

Simulation und Optimierung von Power-to-Gas-Systemen in der Glasindustrie

Sebastian Gärtner, M.Sc.

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Engineering and Design der Technischen Universität München zur Erlangung eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. Hartmut Spliethoff

Prüfer*innen der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Matthias Gaderer
2. Prof. Dr.-Ing. Michael Sterner

Die Dissertation wurde am 22.06.2023 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die TUM School of Engineering and Design am 28.12.2023 angenommen.

Vorwort

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Forschungsstelle für Energienetze und Energiespeicher (FENES) der Ostbayerischen Technischen Hochschule Regensburg.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr.-Ing. Michael Sterner, der mich während dieser Zeit jederzeit unterstützt und ermutigt hat, den nächsten Schritt zu gehen. Er hat mir die nötigen Freiräume gegeben, die für das Gelingen dieser Arbeit so wichtig waren. Die wertvollen Diskussionen auf Augenhöhe haben mir sehr geholfen, meine Arbeit strukturiert und gezielt abzuschließen.

Weiterhin danke ich Prof. Dr.-Ing. habil. Matthias Gaderer, der als Doktorvater seitens der Technischen Universität München diese Promotion ermöglicht hat. Seine stets unkomplizierte Unterstützung bei dieser Arbeit hat die ganze Zeit sehr erleichtert. Außerdem möchte ich Prof. Dipl.-Ing. Anton Haumer für die zahlreichen Hilfestellungen und Unterstützung als Mentor meiner Promotion danken. Er hat sein unschätzbares Wissen rund um Modelica gerne geteilt und war eine sehr große Unterstützung. Zudem möchte ich auch Prof. Dr. habil. Luigi Vanfretti danken, der mich während eines Auslandsaufenthalts am RPI in Troy, NY, USA aufgenommen hat und seine Modelica-Expertise an mich weitergegeben hat.

Mein herzlicher Dank gilt allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Forschungsstelle für Energienetze und Energiespeicher, insbesondere der Forschungsgruppe Energiespeicher. Sie haben mich während meiner Forschungstätigkeit schnell und unkompliziert unterstützt sowie durch die sehr gute Arbeitsatmosphäre motiviert. Insbesondere möchte ich Michael Heberl und Daniel Rank für die tolle Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen danken. Gleiches gilt für die Studenten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Dafür danke ich vor allem Sebastian Nowak und Dominik Schmid für die Unterstützung bei der Recherche zu thermodynamischen Hintergründen und dem Aufbau der Simulationsmodelle.

Diese Arbeit wäre ohne die finanzielle Unterstützung durch die Nagelschneider Stiftung nicht möglich gewesen. Ich möchte dem gesamten Stiftungsvorstand für das gewährte Stipendium zur Erforschung nachhaltiger Energien daher ganz besonders danken.

Abschließend möchte ich meiner gesamten Familie für ihre Unterstützung danken. Besonders mein Vater, Thomas Gärtner, sowie meine Mutter, Maria-Luise Gärtner, haben mich auf meinem Weg zum Erfolg dieser Arbeit ermutigt, unterstützt und immer an mich geglaubt. Allen voran möchte ich meiner Partnerin, Dr. sc. hum. Lisa Wiesent, für ihre unermüdliche Unterstützung und die stetige Begleitung durch diese Zeit danken.

Regensburg, im Juni 2023

Sebastian Gärtner

„In jedem Menschen steckt ein König.
Sprich zum König – und er wird sich zeigen.“
nach *Oscar Wilde*

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Integration von Power-to-Gas Verfahren in Glasschmelzprozesse untersucht. Die etablierten Verfahrenstechniken der Glasherstellung basieren überwiegend auf fossilen Energieträgern wie Erdgas und Erdöl. Voll-Elektrische Schmelzverfahren sind zwar bereits im Einsatz, aber hinsichtlich einer großskaligen wirtschaftlichen Implementierung limitiert. Derzeit diskutierte Optionen für eine Dekarbonisierung der Glasherstellung bringen umfangreiche Eingriffe in etablierte Prozesstechnik mit sich und gehen mit entsprechenden Risiken für die Prozessstabilität einher. Die Entwicklung neuartiger Verfahrenskonzepte ist daher essentiell für eine zielführende Dekarbonisierung der Glasindustrie.

Im Rahmen dieser Dissertation werden daher Integrationskonzepte für Power-to-Gas (PtG) Verfahren in etablierte Oxyfuel-Glasschmelzverfahren schrittweise entwickelt. Im ersten Schritt wird ein Power-to-Hydrogen (PtH₂) System integriert, das durch eine stufenweise Erhöhung des Wasserstoffanteils im Brennstoffgemisch eine angepasste Umstellung auf wasserstoffbasierte Schmelzverfahren ermöglicht. Im nächsten Schritt wird durch ein geeignetes CO₂-Abscheideverfahren und die Nutzung von CO₂ zur Methanisierung ein Power-to-Methan (PtM)-Verfahren mit geschlossenem CO₂ Kreislauf weiterentwickelt.

Zur Bestimmung der technischen und wirtschaftlichen Randbedingungen werden anschließend Simulationsmodelle für jeden Verfahrensschritt im Gesamtsystem erstellt und validiert. Die transienten Komponenten werden im Wesentlichen mit Hilfe der akausalen objektorientierten Modellierungssprache Modelica modelliert. Hierfür werden teilweise bestehende Modelica-Bibliotheken genutzt und erweitert. Zudem werden neuartige Ansätze wie beispielsweise für die transiente Modellierung von Oxyfuel-Schmelzwannen entwickelt. Quasi statische Verfahren wie die CO₂ Abscheidung werden in Aspen Plus modelliert. Mittels diesen Modellierungen werden die technischen Randbedingungen für die anschließende techno-ökonomische Optimierung identifiziert. Dafür wird das Open Energy Modelling Framework (OEMOF) Toolkit genutzt.

Die Ergebnisse der Modellierungen und Optimierungen der PtG Systeme für die Glasindustrie können die technischen und wirtschaftlichen Einflüsse auf den Glasschmelzprozess zeigen. Die Analyse einschlägiger Verbrennungsparameter wie Heiz- und Brennwerten, der adiabaten Flammentemperaturen und charakteristischer Kenngrößen der Ofeneffizienz zeigt, dass die Veränderungen der Verbrennungseigenschaften bei einer Umstellung von Erdgas-Oxyfuel Verbrennung zu vollständiger H₂-Oxyfuel Verbrennung geringfügiger ausfallen als bisher ange-

nommen. Anhand einer Fallstudie für einen spezifischen Glasindustriestandort in Deutschland werden anschließend die Auswirkungen auf Energiebedarf des Gesamtverfahrens, Einflüsse auf CO₂-Emissionen und die Wirtschaftlichkeit des PtH₂-Verfahrens untersucht. Durch das vorgeschlagene System können die spezifischen Kohlendioxidemissionen um bis zu 60 % reduziert werden, während der spezifische Energiebedarf um maximal 25 % steigt. Aufgrund mangelnder Kapazitäten erneuerbarer Energiequellen machen hohe CO₂ Vermeidungskosten das System jedoch gegenwärtig noch unwirtschaftlich.

Die Untersuchungen zu CO₂-Abscheideverfahren konnten aminbasierte Absorptionsverfahren, die bisher auch in der Kraftwerkstechnik eingesetzt wurden, als vielversprechendste Option für das PtM-Verfahren identifizieren. Aufgrund des geringeren Rauchgasvolumens ist die modellierte CO₂-Abscheidungsanlage deutlich kleiner als (40 m³ Absorberkolonnenvolumen) als absorptionsbasierte CO₂-Abscheidungsverfahren für Kraftwerke (12.560 m³ Absorberkolonnenvolumen). Die für die CO₂-Desorption benötigte Abwärme kann aufgrund der Abwärmepotentiale in Glasindustrie besonders energieeffizient und kostengünstig zur Verfügung gestellt werden. Die resultierenden CO₂-Abtrennkosten liegen zwischen 38 und 39 €/t CO₂. Diese Kosten sind unter den Werten von 50 - 65 €/t CO₂ für vergleichbare industrielle Anwendungen. Für die Gesamtintegration des PtM Verfahrens in die Glasindustrie konnte ein CO₂-Reduktionspotential von mehr als 78 % ermittelt werden. Die techno-ökonomische Analyse des PtM Systems wurde anhand der gleichen Fallstudie wie schon des PtH₂ Verfahrens vorgenommen. Bei ausreichender Bereitstellung erneuerbarer Energieressourcen sind 1,76 €/m³ oder 1,26 €/kg synthetischen Erdgases möglich. Die Verwendung von Strom aus dem Netz würde Strompreise < 0,126 €/kWh erfordern, um wettbewerbsfähige PtM-Verfahren in der Glasindustrie zu ermöglichen.

Insgesamt kann gezeigt werden, dass PtG Konzepte eine vielversprechende Option sind, um die weitere Nutzung etablierter Schmelztechnologien sicherzustellen, eine signifikante Reduktion der CO₂-Emissionen zu erreichen, sowie eine uneingeschränkte Integration fluktuierender erneuerbarer Energiequellen wie Photovoltaik- und Windkraftanlagen zu ermöglichen. Verbleibende Herausforderungen liegen in den wirtschaftlichen Randbedingungen für die Verfahren. Bei Zugriff auf leistungsstarke erneuerbarer Energiequellen ist eine Wirtschaftlichkeit bereits unter gegenwärtigen Bedingungen möglich. Weitere Optimierungsmaßnahmen, wie fortgeschrittene CO₂-Absorptionsmittel und intelligente Wärmerückgewinnungssysteme und -integration, verbunden mit KI-basierten Prognoseverfahren zur Laststeuerung können die Wirtschaftlichen Randbedingungen weiter verbessern. Mit Hilfe der entwickelten Modellierungs- und Optimierungsansätze kann der Einsatz von PtG Verfahren für beliebige weiterführende Fallstudien untersucht werden.

Abstract

In this thesis, the integration of power-to-gas technologies into glass melting processes is investigated. The established process technologies for glass production are predominantly based on fossil energy sources such as natural gas and crude oil. All-electric melting processes are already in use, but are limited in terms of large-scale economic implementation. Currently discussed options for decarbonization of glass production involve extensive interventions in established process technology and are linked to risks for process stability. Therefore, the development of novel process concepts is essential for a successful decarbonization of the glass industry.

Within the scope of this dissertation, integration concepts for power-to-gas (PtG) processes into established oxyfuel glass melting processes are developed in a stepwise approach. In the first instance, a power-to-hydrogen (PtH₂) system is integrated, which enables an adapted conversion to hydrogen-based melting processes by gradually increasing the hydrogen content in the fuel mixture. In the next step, a power-to-methane (PtM) process with a closed CO₂ cycle is being developed by means of a suitable CO₂ separation process and the use of CO₂ for methanation.

To determine the technical and economic boundary conditions, simulation models are developed and validated for each process step in the overall system. The transient components are essentially modeled using the acausal object-oriented modeling language Modelica. For this purpose, existing Modelica libraries are partly used and extended. In addition, novel approaches are created, such as for the transient modeling of oxyfuel furnaces. Quasi-static processes such as CO₂ capture are modeled in Aspen Plus. Using these modelings, the technical constraints for the subsequent techno-economic optimization will be identified. The Open Energy Modeling Framework (OEMOF) toolkit will be used for this purpose.

The results of modeling and optimization of PtG systems for the glass industry can show the technical and economic impacts on the glass melting processes. The analysis of relevant combustion parameters such as gross and net calorific values, adiabatic flame temperatures and characteristic parameters of furnace efficiency shows that the changes in combustion properties when switching from natural gas-oxyfuel combustion to full H₂-oxyfuel combustion are more minor than assumed so far. A case study for a specific glass industry site in Germany is subsequently used to investigate the effects on energy demand of the overall process, influences on CO₂ emissions and the economics of the PtH₂ process. The proposed system can reduce

specific carbon dioxide emissions by up to 60 %, while increasing specific energy demand by a maximum of 25 %. However, due to lack of renewable energy source capacity, high CO₂ abatement costs make the system uneconomical at present for the conditions of the case study.

