffen vor. Wasserstoff liegt unter Normalbedingungen als zweiatomiges Molekül im Gaszustand vor. Das Wasserstoffgas ist farb- und geruchlos. Insgesamt existieren drei Isotope des Wasserstoffs. Neben einfachem Wasserstoff ist auch der schwere Wasserstoff (Deuterium) stabil, wohingegen überschwerer Wasserstoff (Tritium) unter Abgabe von radioaktiver Strahlung zerfällt und somit nicht natürlich vorkommt. [11]

In folgender Tabelle 1 sind die grundlegenden Eigenschaften des Wasserstoffs zusammengefasst.

Tabelle 1: Grundlegende Eigenschaften des Wasserstoffs. [11]

Eigenschaft	Einheit	Wert
Schmelztemperatur	°C	-259,14
Siedetemperatur	°C	-252
Dichte gasförmig	kg/Nm <sup>3</sup>	0,0899
Dichte flüssig	kg/m <sup>3</sup>	70,79
Unterer Heizwert	kWh/Nm <sup>3</sup> (volumetrisch)	3,00
	kWh/kg (gravimetrisch)	33,33
	kWh/l (verflüssigt)	2,79
Oberer Heizwert	kWh/Nm <sup>3</sup>	3,5

Anmerkung: Die Werte beziehen sich auf Normbedingungen (0°C und 1 atm).

Aus der Betrachtung der physikalischen Eigenschaften werden einige Besonderheiten des Wasserstoffs ersichtlich. Der gravimetrische Heizwert ist im Vergleich zu anderen Brennstoffen (z.B. Methan mit 13,892 kWh/kg [12]) sehr hoch, wohingegen der volumetrische Heizwert sehr gering ist. Die Begründung liegt in der geringen Gasdichte des zweiatomigen Moleküls. Wasserstoff ist in etwa 14-mal leichter als Luft.

Die geringe Größe des Wasserstoffmoleküls führt dazu, dass Wasserstoff äußerst flüchtig ist, was zu besonderen Herausforderungen hinsichtlich der Speicherung und des

Transportes führt. Die Diffusion von Wasserstoff durch Behälterwände oder Leitungen führt zur Versprödung dieser, dadurch erhöhen sich die sicherheitstechnischen Anforderungen dementsprechender Systeme. [13] Die geringe Dichte von Wasserstoff bei Normalbedingungen indiziert auch, dass die Speicherung nur unter hohen Drücken bzw. im flüssigen Zustand erfolgt.

Des Weiteren ist Wasserstoff, wie bereits eingangs erwähnt, sehr reaktionsfreudig. Diese Eigenschaft führt zu einer außerordentlich hohen Brenn- und Zündbarkeit. Wasserstoff ist im Konzentrationsbereich von 4 Vol.-% bis 75 Vol.-% entzündbar. Auch hier hebt sich das zweiatomige Molekül von anderen Brennstoffen ab. Methan entzündet sich beispielsweise lediglich im Konzentrationsbereich von 4,4 Vol.-% bis 17 Vol.-%. [14]

Weitere Besonderheiten finden sich in den technischen Anwendungen von Wasserstoff. Die Technologie der Wasserelektrolyse bietet eine Möglichkeit zur Zwischenspeicherung von elektrischer Energie in Form von chemischer Energie. Dadurch kann fluktuierend erzeugte elektrische Energie aus erneuerbaren Quellen zwischengespeichert und bei Bedarf wieder zurück in das Stromnetz geführt werden. Über Kraft-Wärme-Kopplungs-Systeme kann Wasserstoff lokal emissionsfrei in Kraft, Wärme und elektrischen Strom zur weiteren Nutzung umgewandelt werden. Des Weiteren lassen sich diese Anwendungen auch auf sehr kleine Leistungseinheiten skalieren. [11] Dadurch ergibt sich ein großes Potential zur möglichen großtechnischen Implementierung von Wasserstoff in die Energiewirtschaft.

## 4 Wasserstoffstrategien

Die Bedeutung von Wasserstoff, als potenzieller Schlüsselkandidat in der bevorstehende Energiewende, ist längst schon in das Bewusstsein der Politik vorgedrungen. Als Resultat daraus veröffentlichen immer mehr Staaten eine Wasserstoffstrategie oder arbeiten zumindest daran. Japan veröffentlichte seine nationale Wasserstoffstrategie bereits 2017, Frankreich folgte 2018, Südkorea und Australien 2019. Eine Reihe weiterer Staaten, darunter Deutschland und auch die Europäische Union, veröffentlichten ihre Strategien 2020. Die jüngsten Wasserstoffstrategien wurden 2021 von Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Tschechien publiziert. In Österreich ist man zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit noch in Erarbeitung einer Wasserstoffstrategie. [6]

Treibende Kraft hinter der Forcierung von Wasserstoff in der Energiewirtschaft ist die Notwendigkeit der drastischen Reduktion von Treibhausgasemissionen, vor Allem des vom Menschen am meisten produzierten Kohlenstoffdioxids ( $\text{CO}_2$ ). Wasserstoff bietet hier zahlreiche Technologien zur lokal emissionsfreien Umwandlung in Wärme, Kraft und elektrischen Strom. Auch die verstärkte Integration von erneuerbaren Energien in Stromnetze und der dadurch erhöhte Bedarf an Energiespeicher veranlassen viele Nationen dazu, Wasserstofftechnologien ins Auge zu fassen. Einige Länder erhoffen sich wirtschaftliches Wachstum und sehen Chancen zur Schaffung neuer Arbeitsplätze sowie die Möglichkeit zusätzlicher Einnahmen durch den Handel mit Wasserstoff und entsprechenden Technologien.

Ziel der Wasserstoffstrategien ist es, alle potenziellen Anwendungsbereiche von Wasserstoff zu erfassen und eine strukturelle Überleitung und Umsetzung der verschiedenen Technologien sicherzustellen. Dadurch soll eine schnellstmögliche Umstellung auf eine nachhaltige Energiewirtschaft gewährleistet werden.

Nachstehend wird die Europäische Wasserstoff Roadmap vorgestellt. Dadurch soll ein besseres Verständnis über den Aufbau und die Inhalte einer Wasserstoffstrategie gewonnen werden. Des Weiteren soll die bedeutende Rolle von Wasserstoff als wesentliches Element in einem dekarbonisierten Energiesystem verdeutlicht werden.

### 4.1 Hydrogen Roadmap Europe

„Europas Überleitung in ein dekarbonisiertes Energiesystem ist unterwegs.“ [7] Mit diesen Worten wird die 2020 veröffentlichte Europäische Wasserstoff Roadmap (HREU – Hydrogen Roadmap Europe) eingeleitet. Sie beinhaltet Zielformulierungen und Umsetzungsstrategien zur Implementierung von Wasserstoff in die europäische Energiewirtschaft. Im Rahmen des Pariser Klimaabkommens verpflichteten sich die 190 Vertragsparteien, darunter auch die EU-Mitgliedsstaaten, zum gemeinsamen Ziel, den weltweiten Temperaturanstieg auf maximal  $1,5^\circ\text{C}$ , gegenüber vorindustriellen Werten, zu begrenzen, um Folgen und Risiken des Klimawandels abzuwenden. [5] In Europa ist man davon überzeugt, dass Wasserstoff

der vielversprechendste bzw. in einigen Fällen der einzige Hoffnungsträger ist, um die notwendige Dekarbonisierung zu erreichen.

Hinsichtlich der Dekarbonisierung des europäischen Gasnetzes sieht die EU den Wasserstoff als unabdingbar. Während Biogas nur in unzureichenden Mengen als Substitut für fossiles Erdgas herangezogen werden kann, ist auch die Elektrifizierung des europäischen Wärmesektors aus Kostengründen und Gründen der Verfügbarkeit nur schwer, teils unmöglich, umzusetzen. Eine Elektrifizierung des Wärmesektors würde zudem saisonale Abhängigkeiten bewirken und große Stromspeicherkapazitäten, zur Deckung von Angebot und Nachfrage, erfordern. Den Vorteil von Wasserstoff sieht die EU darin, dass er bereits in reiner Form zu einem bestimmten Anteil und ohne großem Investitionsaufwand in die bestehende Gasinfrastruktur eingespeist werden kann. Über den Umwandelungsschritt der Methanisierung kann Wasserstoff in Form von synthetischem Erdgas unbegrenzt eingespeist und fossiles Erdgas dadurch substituiert werden.

Auch im Transportsektor wird Wasserstoff in der HREU als vielversprechendster Kandidat zur Dekarbonisierung wahrgenommen. Vorteilhaft wäre der Einsatz von Wasserstoff vor Allem bei größeren Fahrzeugen (Busse, Lastkraftwagen, Schiffe, etc.), welche aufgrund der Reichweitenanforderungen und hohen Investitionskosten nur nachteilig elektrisch betrieben werden können. Ebenso wird angeführt, dass der Materialeinsatz in Brennstoffzellen, im Vergleich zu Verbrennungskraftmaschinen und Batterien, wesentlich geringer ist. Auch der Aufbau einer entsprechenden Tankstellen-Infrastruktur für wasserstoffbetriebene Fahrzeuge ließe sich platzschonender und kostengünstiger realisieren, als es für elektrische Ladestationen der Fall ist.

Im Industriesektor sieht die EU die Möglichkeit der Substitution fossiler Brennstoffe durch die direkte Nutzung von Wasserstoff in Verbrennungsprozessen zur Generierung hochqualitativer Wärme. Indirekt kann Wasserstoff durch den Einsatz synthetischer Kraftstoffe genutzt werden. Für die emissionsintensive Stahlindustrie sieht die HREU den Einsatz von Wasserstoff als Reduktionsmittel in Direktreduktionsverfahren und daher als Alternative zur herkömmlichen kohlebasierten Hochofenroute (dazu mehr in Kapitel 7.2). Der Bedarf wasserstoffintensiver Industriezweige, wie beispielsweise Raffinerien, soll künftig durch CO<sub>2</sub>-arme Technologien bereitgestellt werden.

Neben den genannten sektorspezifischen Vorteilen adressiert die EU die systemische Rolle des Wasserstoffs zur Sektorenkopplung. Das Ziel der Dekarbonisierung des europäischen Stromnetzes erfordert, dass immer mehr erneuerbare Energie ins Netz eingespeist wird. Zeitgleich erfordert die Volatilität von erneuerbaren Energien ein vermehrtes tägliches, saisonales und ganzjähriges Ausgleichen von Angebot und Nachfrage, um ein stabiles Stromnetz gewährleisten zu können. Während die Zwischenspeicherung in Batterien und Maßnahmen des Demand-Side-Managements nur kurzzeitige Flexibilität bieten, liefert die Technologie der Wasserelektrolyse die einzige Möglichkeit einer langfristigen Speicherung von erneuerbarer Energie. Im Elektrolyseur wird Wasser mittels elektrischem Strom in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten. Der erzeugte Wasserstoff kann im bestehenden Erdgasnetz, in unterirdischen Salzkavernen oder ausgeschöpften



Erdgaslagerstätten kostengünstig und langfristig zwischengespeichert werden und gewährleistet dadurch eine saisonale Unabhängigkeit.

Einen systemischen Vorteil sieht die EU auch in der Transportfähigkeit des Wasserstoffs. Dieser kann mittels Pipeline, Schiff oder Lastkraftwagen auch über weite Distanzen transportiert werden und ist somit geographisch ungebunden. Dadurch ergäbe sich die Möglichkeit der Kopplung von Regionen mit günstig verfügbarer erneuerbarer Energie und Regionen mit hohem Verbrauch. Beispielhaft wird der Transport von Windkraft und Geothermie aus dem Norden Europas ins Zentrum Europas sowie der mögliche Import von erneuerbarer Energie aus Nordafrika adressiert. Gegenüber elektrischen Übertragungsnetzen sieht die EU einen Kostenvorteil in den Transportmöglichkeiten des Wasserstoffs. [7]

Zur Umsetzung der genannten Punkte beinhaltet die HREU konkrete Umsetzungsstrategien. Ebenso werden verschiedene Szenarien durchgerechnet, woraus sich unterschiedliche Zielvorgaben ergeben. Die HREU bietet somit einen Orientierungsrahmen für nationale Wasserstoffstrategien.

Im nachstehenden Kapitel wird nun die gegenwärtige Wasserstoffnutzung erläutert. In weiterer Folge wird auf die unterschiedlichen Wasserstoff-Herstellungsverfahren eingegangen.



## 5 Wasserstoffnutzung

Das leichteste Element unseres Periodensystems, der Wasserstoff, dient heute in einer Vielzahl von chemischen Industrien als wichtiger Rohstoff. Dabei wird er entweder stofflich genutzt oder dient als Reduktionsmittel bei der Aufbereitung von beispielsweise Raffinerieprodukten. Der größte Teil des verwendeten Wasserstoffs wird direkt am Einsatzort, meist vom Verbraucher selbst, produziert. Nur ein geringer Teil, etwa 5% des Gesamtvolumens, wird über den Gashandel bezogen. [11] Verschiedene Quellenangaben zum weltweiten H<sub>2</sub>-Aufkommen zeigen signifikante Abweichungen, es kann jedoch von einer Gesamtmenge von ca. 500 Mrd. Nm<sup>3</sup> ausgegangen werden. [11], [15]

Der weltweit größte Anteil der Wasserstoffnutzung fällt auf die Ammoniak-Synthese, gefolgt vom Wasserstoffeinsatz in Raffinerien und der Methanol-Herstellung. Ammoniak dient als Rohstoff für die Produktion von Stickstoffdüngern sowie Harnsäure und auch Methanol dient als Basischemikalie für weitere Substanzen. In Raffinerien wird Wasserstoff zum Aufbrechen schwerer Rohölfractionen („Hydrocracking“) als auch zum Entfernen („Hydrotreating“) unerwünschter Begleitsubstanzen (Schwefel, Stickstoff, etc.) verwendet.

Weitere Einsatzmöglichkeiten von Wasserstoff sind: [11]

- Stahlindustrie: Direktreduktion von Eisenerz mit Wasserstoff (z.B. Circored - Verfahren)
- Schutzgas in der Blechbehandlung (Glühöfen)
- Fett- und Ölhydrierung: Haltbarmachen von Speisefetten und -ölen, Seifenherstellung, etc.
- Herstellung von Flachglas: als Inertisierungs- und Schutzgas
- Elektronikindustrie: Einsatz zur Reinigung, beim Ätzen, als Schutz- und Trägergas, etc.
- Metallverarbeitung: beim Legieren, zur Wärmebehandlung, als Reduktionsmittel
- Thermische Kraftwerke: Einsatz als Kühlmittel für den Generator-Rotor

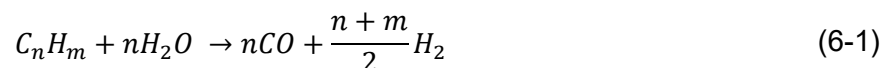
Durch die zunehmende Bedeutung des Wasserstoffs als Schlüsseltechnologie in der bevorstehenden Energiewende wird sich auch der Bedarf künftig steigern. Eine Zunahme des Wasserstoffbedarfs von jährlich 3-5% wird erwartet. [11] Zwar wird der Verbrauch durch Raffinerien durch die politisch forcierte Dekarbonisierung in Zukunft sinken (weniger fossile Treibstoffe werden benötigt), dieser Rückgang kann jedoch durch den zunehmenden Einsatz von Wasserstoff in seinem breiten Anwendungsspektrum (als Kraftstoff, Speichermedium, Basischemikalie zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe, etc.) kompensiert werden. Auch bei der Ammoniakproduktion ist kein Rückgang des H<sub>2</sub>-Verbrauchs zu erwarten, da der Düngemittelbedarf weltweit stetig weiter ansteigen wird. [16]

## 6 Herstellungsverfahren von Wasserstoff

Wasserstoff kann mittels unterschiedlicher Herstellungsverfahren erzeugt werden. In Abhängigkeit der angewandten Technologie unterscheiden sich die jeweiligen Ausgangsstoffe, Nebenprodukte und Produkte, sowie der technische Aufwand und die Gesteungskosten des Wasserstoffs. Gegenwärtig wird der Großteil des weltweit erzeugten Wasserstoffs auf Basis nicht erneuerbarer Kohlenwasserstoffe hergestellt. [17]. Im Sinne der Dekarbonisierung wird es künftig nötig sein, Wasserstoff aus regenerativen, erneuerbaren Quellen herzustellen. Ein solches Verfahren bietet beispielsweise die Wasserelektrolyse, wenn sie mit Strom aus erneuerbaren Quellen betrieben wird. Im nachstehenden Text werden konventionelle sowie CO<sub>2</sub>-ärmere und erneuerbare Produktionstechniken erläutert. Ebenso soll aufgezeigt werden, dass Wasserstoff in nicht unerheblichen Mengen als Nebenprodukt in verschiedenen industriellen Prozessen anfällt.

### 6.1 Dampfreformierung

Die Dampfreformierung ist ein thermochemisches Verfahren zur Herstellung von Synthesegas (H<sub>2</sub> und CO) aus Kohlenwasserstoffen (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>), zumeist Erdgas. Im ersten Verfahrensschritt werden langkettige Kohlenwasserstoffe zu Methan (CH<sub>4</sub>), Wasserstoff (H<sub>2</sub>), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) aufgespalten. Dies erfolgt im sogenannten Pre-Reformer unter Zugabe von Wasserdampf bei einem Druck von 25-30 bar und einer Temperatur von 450-500°C. Die allgemeine Form dieser Umwandlung ist in Formel (6-1) dargestellt: [18]



Anschließend, wie in Formel (6-2) ersichtlich, wird das Methan im Reformer katalytisch mit Wasser umgesetzt, woraus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff entsteht. Dies erfolgt bei einer Temperatur von 800-900°C und 25-30 bar Druck: [18]



Aufgrund der Sensibilität der verwendeten Nickelkatalysatoren gegenüber Schwefel- und Halogenverbindungen, wird in der Regel eine Raffinationsanlage vorgeschaltet.

Um die Wasserstoffausbeute weiterhin zu erhöhen, wird das bei den beiden genannten Verfahrensschritten entstehende Zwischenprodukt Kohlenmonoxid an einem Eisen(III)-oxidkatalysator mit Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff oxidiert. Diese Gleichgewichtsreaktion wird Wassergas-Shift-Reaktion genannt und wird in Formel (6-3) dargestellt: [18]



Im Anschluss an die Reformierung werden die Begleitgase abgeschieden, man spricht von der sogenannten Gasaufbereitung. Dazu kommen unterschiedliche Verfahren, wie z.B. Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption – PSA) oder Laugen-Adsorptionswäscher zum Einsatz. [18]

Die Dampfreformierung ist mit einem Anteil von rund 90% der weltweiten Wasserstoffgewinnung das am meisten verbreitete Verfahren mit den derzeit geringsten Wasserstoffgestehungskosten. Ebenso ist die Technologie langjährig erprobt und ausgereift, es existieren bereits Anlagen mit einer Kapazität von 100.000 Nm<sup>3</sup>/h. Mit Wirkungsgraden von bis zu 80% mit Erdgas und bis zu 60% mit Kohle- und Biomassevergasung dominiert die Dampfreformierung den derzeitigen Wasserstoffmarkt. Das Verfahren birgt jedoch zwei wesentlichen Nachteile. Zum einen werden hauptsächlich fossile Kohlenwasserstoffe als Rohstoffe herangezogen, was den o.a. Wirkungsgradunterschieden geschuldet ist. Ebenso resultiert die thermische Umsetzung der Kohlenwasserstoffe in der Bildung des klimaschädlichen Kohlenstoffdioxids in derselben Menge, welche bei der Oxidation (Verbrennung) jener Kohlenwasserstoffe entstehen würde. Es besteht zwar die Möglichkeit, die Klimabilanz der Dampfreformierung durch Einsatz von Technologien des „Carbon Capture and Storage (CCS)“ und „Carbon Capture and Utilization (CCU)“, also des Bindens und Speicherns bzw. des Weiterverwendens des Kohlenstoffdioxids, zu verbessern, jedoch treibt dies die Gestehungskosten des Wasserstoffs in die Höhe. Hinzu kommt, dass derzeit noch keine nachhaltige Verwertungsmöglichkeit für die großen Mengen an CO<sub>2</sub> bekannt ist. [19] Hinsichtlich der vereinbarten Klimaziele und der darin verankerten Treibhausgasreduktionen wird das Verfahren der Dampfreformierung künftig von CO<sub>2</sub>-freien Herstellungsverfahren abgelöst werden müssen. [18]

## 6.2 Partielle Oxidation

Ein weiteres Verfahren zur Wasserstoffherstellung ist die partielle Oxidation, bei der Kohlenwasserstoffe unterstöchiometrisch mit Sauerstoff oxidiert und zu einem wasserstoffreichen Synthesegas umgewandelt werden. Formel (6-4) zeigt eine solche partielle Oxidation: [18]



In Abhängigkeit des Schwefelgehaltes des jeweiligen Brennstoffes finden zwei unterschiedliche Verfahrensausprägungen Anwendung. Liegt der Schwefelgehalt über 50 ppm, wird der Brennstoff mittels thermischer partieller Oxidation (TPOX) umgesetzt, der Temperaturbereich liegt, je nach Größenordnung der Luftzahl, bei ca. 1200°C. Unterhalb dieser Schwefelgrenze kann katalytisch (CPOX) bei ca. 800-900°C oxidiert werden, andernfalls würde der Katalysator zu stark durch den Schwefel vergiftet werden. [18]

Verwendung findet dieses Verfahren hauptsächlich zur Erzeugung von Synthesegas mit einem günstigen H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis für die Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen, auch bekannt als Fischer-Tropsch-Synthese. Des Weiteren werden schwere

Kohlenwasserstoffe (z.B. Rückstände aus der Erdölraffinerie) mittels Partieller Oxidation umgesetzt. [15]

Hinsichtlich der gegebenen umweltspezifischen Belastung ist auch die Partielle Oxidation keine nachhaltige Lösung für die zukünftige Wasserstoffherstellung.

### 6.3 Kohlevergasung

Vor Allem in China weitreichend genützt wird das Verfahren der Kohlevergasung zur Herstellung von Wasserstoff. Dabei wird ein Teil der Kohle partiell oxidiert (Formel (6-5)) um die nötige Energie der endothermen Vergasungsreaktion (Formel (6-6)) bereitzustellen: [11]



Die Wasserstoffausbeute wird dann, wie bei der Dampfreformierung erläutert, durch die Wassergas-Shift-Reaktion gemäß Formel (6-3) gesteigert.

Die Kohlevergasung dient nicht notwendigerweise der reinen Wasserstoffproduktion. Das entstehende Synthesegas wird ebenfalls zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe eingesetzt. [11]

### 6.4 Autotherme Reformierung

Die autotherme Reformierung kombiniert die Dampfreformierung und die partielle Oxidation. Als Rohstoff werden Kohlenwasserstoffe, aber auch Kohlenwasserstoffgemische (z.B. Benzin, Diesel, etc.) eingesetzt. Über die exakte Dosierung der Luft- und Wasserdampfzufuhr werden der Vorteil der Dampfreformierung, welcher in der höheren Ausbeute von Wasserstoff liegt, und der Vorteil der Partiellen Oxidation, welcher in der Bereitstellung von Wärmeenergie liegt, kombiniert. Abbildung 1 zeigt, dass die exotherme Reaktion der Partiellen Oxidation jene Wärmeenergie liefert, welche zur endothermen Dampfreformierung benötigt wird. Dadurch wird der Wirkungsgrad des Gesamtsystems erhöht.

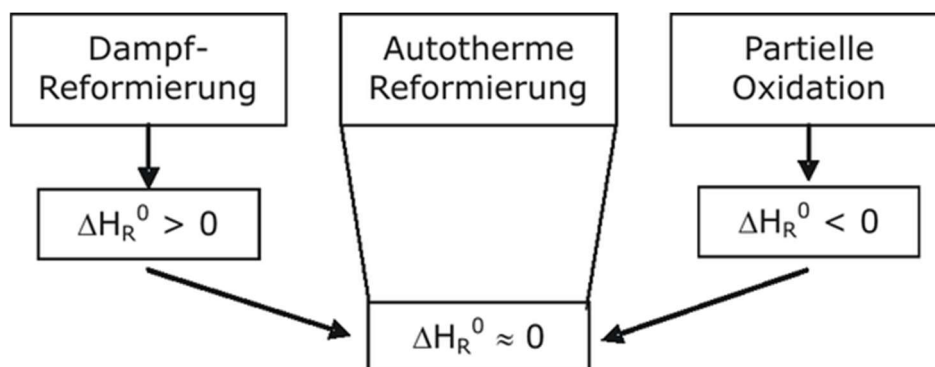


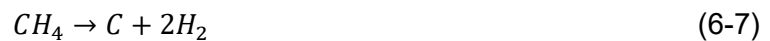
Abbildung 1: Reaktionsenthalpien der Dampfreformierung, Partiellen Oxidation und Autothermen Reformierung. [20]

Da die eingesetzten Katalysatoren sowohl die Dampfreformierung, speziell die dabei ablaufende Wassergas-Shift-Reaktion, als auch die Partielle Oxidation begünstigen müssen, sind die Ansprüche an jene sehr hoch. [18]

Aufgrund der eingesetzten Ausgangsstoffe zählt die autotherme Reformierung ebenfalls zu den nichterneuerbaren Herstellungsverfahren von Wasserstoff.

## 6.5 Methanpyrolyse

Eine weitere und aktuell intensiv diskutierte Methode zur Herstellung von Wasserstoff ist die Pyrolyse von Methan ( $\text{CH}_4$ ). Darunter versteht man die thermische Spaltung von Methan unter Sauerstoffausschluss. Der wesentliche Vorteil dieser Technologie besteht darin, dass die Aufspaltung des Methan-Moleküls zur Bildung von gasförmigem Wasserstoff und festem Kohlenstoff führt. Die Handhabung des anfallenden Kohlenstoffs gestaltet sich dadurch einfacher. Folgende Formel (6-7) zeigt die ablaufende Reaktion der Methan-Pyrolyse: [21]



Technisch relevante Methanumsätze lassen sich bei katalytischen Verfahren ab ca.  $800^\circ\text{C}$ , bei rein thermischer Spaltung über ca.  $1000^\circ\text{C}$  und unter Verwendung von Plasmafackeln bis  $2000^\circ\text{C}$ , erzielen. Im Vergleich zur Dampfreformierung ist die Methan-Pyrolyse weniger ertragreich hinsichtlich des Wasserstoffs, was auch aus den Reaktionsgleichungen (6-2) und (6-7) hervorgeht. Aus umweltspezifischer Sicht ist das Verfahren im Vergleich jedoch vorteilhaft, da keine direkten  $\text{CO}_2$ -Emissionen und außer Wasserstoff keine weiteren gasförmigen Produkte entstehen. [11], [21] Abbildung 2 zeigt eine aktuelle Verfahrensübersicht zur Methan-Pyrolyse.

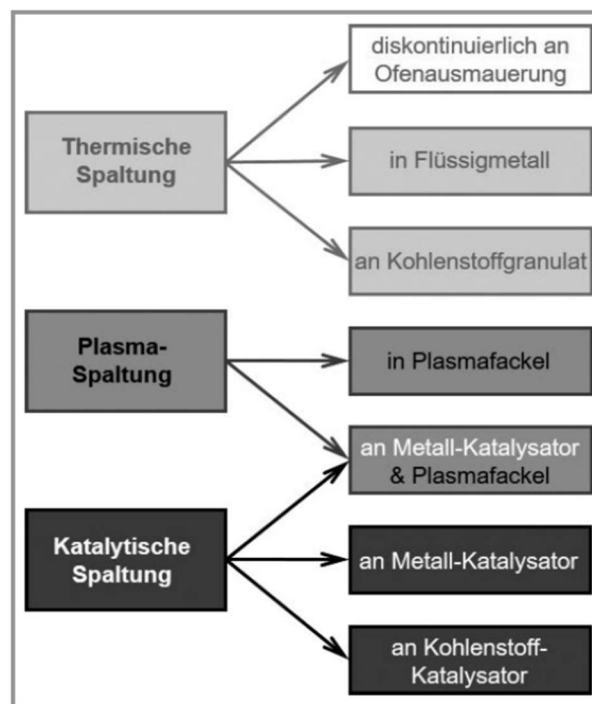


Abbildung 2: Verfahrensübersicht zur Methanpyrolyse. [21]

In diesem Zusammenhang von Interesse ist auch das in den 1980er Jahren entwickelte Kvaerner-Verfahren, welches im folgenden Kapitel gesondert erläutert wird.

### 6.5.1 Kvaerner-Verfahren

Das Kvaerner-Verfahren ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen ( $C_nH_m$ ). Der große Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich zu den konventionellen Herstellungsverfahren von Wasserstoff liegt darin, dass der Kohlenstoff in fester Form (Aktivkohle) anfällt, und somit nicht über die Bildung des gasförmigen Kohlendioxids in die Atmosphäre gelangt. Wie in Formel (6-8) ersichtlich werden die Kohlenwasserstoffe in einem Plasmabrenner bei einer Temperatur von ca. 1600°C thermisch in reinen Kohlenstoff und Wasserstoff aufgespalten: [18]



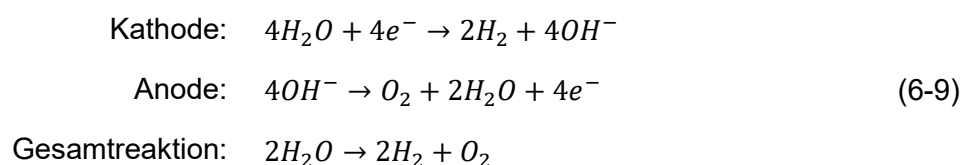
Unter Berücksichtigung aller anfallenden Produkte, also auch des anfallenden Heißdampfes, arbeitet das Verfahren mit einem Wirkungsgrad von nahezu 100%. In Kanada wird seit 1992 eine Pilotanlage betrieben, welche aus 1.000 Nm<sup>3</sup>/h Erdgas und 2.100 kWh<sub>el</sub> elektrischem Strom eine Menge von 2.000 Nm<sup>3</sup>/h Wasserstoff und 500 kg/h Aktivkohle erzeugt. Zudem entsteht Heißdampf mit einem Energieinhalt von 1.000 kWh. Bei der Verwertung aller anfallenden Produkte arbeitet diese Anlage mit einem Wirkungsgrad von 93%. [18], [22]

## 6.6 Wasserelektrolyse

Unter Elektrolyse versteht man im Allgemeinen eine durch elektrischen Strom erzwungene Reaktion, welche zur Zerlegung einer chemischen Verbindung unter Ionenaustausch führt. Die Elektrolyse bildet den Umkehrprozess zur galvanischen Zelle (z.B. Batterie, Brennstoffzelle). Sie nimmt elektrische Energie auf, während die galvanische Zelle elektrische Energie liefert.

Durch Anlegen einer Gleichspannung an die Schmelze eines Elektrolyten wandern die positiv geladenen Kationen zur Kathode und die negativ geladenen Anionen zur Anode. Die Kationen werden an der Kathode durch Aufnahme von Elektronen reduziert, während die Anionen an der Anode unter Abgabe von Elektronen oxidiert werden. Man spricht auch von einer sogenannten Redoxreaktion. Eine graphische Darstellung des Elektrolyseprinzips ist in folgender Abbildung 3 gegeben.

Da es an den Elektroden in der Praxis zu Reaktionshemmungen kommen kann, muss eine Überspannung zur theoretischen Zersetzungsspannung angelegt werden, um die Reaktion zu erzwingen. Folgende Formel (6-9) zeigt die ablaufenden Reaktionen der Wasserelektrolyse in alkalischer Lösung: [23]



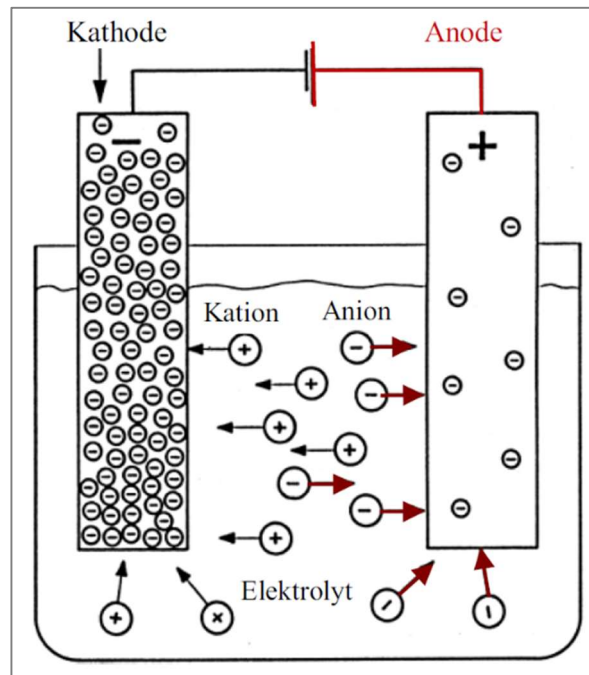


Abbildung 3: Prinzip der Elektrolyse. [26]

Der Ladungsausgleich erfolgt durch Zugabe eines ionenleitenden Elektrolyten, um die Leitfähigkeit des Wassers zu erhöhen. Um die beiden entstehenden Gase voneinander getrennt zu halten, kommt ein ionendurchlässiger Separator, ein sogenanntes Diaphragma, zum Einsatz. Die Produktgase können in Reinform an den Elektroden abgeleitet und der weiteren Verwendung oder Speicherung unterzogen werden.

Bereits 1833 stellte der Physiker Michael Faraday fest, dass die Menge des bei der Elektrolyse hergestellten Produktes, proportional ist zur Strommenge, welche die Zelle durchläuft. Die doppelte Strommenge produziert demnach die doppelte Menge an Produkten. Die Menge an benötigtem Ausgangsstoff (Edukt) und an gebildeten Substanzen (Produkte) kann über die vorgegebene Stöchiometrie der Reaktionsgleichung und die molaren Massen der Substanzen ermittelt werden. Dies zeigt folgende Formel (6-10) am Beispiel der Wasserelektrolyse unter Berücksichtigung der Stöchiometrie in Formel (6-10): [18]

$$\frac{m_{H_2O}}{m_{H_2}} = \frac{n_{H_2O} * M_{H_2O}}{n_{H_2} * M_{H_2}} = \frac{2 \text{ mol} * 18 \text{ g/mol}}{2 \text{ mol} * 2 \text{ g/mol}} = 9 \frac{g_{H_2O}}{g_{H_2}} \quad (6-10)$$

$$\frac{m_{O_2}}{m_{H_2}} = \frac{n_{O_2} * M_{O_2}}{n_{H_2} * M_{H_2}} = \frac{1 \text{ mol} * 32 \text{ g/mol}}{2 \text{ mol} * 2 \text{ g/mol}} = 8 \frac{g_{O_2}}{g_{H_2}}$$

$M$  beschreibt dabei die Molmasse der angegebenen Substanz in g/mol, während  $n$  die Stoffmenge der Substanz in mol beschreibt. Um 1g Wasserstoff mittels Elektrolyse herstellen zu können benötigt man also theoretisch 9g Wasser. Zusätzlich entstehen dabei 8g Sauerstoff als Nebenprodukt.

Die Wasserelektrolyse ist in Anbetracht des gegenwärtigen Handlungsbedarfes zur drastischen Senkung von CO<sub>2</sub>-Emissionen ein Hoffnungsträger für die Deckung des



zukünftigen Wasserstoffbedarfs. Zum einen liefert das Verfahren die Möglichkeit, durch Betrieb mit elektrischem Strom aus erneuerbaren Energieträgern, grünen Wasserstoff zu erzeugen. Ebenso kann die Wasserelektrolyse aktiv zum Lastmanagement des Stromnetzes beitragen. Da der Ausbau von Erzeugungsanlagen für erneuerbare Energien stark vorangetrieben wird, wird sich dadurch auch die Volatilität der Elektrizitätserzeugung verstärken. Die Elektrolyse bietet die Möglichkeit, Überschussstrom chemisch in Form von Wasserstoffs zwischenzuspeichern. Dieser kann in weiterer Folge entweder in Reinform oder als synthetisches Erdgas (siehe Kapitel 7.8.1) in die bestehende Erdgasinfrastruktur eingespeist, oder aber in sogenannten Blockheizkraftwerken (BHKW) rückverstromt und thermisch genutzt werden. Es existieren auch weitere Verwertungsmöglichkeiten wie beispielsweise die Rückverstromung in einem Kreislaufmotor. [18], [24]

Die gegenwärtig am meisten diskutierten Elektrolyse-Technologien sind die alkalische Elektrolyse (AEL), die Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse (PEMEL) und die Hochtemperatur-Dampfelektrolyse bzw. Festoxid-Elektrolyse (SOEL). [25] Während die beiden erstgenannten Technologien im Niedertemperaturbereich arbeiten, wird die letztgenannte Variante im Hochtemperaturbereich betrieben. Nachstehend werden die Technologietypen im Detail erläutert.

### 6.6.1 Alkalische Elektrolyse (AEL)

Die alkalische Elektrolysezelle besteht aus zwei Metallelektroden (z.B. Stahl und Nickel), welche in eine wässrige alkalische Lösung eingetaucht sind. Die beiden Elektroden sind durch ein mikroporöses Diaphragma in zwei Halbzellen getrennt. Der Elektrolyt ist meist eine wässrige Kaliumhydroxid-Lösung ( $\text{KOH}_{\text{aq}}$ ) im Konzentrationsbereich von 30-40 Gew.%. Das Kaliumhydroxid gewährleistet eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit. Durch Anlegen einer äußeren Gleichspannung wird gemäß Formel (6-9) Wasserstoff an der Kathode und

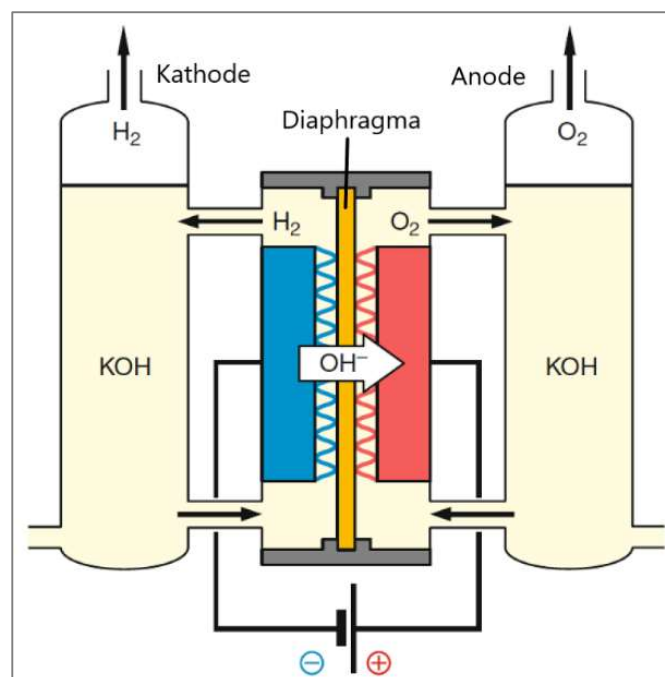


Abbildung 4: Alkalischer Elektrolyseur. Modifiziert nach [26].



Sauerstoff an der Anode erzeugt. [25] Die Betriebstemperatur liegt bei etwa 40-90°C. [26] Der schematische Aufbau eines alkalischen Elektrolyseurs ist in Abbildung 4 dargestellt.

Die Produktgase fallen ohne zusätzlich Aufbereitung in Reinform an. Ohne weitere Aufbereitung liegt die Reinheit des Wasserstoffs bei ca. 99,8-99,9%, jene des Sauerstoffs bei 99,3-99,8%. Mittels Gasaufbereitung sind Wasserstoff-Reinheiten bis 99,999% erreichbar. [23]

Die alkalische Elektrolyse ist die ausgereifteste aller genannten Elektrolysetechnologien und bereits seit vielen Jahren großtechnisch erprobt und kommerziell verfügbar. Die größte Drucklose Anlage mit einer H<sub>2</sub>-Produktionrate von 33.000 m<sup>3</sup>/h und einer Nennleistung von 156 MW steht am Assuan-Staudamm in Ägypten. Optimierungsbedarf besteht noch im Druckbetrieb, der Effizienz sowie im dynamischen Betrieb. [26] Auf die Kenndaten der alkalischen Elektrolyse wird nachfolgend im Vergleich der Elektrolyse-Technologien eingegangen.

### 6.6.2 Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse (PEMEL)

Die PEM-Elektrolyse basiert auf dem Umkehrprinzip einer Brennstoffzelle. [26] Anders als bei der AEL erfolgt die Wasserstoffproduktion bei der PEMEL mit reinem Wasser und in saurem Milieu. Als Elektrolyt fungiert eine Feststoffmembran, diese übernimmt gleichzeitig die Funktion als Ionenleiter, Separator und Katalysatorträger. [23] Es wird Wasser anodenseitig in die Zelle eingebracht, diese spaltet sich in weiterer Folge zu H<sup>+</sup>-Ionen und molekularen Sauerstoff. Die Protonen wandern anschließend von der Anode, durch die Membran, zur Kathode und bilden dort molekularen Wasserstoff. Der Sauerstoff bleibt im Wasser zurück. Die Betriebstemperatur der PEMEL liegt bei 20-100°C. [26] Die Reaktionen im PEM-Elektrolyseur unterscheiden sich von denen der AEL und werden in folgender Formel (6-11) dargestellt: [25]



Die Elektroden einer PEMEL-Zelle werden mit der ionenleitenden und elektrisch isolierenden Membran verpresst und bilden die sogenannte Membran-Elektroden-Einheit. Ebenso werden Katalysatorschichten (z.B. Platin, Iridium, etc.) auf die Elektroden aufgebracht, um Korrosion zu vermeiden. Die Bauweise einer PEMEL-Zelle charakterisiert sich durch die kurzen Abstände zwischen den Elektroden. [25] Die Reinheit des produzierten Wasserstoffs liegt bei etwa 99,99%. [23] Das Schema eines PEM-Elektrolyseurs ist in Abbildung 5 gegeben.