The investigations on CO₂ capture processes could identify amine-based absorption processes, which have also been used in power plant technology so far, as the most promising option for the PtM process. Due to the smaller flue gas volume, the modeled CO₂ capture system is significantly smaller in size (40 m³ absorber column volume) than absorption-based CO₂ capture processes for power plants (12,560 m³ absorber column volume). The waste heat required for CO₂ desorption can be provided in a highly energy-efficient and cost-effective way due to the waste heat potentials in glass industry. The resulting CO₂ separation costs are between 38 - 39 €/t CO₂. These costs are below the values of 50 - 65 €/t CO₂ for comparable industrial applications. For the overall integration of the PtM process in the glass industry, a CO₂ reduction potential of more than 78 % could be determined. The techno-economic analysis of the PtM system was performed using the same case study as already applied to the PtH₂ process. With sufficient supply of renewable energy resources, 1.76 €/m³ or 1.26 €/kg of synthetic natural gas is feasible. Using electricity from the German electricity grid would require electricity prices < 0.126 €/kWh to enable competitive PtM processes in the glass industry.

Overall, it can be shown that PtG concepts are a promising option to ensure the continued use of established smelting technologies, to achieve a significant reduction of CO₂ emissions, as well as to enable an unrestricted integration of fluctuating renewable energy sources such as photovoltaic and wind power plants. Remaining challenges lie in the economic constraints on the processes. With access to powerful renewable energy sources, economic viability is already possible under current conditions. Further optimization measures, such as advanced CO₂-absorbents and intelligent heat recovery systems and integration, combined with AI-based forecasting techniques for load control can further improve the economic constraints. The developed modeling and optimization approaches can be used to investigate the use of PtG processes for any advanced case studies.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
Abstract	v
Abbildungsverzeichnis	x
Tabellenverzeichnis	xii
Akronyme	xiii
Symbolverzeichnis	xv
1 Einleitung	1
1.1 Zielsetzung der Arbeit	2
2 Aufbau und Struktur der Arbeit	4
3 Grundlagen und Stand der Technik	7
3.1 Überblick über den Industriesektor	7
3.2 Einsatzstoffe der Glasherstellung - Gemengebereitung	7
3.3 Glasschmelzverfahren	9
3.3.1 Regenerativschmelzwannen	11
3.3.2 Rekuperativschmelzwannen	13
3.3.3 Oxyfuel-Schmelzverfahren	14
3.3.4 Elektrische Schmelzverfahren	16
3.3.5 Elektrische Zusatzheizung und Hybridschmelzwannen	18
3.3.6 Abgasreinigungsverfahren	19
3.4 Bisherige Ansätze für die Reduktion der Treibhausgasemissionen	20
3.4.1 Ausweitung von Glasrecycling und Scherbennutzung	20
3.4.2 Gemengevorwärmung	21
3.4.3 Abwärmenutzung	22
3.4.4 Biogene Brennstoffe, CCU und CCS	23
3.4.5 Ausweitung von voll-elektrischen Schmelzverfahren	24

3.4.6	Wasserstoffbasierte Schmelze	25
3.4.7	Bewertung der Optionen für eine CO ₂ -neutrale Glasherstellung	26
3.5	Power-to-Gas Verfahren	28
3.5.1	Elektrolyse	28
3.5.2	Speichertechnologien	29
3.5.3	Methanisierung	30
3.6	CO ₂ -Abscheidung aus Rauchgasen	34
3.6.1	Pre-Combustion Verfahren	34
3.6.2	CO ₂ Abscheidung in der Verbrennung	35
3.6.3	Post-Combustion Verfahren	35
3.6.4	Verfahrenstechnik von CO ₂ -Absorptionsverfahren	36
4	Integration von Power-to-Gas Verfahren in die Glasindustrie	38
4.1	Power-to-Hydrogen	38
4.2	Verfahrenskonzept für die CO ₂ Abscheidung aus den Abgasen	41
4.3	Power-to-Methan	43
5	Methodik	46
5.1	Thermodynamische Grundlagen	47
5.2	Modellierung erneuerbarer Energien	48
5.2.1	Windkraftanlagen	49
5.2.2	Photovoltaikanlagen	50
5.3	Modellierung von PEM-Elektrolyseverfahren	50
5.3.1	Spannungsmodell	51
5.3.2	Temperaturmodell	53
5.3.3	Betriebsdruck	54
5.3.4	Massenströme	55
5.3.5	Validierung der Ergebnisse und Anwendung	56
5.4	Luftzerlegungsanlagen	58
5.5	Methanisierungsverfahren	59
5.5.1	Umsetzungsraten und SNG-Zusammensetzung	59
5.5.2	Validierung der Ergebnisse und Anwendung	62
5.6	Oxyfuel-Glasschmelzöfen	64
5.6.1	Wärmebilanz	64
5.6.2	Verbrennungsverfahren	67
5.6.3	Adiabate Flammentemperatur und Brennstoffenergiegehalt	69
5.7	CO ₂ Abscheidung aus Rauchgasen	71
5.7.1	Abgaszusammensetzung und -eigenschaften	73

5.8	Wirtschaftlichkeitsanalysen	76
5.8.1	Wirtschaftlichkeitsanalyse der CO ₂ Abscheidung	76
5.8.2	Investitions- und Energiekostenanalyse der CO ₂ -Verdichtung	79
5.9	Optimierung des Energiesystems	80
6	Ergebnisse und Diskussion	82
6.1	Technische und wirtschaftliche Bewertung von PtH ₂ Verfahren	82
6.1.1	Einfluss auf Verbrennungsprozesse	82
6.1.2	Einflüsse auf die Effizienz von Schmelzwannen	87
6.1.3	Veränderung des spezifischen Energiebedarfs	88
6.1.4	Einfluss auf spezifische CO ₂ -Emissionen	89
6.1.5	Wirtschaftlichkeit von PtH ₂ in der Glasindustrie	92
6.2	CO ₂ -Abscheidung aus den Abgasen der Glasindustrie	97
6.2.1	Simulationsergebnisse und Bauteilkosten	97
6.2.2	Investitionskosten für die CO ₂ -Abscheidung	100
6.2.3	Betriebskosten für die CO ₂ -Abscheidung	103
6.2.4	Erzeugung und Gestehungskosten der Desorptionswärme	105
6.2.5	Kosten für die CO ₂ Abscheidung	108
6.2.6	Zusammenfassung und Diskussion	110
6.3	Technische und wirtschaftliche Bewertung des PtM Verfahrens	113
6.3.1	Veränderung des spezifischen Energiebedarfs	113
6.3.2	Einfluss auf spezifische CO ₂ -Emissionen	114
6.3.3	Wirtschaftlichkeit: Grundlagen und Annahmen	116
6.3.4	Wirtschaftlichkeit erneuerbare Energieversorgung	120
6.3.5	Wirtschaftlichkeit Energieversorgung konventioneller Strommix	123
6.3.6	Zusammenfassung	125
7	Zusammenfassung und Diskussion	127
8	Literatur und Quellen	131

Abbildungsverzeichnis

3.1	Spezifischer Energiebedarf und Emissionen der Glasindustrie	10
3.2	Effizienz von Schmelzverfahren	11
3.3	Regenerativschmelzwanne	12
3.4	Rekuperative Schmelzwanne	13
3.5	Oxyfuel Schmelzwanne	15
3.6	Voll-elektrische Schmelzwanne	17
3.7	Horizontale Hybrid-Schmelzwanne	18
3.8	Einflussgrößen auf CH ₄ Gehalt im SNG	32
3.9	Übersicht zu CO ₂ -Abscheideverfahren	34
3.10	Verfahrensfließbild CO ₂ -Absorptionsverfahren	37
4.1	Verfahrensfließbild der Integration von PtH ₂ in die Glasindustrie	39
4.2	Vereinfachtes Verfahrensfließbild der CO ₂ Abscheidung	41
4.3	Verfahrensfließbild der Integration von PtM-Verfahren in die Glasindustrie	43
5.1	Überblick verwendeter Simulationsumgebungen	47
5.2	Leistungskennlinien betrachteter Windkraftanlagen	49
5.3	Diagramm des dynamischen Modells der H ₂ -Produktion	56
5.4	Validierung des Elektrolysemodells	58
5.5	Validierung des Methanisierungsmodells	63
5.6	Sankeydiagramm der thermochemischen Methanisierung	64
5.7	Wärmebilanz einer Oxyfuel-Schmelzwanne	65
5.8	Aspen Plus Flowsheet der modellierten CO ₂ -Abscheideanlage	71
5.9	Entwicklung des Process Net - Chemieanlagenindex in Deutschland seit 2007	77
5.10	Blockdiagramm des OEMOF Energiesystems	80
6.1	Veränderung von Heizwerten und Brennwerten	83
6.2	Adiabate Flammentemperaturen	85
6.3	Gleichgewichtszustand der Abgase nach adiabater Verbrennung	86
6.4	Temperatureffizienz und Verhältnis der Wärmekapazitätsströme	87
6.5	Veränderung des spezifischen Energiebedarfs	89
6.6	Veränderung der spezifischen CO ₂ -Emissionen	91

6.7	Erzeugungsleistung regenerativer Energiequellen für das PtH ₂ Verfahren	93
6.8	Veränderung des spezifischen Energiebedarfs durch PtM Verfahren	114
6.9	Veränderung der spezifischen CO ₂ -Emissionen durch PtM Verfahren	115
6.10	Erzeugungsleistung regenerativer Energiequellen für das PtM Verfahren	118
6.11	Kosten für CO ₂ -Emissionszertifikate Juni - August 2022	119
6.12	Veränderung der spezifischen CO ₂ -Emissionen durch PtM Verfahren	124

Tabellenverzeichnis

3.1	Chemische Zusammensetzungen von Glasarten	8
4.1	Analysierte Brennstoffzusammensetzungen	39
5.1	Simulationsparameter Areva 45 kW PEM Elektrolyseur	57
5.2	Stoffmengenanteile des Synthesegases	63
5.3	Auslegungs- und Betriebsgrößen für die CO ₂ -Abscheidung	72
5.4	Parameter der untersuchten Schmelzwanne	73
5.5	Abgaszusammensetzung und -eigenschaften	74
5.6	Annahmen für die Kostenermittlung der CO ₂ Abscheidung	78
6.1	Erneuerbare Energiequellen der Fallstudie in Steinberg am Wald	92
6.2	Optimierte technische Randbedingungen des PtH ₂ -Verfahrens	94
6.3	Energie- und CO ₂ Vermeidungskosten des PtH ₂ -Verfahrens	95
6.4	Investitionskosten Verfahrenstechnische Bauteile CO ₂ -Abscheidung	98
6.5	Simulationsergebnisse zur CO ₂ -Abscheideanlage	99
6.6	Gesamtinvestitionskosten (CAPEX) für CO ₂ -Absorptionsanlagen	101
6.7	Betriebskosten (OPEX) für CO ₂ -Absorptionsanlagen	104
6.8	Abwärmepotentiale im Abgase	107
6.9	Abwärmepotentiale des Methanisierungsreaktors	108
6.10	Kosten der CO ₂ Abscheidung für verschiedene Abwärmequellen	110
6.11	Vermiedene Kosten im PtM Verfahren	118
6.12	Investitionskosten des PtM Verfahrens	121
6.13	Gesamtkostenstruktur des PtM Verfahrens	122
6.14	Gesamtkostenstruktur des PtM Verfahrens	123

Akronyme

AEL	Alkaline Electrolysis
ASU	Air Separation Unit
CAPEX	Capital Expenditures
CCS	Carbon Capture and Storage
EAC	Equivalent Annual Cost
EZH	elektrische Zusatzheizung
FCI	Fixed Capital Invest
HD	Hochdruckdampf
ISBL	Inside Battery Limit
MDEA	Methyl-diethanolamin
MDEA-PZ	Methyl-diethanolamin Piperazin
MEA	Monoethanolamin
MOF	Metall Organic Framework
MSL	Modelica Standard Library
ND	Niederdruckdampf
OCF	Oxidationsmittel der Verbrennung
OEM	Original Equipment Manufacturer
OEMOF	Open Energy Modelling Framework
OPEX	Operational Expenditures
ORC	Organic Rankine Cycle
OSBL	Outside Battery Limit

PEM	Proton Exchange Membrane
PtG	Power-to-Gas
PtH ₂	Power-to-Hydrogen
PtM	Power-to-Methan
PV	Photovoltaikanlagen
SNG	Synthetic Natural Gas
SOEC	Solid Oxide Electrolyser Cell
TA-Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TCR	Thermochemische Reformierung
TRL	Technology Readiness Level
TRY	Testreferenzjahr
VPSA	Vacuum Pressure Swing Adsorption
WKA	Windkraftanlagen