Die PEMEL ist dem Entwicklungsstand der AEL hinterher. Sie hat Vorteile im dynamischen Betrieb als auch im Druckbetrieb, allerdings sind die Langzeiterfahrungen hier nicht gegeben. Die Technologie befindet sich in der Frühphase der Kommerzialisierung, der größte PEM-Elektrolyseur mit einer Nennleistung von 10 MW wurde 2021 im Rheinland (DE) in Betrieb genommen. [26], [27]

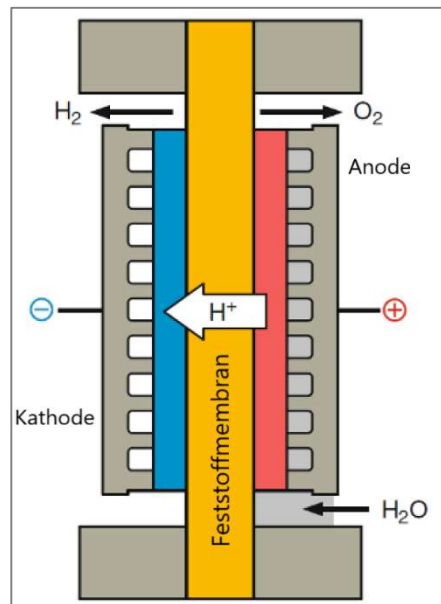
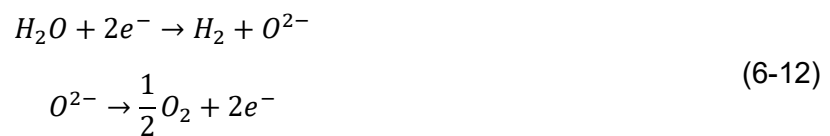


Abbildung 5: PEM-Elektrolyseur. Modifiziert nach [26].

### 6.6.3 Hochtemperatur Dampfelektrolyse (SOEL)

Während die bereits erwähnten Elektrolyse-Technologien im Niedertemperaturbereich arbeiten, liegt die Betriebstemperatur der Hochtemperatur-Dampfelektrolyse bei 700-1000°C. Anstatt flüssigem Wasser wird hier Wasserdampf in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. Der große Vorteil dieser Technologie liegt darin, dass die Energieaufbringung zur Verdampfung des Wassers nicht in der Elektrolysezelle, sondern extern erfolgt. Somit reduziert sich der Bedarf an elektrischer Energie um ca. 16%. [26] Neben dem thermodynamischen Vorteil charakterisiert sich die SOEL durch eine schnelle Reaktionskinetik. In der SOEL-Zelle sind Kathode und Anode durch einen festen Elektrolyten, meist Yttrium-stabilisiertes Zirconiumoxid (YSZ), getrennt. Der Wasserdampf wird auf der Kathodenseite eingebracht und in molekularen Wasserstoff und  $O^{2-}$ -Ionen gespalten. Die Sauerstoff-Ionen diffundieren, wie in Abbildung 6 ersichtlich, durch den Festelektrolyten und reagieren unter Abgabe von Elektronen zu molekularem Sauerstoff. Die Reaktionsvorgänge sind in Formel (6-12) gegeben: [25]



Neben den genannten Vorteilen bietet die SOEL die Möglichkeit, Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) zu Kohlenstoffmonoxid (CO) zu reduzieren. Dadurch kann Synthesegas ( $H_2$  und CO) direkt im Elektrolyseur hergestellt werden. Des Weiteren sind die Komponenten in der Praxis reversibel (Reversible Solid Oxide Cell - RSOC), also auch für den Betrieb als Brennstoffzelle geeignet. [23], [26]

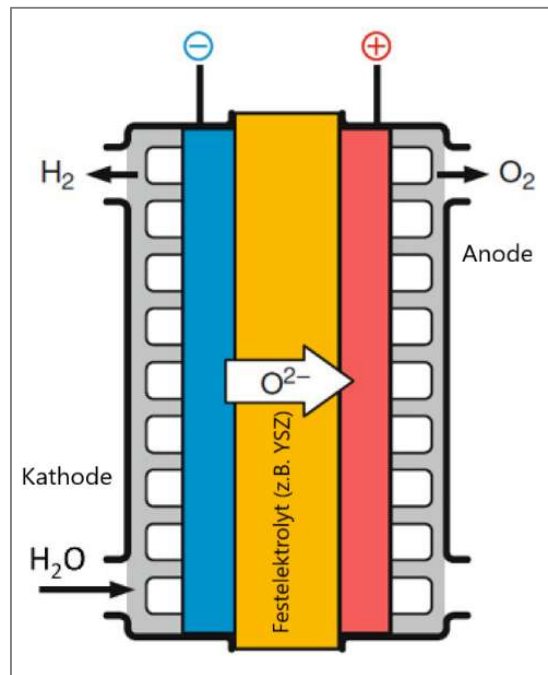


Abbildung 6: Hochtemperatur-Dampfelektrolyseur. Modifiziert nach [26].

Im Vergleich zur AEL und PEMEL befindet sich die Technologie der SOEL erst im Übergangsstadium von Forschung zur kommerziell industriellen Anwendung. [28]

#### 6.6.4 Vergleich der Elektrolyse-Technologien

Wie bereits angeführt befinden sich die Elektrolyseverfahren in unterschiedlichen Entwicklungsstadien. Während die AEL-Technologie als ausgereift und langzeiterprobt gilt, befindet sich die PEMEL-Technologie in der frühen Phase der Kommerzialisierung. Die SOEL-Technologie befindet sich noch in Entwicklung und wurde erst im Labormaßstab realisiert. Die Vorteile der AEL liegen in der Kosteneffizienz sowie der Zuverlässigkeit der Technologie. Nachteilig sind zum einen Korrosionsprobleme aufgrund des alkalischen Elektrolyten, die Begrenzung des Betriebsdruckes sowie ein schlechtes Teillastverhalten. Die Vorteile der PEMEL liegen im günstigen Teillastbereich und der geringen Drucksensitivität, der Betrieb bis 100 bar Druck ist möglich. Des Weiteren ist die Wasserstoffreinheit höher als bei der AEL, da kein flüssiger Elektrolyt verwendet wird, wodurch sich geringere Verunreinigungen im Produktgas ergeben. Nachteilig sind die höheren Investitionskosten aufgrund teurer Katalysator-Materialien. Auch die begrenzte Haltbarkeit jener wirkt sich nachteilig auf die Technologie aus. Die Vorteile der SOEL liegen in der thermodynamisch begünstigten, schnellen Reaktionskinetik und den hohen erzielbaren Wirkungsgraden (siehe Tabelle 2). Auch die Kopplungsmöglichkeit von Wärme und elektrischem Strom, sowie der geringere elektrische Energieverbrauch, sind vorteilhaft bei dieser Technologie. Allerdings ist die Lebensdauer im Vergleich zu AEL und PEMEL sehr gering, was auf die Haltbarkeit der keramischen Werkstoffe zurückzuführen ist.

Auch die Dichtigkeit der Zellen ist ein Performancekriterium. Diese stellt sich bei der PEMEL als relativ einfach, bei der AEL aufgrund des alkalischen Elektrolyten etwas aufwendiger und bei der SOEL ebenso als Herausforderung dar. [25]

In folgender Tabelle 2 sind die wichtigsten Eigenschaften und Performancedaten der drei Elektrolyse-Technologien zusammengefasst.

Tabelle 2: Technischer Vergleich der Elektrolyse-Technologien.

Eigenschaft	AEL	PEMEL	SOEL
Reifegrad [8]	Ausgereift, kommerziell seit 100 Jahren in Industrie	Kommerziell, mittlere und kleine Anwendungen	In Entwicklung
Elektrolyt [8]	Kaliumhydroxid	Feststoff-Membran	Oxidkeramik
Betriebstemperatur in C [26]	40 - 90	20-100	700-1000
Betriebsdruck in bar [25], [26]	1-30	30-100	ca. 30
Wirkungsgrad in % [29]	63-70	56-63	74-81 <sup>1)</sup>
Lebensdauer der Zellen in Stunden [29]	50.000-90.000	30.000-90.000	10.000-30.000
Anlagengrößen in Nm <sup>3</sup> /h [8], [11], [26]	bis 760	bis 540	bis 42
Benötigte elektrische Energie in kWh <sub>el</sub> /m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> [26]	4,5-7,0	4,5-7,5	3,2 0,6 kWh <sub>th</sub> /m <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
Teillastbereich in % [26]	20-100	0-100	k.A.
Lastgradient <sup>2)</sup> in %/s [11]	<1	10	0,05

1) Elektrischer Wirkungsgrad, berücksichtigt NICHT die zur Dampferzeugung benötigte Energie.

2) Der Lastgradient beschreibt die mögliche prozentuelle Laständerung (bezogen auf die Nennlast) pro Sekunde.

Für die Implementierung der Wasserelektrolyse-Technologie in das bestehende und künftig immer flexibler und volatiler gestaltete Energiesystem ist der Lastgradient ein entscheidendes Performancekriterium. Dieser beschreibt die mögliche prozentuelle Laständerung pro Sekunde. Je höher der Lastgradient, desto dynamischer und flexibler kann die Elektrolyse betrieben werden. Hier hebt sich die PEM-Elektrolyse mit einer Änderungsrate von 10% der Nennleistung pro Sekunde von ihren Konkurrenztechnologien ab. Die höchsten Wirkungsgrade erzielt jedoch die SOEL-Technologie. Die Kosten von PEM und SOEL liegen aktuell weit über den Kosten für alkalische Elektrolyseure. Eine Reduktion der Kosten wird, wie in Abbildung 7 ersichtlich, in den kommenden Jahren erwartet. [30]

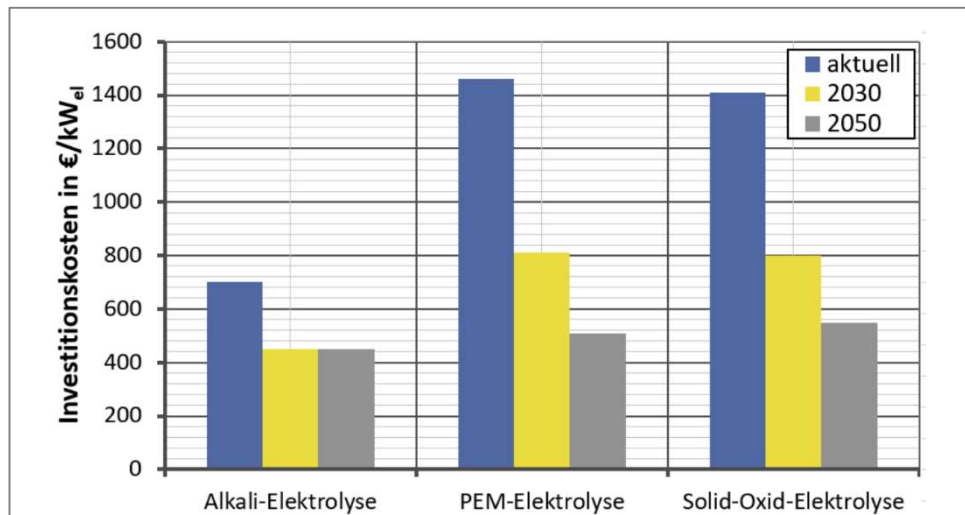
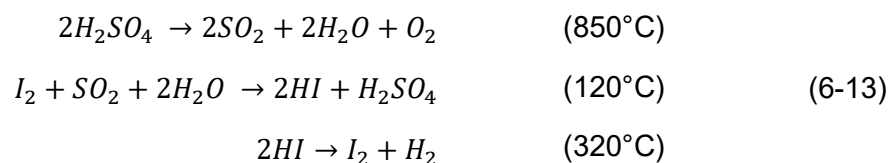


Abbildung 7: Kostenprognose der verschiedenen Elektrolyse-Technologien. [30]

## 6.7 Thermochemische Herstellung

Wasserstoff kann mittels Hochtemperatur-Einwirkung direkt aus Wasser bzw. Wasserdampf abgespalten werden. Man bezeichnet das Aufspalten von Molekülen in seine Elemente durch Wärmeeinwirkung als thermische Dissoziation. Diese findet im Fall von Wasserdampf bei etwa 1700°C statt (z.B. in Solaröfen). Nach der Dissoziation können die entstehenden Produktgase Wasserstoff und Sauerstoff mittels keramischen Membranen getrennt werden, welche den Wasserstoff diffundieren lassen, für das größere Sauerstoffmolekül jedoch undurchlässig sind. Aufgrund der hohen notwendigen Temperaturen sind die Anforderungen an die verwendeten Materialien hoch, was sich erheblich auf die Kosten des Verfahrens auswirkt.

Als vielversprechend stellt sich die Kopplung chemischer Reaktionen dar, es sollen damit Temperaturen von unter 900°C für die thermische Wasserspaltung möglich sein. Aus wissenschaftlicher Sicht stellt ein verbesserter Schwefelsäure-Iod-Prozess gegenwärtig das größte Potential und die höchsten Systemwirkungsgrade dar. Folgende Formel (6-13) zeigt die ablaufenden Reaktionen dieses Prozesses: [18]



Bei 120°C reagieren Iod (I<sub>2</sub>), Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), und Wasser zu Iodwasserstoff (HI) und Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Die Produkte werden anschließend separiert. Die Schwefelsäure dissoziiert bei 850°C zu Schwefeldioxid, Wasserdampf und Sauerstoff, während aus Iodwasserstoff bei 320°C molekulares Iod sowie molekularer Wasserstoff entsteht. Die thermischen Wirkungsgrade solcher chemischen Kreisprozesse erzielen bis zu 50%, die

materialtechnischen Herausforderungen sowie verfahrenstechnische Schwierigkeiten (z.B. Gasabtrennung) halten dieses Verfahren derzeit noch im Forschungsstadium. [11], [18]

## 6.8 Photochemische Herstellung

Bei der photochemischen bzw. photokatalytischen Herstellung von Wasserstoff wird Solarstrahlung direkt genutzt, um Wasser in seine Bestandteile aufzuspalten. Dabei bedarf es Halbleitermaterialien, die eine ausreichend große Energielücke aufweisen, um dem Wassermolekül, durch die Aufnahme von energiereichen Photonen, Elektronen zu entziehen und es somit zur Spaltung kommen kann. Dieser Umwandlungsprozess wird durch geeignete Photokatalysatoren erleichtert bzw. erst ermöglicht. Es stellen sich auch hier hohe Anforderungen an die verwendeten Katalysatormaterialien. Diese photoaktiven Materialien müssen eine hochaktive katalytische Wirkung aufweisen und zeitgleich langzeitstabil im Kontakt mit Wasser sein. Auch die Gasabtrennung stellt sich als Herausforderung dar.

Es wird auch an der Kombination von thermochemischen und photochemischen Herstellungsverfahren geforscht, da dies langfristig Erfolg versprechend scheint. [11], [18]

## 6.9 Biowasserstoff

Je nach Form des verwendeten biologischen Einsatzstoffes können unter anderem auch die bisher erläuterten konventionellen Herstellungsverfahren für die Umsetzung von Biomasse zu Wasserstoff eingesetzt werden. Wasserstoff kann aus Biomasse beispielsweise mittels Reformierungs-, Vergasungs- und Pyrolyseverfahren hergestellt werden. Die verwendeten Prozesse sind ähnlich (meist in modifizierter Form), teilweise ident zu jenen mit fossilen Einsatzstoffen betriebenen Prozessen. Es entstehen dabei ähnliche CO<sub>2</sub>-Emissionen wie beim Einsatz fossiler Energieträger, jedoch sind diese mengenmäßig äquivalent zu der CO<sub>2</sub>-Aufnahme der Biomasse bei der Photosynthese. Kommt es nach der Wasserstoffherstellung zur Anwendung von CCU bzw. CCS-Technologien, wären sogar negative CO<sub>2</sub>-Nettoemissionen möglich. [11]

**Feste Biomasse** (z.B. Holz, Getreidepflanzen, etc.) kann mittels Vergasung zur Wasserstoffgewinnung herangezogen werden. Die Biomassevergasung basiert auf dem Prinzip der partiellen Oxidation. Als Oxidationsmittel kommen reiner Sauerstoff, Luft sowie Dampf zum Einsatz. Je nach Aufbereitung der eingesetzten Biomasse (z.B. Hackschnitzel, Pellets, etc.) gibt es unterschiedliche Reaktorkonzepte wie beispielsweise Flugstrom-, Wirbelstrom- und Festbettvergaser. Diese differenzieren sich meist durch unterschiedliche Verweilzeiten und der Art der Brennstoffzuführung. Wie bei den konventionellen Verfahren wird die H<sub>2</sub>-Ausbeute durch die Wassergas-Shift-Reaktion (siehe Formel (6-3)) maximiert und Begleitgase werden mittels Gasaufbereitung abgeschieden. Konzepte zur Biomassevergasung sind gegenwärtig in Form von Prototypen demonstriert worden, kommerzielle Anlagen zur dedizierten Wasserstoffherstellung existieren jedoch noch nicht. [11]

Wasserstoff kann auch **biologisch** als Resultat von Stoffwechselprozessen gebildet werden. Die wesentlichen Prozesse hierfür sind Gärung, oxygene Photosynthese sowie anoxygene Photosynthese. Gärung bezeichnet die Verstoffwechslung von organischen Substanzen durch vergärende Bakterien, woraus Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und oxidierte organische Verbindungen resultieren. Die Energie wird aus der organischen Substanz selbst bezogen. Bei der oxygenen Photosynthese wird Wasser durch Cyanobakterien in seine Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff gespalten. Die dafür notwendige Energie wird durch Sonnenenergie bezogen. Die anoxygene Photosynthese beschreibt die Bildung von Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid oder oxidierten Schwefelverbindungen, aus organischen Substanzen oder reduzierten Schwefelverbindungen, durch sogenannte phototrophe Bakterien. Die in diesem Absatz genannten Herstellungsverfahren befinden sich derzeit noch im Stadium der Grundlagenforschung. [11], [18]

Unter Sauerstoffabschluss bzw. anaeroben Bedingungen kann Wasserstoff durch Mikroorganismen direkt aus Biomasse gewonnen werden. Der Vorgang wird **fermentative Wasserstoffproduktion** genannt. Wichtig bei diesem Verfahren ist die Entkopplung der H<sub>2</sub>-Produktion und der Methanproduktion, welche das letzte Glied der anaeroben Nahrungskette bildet. Dafür muss der Partialdruck des Wasserstoffs aus Gründen der Reaktionskinetik niedrig gehalten werden. Dieses Kriterium stellt, aufgrund der Abwesenheit von H<sub>2</sub>-verbrauchenden Bakterien, besondere Herausforderungen an den Reaktorbau und -betrieb. Bereits in den 1970er Jahren kam man zum Entschluss, dass die fermentative Wasserstoffproduktion energetisch ungünstig ist. Nur 33% des Heizwertes der Glucose (Bestandteil der Biomasse) wären über diesen Prozess noch im Wasserstoff gespeichert. Die Gärung von Methan ermöglicht im Vergleich dazu einen Wirkungsgrad von 85% bezogen auf die Heizwerte von Glucose und Wasserstoff. [18]

Abschließend ist noch die Produktion von Wasserstoffgas aus **Algen** in zu nennen, welche in Bioreaktoren umgesetzt wird. Algen können unter Schwefelmangel Wasserstoff an Stelle von Sauerstoff produzieren. Entdeckt wurde diese Verhaltensänderung in den 1990er Jahren, die Technologie befindet sich auch heute noch im Stadium der Grundlagenforschung. [11], [18]

## 6.10 Wasserstoff als Nebenprodukt

Ergänzend zu den angeführten Herstellungsverfahren fällt Wasserstoff in nicht unerheblichen Mengen als Nebenprodukt diverser Industrieprozesse an. Dies betrifft im Wesentlichen die Chlor-Alkali-Elektrolyse sowie die Herstellung von Acetylen, Ethen, Styrene, Cyaniden, und Kohlenmonoxid. [11]

In etwa 38% des jährlich weltweit erzeugten Wasserstoffs von ca. 500 Mrd. m<sup>3</sup> fallen als Nebenprodukt-Wasserstoff an (190 Mrd. m<sup>3</sup>). [15] Dieser wird entweder vor Ort stofflich genutzt, an Industriegasunternehmen weiterverkauft oder thermisch verwertet. Am Beispiel des Industrieparks Knapsack (DE) wird gezeigt, dass der bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse anfallende Wasserstoff zum kostengünstigen und lokal emissionsfreien Betrieb von Nahverkehrsbussen verwendet wird. [31] Der in Industrieprozessen anfallende Wasserstoff



entspricht oft nicht den Reinheits-Anforderungen für den Betrieb in beispielsweise Brennstoffzellen, daher ist eine Gasaufbereitung meist notwendig. [11]

Abschließend gibt folgende Abbildung 8 einen zusammenfassenden Überblick über die erläuterten Herstellungspfade für Wasserstoff.

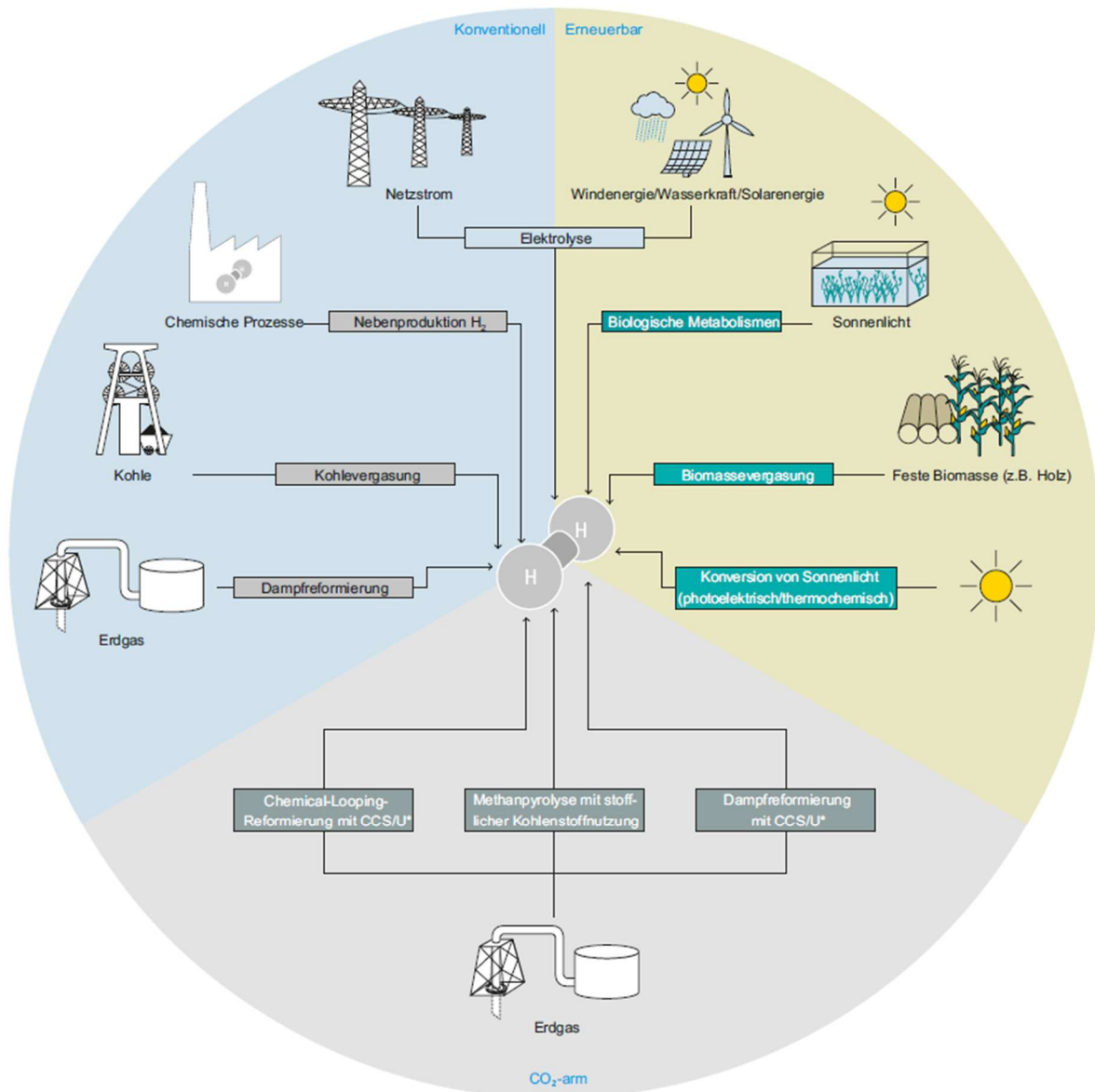


Abbildung 8: Wasserstoffherstellung aus erneuerbaren und fossilen Energieträgern. [11]

Da es bei der Verifizierung von Wasserstoff vermehrt zur Anwendung einer Farbenlehre kommt, wodurch die Herstellungsprozesse farblich indizieren werden, soll nachstehend ein Konsens über jene Farbenlehre geschaffen werden.



## 6.11 Die Farben des Wasserstoffs

In der gegenwärtigen Diskussion rund um die Herstellungswege des Wasserstoffs, kommt es zur Anwendung einer immer komplexer gestalteten Farbenlehre, welche als Art Herkunfts-Zertifizierung des Wasserstoffs fungieren soll. Vorgeschlagen und definiert wird diese vom Deutschen Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. Folgende Abbildung 9 zeigt die Zuordnung der Herstellungswege zu den jeweiligen Farben.

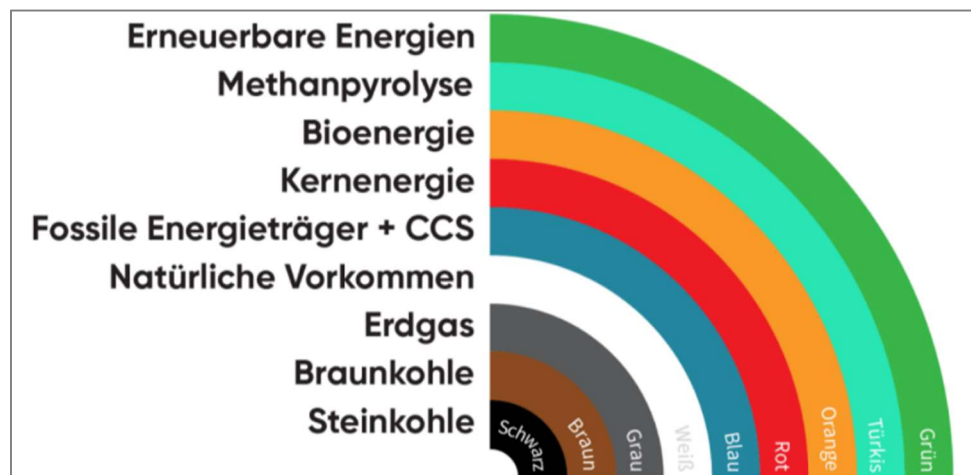


Abbildung 9: Wasserstoff-Farbenlehre. [33]

Beginnend am fossilen Ende der regenbogenartigen Farbenlehre bezeichnet **schwarzer Wasserstoff** die Herstellung aus Steinkohle durch Vergasung, im Falle des Einsatzes von Braunkohle wird der Wasserstoff als **braun** bezeichnet. **Grauer Wasserstoff** entsteht durch die Reformierung von Erdgas. Werden die konventionellen Herstellungsverfahren mit Technologien des CCS bzw. CCU kombiniert, kommt es somit zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen und der resultierende Wasserstoff wird als **blauer Wasserstoff** bezeichnet. Im Falle von natürlichen Wasserstoffreservoirs (Einlagerungen in Gesteinsformationen), welche beispielsweise in Afrika auszufinden sind [32], wird dieser als **weiß** bezeichnet. Unter **rotem Wasserstoff** versteht man die Herstellung von Wasserstoff aus Kernenergie. Dazu existieren der Weg über die Verwendung des elektrischen Stroms zur Elektrolyse sowie der Weg der Nutzung des Hochtemperatur-Abwassers zur thermochemischen Dissoziation. Wird Wasserstoff aus organischen Stoffen (Biomasse, Biomethan, Biogas, etc.) und somit bilanziell CO<sub>2</sub>-neutral hergestellt, bezeichnet man ihn als **orangener Wasserstoff**. Eine weitere zukunftssträchtige und derzeit intensiv erforschte Herstellungsmöglichkeit ist **türkiser Wasserstoff** mittels Methanpyrolyse. Der Vorteil dabei liegt wie bereits erwähnt in der einfacheren Handhabung des als Feststoff anfallenden Kohlenstoffs. Abschließend bezeichnet der wohl am häufigsten angeführte **grüne Wasserstoff** die Herstellung aus ausschließlich erneuerbaren Quellen. Die vielversprechendste Methode dazu ist die Elektrolyse von Wasser betrieben mit Strom aus erneuerbaren Quellen wie beispielsweise Photovoltaik, Wind- und Wasserkraft. Er bezeichnet somit die einzige emissionsfreie Herstellungsrouten von Wasserstoff. [33]

Da die Produktion von grünem Wasserstoff zwangsläufig über den Weg der Elektrolyse läuft, wird diese Technologie in Zukunft zunehmend an Bedeutung gewinnen. Durch den steigenden Einsatz von Elektrolyseuren werden neben der intentionellen Wasserstoffproduktion auch beachtlichen Mengen an Sauerstoff anfallen. Im Sinne der Effizienzsteigerung des Gesamtsystems der Elektrolyse und daher zur Senkung der Wasserstoffgestehungskosten gilt es, den anfallend Sauerstoff ebenfalls bestmöglich zu verwerten. Aufschluss über potenzielle Verwendungsmöglichkeiten soll im Folgenden gegeben werden.

## 7 Verwendungspotentiale des Nebenprodukt-Sauerstoffs

Dass Wasserstoff von vielen Akteuren als Energieträger der Zukunft gesehen wird, wurde nun mehrmals aufgegriffen. Daraus ist zu erwarten, dass sich auch der Bedarf an Wasserstoff in Zukunft kontinuierlich erhöhen wird. Um die künftige Bereitstellung im Einklang mit den national und international vereinbarten Klimazielen (Reduktion der Treibhausgasemissionen) gestalten zu können, wird die Elektrolyse von Wasser eine bedeutende Rolle spielen. Sie bietet nicht nur die Möglichkeit, durch den Betrieb mit Strom aus erneuerbaren Quellen grünen Wasserstoff herzustellen, sondern kann mittels Power-to-Gas-Technologien auch zur Stabilisierung des immer volatiler gestalteten Energienetzes beitragen. [34] Gegenwärtig basiert der größte Anteil des weltweit erzeugten Wasserstoffs auf fossilen Energieträgern. [18] Die Begründung liegt vor Allem im signifikanten Kostenunterschied der verschiedenen Herstellungsverfahren. Während sich die Produktionskosten von Wasserstoff derzeit mittels Dampfreformierung auf etwa 1,90 €/kg H<sub>2</sub>, im Falle von Methanpyrolyse auf ca. 2,70 €/kg H<sub>2</sub> belaufen, liegen diese bei der Wasserelektrolyse bei ca. 7,60 €/kg H<sub>2</sub>. [9] Im Vergleich zu den konventionellen Herstellungsverfahren fallen bei der Wasserelektrolyse neben Wasserstoff auch halb so viele Mol bzw. das halbe Volumen an Sauerstoff als Nebenprodukt an, welcher in der Regel an die Umgebung abgegeben wird. Durch den steigenden Bedarf an grünem Wasserstoff werden daher künftig auch große Mengen an Sauerstoff produziert werden. Dieser parallel anfallende Rohstoff sollte nicht ungenutzt bleiben. Die direkte Weiterverwendung des Elektrolyse-Sauerstoffs kann zur maßgeblichen Effizienzsteigerung des Elektrolyse-Systems beitragen, zumal Sauerstoff selbst ein vielseitig eingesetztes Gas in diversen Industrieprozessen, chemischen Prozessen und im Medizinsektor, ist. Auch der Transport von Sauerstoff gestaltet sich im Vergleich zu Wasserstoff einfacher und kostengünstiger.

Das folgende Kapitel dient der Erhebung und Erläuterung von potenziellen Verwendungsmöglichkeiten des Nebenprodukt-Sauerstoffs. Dazu wird auf Industriebereiche mit maßgeblichem Sauerstoffverbrauch eingegangen und deren Sauerstoff-Anwendungen erhoben.

Um den Link zwischen den Sauerstoffverbrauchern und dem Sauerstoffangebot durch Wasserelektrolyse herzustellen, wird die Annahme getroffen, dass in Zukunft eine engmaschige Infrastruktur an Elektrolyseuren vorhanden sein wird. Der Nebenprodukt-Sauerstoff der Elektrolyse wird daher unter vertretbaren Transportdistanzen verfügbar sein. Die Annahme beruht auf der Tatsache, dass eine flächendeckende Bereitstellung von grünem Wasserstoff für die Implementierung des jenen in die künftige Energiewirtschaft (z.B. H<sub>2</sub>-Tankstellen für den Transportsektor) ohnehin notwendig sein wird. Auch die Rolle der Wasserelektrolyse in der Stromnetzstabilisierung wird in dieser Annahme berücksichtigt, wodurch sich ebenso eine engmaschige Infrastruktur an Elektrolyseuren erwarten lässt.

## 7.1 Verwendung von Sauerstoff in Verbrennungsprozessen

Die Nutzung von Sauerstoff bezieht sich in vielen Industriezweigen auf die Nutzung als Oxidationmittel in Verbrennungsprozessen zur Effizienzsteigerung und Schadstoffminimierung. [35] Im Wesentlichen existieren vier primäre Konzepte zur Verwendung von Sauerstoff in Verbrennungsprozessen. Diese Methoden werden nachstehend erläutert.

### 7.1.1 Luftanreicherung

Bei der Luftanreicherung (Oxygen Enriched Air - OEA) wird der Verbrennungsluft reiner Sauerstoff beigemischt. Dies geschieht vor dem Zusammentreffen von Verbrennungsluft und Brennstoff. Üblicherweise wird der Sauerstoff über einen Diffusor injiziert, um eine ausreichende Vermischung von Luft und Sauerstoff zu gewährleisten. Abbildung 10 zeigt eine schematische Darstellung einer Luftanreicherung.

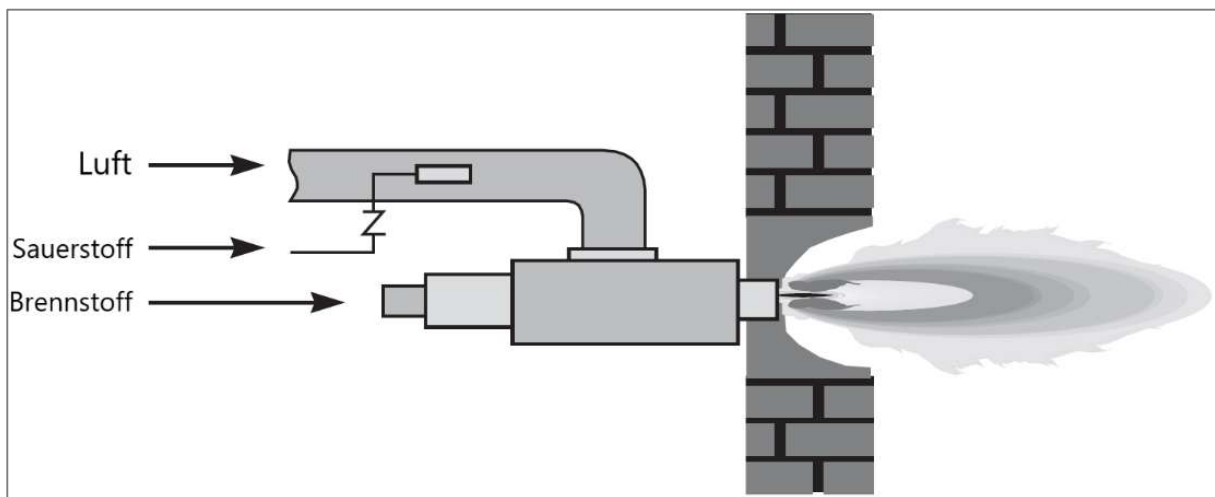


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Luftanreicherung. Modifiziert nach [35].

Der Vorteil der Luftanreicherung liegt in der einfachen und kostengünstigen Adaption bei bestehenden Brennerkonzepten, woraus sich einige Vorteile ergeben können. Typischerweise führt ein erhöhter Sauerstoffgehalt in der Verbrennungsluft zur Verkleinerung der Flamme und zur Erhöhung der Verbrennungstemperatur. Eine zu geringe Flammengröße ist allerdings oft unerwünscht. Ebenso ist die Luftanreicherung durch die begrenzte Materialbeanspruchung durch hohe Temperaturen limitiert. Der Temperaturanstieg kann auch zur signifikanten Zunahme von  $\text{NO}_x$ -Emissionen führen, da die Bildung dieser bei hohen Temperaturen begünstigt wird. Zur Steuerung der Prozesstemperaturen werden Gase als Moderator in den Brennraum zugeführt, dies wird meist durch eine Rückführung eines Abgasteilstromes realisiert. Werden keine weiteren Modifikationen am Brennersystem vorgenommen, so stellen sich günstige Verbrennungsverhältnisse bei Sauerstoffkonzentrationen von etwa 26 Vol.% ein. Das entspricht einer Anreicherung der Verbrennungsluft von ca. 5 Vol.% Sauerstoff. [35]

### 7.1.2 Sauerstoff-Lanzen

Eine weitere Methode ist die Injektion von reinem Sauerstoff direkt in die Brennkammer über sog. Sauerstoff-Lanzen. Die Sauerstoffzufuhr kann direkt in die Flamme oder anderwärtig in die Verbrennungskammer erfolgen. Auch dieses Verfahren wird generell für niedrigere Sauerstoffmengen angewandt. Folgende Abbildung 11 zeigt die Anreicherung einer konventionellen Brennstoff-Luft-Verbrennung mittels Sauerstoff-Lanzen.

Es ergeben sich einige Vorteile gegenüber der vorgemischten Luftanreicherung. Zum einen müssen keine weiteren Modifikationen am Brennersystem vorgenommen werden. Es entstehen jedoch zusätzliche Kosten durch die notwendige Injektionsöffnung in der Brennkammer sowie Kosten durch den Produktionsverlust im Falle einer Nachrüstung. Die  $\text{NO}_x$ -Emissionen sind im Vergleich geringer, da die Sauerstoffinjektion eine Art Luftstufung bewirkt. Luftstufung ist eine gängige Technik zur Reduktion von Stickoxiden. In Abhängigkeit der Positionierung der Sauerstoff-Lanzen ergibt sich ein Streckungseffekt der Flamme. Durch die Injektion von Sauerstoff zwischen der Flammenfront und der Beladung der

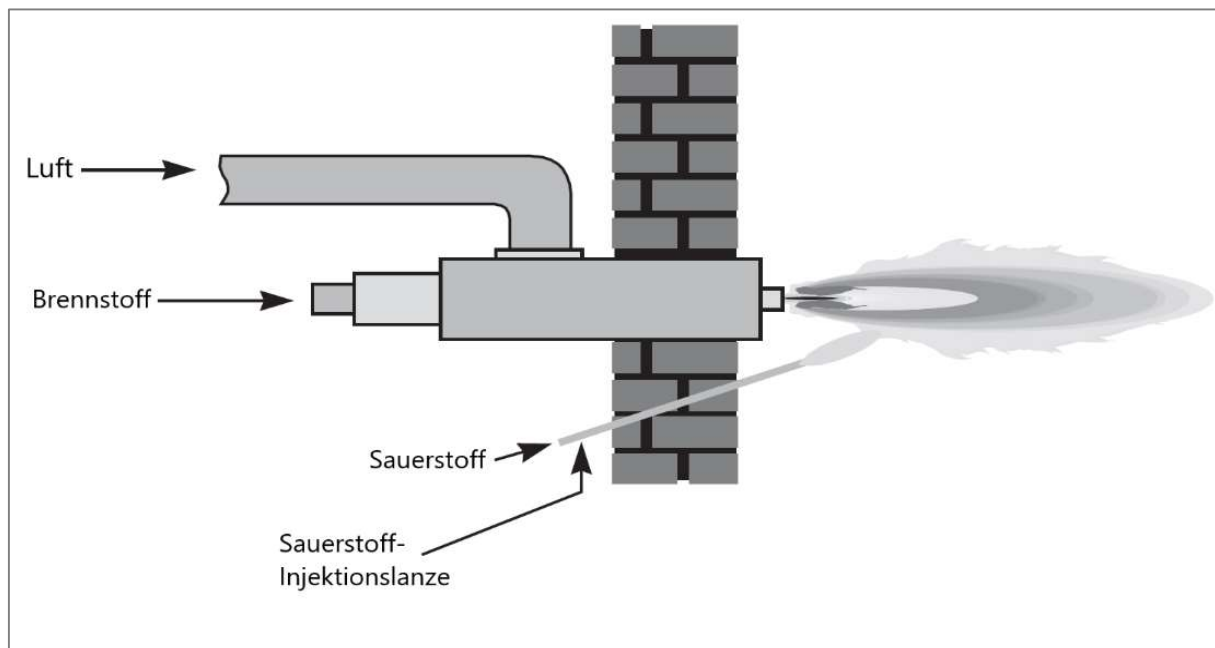


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer Luftanreicherung mittels Sauerstoff-Injektionslanzen. Modifiziert nach [35].