Symbolverzeichnis

α	Fugazitätskoeffizient
β	Zinsfaktor
δ	Empirische Konstanten
\dot{c}_{HL}	Verhältnis der Wärmekapazitätsströme
\dot{m}	Massenstrom
\dot{n}	Stoffmengenstrom
η	Wirkungsgrad, Effizienz
γ_i	Fraktion der Komponente i
κ	Annuitätenfaktor
λ	Sauerstoffüberschusszahl
σ	Leitfähigkeit
τ	Zeitkonstante
ε	Umrechnungsfaktor atm zu Pa
$\varphi_{i,y}$	Volumenanteil der Komponente i im Stoff y
ξ	Temperatureffizienz
a	Annuität
C	Wärmekapazität
c	Geschwindigkeit
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

d	Höhe
D_0	Kapitalwert
E	Energie
e	Spezifische Energie
F	Faraday'sche Konstante
G	Auslegungskenngröße
g	Erdbeschleunigung
H	Enthalpie, Reaktionsenthalpie
h	Spezifische Enthalpie
I	Stromstärke
j	Zinssatz
K	Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen
k	Kosten
k_p	Verstärkung, Proportionalbeiwert
L_n	Normierte Leistung
M	Molare Masse
m	Masse
N	Anzahl der Elektrolysezellen
n	Stoffmenge
P	Leistung
p	Druck
Q	Wärme
R	Universelle Gaskonstante

r_0	Rauigkeitslänge
R_m	Molare Gaskonstante
R_Ω	ohm'scher Widerstand
R_{th}	Thermischer Widerstand
s	spezifische Emissionen
T	Temperatur
t	Zeit
U	Spannung
u	innere Energie
U_1	Umsetzungsrate der reversen Wassergasshiftreaktion
U_2	Umsetzungsrate der CO Hydrierrungsreaktion
V	Volumen
W	Arbeit
$x_{i,y}$	Molenbruch der Komponente i im Stoff y
z_r	Ziehrate einer Schmelzwanne

1 Einleitung

Das Material Glas ist aus den Bereichen des modernen Lebens nicht wegzudenken. Die Anwendungsgebiete reichen von allgegenwärtigen Alltagsprodukten wie Trink- und Flaschengläsern bis hin zu Behältergläsern für Lebensmittelverpackungen und Fenstergläsern in Wohnhäusern sowie großflächigen Fassaden öffentlicher Gebäude. Glas ist ein wichtiger Ausgangsstoff für Dämmmaterialien und damit eine der Schlüsseltechnologien für eine erfolgreiche Wärmewende. Aber auch in weniger offensichtlichen Bereichen des Alltags wie der Elektrotechnik nimmt Glas eine wichtige Rolle ein. Naheliegende Anwendungen sind hier beispielsweise Displaygläser in Bildschirmen und Monitoren oder Glasfaserkabel. Dennoch ist auch in weniger unmittelbar sichtbaren Bereichen der Technik wie Mikrosystemen, Wafern und der Lithografie der Werkstoff Glas unverzichtbar. In der Medizintechnik ist es als Verpackungsmaterial für Impfstoffe und Medikamente, die eine hohe chemische und physikalische Beständigkeit erfordern, sogar von lebenswichtiger Bedeutung. Gerade in diesen hochspezialisierten Bereichen ist die Anwendung von Glas mit weit höheren technischen Anforderungen an das Material verbunden als beispielsweise bei Alltagsprodukten. Dadurch werden die Herstellungsverfahren komplexer und es entstehen hohe Ansprüche an konstante und planbare Fertigungsprozesse.

Die Herstellungsverfahren von Glas sind äußerst energieintensiv. Um feste, mineralische Ausgangsstoffe wie Quarzsand, Kalkstein, Dolomit und Feldspat in eine flüssige und formbare Glasmasse zu schmelzen, müssen hohe Prozesstemperaturen von bis zu 1.600 °C erreicht werden [1]. Aufgrund der kostengünstigen und einfachen Verfügbarkeit wurde diese Wärme bislang vor allem mittels fossiler Energieträger wie Erdgas und Heizöl bereitgestellt. Die Nutzung dieser Energieträger ist jedoch unmittelbar mit hohen Kohlendioxid(CO₂)-Emissionen verbunden. Eine Abkehr davon ist im Zuge von wirksamen Klimaschutzmaßnahmen unumgänglich und mittlerweile in den Sektoren Energiewirtschaft, Verkehr und privaten Haushalten allgegenwärtig. Da rund 21 % der CO₂-Emissionen in Deutschland auf den Industriesektor entfallen, sind entschlossene Klimaschutzmaßnahmen auch in diesem Bereich unumgänglich [2]. Dies betrifft besonders die energieintensiven Industriezweige wie die Chemiebranche, die Metallerzeugung und -bearbeitung, aber auch die Herstellung von Glaswaren.

Um den wichtigen Grund- und Baustoff Glas auch in Zukunft weiterhin nutzen zu können, müssen die Herstellungsverfahren somit dauerhaft unabhängig von diesen fossilen Energieträgern funktionieren. Damit sind für die Glasindustrie vor allem die Herausforderungen der Energie-

wende zu erneuerbaren Energiequellen wie Sonne, Wind, Wasserkraft und Biomasse verbunden. Während erneuerbare Energiequellen wie Wasserkraft und Biomasse zwar zeitlich konstant und planbar zur Verfügung stehen, so ist ihr Potenzial in Deutschland jedoch technisch begrenzt und damit mittel- bis langfristig limitiert. Für eine wirtschaftliche Glasherstellung ist der Zugang zu kostengünstigen Energiequellen jedoch unerlässlich. Die erneuerbaren Energiequellen Windkraft und Photovoltaik bieten in Deutschland die vielversprechendsten Optionen für langfristig günstige Energiepreise, unterliegen aber witterungs- und tageszeitlich bedingten starken Schwankungen und stehen damit nicht kontinuierlich zur Verfügung.

Für den Ausgleich dieser Schwankungen wird der Einsatz verschiedener Energiespeichertechnologien wie Kondensatoren, Spulen und Batterietechnologien vorgeschlagen. Diese Optionen eignen sich vor allem für die Kurzzeitspeicherung von Strom bis maximal zum Ausgleich von Tag- und Nachtschwankungen. Für den langfristigen saisonalen Ausgleich von Energiebedarf und -erzeugung werden bisher vor allem die Gasspeicher diskutiert. Diese ermöglichen in Kombination mit Power-to-Gas (PtG)-Verfahren die Erzeugung von gasförmigen Energieträgern wie Wasserstoff (H_2) oder Methan (CH_4) bei hohen Erzeugungsleistungen von PV-Anlagen und Windkraftanlagen. Gase wie H_2 und CH_4 können anschließend teilweise oder vollständig in der bestehenden Erdgasinfrastruktur gespeichert und im Fall von kalten Dunkelflauten zur Wärme- oder Stromerzeugung genutzt werden. Dadurch wird ein CO_2 -emissionsarmes Energiesystem ermöglicht, das eine Energieversorgung aus schwankenden erneuerbaren Energiequellen sicherstellen kann. [3]

Die signifikante Reduktion der CO_2 -Emissionen sowie die effiziente Integration von erneuerbaren Energiequellen sind somit eine zentrale Herausforderung für die Glasindustrie in den kommenden Jahrzehnten. Technische Lösungen für diese Herausforderungen müssen zudem kostengünstig in die Fertigungsverfahren integriert werden können und eine hohe Prozessstabilität ermöglichen. Derzeit existiert eine Vielzahl von Vorschlägen, wie die Reduktion der CO_2 -Emissionen gelingen kann, von hybriden Schmelzverfahren über vollständig elektrische Schmelzen bis hin zur Nutzung von Wasserstoff (H_2) als Brennstoff. Alle diese Verfahren greifen jedoch meist tief in etablierte Prozesse ein und sind mit entsprechenden Risiken hinsichtlich der Prozessstabilität und konstanten Produktqualität verbunden.

1.1 Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird daher ein neuartiger Ansatz für die Integration von PtG-Verfahren in die Glasindustrie untersucht. Besonderer Fokus liegt dabei auf hoher Prozessstabilität und möglichst geringen Auswirkungen auf etablierte Fertigungsverfahren. Dafür wird in dieser Arbeit ein Verfahrenskonzept für die stufenweise Integration eines Power-to-Hydrogen (PtH₂)-Verfahrens sowie ein Verfahrenskonzept für die Integration eines Power-to-Methan

(PtM)-Verfahrens entwickelt. Für das PtM-Verfahren wird außerdem die CO₂-Abscheidung aus den Abgasen der Glasindustrie untersucht.

Die entwickelten Integrationskonzepte für PtG-Verfahren in die Glasindustrie erlauben darüber hinaus die intensive Nutzung schwankender erneuerbarer Energiequellen sowie zudem eine signifikante Reduktion der CO₂-Emissionen. Gerade die Anwendung von Power-to-Methan zeigt in Verbindung mit Oxyfuel-Schmelzverfahren ein vielversprechendes Potenzial, da hier besondere Synergieeffekte der Sauerstoff(O₂)-Versorgung und der Abwärmenutzung genutzt werden können. Des Weiteren bietet dieses Verfahren den Vorteil, dass bestehende Erdgas-Infrastrukturen weiterhin uneingeschränkt genutzt werden können.

Aufgrund der Komplexität dieser beiden Bereiche sowie den hohen Kosten, die experimentelle Untersuchungen mit sich bringen, wurde in dieser Arbeit ein rein auf Simulationsmodellen basierter Ansatz für die Kombination von PtG-Verfahren und Glasschmelzprozessen gewählt. Zudem wurden Optimierungsalgorithmen für die techno-ökonomische Bewertung der entwickelten Verfahrenskonzepte eingesetzt, um die wirtschaftlichsten Anwendungsfälle von PtG-Verfahren in der Glasindustrie identifizieren zu können.

2 Aufbau und Struktur der Arbeit

Der Aufbau und die Struktur dieser Dissertation orientiert sich an den im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Publikationen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften:

- Sebastian Gärtner et al. „Simulation and Techno-Economic Analysis of a Power-to-Hydrogen Process for Oxyfuel Glass Melting“, *Energies* 2021, 14(24), 8603. MDPI
- Sebastian Gärtner et al. „Techno-Economic Analysis of Carbon Dioxide Separation for an Innovative Energy Concept towards Low-Emission Glass Melting“, *Energies* 2023, 16(5), 2140. MDPI
- Sebastian Gärtner et al. „Integration of Power-to-Methane into Glass Melting Processes“, *Atlantis Highlights in Engineering. Proceedings of the International Renewable Energy Storage Conference 2022 (IRES 2022)*. Atlantis Press, 2023

Die Arbeit wurde aufbauend auf diesen Publikationen als Monographie verfasst. Daher werden anstatt einer separaten Beschreibung von Methodik, Ergebnissen und Diskussion zu jeder Publikation die Untersuchungen gesammelt dargestellt und in zusammenhängenden Kapiteln strukturiert. Außerdem werden ausgewählte Bereiche zu den Hintergründen der Glasherstellung, sowie der Methodik der Simulationsmodelle detaillierter beschrieben als in den zugrunde liegenden Publikationen. Die Inhalte der jeweiligen Kapitel werden im Folgenden genauer beschrieben. Um zudem das abschnittsweise Lesen dieser Arbeit zu erleichtern, kann es zu Redundanzen in den Beschreibungen bestimmter Aspekte kommen.

In dieser Arbeit wird aufgrund der vielen energietechnischen und -wirtschaftlichen Fragestellungen die in dieser Disziplin übliche Energieeinheit Wattstunden und deren Ableitung Watt als Leistung verwendet. Um diese thermischen Energie- und Leistungsdimensionen vergleichbar einordnen zu können, werden hierfür ebenfalls Watt und Wattstunden verwendet anstatt die mitunter in der Wärmetechnik üblichere Angabe in Joule.

Kapitel 3 Hier werden zunächst die Grundlagen der Glasherstellung und der aktuelle Stand der Technik von Glaschmelzverfahren beschrieben. Dabei werden Hintergründe zum Industriesektor, den Tätigkeitsfeldern und der Glaschemie kurz zusammengefasst, bevor detaillierter auf die verschiedenen Schmelzverfahren eingegangen wird. Daraufhin werden die bisher dis-

kutierten Ansätze der Glasindustrie zur Reduktion der CO₂-Emissionen und der Integration erneuerbarer Energiequellen dargestellt.