Brennkammer kann die Flamme in Richtung der Beladung „gezogen“ werden, wodurch sich eine Verbesserung der Wärmeübertragung ergibt. Durch diesen gezielten Lenkungseffekt reduziert sich die Gefahr von Beschädigungen am Brennersystem, der Brennkammer und der Feuerfestverkleidung durch zu hohe Temperaturen. Es ergeben sich dadurch positive Effekte hinsichtlich der Lebensdauer der jeweiligen Komponenten.

Auch die Luftanreicherung über Sauerstoff-Lanzen ist eine günstige Variante, die sich vor Allem zur Nachrüstung bestehender Systeme eignet. [35]

### 7.1.3 Oxyfuel-Combustion

Die dritte Methode zur Verwendung von Sauerstoff in Verbrennungsprozessen ist die sog. Oxyfuel-Combustion. Diese ist in Abbildung 12 dargestellt. Die Verwendung des Begriffes Oxyfuel im Allgemeinen bezieht sich meist auf diese Verfahrensausprägung. Hier kommt es zur Vermischung von Brennstoff und hochreinem Sauerstoff vor der Brennkammer. Im Vergleich zu den beiden erstgenannten Methoden werden bei der Oxyfuel-Combustion große Mengen an Sauerstoff verbraucht. Sie birgt auch das größte Potential zur Verbesserung des Verbrennungsprozesses, ist jedoch in Abhängigkeit des jeweiligen Sauerstoff-Herstellungsverfahrens, die kostenintensivste Methode.

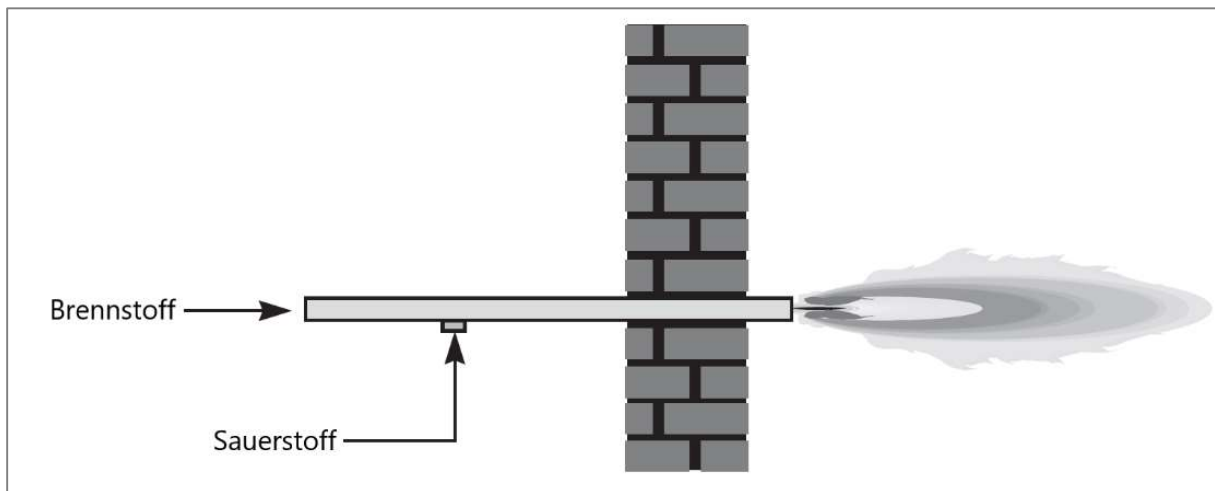


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Oxyfuel-Combustion. Modifiziert nach [35].

Es existieren verschiedene Ausprägungen der Oxyfuel-Combustion (z.B. Flammenlose Verbrennung – FLOX), der größte Vorteil liegt in der verbesserten thermischen Effizienz sowie den niedrigen Emissionen von Stickoxiden, da kein Stickstoff mit dem Oxidationsmittel eingebracht wird. Nachteilig sind vor Allem die sicherheitstechnischen Anforderungen, da Brennstoff und Oxidationsmittel nicht erst an der Düse, sondern bereits vorher vermischt werden. [35]

### 7.1.4 Luft-Oxyfuel-Combustion

Die separate Injektion von Luft und Sauerstoff in den Brennstoffstrom bildet die vierte Methode der sauerstoffangereicherten Verbrennung. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 13 gegeben. Diese Methode kann als Variation der drei erstgenannten Ausprägungen angesehen werden. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber der ersten und zweiten Methode ist die Möglichkeit, größere Mengen an Sauerstoff verwenden zu können und somit größere Verbesserungseffekte zu erzielen. Die operativen Kosten sind dabei geringer im Vergleich zur Oxyfuel-Combustion. Die Geometrie der Flamme sowie Wärmeübertragungsverhältnisse können über die gezielte Steuerung der Sauerstoffzufuhr geregelt werden. Auch die Nachrüstung konventioneller Befeuerungssysteme gestaltet sich relativ kostengünstig, da die meisten Systeme mit zwei Befeuerungskanälen, zur Befeuerung

mit gasförmigen und flüssigen Brennstoffen, ausgerüstet sind. Der Brenner für flüssige Brennstoffe kann somit unter geringem Aufwand durch eine Sauerstoff-Lanze oder einen Oxyfuel-Brenner ersetzt werden.

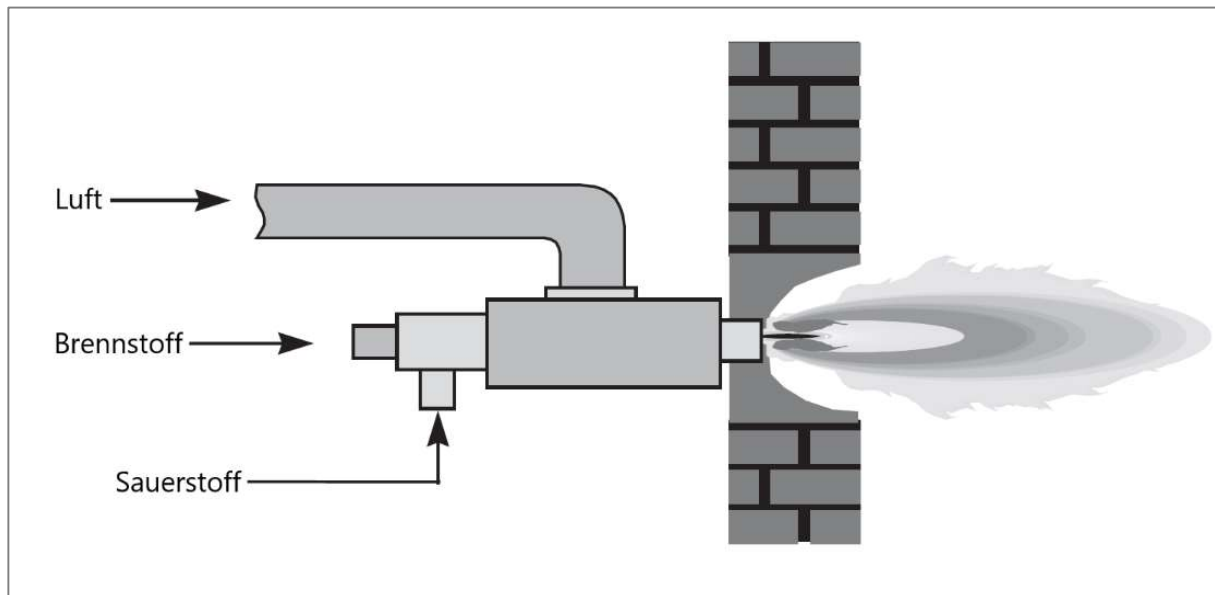


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Luft-Oxyfuel-Combustion. Modifiziert nach [35].

Die Berechnung des tatsächlichen Sauerstoffgehalts im Sauerstoff-Luft-Gemisch aus den Konzentrationsangaben der jeweiligen Fraktionen erfolgt nach folgender Gleichung (7-1): [35]

$$\Omega = \frac{20,9}{0,209(\text{Vol. \% O}_2) + (\text{Vol. \% Luft})} \quad (7-1)$$

Beispielhaft führt eine Mischung aus 60 Vol.% Sauerstoff und 40 Vol.% Luft zu einer Sauerstoffkonzentration von 39,8 Vol.% im Gemisch. [35]

### 7.1.5 Oxyfuel-Combustion und Abgasrezirkulation

Ein relativ neuer Ansatz zur sauerstoffangereicherten Verbrennung ist die Verwendung eines Gemisches aus hochreinem Sauerstoff und Abgas als Oxidationsmittel im Verbrennungsprozess. Die Verwendung dieses Pseudo-Luft-Gemisches als Oxidationsmittel ermöglicht eine einfache Implementierung in konventionellen Brennstoff-Luft-Systemen. Um jedoch gleiche Verbrennungsverhältnisse zu erreichen, muss die Sauerstoffkonzentration im O<sub>2</sub>-Abgas-Gemisch höher sein als die gewöhnlichen 21 Vol.% in Luft, da die beiden Komponenten Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf im Abgas eine höhere Wärmeaufnahme aufweisen als der ansonsten an Stelle von Luft vorhandene Stickstoff.

Zur Abgasrezirkulation existieren die Wege der internen sowie externen Abgasrückführung. Die externe Rezirkulation erfordert ein zusätzliches Gebläse sowie Rohrleitungen zur Beförderung des Hochtemperaturabgases zurück zu den Brennern. Dabei besteht die Möglichkeit, das im Abgas enthaltenen Wasser durch Kondensation zu entfernen, als auch

ein „nasses“ Abgas zu verwenden. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 14 gegeben.

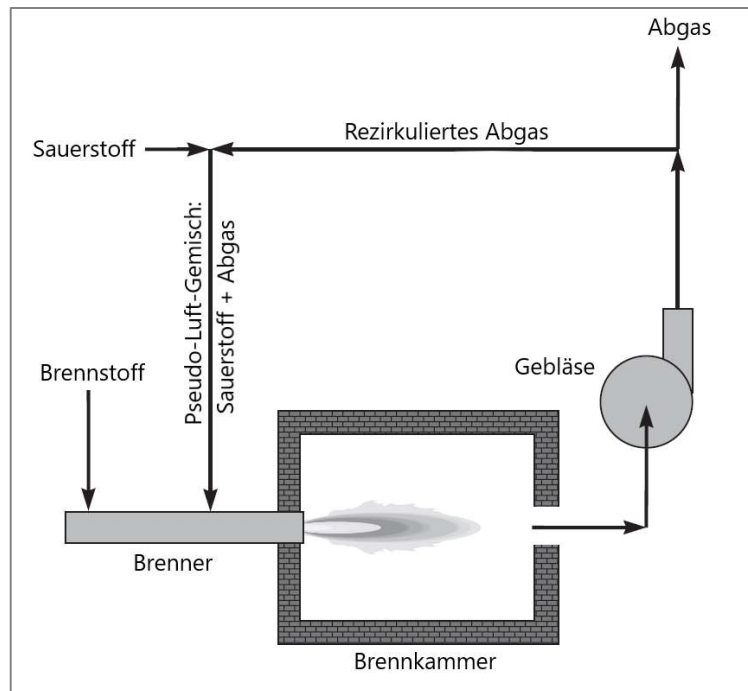


Abbildung 14: Schematisch Darstellung von Oxyfuel + Abgasrückführung. Modifiziert nach [35].

Im Falle der internen Abgasrückführung wird ein Teilstrom des Abgases innerhalb des Verbrennungsraumes zurück in die Flamme geführt. Zur Gewährleistung einer ausreichenden Vermischung des rückgeführten Abgases und der Flamme sind besondere Anforderungen an das Brennersystem gestellt. [35]

In weiterer Folge wird nun auf sauerstoffintensive Industriezweige eingegangen und deren Sauerstoffverwendung diskutiert.

## 7.2 Eisen und Stahlindustrie

Die österreichische Eisen- und Stahlindustrie verantwortete 2019 Treibhausgas-Emissionen von insgesamt 12,1 Mio. Tonnen CO<sub>2</sub>-Äquivalent. Das entsprach im selben Jahr einem Anteil von rund 15% der insgesamt 79,8 Mio. Tonnen CO<sub>2</sub>-Äquivalent. [36] Diese Zahlen verdeutlichen die Notwendigkeit der Entwicklung umweltfreundlicherer Herstellungsverfahren in diesem Industriesektor. Des Weiteren gehört die Eisen- und Stahlindustrie zu den größten Sauerstoffverbrauchern [37], [38]. Die Voestalpine Linz verbraucht jährlich 577 Mio. Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>, am Standort Donawitz sind es jährlich 118 Mio. Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>. [39] Es ergeben sich daher in diesem Industriezweig, in Abhängigkeit der unterschiedlichen Herstellungsrouten, verschiedene Verwendungsmöglichkeiten für Elektrolyse-Sauerstoff. Im nachstehenden Text wird auf die verschiedenen Herstellungsrouten in der Stahlerzeugung eingegangen und die jeweiligen Verwendungsmöglichkeiten von Sauerstoff aufgezeigt.



## 7.2.1 Hochofen- und Konverter-Route

Der Hochofen stellt das zentrale Herzstück eines integrierten Hüttenwerkes dar und dient zur Erzeugung von flüssigem Roheisen aus Eisenerz. Das Roheisen wird in weiterer Folge im sogenannten Konverter, durch Einblasen von Sauerstoff, zu Rohstahl weiterverarbeitet. Weltweit werden rund 72% der gesamten Stahlerzeugung über die Hochofen- und Konverter-Route gewonnen. [40] Der Hochofen stellt einen Gegenstromreaktor dar, welcher kontinuierlich von oben mit Koks und Erzmöllerstoffen (Stückerz, Pellets, Sinter, Zuschläge) beschickt wird. Innerhalb des Ofens wird das Eisenerz zu flüssigem Roheisen reduziert, als Reduktionsmittel dient dabei der in der vorgeschalteten Kokerei erzeugte Koks. Der für diesen Prozess notwendige Heißwind wird auf der unteren Seite des Hochofens mit Temperaturen von 1.000°C bis 1300°C und mit Überdruck eingeblasen. Neben dem Roheisen entsteht auch Schlacke, welche sich aufgrund des Dichteunterschiedes oberhalb des flüssigen Roheisens ansammelt und als Schutzschicht fungiert sowie Wärmeverluste reduziert. Schlacke und Roheisen werden voneinander getrennt, das flüssige Roheisen wird in weiterer Folge mittels Torpedopfannen in das Stahlwerk transportiert. [41]

Je nach Verfahrensausprägung gibt es am Hochofen verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten von Sauerstoff. In erster Linie kann dem Heißwind zur Leistungssteigerung reiner Sauerstoff zugemischt werden. [41] Des Weiteren existieren Konzepte zur Effizienzsteigerung des Reduktionsmitteleinsatzes im Hochofen. Durch das Einblasen von Kohlestaub über die Blasformen kann der Einsatz von Koks reduziert werden. Das wirkt sich vor Allem positiv auf die CO<sub>2</sub>-Bilanz aus, da weniger Koks in der Kokerei hergestellt werden muss. Das Einblasen von Kohlestaub in den Hochofen erfordert eine Sauerstoffanreicherung des Heißwindes. Eine Weiterentwicklung der Kohlenstaubeinblasung ist die sog. Oxycoal+ Technologie, bei der der zur Anreicherung benötigte Sauerstoff direkt mit dem Kohlenstaub, über Koaxiallanzen, eingeblasen wird. [42] Abbildung 15 zeigt eine schematische Darstellung eines solchen Hochofenmodells. Bei der Simulation einer Tagesleistung von 10.000 Tonnen Roheisen ergab sich nach [42] eine Zusatzsauerstoffmenge für den Heißwind von 46,3 Nm<sup>3</sup>/t<sub>Roheisen</sub> beim Einblasen von Kohlenstaub, bei der Oxycoal+ Technologie lag der Wert bei 43,8 Nm<sup>3</sup>/t<sub>Roheisen</sub>. Zusätzlich erfordert die Oxycoal+ Technologie eine Sauerstoffmenge von 20 Nm<sup>3</sup>/t<sub>Roheisen</sub> welche gemeinsam mit dem Kohlenstaub über die Koaxiallanzen zugeführt wird. Dieser Bedarf könnte durch die Verwendung des Elektrolyse-Sauerstoffs, welcher vor Allem durch seine hohe Reinheit keine weitere Aufbereitung benötigt, gedeckt werden.

In der Regel wird der Sauerstoff in einem integrierten Hüttenwerk vor Ort über Luftzerlegungsanlagen (ASU) hergestellt. [37] Die Errichtung und der Betrieb der Anlage verursachen zusätzliche Kosten für den Betrieb, es kann von Kosten von ca. 50 €/t<sub>O<sub>2</sub></sub> ausgegangen werden. [39] Durch den gekoppelten Einsatz von Elektrolyse-Sauerstoff können somit erhebliche Kostenersparungen durch Wegfallen der ansonsten notwendigen ASU erzielt werden.

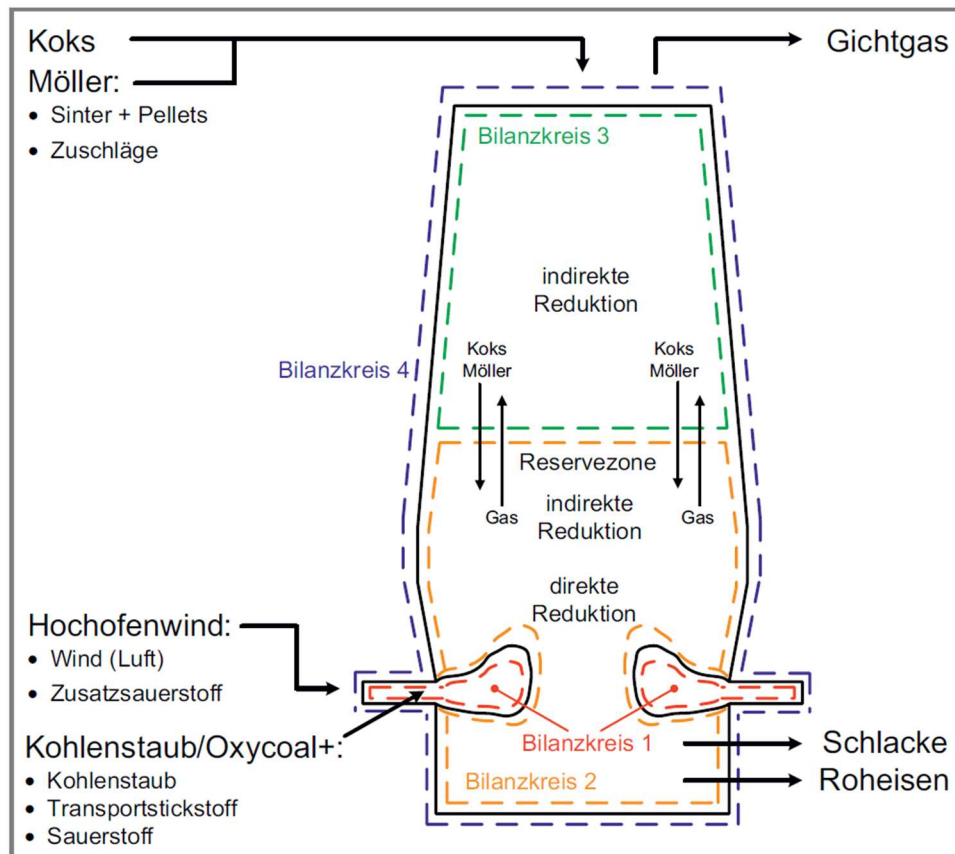


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Hochofenmodells. [42]

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit von Elektrolyse-Sauerstoff entlang der Hochofen- und Konverter Route bietet das LD-Verfahren (Linz-Donawitz-Verfahren). In diesem Verfahren wird technisch reiner Sauerstoff ( $\geq 99,5\%$ ) auf das flüssige Roheisen geblasen. Der Sauerstoffdruck beträgt dabei in etwa 12 bis 15 bar. Durch die oxidierenden Bedingungen werden Begleitstoffe wie Silizium, Phosphor, Kohlenstoff, Mangan, etc. oxidiert und es entsteht Rohstahl. Die Reihenfolge des „Ausoxidierens“ wird durch die Affinität der Begleitstoffe zum Sauerstoff bestimmt. Man spricht auch vom sog. Frischen des Roheisens. Hinsichtlich der vorgegebenen Reinheitsanforderungen wäre auch der direkte Einsatz von Elektrolyse-Sauerstoff zum LD-Frischen, nach Kompression auf ca. 40 bar, möglich. [40]

## 7.2.2 Direktreduktion von Eisenerz

Alternativ zur konventionellen Hochofenroute kann Eisenerz mittels Direktreduktion zu sog. Eisenschwamm (DRI – direct reduced iron) umgewandelt werden, welcher anschließend im Elektrolichtbogenofen (EAF – electric arc furnace) zu Rohstahl weiterverarbeitet wird. Es existieren unterschiedliche Technologien zur Direktreduktion von Eisenerz (z.B. MIDREX®, PERED®, HYL/Energiron) welche sich im Wesentlichen durch die jeweiligen Einsatzstoffe bzw. Reduktionsmittel und die Beschaffenheit der Ausgangsstoffe (Stückerz, Pellets, Feinerz) unterscheiden. [9] Das Reduktionsgas charakterisiert sich in allen Verfahrensausprägungen durch hohe Anteile von Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Synthesegas). Dadurch bietet sich zum einen die Möglichkeit, einen Teil des Synthesegases durch Elektrolyse-Wasserstoff zu substituieren. Wird der verwendete

Wasserstoff mittels Elektrolyse mit erneuerbarem (grünem) Strom hergestellt, ließen sich dadurch erhebliche CO<sub>2</sub>-Einsparungen erzielen. [9] Folgende Abbildung 16 zeigt eine schematische Prozessdarstellung zur Direktreduktion von Eisenerz zu Eisenschwamm und zur Rohstahlherstellung im Elektrolichtbogenofen mit integriertem Hochtemperatur-Elektrolyseur (SOEL) zur Ergänzung von grünem Wasserstoff zum Reduktionsgas.

Die Anwendung von grünem Wasserstoff zur Reduktion von Eisenerz weist ein großes Potential zur drastischen Senkung von CO<sub>2</sub>-Emissionen in der Eisen- und Stahlindustrie auf. Im Rahmen des Projektes H2FUTURE nahm die Voestalpine in Linz 2019 den damals größte PEM-Elektrolyseur mit einer Leistung von 6 MW zur CO<sub>2</sub>-freien H<sub>2</sub>-Produktion in Betrieb, der Wasserstoffeinsatz im Hochofen wird erforscht und soll künftig fossile Energieträger zur Gänze ablösen. [43]

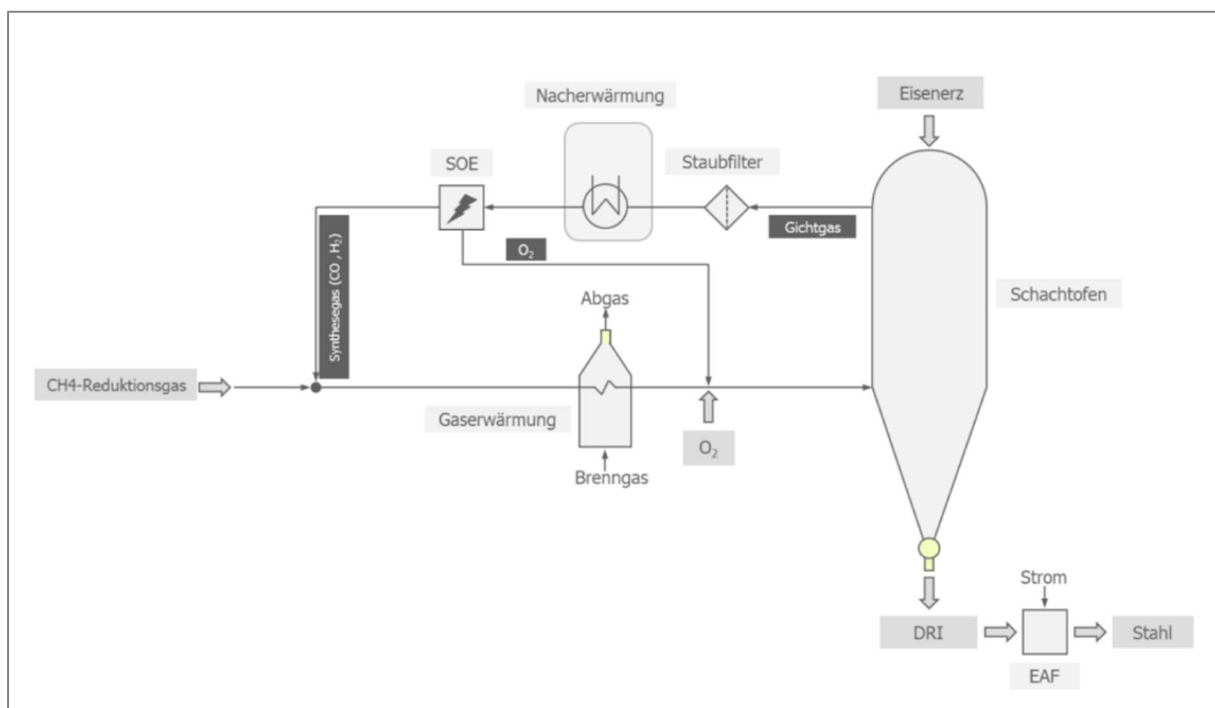


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Direktreduktionsroute und Rohstahlherstellung im Elektrolichtbogenofen (EAF). [9]

Nicht unerheblich sind jedoch die großen Mengen an grünem Strom, der zum Betrieb des Elektrolyseurs notwendig ist. An dieser Stelle soll folgendes Beispiel verdeutlichen, inwieweit die Substitution herkömmlicher Reduktionsmittel, durch grünen Wasserstoff, beschränkt ist: [44]

Die Herstellung einer Tonne Stahl benötigt ca. 600 Nm<sup>3</sup> Wasserstoff. [45] Bei einer angenommenen jährlichen Rohstahlproduktion in Österreich von 7 Mio. Tonnen (vgl. [36]) resultiert ein Wasserstoffbedarf von 4,2 Milliarden Nm<sup>3</sup>/a. Wie in Tabelle 2 ersichtlich liegt die untere Grenze des Strombedarfs bei der PEM-Elektrolyse bei 4,5 kWh<sub>el</sub>/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>. Ausgehend davon ergibt sich aus der Multiplikation mit dem Jahresbedarf an Wasserstoff eine erforderliche Strommenge von 18,9 Milliarden kWh/a bzw. 18,9 TWh/a. Das im Jahr 2021 erlassenen Erneuerbaren-Ausbau-Gesetz (EAG) geht für Wasserkraftanlagen mit einer

Engpassleistung von mehr als 1 MW von 5000 Vollaststunden aus. [46] Der Jahresstrombedarf geteilt durch die Vollaststunden ergibt eine benötigte Gesamtkraftwerksleistung von 3780 MW. Die durchschnittliche Leistung eines Donaukraftwerks liegt bei etwa 200 MW. Das würde bedeuten, dass in etwa 19 zusätzliche Flusskraftwerke nötig wären, um den Elektrolysestrombedarf allein für die Stahlerzeugung mittels regenerativem Wasserstoff in Österreich zu decken. Im Vergleich dazu liegt die geplante Ausbaumenge an Erzeugungsanlagen aus erneuerbare Energien bis 2030 in Österreich bei 27 TWh [46].

Diese Zahlen verdeutlichen, dass bereits für die Bereitstellung von grünem Strom zur Erzeugung von grünem Wasserstoff große Herausforderungen gegeben sind. Das Konzept der Direktreduktion von Eisenerz mit grünem Wasserstoff ist derzeit aus Kostengründen noch unwirtschaftlich. [45]

Hinsichtlich des Elektrolyse-Sauerstoffs besteht im Falle der Direktreduktionsroute die Möglichkeit der direkten Nutzung im Elektrolichtbogenofen. Im Mittel beträgt der spezifische Sauerstoffverbrauch bei modernen Anlagen nach [47] etwa  $34 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{Rohstahl}}$ . Nach [35] sind Sauerstoffverbräuche von  $45 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{Rohstahl}}$  nicht unüblich.

### 7.2.3 Erwärmungsöfen im Warmwalzwerk

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit des Elektrolyse-Sauerstoffs findet sich im Warmwalzwerk eines integrierten Hüttenwerks. Im Warmwalzwerk werden Breitflachprodukte (z.B. Bleche) und Langerzeugnisse (z.B. Walzdraht, Rohre, Schienen, etc.) aus den Ausgangsprodukten des Stranggusses (Brammen, Blöcke, Knüppel oder Barren) erzeugt. Zentral ist hier der Erwärmungs-ofen, der das zuvor im Vorlager erkaltete Walzgut auf Temperaturen oberhalb der Rekristallisationstemperatur (ca.  $1250^\circ\text{C}$ ) erwärmt. Es existieren unterschiedliche Ausführungskonzepte wie z.B. Stoßöfen, Drehherdöfen oder Hubbalkenöfen. [40]

Diese Öfen werden in der Regel mit gasförmigen Brennstoffen (Erdgas, Gichtgas, etc.) betrieben, als Oxidationsmittel dient Luft. [40], [48] Hier könnte der Elektrolyse-Sauerstoff zur Anreicherung der Verbrennungsluft eingesetzt werden. Mögliche Verfahrensausprägungen zur Luftanreicherung wurden in Kapitel 7.1 erläutert. Da die Anwendung von reinem Sauerstoff in Verbrennungsprozessen oft durch die Kosten zur Sauerstoffherstellung limitiert ist (vgl. [35] Tabelle 24.1), könnte diese Barriere durch den kostenlos zur Verfügung stehenden Elektrolyse-Sauerstoff überwunden werden.

## 7.3 Glasindustrie

Der Werkstoff Glas charakterisiert sich durch ein umfangreiches Anwendungsspektrum und ist heute wohl kaum wegzudenken. In Österreich erreichte die Glas-Produktion im Jahr 2019 rund 551.000 Tonnen und erzielte einen Umsatz von rund 1,3 Mrd. Euro. [49] Glas resultiert, ähnlich dem Roheisen, aus einem Schmelzprozess. Die Herstellung erfolgt in sog. Glasschmelzöfen bei Temperaturen von mehr als  $1400^\circ\text{C}$  und ist daher besonders

energieintensiv. Die Glasschmelzöfen werden in der Regel mit fossilen Brennstoffen (Erdgas, Öl, etc.) befeuert, daher stehen der Glasherstellung auch beachtliche CO<sub>2</sub>-Emissionen gegenüber. [50] Seit mehreren Jahrzehnten wird industrieller Sauerstoff zur Verbesserung der Verbrennungseigenschaften und zur Schadstoffreduzierung eingesetzt. Dazu existieren unterschiedliche Technologiekonzepte wie z.B. Oxyfuel-Combustion. [35]

### 7.3.1 Glasschmelzöfen

Der Glasschmelzofen stellt das zentrale Herzstück eines Glashüttenwerkes dar. Er besteht in der Regel aus einer rechteckigen, mit Feuerfestmaterial ausgekleideten Wanne, welche mit einem Gewölbe abgedeckt wird. In Abhängigkeit der jeweiligen Zusammensetzung des Glases arbeitet er im Temperaturbereich zwischen 1400°C bis 1700°C. Die Ofentypen unterscheiden sich nach der Beheizungsart (Gas, Öl, Elektrizität), der Befeuerrichtung (quer- oder stirnseitig) und der Art der Abgasnutzung (regenerativ oder rekuperativ). [50]

In Abhängigkeit des Ofentyps eignen sich die bereits erläuterten Luft-Anreicherungskonzepte unterschiedlich gut. **Einfache Glasschmelzöfen** ohne Wärmerückgewinnung (ohne Rekuperation oder Regeneration) weisen eine schlechte Energieeffizienz und werden meist an Standorten eingesetzt, an denen die Brennstoffkosten sehr gering sind. Durch die schlechte Energieeffizienz dieser Öfen eignen sich diese besonders für sauerstoffangereicherte Verbrennungskonzepte, vor Allem für reine Oxyfuel-Combustion, teilweise Oxyfuel-Combustion (= gemeinsamer Einsatz von Luft-Brennstoff-Brennern und Oxyfuel-Brennern) sowie Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft. [35]

Bei einem **rekuperativen Glasschmelzofen** wird die Verbrennungsluft durch das heiße Abgas auf Temperaturen bis 760°C vorgewärmt. Als Rekuperator fungiert meist ein Rohrwärmetauscher im Gegenstromprinzip. Dieser Ofentyp eignet sich vor Allem zur reinen und teilweisen Oxyfuel-Combustion sowie der Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft. Letztere ist dem Rekuperator meist nachgeschaltet, um Leckagen im Rekuperator zu verhindern. Die Energieeffizienz rekuperativer Öfen ist im Vergleich zu regenerativen Öfen geringer, dieses Verhältnis kann jedoch durch die sauerstoffinduzierten Brennstoffeinsparungen umgekehrt werden. [35]

Auch bei **regenerativen Glasschmelzöfen** kommt es zur Vorwärmung der Verbrennungsluft, dieser erfolgt jedoch nicht direkt über Wärmetauscher, sondern indirekt über einen Regenerator (meist wabenförmige keramische Wärmespeicher). Die Befeuerrichtung kann dabei stirnseitig als auch querseitig erfolgen. Bei der stirnseitigen Befeuerrichtung wurden die Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft als auch die Sauerstoffanreicherung über Lanzen erfolgreich implementiert. Bei querseitig befeuerten regenerativen Glasschmelzöfen wurden alle in Kapitel 7.1 erläuterten sauerstoffangereicherten Verbrennungskonzepte erfolgreich umgesetzt. [35]

**Elektrische Glasschmelzöfen** basieren auf dem Wärmeeintrag in die Glasschmelze über Elektroden, ähnlich dem Elektrolichtbogenofen in der Stahlherstellung. In einigen Fällen werden zusätzlich zum elektrischen Wärmeeintrag einige Brenner oberhalb der Glasschmelze hinzugeschaltet. In diesem Fall wurden die Konzepte der teilweisen Oxyfuel-

Combustion als auch die Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft erprobt und angewendet. [35]

Die Vorteile der Sauerstoffverwendung in der Glasindustrie sind weitreichend. So können durch die erhöhte Energieeffizienz der Glasschmelzofen Brennstoffeinsparungen zwischen 5% und 45% erzielt werden. Ebenso lassen sich durch die verbesserten Wärmeübertragungsverhältnisse höhere Produktionsraten erzielen. Eine Reduktion von Schadstoffemissionen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , Partikel), eine erhöhte Ofenlebensdauer sowie verbesserte Glasqualitäten durch günstigere Prozessbedingungen als auch geringere kapitalgebundene Kosten durch die Reduktion bzw. Abwesenheit von Abgasnachbehandlungsanlagen (da geringere Schadstoffemissionen), ließen sich durch den Einsatz von Sauerstoff in der Glasherstellung realisieren. [35]

Dadurch erschließt sich auch mit der Glasindustrie ein lukratives Einsatzgebiet für den Nebenprodukt-Sauerstoff der Wasserelektrolyse, sofern dieser unter vertretbaren Transportdistanzen zur Verfügung gestellt werden kann.

## 7.4 Zementindustrie

Beton ist das Rückgrat unserer modernen Gesellschaft. In nahezu jedem Infrastrukturprojekt findet er direkte Anwendung. Ein wesentlicher Bestandteil von Beton, Mörtel und Estrich ist der Zement, welcher als hydraulisches Bindemittel fungiert und zu den meistgenutzten Baustoffen weltweit zählt. Zement resultiert aus einem äußerst energieintensiven Herstellungsprozess, welcher ebenso mit beachtlichen  $\text{CO}_2$ -Emissionen belastet ist. In Österreich verantwortete die Zementindustrie im Jahr 2019 ca. 1,76 Mio. Tonnen  $\text{CO}_2$ -Äquivalent, was einem Anteil von rund 2,2% der gesamten österreichischen Treibhausgasemissionen entsprach. [36]

In der Zementindustrie werden seit jeher Anstrengungen unternommen, um die Energieeffizienz des Herstellungsverfahrens zu verbessern, Ressourcen zu schonen sowie Schadstoffemissionen zu reduzieren. Die Verwendung von Sauerstoff im Zementwerk wird einen wesentlichen Beitrag zur Dekarbonisierung leisten und wird gegenwärtig intensiv erforscht und erprobt.

### 7.4.1 Der Herstellungsprozess

Die Herstellung von Zement beginnt bei der Gewinnung der Rohmaterialien Kalkstein und Mergel, welche in Steinbrüchen und Tongruben abgebaut werden. Diese Rohstoffe werden vor Ort zerkleinert und in weiterer Folge in das Zementwerk überstellt, wo sie im sog. Mischbett zwischengelagert werden. Das Rohmaterial wird anschließend gemahlen und getrocknet. Die notwendige Trocknungswärme wird durch die Abwärme des nachfolgenden Drehrohrofens bereitgestellt. Das daraus resultierende Rohmehl, bestehend aus Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ), Quarzsanden ( $\text{SiO}_2$ ), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sowie Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), wird weiters mit Korrekturmaterialien vermischt, welche den Sinterungsprozess im Drehrohrofen



erleichtern. In Zwischensilos wird das vorbereitete Rohmehl zwischengelagert und für den Brennvorgang im Drehrohrofen bereitgehalten. [51]

Der Brennvorgang gliedert sich in zwei Stufen, der sog. Entsäuerung und dem Sinterprozess. Im sog. Kalzinator (Vorwärmer) wird das Rohmehl auf Temperaturen von etwa 900°C bis 1100°C erhitzt, wobei sich der im Rohmehl enthaltene Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ) ab ca. 800°C zu Kalziumoxid ( $\text{CaO}$ ) und Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) zerlegt. Dieser Prozess wird als Entsäuerung bezeichnet und ist in folgender Formel (7-2) dargestellt: [51]



Bei der Entsäuerung entweichen ca. 340 kg Kohlenstoffdioxid pro Tonne Rohmehl. [51]

Im Anschluss an den Vorwärmer wird das Material in den Drehrohrofen befördert, wo es aufgrund der Drehbewegung des Ofenrohrs eine kugelige Form (Granalien) annimmt. Die Schräglage des Ofens befördert das Material in Richtung der Ofenbrenner und somit in Richtung heißerer Ofenzonen. Eine schematische Darstellung der beiden Brennvorgänge ist in Abbildung 17 gegeben. Bei Temperaturen von ca. 1450°C setzt der Sinterprozess ein und

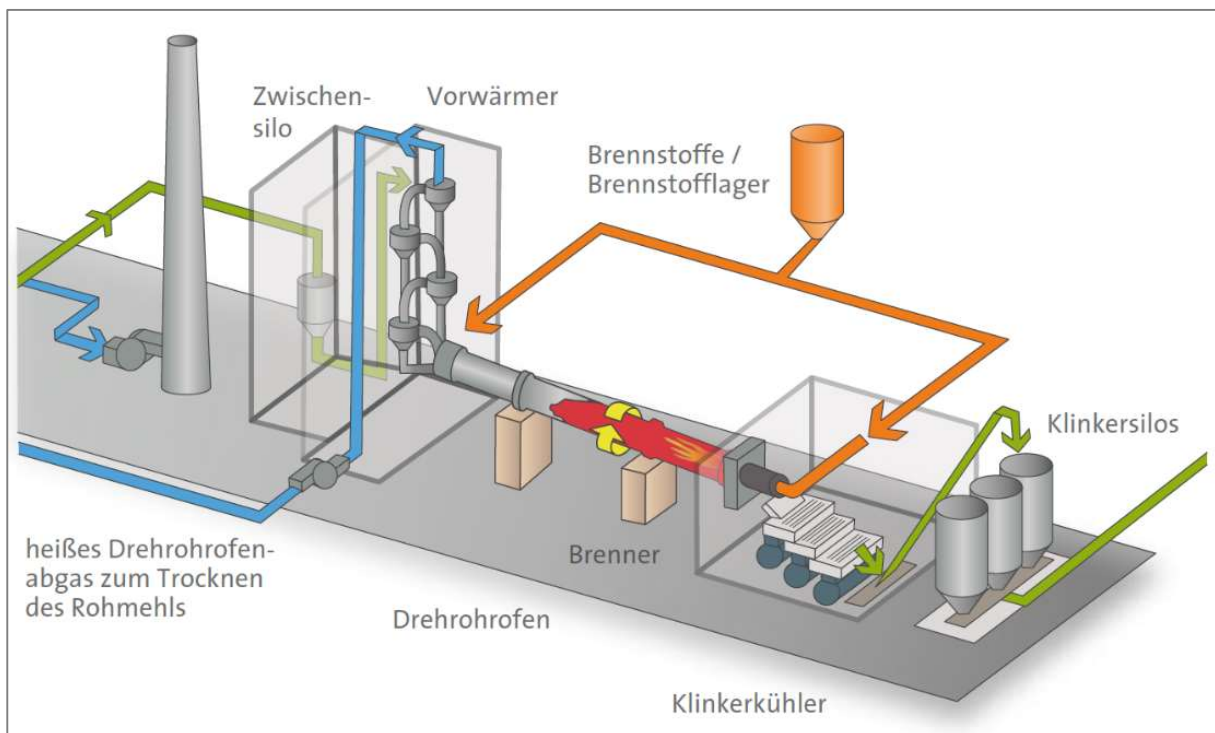


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Brennvorganges in der Zementherstellung. [51]

es bilden sich die Klinkermineralien. Nach dem Passieren des Drehrohrofens wird der Zementklinker abgekühlt und anschließend in Klinkersilos gelagert. Die bei der Kühlung entstehende heiße Abluft wird wieder in den Ofen rückgeführt und für den Brennvorgang genutzt. Um das fertige Endprodukt, den Zement, zu erhalten, wird der Zementklinker gemeinsam mit Hüttensand (granulierte Hochofen-Schlacke), Flugasche, Kalkstein und Sulfatträgern (z.B. Gips) gemahlen. Dies geschieht in Walzen- und Kugelmühlen. In Abhängigkeit der jeweiligen Zementsorte variieren die Anteile der jeweiligen Bestandteile sowie die Mahlfineinheit des Zementes. [51]

### 7.4.2 CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Zementherstellung

Die Herstellung einer Tonne Zement produziert in etwa 600 kg CO<sub>2</sub>. Davon fallen rund zwei Drittel auf die prozessbedingten Emissionen durch den Entsäuerungsprozess im Kalzinator und ca. ein Drittel auf den Brennstoffeinsatz. [51], [52] Für die Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen in der Zementherstellung werden gegenwärtig zwei wesentliche Maßnahmen vorgenommen. Fossile Brennstoffe wie Heizöl, Stein- und Braunkohle werden durch einen zunehmenden Anteil biomassehaltiger alternativer Brennstoffe (z.B. Altreifen, Altöl, Tiermehl, Klärschlamm, Kunststoffabfall, etc.) substituiert. Bereits 75% des Brennstoffbedarfs werden in Österreich durch alternative Brennstoffe gedeckt. [51] Dadurch werden jedoch nur die brennstoffinduzierten CO<sub>2</sub>-Emissionen reduziert.

Der wesentlich größere Anteil der CO<sub>2</sub>-Emissionen fällt auf die prozessbedingten Emissionen bei der Herstellung des Zementklinkers. Diese Emissionen können nur auf indirekte Weise reduziert werden. Dies erfolgt über die Substitution des Zementklinkers im Zement durch geeignete Ersatzstoffe wie Hüttensand, Flugasche, Kalkstein oder natürliche Puzzolane. Durch einen geringeren Anteil von Zementklinker im Zement können sowohl prozessbedingte als auch brennstoffinduzierte CO<sub>2</sub>-Emissionen reduziert werden. Der Einsatz von Neben- und Abfallprodukten aus anderen Industriesektoren ermöglicht auch die Schonung natürlicher Ressourcen. [52]

Um die nötigen Emissionsreduktionen zur Erreichung der vereinbarten Klimaziele erreichen zu können, müssen jedoch weitere Maßnahme in der Zementindustrie getroffen werden. Eine wesentliche Rolle könnte hier die Verwendung von Sauerstoff spielen. Es existieren unterschiedliche Konzepte zur Abscheidung und Nutzung bzw. Speicherung von CO<sub>2</sub> im Zementwerk (CCU bzw. CCS) wie z.B. Oxyfuel-Combustion.

### 7.4.3 Sauerstoffverwendung im Zementwerk

Seit den 1990er Jahren wird an Methoden zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen im Bereich der Zementherstellung geforscht. [53] Durch die gegebene CO<sub>2</sub>-Belastung in diesem Industriesektor sind vor Allem Technologien der Kohlenstoffabscheidung (CCU bzw. CCS) von Interesse. In Zementwerken gibt es drei grundsätzliche Methoden zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus einem gemischten Gasstrom. Diese sind Post-Combustion, Pre-Combustion und Oxyfuel-Combustion. Eine schematische Darstellung der jeweiligen Prozesse ist in Abbildung 18 gegeben. Bei der Post-Combustion-Technologie wird das CO<sub>2</sub> aus dem Abgasstrom des Drehrohrofens, somit nach der Verbrennung, entfernt. Pre-Combustion bezeichnet die Abtrennung des Kohlenstoffs aus dem Brennstoff vor der Verbrennung. Die chemische Energie des Brennstoffs wird dadurch auf den Wasserstoff übertragen und das Entstehen von CO<sub>2</sub> durch die Verbrennungsreaktion wird verhindert. Im Falle der Oxygen-Combustion wird das Mischen von Stickstoff und Brennstoff verhindert. Das entstehende Abgas setzt sich hauptsächlich aus CO<sub>2</sub> und Wasserdampf (H<sub>2</sub>O) zusammen, wodurch sich die Abtrennung des CO<sub>2</sub> vereinfacht. [35]



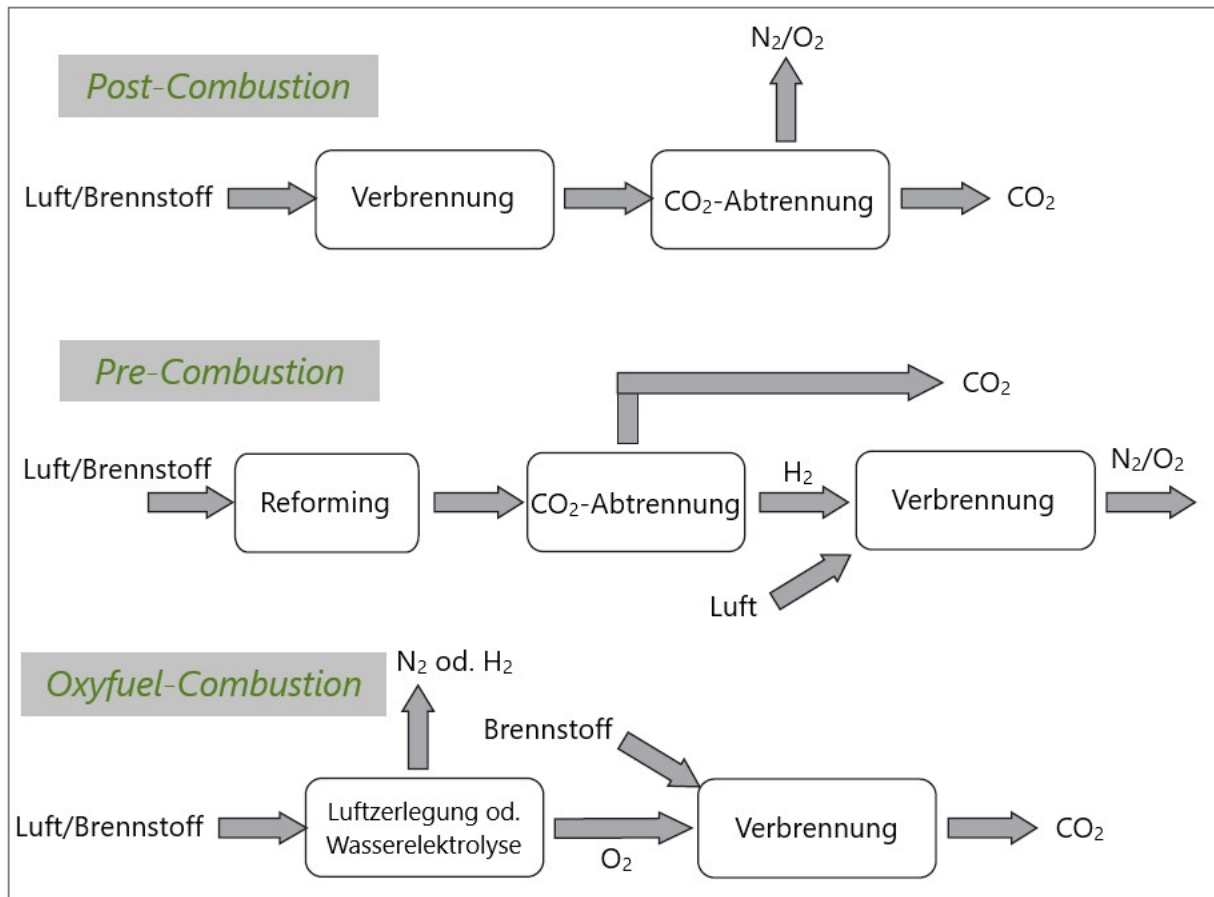


Abbildung 18: Überblick über Methoden zur Kohlenstoffabtrennung im Zementwerk. Modifiziert nach [35].

Im Vergleich zu anderen Verbrennungsprozessen benötigen die Drehrohröfen der Zementindustrie nur ein Drittel Sauerstoff pro abgetrennter Einheit CO<sub>2</sub>, deshalb werden sie als optimaler Einsatzort für Oxygen-Combustion gesehen. [54] Diese Tatsache ist auf die duale Entstehung des CO<sub>2</sub> in der Zementherstellung zurückzuführen. Während zwei Drittel der gesamten CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Dissoziation des Kalksteins im Kalzinator entstehen, wird nur ein Drittel davon durch die Oxidation des Brennstoffs mit Sauerstoff im Drehrohrfen produziert. [35]

Durch die Substitution der Verbrennungsluft durch reinen Sauerstoff wird der thermische Ballast des Stickstoffs entfernt, wodurch sich eine erhöhte adiabatische Verbrennungstemperatur ergibt. Daraus ergibt sich der Vorteil der Nutzung niedrigkalorischer Brennstoffe wie z.B. Biomasse, da die erforderlichen Temperaturen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel erreicht werden können und sich somit das Einsatzspektrum alternativer Brennstoffe erweitert. Zur Einstellung des gewünschten Temperaturprofils bei der Verbrennung von hochkalorischen Brennstoffen muss CO<sub>2</sub> aus dem Abgasstrom des Drehrohrfens rückgeführt werden. Durch die Abwesenheit des Stickstoffs bildet das CO<sub>2</sub> den Hauptbestandteil im Abgas, dadurch ist eine einfache Rezirkulation ohne eine weitere Abgasaufbereitung möglich. Durch die CO<sub>2</sub>-Rückführung reduziert sich der Abgasstrom um etwa 80%. Die Abwesenheit des Stickstoffs geht auch mit einer signifikanten Reduktion von

thermisch erzeugten Stickoxiden (NO<sub>x</sub>) einher, ebenso erleichtert sich die Entschwefelung (SO<sub>x</sub>) des Abgasstromes. [35]

Bei der Klinkerherstellung mit reinem Sauerstoff wäre ein Sauerstoffbedarf von etwa 0,2 Nm<sup>3</sup>/kg Klinker gegeben. [35] Bei einem Zementwerk mit einer angenommenen Tagesleistung von 3.000 Tonnen Klinker wäre ein Sauerstoffbedarf von 25.000 Nm<sup>3</sup>/h gegeben. Die Herstellung von Sauerstoff in dieser Größenordnung (>1000 Nm<sup>3</sup>/h) erfolgt in der Regel durch Luftzerlegungsanlagen (ASU), da diese ebenso mit den niedrigsten Sauerstoff-Gestehungskosten arbeitet. [55] Die Sauerstoffproduktion durch Elektrolyseure ist wesentlich geringer. Einen Vergleich soll die nachstehende Berechnung geben.

Europas größter PEM-Elektrolyseur, mit einer Leistung von 10 MW, wurde 2021 im Rheinland (DE) in Betrieb genommen. [27] Nach Angaben des Anlagenbauers erreicht der Elektrolyseur eine Produktionsrate von 1.300 Tonnen H<sub>2</sub>/Jahr. Das entspricht einer Menge von rund 14,5 Mio. Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/Jahr sowie einer Menge von 7,25 Mio. Nm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/Jahr. Geteilt durch die 8760 Stunden eines Kalenderjahres ergäbe sich dadurch ein Sauerstoffstrom von rund 800 Nm<sup>3</sup>/h. Aus dem Vergleich geht hervor, dass die benötigte Menge an Sauerstoff für die Umstellung der Klinkerherstellung auf Oxyfuel-Combustion nicht allein durch Wasserelektrolyse bereitgestellt werden kann.

Gegenwärtig wurden noch keine Erfahrungen mit Sauerstoff als alleiniges Oxidationsmittel (Oxyfuel-Combustion) in der Zementindustrie gemacht. [35] Allerdings ist die Anwendung der sauerstoffangereicherten Verbrennung erprobt und führt nachweislich zur Effizienzsteigerung sowie zu erhöhten Produktionsraten. [56] Der optimale Sauerstoffgehalt in der Verbrennungsluft liegt mit 23 Vol.% nur geringfügig über der üblichen O<sub>2</sub>-Konzentration (21 Vol.%). [35] Durch den geringeren erforderlichen Sauerstoffstrom im Falle der sauerstoffangereicherten Verbrennung wäre daher die Bereitstellung über Elektrolyse-Sauerstoff möglich.

Die Sauerstoffbereitstellung über Wasserelektrolyse birgt einen weiteren Kopplungseffekt. Sofern der generierte Wasserstoff keiner anderwärtigen Verwendung unterzogen wird, kann er, gemäß Formel (7-3), gemeinsam mit dem anfallenden CO<sub>2</sub>, zu Methanol synthetisiert werden.



Die Oxygen-Combustion-Technologie geht mit einer schätzungsweisen CO<sub>2</sub>-Produktion von 0,88 kg CO<sub>2</sub>/kg Klinker (davon 0,53 kg bei der Entsäuerung und 0,35 kg bei der Verbrennung) einher. Das entspricht 20 mol CO<sub>2</sub> pro kg Klinker. Durch die Bereitstellung der benötigten 0,2 Nm<sup>3</sup> Sauerstoff/kg Klinker durch Wasserelektrolyse entstehen gleichzeitig etwa 16 mol Wasserstoff. Nach Formel (7-3) könnte rund ein Viertel des entstehenden CO<sub>2</sub> mit dem Elektrolyse-Wasserstoff zu Methanol umgewandelt werden. Die Methanol-Synthese beliefe sich in etwa auf 216 l Methanol/Tonne Klinker, wodurch beispielsweise ca. 108 l Benzin ersetzt werden könnten. [35]

Aus der Betrachtung geht hervor, dass die Integration eines Elektrolyseurs zur Sauerstoffbereitstellung im Zementwerk technisch durchaus machbar und Sauerstoff als

Oxidationsmittel in der Klinkerherstellung vorteilhaft ist. Die Erhebung der wirtschaftlichen Machbarkeit bedarf jedoch einer genauen Betrachtung der entstehenden Mehrkosten durch z.B. zusätzliche Anlagenkomponenten bzw. Anlagenmodifikationen sowie Kosteneinsparungen wie z.B. Brennstoffeinsparungen. Unter der Annahme, dass Elektrolyse-Sauerstoff ohnehin durch einen nahegelegenen Elektrolyseur zur Verfügung stehen würde, wäre die Nutzung des jenen in der Zementherstellung durchaus sinnvoll.

## 7.5 Kalkindustrie

Kalk resultiert, ähnlich dem Zementklinker, aus einem äußerst energieintensiven Herstellungsprozess. Der Begriff Kalk wird oftmals stellvertretend als Sammelbegriff für Produkte wie Kalkstein, Kalkhydrat oder Branntkalk verwendet, obwohl es sich grundsätzlich um unterschiedliche Produkte mit unterschiedlichen Anwendungen handelt. Als Kalkstein wird das Kalziumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) bezeichnet, während sich Branntkalk auf das Kalziumoxid ( $\text{CaO}$ ) und Kalkhydrat auf das Kalziumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) beziehen. Kalkprodukte werden in einer Reihe unterschiedlicher Industriebereiche angewandt, so z.B. im Baugewerbe, der Eisen- und Stahlindustrie, der Baustoffindustrie, in chemischen Industrien, der Papierindustrie, der Land- und Forstwirtschaft, der Glasindustrie, etc. [57]

Eine schematische Darstellung des Zusammenhangs der verschiedenen Kalkprodukte ist in Abbildung 19 dargestellt.

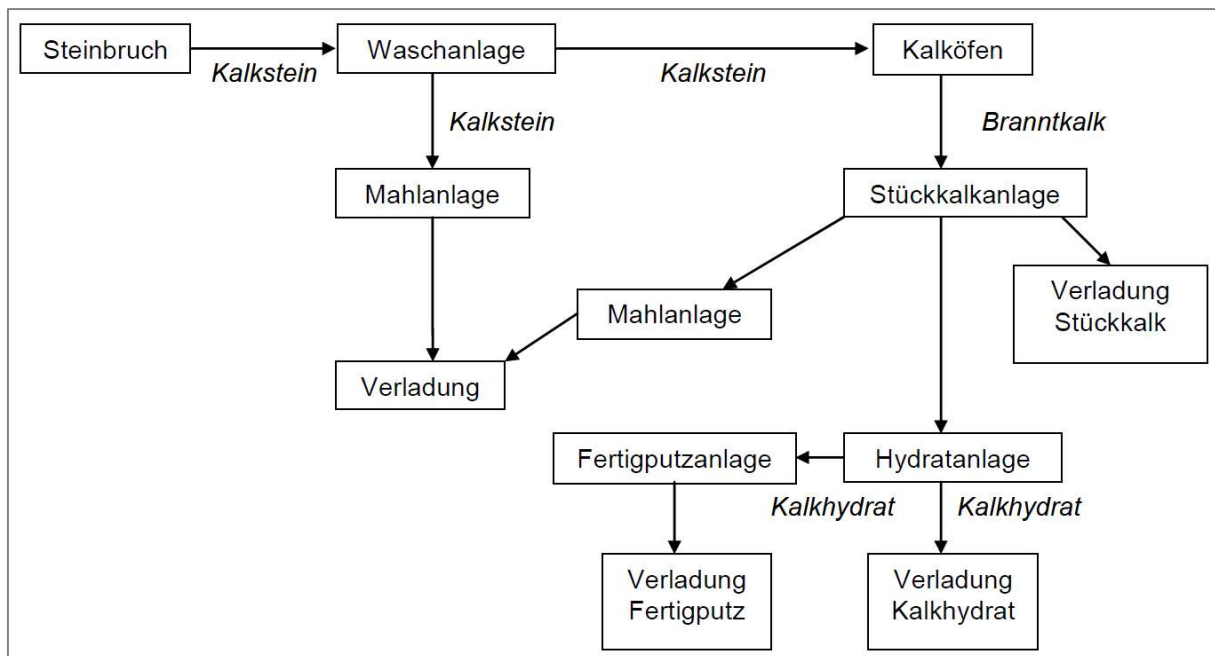


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Entstehungswege der unterschiedlichen Kalkprodukte. [57]

EU weit beläuft sich die gesamte jährliche Kalkproduktion auf etwa 20 Mio. Tonnen. [58] Größter Abnehmer ist die Eisen- und Stahlindustrie mit etwa 41%. [59]

### 7.5.1 Kalköfen

Wie in Abbildung 19 ersichtlich, erfolgt die Herstellung von Branntkalk in sog. Kalköfen. Es handelt sich hierbei, analog zum Kalzinator in der Zementindustrie, um einen Entsäuerungsprozess. Beim Brennvorgang werden Kalzium- bzw. Kalzium-Magnesium-Karbonate ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) thermisch, bei Temperaturen zwischen  $1.000^\circ\text{C}$ - $1500^\circ\text{C}$ , zu Kalziumoxid ( $\text{CaO}$ ) und  $\text{CO}_2$  dissoziiert. Die Zersetzungstemperatur hängt vom  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ab und liegt bei Atmosphärendruck (1,013 bar) bei ca.  $900^\circ\text{C}$ . Für die Dissoziation werden theoretisch 3.154 kJ/kg CaO benötigt. [57]

Im Unterschied zum Zementklinker, welcher ausschließlich in Drehrohröfen hergestellt wird, erfolgt der Brennvorgang bei der Brandkalk-Herstellung mehrheitlich in Schachtofen. Es existieren verschiedene Ofenkonzepte, diese sind: [57] [60]

- Konventioneller Schachtofen
- Mischfeuerofen
- Ringschachtofen
- Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativofen (GGR)
- Langdrehrohröfen
- Drehrohröfen mit Vorwärmer
- Mehrkammerschachtofen
- Doppelschrägofen
- Andere Öfen

Weltweit am meisten eingesetzt ist der konventionelle Schachtofen, auf EU-Ebene sind es Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativöfen sowie Ringschachtofen. Mit Ausnahme der Papierindustrie, in welcher Drehrohröfen zum Einsatz kommen, werden in der österreichischen Kalkherstellung ausschließlich Schachtofen eingesetzt. [57] Eine beispielhafte Darstellung eines vertikalen Ringschachtofens ist in Abbildung 20 gegeben.

Als Brennstoffe beim Kalkbrand dienen in der Regel konventionelle Energieträger wie Kohle, Erdgas oder Heizöl. Analog zur Zementherstellung kommt es auch zum Einsatz von Ersatzbrennstoffen (z.B. Tiermehl, Altholz, Altreifen, Kunststoffe, etc.). Zur thermischen Umsetzung des Brennstoffes wird Luft (siehe auch Abbildung 20) als Oxidationsmittel verwendet. [57]

Wie auch bei der Herstellung des Zementklinkers wird die Oxyfuel-Combustion-Technologie mit Abgasrückführung für Schachtofen in der Kalkherstellung in Erwägung gezogen. Aus der Literatur geht hervor, dass sich beachtliche Verbesserungen hinsichtlich des Wärme- und Massentransportes durch die Verbrennung mit reinem Sauerstoff ergeben. Aus diesen Verbesserungen resultiert eine schnellere Umsetzungsrate des Kalksteines ( $\text{CaCO}_3$ ) zu Brandkalk ( $\text{CaO}$ ), wodurch sich geringere Ofendimensionen bei gleicher Produktionsmenge ergeben. Ebenso ließen sich durch die Anwendung von Oxyfuel-Combustion erhöhte Produktionsraten erzielen. [61]

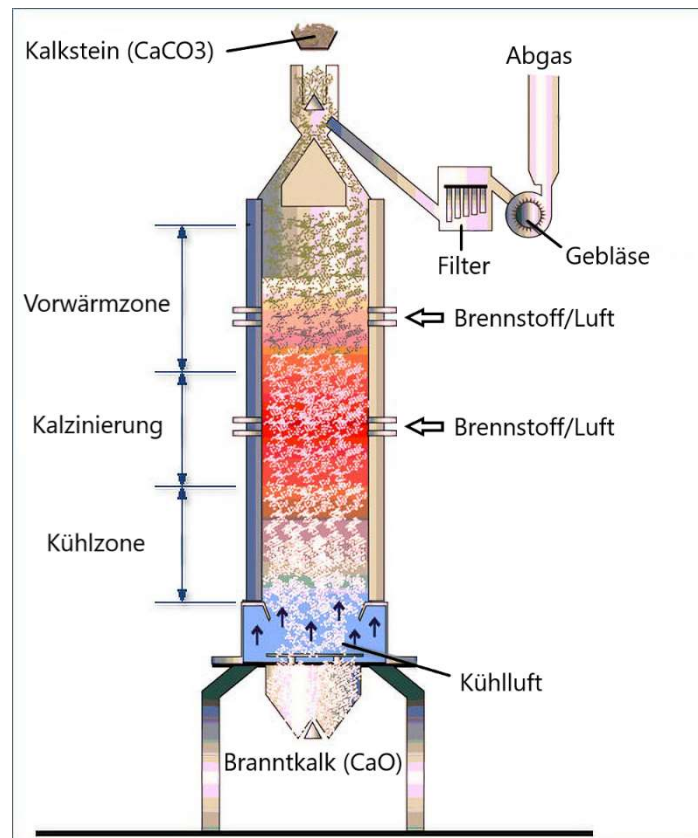


Abbildung 20: Vertikaler Ringschachtofen. Modifiziert nach [60].

Erhöhte Produktionsraten, eine erhöhte Energieeffizienz sowie potenzielle Kosteneinsparungen durch kleinere Anlagendimensionen bei gleichbleibendem Output schaffen einen Anreiz zur Implementierung von reinem Sauerstoff in der Kalkherstellung. Analog zur Zementindustrie gilt, dass die Verwendung von Elektrolyse-Sauerstoff in der Kalkherstellung durchaus vorteilhaft und sinnvoll wäre.

## 7.6 Magnesiaindustrie

Magnesia ist ein zum größten Teil aus Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) bestehendes Produkt, welches überwiegend durch die Dekarbonisierung (Entsäuerung) von Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ) hergestellt wird. Es liegt in den Modifikationen Kauster-, Sinter- und Schmelzmagnesia vor. Eingesetzt wird Magnesia aufgrund des hohen Schmelzpunktes von  $\text{MgO}$  bei  $2.800^\circ\text{C}$  [55] überwiegend in der Feuerfest-Industrie im Hochtemperaturbereich. Die größten Abnehmer von Magnesia-Produkten sind die Stahl- sowie Zementindustrie. Die Herstellung über den natürlichen Entsäuerungsprozess von Magnesit erfolgt für Kaustermagnesia bei Temperaturen von  $600\text{-}800^\circ\text{C}$ , der Sinterbrand erfolgt bei  $1.800\text{-}2.200^\circ\text{C}$ . Als Brennaggregate dienen sowohl Drehrohröfen, Schachtofen als auch Wirbelschichtöfen (nur für Kauster). [57]

Österreich zählt neben der Slowakei und Griechenland zu den europäischen Hauptproduzenten von Magnesit und Magnesia. Größter österreichischer Hersteller ist die RHI Magnesita, ein führender Hersteller von Feuerfestmaterialien weltweit. [57]

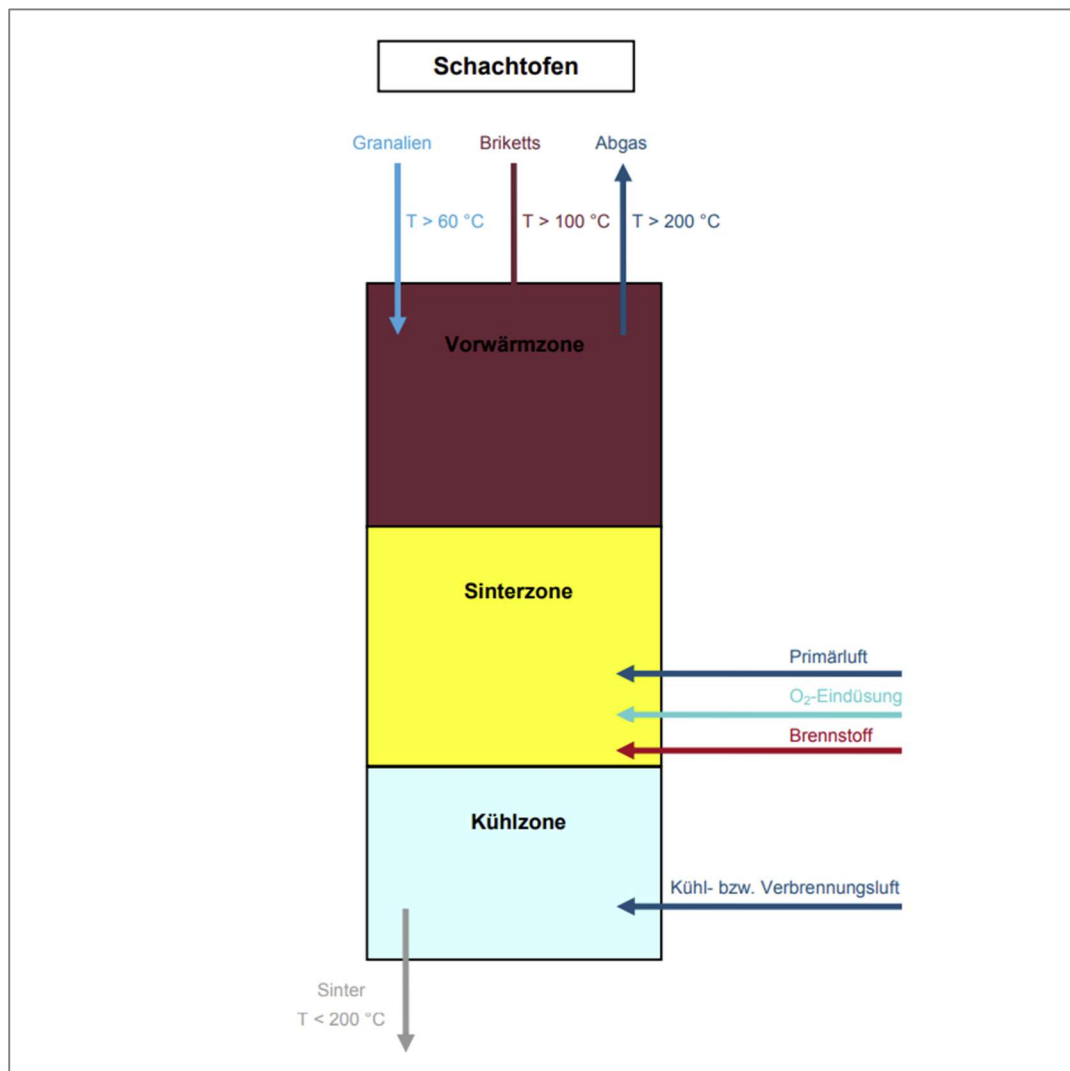
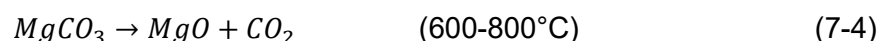


Abbildung 21: Schematische Darstellung eines Schachtofens zur Magnesiaherstellung. [57]

Auch die Magnesiaherstellung zählt zu den energieintensiven Industrien, was durch die hohen gegebenen Prozesstemperaturen indiziert wird. Der Dekarbonisierung von Magnesit (Formel (7-4)) steht ein thermischer Energiebedarf von etwa 2.803 MJ/t MgO gegenüber: [57]



Für die Herstellung von Sintermagnesia und den dafür notwendigen Sinterprozess beläuft sich der Energieaufwand auf ca. 6.000 MJ/t MgO. [57]

In Abhängigkeit des eingesetzten Ofentyps und der Feuchte des Rohmaterials variiert der tatsächliche Energiebedarf. In der Magnesiaherstellung werden zahlreiche Maßnahmen zur Steigerung der Energieeffizienz unternommen, wie z.B. thermische Isolierung, Wärmerückgewinnung, kontrollierte Prozessführung, etc. Darunter fällt auch die



Anreicherung der Verbrennungsluft mit reinem Sauerstoff zur Erreichung der notwendigen Temperaturen im Sinterprozess, wie in Abbildung 21 ersichtlich. [57]

Durch den erhöhten Sauerstoffanteil in der Verbrennungsluft wird der spezifische Energieverbrauch gesenkt. Nach Angaben des Anlagenbetreibers RHI Magnesita ergibt sich ein Sauerstoffbedarf von 15-150 Nm<sup>3</sup>/t Sintermagnesia. [57]

Es erschließt sich demnach auch in der Magnesiaherstellung ein Verwendungspotential des Elektrolyse-Sauerstoffs, sofern dieser unter vertretbaren Transportbedingungen zur Verfügung gestellt werden kann.

## 7.7 Synthesegas-Herstellung

Synthesegas, oft auch als Syngas bezeichnet, ist ein durch hohe Anteile an Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und Kohlenstoffmonoxid (CO) charakterisiertes Gas, welches aus unterschiedlichsten Rohmaterialien hergestellt werden kann. Der größte Anteil an Synthesegas wird gegenwärtig auf Basis fossiler Rohstoffe wie Erdgas, Kohle sowie Nebenprodukte aus Raffinerien erzeugt. Vor dem Hintergrund der gegenwärtigen Klimadiskussion gewinnen jedoch Rohstoffe wie feste und flüssige Abfallstoffe sowie Biomasse zunehmend an Bedeutung. [55], [62]

Die Vergasung beschreibt einen thermochemischen Prozess, bei dem der Brennstoff, unter Anwesenheit eines Vergasungsmittels, in Synthesegas, flüchtige Bestandteile sowie Asche aufgespalten wird. Sie ist ein zweistufiger endothermer Prozess, der zwischen der Pyrolyse und der Verbrennung stattfindet (Luftzahl  $\lambda < 1$ ). Im ersten Prozessschritt werden flüchtige Bestandteile (Kohlenwasserstoffe, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Teere) bei Temperaturen unterhalb 600°C, durch eine Reihe komplexer chemischer Reaktionen, angetrieben. Dazu wird kein Sauerstoff benötigt. Es bleiben nur mehr Asche und fester Kohlenstoff (Kohle) als Nebenprodukte zurück. Letzterer wird im zweiten Prozessschritt durch Reaktionen mit Sauerstoff, Wasserdampf und Wasserstoff vergast. Im Falle der autothermen Vergasung (siehe Kapitel 7.7.1) wird ein Teil des festen Kohlenstoffs verbrannt, um die zur Vergasung benötigte Wärme zur Verfügung zu stellen. Die Hauptprodukte der Vergasung sind Gas, Kohle sowie Teere, deren Zusammensetzungen und Mengen hängen stark von den jeweiligen Prozessbedingungen (Temperatur, Druck, Vergasungsmittel, Brennstoffzusammensetzung, etc.) ab. Die Hauptkomponenten im Produktgas sind H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> und andere Kohlenwasserstoffe. [63]

Die Verwendung von Synthesegas ist weitreichend, so kann es in sog. IGCC-Kraftwerken (Integrated Gasification Combined Cycle) als Brenngas zur Wärme- und Stromerzeugung [64], also auch in einer Reihe von Syntheseprozessen (Methanol-Synthese, Ammoniaksynthese, Fischer-Tropsch-Synthese, etc.) eingesetzt werden. Die Herstellung von Kraftstoffen aus biomassebasiertem Synthesegas ist ein wesentlicher Faktor zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen des Transportsektors und wird gegenwärtig intensiv beforscht. [62] Dies ist vor Allem für jene Transportsektoren von Relevanz, welche nur schwer zu

elektrifizieren sind und daher auch in Zukunft noch abhängig von Kraftstoffen mit hohen Energiedichten sein werden, wie z.B. die Luft- und Schifffahrt. [65]

Die Unterscheidung der verschiedenen Vergasungskonzepte erfolgt nach der Art der Wärmeeinbringung (autotherm/allotherm), dem Reaktortyp (Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromvergaser) sowie dem eingesetzten Vergasungsmittel (Luft/Sauerstoff/Wasserdampf). [62]

### 7.7.1 Autotherme und Allotherme Vergasung

Bei der autothermen Vergasung erfolgt der Wärmeeintrag über die teilweise Verbrennung des Brennstoffes innerhalb des Reaktors (Vergaser). Die allotherme Vergasung charakterisiert sich durch die Entkopplung von Wärmeerzeugung und -verbrauch durch zwei getrennte Reaktoren, welche durch einen Energiestrom miteinander verbunden sind. Während die Vergasung im ersten Reaktor erfolgt, werden die festen Rückstände (Kohle, Teere, etc.) oder auch Produktgas im zweiten Reaktor verbrannt, um die für die Vergasung notwendige Wärme zu produzieren. Der Wärmetransport kann über ein Trägermedium (Wasserdampf od. Bettmaterial) oder mittels Wärmetauscher erfolgen. [62]

Der Vorteil der autothermen Vergasung liegt in der effizienteren Wärmeübertragung durch das direkte Erwärmen des Brennmaterials. Als Vergasungsmedium wird meist reiner Sauerstoff oder ein Sauerstoff-Wasserdampf-Gemisch eingesetzt, da es bei er Verwendung von Luft zum unerwünschten Eintrag von Stickstoff in das Produktgas kommt. [62]

Gegenüber der autothermen Vergasung hat der allotherme Prozess den Vorteil eines nahezu stickstofffreien Produktgases (mit Ausnahme des Brennstoff-Stickstoffs) ohne die Notwendigkeit des Verwendens von reinem Sauerstoff. Des Weiteren können alle kohlenstoffhaltigen Abfallstoffe aus der Gasaufbereitung, wie z.B. Staub und Teere, im Verbrennungsreaktor verbrannt werden, wodurch sich eine nahezu vollständige Kohlenstoff-Umsatzrate erzielen lässt. [62], [66]

### 7.7.2 Reaktortypen

Hinsichtlich des Brennstoffbetts unterscheidet man im Wesentlichen zwischen Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromvergäsern. Ein graphische Darstellung der Vergasertypen und deren unterschiedlicher Aufbau kann aus Abbildung 22 entnommen werden.

Die Zusammensetzung des Produktgases sowie die Anteile an unerwünschten Komponenten (Teere, Staub, Aschebestandteile) im Produktgas sind abhängig von der Brennstoffzusammensetzung, dem Reaktortyp, dem Vergasungsmittel und den Prozessbedingungen (Temperatur, Druck, Sauerstoff/Brennstoff-Verhältnis, etc.). [62]



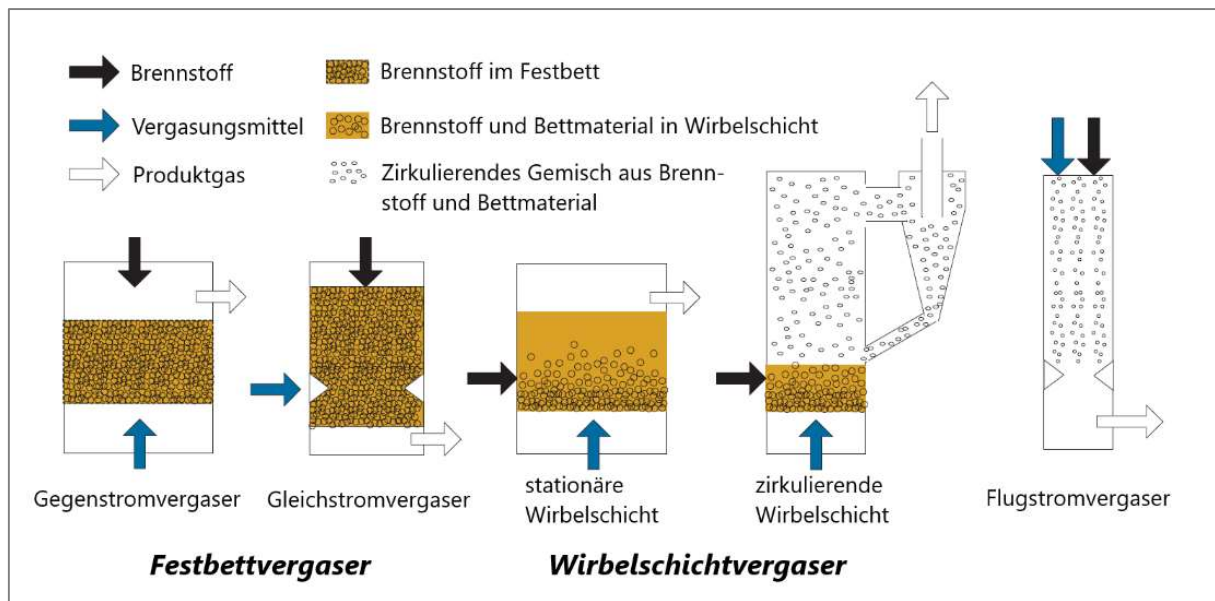


Abbildung 22: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Vergasertypen. Modifiziert nach [62].