Anschließend wird der Stand der Technik von Power-to-Gas Systemen beschrieben. Dabei werden zunächst Elektrollysetechnologien, verschiedene Speicherkonzepte zur H₂-Speicherung sowie Methanisierungsverfahren erläutert. Des Weiteren werden verschiedene Verfahren zur CO₂-Abscheidung beschrieben und hinsichtlich ihrer Eignung zum Einsatz in der Glasindustrie eingeordnet.

Kapitel 4 beschreibt die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahrenskonzepte zur Integration von PtG-Verfahren in die Glasindustrie. Zunächst wird ein PtH₂-Verfahren beschrieben, das die schrittweise Erhöhung von H₂-Anteilen im Brennstoffgemisch vorsieht. Dieses Verfahren wird anschließend um ein Integrationskonzept für aminbasierte CO₂-Absorptionsprozesse aus Rauchgasen erweitert und dargestellt.

Das abgeschiedene CO₂ kann anschließend durch die Integration eines thermochemischen Methanisierungsreaktors mit H₂ zu synthetischem Erdgas (engl. Synthetic Natural Gas (SNG)) reagieren und in einer Oxyfuel Glasschmelzwanne genutzt werden. Dieses Gesamtverfahren wird als Integrationskonzept für ein PtM-Verfahren beschrieben.

Kapitel 5 Im Abschnitt Methodik werden die entwickelten Simulationsmodelle für die Modellierung der jeweiligen Verfahrensschritte beschrieben. Dabei werden aus der Literatur übernommene Modelle mit entsprechenden Verweisen kurz beschrieben und eigens für diese Arbeit entwickelte Modelle wie beispielsweise für Methanisierung und Oxyfuel-Glasschmelzverfahren mit verbundenen Verbrennungsprozessen ausführlich dargestellt. Neben den Modellierungsansätzen wird die verwendete Optimierungsumgebung, sowie die Methodik der Wirtschaftlichkeitsanalysen in diesem Abschnitt beschrieben.

Kapitel 6 Hier werden die Ergebnisse der Modellierungen und Optimierungen dargestellt. Dabei wird analog zu der Reihenfolge der beschriebenen Verfahrenskonzepte vorgegangen. Die entwickelten PtH₂-Verfahren werden zunächst anhand ihrer Auswirkungen auf die Verbrennung und Effizienz von Oxyfuel-Schmelzwannen bewertet und jeweils mit einer Fallstudie eine wirtschaftliche Bewertung vorgenommen. Aufbauend darauf werden die Ergebnisse zur Untersuchung des CO₂-Abscheidverfahrens in der Glasindustrie - mit besonderem Fokus auf die spezifischen Kosten - beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum PtM-Verfahren in der Glasindustrie erläutert. Dabei werden zunächst Auswirkungen auf den spezifischen Energiebedarf und die CO₂-Emissionen eingeordnet. Anschließend wird das PtM-Verfahren auf Basis der selben Fallstudie wie das PtH₂-Verfahren hinsichtlich der wirtschaftlichen Aspekte bewertet. Aus Gründen der Lesbarkeit wurden getroffene Annahmen zu

Wirtschaftlichkeitsberechnungen teilweise direkt der jeweiligen Ergebnisbeschreibung zugeordnet.

Kapitel 7 In der zusammenfassenden Diskussion werden zunächst die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit gesammelt dargestellt. Weiterhin werden diese Ergebnisse diskutiert und Schlussfolgerungen für die zukünftigen Potentiale von PtG Systemen in der Glasindustrie in einem allgemeineren Kontext abgeleitet.

3 Grundlagen und Stand der Technik

In diesem Kapitel wird zunächst der Industriesektor der Glasherstellung beschrieben. Anschließend wird auf die verwendeten Rohstoffe zur Glasherstellung (Abschnitt 3.2), sowie auf die wichtigsten etablierten Schmelzverfahren eingegangen (Abschnitt 3.3). Zudem werden die bisher beschriebenen Ansätze zur Reduktion der CO₂-Emissionen der Glasherstellung beschrieben (Abschnitt 3.4). Weiterhin wird der Stand der Technik der einzelnen Verfahrenskomponenten von PtG-Verfahren dargestellt (Abschnitt 3.5). Abschließend werden etablierte Technologien für die CO₂-Abscheidung aus Rauchgasen diskutiert, da diese Verfahren die Schlüsseltechnologie für die Verbindung von PtG-Verfahren mit Glasschmelzprozessen darstellen (Abschnitt 3.6).

3.1 Überblick über den Industriesektor

Mit einem Gesamtumsatz von 12,7 Mrd. € ist die deutsche Glasindustrie die umsatzstärkste in der EU, gefolgt von Frankreich mit 12,0 Mrd. € und Italien mit rund 6,0 Mrd. € [4]. Insgesamt wurden in der EU im Jahr 2021 38 Mio. t Glas produziert [5]. Die Glasindustrie in Deutschland lässt sich vor allem in die Sektoren Behälterglas-, Flachglas-, Glasfaser-, Gebrauchs- und Spezialglasherstellung, sowie Glasbearbeitungs- und Veredelungsindustrie einteilen. Mit rund 21 % Umsatzanteil ist die Behälterglasherstellung mit Produkten wie Glasflaschen für Getränke, weiteren Lebensmittelverpackungen und Tischglaswaren der wirtschaftsstärkste Sektor in Deutschland. Mit 14 % folgt die Herstellung von Spezialglas- und technischen Gläsern für die Pharma- und Chemieindustrie, sowie technische Anwendungen wie Leuchtstoffröhren [1].

3.2 Einsatzstoffe der Glasherstellung - Gemengebereitung

Ausgangspunkt für die Herstellung von Glas ist zunächst die Gemengebereitung. Hier werden die wichtigsten Rohstoffe wie Sand, Kalkstein, Dolomit und Feldspat vermengt. Je nach Anforderungen an das Glasprodukt und geforderter Qualität variieren die Anteile der einzelnen Stoffe.

Der Hauptbestandteil eines Glases ist der sogenannte Glas-, oder auch Netzwerkbildner. Aufgrund der hohen Temperaturbeständigkeit wird dafür überwiegend Quarzsand (Siliciumdioxid,

SiO₂) genutzt. Die hohe Temperaturbeständigkeit kommt jedoch aufgrund des hohen Schmelzpunkts von SiO₂ von über 2.000 °C zustande. Deshalb kommen Netzwerkwandler als Flussmittel und Stabilisatoren zur Veränderung der Eigenschaften des Glasbildners zum Einsatz. Durch die Zugabe von Flussmitteln wie Natriumoxid oder Kaliumoxid wird die Schmelztemperatur des Glasbildners gesenkt. Wichtigstes Flussmittel der Glasindustrie ist Soda (Natriumcarbonat, Na₂CO₃). Trotz des vergleichsweise geringen Gewichtsanteils von 13 % entfallen in Deutschland rund 70 % der Rohstoffkosten auf Soda, da dieses synthetisch hergestellt werden muss. Als Stabilisatoren kommen Calciumoxid (CaCO₃) und Magnesiumoxid (MgO) zum Einsatz. Diese werden in Form von Kalkstein (CaCO₃) und Dolomit (CaCO₃·MgCO₃) in das Gemenge eingebracht. Die Zersetzung dieser Carbonate während der Gemengesmelze führt zu CO₂-Emissionen aus dem Schmelzprozess selbst, welche zusätzlich zu denen aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen in Schmelzwannen entstehen. Je nach weiteren gewünschten Glaseigenschaften oder spezifischen Merkmalen werden Additive wie Färbemittel oder Läutermittel zur Homogenisierung eingesetzt. [6, 7]

Wichtige Glaszusammensetzungen sind Kalknatronglas, Bleiglas und Borosilikatglas, die zusammen rund 95 % der geschmolzenen Gläser in Deutschland ausmachen [1]. Beispielhafte chemische Zusammensetzungen für verschiedene Glassorten sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzungen von Glasarten [7, 8]

Nr.	Glas	Stoff	chem. Zeichen	Anteil in Gew.-%
1	Kalknatronglas	Sand	SiO ₂	71 - 75
		Natriumoxid	Na ₂ O	12 - 16
		Kalk	CaO	10 - 15
2	Kristallglas	Sand	SiO ₂	54 - 65
		Alkalioxide	Versch.	13 - 15
		Weitere Oxide	Versch.	20 - 33
3	Bleikristallglas	Sand	SiO ₂	54 - 65
		Alkalioxide	Versch.	13 - 15
		Bleioxide	PbO _x	> 18
4	Borosilikatglas	Sand	SiO ₂	70 - 80
		Bortrioxid	B ₂ O ₃	7 - 13
		Natriumoxid	Na ₂ O	4 - 8
		Kaliumoxid	K ₂ O	4 - 8
		Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	2 - 7
5	Spezialglas	Verschiedene chemische Zusammensetzungen und Anteile, je nach Anforderungen. Komplexere Zusammensetzungen als Nr. 1 - 4.		

Nach der Mischung der Rohstoffe wird das Gemenge mit Glasscherben vermengt. Die Zugabe von Scherben reduziert den für die Gemengeschmelze erforderlichen Energieaufwand (siehe auch Abschnitt 5.6). Eine Zugabe von 10 % Scherben zum Gemenge reduziert den durchschnittlichen Energiebedarf der Schmelze bereits um 2 - 3%. Bei den Scherben, die dem Gemenge zugesetzt werden, handelt es sich überwiegend um Rückstände aus der Glas-Original Equipment Manufacturer (OEM) eigenen Produktion, oder rückläufiger Ware von belieferten Kunden. Die Verwendungsmöglichkeiten von Recycling-Glas sind in vielen Glasindustriezweigen begrenzt, da bislang die Sortenreinheit von Recycling-Scherben aus öffentlichen Sammelstellen nicht ausreichend hoch ist. Zudem erschweren hohe Logistikkosten den wirtschaftlichen Einsatz von Recycling-Glas [9, 10].

Das Gemenge-Scherben-Gemisch wird anschließend in eine Schmelzwanne eingelegt, in der es bei Temperaturen von bis zu 1.600 °C zu flüssigem Glas geschmolzen wird. Die flüssige Schmelze wird anschließend bei Temperaturen von rund 1.300 °C in der Glasformung zu beispielsweise Glasflaschen, Fensterglas oder Glasröhren verarbeitet. Nach der Formgebung ist eine kontrollierte Kühlung der Glasmasse von rund 700 °C auf ca. 300 °C erforderlich um Schäden durch Risse und Bruch zu vermeiden. Abschließend erfolgt die Qualitätssicherung wie beispielsweise durch Wandstärkemessungen oder Geometrie- und Mündungskontrolle, bevor das Glasprodukt verpackt werden kann [11].

Der energieintensivste Schritt der Glasherstellung ist aufgrund der hohen Prozesstemperaturen die Glasschmelze, auf die rund 50 - 85 % des Gesamtenergiebedarfs zurückgeführt werden können [12, 13]. Aufgrund dieses hohen Energiebedarfs wurden verschiedene Technologien und Verfahren entwickelt, deren Details im Folgenden näher beschrieben werden.

3.3 Glasschmelzverfahren

Erdgas hat sich aufgrund der bisher konstanten und kostengünstigen Verfügbarkeit als primärer Energieträger für Glasschmelzprozesse in der europäischen Glasindustrie etabliert. Mehr als 75 % des Gesamtenergieverbrauchs der schmelzenden Glasindustrie in Deutschland entfallen auf Erdgas. Weitere eingesetzte Energiearten sind Strom mit 17 % und Mineralöl mit 7 % [12].

Energiekosten sind von elementarer Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit der Glasherstellung. Steigerungen der Energieeffizienz liegen folglich im wirtschaftlichen Interesse der Unternehmen und sind ein probates Mittel der Kostenreduzierung. Motiviert durch diesen Ansatz sind im vergangenen Jahrhundert vielfältige Maßnahmen zur Reduktion des spezifischen Energiebedarfs der Glasherstellung ergriffen worden. Wie in Abbildung 3.1 dargestellt, fiel der gemittelte spezifische Energiebedarf verschiedener Glasherstellungsverfahren von rund 5.700 kWh/t Glas im Jahr 1930 bis heute auf unter 1.000 kWh/t Glas. Da die spezifischen CO₂-Emissionen der Glasschmelze eng mit dem spezifischen Energiebedarf verbunden sind, konnten auch diese von

rund 1.400 kg CO₂-eq./t Glas im Jahr 1930 auf unter 250 kg CO₂-eq./t Glas im Mittel gesenkt werden (siehe Abbildung 3.1, rechte Achse) [14].