Nachstehende Tabelle 3 enthält typische Zusammensetzungen eines trockenen Produktgases aus Biomassevergasung in Abhängigkeit des jeweiligen Vergasertyps sowie Vergasungsmittels. Bei der autothermen Vergasung mit Sauerstoff nehmen die Verbrennungsprodukte ( $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) an den chemischen Reaktionen teil, vor Allem durch die Wassergas-Shift-Reaktion (siehe Formel (6-3)). Daraus resultiert ein höherer Gehalt an Kohlenstoffmonoxid ( $\text{CO}$ ) im Produktgas. Höhere Anteile von Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) im Produktgas resultieren aus der Wasserdampf-Vergasung, da Wasserstoff nicht nur über den Brennstoff, sondern ebenso durch das Vergasungsmittel eingebracht wird. [62]

Tabelle 3: Typische Zusammensetzung eines Trockengases aus Sauerstoff- und Wasserdampf-Vergasung von Biomasse. [62]

Komponente	Einheit	Sauerstoff-Vergasung (Flugstromvergaser)	Sauerstoff-Vergasung (Wirbelschichtvergaser)	Wasserdampf-Vergasung
$\text{CO}$	Vol. %	40-60	20-30	20-25
$\text{CO}_2$	Vol. %	10-15	25-40	20-25
$\text{H}_2$	Vol. %	15-20	20-30	30-45
$\text{CH}_4$	Vol. %	0-1	5-10	6-12
$\text{N}_2$	Vol. %	0-1	0-1	0-1
$H_u$	$\text{MJ/Nm}^3$	10-12	10-12	10-14
Teer-Gehalt	$\text{g/Nm}^3$	<0,1	1-20	1-10

Der Teer-Gehalt im Produktgas hängt im Wesentlichen von der Prozesstemperatur ab. Flugstromvergaser arbeiten bei Temperaturen oberhalb 1000°C, wodurch es zu keiner Produktion von Teeren kommt. Bei Temperaturen unterhalb 1000°C (z.B. Wirbelschichtvergaser) kommt es zur Bildung von Teeren, welche in der nachgeschalteten Gasaufbereitung entfernt werden müssen. [62]

### 7.7.3 Anforderungen an das Synthesegas

Damit das Produktgas der Vergasung als Synthesegas eingesetzt werden kann, müssen einige Eigenschaften berücksichtigt werden. Dazu zählen das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis, die Mengen an Inertstoffen (z.B. Stickstoff), Methan (CH<sub>4</sub>), höheren Kohlenwasserstoffen, Katalysatorgifte (z.B. Schwefel/Chlorverbindungen wie H<sub>2</sub>S, COS, etc.) sowie die Druckverhältnisse. [62]

Die meisten Syntheseprozesse benötigen ein H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis von 2:1. Sofern der Vergaser nicht das gewünschte Verhältnis selbst einstellt, wird dieses in einem nachgeschalteten Reaktor durch die Wassergas-Shift-Reaktion eingestellt, wobei ein Teil des CO in H<sub>2</sub> umgewandelt wird. [62]

Die Mengen an Inertstoffen wie z.B. Stickstoff müssen so gering wie möglich gehalten werden, da diese einen negativen Einfluss auf die Umsetzungsraten der Synthesereaktionen ausüben. Methan sowie höhere Kohlenwasserstoffe nehmen in den meisten Fällen nicht an Synthesereaktionen teil und sind somit wie Inertstoffe zu behandeln. Da der volumetrische Heizwert von Kohlenwasserstoffen wesentlich höher ist als jener des H<sub>2</sub> und CO beinhalten diese den Großteil der im Gas enthaltenen Energie. Dadurch reduziert sich die Umsetzungsrate von Biomasse zum gewünschten Endprodukt (z.B. FT-Kraftstoff, Methanol, etc.). Aus diesem Grund werden die im Produktgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe in den meisten Fällen zu H<sub>2</sub> und CO umgewandelt, um die Umsetzungsrate (Biomasse zu Endprodukt) zu maximieren. Eine Ausnahme bildet die Synthese von Biomethan, bei der hohe Anteile von Methan und teerfreien Kohlenwasserstoffen im Synthesegas erwünscht sind. [62]

Katalysatorgifte deaktivieren die bei der Synthese eingesetzten Katalysatoren und müssen daher bestmöglich entfernt werden. Das bekannteste Katalysatorgift ist Schwefel, welcher in unterschiedlichen Formen (H<sub>2</sub>S, COS, Mercaptane, Thiophen) im Synthesegas enthalten sein kann. In Abhängigkeit der jeweiligen Schwefelverbindung kommen unterschiedliche Entschwefelungstechniken zum Einsatz. [62]

### 7.7.4 Anwendungen von Synthesegas

Wie bereits eingangs erwähnt gibt es zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten von Synthesegas. Aufgrund der Energiewende und des damit verbundene Abkopplungsprozesses von fossilen Energieträgern richtet sich der Fokus gegenwärtiger Forschungsarbeiten auf Biomassevergasung und Anwendungen im Bereich der Kraftstoffherstellung. Besonders intensiv wird in den Bereichen Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Kraftstoffe), Wasserstoffproduktion (Dampfpreformierung von Biomasse), Methanol-

Synthese (Methanol-to-Gasoline, Methanol-to-Diesel, Methanol-to-Olefins, Dimethylether), Ethanol-Synthese, Alkohole und SNG geforscht. [62]

Dass die Vergasung mit Sauerstoff Vorteile gegenüber Luft als Vergasungsmittel aufweist, wurde bereits aufgegriffen. Bei der Sauerstoff-Vergasung wird der benötigte Sauerstoff üblicherweise über Luftzerlegungsanlagen (ASU) bereitgestellt. Dadurch fallen zusätzliche Kosten für die Sauerstoffbereitstellung an. Die Implementierung von Elektrolyse-Sauerstoff könnte die Wirtschaftlichkeit von Vergasungsanlagen deutlich verbessern. [37]

Eine Kombination aus Biomassevergasung und Wasserelektrolyse wurde 2021 an der TU München von Dossow et al. simuliert. [67] Die Simulation basiert auf der Kombination der beiden Prozesse BtL (Biomass-to-Liquid) und PtL (Power-to-Liquid). Ersterer beschreibt die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen mittels Synthesegas aus Biomasse, während letzterer Prozess die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen und Chemikalien aus erneuerbarer Energie mittels Wasserelektrolyse beschreibt. [68]

Wie in Abbildung 23 ersichtlich, werden die beiden Elektrolyseprodukte Wasserstoff und Sauerstoff in den Prozess implementiert. Während der Wasserstoff zur Einstellung des  $H_2/CO$ -Verhältnisses dem Synthesegas beigemischt wird, wird der Elektrolyse-Sauerstoff zum Vergaser (in diesem Fall ein Flugstromvergaser) geführt und dort als Vergasungsmittel eingesetzt. Die benötigte Sauerstoffmenge zur Vergasung determiniert dabei die Dimension des Elektrolyseurs. [67]

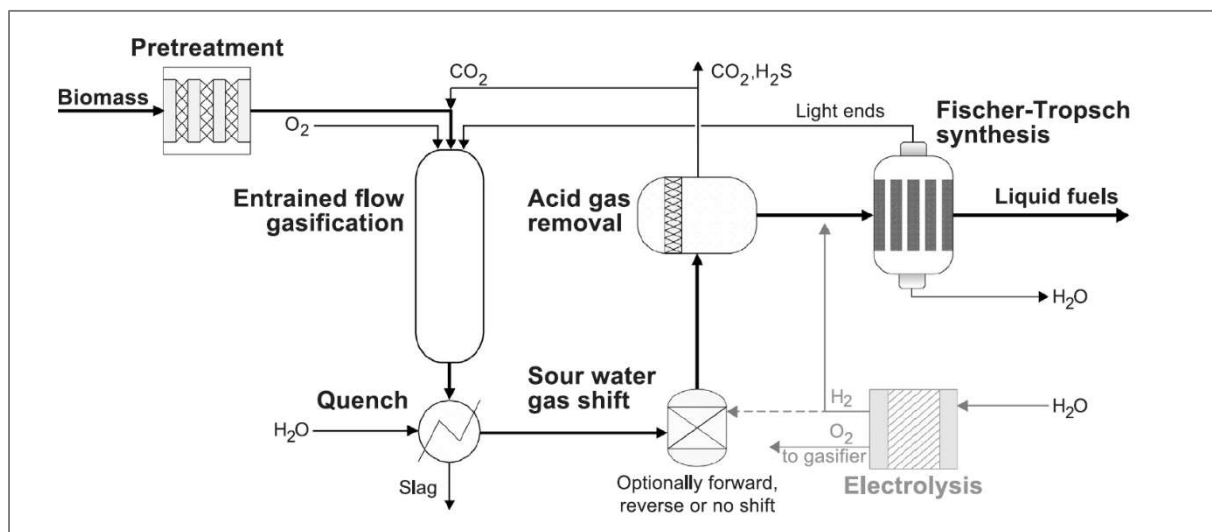


Abbildung 23: Schematische Darstellung des PBtL-Prozesses mit FT-Synthese. [67]

Nach Dossow et al. erzielt der kombinierte PBtL-Prozess eine signifikante Verbesserung der Kohlenstoffeffizienz (von 40,5% bei herkömmlichen BtL-Prozessen auf 67-97% beim PBtL-Prozess). Durch die Implementierung des Elektrolyse-Wasserstoffs stellt sich auch eine um den Faktor 1,7-2,4 höhere Produktausbeute ein. [67]

Aus der Literatur geht hervor, dass die Modellierung von kombinierten Vergasungs-Elektrolyse-Prozessen (PBtL) zur Herstellung von synthetischen Kraftstoffen und

Chemikalien aus Synthesegas gegenwärtig intensiv beforscht wird. Allen voran aufgrund der Möglichkeit der ganzheitlichen Nutzung beider Elektrolyse-Produkte. [67], [69], [70]

## 7.8 Bereitstellung von Elektrizität und Wärme

In etwa ein Drittel der weltweiten THG-Emissionen sind auf die Bereitstellung von Elektrizität und Wärme zurückzuführen. [71] Diese gehen mit dem hohen Anteil an fossilen Energieträgern im Kraftwerkssektor einher. Der Anteil erneuerbarer Energien an der weltweiten Elektrizitätsbereitstellung liegt bei ca. 23,2% (2019), bei der Wärmebereitstellung sind es gerade einmal 11% (2020). [72] Durch die zunehmende Implementierung von erneuerbaren Energien und CO<sub>2</sub>-neutralen Technologien sollen die THG-Emissionen in diesen beiden Sektoren drastisch reduziert werden. In Österreich will man bereits bis 2040 klimaneutral sein. [36]

Zur Dekarbonisierung des Wärme- und Elektrizitätssektors spielt die Technologie der Wasserelektrolyse eine wesentlichen Rolle, weil sie neben der Möglichkeit der Erzeugung von grünem Wasserstoff auch zur Stabilisierung des Elektrizitätsnetzes beitragen kann, indem Überschussstrom in Wasserstoff umgewandelt wird und dieser entweder in reiner Form oder mittels Methanisierung als SNG ins Erdgasnetz eingespeist werden kann. Hinsichtlich der ganzheitlichen Verwendung der beiden Elektrolyseprodukte Wasserstoff und Sauerstoff gibt es unterschiedliche Ansätze, welche im Folgenden vorgestellt werden.

### 7.8.1 Power-to-Gas basierte Systeme

Wasserelektrolyse findet im Bereich der Energieerzeugung zumeist als Teilprozess der Power-to-Gas (PtG) bzw. Power-to-Methane (PtM) Technologien Anwendung. Unter PtG bzw. PtM versteht sich die Umwandlung überschüssiger elektrischer Energie in Wasserstoff mittels Wasserelektrolyse, welcher in einem weiteren Prozessschritt mit CO<sub>2</sub> durch Methanisierung in synthetisches Erdgas (SNG) umgewandelt wird. [25], [34] Der Wasserelektrolyseur, eine CO<sub>2</sub>-Aufbereitungseinheit sowie ein Methanisierungsreaktor bilden dabei die wesentlichen Elemente einer PtG-Anlage. [25] Eine schematische Darstellung des PtG-Konzeptes ist in Abbildung 24 gegeben.

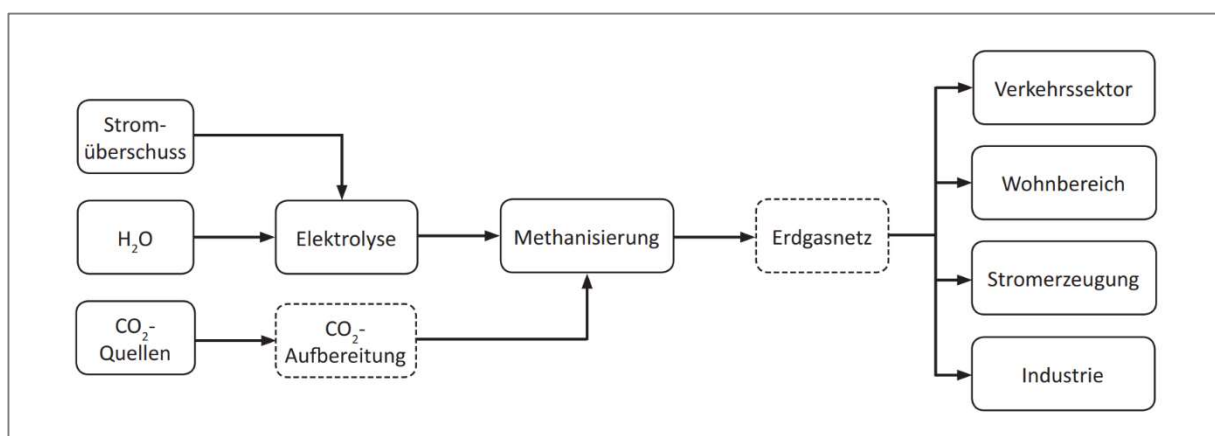


Abbildung 24: Das Power-to-Gas-Konzept. [24]

Der Wesentliche Vorteil der PtG-Technologie ist die nahezu unlimitierte Speichermöglichkeit des SNG in der bestehenden Erdgasinfrastruktur. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, überschüssige elektrische Energie aus erneuerbaren Quellen, in Form von SNG zwischenzuspeichern. Des Weiteren kann SNG als Treibstoff im Mobilitätssektor oder auch als Brenngas in Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlagen (KWK) zur Bereitstellung von Elektrizität und Wärme eingesetzt werden. [34]

Die Verwertung des bei der Elektrolyse anfallenden Sauerstoffs ist von einer Reihe an Faktoren abhängig, wie beispielsweise der Transportdistanz zur potenziellen Abnehmern, weil sich letztendlich immer die Frage der wirtschaftlichen Umsetzung stellt. [34] Es gibt jedoch Ansätze, in denen die Verwendung des Elektrolyse-Sauerstoffs in die Prozessauslegung integriert wurden.

Tsupari et al. [73] untersuchten die ökonomische Machbarkeit einer PtG-Anlage in Kombination mit einer biomassebefeuerten KWK-Anlage zur Bereitstellung von elektrischem Strom und Wärme. Der Elektrolyse-Sauerstoff wird dabei zur Anreicherung der Verbrennungsluft (OEA) verwendet, woraus sich ein verringerter Massenstrom und in weitere Folge eine Effizienzsteigerung ergibt. Vorteile der OEA ergeben sich nach [73] vor Allem bei hohen Strompreisen. Abbildung 25 zeigt den schematischen Aufbau der kombinierten PtG-KWK-Anlage.

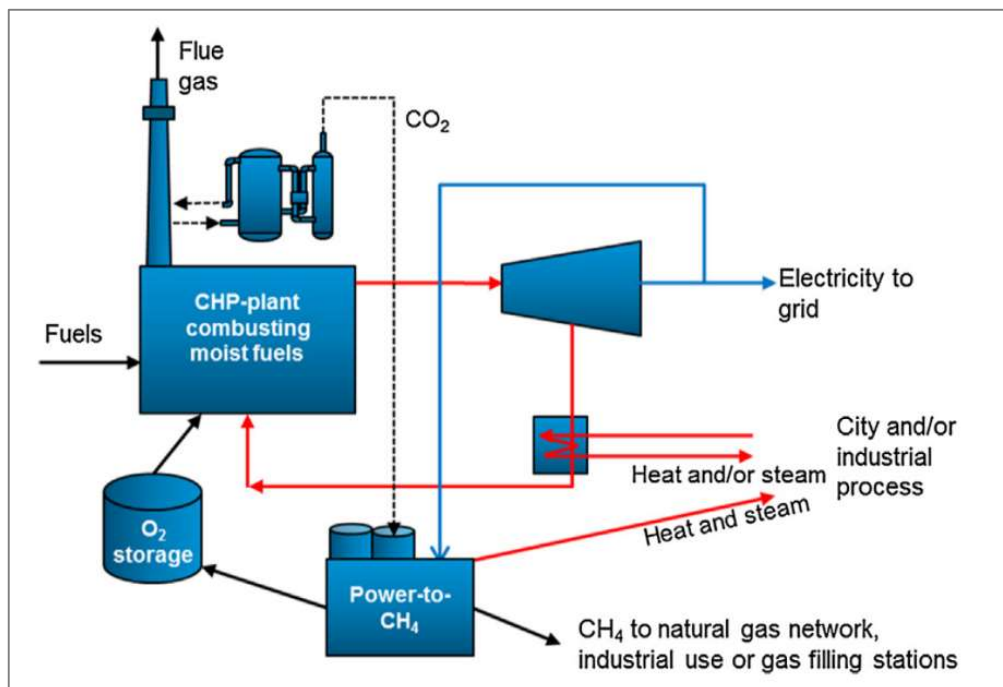


Abbildung 25: PtG-KWK-Konzept. [73]

Aus der Forschungsarbeit geht hervor, dass die Wirtschaftlichkeit des Konzeptes von mehreren Faktoren abhängig ist, z.B. der Strompreissituation, der erforderliche Amortisationszeit der Investition, Zuschüsse durch die Bereitstellung von Primärregelleistung, etc. Die Vorteile der Sauerstoffverwertung im Sinne der OEA werden klar herausgezeichnet, diese sind z.B. erhöhte Wärme- und Dampfproduktion,

Brennstoffeinsparungen, Emissionsreduktionen, etc. Ebenfalls wird explizit auf das erhöhte Sauerstoffangebot eingegangen, welches aus der zunehmenden Integration von Elektrolyseuren in die Energiewirtschaft resultiert und wodurch sich wirtschaftliche Vorteile ergeben können. [73]

Eine weitere Möglichkeit zur Nutzung des Elektrolyse-Sauerstoffs ist durch die Kombination aus PtG und Oxyfuel-Combustion gegeben. Diese Prozesskonfiguration wurden von Bailera et al. [74] hinsichtlich der Nutzung unterschiedlicher Brennstoffe (Kohle, Biomasse, Erdgas) für den Verbrennungsprozess untersucht. Hintergrund dieser Prozesskombination ist die Nutzung des Elektrolyse-Sauerstoffs als Oxidationsmittel für den Oxyfuel-Prozess, wodurch sich Kosteneinsparungen durch die Verkleinerung bzw. Elimination der ansonsten benötigten Luftzerlegungsanlage (ASU) ergeben. Für den PtG-Prozess wurde ein alkalischer Elektrolyseur eingesetzt. Der Wasserstoff wird mit dem  $\text{CO}_2$  aus dem Abgasstrom des Oxyfuel-Prozess im Methanisierungsreaktor zu SNG umgewandelt, welches als Brennstoff für den Oxyfuel-Prozess dient. Des Weiteren wurden unterschiedliche Kraftwerkstypen zur Realisierung des Oxyfuel-Prozesses untersucht. Aus der Forschungsarbeit resultiert, dass sich Kombinationskraftwerke (z.B. GuD-Kraftwerke) gegenüber einfachen Kraftwerken (z.B. Gasturbinen-Kraftwerk) besser für die PtG-Oxycombustion-Technologie eignen. Die Begründung liegt in den niedrigeren Brennstoffverbräuchen pro erzeugter kWh durch die bessere Energieeffizienz von Kombinationskraftwerken, wodurch sich auch der Sauerstoffbedarf für den Oxyfuel-Prozess reduziert und sich dadurch die Elektrolysekapazität minimiert. Eine schematische Darstellung der Prozesskonfiguration mit Oxyfuel-Combustion im GuD-Kraftwerk ist in Abbildung 26 gegeben.

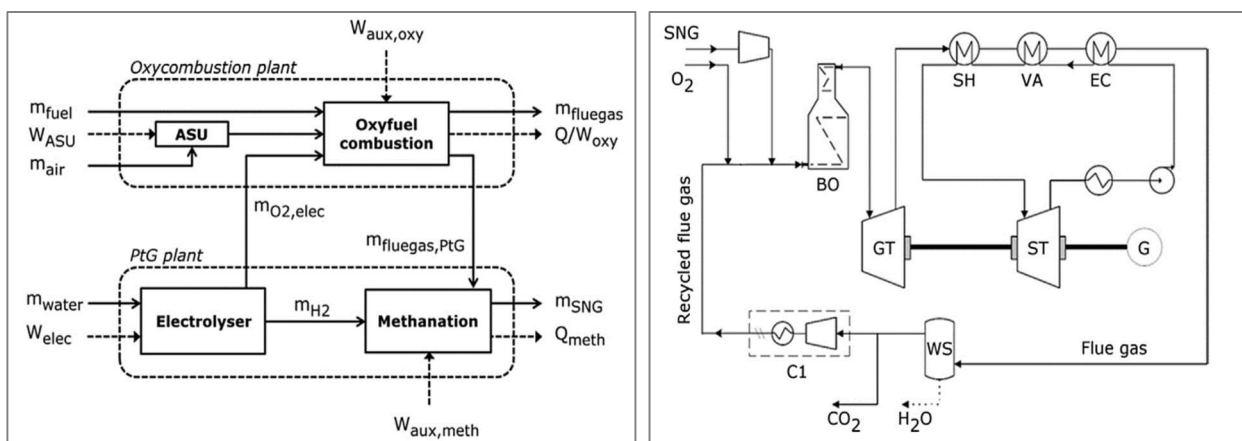


Abbildung 26: PtG-Oxycombustion im GuD-Kraftwerk. [74]

Die Auslegung der Systemkomponenten kann nach [74] auf zwei Arten erfolgen. Zum einen kann die Dimension des Elektrolyseurs so gewählt werden, dass der Elektrolyse-Sauerstoff den gesamten Sauerstoffbedarf für den Verbrennungsprozess decken kann. Andererseits kann die vollständige Umsetzung des  $\text{CO}_2$  im Abgasstrom mittels Wasserstoff im Methanisierungsreaktor priorisiert werden, wodurch sich die Dimensionierung des Elektrolyseurs auf den Wasserstoffbedarf bezieht. Der Sauerstoffbedarf für den



Verbrennungsprozess sowie der  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Abgas sind abhängig vom eingesetzten Brennstoff sowie dem Kraftwerkstyp. [74]

Eine Kombination aus PtG, basierend auf Hochtemperatur-Elektrolyse, und Oxyfuel-Combustion zur Erzeugung von Elektrizität, Wärme und SNG wurde von Eveloy [75] untersucht. Analog zu [74] erfolgt die Umsetzung des Wasserstoffs im Methanisierungsreaktor mit dem  $\text{CO}_2$  des Abgasstromes des Oxyfuel-Kraftwerks.  $\text{CO}_2$  lässt sich aufgrund der stickstofffreien Atmosphäre bei der Verbrennung relativ einfach und kostengünstig durch Auskondensieren des Wasserdampfes separieren. Die nötige Wärme für den Hochtemperatur-Elektrolyseur wird durch die Abwärme des Methanisierungsreaktors bereitgestellt. Der Elektrolyse-Sauerstoff wird als Oxidationsmittel im Oxyfuel-Kraftwerk, welches als Gasturbinen-Kraftwerk ausgeführt ist, eingesetzt. Optional kann das separierte  $\text{CO}_2$  auch zur Synthetisierung von Chemikalien (Power-to-Chemicals – PtC) oder Kraftstoffen (PtL) verwendet werden. Eine graphische Darstellung der Prozesskonfiguration ist in Abbildung 27 gegeben.

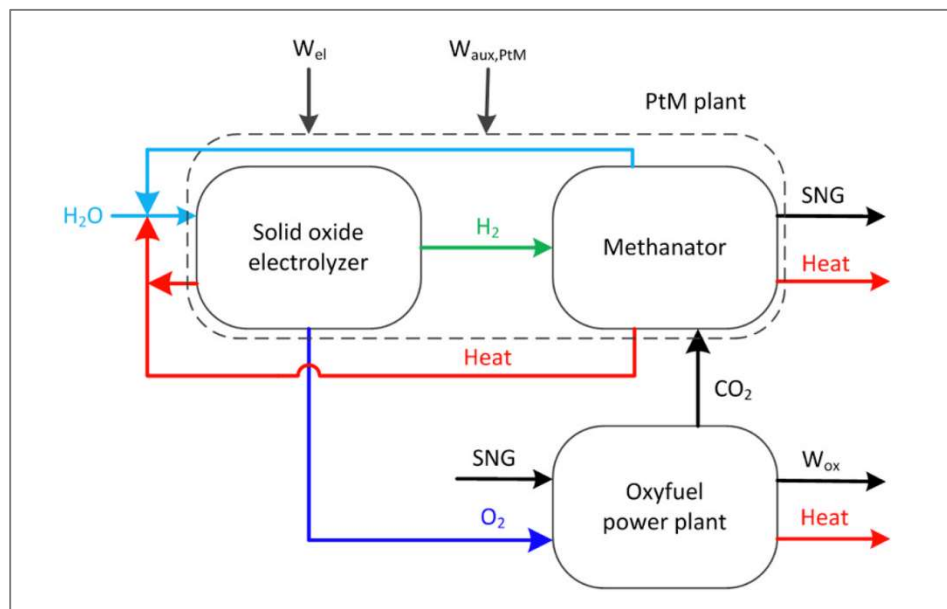


Abbildung 27: PtG basierend auf SOEL in Kombination mit einem Oxyfuel-Kraftwerk. [75]

Die Dimensionierung der Prozesskomponenten erfolgt auf Basis der vollständigen Umsetzung des Elektrolyse-Sauerstoffs sowie der vollständigen Umsetzung des  $\text{CO}_2$  im Methanisierungsreaktor. In Abhängigkeit der Betriebstemperatur sowie des Betriebsdruckes des Elektrolyseurs, erzielt das System eine Energieeffizienz von 75,8-79,3% sowie eine Exergieeffizienz von 64,5-67,4%. Die elektrische Leistung beläuft sich dabei auf 6,4  $\text{MW}_e$ . Da der Sauerstoff für den Oxyfuel-Prozess vom Elektrolyseur gedeckt wird, fällt die ansonsten notwendige Luftzerlegungsanlage weg, wodurch sich 1,9  $\text{GWh}_e$  an elektrischer Energie einsparen lassen. Insgesamt resultiert eine Wärmerückgewinnung von 3,1  $\text{MW}_{th}$  aus dem Oxyfuel- sowie Methanisierungsprozess, welche zur externen Anwendung (z.B. Ankopplung ans Fernwärmenetz) bereitgestellt werden kann. Die Verwertung des  $\text{CO}_2$  aus dem Oxyfuel-Prozess zur SNG-Synthese führt zur Emissionsreduktion von 6,6 Kilotonnen  $\text{CO}_2$  jährlich.

Ein weiterer Vorteil ergibt sich durch die Kondensation und Rückführung von Wasser aus dem Methanisierungsreaktor, wodurch sich eine Reduktion von 58% des Bedarfs an deionisiertem Wasser für die Elektrolyse ergibt. [75]

Die Kombination aus PtG und Oxyfuel-Combustion erweist sich als besonders energieeffizient und umweltschonend, zumal sich Vorteile aus der ganzheitlichen Verwertung aller Prozess-Produkte (z.B. Elektrolyse-Sauerstoff) ergeben. Entscheidende Faktoren zur industriellen Implementierung sind die Skalierbarkeit sowie Lebensdauern gewisser Anlagenkomponenten (z.B. Hochtemperatur-Elektrolyseur). Des Weiteren stellt sich die grundsätzliche Frage der wirtschaftlichen Wettbewerbsfähigkeit von PtG-Oxyfuel-Prozessen gegenüber konventionellen Kraftwerkstypen.

## 7.8.2 IGCC-Kraftwerke

Als „Integrated Gasification Combined Cycle“ (IGCC) wird die Kombination aus Vergasung und GuD-Kraftwerk bezeichnet. Im IGCC-Kraftwerk werden sowohl feste als auch flüssige Brennstoffe wie z.B. Kohle, Biomasse, Petrolkoks, etc. in ein brennbares Gas umgewandelt, welches in weiterer Folge gekühlt, gereinigt und in einer Gasturbine verbrannt wird. Es werden sowohl die Abwärmen des Rauchgases sowie des Kühlungsprozesses zur Dampferzeugung genutzt, welcher anschließend in einer Dampfturbine entspannt wird. Gas- und Dampfturbine sind mit einem Generator gekoppelt, welcher die Drehbewegung in elektrische Energie umwandelt. Der dominierende Einsatzstoff für die Vergasung ist gegenwärtig Kohle mit einem Anteil von 81% (2019).

Der Anteil von Biomasse liegt bei <1% (2019). [76]. Abbildung 28 zeigt eine schematische Darstellung eines kohlebasierten IGCC-Kraftwerks.

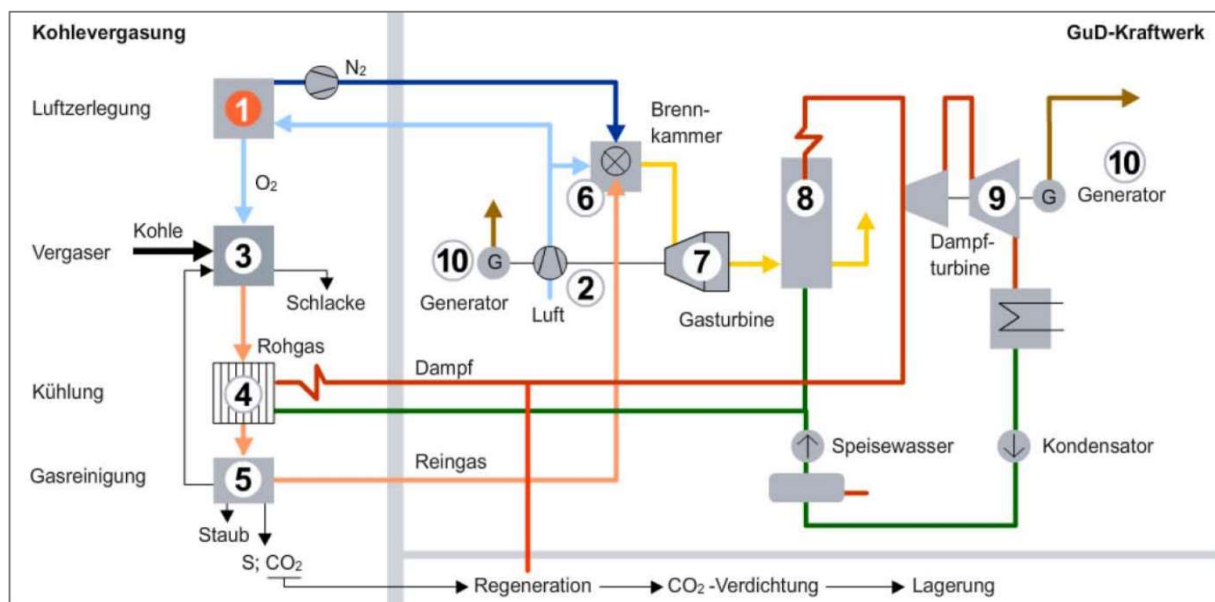


Abbildung 28: Konzept eines IGCC-Kraftwerks mit CCS. [77]

Für den Vergasungsprozess wird reiner Sauerstoff verwendet, welcher über eine Luftzerlegungsanlage (ASU) (1) bereitgestellt wird. Der abgetrennte Stickstoff wird dem



Synthesegas in weitere Folge als Moderatorgas zur Temperaturregulierung des Verbrennungsprozesses in der Gasturbine beigemischt. Die Vergasung (3) erfolgt wie bereits in Kapitel 7.7 beschrieben. Für Festbrennstoffe dominiert die Flugstromvergasung. Nach der Rohgaskühlung (4) erfolgt die Abtrennung von Aschepartikeln und Schadstoffen wie Schwefel oder Schwermetalle durch chemische und physikalische Verfahren. Dadurch wird der erforderliche Reinheitsgrad des Brenngases für die Gasturbine sichergestellt. Im Sinne des CCS kann auch die Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus dem Rohgas erfolgen (Pre-Combustion). Nach der Gasaufbereitung wird das Synthesegas vor der Brennkammer (6) mit Stickstoff aus der ASU oder Wasserdampf vermischt und in der Gasturbine (7) verbrannt. Der untere Heizwert des Gasgemisches reduziert sich dabei auf etwa 5 MJ/kg. Der untere Heizwert von Erdgas hingegen beläuft sich auf bis zu 45 MJ/kg. [55] Daher muss der Brennstoff-Massenstrom in IGCC-Kraftwerken bei gleicher Leistung ca. neunmal höher sein. Nach der Abwärmenutzung im Dampferzeuger (8) wird das Abgas an die Umgebung abgegeben. Die Dampfströme aus der Rohgaskühlung sowie Abgaskühlung werden der Dampfturbine (9) zugeleitet und dort entspannt. Der Dampf wird über den Kondensator sowie Speisewasserbehälter dem Wasserkreislauf zurückgeführt. [17], [64], [76]

Lastflexible Kraftwerke werden in Zukunft eine immer größerer Rolle spielen, um Fluktuationen eines durch erneuerbare Energien immer volatiler werdenden Energiesystems ausgleichen zu können. Eine solche Möglichkeit bietet die Integration der Wasserelektrolyse in ein IGCC-Kraftwerk wie sie in [64] beschrieben wird. Der modifizierte Kraftwerksprozess wird IGCC-EPI genannt, wobei EPI („Excess Power Integration“) die Integration von Überschussenergie aus erneuerbaren Energiequellen in den Kraftwerksprozess beschreibt. Eine schematische Darstellung eines IGCC-EPI-Kraftwerks ist in Abbildung 29 gegeben.

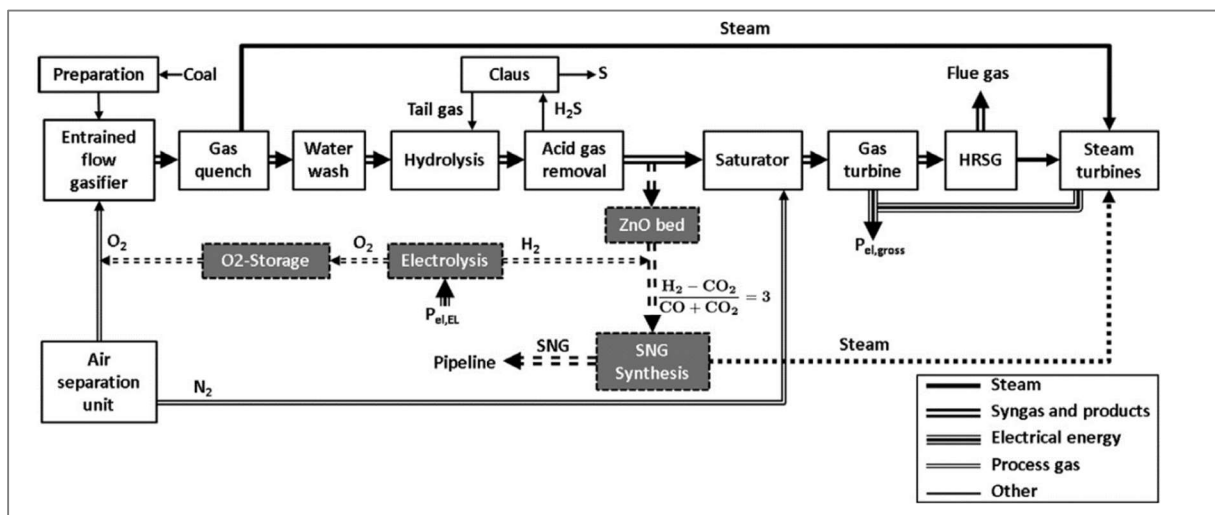


Abbildung 29: Schematische Darstellung des IGCC-EPI-Prozesses. [64]

Die Integration des Elektrolyseurs ermöglicht dabei den Teillastbetrieb der Gasturbine bei gleichzeitigem Vollastbetrieb des kapitalintensiven Vergasers, indem das Synthesegas vor der Gasturbine umgeleitet wird und mit dem Wasserstoff aus der Elektrolyse zu SNG synthetisiert wird. Der Gasstrom passiert dabei ein Zinkoxid-Bett zur Reduktion des

Schwefelgehaltes, welcher ansonsten zur Vergiftung der Katalysatoren im Methanisierungsreaktor führen würde. Die Zugabe von reinem Wasserstoff stellt eine einfache, präzise und schnelle Methode zur Einstellung der optimalen Gaszusammensetzung für die Methanisierung dar. Durch die Einspeisung des SNG in das Erdgasnetz erschließt sich die Möglichkeit der Zwischenspeicherung von Überschussenergie aus erneuerbaren Quellen. Es werden sowohl die Abwärmen aus Gaskühlung und Abgas als auch die Abwärme des Methanisierungsreaktors zur Dampferzeugung genutzt. Der bei der Elektrolyse produzierte Sauerstoff wird zwischengespeichert und als Vergasungsmittel eingesetzt, wodurch sich der elektrische Verbrauch der Luftzerlegungsanlage reduziert und eine erhöhte Nettostromerzeugung resultiert. [64]

Das IGCC-EPI-Konzept stellt ein lastflexibles System dar, welches auch bei geringen Stromlasten und etwaigen negativen Strompreisen zur Zwischenspeicherung von elektrischer Energie in Form von SNG eingesetzt werden kann. Hinsichtlich der Wasserelektrolyse liefert das System die Möglichkeit der vollständigen Verwertung der beiden Reaktionsprodukte Wasserstoff und Sauerstoff.

### 7.8.3 KWK-Anlage mit H<sub>2</sub>-Erdgas-Befuerung und OEA

Ein weiterer Ansatz zur Implementierung der Elektrolyse-Technologie im Kraftwerkssektor wurde von Santoli et al. [78] untersucht. Das Konzept beinhaltet die Befuerung eines KWK-Motors (Gasmotor) mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Erdgas. Der Wasserstoff wird dabei mittels alkalischer Elektrolyse erzeugt. Durch das Hinzufügen von Wasserstoff soll die Emissionsbelastung von erdgasbefeuerten Verbrennungsmaschinen reduziert werden. Des Weiteren erhöht sich dadurch die thermodynamische Effizienz von Verbrennungsmaschinen. Der Elektrolyse-Sauerstoff wird simultan zur Anreicherung der Verbrennungsluft (OEA)

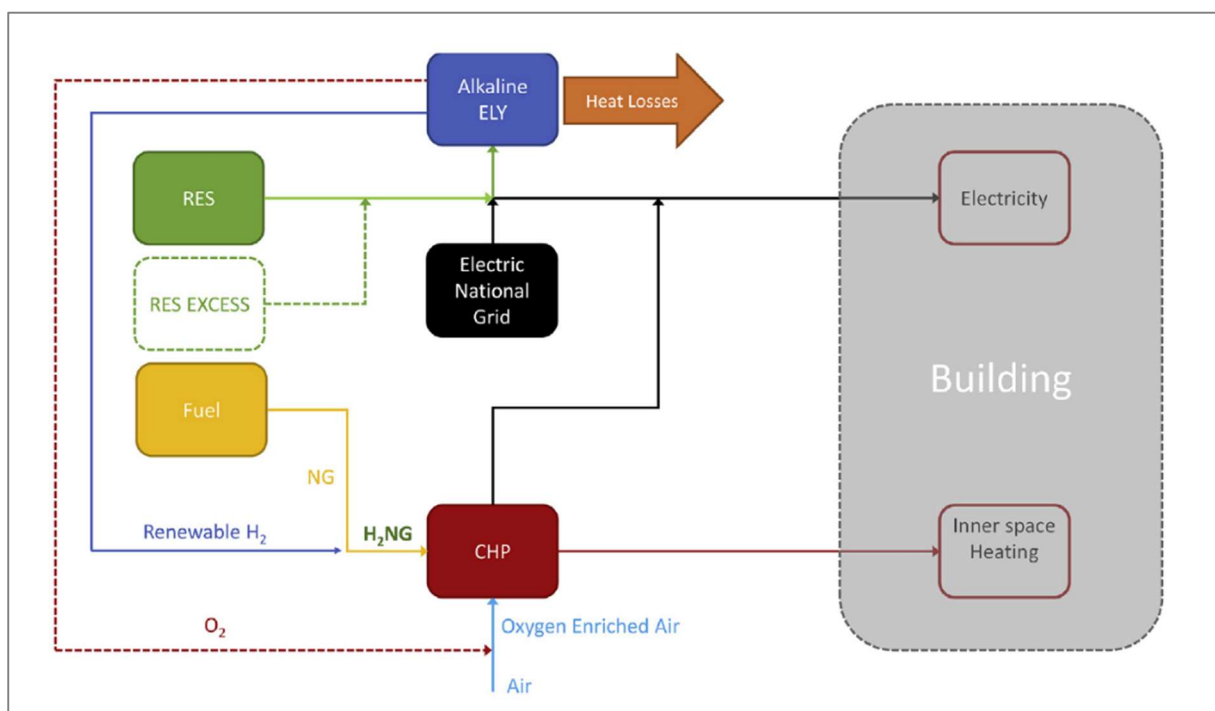


Abbildung 30: H<sub>2</sub>-Erdgas-befeuerte KWK-Anlage mit OEA. [78]

eingesetzt. Abbildung 30 zeigt ein vereinfachtes Prozessschema des beschriebenen Konzeptes.

Im Zuge der Forschungsarbeit wurde die Prozesskonfiguration hinsichtlich Energieeffizienz und Emissionscharakteristik untersucht. Der Wasserstoffanteil im Brennstoffgemisch variierte dabei zwischen 0 und 18 Vol.%. Die Performance wurde jeweils für drei Sauerstoffkonzentrationen in der Verbrennungsluft erhoben. Diese waren 20,9 (Normalluft), 21,5 sowie 22 Vol.%. Der Output an elektrischer Energie stellt sich dabei als nicht lineare Kurve mit Maxima und Minima Werten in Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes dar. Der Maximalwert wurde bei 18 Vol.% H<sub>2</sub> und 22 Vol.% O<sub>2</sub> gefunden. Der Brennstoffverbrauch hingegen steigt kontinuierlich mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration. Der Output an thermischer Energie wurde unter Normalbedingungen, d.h. reines Erdgas und 20,9 Vol.% O<sub>2</sub> registriert. Bei einer H<sub>2</sub>-Konzentration von 18 Vol.% sind die Werte für die thermische Leistung für alle drei Sauerstoffkonzentration nahezu ident. Hinsichtlich der Schadstoffemissionen wurde eine Reduktion von CO um bis zu 83% durch die Beimischung von Wasserstoff registriert. Allerdings resultiert eine Zunahme an CO mit steigendem O<sub>2</sub>-Gehalt in der Verbrennungsluft. [78]

Aus der Forschungsarbeit geht grundsätzlich hervor, dass die Verwendung von Wasserstoff-Erdgas-Gemischen unter sauerstoffangereicherten Verbrennungsverhältnissen in vielen Fällen zu einer Verschlechterung der energie- und umweltspezifischen Performance der Verbrennungskraftmaschine führt. Nur bei speziellen Gemisch-Verhältnissen und korrespondierenden Sauerstoffkonzentrationen konnte eine Verbesserung erzielt werden. Aufgrund der gegebenen Komplexität ist weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeit notwendig, um die Charakteristik des Konzeptes gegenüber dem gegenwärtigen Zustand zu verbessern und um das beschriebene Konzept wettbewerbsfähig zu machen.