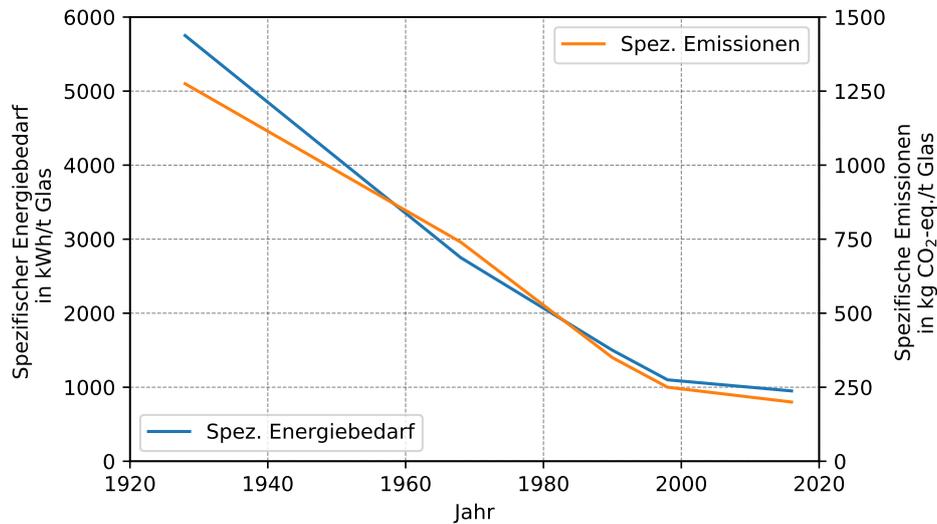


Abbildung 3.1: Historische Entwicklung des spezifischen Energiebedarfs und der spezifischen CO₂-Emissionen der Glasindustrie in der EU über alle Glasindustriesektoren (Glasfasern, Behälterglas, Spezialglas). [14]

Der exakte spezifische Energiebedarf und damit verbundene CO₂-Emissionen sind stark von der jeweiligen Glasart und Schmelztechnologie abhängig und können mitunter deutlich von den in Abbildung 3.1 gezeigten Werten abweichen. Während Kalknatrongläser der Behälterglasindustrie einen spezifischen Energiebedarf von 550 kWh/t Glas für die Gemengesmelze aufweisen, so können für Borosilikatgläser in der Spezialglasindustrie teilweise über 1.000 kWh/t Glas erforderlich sein [15].

Die Effizienz von Schmelzverfahren ist stark von der sogenannten Ziehrate einer Schmelzwanne abhängig. Je höher die Schmelzleistung (=Ziehrate) ist, desto geringer sind die Wärmeverluste einer Wanne. Dies gilt sowohl für brennstoffbasierte Verfahren, als auch die voll-elektrische Schmelze. Bei kleinskaligen Schmelzanlagen wirken sich die Wärmeverluste durch die relativ kalte Wannenmauerung stärker aus, als bei großen Schmelzwannen. In Abbildung 3.2 sind die Wirkungsgrade von elektrischen und brennstoffbeheizten Schmelzwannen gegenübergestellt. Während kleinskalige brennstoffbeheizte Wannen mit weniger als 10 t/d einen Wirkungsgrad von unter 20 % aufweisen, so können großskalige Wannen mit mehr als 200 t/d Wirkungsgrade von bis zu 45 % erreichen [16].

Im Folgenden werden verschiedene etablierte Glasschmelzverfahren detaillierter vorgestellt. Regenerativ- und Rekuperativschmelzwannen (Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2) können als seit langem etablierter Stand der Technik in der Glasindustrie angesehen werden. Oxyfuel-Verfahren (Abschnitt 3.3.3) finden aufgrund ihrer höheren Effizienz, aber auch ihrer kostenintensiven

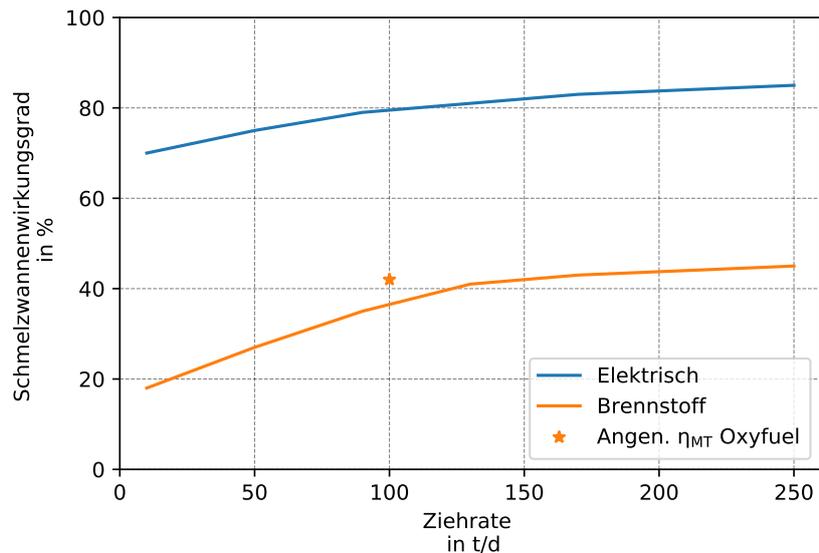


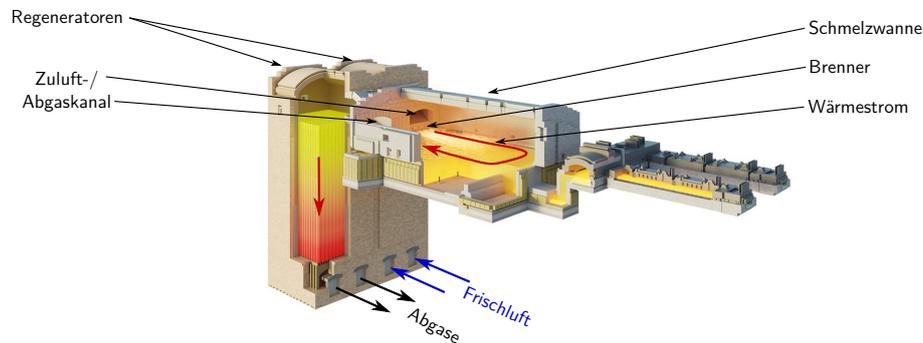
Abbildung 3.2: Effizienz von brennstoffbasierten und elektrischen Schmelzwannen in Abhängigkeit der Ziehrate [16]. In dieser Arbeit wurde ein Wirkungsgrad von 42 % für Oxyfuel-Schmelzverfahren angenommen (vgl. Abschnitt 5.6.1)

Infrastruktur vor allem in der Spezialglasindustrie Anwendung. Voll-elektrische Schmelzverfahren (Abschnitt 3.3.4) stellen eine Alternative zu brennstoffbeheizten Prozessen dar, sind aber bisher wegen ihrer vergleichsweise hohen Energiekosten nur in kleinskaligem Maßstab etabliert. Darüber hinaus existieren weitere Vorschläge für innovative Schmelzverfahren, die bisher jedoch nicht über den Labormaßstab hinaus demonstriert wurden. Einige dieser Verfahren sind: Rührschmelzverfahren (RAMAR Melter) [17], Drehrohrofen [18] und das verwandte P10 Melter Konzept [17], Plasmalichtbogenschmelzen [17, 19] oder getauchte Brennverfahren (submerged combustion melter (SCM)) [20]. Aufgrund ihres niedrigen Technologiereifegrades sind diese Verfahren kaum im Einsatz und werden im Folgenden nicht weiter beschrieben.

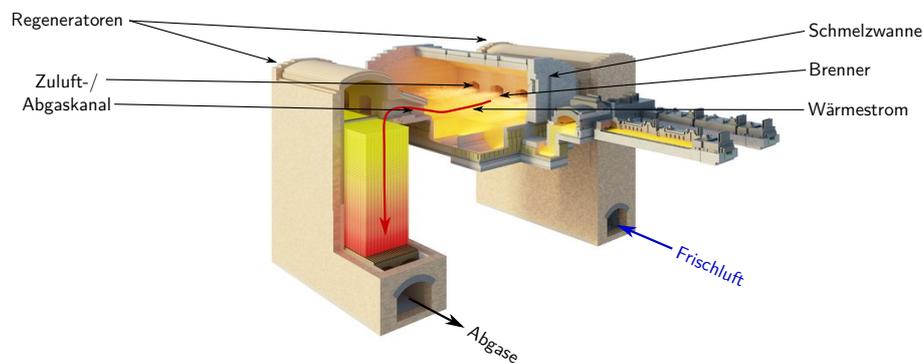
3.3.1 Regenerativschmelzwannen

Regenerative Schmelzverfahren können als das derzeit am weitesten verbreitete Schmelzverfahren in der Glasindustrie angesehen werden. Das grundsätzliche Prinzip eines regenerativ befeuerten Ofens wurde bereits 1862 von Friedrich und Hans Siemens entwickelt [21]. Das Verfahren sieht vor, dass Frischluft vor dem Eintritt in die Brennkammer vorgewärmt wird. Dafür werden heiße Verbrennungsabgase zunächst durch eine Keramik-Gitterstruktur geführt, die dadurch aufgeheizt wird. Nach definierten Zeitintervallen (bis zu 30 Minuten) findet ein sogenannter Feuerwechsel statt, bei dem die Brenner auf der gegenüberliegenden Seite der Schmelzwanne entzündet werden. Die Abgase werden nun durch die Regeneratoren geführt, die vorher zur Vorwärmung der Verbrennungsluft verwendet wurden [22]. Abbildung 3.3 zeigt

Regenerativschmelzwanne mit schematischer Darstellung von Frischluft-, Wärme- und Abgasführung. Durch dieses Verfahren der Wärmerückgewinnung sind Vorwärmtemperaturen von 800 - 1.000 °C erreichbar [23].



(a) U-Flammenwanne



(b) Querbeheizt

Abbildung 3.3: Regenerativschmelzwanne mit verschiedenen Brenneranordnungen. Heiße Abgase werden durch hitzebeständige Keramikgitterstrukturen geleitet. Nach dem Feuerwechsel wird Verbrennungsluft durch die Keramikstruktur geführt und so vorgewärmt. [24]

Im Laufe der Zeit haben sich zwei verschiedene Brenneranordnungen etabliert. Die regenerativ-
endbefeuerte U-Flammenwanne (siehe Abbildung 3.3.a) kann dabei als „Arbeitstier“ der
massenproduzierenden Glasindustrie wie beispielsweise der Behälter- und Glasfaserherstellung
angesehen werden. Schmelzleistungen dieses Wannentyps beginnen üblicherweise bei 300 t/d
und reichen bis zu 700 t/d. Begrenzungen dieser Wannentypen liegen in der Spannweite
der Gewölbe und vor allem der Flammenlänge [24]. Bei energieintensiven Gläsern mit hohen
Ansprüchen an die technischen Eigenschaften ist der gleichmäßige Energieeintrag in die Glas-
schmelze durch die U-Flammenanordnung nicht ausreißend sicherzustellen.

Dies kann durch eine querbeheizte Regenerativwanne (siehe Abbildung 3.3b) kompensiert werden. Die gleichmäßige Verteilung der Brenner entlang der Seiten der Schmelzwanne erlaubt einen gleichmäßigeren Energieeintrag als bei der U-Flammenwanne. Die querbeheizte Regenerativwanne ist nur aufgrund der Gewölbespannweite in den seitlichen Abmessungen begrenzt. Typische Schmelzleistungen liegen bei 250 - 500 t/d, aber auch Kapazitäten von mehr als 750 t/d sind realisierbar [24].

In der Vergangenheit wurden vor allem Optimierungen hinsichtlich der Anordnung der Gitterstrukturen und der Strömungsverhältnisse in den Regenerativkammern angestellt. Aufgrund der langen Nutzungszeit dieses Wannentyps ist das zukünftige Entwicklungspotential beschränkt [22].

3.3.2 Rekuperativschmelzwannen

Rekuperativschmelzwannen ähneln den regenerativen Schmelzsystemen, jedoch wird hier ein direkter Kontakt von Verbrennungsabgasen und Verbrennungsluft vermieden (siehe Abbildung 3.4). Stattdessen wird bei kleinen Schmelzleistungen von bis zu 80 t/d auf eine indirekte Wärmeübertragung durch Doppelmantel- oder Spalt-Wärmeübertrager gesetzt. Doppelmantelwärmeübertrager bestehen aus zwei konzentrisch angeordneten Rohren. Doppelmantelwärmeübertrager bestehen aus zwei konzentrisch angeordneten Rohren, wobei durch das äußere, größere Rohr heiße Rauchgase geleitet werden, während kalte Verbrennungsluft durch das innenliegende, dünnere Rohr strömt. Die Vorwärmtemperaturen, die durch Doppelmantelwärmeübertrager erreicht werden können, liegen bei 600 - 700 °C [24].