## 7.9 Zellstoff- und Papierindustrie

Die Zellstoff- und Papierindustrie reiht sich an der Spitze der energieintensiven Industrien ein. Im Jahr 2020 belief sich die Energieerzeugung der österreichischen Papierindustrie auf rund 16.000 GWh, davon entfielen 4.400 GWh auf den Stromverbrauch und 11.600 GWh auf den Dampfverbrauch. Die Energie, welche in Form von elektrischem Strom und Dampf benötigt wird, wird dabei zumeist vor Ort erzeugt. Die österreichische Papierindustrie ist Nettoenergieproduzent, so wurden 2020 insgesamt 275 GWh an elektrischem Strom als auch 1.800 GWh an Fernwärme ausgekoppelt. Der Anteil an erneuerbaren Energieträgern, in Form von Biomasse, betrug 2020 rund 60%. Die restlichen 40% werden durch fossile Energieträger wie Kohle, Heizöl und Erdgas gedeckt. Diese werden in der Regel ausschließlich für die Befuerung der Drehrohröfen benötigt, auf welche in der nachstehenden Prozessbeschreibung näher eingegangen wird. In etwa 1,6 Mio. Tonnen CO<sub>2</sub> resultierten 2020 aus der Verbrennung fossiler Energieträger, das entsprach einem Anteil von rund 2% der gesamten THG-Emission Österreichs. [79]

Die Zellstoff- und Papierindustrie zählt neben der Eisen- und Stahlindustrie zu den größten Sauerstoffverbrauchern. Sauerstoff wird in der Zellstoffherstellung zur Delignifizierung als auch zum Bleichen verwendet. Des Weiteren kann Sauerstoff bei der Abwasseraufbereitung eingesetzt werden. [38], [80]

Nachfolgend wird der Prozess vom Rohstoff Holz bis zum Endprodukt Papier erläutert, darauf folgend wird auf die Anwendung von Wasserelektrolyse in der Zellstoff- und Papierindustrie eingegangen.

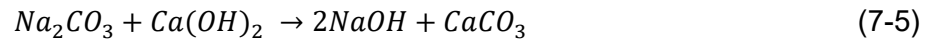
### 7.9.1 Papierherstellung

Papier ist ein flächiger Werkstoff bestehend aus Zellulosefasern, welche in pflanzlichen Zellwänden enthalten sind. Der Weg zum Endprodukt Papier führt über die Herstellung von Zellstoff bzw. Zellulose aus pflanzlichen Ausgangsstoffen wie z.B. Holz, Schilf und Zuckerrohr (Bagasse). Je nach Art des eingesetzten Ausgangsstoffes variieren die Fasereigenschaften sowie die Eigenschaften des Endproduktes Papier. Zellstoff wird zum größten Teil durch das Sulfatverfahren (Kraft-Prozess) hergestellt. In diesem Verfahren werden die im pflanzlichen Material enthaltenen Stoffe Lignin sowie Hemicellulose über einen chemischen Aufschluss abgetrennt. Lignin fungiert als Bindemittel, welches die einzelnen Zellulosefasern in der Pflanze zusammenhält, und muss daher abgetrennt werden. Der Aufschluss erfolgt in einem Druckkessel, in welchem das zerkleinerte Material unter erhöhtem Druck (7-10 bar) sowie Temperaturen von etwa 170°C mehrere Stunden in der sog. Weißlauge, bestehend aus Natronlauge (NaOH), Natriumsulfid (Na<sub>2</sub>S) sowie Natriumsulfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), gekocht wird. Unter den gegebenen Bedingungen lösen sich Lignin und Hemicellulose in der stark basischen Flüssigkeit und bilden die sog. Schwarzlauge. [81]

Der separierte Zellstoff, welcher nach dem Kochvorgang in brauner Farbe vorliegt, wird gewaschen und der weiteren Aufbereitung (Screening) unterzogen. Die bräunliche Farbe resultiert aus dem Restgehalt an Lignin, welcher in weiterer Folge durch Delignifizierung mit Sauerstoff reduziert wird. Der Zellstoff wird anschließend mittels unterschiedlicher Methoden gebleicht, um die gewünschte weiße Farbe zu erhalten. [81]

Die aus dem Kochprozess resultierende Schwarzlauge wird in weiterer Folge einem Recycling-Prozess unterzogen, wodurch der Großteil der im Kochprozess eingesetzten Chemikalien zurückgewonnen wird. Nach dem Kochen hat die Schwarzlauge einen Feststoffgehalt von etwa 15%, welcher in einem mehrstufigen Verdampfungsprozess auf 65-80% erhöht wird. In weiterer Folge wird die Schwarzlauge in einem Recovery-Boiler verbrannt, wodurch das enthaltene Natriumsulfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), durch den organischen Kohlenstoff im Gemisch, zu Natriumsulfid (Na<sub>2</sub>S) reduziert wird. Der dabei entstehende Hochdruck-Dampf im Recovery-Boiler wird zur Stromerzeugung in Dampfturbinen bzw. zur internen Wärmebereitstellung genutzt. Nach der Verbrennung werden die Rückstände des Recovery-Boilers („Smelt“) in Prozesswasser gelöst, woraus die sog. Grünlauge, bestehend aus Natriumkarbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und Natriumsulfid (Na<sub>2</sub>S) und Eisensulfid (FeS), resultiert. Die Grünlauge wird anschließend mit Kalziumoxid (CaO) gemischt, welches in Lösung zu

Kalziumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) umgewandelt wird und reagiert mit dem Natriumcarbonat aus der Grünlaugung nach folgender Gleichung (7-5): [80]



Dieser Prozess wird auch als Kaustifizierung bezeichnet. Das resultierende Kalziumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) wird aus der Lösung abgetrennt und es entsteht die ursprüngliche Zusammensetzung der Weißlaugung, welche erneut dem Kochprozess zugeführt wird. Das Kalziumkarbonat wird ebenso im Drehrohrofen erneut zu Kalziumoxid gebrannt (siehe Kapitel 417.4.1). Sowohl Natrium als auch Schwefel und Kalzium werden kontinuierlich im Kreis geführt. [81]

Dem fertig verarbeiteten Zellstoff werden je nach gewünschtem Papiertyp Hilfsstoffe wie Aufheller, Farbstoffe, Wasser, etc. zugeführt, bevor das Gemisch aus Wasser und Zellstoff auf ein Sieb gegossen und gleichmäßig verteilt wird. Durch Walzen und Wärmezuführung wird das Wasser entfernt, anschließend wird das getrocknete Papier im Glättwerk geglättet. Je nach Anforderungen können weitere Veredelungstechniken (z.B. Stärkezugabe mittels Leimpresse) zur Anwendung kommen. [81]

## 7.9.2 Wasserelektrolyse in der Zellstoff- und Papierindustrie

Hinsichtlich der  $\text{CO}_2$ -Emissionen ist der Drehrohrofen die maßgebliche Emissionsquelle in der Zellstoff- und Papierindustrie. Im Sinne der Dekarbonisierung stellt sich die Herausforderung, den Brennstoffbedarf des Drehrohrofens auf nachhaltiger Basis abzudecken. Synthesegas aus Biomassevergärung sowie extrahiertes Lignin aus Schwarzlaugung sind bereits existierende Alternativbrennstoffkonzepte. [80] Ein weiteres Konzept, welches die Wasserelektrolyse implementiert, wurde von Kuparinen et al. [80] beschrieben. Die Idee liegt darin, Wasserstoff durch Elektrolyse mit intern erzeugtem Strom herzustellen, welcher in weiterer Folge als Brennstoff im Drehrohrofen eingesetzt wird. Da die Stromerzeugung innerhalb der Zellstoff- und Papierindustrie auf Basis von Biomasse erfolgt, kann der erzeugte Wasserstoff als „grün“ angesehen werden. Des Weiteren soll der Elektrolyse-Sauerstoff zur Abdeckung des Sauerstoffbedarfs für die Delignifizierung sowie das Sauerstoff-Bleichen verwendet werden und somit eine separate Sauerstoffproduktionsanlage (z.B. Luftzerlegungsanlage) ersetzen. Etwaig überproduzierter Sauerstoff kann zur Effizienzsteigerung im Recovery-Boiler zur Anreicherung der Verbrennungsluft (OEA) eingesetzt werden. Der Sauerstoffeinsatz und die dadurch induzierte höhere adiabatische Verbrennungstemperatur im Recovery-Boiler ermöglicht die Verwendung einer heizwertärmeren Schwarzlaugung. Das bedeutet, dass die Schwarzlaugung einen höheren Wassergehalt aufweisen kann und somit Energie beim Verdampfungsvorgang nach dem Kochprozess eingespart werden kann. [80]

Die lineare Abhängigkeit des Heizwertes vom Wassergehalt des Brennstoffes ist in folgender Abbildung 31 dargestellt.

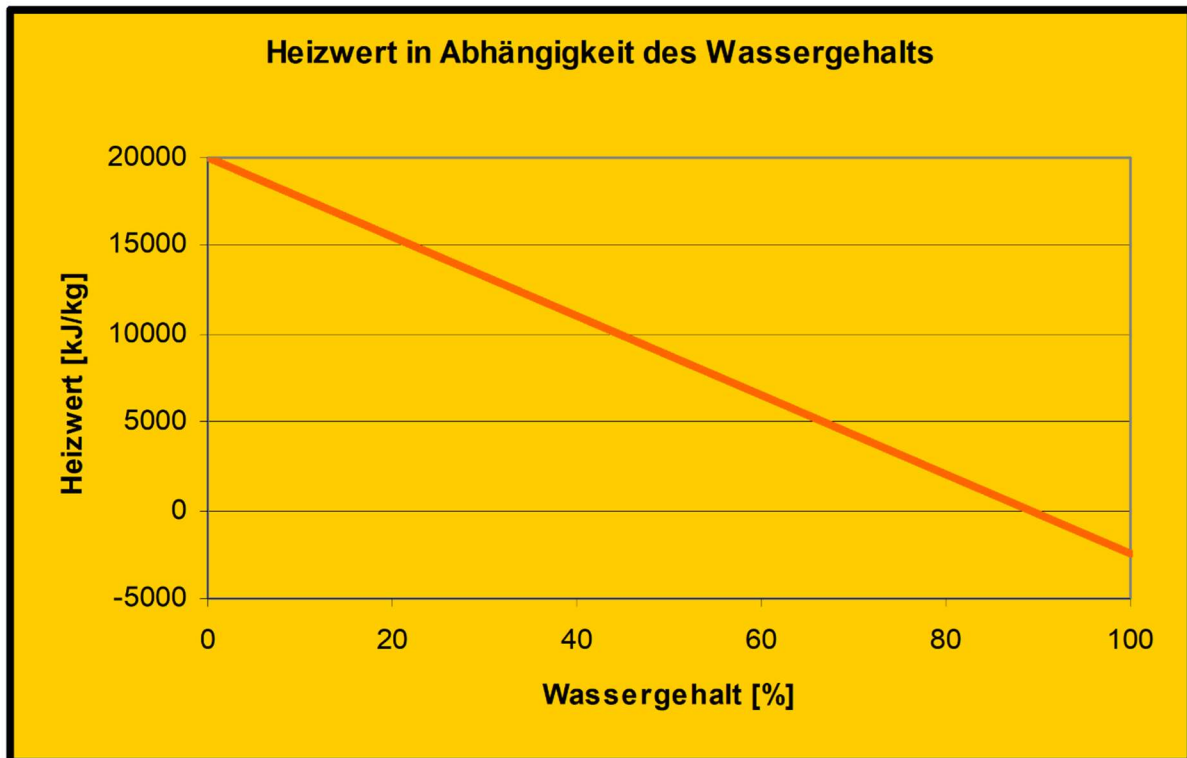


Abbildung 31: Heizwert in Abhängigkeit des Wassergehaltes. [82]

Die Forschungsarbeit von Kuparinen et al. wurden zwei unterschiedliche Szenarien betrachtet. Das erste Szenario priorisiert die Sauerstoffproduktion zur vollständigen Abdeckung des Bedarfes in der betrachteten Beispielanlage (in Südamerika). Im zweiten Szenario wurde die bestmögliche Abdeckung des Brennstoffbedarfes des Drehrohrofens durch Wasserstoff priorisiert. Abbildung 32 zeigt ein Fließdiagramm der beschriebenen Anlagenkonfiguration.

Je nach Dimensionierung der Anlage steht eine gewisse Menge an elektrischer Energie zur Verfügung, welche für die Elektrolyse aufgewandt werden kann. Dadurch sind auch die maximal erzeugbaren Mengen an  $H_2$  und  $O_2$  limitiert, sofern die gesamte Strommenge intern bereitgestellt werden soll. In der gewählten Beispielanlage reichte die Überproduktion an elektrischer Energie aus, um den gesamten Sauerstoffbedarf für die jeweiligen Prozesse abzudecken. Im zweiten Szenario konnte die Befeuerng des Drehrohrofens zu 73% durch Wasserstoff abgedeckt werden, wodurch sich zumindest eine signifikante Reduktion des fossilen Brennstoffanteils ergab. [80]

Die Wirtschaftlichkeit der Implementierung eines Elektrolyseurs in den Herstellungsprozess von Zellstoff ist im Wesentlichen von den Brennstoffkosten fossiler Brennstoffe, dem Strompreis, sowie dem Stromverbrauch des Elektrolyseurs abhängig und ist in jedem Fall gesondert für ein jeweiliges Projekt zu erheben. Für bestehende Anlagen mit bereits bestehender Sauerstoffbereitstellung (ASU) wird die Umstellung auf Wasserelektrolyse keinen Anreiz schaffen. Im Falle einer Neuerrichtung stellt das vorgestellte Konzept jedoch eine interessante Alternative dar, um die THG-Belastung in der Zellstoff- und Papierindustrie signifikant zu reduzieren.



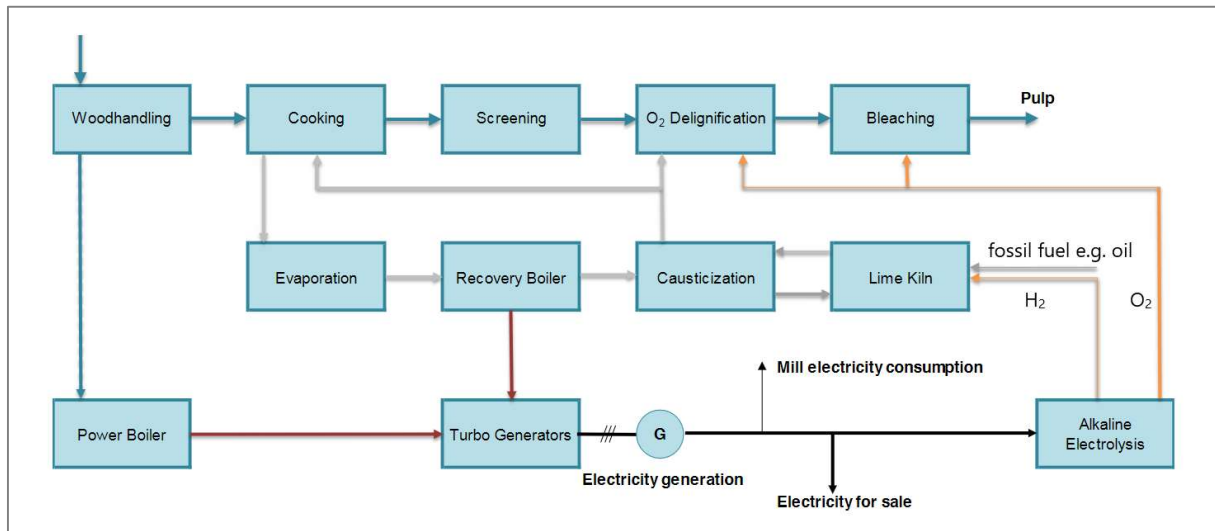


Abbildung 32: Integration von Wasserelektrolyse in die Zellstoffherstellung. Modifiziert nach [80].

## 7.10 Müllverbrennungsanlagen

Bereits seit den 1980er Jahren wird der Einsatz von Sauerstoff zur Effizienzsteigerung des Verbrennungsprozesses in Müllverbrennungsanlagen erforscht. [83] Die thermische Behandlung von Abfällen ist eine gängige Art in der Abfallbehandlung, da sie einige Vorteile mit sich bringt. So führt die Verbrennung von Abfällen zur Zerstörung schädlicher Komponenten wie z.B. Pathogenen, als auch zur Reduktion von Abfallvolumen und -masse. Ein weiterer Vorteil liegt in der thermischen Nutzung der heizwertreichen Fraktionen im Abfall zur Energieerzeugung. Die Kopplung von Müllverbrennung und Stromerzeugung in einer Dampfturbine wird auch als WtE („Waste to Energy“) bezeichnet. [35], [84]

Müllverbrennung ist ein äußerst komplexer Verbrennungsvorgang, bei dem unterschiedliche Prozesse ablaufen: [35]

- Pyrolytische Zersetzung
- Verbrennung von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen
- Phasenübergänge (z.B. Wasserverdampfung)
- Wärmeleitung, -konvektion und -strahlung durch heterogene Medien
- Gasströme durch ständige veränderliche Betteigenschaften (Größe, Form, Orientierung, etc.)

Die physikalischen, chemischen sowie dynamischen Gegebenheiten des Müllverbrennungsprozesses erschweren vor Allem die Steuerung von Schadstoffemissionen im Vergleich zu anderen kontinuierlichen industriellen Verbrennungsanwendungen. Eine Übersicht über die fundamentalen Prozesse am Beispiel eines Drehrohrofens ist in folgender Abbildung 33 gegeben.

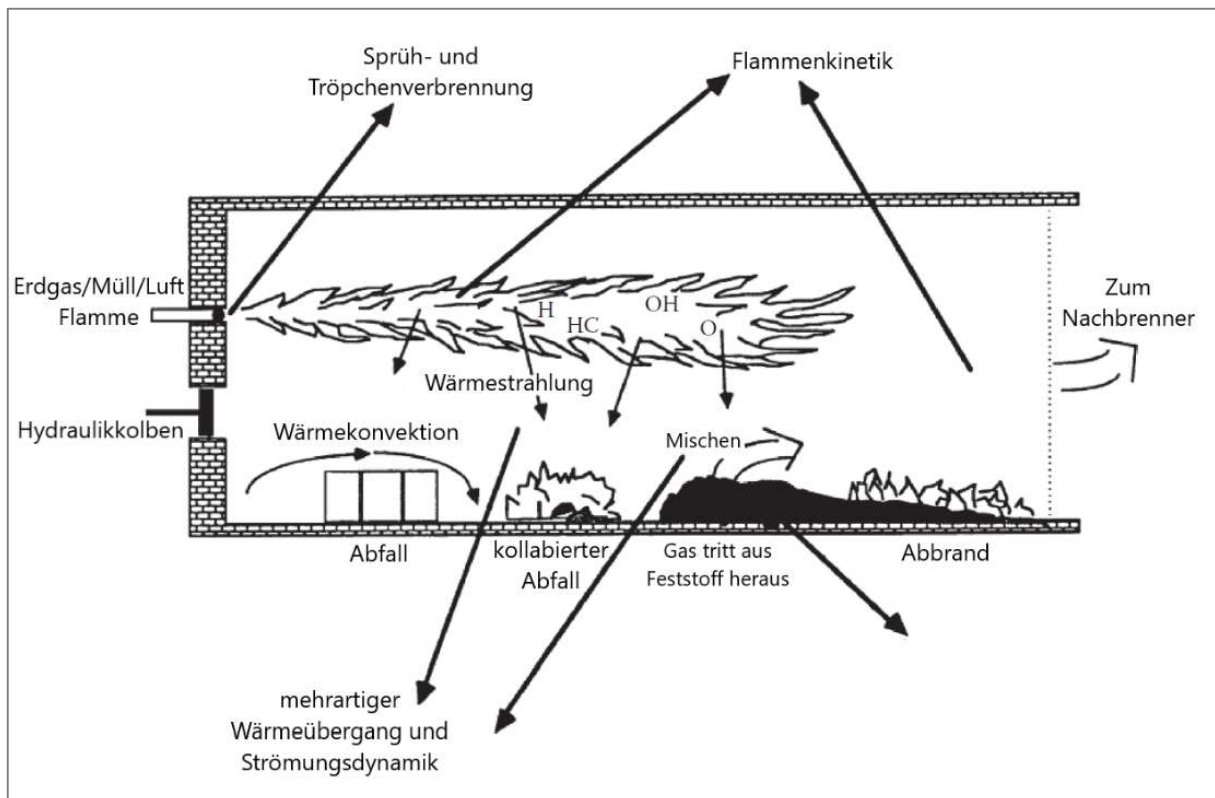


Abbildung 33: Fundamentale Prozesse bei der Müllverbrennung im Drehrohrofen. Modifiziert nach [35].

Die Verwendung von Sauerstoff zur Anreicherung der Verbrennungsluft (OEA) führt auch in Bereich der Müllverbrennung zu nachweislichen Verbesserungen. So kann durch OEA der Durchsatz von Fraktionen mit niedrigem Heizwert erhöht bzw. erst ermöglicht werden. Die Abwesenheit von Stickstoff erhöht sowohl die thermische Effizienz als auch die Effizienz des Pyrolysevorgangs, wodurch hochwertige Kohle oder Gas produziert werden können. Des Weiteren kann OEA zur signifikanten Reduktion von Schadstoffen führen als auch den Abbrand, durch die höheren Verbrennungstemperaturen, erhöhen. Eine erhöhte Flexibilität hinsichtlich der zu behandelnden Abfälle sowie verringerte Wartungskosten und Kapitalkosten können weitere Vorteile der Implementierung von Sauerstoff sein. [35]

Der Sauerstoffeinsatz erfordert jedoch eine entsprechende Sauerstoffquelle, welche meist über eine Luftzerlegungsanlage (ASU) realisiert wird. Dadurch werden vor Allem die Kapitalkosten einer Anlage in die Höhe getrieben. Auch aus exergetischer Sicht ist das Betreiben einer ASU, gegeben durch den Stromverbrauch für kryogene Luftzerlegung von 200 bis 550 kWh/t<sub>o<sub>2</sub></sub> [80], nur bis zu einem gewissen Punkt rentabel. [84] Diese Lücke könnte durch die Verwertung von Elektrolyse-Sauerstoff geschlossen werden.

Ein Konzept zur Implementierung der Elektrolyse-Technologie in den Müllverbrennungsprozess wurde von Rispoli et al. [85] vorgestellt. Das Konzept basiert auf der Kombination einer WtE-Anlage und einer PtG-Anlage, wobei das CO<sub>2</sub> aus der Verbrennung in der PtG-Einheit in SNG umgewandelt wird. Der in der WtE-Anlage generierte elektrische Strom wird dabei zur Spaltung von Wasser im Elektrolyseur (PEM) eingesetzt.



Der Elektrolyse-Sauerstoff wird simultan zur Anreicherung der Verbrennungsluft verwendet. Folgende Abbildung 34 zeigt eine schematische Prozessdarstellung.

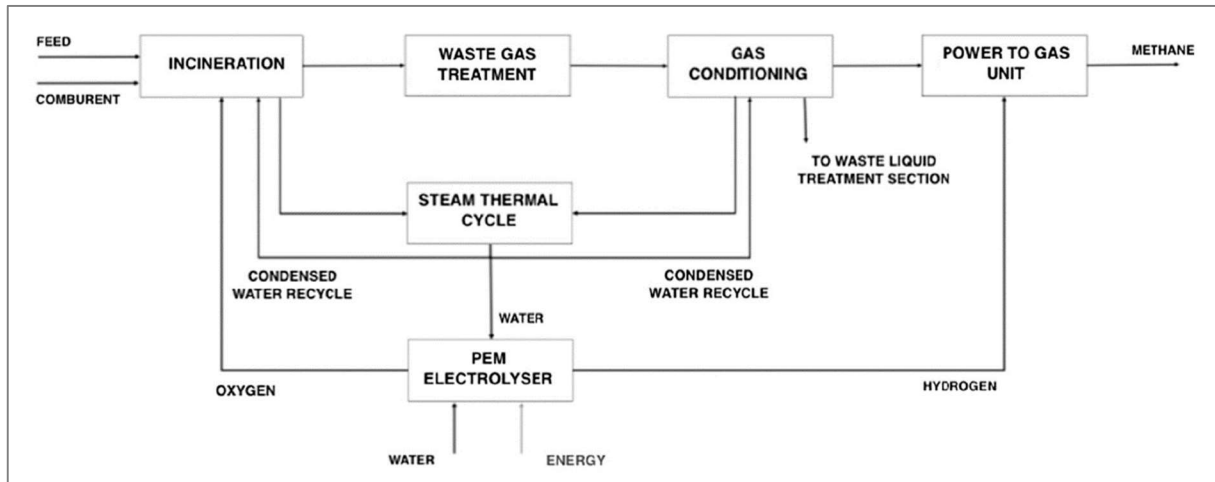


Abbildung 34: WtE-Anlage mit PtG und PEM Elektrolyseur. [84]

Das Konzept wurde von Rispoli et al. hinsichtlich der wirtschaftlichen sowie energie- und umweltspezifischen Performance als auch hinsichtlich der Kohlenstoffeffizienz untersucht. Unterschieden wurde dabei nach der Anzahl an verwendeten PtG-Einheiten sowie dem eingesetzten Oxidationsmittel (Luft, OEA, Oxy-Combustion). Unter Oxy-Combustion-Bedingungen ergab sich die höchste SNG-Ausbeute, gleichzeitig konnte der PEM-Elektrolyseur genug Sauerstoff für den Prozess bereitstellen. In Abhängigkeit des eingesetzten Oxidationsmittels änderte sich auch die erforderliche Abgasnachbehandlung. Hier konnten Kosteneinsparungen bei der Verwendung von reinem Sauerstoff durch das Fernbleiben einer Entstickungsanlage erzielt werden, da die NO<sub>x</sub>-Konzentration bereits unter dem Grenzwert lag. Die gesamte Anlage erreichte eine Energieeffizienz von 36% sowie eine Exergieeffizienz von 26,4%. [85]

Analog zu den bisher diskutierten Verwendungsbereichen für Sauerstoff gilt, dass der Einsatz von Sauerstoff im Bereich der thermischen Abfallbehandlung, sofern dieser ohnehin durch nahegelegene Elektrolyseure zur Verfügung stehen würde, vorteilhaft und sinnvoll wäre. Ebenso können o.a. Kopplungskonzepte zu ökonomischen und ökologischen Verbesserungen führen und sollten daher weitergehend erforscht werden.

## 7.11 Abwasseraufbereitung

Vor dem Hintergrund der oft zitierten Sektorenkopplung, wie sie auch beispielsweise in der HREU adressiert wird (siehe Kapitel 4.1), erschließt die Abwasserbehandlung ein interessantes Infrastruktursystem zur Implementierung der Wasserelektrolyse, da sowohl Sauerstoff und Wasserstoff als auch die entstehende Abwärme genutzt werden können. [86] In kommunalen Kläranlagen wird Sauerstoff in der biologischen Reinigungsstufe zur Versorgung von im Abwasser befindlichen Mikroorganismen, welche den Sauerstoff verstoffwechseln, eingesetzt. Zur Reinigung von Mikroschadstoffen kommt Sauerstoff in

Form von Ozon ( $O_3$ ) zur Anwendung. [86] Der in der biologischen Reinigungsstufe benötigte Sauerstoff wird üblicherweise über Luft mit erhöhtem Druck durch ein Gebläse in das Abwasser eingebracht. Die Kompression verursacht dabei den größten Energieverbrauch einer Abwasseraufbereitungsanlage (45-75%) [87]. Im Falle von Luft, welche nur zu rund 21% aus Sauerstoff und 79% aus Stickstoff besteht, muss der gesamte Stickstoff unnötigerweise mitkomprimiert werden, wodurch der Energieverbrauch steigt, ohne einen Nutzen für die Reinigung des Abwassers zu generieren. Daraus wird verständlich, dass der Einsatz von Reinsauerstoff wesentliche Vorteile hinsichtlich des Energieverbrauches mit sich bringt, sofern dieser unter wirtschaftlichen Bedingungen verfügbar gemacht werden kann. Bislang war der Einsatz von Reinsauerstoff jedoch aufgrund des Energieaufwandes für die kryogene Luftzerlegung nur in Ausnahmefällen, wie z.B. in Gebieten mit temporären Frachterhöhungen (Weinbau, Tourismusgebiete, etc.) gerechtfertigt. [88]

Eine Versuchsanlage zur Gegenüberstellung der Leistungsparameter von luft- bzw. sauerstoffbetriebener Abwasserbehandlung wurde von Büttner et al. [88] im Jahr 2016 errichtet und nach einer Beobachtungszeit von einem Jahr analysiert. Die Sauerstoffbereitstellung wurde dabei explizit über Wasserelektrolyse berücksichtigt. Aus den Untersuchungen ging hervor, dass sich der Stoffübergang von Sauerstoff in Wasser bei der Anwendung von Reinsauerstoff signifikant gegenüber dem Luftbetrieb verbesserte, wodurch geringere Sauerstoffmengen eingebracht werden mussten und somit ein geringerer Energieaufwand für die Kompression resultierte. Zugleich verbesserten sich die Abbauleistungen von Gesamtstickstoff und chemischem Sauerstoffbedarf (CSB) im Vergleich zum konventionellen Betrieb mit Luft. Dadurch ist es möglich, Abwässer mit höherer Belastung zu behandeln bzw. Baugrößen von Behandlungsanlagen bei eichbleibender Abwasserbelastung zu reduzieren. [88]

Das Potential zur Reduktion des Energieverbrauchs für die Sauerstoffeinbringung sowie die verbesserte Stoffübertragung beim Einsatz von Reinsauerstoff anstelle von Luft wurde auch von Mohammadpour et al. [87] nachgewiesen. Ebenso wurde hier die Sauerstoffbereitstellung über Wasserelektrolyse berücksichtigt, wonach sich der Energieaufwand für die Elektrolyse um bis zu 30% kompensieren ließe, sofern der Nebenprodukt-Sauerstoff in der biologischen Reinigungsstufe zur Abwasseraufbereitung verwendet wird. Die Kompensation ergibt sich aus der Einsparung des Energieaufwandes für kryogene Luftzerlegung, welche ansonsten für die Sauerstoffbereitstellung erforderlich wäre. Ebenso wird in [87] auf den Sauerstoffbedarf unterschiedlicher Aquakulturen eingegangen, so werden Shrimps-Kulturen mit einem besonders hohen Sauerstoffbedarf angeführt (7 mg/l). Mit steigendem Sauerstoffbedarf im Bereich der Aquakulturen ließen sich demnach Kompensationen des Energieaufwandes für den Betrieb der Wasserelektrolyse um bis zu 60% erzielen. [87]

Wie bereits eingangs erwähnt, erschließen Kläranlagen eine einzigartige Möglichkeit zur holistischen Verwendung der bei der Wasserelektrolyse anfallenden Produkte. Dies zeigt das von Jentsch und Büttner [86] vorgestellte PtG-System, welches seit 2019 in Südthüringen (DE) erprobt wird. Das zentrale Herzstück des Systems ist ein alkalischer Elektrolyseur, der im Druckbetrieb bei 100 bar Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff spaltet. Der Wasserstoff

wird dabei für Mobilitätszwecke, wie beispielsweise für die eigene Flotte der Kommunalbetriebe oder zur Bereitstellung für externe Mobilitätsanwendungen (Tankstellen), bereitgestellt, oder aber alternativ dazu in einem  $H_2$ - $O_2$ -Kreislaufmotor bei Bedarf rückverstromt. Die Abwärmen aus dem Elektrolyseprozess sowie dem Motor können innerhalb der Kläranlage zur Schlammstabilisierung in anaeroben Faulungsanlagen genutzt werden. Der Elektrolyse-Sauerstoff wird zur Abwasseraufbereitung in der biologischen Reinigungsstufe der zuvor beschriebenen Versuchsanlage sowie optional über einen Ozongenerator in Form von Ozon zur Reinigung von Mikroschadstoffen eingesetzt. Dadurch ergibt sich ein ganzheitliches Anwendungsprofil für die Wasserelektrolyse in Kläranlagen. [86] Abbildung 35 zeigt ein vereinfachtes Fließdiagramm der jeweiligen Prozessströme des vorgestellten Systems.

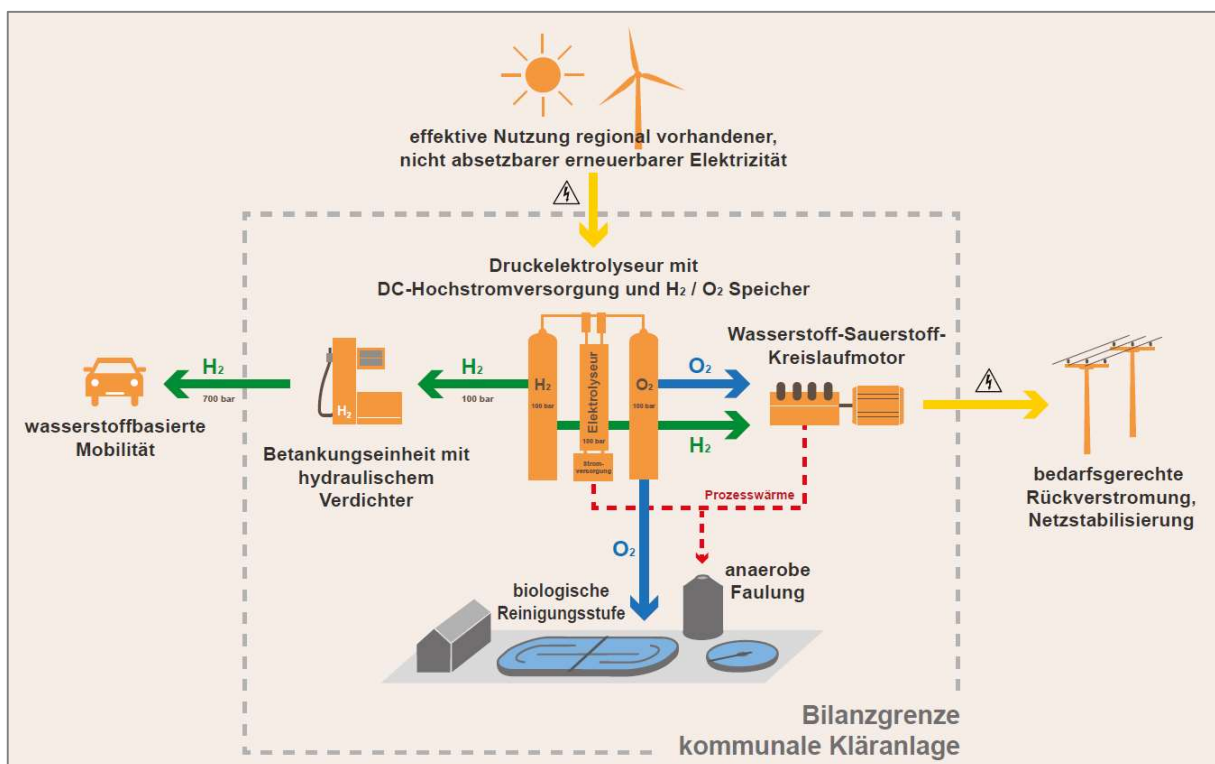


Abbildung 35: Dezentrale Wasserelektrolyse und Nutzung der Produkte auf Kläranlagen. [85]

Der wesentliche Vorteil von Kläranlagen als Standort zur Sektorenkopplung ist ihre gleichmäßige Verteilung auf nationaler Ebene, die Größe jener steht meist in Relation zur Einwohnerzahl sowie zum Elektrizitätsbedarf. Hinsichtlich der Bereitstellung von Wasserstoff für Mobilitätszwecke kann der Einsatz von Wasserelektrolyseuren auf Kläranlagen dadurch zum Aufbau einer engmaschigen Infrastruktur dienen. Dadurch können lange Transportwege, wie sie beispielsweise für fossile Kraftstoffe gegeben sind, umgangen werden. Ein weiterer Vorteil ist in der Möglichkeit der dezentralen Laststeuerung gegeben, wodurch das System zum Lastmanagement von fluktuierenden erneuerbaren Energien beitragen kann. So kann der Elektrolyseur bei Spitzenlasten als Negativlast zur Spaltung von Wasser fungieren, durch die Rückverstromung im Wasserstoffmotor kann ebenso positive Regelleistung zur Verfügung gestellt werden. Da Kläranlagen in der Regel mit der nötigen

elektrotechnischen Infrastruktur ausgestattet sind (z.B. Trafostation auf Mittelspannungsebene, hohe Anschlussleistung, Sicherheitseinrichtungen, etc.) kann die Umsetzung ohne großem Installationsaufwand erfolgen. Diese Vorteile stehen vor dem Hintergrund der holistischen Nutzung aller Elektrolyseprodukte vor Ort. [86]

Der lokale Synergieeffekt mit dem künftig zunehmenden Bedarf an Wasserstoff für Mobilitätsw Zwecke, die Möglichkeit der Bereitstellung von Elektrolyseleistung zum dezentralen Lastmanagement in einer entsprechenden Größenordnung, die einfache Implementierung von Elektrolysesauerstoff in der Abwasserreinigung sowie die interne Nutzungsmöglichkeit der Abwärmen von Elektrolyseur und Wasserstoffmotor, zeichnen das große Potential des vorgestellten Systems als wesentliches Element in der bevorstehenden Energiewende heraus. Gegenwärtig wird an Geschäftsmodellen und regulatorischen Rahmenbedingungen (z.B. Strombezugskosten) gearbeitet, um das System wirtschaftlich umsetzen zu können. [86]

## 7.12 Medizinischer Sauerstoff

Die zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit wütende COVID-19-Pandemie zeigte nicht zuletzt, dass Sauerstoff ein essenzielles Arzneimittel in der Medizin ist, dessen Verfügbarkeit jederzeit sichergestellt sein sollte. Sauerstoff wird in der Humanmedizin sowohl in der Notfallversorgung als auch im privaten Bereich zur Behandlung von akutem Sauerstoffmangel (Hypoxie) sowie zur Behandlung von chronischen Atemwegs- und Lungenerkrankungen (Asthma, COPD, etc.) angewendet. [89] Die konventionelle Bereitstellung von medizinischem Sauerstoff erfolgt über die Herstellung in zentralen, großen Anlagen (i.d.R. kryogene Luftzerlegungsanlagen mit Gasaufbereitung) und der weiteren Verteilung in komprimierter oder verflüssigter Form an Krankenhäuser und Pharmaziebetriebe. Es existieren auch Konzepte zur dezentralen Sauerstofferzeugung vor Ort über Druckwechselabsorber (PSA bzw. VPSA) oder Sauerstoffkonzentratoren, sofern eine ausreichende Versorgung mit elektrischer Energie gegeben ist. [90] Ein Versagen in der Versorgungskette von medizinischem Sauerstoff kann verheerende bis tödliche Konsequenzen mit sich tragen, wie auch zuletzt durch die gegebenen Sauerstoffengpässe im Zusammenhang mit der Behandlung von COVID-19-Patienten in Indien ersichtlich wurde. [91], [92]

Um Versorgungsengpässe zu verhindern und Abhängigkeiten von Lieferketten zu lösen, ist die dezentrale Herstellung von Sauerstoff direkt am Verwendungsort ein wesentliches Schlüsselement. Dies kann z.B. über den dezentralen Betrieb von Elektrolyseuren sichergestellt werden. Die Deckung des Sauerstoffbedarfs von Krankenhäusern über Elektrolyse-Sauerstoff wurde erstmalig 2005 von Kato et al. [37] adressiert. Elektrolyse-Sauerstoff hat den Vorteil gegenüber alternativen Herstellungsmethoden (z.B. PSA), dass er bereits in ausreichend reiner Form (>99,5% [8]) vorliegt und keiner weiteren Gasaufbereitung unterzogen werden muss, bevor er als medizinischer Sauerstoff eingesetzt werden kann. In [37] wurde die Deckung des Wärme- und Elektrizitätsbedarfs von Krankenhäusern mittels Wasserstoff, auf einer Datenbasis von 160 japanischen Krankenhäusern, untersucht. Dabei

wurden PEM-Elektrolyse sowie Methanreformierung (SMR) hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit verglichen. Die Wasserstoffgestehungskosten sind bei SMR zwar deutlich geringer, jedoch stellte sich die PEM-Elektrolyse durch die Möglichkeit der Sauerstoffbereitstellung bei ausreichend hohen  $O_2$ -Bezugskosten als kompetitive Alternative dar. Am Beispiel von Japan variierten die  $O_2$ -Bezugskosten in den betrachteten Krankenhäusern stark ( 0,46 - 77,27 €/Nm<sup>3</sup> - Kurs 25.11.2021), weshalb sich ein Vorteil gegenüber SMR nur bei sehr hohen Sauerstoffkosten ergab. [37]

Der Einsatz von Elektrolyseuren zur Sauerstoffbereitstellung in Krankenhäusern wurde 2021 erneut von Maggio et al. [90] aufgegriffen, welche die Wirtschaftlichkeit eines Systems aus PV-Anlage und alkalischem Elektrolyseur in Süditalien testeten. Auf Basis einer Amortisationszeit von 15 Jahren, wurden jene minimalen Sauerstoffbezugskosten von Krankenhäusern unterschiedlicher Größen analysiert, ab welchen das System wirtschaftlich rentabel ist. Abbildung 36 zeigt eine graphische Darstellung des untersuchten Systems.