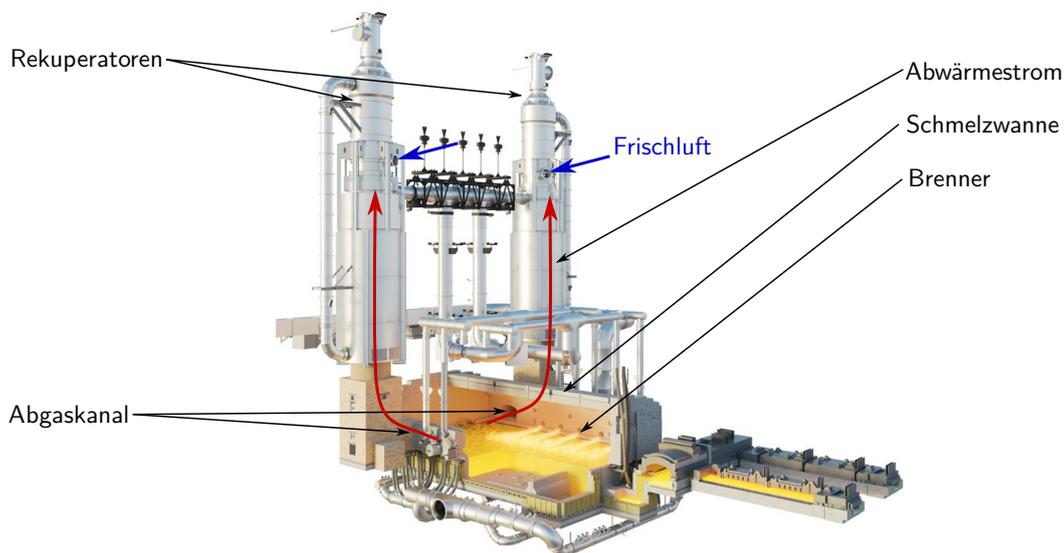


Abbildung 3.4: Rekuperative Schmelzwanne [24].

Bei höheren Schmelzleistungen von 100 - 450 t/d kommen Rohrbündelwärmeübertrager zum

Einsatz. Dabei durchströmt die Verbrennungsluft zunächst Rohrbündel, die direkt in den Rauchgaskanal integriert sind. Die maximal erreichbare Vorwärmtemperatur bei Rohrbündelwärmeübertrager beträgt 750 °C. Kombinationen aus Doppelmantel- und Rohrbündelwärmeübertragern können Vorwärmtemperaturen von bis zu 800 °C erreichen, sind jedoch auch deutlich kostenintensiver [24]. Die Effizienz indirekter Wärmeüberträgersysteme liegt unterhalb der von oben beschriebener Regenerativsysteme.

Die höheren Rauchgastemperaturen nach der Wärmerückgewinnung ermöglichen den Einsatz von beispielsweise Dampfturbinen zur Stromerzeugung. Zudem resultieren die vollständige Separation von Rauchgasen und Verbrennungsluft sowie der konstantere Vorwärmung in stabileren Verbrennungsvorgängen. Rekuperativschmelzwannen kommen damit vor allem bei hohen Anforderungen an Glasreinheit und -qualität zum Einsatz.

3.3.3 Oxyfuel-Schmelzverfahren

Im Gegensatz zu den bisher genannten Schmelzverfahren, die auf Umgebungsluft als Oxidationsmittel für den Brennstoff zurückgreifen, wird bei Oxyfuel-Verbrennungsverfahren eine hochreine Sauerstoffatmosphäre für die Verbrennung genutzt. Dies steigert die Gesamteffizienz des Schmelzofens um 5 - 10 % gegenüber einer vergleichbaren Regenerativschmelzwanne und um 25 - 40 % im Vergleich zu einer rekuperativen Wanne [24, 25]. Diese Effizienzsteigerungen sind im Wesentlichen auf verbesserte Verbrennungseigenschaften, sowie einen verbesserten Stofftransport im Brennraum zurückzuführen. Die Verbesserung der Verbrennungseigenschaften kann anschaulich anhand der adiabaten Flammentemperaturen der Oxyfuel-Verbrennung gegenüber der konventionellen Luftverbrennung gezeigt werden. Während bei der Erdgas-Luft Verbrennung adiabate Flammentemperaturen von 2.440 °C erreicht werden, werden bei der Oxyfuel-Verbrennung von Erdgas 2.775 °C erreicht [26]. Der verbesserte Stofftransport der Abgase ist im wesentlichen auf den signifikant reduzierten Stickstoffanteil in der Ofenatmosphäre zurückzuführen. Dadurch wird die Bildung von Stickoxiden (NO_x) nahezu vollständig vermieden. Neben den Effizienzvorteilen können so mitunter auch strengere Umweltschutzmaßnahmen ein Grund für Glas-OEM sein, auf Oxyfuel-Verbrennungsverfahren umzusteigen [27].

Oxyfuel-Schmelzverfahren sind somit eine Alternative zu regenerativen oder rekuperativen Schmelzwannen. Dies liegt zum einen an den erheblich reduzierten Abgasvolumen und dem nicht vorhandenen Frischluftbedarf von Oxyfuel-Schmelzwannen im Vergleich zu einer baugleichen Regenerativschmelzwanne (Reduktion Stickstoffanteil Verbrennungsluft, siehe oben). Dadurch würde die Effizienz der regenerativen Wärmerückgewinnung bei ansonsten gleichbleibenden Feuerwechselzeiten verringert werden. Gleichzeitig bringt der Wegfall der Feuerwechsel einen Vorteil eines stabileren und gleichmäßigeren Wärmeeintrags in das Glasbad mit sich (vergleiche Rekuperativsysteme, Abschnitt 3.3.2). Dies führt zunächst zu finanziellen Einsparungen

bei den Investitionskosten durch einen einfacheren konstruktiven Wannenaufbau gegenüber den wärmerückgewinnenden Schmelzanlagen (vgl. Abbildung 3.3 - 3.5). [24]

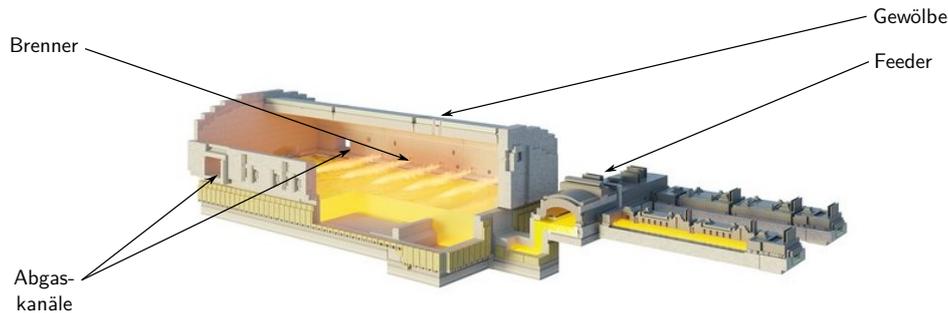


Abbildung 3.5: Oxyfuel Schmelzwanne. Verbesserte Verbrennungseigenschaften und effizienterer Stofftransport von Abgasen ermöglicht vereinfachten Ofenaufbau [24].

Den genannten Vorteilen von Oxyfuel-Verfahren stehen jedoch auch einige Nachteile gegenüber. Hohe Investitionskosten für die Sauerstoffinfrastruktur, wie Luftzerlegungsanlagen (englisch: Air Separation Unit (ASU)) zur Sauerstoffherstellung, Rohrleitungssysteme und O_2 -Druckgasspeicher, können mitunter die Kosteneinsparungen kompensieren, die durch die verbesserte Effizienz und den vereinfachten baulichen Aufwand der Schmelzwanne erzielt werden können. Zudem sind technisch etablierte ASU-Verfahren wie die Druckwechseladsorption (englisch: Vacuum Pressure Swing Adsorption (VPSA)) energieintensiv und erhöhen den Strombedarf der Glasschmelze. Des Weiteren ist der Ofenaufbau zwar konstruktiv einfacher, allerdings stellen die erhöhten Flammentemperaturen auch erhöhte Ansprüche an die thermische Beständigkeit der Feuerfestmaterialien der Ofenmauerung [26]. Hierfür kommen sogenannte Aluminium-Zirkonium-Silikat Steine zum Einsatz, die ebenfalls höhere Investitionskosten im Vergleich zu einfacheren Schmelzverfahren mit sich bringen [6].

Die Anwendung von Oxyfuel Schmelzverfahren wird daher aufgrund dieser Zusammenhänge bei Glas-OEM sorgfältig abgewogen, und ist wegen unzureichender Rentabilität bei energiearmen Glaszusammensetzungen (Kalknatronglas) in Europa noch nicht etabliert. Dagegen sind diese vor allem in den USA und in Asien aufgrund der geringeren Stromkosten und dem damit kostengünstigeren Betrieb von ASU-Verfahren auch im Bereich von Standardgläsern mit typischen Kalknatronkompositionen im Einsatz [13]. Dennoch sind Oxyfuel-Verfahren in der Spezialglasindustrie, die auf wesentlich energieintensivere Glaszusammensetzungen wie Borsilikatgläser angewiesen ist, auch in Deutschland und Europa weit verbreitet. In diesem Industriesektor können Oxyfuel-Schmelzverfahren als Stand der Technik angesehen werden [28]. Das volle Potential von Oxyfuel-Schmelzwannen ist gegenwärtig jedoch noch nicht ausgeschöpft, da diese bisher beispielsweise ohne weitere Optimierungen der Ofengeometrien als vereinfachte regenerativschmelzwanne konstruiert wurden [29]. Zudem wurden weitere Optimierungsmaßnahmen, wie die Kombination von Wärmerückgewinnungssystemen zur Brennstoffvorwärmung

von Oxyfuel-Verbrennungsverfahren entwickelt.

Optimierungen und Weiterentwicklungen von Oxyfuel Schmelzverfahren

Im sogenannten „HeatOX“ Verfahren wird Sauerstoff und Erdgas mittels Wärmeübertragern vor der Verbrennung in der Schmelzwanne vorgewärmt. Dadurch wird eine weitere Effizienzsteigerung, sowie eine Reduktion von umweltschädigenden Emissionen erzielt. Allerdings bewirken erhöhte Vorwärmtemperaturen von Erdgas und Sauerstoff reduzierten Spielraum bei den Zündgrenzen des Brennstoff-Oxid Gemisches, wodurch eine aufwendigere Überwachung der Verfahrenstechnik notwendig wird [30].

Eine weitere Optimierung ist durch Thermochemische Reformierung (TCR) von Erdgas vor der Verbrennung möglich. Dieses Verfahren wurde unter anderem von Praxair im sogenannten „Optimelt“ Verfahren entwickelt. Durch Abwärmenutzung aus den Verbrennungsabgasen wird eine Reformierung des Erdgases zu Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) in optimierten stöchiometrischen Verhältnissen erreicht. Der Heizwert des Brennstoffgemischs steigt dadurch von rund 10 kWh/m³ (konventionelles Erdgas) auf bis zu 12,6 kWh/m³ an [31].

3.3.4 Elektrische Schmelzverfahren

Ein alternativer Ansatz zu brennstoffbeheizten Schmelzverfahren ist das voll-elektrische Schmelzen von Glas. Im Gegensatz zu Schmelzverfahren, bei denen Flammen zur Beheizung verwendet werden, ist hier Konvektion anstelle von Strahlung der dominierende Wärmeübertragungsmechanismus. Aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit der flüssigen Schmelze kann elektrische Energie durch Molybdän-Elektroden im Wannenboden zugeführt werden (siehe Abbildung 3.6).

Die Vorteile dieses Verfahrens umfassen eine wesentlich effizientere Wärmeübertragung und dadurch einen höheren Gesamtwirkungsgrad des Schmelzprozesses von mehr als 70% [16]. Voll-elektrische Schmelzwannen weisen zudem niedrigere Investitionskosten aufgrund ihres geringeren Platzbedarfs und einer wesentlich kompakteren Ofenmauerung auf, insbesondere im Vergleich zu Regenerativschmelzwannen. Dies ermöglicht höhere spezifische Schmelzleistungen in t/(m²·d). Darüber hinaus fallen durch den Wegfall der Verbrennung weniger Staub-, Abgas- und Treibhausgasemissionen an, wie beispielsweise CO₂, NO_x und SO_x [32].