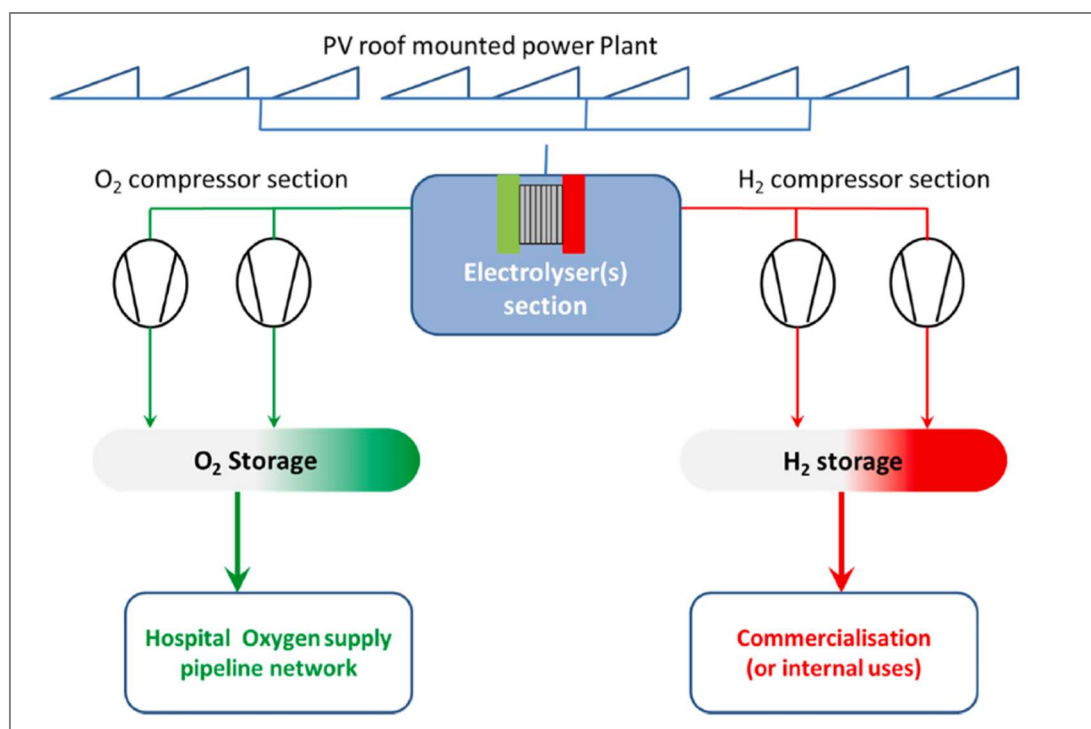


Abbildung 36: Elektrolyse-Sauerstoff für medizinische Anwendungen. [89]

Berücksichtigt wurden dabei unterschiedliche Szenarien, wie beispielsweise der Verkauf des simultan generierten Wasserstoffs zu marktüblichen Preisen oder etwaige steuerliche Begünstigungen im Falle von Non-Profit-Krankenhäusern. Die Ergebnisse zeigen, dass die minimalen Sauerstoffbezugskosten für einen rentablen Betrieb stark von der Größe des Krankenhauses, ausgedrückt durch die Bettenanzahl, abhängig sind. So liegen diese für einen rentablen Betrieb des Elektrolysesystems bei über 5 €/kg  $O_2$  für kleine Krankenhäuser (<100 Betten), bei etwa 4 €/kg  $O_2$  für ein 200-Betten-Krankenhaus und bei ca. 3 €/kg  $O_2$  für 300 Betten und mehr. [90] Bei einer gleichzeitigen Verwendung des Elektrolyse-Wasserstoffs zur lokalen Strom- und Wärmebereitstellung könnte eine Unabhängigkeit vom Stromnetz und



somit Versorgungssicherheit gewährleistet werden, wodurch sich Vorteile in Ländern mit einer instabilen Stromversorgung ergäben. Zudem wären gleichzeitig CO<sub>2</sub>-Einsparungen in jenen Bereichen erzielbar.

Ein Konzept zur gleichzeitigen Deckung von Strom-, Wärme- und Sauerstoffbedarf, wie es in Abbildung 37 ersichtlich ist, wird künftig von Maggio et al. untersucht und hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit untersucht.

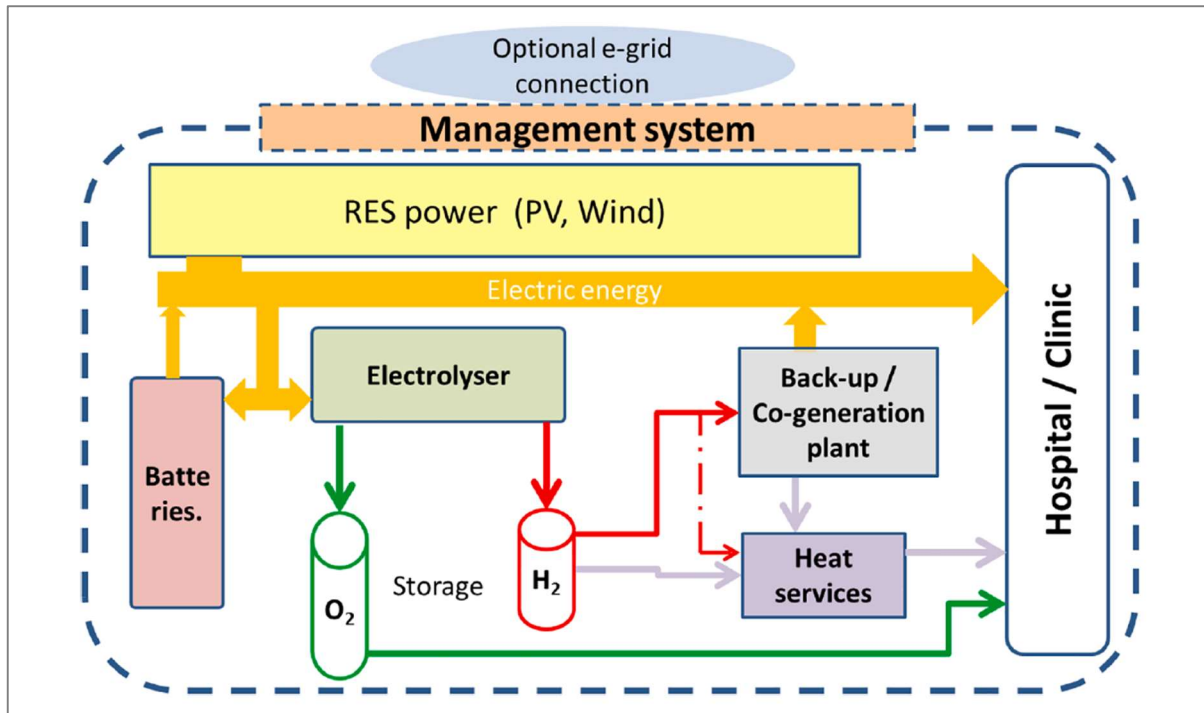


Abbildung 37: Co-Generation-Anlage zur simultanen Strom-, Wärme- und Sauerstoffversorgung von Krankenhäusern. [89]

Es wird ersichtlich, dass auch der Medizinsektor ein lukratives Verwendungspotential mit hohem Sauerstoffbedarf erschließt, welches durch die gegebene Reinheit von Elektrolyse-Sauerstoff ideal über jenen gedeckt werden kann.

### 7.13 Ammoniakindustrie

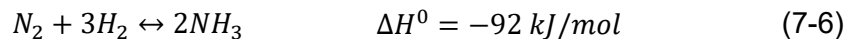
Im Rennen um die Energieträger unserer Zukunft nimmt auch der Ammoniak (NH<sub>3</sub>) eine zunehmend bedeutendere Rolle ein. Das vieratomige Molekül fungiert als synthetischer und kohlenstofffreier Wasserstoffspeicher und weist im Vergleich zu reinem Wasserstoff wesentliche Vorteile in der Speicherung auf, wodurch er sich bestens als grüner Energieträger eignet. [93]

Mit einem Wert von 33,3 kWh/kg (siehe Tabelle 1) weist Wasserstoff den höchsten gravimetrischen Heizwert aller Brennstoffe auf, sein volumetrischer Heizwert ist hingegen sehr gering. Im flüssigen Zustand erfolgt die Speicherung von Wasserstoff bei ca. 20K (-253,15°C) und einer Dichte von 71 kg/m<sup>3</sup>, woraus eine volumetrische Energiedichte von

2,4 kWh/l resultiert. Jedoch sind rund 30% der als Heizwert im Wasserstoff gespeicherten Energie für die Verflüssigung notwendig. Im Gasförmigen Zustand erfolgt die Speicherung von Wasserstoff bei Drücken von etwa 700 bar, einer Dichte von 40 kg/m<sup>3</sup> und volumetrischen Energiedichten von etwa 1,35 kWh/l. Zur Komprimierung sind in etwa 12% des H<sub>2</sub>-Heizwertes aufzuwenden. [93]

Die Speicherung von Ammoniak gestaltet sich hingegen aufgrund seiner chemischen Eigenschaften wesentlich einfacher und energieärmer. Unter Normalbedingungen (0°C und 1 atm) ist Ammoniak gasförmig bei einer Dichte von 0,73 kg/m<sup>3</sup>. Die Verflüssigung erfolgt bereits bei einer Temperatur von -33°C und einer korrespondierenden Dichte von 0,68 kg/l. Bei einem Druck von 9 bar lässt sich Ammoniak schon bei 20°C verflüssigen. Der Heizwert von flüssigem Ammoniak liegt bei 5,2 kWh/kg und ist somit etwa halb so hoch wie jener von Benzin. Im Vergleich zu flüssigem Wasserstoff beläuft sich der Heizwert des Ammoniaks nur auf ein Sechstel, die energieeffizientere Speicherung des Ammoniaks ist jedoch wesentlich vorteilhafter. Aus diesem Grund wird die Nutzung des Ammoniak als Kraftstoff gegenüber dem Wasserstoff von vielen Akteuren bevorzugt. [93]

Weltweit werden jährlich ca. 235 Mio. Tonnen (2020) [94] Ammoniak hergestellt, wobei der Großteil für die Düngemittelproduktion aufgewandt wird. Das dabei am häufigsten angewandte Verfahren ist das Haber-Bosch-Verfahren, bei welchem gasförmiger Wasserstoff und Stickstoff an einem Eisenoxid-Katalysator bei einem Druck von ca. 200 bar und einer Temperatur von etwa 450°C nach folgender Gleichung (7-6) reagieren: [93], [94]



Als Ausgangsstoffe können unterschiedliche Kohlenwasserstoffe sowie Kohle herangezogen werden, jedoch dominiert die Dampfreformierung von Erdgas mit einem Anteil von 77% der weltweiten Produktion. [94] Aus diesem Grund wird nachfolgend auf das erdgasbasierende UHDE-Verfahren zur Ammoniakherstellung eingegangen. Das Verfahrensschema des UHDE-Verfahrens ist in Abbildung 38 dargestellt.

Im ersten Prozessschritt des UHDE-Verfahrens wird der Schwefelgehalt des Erdgases reduziert, da dieser ansonsten zu hoch für den Katalysator des Primärreformers wäre. Im Primärreformer wird das Erdgas (CH<sub>4</sub>) endotherm mit Wasserdampf (H<sub>2</sub>O) in Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und Kohlenmonoxid (CO) umgesetzt. Dabei wird im Primärreformer mit einem Methanüberschuss gearbeitet, welches anschließend im Sekundärreformer mit Luft verbrannt wird. Während der Luftsauerstoff als Oxidationsmittel im Verbrennungsprozess verbraucht wird, bleibt der Luftstickstoff als Reaktionsprodukt über. Durch kontrollierte Prozesssteuerung wird im Sekundärreformer ein Wasserstoff-Stickstoff-Verhältnis des Synthesegases von 3:1 eingestellt, welches gemäß Gleichung (7-6) für die Ammoniaksynthese benötigt wird. Dabei kann die Exothermie der Verbrennungsreaktion zur Dampferzeugung für den Primärreformer genutzt werden. [94]



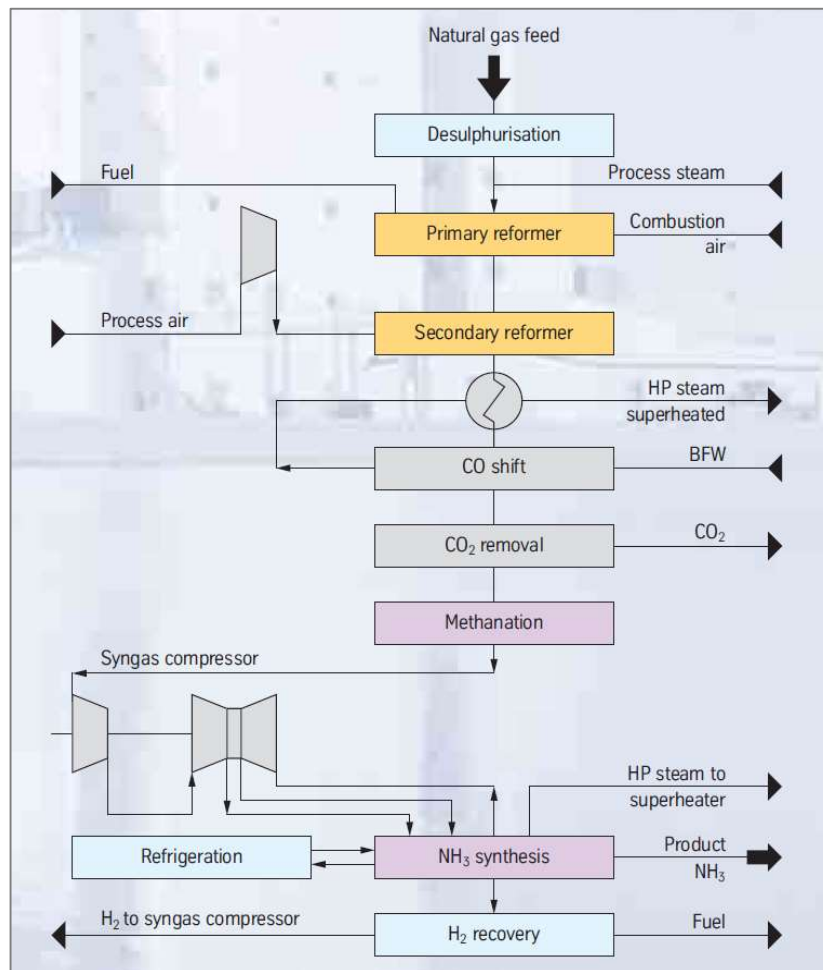
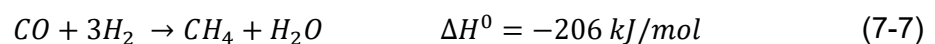


Abbildung 38: Verfahrensschema der Ammoniaksynthese auf Erdgasbasis nach dem UHDE-Verfahren. [95]

Das im Synthesegas enthaltenen Kohlenmonoxid wird anschließend zweistufig gemäß der Wassergas-Shift-Reaktion (siehe Formel (6-3)) in weiteren Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid umgewandelt. Auch das Kohlenstoffdioxid muss aus dem Synthesegas entfernt werden. Dies wird z.B. mittels n-Methyldiethanolamin oder Kaliumkarbonat realisiert. [94]

Da selbst geringe Verunreinigungen an Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) im Synthesegas den Eisenoxiddkatalysator der Ammoniaksynthese vergiften würden, müssen diese im Zuge der Gasnachbehandlung zu Methan gemäß Formel (7-7) und (7-8) umgewandelt werden: [94]



Das Methan nimmt nicht an der Synthese-Reaktion teil, das entstandene Wasser muss jedoch durch Kondensation entfernt werden. [94]

Das aufbereitete Synthesegas wird anschließend in den Ammoniakreaktor geleitet. Die Synthesereaktion ist exotherm (siehe Formel (7-6)), daher muss das Reaktionsgas gekühlt werden. Hochdruckdampf kann zur Dampferzeugung ausgekoppelt werden, wodurch die Prozessenergie bestmöglich genutzt werden kann. Der erzeugte Ammoniak wird durch Kühlung in flüssiger Form aus dem Reaktor entfernt, das restliche Synthesegas wird im Kreislauf wieder zurück in den Ammoniakreaktor geleitet. [94]

Der Gesamtenergiebedarf für das beschriebene Verfahren liegt zwischen 27,6 bis 30,1 GJ/t Ammoniak, woraus ein Gesamtwirkungsgrad, bezogen auf den Heizwert des flüssigen Ammoniaks von 5,2 kWh/kg, zwischen 62,2 und 67,8 resultiert. [94]

### 7.13.1 Grüner Ammoniak durch Wasserelektrolyse

Um den Verbrauch von fossilem Erdgas zu reduzieren und somit die umwelttechnische Performance des Verfahrens zu verbessern, kann grüner Elektrolyse-Wasserstoff in den Prozess eingekoppelt werden. Der Bedarf an Erdgas zur Wasserstofferzeugung über Dampfreformierung würde dadurch reduziert werden und es müsste theoretisch nur der Erdgasbedarf zur Bereitstellung des Stickstoffs im Sekundärreformer gedeckt werden. In der Praxis wird die Produktionskapazität gegenwärtiger Elektrolyseure nicht ausreichen, um den Gesamtbedarf an Wasserstoff für die Ammoniaksynthese gänzlich eigenständig bereitzustellen, jedoch wäre zumindest ein Teil des Erdgases zur Wasserstofferzeugung durch die Substitution mit Elektrolyse-Wasserstoff vermeidbar. Die Einbindung des Elektrolyse-Wasserstoffs würde dabei entweder zwischen Primär- und Sekundärreformer (1) oder direkt in den Sekundärreformer (2) erfolgen (siehe Abbildung 39). Eine Einbindung in den Primärreformer wäre aus thermodynamischer Sicht ungünstig, da der Prozess endotherm ist und somit zusätzlich thermischer Ballast hinzugefügt würde. Die Einbindung von Elektrolyse-Wasserstoff würde zudem kleineren Ausführungen der Prozessaggregate ermöglichen, wodurch sich auch die kapitalgebundenen Kosten verringern würden. Der simultan generierte Elektrolyse-Sauerstoff kann gleichzeitig als Oxidationsmittel in einem mit Ammoniak befeuerten BHKW eingesetzt werden, wodurch vollständig kohlenstofffreie Wärme und Elektrizität bereitgestellt würde, da die Verbrennung von Ammoniak lediglich in der Bildung von Stickstoff und Wasser resultiert. Thermisch gebildete Stickoxide können dabei durch einen Ammoniaküberschuss mittels selektiver katalytischer Reduktion zu molekularem Stickstoff und Wasser umgewandelt und somit vermieden werden.

Die so erzeugte Wärme kann in die bestehende Prozessführung eingekoppelt werden und auch der aus der Verbrennung gewonnene elektrische Strom kann zur Versorgung der Neben- und Hilfsaggregate herangezogen werden. Eine Darstellung der beschriebenen Prozessmodifikation ist in folgender Abbildung 39 gegeben.

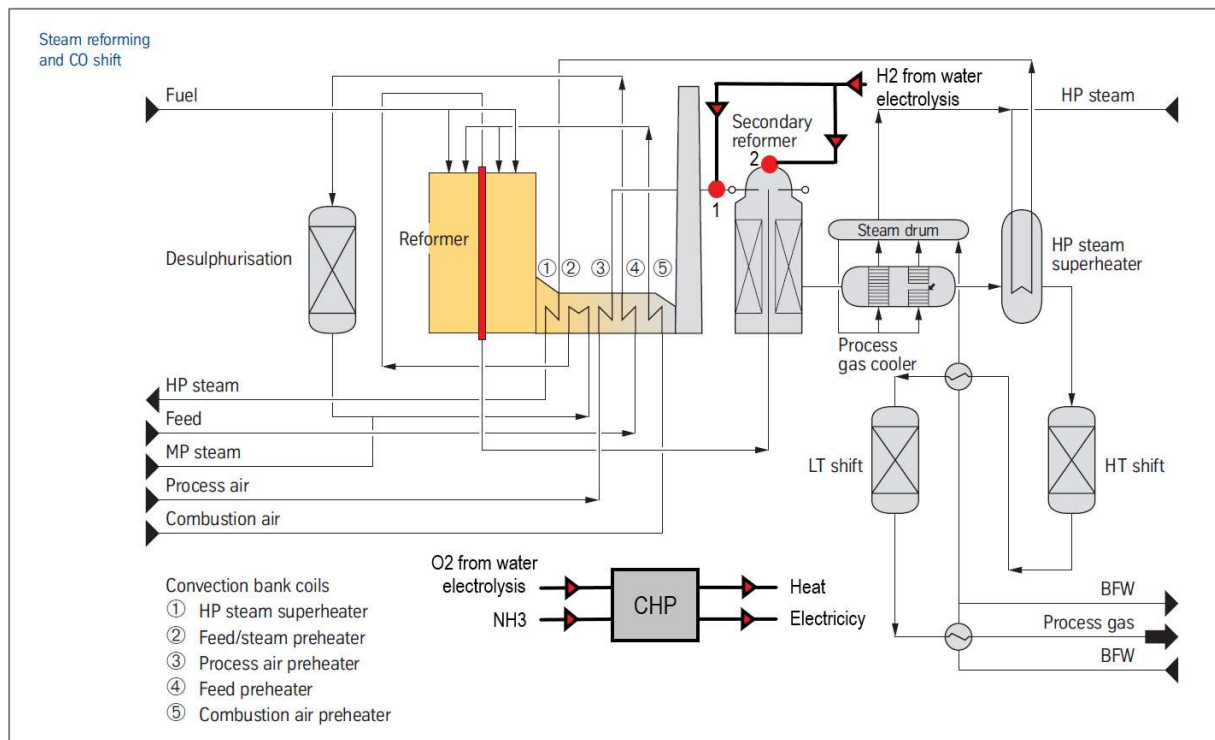


Abbildung 39: Einbindung der Wasserelektrolyse in das UHDE-Verfahren. Modifiziert nach [95].

Der durch grünen Wasserstoff eingekoppelte grüne Anteil des auf diese Weise erzeugten Ammoniaks hätte weitreichenden Einfluss auf die Einbindung erneuerbarer, nachhaltiger Energien in nachgeschaltete Industrien wie etwa der Düngemittelindustrie (z.B. Salpetersäure, Ammoniumnitrat, Salpetersäure) oder der Melaminindustrie (Kunstharze, Leime, etc.), welche den Ammoniak als Rohstoff in deren Herstellungsverfahren verwenden. Es könnte dadurch die Umweltbilanz jener Großindustrien durch die vorgeschaltete Einbringung grüner Energie wesentlich verbessert werden, ohne dabei Veränderungen in den jeweiligen Verfahrensausprägungen (z.B. Anlagenkomponenten, Lager, Distributionswege, etc.) vornehmen zu müssen. Ebenso müssten bestehende Anlagen zur Ammoniakherstellung lediglich um die Elektrolyse- sowie BHKW-Einheit ergänzt werden und könnten ohne weitere verfahrenstechnische Änderungsmaßnahmen weiterhin betrieben werden. Diese Strategie zur Verbesserung der Nachhaltigkeit der beschriebenen Industrien sollte besonders aus wirtschaftlicher Perspektive interessant für Anlagenbetreiber sein.

Pilotanlagen, in denen grüner Wasserstoff in bestehende Ammoniakanlagen implementiert werden soll, sind derzeit in Planung bzw. Ausführung und sollen bis 2023 fertiggestellt werden. [96], [97] Allerdings erfolgt hier die Einbindung der Wasserelektrolyse ohne die Nutzung des Elektrolyse-Sauerstoffs. Diese Potential sollte nicht ungenutzt bleiben. Entlang des Herstellungspfadens von Stickstoffdüngern könnte der Elektrolyse-Sauerstoff des Weiteren in der Herstellung von Salpetersäure als Oxidationsmittel zur katalytischen Verbrennung von Ammoniak herangezogen werden. [94]

Weitere Untersuchungen zur Prozessführung von modifizierten Verfahren zur Ammoniakherstellung und der weiteren Produktkette sind Gegenstand derzeitiger

Forschungsarbeiten und werden Gegenstand künftiger Forschungsarbeiten am Lehrstuhl der Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes an der Montanuniversität Leoben sein.

## 8 Ergebnisse und Diskussion

Als Diskussionsgrundlage dient nun folgende Tabelle 4, welche alle erhobenen Sauerstoffverwendungspotentiale zusammenfasst.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Sauerstoffverwendungspotentiale.

Sektor	Einsatzbereich	Verwendungszweck
Eisen- und Stahlindustrie	Hochofen	Sauerstoffanreicherung Heißwind
	LD-Konverter	Sauerstoffblasen
	Elektrolichtbogenofen	Injektionssauerstoff, Sauerstoff zur Nachverbrennung
	Erwärmungsöfen	Sauerstoffanreicherung Verbrennungsluft
Glasindustrie	Glasschmelzöfen	Sauerstoffanreicherung Verbrennungsluft, Oxy-Combustion
Zementindustrie	Drehrohröfen	Sauerstoffanreicherung Verbrennungsluft, Oxy-Combustion
Kalkindustrie	Kalköfen	Sauerstoffanreicherung Verbrennungsluft, Oxy-Combustion
Magnesiaindustrie	Magnesiaöfen	Sauerstoffanreicherung Verbrennungsluft, Oxy-Combustion
Synthesegas-Herstellung	Vergaser	Sauerstoff als Vergasungsmittel
Wärme- und Stromerzeugung	IGCC-Kraftwerke	Sauerstoff als Vergasungsmittel
	PtG-basierte Kombinationskraftwerke	Sauerstoffanreicherung Verbrennungsluft, Oxy-Combustion
	KWK-Kraftwerk mit H <sub>2</sub> -Erdgasbefeuern	Sauerstoffanreicherung Verbrennungsluft
Zellstoff- und Papierindustrie	Drehrohröfen	Sauerstoffanreicherung Verbrennungsluft, Oxy-Combustion
	Recovery-Boiler	Sauerstoffanreicherung Verbrennungsluft
	Bleichanlage	Delignifizierung, Sauerstoff-Bleichen
Müllverbrennung	Brennaggregat	Sauerstoffanreicherung Verbrennungsluft
Abwasseraufbereitung	Klärbecken	Biologische Reinigungsstufe, Reinigung von Mikroschadstoffen mittels Ozon
Medizin	Behandlungen	Medizinischer Sauerstoff
Ammoniakindustrie	Brennaggregat	Oxy-Combustion
Salpetersäureherstellung	Reaktor	Oxidationsmittel/Reaktand

Aus Tabelle 4 wird klar ersichtlich, dass Sauerstoff in der Industrie hauptsächlich als Oxidationsmittel in Verbrennungsprozessen eingesetzt wird. Grund dafür sind die Vorteile der Verbrennung mit reinem Sauerstoff anstelle von Luft. So führt die Oxy-Combustion zu besseren Wirkungsgraden (steigend mit höherer Prozesstemperatur), geringeren Schadstoffemissionen ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ), deutlich besseren Wärmeübertragungsverhältnissen und geringeren Brennstoffverbräuchen. Bei bestehenden Brenneranlagen besteht die Möglichkeit einer einfachen Nachrüstung auf Oxy-Combustion, wodurch sich Leistungssteigerungen erzielen lassen. Durch die Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel lassen sich ebenso Ersatzbrennstoffe mit niedrigen Heizwerten verbrennen, wodurch sich das Spektrum an verwertbaren Ersatzbrennstoffen beispielsweise in der Zementherstellung oder in Müllverbrennungsanlagen erweitert. Mit steigendem Anteil an Sauerstoff in der Verbrennungsluft (bzw. bei reiner Oxy-Combustion) verringert sich auch die Abgasmenge erheblich, wodurch Rohrleitungssysteme kleiner und somit kostenärmer ausfallen können und sich auch der Aufwand der Abgasreinigung deutlich reduziert. Bei reinen Sauerstoffverhältnissen besteht das Abgas im Wesentlichen aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , wodurch sich auch die Sequestrierung von  $\text{CO}_2$  im Sinne von CCU bzw. CCS wesentlich einfacher und kosteneffizienter gestaltet.

Die Wirtschaftlichkeit der Bereitstellung des Sauerstoffs über Wasserelektrolyse resultiert aus dem Vergleich mit alternativen Sauerstoffherstellungsverfahren, wobei hier die kryogene Luftzerlegung als kosteneffizienteste Variante stellvertretend als Alternative herangezogen wird. Wie bereits in Kapitel 7.4.3 anhand eines Beispiels erläutert, ist die Sauerstoffproduktion mittels Wasserelektrolyse begrenzt und fällt im Vergleich zu kryogenen Luftzerlegungsanlagen um ein Vielfaches geringer und kostenintensiver aus. Sofern nicht auch der bei der Elektrolyse erzeugte Wasserstoff im jeweiligen Betrachtungsszenario gleichzeitig genutzt werden kann, wird sich die Bereitstellung von Sauerstoff über Wasserelektrolyse aus Kostengründen nicht rentieren. Geht man jedoch davon aus, dass der Bedarf an grünem und somit mittels Elektrolyse hergestelltem Wasserstoff in Zukunft stark ansteigen wird, wird sich auch ein beachtliches Angebot an Elektrolyse-Sauerstoff ergeben, woraus attraktive Geschäftsmodelle resultieren könnten. Sollte Wasserstoff künftig in allen Energiesektoren (Wärme, Elektrizität, Mobilität, etc.) vermehrt eingesetzt werden, so wird sich auch eine engmaschige Infrastruktur an Elektrolyseuren etablieren, wodurch Transportwege minimiert und somit auch kosteneffizientere Konzepte resultieren können. Die Betrachtungen der jeweiligen Industriesektoren haben verdeutlicht, dass die Rentabilität der Implementierung des Elektrolyse-Systems von einer Vielzahl an Faktoren abhängig ist und in jedem Fall für ein jeweiliges Vorhaben spezifisch erhoben werden müssen. Jedoch gibt es einige wenige Faktoren, die einen signifikanten Lenkungseffekt erzielen können. Darunter fällt der künftige  $\text{CO}_2$ -Preis, welcher mit zunehmender Verteuerung einen Nachteil für fossile Energieträger schafft und dadurch die Konkurrenzsituation für erneuerbare Technologien, darunter auch die Elektrolyse von Wasser zur Wasserstoffherstellung, verbessert. Des Weiteren spielen legislatorische Rahmenbedingungen wie z.B. die Bezugskosten für Überschussstrom aus erneuerbaren Energien, mit welchem die Elektrolyse betrieben wird, eine wesentliche Rolle. Je niedriger diese Bezugskosten, desto

wirtschaftlicher lässt sich der grüne Wasserstoff erzeugen. Daraus wird verdeutlicht, dass vor Allem politische Entscheidungen einen großen Einfluss auf künftige Entwicklungen der Wasserstoffwirtschaft haben.

Neben diesen Lenkungseffekten spielt auch die eigentliche Technologieentwicklung der Elektrolyse eine wesentliche Rolle. Hierbei sind verbesserte Wirkungsgrade und längere Lebensdauern bestimmend, um einen Anreiz für künftige Investitionen in Wasserelektrolyseure zu schaffen. Verbesserungen im Bereich der Grundlastfähigkeit sowie der Lastflexibilität, wie sie in Kapitel 6.6.4 erläutert wurden, sind hinsichtlich des Einsatzes bei volatilen Stromnetzverhältnissen essenziell. Des Weiteren ist die Skalierung von Elektrolyseuren in Richtung größerer Baugrößen, zur Deckung von höheren Wasserstoffbedarfen, ein entscheidender Faktor. Der größte PEM-Elektrolyseur mit einer Nominalleistung von 100 MW ist bereits in Planung. [27]

In Einsatzgebieten, bei denen es zur gleichzeitigen Nutzung von Sauerstoff und Wasserstoff kommt, verbessert sich dadurch die Wirtschaftlichkeit des Gesamtsystems der Elektrolyse. Dies wurde beispielsweise in Bereich der Synthesegas-Herstellung (Kapitel 7.7) sowie im Bereich der Wärme- und Stromerzeugung (Kapitel 7.8) aufgezeigt. Optimalerweise sollte auch die entstehende Abwärme des Elektrolyseurs genutzt werden, um die Systemeffizienz zu maximieren. Kommt es in einem Einsatzgebiet zur reinen Sauerstoffverwendung, könnte der simultan erzeugte Wasserstoff für externe Anwendungen bereitgestellt bzw. verkauft werden, wie es am Beispiel der Abwasseraufbereitung (Kapitel 7.11) gezeigt wurde. Da viele der genannten Produktionsanlagen der jeweiligen Industriesektoren in etwa gleichmäßig auf nationaler Ebene verteilt sind, ließe sich dadurch eine Wasserstoffinfrastruktur unter mehr oder weniger geringen Transportdistanzen etablieren. Dadurch könnten sowohl die Bereitstellung und Implementierung von Wasserstoff großflächig vorangetrieben werden als auch die Wirtschaftlichkeit des Elektrolyse-Systems durch den Verkauf des Wasserstoffs verbessert werden. Hierfür wären ebenso die richtigen legislatorischen Rahmenbedingungen zu setzen.

Ein interessanter Einsatzort für Wasserelektrolyse resultiert aus der Sauerstoffverwendung für medizinische Zwecke. Da der Elektrolyse-Sauerstoff bereits in reiner Form anfällt, minimieren sich auch die erforderlichen Maßnahmen zur Gasaufbereitung für den Einsatz als Arzneimittel. Gerade die gegenwärtige Pandemiesituation verdeutlichte die Wichtigkeit einer gesicherten Sauerstoffversorgung in Krankenhäusern und zeigte auch, dass diese nicht immer aufrechterhalten werden konnte. Die Begründung liegt in den Lieferabhängigkeiten von medizinischem Sauerstoff. Durch die dezentrale Sauerstoffproduktion mittels Wasserelektrolyse vor Ort könnte dieses Problem gelöst werden. Dies wäre vor Allem für medizinische Standorte mit schlechter Infrastruktur oder hohem Risiko für Lieferengpässe (z.B. in Entwicklungsländern, Krankenhäuser an abgelegenen Standorten, etc.) von großer Relevanz. Ebenso ermöglicht der anfallende Wasserstoff die dezentrale und unabhängige Versorgung der Einrichtungen mit Strom und Wärme durch entsprechende KWK-Anlagen.

Mit der steigenden Nachfrage nach grünem Ammoniak steigt auch die Nachfrage an Elektrolyseuren, da grüner Wasserstoff zur Herstellung des Ammoniaks zur Verfügung



gestellt werden muss. Das beschriebene modifizierte UHDE-Verfahren hat gezeigt, dass auch der Elektrolyse-Sauerstoff nachhaltig in den Prozess eingekoppelt werden kann und die Bereitstellung von vollständig dekarbonisierter Wärme und Elektrizität ermöglicht. Über den zunehmend grünen Anteil im Ammoniak können auch Umweltbilanzen nachgeschalteter Industrien (Düngemittelproduktion) verbessert werden.

Durch die vorliegende Arbeit sollte verdeutlicht werden, dass Sauerstoff in zahlreichen Verwendungsgebieten Einsatz findet, wo er wesentlich zu Effizienzsteigerungen und verbesserten Prozessverhältnissen beiträgt, oder als überlebenswichtiges Arzneimittel fungiert. Dadurch sollte aufgezeigt werden, dass die Abgabe von Elektrolyse-Sauerstoff an die Atmosphäre ohne weitere Nutzung einer Verschwendung eines wertvollen Rohstoffes gleicht, welcher zuvor unter hohem Energieaufwand erzeugt werden musste. Es soll dadurch ein Anreiz für weitere Forschungsarbeiten geschaffen werden, um das System der Wasserelektrolyse bestmöglich und unter holistischer Nutzung aller aufwendig generierten Produkte erfolgreich in die zukünftige Energiewirtschaft zu integrieren.

## 9 Zusammenfassung

Der über die letzten Jahrzehnte zunehmend ausgeübte negative Einfluss des Menschen auf das Weltklima erfordert nun einen Paradigmenwechsel in der globalen Energiebereitstellung, damit zukünftige Generationen nicht durch unser vergangenes und gegenwärtiges Verhalten eingeschränkt werden. Im Sinne der Nachhaltigkeit müssen THG-Emissionen schnellstmöglich und in größtmöglichem Umfang reduziert werden, mit dem Ziel, eine dauerhafte klimaneutrale Energiebereitstellung etablieren zu können. Die steigende Anzahl an weltweit veröffentlichten Wasserstoffstrategien indiziert, dass Wasserstoff von vielen Akteuren als Schlüsselement in der bevorstehenden Energiewende wahrgenommen wird. Durch die zahlreichen Wandlungsmöglichkeiten der im Wasserstoff gespeicherten chemischen Energie in Wärme, Kraft und elektrischen Strom ließe sich die gesamte Energiewirtschaft auf Basis des zweiatomigen Energieträgers neugestalten, zumal Wasserstoff in gebundener Form reichhaltig auf der Erde vorhanden ist.

Um die notwendigen Reduktionen von THG-Emissionen erzielen zu können, müssen Abhängigkeiten von fossilen Energieträgern zur Gänze gelöst werden und zunehmend mehr erneuerbare Energien in das Stromnetz integriert werden. Dadurch entsteht ein kontinuierlich steigender Bedarf an Energiespeichern, da die Volatilität des Stromnetzes mit steigendem Anteil erneuerbarer Energien zunimmt und somit Ausgleichsmechanismen zur Sicherstellung eines stabilen Stromnetzes benötigt werden. Einen solchen Ausgleichsmechanismus bietet das System der Wasserelektrolyse, wodurch elektrischer Strom in Wasserstoff in Form von chemischer Energie zwischengespeichert und bei Bedarf in Wärme, Strom oder Kraft rückgewandelt werden kann. Ebenso ist die Langzeitspeicherung von Wasserstoff in z.B. unterirdischen Salzkavernen und ausgeschöpften Erdgaslagerstätten möglich, wodurch saisonale Schwankungen ausgeglichen werden können. Des Weiteren kann Wasserstoff in reiner Form in begrenzten Mengen und nach Umwandlung mit CO<sub>2</sub> zu SNG unbegrenzt in die bestehende Erdgasinfrastruktur eingespeist werden. Die Wasserelektrolyse bietet zudem die einzige Möglichkeit, grünen und somit CO<sub>2</sub>-freien Wasserstoff herzustellen.

Die Erläuterung der unterschiedlichen Herstellungspfade hat gezeigt, dass Wasserstoff gegenwärtig fast ausschließlich aus fossilen Energieträgern hergestellt wird. Dabei wird er zum Großteil am Erzeugungsort verbraucht, lediglich 5% der weltweit produzierten Wasserstoffmenge wird am Gasmarkt gehandelt. Gängige Methoden sind die Dampfreformierung, die partielle Oxidation, die autotherme Reformierung sowie die Kohlevergasung. Den weltweit größten Anteil (ca. 68%) nimmt die Dampfreformierung aus Erdgas (SMR) ein. Der Anteil mittels Elektrolyse hergestellten Wasserstoffs beläuft sich weltweit auf weniger als 1 %. Eine aktuell intensiv beforschte und diskutierte Herstellungsmethode ist die Methanpyrolyse, woraus türkiser Wasserstoff resultiert. Der Vorteil der Methanpyrolyse liegt darin, dass der abgetrennte Kohlenstoff des

Methanmoleküls in fester Form anfällt, und somit nicht als CO<sub>2</sub> an die Atmosphäre abgegeben wird. Dadurch erleichtert sich die Handhabung des Kohlenstoffs, welcher in weiterer Folge als Rohstoff weiterverwendet werden kann. Weitere nachhaltige Herstellungsverfahren wie die thermochemische und photochemische Herstellung von Wasserstoff, sowie die Wasserstoffherstellung aus Stoffwechselprozessen und Algen, befinden sich derzeit noch im Forschungsstadium.

Der Vergleich der Wasserstoffgestehungskosten hat gezeigt, dass die Herstellung von Wasserstoff mittels Elektrolyse in etwa drei- bis viermal teurer ist im Vergleich zu SMR. Als Nebenprodukt bei der Wasserelektrolyse fällt elementarer Sauerstoff im Massenverhältnis 8:1 an, welcher in der Regel ohne weitere Nutzung an die Atmosphäre abgegeben wird. Bei Wirkungsgraden von etwa 60% (bezogen auf den Heizwert von Wasserstoff) bedeutet das, dass ein Großteil der aufgewandten elektrischen Energie durch die Nichtnutzung des Sauerstoffs verloren geht. Zur Untersuchung von potenziellen Verwendungsmöglichkeiten des Elektrolyse-Sauerstoffs wurden Industriezweige mit hohen Sauerstoffverbräuchen hinsichtlich ihrer Sauerstoffverwendung erläutert sowie die Integration von Elektrolyse-Sauerstoff diskutiert.

In der Eisen- und Stahlindustrie wird Sauerstoff entlang der verschiedenen Herstellungsrouten von Stahl unterschiedlich eingesetzt. Bei der konventionellen Hochofenroute wird Sauerstoff dem Heißwind des Hochofens zur Leistungssteigerung beigemischt oder aber über Koaxiallanzen gemeinsam mit Kohlestaub zugeführt. Des Weiteren wird reiner Sauerstoff zum Frischen des Roheisens eingesetzt. Entlang der Direktreduktionsroute ergibt sich das Sauerstoffverwendungspotential im Elektrolichtbogenofen. Ein weiteres Verwendungspotential erschließt sich aus der Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft der Erwärmungsöfen im Warmwalzwerk.

In der Glasherstellung kann der Einsatz von Sauerstoff zur Steigerung der Energieeffizienz je nach Ofentyp um bis zu 45% beitragen. Es wurden bereits unterschiedlichste Verbrennungskonzepte, von OEA bis Oxy-Combustion, erprobt und umgesetzt. Vorteile ergeben sich durch Brennstoffeinsparungen, verbesserte Wärmeübertragungsverhältnisse sowie geringere Kapitalkosten. Ebenso können Schadstoffe durch den Einsatz von Sauerstoff im Verbrennungsprozess reduziert werden. Die Brennersysteme in der Glasindustrie eignen sich zudem ideal für die Nachrüstung auf sauerstoffangereicherte Verbrennungskonzepte.

In der emissionsintensiven Zementindustrie kann elementarer Sauerstoff ebenfalls zur Anreicherung der Verbrennungsluft im Drehrohrofen verwendet werden. Besonders geeignet wären die Drehrohrofen für Oxy-Combustion und anschließendes CC („Carbon Capture“), da nur ein Drittel an Sauerstoff pro abgetrennter Einheit CO<sub>2</sub> benötigt wird. Der benötigte Sauerstoff kann jedoch gegenwärtig aufgrund der bisher realisierten Baugrößen nicht durch Elektrolyseure bereitgestellt werden, wodurch sich der Sauerstoffeinsatz auf die Anwendung zur Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft beschränkt. Ein interessanter Ansatz zur Verwertung des Elektrolyse-Wasserstoffs liegt

in der Synthetisierung von Methanol aus  $H_2$  und  $CO_2$ , wodurch weiteres  $CO_2$  aus dem Prozess verwertet werden könnte. Das Methanol würde dann als Brennstoff im Drehrohrofen eingesetzt werden. Die Betrachtung der Zellstoff- und Papierindustrie hat gezeigt, dass auch Konzepte zur Verwendung von Wasserstoff als Brenngas im Drehrohrofen existieren, wodurch beide Elektrolyse-Produkte Verwendung finden würden.

Sowohl in der Kalk- als auch in der Magnesiaherstellung kann Sauerstoff zur Erreichung der hohen notwendigen Prozesstemperaturen für die Dekarbonatisierung eingesetzt werden. Es ergeben sich die bereits mehrmals angeführten Vorteile der Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft.

In der Herstellung von Synthesegas hat die autotherme Vergasung mit reinem Sauerstoff den Vorteil geringere thermischer Stickoxidemissionen sowie den Vorteil, dass sich die Teerbildung stark reduziert bzw. Teere gänzlich zerstört werden. Dadurch kann das Verkleben von Anlagenkomponenten verhindert und dadurch die Anlagenlebensdauer verbessert werden. Aus der Literaturrecherche ging hervor, dass die Wasserelektrolyse erfolgreich in die Synthesegasherstellung implementiert werden kann, indem der Sauerstoff einerseits als Vergasungsmittel und der Wasserstoff andererseits zur Einstellung des gewünschten  $CO/H_2$ -Verhältnisses eingesetzt wird.

Auch im Kraftwerkssektor zur Bereitstellung von Wärme und Elektrizität konnte gezeigt werden, dass Elektrolyse-Sauerstoff entlang der verschiedenen Prozessrouten eingesetzt werden kann. Bei PtG-basierten Systeme wird der Sauerstoff entweder zur Anreicherung der Verbrennungsluft oder aber als alleiniges Oxidationsmittel (Oxy-Combustion) herangezogen, während der Elektrolyse-Wasserstoff der Umwandlung in SNG unterzogen wird und als Brenngas dem Prozess rückgeführt wird. Auch hier ergibt sich die Verwendung beider Elektrolyseprodukte. Bei IGCC-Kraftwerken wird der Sauerstoff, analog zur Synthesegasherstellung, als Vergasungsmittel eingesetzt, und ermöglicht dabei die Verkleinerung konventioneller Anlagen zur Sauerstoffherstellung (ASU), wodurch sich Kostenvorteile ergeben. Konzepte zur Befuerung einer KWK-Anlage mit Erdgas-Wasserstoffgemischen und OEA, durch welche ebenso der Vorteil der Nutzung beider Elektrolyseprodukte Wasserstoff und Sauerstoff gegeben wäre, sind derzeit noch im Forschungsstadium.

In der Zellstoff- und Papierindustrie kann Elektrolyse-Sauerstoff wie bereits angeführt im Verbrennungsprozess des Drehrohrofens als auch zur Entfernung des Restlignins nach dem Kochvorgang (Delignifizierung) sowie zum Sauerstoffbleichen eingesetzt werden. Die Implementierung der Wasserelektrolyse zur Substituierung der fossilen Brennstoffe im Verbrennungsprozess des Drehrohrofens mit Wasserstoff könnte in Zukunft zur signifikante Reduktion der THG-Emissionen in diesem Industriesektor beitragen.

Im Bereich der Müllverbrennungsanlagen ermöglicht der Einsatz von Sauerstoff im Verbrennungsprozess die Verwertung von alternativen Brennstoffen mit niedrigem Heizwert. Da sich die Sauerstoffbereitstellung über konventionelle Anlagen (ASU) oftmals aus Kostengründen nicht rentiert, könnte diese Lücke durch die Verwendung von Elektrolyse-

Sauerstoff geschlossen werden. Die Implementierung der Wasserelektrolyse wurde anhand einer Beispielanlage (WtE mit PtG und PEM-Elektrolyseur) demonstriert, wodurch sich auch im Sektor der Müllverbrennung ein Nutzungspotential für beide Elektrolyse-Produkte ergibt.

Bei der Abwasseraufbereitung wird Sauerstoff in der biologischen Reinigungsstufe sowie in Form von Ozon zur Reinigung von Mikroschadstoffen herangezogen. In der Betrachtung des Einsatzes von Elektrolyse-Sauerstoff in der Abwasseraufbereitung wurde dezidiert auf das Potential der Sektorenkopplung eingegangen. Durch die gleichmäßige und engmaschige Verteilung von Aufbereitungsanlagen auf nationaler Ebene resultiert das Potential, Elektrolyse-Wasserstoff für externe Zwecke zur Verfügung zu stellen, während die Elektrolyse-Produkte Sauerstoff und Wärme innerhalb der Aufbereitungsanlage genutzt werden können. Dadurch könnten Abwasseraufbereitungsanlagen künftig aktiv am Lastmanagement und somit zur Stabilisierung des Stromnetzes beitragen, wodurch sie zur Etablierung einer Wasserstoffinfrastruktur wesentlich beitragen können.

Aufgrund der hohen Reinheit des Elektrolyse-Sauerstoffs erschließt sich auch das Potential der Verwendung als Arzneimittel im Medizinsektor. Hier wurde ersichtlich, dass die dezentrale Herstellung von Sauerstoff und somit die Unabhängigkeit von Lieferketten einen Vorteil für abgelegene Krankenhäuser oder Krankenhäuser in instabilen Gegenden ergeben kann. Gleichzeitig wäre die unabhängige Versorgung mit elektrischem Strom und Wärme möglich, indem der Elektrolyse-Wasserstoff in entsprechenden KWK-Anlagen gewandelt wird.

Abschließend wurde auf die steigende Nachfrage von grünem Ammoniak eingegangen, welcher auf grünem Wasserstoff und somit auch auf der Wasserelektrolyse basiert. Durch die Modifikation des bewährten UHDE-Verfahrens konnte aufgezeigt werden, dass auch der Elektrolyse-Sauerstoff zur Bereitstellung von dekarbonisierter Energie in den Prozess eingekoppelt werden kann. Über die grüne Herstellung des Ammoniaks würden auch eine Reihe nachgeschalteter Industrien, allen voran die Düngemittelindustrie, hinsichtlich ihrer Umweltcharakteristik verbessert werden, ohne dabei Modifikationen bestehender Anlagen vornehmen zu müssen.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, potenzielle Verwendungsmöglichkeiten des Nebenprodukt-Sauerstoffs der Wasserelektrolyse aufzuzeigen. Dies konnte in einem breiten Feld an Industriesektoren umgesetzt werden, woraus in erster Linie die Erkenntnis gewonnen werden soll, dass das Nichtnutzen des Elektrolyse-Sauerstoffs der Verschwendung eines wertvollen und vielseitig einsetzbaren Rohstoffes gleicht. Dadurch sollte ein Anreiz für weiterführende Arbeiten in diesem Zusammenhang geschaffen werden. Die Umsetzung der angeführten Verwendungsmöglichkeiten muss nun in weiteren Schritten aus wirtschaftlicher sowie technischer Sicht untersucht werden. Dass die Wasserelektrolyse ein wesentlicher und wichtiger Bestandteil des zukünftigen Energiesystems sein kann, wurde in der vorliegenden Arbeit verdeutlicht aufgezeigt. Daher sollte die Einbindung dieser Technologie unter bestmöglicher Nutzung aller anfallenden Produkte sichergestellt werden.

## 10 Verzeichnisse

### 10.1 Literatur

- [1] J. Verne, *Die geheimnisvolle Insel: Alle drei Teile in einem Buch*, Bd. 1–3. Berlin: Zenodot, 2015.
- [2] R. Glaser, *Klimageschichte Mitteleuropas: 1000 Jahre Wetter, Klima, Katastrophen*. Darmstadt: Primus, 2001.
- [3] „IPCC\_AR6\_WGI\_SPM.pdf“.
- [4] P. Walden, „Rohstoffe und Werkstoffe im Wandel der Zeiten“, Siemensstadt: Siemens Konzern, 7. Dezember 1928.
- [5] Europäische Kommission, „Übereinkommen von Paris“, *Klimapolitik - European Commission*. [https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris\\_de](https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_de) (zugegriffen 15. Juli 2021).
- [6] World Energy Council, „International Hydrogen Strategies“. <https://www.weltenergieerat.de/publikationen/studien/international-hydrogen-strategies/> (zugegriffen 9. Oktober 2021).
- [7] Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking., *Hydrogen roadmap Europe: a sustainable pathway for the European energy transition*. LU: Publications Office, 2020. Zugegriffen: 13. Dezember 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://data.europa.eu/doi/10.2843/249013>
- [8] J. Adolf u. a., „Shell Wasserstoff-Studie Energie der Zukunft? Nachhaltige Mobilität durch Brennstoffzelle und H<sub>2</sub>“, 2017, doi: 10.13140/RG.2.2.25137.68969.
- [9] O. Lösch, E. Jochem, N. Ashley-Belbin, und G. Zesch, „Bewertung der Direktreduktion von Eisenerz mittels Elektrolyse-Wasserstoff“, Karlsruhe, März 2020. [Online]. Verfügbar unter: [https://irees.de/wp-content/uploads/2020/05/190430\\_IREES\\_EDUARD-Bewertung-Direktreduktion\\_final.pdf](https://irees.de/wp-content/uploads/2020/05/190430_IREES_EDUARD-Bewertung-Direktreduktion_final.pdf)
- [10] K. Blaum und H. Schatz, „Kernmassen und der Ursprung der Elemente“, *Phys. J.*, Nr. 2, 2006.
- [11] J. Töpler und J. Lehmann, Hrsg., *Wasserstoff und Brennstoffzelle: Technologien und Marktperspektiven*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. doi: 10.1007/978-3-662-53360-4.
- [12] Energie-Wiki, „Heizwert“, 2021. <https://wiki.energie-m.de/Heizwert> (zugegriffen 8. Oktober 2021).
- [13] A. A. Howe, „Hydrogen in metallic alloys“, *Mater. Sci. Technol.*, Bd. 33, Nr. 13, S. 1479–1480, Sep. 2017, doi: 10.1080/02670836.2017.1354748.



- [14] O. Babel, „Explosionsgrenzen“, 2021. <https://www.unternehmensberatung-babel.de/industriegase-lexikon/explosionsgrenzen/index.html> (zugegriffen 8. Oktober 2021).
- [15] TÜV Süd, „Herstellung von Wasserstoff“, 2021. <https://www.tuvsud.com/de-de/industrie/wasserstoff-brennstoffzellen-info/wasserstoff/herstellung-von-wasserstoff> (zugegriffen 13. September 2021).
- [16] European Commission. Joint Research Centre., *NPK: will there be enough plant nutrients to feed a world of 9 billion in 2050?* LU: Publications Office, 2012. Zugegriffen: 20. September 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://data.europa.eu/doi/10.2788/26603>
- [17] M. Kircher und T. Schwarz, Hrsg., *CO<sub>2</sub> und CO – Nachhaltige Kohlenstoffquellen für die Kreislaufwirtschaft*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020. doi: 10.1007/978-3-662-60649-0.
- [18] H. Watter, *Regenerative Energiesysteme: Grundlagen, Systemtechnik und Analysen ausgeführter Beispiele nachhaltiger Energiesysteme*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019. doi: 10.1007/978-3-658-23488-1.
- [19] Deutscher Bundestag - Wissenschaftliche Dienste, „Verwendung von Kohlendioxid in der chemischen Industrie“, 2009. Zugegriffen: 13. September 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.bundestag.de/resource/blob/406342/26ce37ac5912fc4245b9c3051f7c6757/WD-8-025-09-pdf-data.pdf>
- [20] Chemie Schule, „Wasserstoffherstellung“, 2021. <https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Wasserstoffherstellung> (zugegriffen 14. September 2021).
- [21] S. Schneider, S. Bajohr, F. Graf, und T. Kolb, „Verfahrensübersicht zur Erzeugung von Wasserstoff durch Erdgas-Pyrolyse“, *Chem. Ing. Tech.*, Bd. 92, Nr. 8, S. 1023–1032, Aug. 2020, doi: 10.1002/cite.202000021.
- [22] Wuppertal Institut für Klima, Umwelt und Energie, „RECCS-Studie. Kapitel 4-8“, 2008. Zugegriffen: 14. September 2021. [Online]. Verfügbar unter: [https://wupperinst.org/uploads/tx\\_wupperinst/RECCS\\_Endbericht\\_02\\_Kap4-8.pdf](https://wupperinst.org/uploads/tx_wupperinst/RECCS_Endbericht_02_Kap4-8.pdf)
- [23] P. Kurzweil, *Angewandte Elektrochemie: Grundlagen, Messtechnik, Elektroanalytik, Energiewandlung, technische Verfahren*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2020. doi: 10.1007/978-3-658-32421-6.
- [24] M. Cech, M. Knape, T. Wilfert, und C. Reiser, „Der abgasfreie Wasserstoff-Kreislaufmotor“, *MTZ - Mot. Z.*, Bd. 82, Nr. 4, S. 44–49, Apr. 2021, doi: 10.1007/s35146-021-0645-1.
- [25] K. Ghaib, *Das Power-to-Methane-Konzept*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2017. doi: 10.1007/978-3-658-19726-1.
- [26] M. Sterner und I. Stadler, Hrsg., *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. doi: 10.1007/978-3-662-48893-5.
- [27] European Commission's Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking, „REFHYNE“, 2021. <https://refhyne.eu/> (zugegriffen 28. Oktober 2021).



- [28] A. Tremel, *Electricity-based fuels*. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2018.
- [29] European Commission. Directorate General for Energy., Guidehouse., und Tractebel Impact., *Hydrogen generation in Europe: overview of costs and key benefits*. LU: Publications Office, 2020. Zugegriffen: 15. September 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://data.europa.eu/doi/10.2833/122757>
- [30] S. Pichlmaier, T. Hübner, und S. Kigle, „Elektrolyse – Die Schlüsseltechnologie für Power-to-X“. <https://www.ffe.de/publikationen/pressemeldungen/892-elektrolyse-die-schluesselftechnologie-fuer-power-to-x> (zugegriffen 15. September 2021).
- [31] Hürthner Stadtentwicklungsgesellschaft mbH, „Nebenprodukt-Wasserstoff | H2R Wasserstoff Rheinland“, 2020. <https://www.wasserstoff-rheinland.de/project/nebenprodukt-h2/> (zugegriffen 20. September 2021).
- [32] N. Gerhardt, J. Bard, R. Schmitz, M. Beil, M. Pfennig, und D. T. Kneiske, „Hydrogen in the energy system of the future: focus on heat in buildings.“, *Fraunhofer IEE*, S. 46, 2020.
- [33] P. Horng und M. Kalis, „Wasserstoff Farbenlehre - Rechtswissenschaftliche und rechtspolitische Kurzstudie“, *IKEM - Inst. Für Klimaschutz Energ. Mobil. EV*, S. 25, 2020.
- [34] M. Lehner, R. Tichler, H. Steinmüller, und M. Koppe, *Power-to-Gas: Technology and Business Models*. Cham: Springer International Publishing, 2014. doi: 10.1007/978-3-319-03995-4.
- [35] C. E. Baukal, *Oxygen-enhanced combustion*. Boca Raton: CRC Press, 2013. Zugegriffen: 6. Oktober 2021. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.crcnetbase.com/isbn/9781439862308>
- [36] M. Anderl u. a., „Klimaschutzbericht 2021“, Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2021.
- [37] T. Kato, M. Kubota, N. Kobayashi, und Y. Suzuoki, „Effective utilization of by-product oxygen from electrolysis hydrogen production“, *Energy*, Bd. 30, Nr. 14, S. 2580–2595, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.energy.2004.07.004.
- [38] M. Saxe und P. Alvfors, „Advantages of integration with industry for electrolytic hydrogen production“, *Energy*, Bd. 32, Nr. 1, S. 42–50, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.energy.2006.01.021.
- [39] M. Lehner, „Sauerstoffverbrauch Voestalpine Linz und Donawitz.“, Email vom 14. Juli 2021.
- [40] K.-R. Hegemann und R. Guder, *Stahlerzeugung: Integrierte Hüttenwerks- und Gasreinigungsanlagen*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2020. doi: 10.1007/978-3-658-29091-7.
- [41] S. Gara und S. Schrimpf, *Behandlung von Reststoffen und Abfällen in der Eisen- und Stahlindustrie*. Wien: Umweltbundesamt, 1998.
- [42] T. Hirth, „SuPER - Sustainable Production, Energy and Resources“, *Chem. Ing. Tech.*, Bd. 84, Nr. 7, S. 943–943, Juli 2012, doi: 10.1002/cite.201290061.
- [43] P. Felsbach, W. Sattelberger, und I. Metelko, „H2FUTURE: Weltweit größte ‚grüne‘ Wasserstoffpilotanlage erfolgreich in Betrieb gegangen“, 2019.

- <https://www.voestalpine.com/group/de/media/presseaussendungen/2019-11-11-h2future-weltweit-groesste-gruene-wasserstoffpilotanlage-erfolgreich-in-betrieb-gegangen/> (zugegriffen 4. Oktober 2021).
- [44] W. L. Kepplinger, „Wasserstoffmetallurgie“, Email vom 19. Juli 2021.
- [45] M. Hölling, M. Weng, und S. Gellert, „Bewertung der Herstellung von Eisenschwamm unter Verwendung von Wasserstoff“, Hamburg, 2019.
- [46] Republik Österreich, *Erneuerbaren-Ausbau-Gesetzespaket - EAG-Paket*. 2021, S. 101. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.ris.bka.gv.at/Dokumente/BgblAuth/BGBLA\\_2021\\_I\\_150/BGBLA\\_2021\\_I\\_150.pdf](https://www.ris.bka.gv.at/Dokumente/BgblAuth/BGBLA_2021_I_150/BGBLA_2021_I_150.pdf)
- [47] B. Kleimt, B. Dettmer, V. Haverkamp, T. Deinet, und P. Tassot, „Erhöhung der Energie- und Materialeffizienz der Stahlerzeugung im Lichtbogenofen“, *Chem. Ing. Tech.*, Bd. 84, Nr. 10, S. 1714–1724, Okt. 2012, doi: 10.1002/cite.201200076.
- [48] Schatz - Ingenieurbüro für Industrieanlagen, „Hubbalkenofen Voestalpine Linz“, 2006. <https://www.tbschatz.at/realisierte-projekte/metallurgische-anlagen/hubbalkenofen-voestalpine-linz-oesterreich/> (zugegriffen 5. Oktober 2021).
- [49] Fachverband der Glasindustrie - Wirtschaftskammer Österreich, Hrsg., „Jahresbericht 2020“, Wien, 2020. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.wko.at/branchen/ooe/industrie/glasindustrie/jahresbericht-glasindustrie-2020.pdf>
- [50] H. A. Schaeffer und R. Langfeld, *Werkstoff Glas*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. doi: 10.1007/978-3-642-37231-5.
- [51] Zement + Beton Handels- und Werbeges.m.b.H., Hrsg., „Zementerzeugung in Österreich“, Wien, 7. Auflage, 2017. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.zement.at/downloads/downloads\\_2017/Zementerzeugung\\_in\\_Oesterreich.pdf](https://www.zement.at/downloads/downloads_2017/Zementerzeugung_in_Oesterreich.pdf)
- [52] Verein Deutscher Zementwerke, Hrsg., „Zementindustrie im Überblick 2020/2021“, Berlin, 2020. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.vdz-online.de/wissensportal/publikationen/zementindustrie-im-ueberblick-2020-2021>
- [53] B. Eliasson, P. Riemer, und A. Wokaun, Hrsg., *Greenhouse gas control technologies: proceedings of the 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 30 August-2 September 1998, Interlaken, Switzerland*, 1st ed. Amsterdam ; New York: Pergamon, 1999.
- [54] S. Grönkvist, M. Bryngelsson, und M. Westermark, „Oxygen efficiency with regard to carbon capture“, *Energy*, Bd. 31, Nr. 15, S. 3220–3226, Dez. 2006, doi: 10.1016/j.energy.2006.03.002.
- [55] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Hrsg., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1. Aufl. Wiley, 2000. doi: 10.1002/14356007.
- [56] O. Marin, O. Charon, J. Dugue, S. Dukhan, und W. Zhou, „Simulating the Impact of Oxygen Enrichment in a Cement Rotary Kiln Using Advanced Computational Methods“, *Combust. Sci. Technol.*, Bd. 164, Nr. 1, S. 193–207, März 2001, doi: 10.1080/00102200108952169.

- [57] I. Szednyj und D. Brandhuber, „STAND DER TECHNIK ZUR KALK-, GIPS- UND MAGNESIAHERSTELLUNG“, *Umweltbundesamt GmbH*, S. 150, Wien, 2007.
- [58] The European Lime Association, Hrsg., „2019-2020 Activity Report“, Brüssel, 2020. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.eula.eu/2019-2020-eula-activity-report/>
- [59] F. P. Campo, C. Tua, L. Biganzoli, S. Pantini, und M. Grosso, „Natural and enhanced carbonation of lime in its different applications: a review“, *Environ. Technol. Rev.*, Bd. 10, Nr. 1, S. 224–237, Jan. 2021, doi: 10.1080/21622515.2021.1982023.
- [60] „Shaft Kiln“. [https://britishlime.org/education/popup\\_shaft\\_kiln.php](https://britishlime.org/education/popup_shaft_kiln.php) (zugegriffen 5. November 2021).
- [61] D. A. Granados, F. Chejne, und J. M. Mejía, „Oxy-fuel combustion as an alternative for increasing lime production in rotary kilns“, *Appl. Energy*, Bd. 158, S. 107–117, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.07.075.
- [62] R. Rauch, J. Hrbek, und H. Hofbauer, „Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas: Biomass gasification for synthesis gas production“, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, Bd. 3, Nr. 4, S. 343–362, Juli 2014, doi: 10.1002/wene.97.
- [63] „IEA BioEnergy Agreement Task 33: Thermal Gasification of Biomass“. [http://www.ieatask33.org/content/thermal\\_gasification](http://www.ieatask33.org/content/thermal_gasification) (zugegriffen 9. November 2021).
- [64] A. Buttler, C. Kunze, und H. Spliethoff, „IGCC–EPI: Decentralized concept of a highly load-flexible IGCC power plant for excess power integration“, *Appl. Energy*, Bd. 104, S. 869–879, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.11.066.
- [65] D. H. König, F. G. Albrecht, und R.-U. Dietrich, „Power and Biomass-to-Liquid (PbTL): a Promising Approach to Produce Biofuels using Electricity“, *Proc. 24th Eur. Biomass Conf. Exhib.*, Bd. 6-9 June 2016, S. 5 Pages, 2016, doi: 10.5071/24THEUBCE2016-3CO.7.3.
- [66] W.-D. Huang und Y.-H. P. Zhang, „Energy Efficiency Analysis: Biomass-to-Wheel Efficiency Related with Biofuels Production, Fuel Distribution, and Powertrain Systems“, *PLoS ONE*, Bd. 6, Nr. 7, S. e22113, Juli 2011, doi: 10.1371/journal.pone.0022113.
- [67] M. Dossow, V. Dieterich, A. Hanel, H. Spliethoff, und S. Fendt, „Improving carbon efficiency for an advanced Biomass-to-Liquid process using hydrogen and oxygen from electrolysis“, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Bd. 152, S. 111670, Dez. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111670.
- [68] „Power-to-Liquids - Fraunhofer ISE“, *Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE*. <https://www.ise.fraunhofer.de/de/geschaeftsfelder/wasserstofftechnologien-und-elektrische-energiespeicher/thermochemische-prozesse/power-to-liquids.html> (zugegriffen 10. November 2021).
- [69] L. R. Clausen, „Maximizing biofuel production in a thermochemical biorefinery by adding electrolytic hydrogen and by integrating torrefaction with entrained flow gasification“, *Energy*, Bd. 85, S. 94–104, Juni 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.03.089.
- [70] S. Ali, K. Sørensen, und M. P. Nielsen, „Modeling a novel combined solid oxide electrolysis cell (SOEC) - Biomass gasification renewable methanol production system“, *Renew. Energy*, Bd. 154, S. 1025–1034, Juli 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.12.108.

- [71] Climate Watch, „Key Visualizations“, 2021. <https://www.climatewatchdata.org/key-visualizations?visualization=2> (zugegriffen 12. November 2021).
- [72] International Energy Agency IEA, „Data and Statistics“, 2021. <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-products> (zugegriffen 20. Juli 2021).
- [73] E. Tsupari, „Economic feasibility of power-to-gas integrated with biomass fired CHP plant“, *J. Energy Storage*, S. 8, 2016.
- [74] M. Bailera, N. Kezibri, L. M. Romeo, S. Espatolero, P. Lisbona, und C. Bouallou, „Future applications of hydrogen production and CO<sub>2</sub> utilization for energy storage: Hybrid Power to Gas-Oxycombustion power plants“, *Int. J. Hydrog. Energy*, Bd. 42, Nr. 19, S. 13625–13632, Mai 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.123.
- [75] V. Eveloy, „Hybridization of solid oxide electrolysis-based power-to-methane with oxyfuel combustion and carbon dioxide utilization for energy storage“, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Bd. 108, S. 550–571, Juli 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.02.027.
- [76] C. Wolfersdorf und B. Meyer, „The current status and future prospects for IGCC systems“, in *Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies*, Elsevier, 2017, S. 847–889. doi: 10.1016/B978-0-08-100167-7.00024-X.
- [77] Bildungsmediathek NRW, „IGCC-Prozess - Der Weg zum CO<sub>2</sub>-freien Kohlekraftwerk“, 2021. [https://media.sodis.de/thumb/SIEMENS\\_100284.jpg](https://media.sodis.de/thumb/SIEMENS_100284.jpg) (zugegriffen 20. Dezember 2021).
- [78] L. de Santoli, R. Paiolo, und G. Lo Basso, „Energy-environmental experimental campaign on a commercial CHP fueled with H<sub>2</sub>NG blends and oxygen enriched air hailing from on-site electrolysis“, *Energy*, Bd. 195, S. 116820, März 2020, doi: 10.1016/j.energy.2019.116820.
- [79] Austropapier - Vereinigung der österreichischen Papierindustrie, „Daten und Fakten“, 2021. <https://austropapier.at/service-presse-daten-fakten/> (zugegriffen 17. November 2021).
- [80] K. Kupařinen, E. Vakkilainen, und P. Ryder, „Integration of electrolysis to produce hydrogen and oxygen in a pulp mill process“, *Appita Technol. Innov. Manuf. Environ.*, Bd. 69, Nr. 1, S. 81–88, 2016.
- [81] P. Bajpai, *Biotechnology for Pulp and Paper Processing*. Singapore: Springer Singapore, 2018. doi: 10.1007/978-981-10-7853-8.
- [82] W. L. Kepplinger, *Skriptum „Energiesystemtechnik II“*. Leoben, 2021.
- [83] M.-D. Ho und M. G. Ding, „Field Testing and Computer Modeling of an Oxygen Combustion System at the EPA Mobile Incinerator“, *JAPCA*, Bd. 38, Nr. 9, S. 1185–1191, Sep. 1988, doi: 10.1080/08940630.1988.10466470.
- [84] G. Vilardi und N. Verdone, „Exergy analysis of municipal solid waste incineration processes: The use of O<sub>2</sub>-enriched air and the oxy-combustion process“, *Energy*, Bd. 239, S. 122147, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2021.122147.
- [85] A. L. Rispoli, N. Verdone, und G. Vilardi, „Green fuel production by coupling plastic waste oxy-combustion and PtG technologies: Economic, energy, exergy and CO<sub>2</sub>-cycle

- analysis“, *Fuel Process. Technol.*, Bd. 221, S. 106922, Okt. 2021, doi: 10.1016/j.fuproc.2021.106922.
- [86] M. F. Jentsch und S. Büttner, „Dezentrale Umsetzung der Energie- und Verkehrswende mit Wasserstoffsystemen auf Kläranlagen“, *Gwf Gas Energ.*, Juni 2019.
- [87] H. Mohammadpour, R. Cord-Ruwisch, A. Pivrikas, und G. Ho, „Utilisation of oxygen from water electrolysis – Assessment for wastewater treatment and aquaculture“, *Chem. Eng. Sci.*, Bd. 246, S. 117008, Dez. 2021, doi: 10.1016/j.ces.2021.117008.
- [88] S. Büttner, M. Jentsch, S. Hörnlein, und B. Hubner, „Sektorenkopplung im Rahmen der Energiewende – Einsatz von Elektrolysesauerstoff auf kommunalen Kläranlagen“, in *Luschinetz, T. und Lehmann, J. (Hrsg.) Tagungsband 25. Symposium Nutzung regenerativer Energiequellen und Wasserstofftechnik*, Stralsund, Nov. 2018, S. 22–41.
- [89] E. Maltepe und O. D. Saugstad, „Oxygen in Health and Disease: Regulation of Oxygen Homeostasis-Clinical Implications“, *Pediatr. Res.*, Bd. 65, Nr. 3, S. 261–268, März 2009, doi: 10.1203/PDR.0b013e31818fc83f.
- [90] G. Maggio, G. Squadrito, und A. Nicita, „Hydrogen and medical oxygen by renewable energy based electrolysis: A green and economically viable route“, *Appl. Energy*, Bd. 306, S. 117993, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2021.117993.
- [91] P. Hornung, „Indische Krankenhäuser senden Hilferufe“, *tagesschau.de*, 23. April 2021. <https://www.tagesschau.de/ausland/asien/krankenhaeuser-indien-sauerstoff-101.html> (zugegriffen 25. November 2021).
- [92] R. Botney, J. F. Answine, und C. E. Cowles, „Failures of the Oxygen Supply“, *Anesthesiol. Clin.*, Bd. 38, Nr. 4, S. 901–921, Dez. 2020, doi: 10.1016/j.anclin.2020.08.005.
- [93] J. Fricke, „Ammoniak – ein idealer Wasserstoff-Speicher“, *bayern-innovativ.de*, Oktober 2018. <https://www.bayern-innovativ.de/seite/ammoniak-wasserstoffspeicher> (zugegriffen 1. Februar 2022).
- [94] W. L. Kepplinger, *Skriptum „Chemische Technologien - Anorganische Großanlagen“*. Leoben, 2021.
- [95] UHDE GmbH, „Ammonia“. 2009. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.slideshare.net/AfriyantiRosmadiana/uhde-ammonia>
- [96] Yara International ASA, „Renewable hydrogen and ammonia production -YARA and ENGIE welcome a A\$42.5 million ARENA grant.“, *Yara None*, 5. Mai 2021. [https://www.yara.com/news-and-media/news/archive/2020/renewable-hydrogen-and-ammonia-production-yara-and-engie-welcome-a-a\\$42.5-million-arena-grant/](https://www.yara.com/news-and-media/news/archive/2020/renewable-hydrogen-and-ammonia-production-yara-and-engie-welcome-a-a$42.5-million-arena-grant/) (zugegriffen 2. Februar 2022).
- [97] Yara International ASA, „Yara and Linde Engineering agree to build a 24 MW green hydrogen demonstration plant in Norway. Both companies aim to achieve a significant carbon dioxide reduction in the production of fertilizers in Norway“, *Yara None*, 28. Januar 2022. <https://www.yara.com/corporate-releases/yara-and-linde-engineering-agree-to-build-a-24-mw-green-hydrogen-demonstration-plant-in-norway.-both-companies-aim-to-achieve-a-significant-carbon-dioxide-reduction-in-the-production-of-fertilizers-in-norway/> (zugegriffen 2. Februar 2022).

## 10.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
a	Jahr
AEL	Alkalische Elektrolyse
ASU	[englisch: Air Separation Unit] Luftzerlegungsanlage
BHKW	Blockheizkraftwerk
BtL	[englisch: Biomass-to-Liquid] Umwandlung Biomasse zu Flüssigkraftstoffen
CCS	[englisch: Carbon Capture and Storage] CO <sub>2</sub> -Abscheidung und -Speicherung
CCU	[englisch: Carbon Capture and Utilization] CO <sub>2</sub> -Abscheidung und -Verwendung
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
EAF	[englisch: Electric Arc Furnace] Lichtbogenofen
EAG	Erneuerbaren-Ausbau-Gesetz
EPI	[englisch: Excess Power Integration] Integration von Überschussstrom
etc.	[lateinisch: et cetera] und die übrigen (Dinge)
et al.	[lateinisch: et alii] und andere
EU	Europäische Union
FLOX	[englisch: Flameless Oxidation] flammenlose Verbrennung
FT	Fischer-Tropsch
Gew. %	Gewichtsprozent
GuD	Gas und Dampf
GWh	Gigawattstunde
HREU	[englisch: Hydrogen Roadmap Europe] Europäische Wasserstoffstrategie
IGCC	[englisch: Integrated Gasification Combined Cycle] Kombi-Prozess mit integrierter Vergasung
IPCC	[englisch: Intergovernmental Panel on Climate Change] Weltklimarat
kWh	Kilowattstunde
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LD	Linz-Donawitz
Mio.	Million
Mrd.	Milliarde



---

Nm <sup>3</sup>	Normkubikmeter
OEA	[englisch: Oxygen Enriched Air] mit Sauerstoff angereicherte Luft
PEMEL	Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse
PSA	[englisch: Pressure Swing Adsorption] Druckwechseladsorption
PtC	[englisch: Power-to-Chemicals] Umwandlung elektrischen Stroms zu Chemikalien
PtG bzw. PtM	[englisch: Power-to-Gas] Umwandlung elektrischen Stroms zu Gas bzw. Methan
PtL	[englisch: Power-to-Liquid] Umwandlung elektrischen Stroms zu Flüssigkraftstoffen
SOEL	[englisch: Solid Oxide Electrolysis] Festoxid-Elektrolyse
sog.	sogenannt
SMR	[englisch: Steam Methane Reforming] Methan-Dampfreformierung
THG	Treibhausgas
TWh	Terrawattstunde
Vol. %	Volumenprozent
WtE	[englisch: Waste-to-Energy] Umwandlung von Abfällen zu elektrischem Strom
z.B.	Zum Beispiel



### 10.3 Tabellen

<i>Tabelle 1: Grundlegende Eigenschaften des Wasserstoffs. [11].....</i>	<i>7</i>
<i>Tabelle 2: Technischer Vergleich der Elektrolyse-Technologien. ....</i>	<i>23</i>
<i>Tabelle 3: Typische Zusammensetzung eines Trockengases aus Sauerstoff- und Wasserdampf-Vergasung von Biomasse. [62].....</i>	<i>52</i>
<i>Tabelle 4: Zusammenfassung der Sauerstoffverwendungspotentiale. ....</i>	<i>79</i>

## 10.4 Abbildungen

<i>Abbildung 1: Reaktionsenthalpien der Dampfreformierung, Partiellen Oxidation und Autothermen Reformierung. [20]</i> .....	15
<i>Abbildung 2: Verfahrensübersicht zur Methanpyrolyse. [21]</i> .....	16
<i>Abbildung 3: Prinzip der Elektrolyse. [26]</i> .....	18
<i>Abbildung 4: Alkalischer Elektrolyseur. Modifiziert nach [26].</i> .....	19
<i>Abbildung 5: PEM-Elektrolyseur. Modifiziert nach [26].</i> .....	21
<i>Abbildung 6: Hochtemperatur-Dampfelektrolyseur. Modifiziert nach [26].</i> .....	22
<i>Abbildung 7: Kostenprognose der verschiedenen Elektrolyse-Technologien. [30]</i> .....	24
<i>Abbildung 8: Wasserstoffherstellung aus erneuerbaren und fossilen Energieträgern. [11]...</i>	27
<i>Abbildung 9: Wasserstoff-Farbenlehre. [33].</i> .....	28
<i>Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Luftanreicherung. Modifiziert nach [35].</i> .....	31
<i>Abbildung 11: Schematische Darstellung einer Luftanreicherung mittels Sauerstoff-Injektionslanzen. Modifiziert nach [35].</i> .....	32
<i>Abbildung 12: Schematische Darstellung der Oxyfuel-Combustion. Modifiziert nach [35].</i> .....	33
<i>Abbildung 13: Schematische Darstellung der Luft-Oxyfuel-Combustion. Modifiziert nach [35].</i> .....	34
<i>Abbildung 14: Schematisch Darstellung von Oxyfuel + Abgasrückführung. Modifiziert nach [35].</i> .....	35
<i>Abbildung 15: Schematische Darstellung des Hochofenmodells. [42].</i> .....	37
<i>Abbildung 16: Schematische Darstellung der Direktreduktionsroute und Rohstahlherstellung im Elektrolichtbogenofen (EAF). [9]</i> .....	38
<i>Abbildung 17: Schematische Darstellung des Brennvorganges in der Zementherstellung. [51]</i> .....	42
<i>Abbildung 18: Überblick über Methoden zur Kohlenstoffabtrennung im Zementwerk. Modifiziert nach [35].</i> .....	44
<i>Abbildung 19: Schematische Darstellung der Entstehungswege der unterschiedlichen Kalkprodukte. [57]</i> .....	46
<i>Abbildung 20: Vertikaler Ringschachtofen. Modifiziert nach [60].</i> .....	48
<i>Abbildung 21: Schematische Darstellung eines Schachtofens zur Magnesiaherstellung. [57]</i> .....	49
<i>Abbildung 22: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Vergasertypen. Modifiziert nach [62].</i> .....	52
<i>Abbildung 23: Schematische Darstellung des PbtL-Prozesses mit FT-Synthese. [67].</i> .....	54

<i>Abbildung 24: Das Power-to-Gas-Konzept. [24]</i> .....	55
<i>Abbildung 25: PtG-KWK-Konzept. [73]</i> .....	56
<i>Abbildung 26: PtG-Oxycombustion im GuD-Kraftwerk. [74]</i> .....	57
<i>Abbildung 27: PtG basierend auf SOEL in Kombination mit einem Oxyfuel-Kraftwerk. [75]</i> ..	58
<i>Abbildung 28: Konzept eines IGCC-Kraftwerks mit CCS. [77]</i> .....	59
<i>Abbildung 29: Schematische Darstellung des IGCC-EPI-Prozesses. [64]</i> .....	60
<i>Abbildung 30: H<sub>2</sub>-Erdgas-befeuerte KWK-Anlage mit OEA. [78]</i> .....	61
<i>Abbildung 31: Heizwert in Abhängigkeit des Wassergehaltes. [82]</i> .....	65
<i>Abbildung 32: Integration von Wasserelektrolyse in die Zellstoffherstellung. Modifiziert nach [80].</i> .....	66
<i>Abbildung 33: Fundamentale Prozesse bei der Müllverbrennung im Drehrohrofen. Modifiziert nach [35].</i> .....	67
<i>Abbildung 34: WtE-Anlage mit PtG und PEM Elektrolyseur. [84]</i> .....	68
<i>Abbildung 35: Dezentrale Wasserelektrolyse und Nutzung der Produkte auf Kläranlagen. [85]</i> .....	70
<i>Abbildung 36: Elektrolyse-Sauerstoff für medizinische Anwendungen. [89]</i> .....	72
<i>Abbildung 37: Co-Generation-Anlage zur simultanen Strom-, Wärme- und Sauerstoffversorgung von Krankenhäusern. [89]</i> .....	73
<i>Abbildung 38: Verfahrensschema der Ammoniaksynthese auf Erdgasbasis nach dem UHDE-Verfahren. [95]</i> .....	75
<i>Abbildung 39: Einbindung der Wasserelektrolyse in das UHDE-Verfahren. Modifiziert nach [95].</i> .....	77