Trotz dieser Vorteile wurden elektrische Schmelzverfahren bisher nur im Kleinmaßstab von bis zu 50 t/d und für sehr energieintensive Spezialgläser eingesetzt. Die Hauptursache dafür waren in erster Linie die hohen Stromkosten einer voll-elektrischen Schmelzwanne im Vergleich zu den bislang günstigen fossilen Energieträgern. Ob und wie höhere Schmelzleistungen erreicht werden können, ist Gegenstand kontroverser Diskussionen [33]. Dennoch gab es erfolgreiche Pilotprojekte, die Schmelzkapazitäten von bis zu 240 t/d erreichen konnten [14]. Derartige

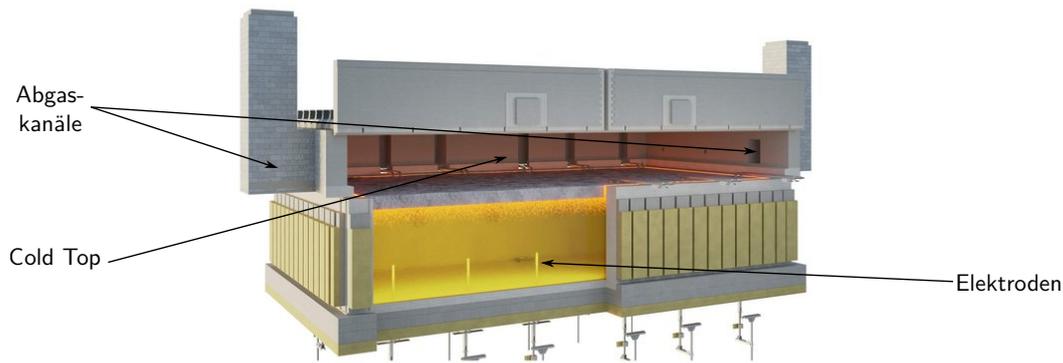


Abbildung 3.6: Voll-elektrische Schmelzwanne. Das Glasbad wird durch Molybdän-Elektroden im Wannenboden erhitzt. Das Gemenge wird im Oberbau, bei relativ geringem Temperaturniveau eingelegt, daher auch die Bezeichnung „cold-top“ Schmelzwanne. [24]

Anlagen setzen jedoch auf mitunter komplexe technische Lösungen wie rotierende Schmelzbereiche und Wannenoberbauten [14]. Ausschlaggebend für die Komplexität solcher Anlagen sind die hohen Temperaturdifferenzen in einer elektrischen Schmelzwanne. Während im Oberbau Temperaturen von ca. 600 - 700 °C herrschen, sind für eine vollständige und blasenfreie Gemengesmelze je nach Glasart und -typ rund 1.300 °C und mehr erforderlich. Um dieses Temperaturniveau stabil und über lange Zeit aufrechtzuerhalten, sind aufwändige Regelungsverfahren sowie ein konstanter Energieeintrag in die Glasschmelze unabdingbar. Gerade bei großskaligen Schmelzwannen treten hier aufgrund der ungünstigeren Verhältnisse von großflächiger, beheizter Schmelzzone zu relativ kalter Wannenmauerung höhere Wärmeverluste auf, die somit eine konstante Temperaturregelung erschweren.

Es ist daher anzunehmen, dass mit voll-elektrischen Schmelzverfahren in naher Zukunft Schmelzleistungen von mehreren hundert Tonnen pro Tag erreicht werden können. Dadurch wird die voll-elektrische Schmelze auch für einen breiteren Anwendungsbereich, wie beispielsweise die Herstellung von Behälterglas für Flacons und Fläschchen mit geringerem Bedarf, attraktiv. Dennoch werden Floatglaswannen mit Kapazitäten von bis zu 800 t/d noch längerfristig auf gasbeheizte Schmelzverfahren angewiesen sein.

Zudem ist eine vollständige Dekarbonisierung der Glasherstellung durch voll-elektrische Schmelzverfahren nur mit einer kontinuierlichen Energieversorgung möglich. Strom aus fluktuierenden erneuerbaren Energiequellen wie Photovoltaik- und Windkraftanlagen kann daher langfristig nur mithilfe geeigneter Speichertechnologien genutzt werden.

3.3.5 Elektrische Zusatzheizung und Hybridschmelzwannen

Die Vorteile voll-elektrischer Schmelzverfahren werden teilweise auch in brennstoffbeheizten Schmelzwannen genutzt. Dabei werden neben den Brennern auch leistungsschwächere Molybdän-Elektroden an bestimmten Stellen im Glasbad installiert, um die Glasqualität durch gezielten Energieeintrag zu verbessern. Dieses Konzept ist mittlerweile als sogenannte elektrische Zusatzheizung (EZH) weit verbreitet. Eine EZH deckt jedoch bisher nur rund 10 % des Energiebedarfs einer Glasschmelzwanne ab [11].

Eine Ausweitung dieses Konzepts zu einer horizontalen Hybridschmelzwanne wurde unter anderem in [34] diskutiert (siehe Abbildung 3.7). Hier wurde geplant, eine Schmelzwanne mit stark erhöhter EZH zu betreiben. Bis zu 50 % des Energiebedarfs soll durch Molybdän-Elektroden im Glasbad übernommen werden. Der verbleibende Energiebedarf wird durch Oxyfuel-Brenner gedeckt. Durch dieses Konzept kann der Gesamtenergiebedarf um 5 - 10 % gegenüber einer Schmelzwanne ohne EZH gesenkt werden. Die CO₂-Emissionen aus der Verbrennung können um 10 - 45 % gesenkt werden [24].

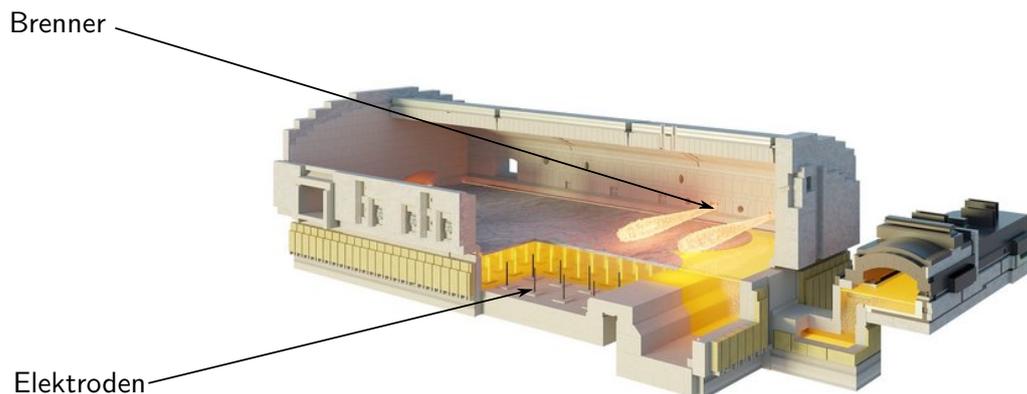


Abbildung 3.7: Horizontale Hybrid-Schmelzwanne. Molybdän-Elektroden im Glasbad übernehmen bis zu 50 % der Leistung. Oxyfuel-Brenner dienen als zusätzliche Energiequelle [24]

Bisher wurde nicht über die Möglichkeit eines flexiblen Wechsels zwischen voll-elektrischer und ausschließlich brennstoffbetriebener Schmelze diskutiert. Ein solcher Wechsel würde zunächst eine ausreichend hohe elektrische Leistung durch Molybdän-Elektroden erfordern, sowie eine redundante Brennerkapazität. Die Umstellung der Beheizungsart wäre mit einem erheblichen

Aufwand in Messung, Steuerung und Regelung verbunden, um die thermische Trägheit beider Systeme auszugleichen. Solche Wechsel der Beheizungsart würden mehrere Stunden dauern und könnten daher nicht den flexiblen Lastwechseln von fluktuierenden erneuerbaren Energiequellen folgen.

3.3.6 Abgasreinigungsverfahren

Aufgrund der Staubaufwirbelungen im Schmelzofen sowie den Emissionen von Kohlenmonoxid (CO), Schwefel- und Stickoxide (SO_x , NO_x), sowie Salz- (HCl) und Flusssäure (HF) sind in der Glasindustrie Abgasreinigungssysteme gesetzlich vorgeschrieben. Während CO- und NO_x -Emissionen im Wesentlichen aus den Verbrennungsvorgängen resultieren, entstehen SO_x -, HCl- und HF-Emissionen durch Zersetzungsreaktionen während der Gemengesmelze aufgrund von Verunreinigungen in den Ausgangsmaterialien. Um die je nach Land vorgeschriebenen Emissionsgrenzwerte dieser Stoffe einzuhalten, wurden verschiedene Abgasreinigungssysteme in der Glasindustrie etabliert. Zur Entfernung der Stäube sind Elektro- oder Tuchfilteranlagen Stand der Technik. Zur Reduktion von gasförmigen Schadstoffen werden Sorbentien wie Löschkalk (Calciumhydroxid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) vor den Filteranlagen in die Abgassysteme eingebracht, die diese Schadstoffe binden und anschließend mit dem Filterstaub abgeschieden werden können.

Um Schäden an den Filteranlagen, insbesondere Tuchfilteranlagen, aufgrund zu hoher Abgastemperaturen zu vermeiden, werden Wärmeübertrager zur Abgasvorkühlung eingesetzt. Die dabei erzeugte Wärme kann je nach Menge und Wärmeübertragungstechnologie in Fertigungsprozessen oder zur Gebäudebeheizung in Wärmenetzen weiter genutzt werden. Bei kleineren Schmelzanlagen kann die Abgaskühlung durch Beimengung von Umgebungsluft erfolgen.

3.4 Bisherige Ansätze für die Reduktion der Treibhausgasemissionen

Der Markt der Glasherstellung ist äußerst kapitalintensiv und mit langfristigen Investitionsperioden verbunden. Gerade die Schmelzsysteme in der Behälter- und Flachglasherstellung müssen auf Nutzungszeiten von 6 - 14 Jahren ausgelegt werden um mit ausreichendem wirtschaftlichen Mehrwert betrieben werden zu können. Gleichzeitig ist der Wettbewerb stark kostengetrieben und hoch sensitiv für Produktqualitäten. Dennoch wurden bisher verschiedene Optionen für die Reduzierung von klimaschädlichen Emissionen für die Glasindustrie diskutiert, die im Folgenden detaillierter vorgestellt werden.

Zunächst werden teilweise schon etablierte und einfach umzusetzende Optionen, wie die Intensivierung von Glasrecycling und Scherbennutzung, die Gemengevorwärmung und Abwärmenutzung sowie die Nutzung biogener Brennstoffe beschrieben. Im Anschluss wird auf die derzeit meistdiskutierten und vielversprechendsten Dekarbonisierungsansätze voll-elektrische Schmelzverfahren, sowie der Brennstoffwechsel von Erdgas zu Wasserstoff eingegangen.

3.4.1 Ausweitung von Glasrecycling und Scherbennutzung

Eine naheliegende Option zur Reduktion der CO₂-Emissionen ist die Ausweitung der Nutzung von Recyclingglas. In Deutschland existiert ein umfangreiches Recycling System für Glasprodukte, beginnend vom Pfand- und Rückgabesystem von Getränkeverpackungsglas bis zum eigenständigen Sammlungssystem von Altglas. Der ökologische Mehrwert von Mehrwegglas ist stark von den Nutzungszyklen, der Transportdistanz der Behälter und deren Eigengewicht abhängig. Studien kommen zu dem Schluss, dass Mehrwegglas erst ab einer 3,5 fachen Nutzungszeit gegenüber PET- und kartonagenbasierten Verpackungen bei gleichen Transportwegen einen ökologischen Mehrwert generieren kann [35].

Die Nutzung von Glasscherben zur Reduktion des Rohstoff- und Energiebedarfs der Glasschmelze ist etablierter Stand der Technik in der Glasindustrie. Ein Scherbenanteil von 10 % im Gemenge reduziert den Energiebedarf der Schmelze um 2 - 3 % im Vergleich zu einem vergleichbarem Gemenge ohne Scherbenanteil [36]. Je nach Glasart sind bis zu 90 % Scherbenanteil im Gemenge möglich und etabliert. Neben der Vermeidung von CO₂-Emissionen aufgrund des reduzierten Energiebedarfs hat ein erhöhter Einsatz von Glasscherben weitere ökologische Vorteile wie beispielsweise die Schonung natürlicher Ressourcen durch vermiedenen Rohstoffabbau, vermiedene Deponieflächen sowie vermiedene Luft- und Gewässerverschmutzung. Somit liegt eine wesentlich erhöhte Nutzung von Glasscherben in der Produktion bis hin zu einer rein Recycling-Glas basierten Kreislaufwirtschaft nahe, um die CO₂-Emissionen der Glasherstellung signifikant zu reduzieren. [37, 38]

Allerdings stehen derzeit noch eine Reihe von technischen Restriktionen einer solchen Kreislaufwirtschaft im Weg. Bei der Nutzung von Scherben muss zwischen internen und externen Scherbenquellen unterschieden werden. Interne Scherbennutzung begrenzt sich auf Glasscherben, die bei der betriebseigenen Produktion oder bei Kunden anfallen, die ausschließlich Glas von einem Hersteller verarbeiten. Bei dieser Art der internen Scherbennutzung kann so die Sortenreinheit der Glasscherben sichergestellt und gleichzeitig Verunreinigungen durch Fremdscherben effektiv vermieden werden. Bei externer Scherbennutzung werden Glasscherben aus öffentlichen Sammlungen oder Scherben aus Aufbereitungsanlagen verwendet. Die Nutzungsmöglichkeiten dieser Rohstoffquellen ist stark vom jeweiligen Glasprodukt abhängig, das auf Basis dieser Scherben hergestellt werden soll. Während Glasscherben aus öffentlichen Sammlungen gut in der Herstellung von Glasfaserprodukten zur Herstellung von Dämmstoffen eingesetzt werden können (downcycling), ist deren Anwendung in gleichwertigen Produkten mit Herausforderungen verbunden und nicht ohne Aufbereitung nutzbar. [37, 38]

In Aufbereitungsanlagen wird Altglas aus öffentlichen Sammlungen zunächst zerkleinert, gewaschen, mit Magneten von größeren Metallrückständen befreit und anschließend mit optischen und druckluftbasierten Verfahren nach chemischer Zusammensetzung sortiert. Abschließend wird das Glasgranulat bei Temperaturen von ca. 1.500 °C aufgeschmolzen und homogenisiert. Derart aufbereitetes Recyclingglas kann daraufhin in der Behälter- und Flachglasindustrie wieder dem Produktzyklus zugeführt und zu hochwertigen Produkten verarbeitet werden. Dabei sind die Anforderungen der Flachglasindustrie an Recyclingglas höher als die der Behälterglasindustrie. Entscheidend für die Qualität des Recyclingglases ist dessen Resteisengehalt. Nur sogenanntes „low-Fe“ Glas garantiert eine Wirtschaftlichkeit des oben beschriebenen Aufbereitungsverfahrens [38].

Länder wie Belgien, Norwegen, Schweden und Deutschland erreichen hohe Recycling-Quoten von bis zu 85 % [39]. Dennoch sind diese Aufbereitungsverfahren zum einen äußerst energie- und damit CO₂-intensiv und in vielen Fällen auch wirtschaftlich unrentabel für viele Glashersteller. Ein wesentlicher Punkt ist in diesem Zusammenhang auch die Transportdistanz zwischen Sammelstelle, Aufbereitungsanlage und Produktionsstandort. Die Nachhaltigkeit und Klimaneutralität einer ausgedehnten Glas-Kreislaufwirtschaft ist somit noch mit deutlichen Herausforderungen verbunden. [37, 38]

3.4.2 Gemengevorwärmung

Eine weitere Reduktion der CO₂-Emissionen in der Glasherstellung kann durch die Vorwärmung des Gemenges erreicht werden. Bei diesem Verfahren werden heiße Abgase nach den Regeneratoren aufgefangen und durch Scherben oder Gemenge geleitet, um sensible Wärme zurückzugewinnen und gleichzeitig Staub- und SO_x-Gehalt der Abgase zu reduzieren. Es handelt sich hierbei um eine ausgereifte Technologie, die verhältnismäßig einfach zu installieren ist

und in der Glasindustrie bereits breitflächig eingesetzt wird. Mit geschätzten Capital Expenditures (CAPEX)-Kosten von 1,5 Mio. € und Operational Expenditures (OPEX)-Kosten von 120.000 €/a für eine querbeheizte Regenerativschmelzwanne mit einer Ziehrate von 350 t/d, ist dies zudem verhältnismäßig günstig und führt neben der Reduktion von CO₂-Emissionen zur Steigerung der Produktionsraten und zu Energieeinsparungen. [37, 38]

Je nach Studienlage werden regenerative Schmelzsysteme mit mindestens 30 - 50 % Scherbenanteil im Gemenge als geeignet für die Gemengevorwärmung beschrieben. Ein Mindestscherbenanteil in diesen Größenordnungen ist erforderlich, um ausreichende spezifische Wärmekapazitäten des Gemenges und damit eine wirksame Energieeinsparung zu erreichen. Ein 50 % Scherbenanteil im Gemenge und das anschließende Vorwärmen auf 500 °C kann beispielsweise den Brennstoffbedarf der Schmelze um 8 - 12 % reduzieren. Die Netto-Energieeinsparungen werden bei einer Erhöhung auf 60 % Scherben im Gemenge sogar auf bis zu rund 210 kWh/t Glas geschätzt. Je nach Studien sind die Angaben zur Energieeinsparung jedoch mit starken Schwankungen verbunden und müssen für jeden Anwendungsfall separat bewertet werden. [37, 38]

Die Gemengevorwärmung bringt potentiell jedoch auch Nachteile mit sich. So ist sie häufig äußerst kapitalintensiv, da die Installation der erforderlichen Anlagentechnik mitunter den gleichen Platzbedarf wie die Schmelzanlage selbst erfordert. Zudem kann ein Scherbenanteil von mehr als 50 % zu Problemen wie beispielsweise Staubablagerungen an unerwünschten Stellen in der Förderkette und Materialrückstau führen [38]. Die Gemengevorwärmung kann somit zweifellos zu Energieeinsparungen führen, ist jedoch hinsichtlich ihres Energieeinsparpotentials anderen Innovationen wie der voll-elektrischen Schmelze oder Isolierung der Schmelzanlage unterlegen und übersteigt deren Kosten-/Nutzenfaktor (siehe Abschnitt 3.4.5).

3.4.3 Abwärmenutzung

Eine Steigerung der Nutzung der Abwärmepotentiale ist ebenfalls eine Möglichkeit zur Reduktion des Energiebedarfs und der damit verbundenen CO₂-Emissionen der Glasherstellung. Die vielversprechendsten Potentiale bieten dafür vor allem die Abgase, die je nach Schmelzsystem 25 - 30 % der insgesamt im Ofen eingesetzten Wärme enthalten (siehe Abschnitt 5.6.1 und Abbildung 5.7).

In der Literatur wird zwischen direkter und externer Abwärmenutzung aus Abgasen unterschieden. Bei der direkten Abwärmenutzung wird Abwärme beispielsweise für die Erzeugung von Prozessdampf, Vorwärmung von Rohstoffen und Brennstoffen (siehe oben) oder zur Gebäudebeheizung am Produktionsstandort genutzt. Bei der externen Abwärmenutzung wird Abwärme aus dem Produktionsprozess für die externe Nutzung in Nah- und Fernwärmenetzen oder die Erzeugung von Strom durch Technologien wie Organic Rankine Cycle (ORC) genutzt. [37, 38]

Die Abwärmerückgewinnung hat in energieintensiven industriellen Prozessen generell an Bedeutung gewonnen, da diese eine der wichtigsten potenzielle Abwärmequellen für eine erfolgreiche Wärmewende darstellen. Dieser Ansatz kann den Energiebedarf der Industrie senken, die Energieeffizienz erhöhen und die Luftqualität durch die Verringerung der industriellen Verschmutzung und der Treibhausgasemissionen verbessern. Anlagen zur Abwärmerückgewinnung aus Glasschmelzprozessen, wie zum Beispiel die ORC-Anlage des Behälterglasherstellers OI Glass in Villotta di Chions (Italien) mit einer elektrischen Leistung von 0,5 MW sind bereits in Betrieb [37]. Die Investitions- und Betriebskosten für diese Technologie werden auf 1,7 Mio. €, beziehungsweise 33.500 € pro Jahr für eine endbefeuerte, regenerative Behälterglasschmelzwanne mit einer Ziehrate von 300 t/d geschätzt [37]. Das CO₂-Reduktionspotenzial dieser Abwärmerückgewinnung beläuft sich auf ca. 33 t CO₂-eq./Jahr [37]. Die Wirtschaftlichkeit von ORC- oder Wärmerückgewinnungsanlagen in der Glasindustrie hängen von den Referenzkosten der jeweiligen Energien ab. [37, 38]

Insgesamt betrachtet sind Abwärmerückgewinnungstechnologien ein wichtiger Baustein, um den Energieverbrauch und die Treibhausgasemissionen in der Glasindustrie mittel- und langfristig zu senken. Allerdings ist das nutzbare Potential eingeschränkt und kann alleinstehend keine vollständige Dekarbonisierung der Glasindustrie ermöglichen.

3.4.4 Biogene Brennstoffe, CCU und CCS

Biogene Kraftstoffe sind aus Biomasse gewonnene Brennstoffe wie Biogas (-methan) oder Biodiesel. Glashersteller könnten mit Hilfe dieser Brennstoffe ihre CO₂-Emissionen reduzieren, da das emittierte CO₂ durch die Verbrennung derartiger Kraftstoffe bereits beim Wachstum der biogenen Grundstoffe gebunden wird. Hochwertige Biokraftstoffe wie Biodiesel können vergleichbare Verbrennungseigenschaften wie konventioneller fossiler Diesel bieten und dadurch schnell und mit vergleichsweise geringen technischen Einschränkungen eingesetzt werden. Dagegen kann Biogas aus etablierten Vergärungsanlagen nicht uneingeschränkt fossiles Erdgas ersetzen, da die Zusammensetzung und insbesondere der Methangehalt erheblich abweicht. In Kombination mit CO₂-Abscheidetechnologien bei der Verbrennung biogener Brennstoffe könnten darüber hinaus negative Netto-CO₂-Emissionen für Glasherstellungsprozesse erreicht werden. [38]

Bedingt durch die Vorkette weisen Biokraftstoffe jedoch trotz ihres CO₂-Minderungspotentials hohe CO₂-Emissionen auf. Des Weiteren kann eine Konkurrenzsituation mit anderen Wirtschaftszweigen um die Nutzung biogener Brennstoffe, sowie eine Konfliktsituation hinsichtlich der Nutzung von landwirtschaftlichen Anbauflächen zur Nahrungsmittelerzeugung entstehen. Eine Studie von Glass for Europe geht davon aus, dass selbst die gesamte derzeitige jährliche Produktion von Biomethan (rund 19.300 GWh) in der EU nicht ausreichend ist, um den Energiebedarf der derzeit bestehenden rund 52 Floatglasanlagen in der EU decken zu können

[40]. Für weitere Glasindustrieweige wie Behälterglas- oder Spezialglasherstellung wäre die Biomethanproduktion daher nicht ausreichend.

3.4.5 Ausweitung von voll-elektrischen Schmelzverfahren

Die Elektrifizierung der Glasindustrie ist eine vielversprechende Methode zur effektiven Verringerung der CO₂-Emissionen, wenn die eingesetzte elektrische Energie aus regenerativen Erzeugungsanlagen stammt. Verbunden mit der hohen Effizienz von voll-elektrischen Schmelzverfahren im Vergleich zu brennstoffbeheizten Optionen resultieren weitere vielversprechende Aussichten auf eine wirksame CO₂-Emissionsminderung, sowie niedrigeren NO_x-Emissionen. In Studien konnte gezeigt werden, dass der Nettoenergieverbrauch einer voll-elektrischen Borosilikatglas-Schmelzwanne mit rund 1,1 MWh/t Glas etwa 35 % niedriger als der einer vergleichbaren brennstoffbetriebenen Schmelzwanne ist [41].

Allerdings ist die Technologie der voll-elektrischen Schmelze bisher nur für verhältnismäßig kleine Schmelzwannen bis 50 t/d kommerziell verfügbar. Der Einsatz der Technologie für Schmelzleistungen von > 250 t/d - wie sie vor allem in der Flachglasindustrie üblich sind - wird in der Fachliteratur kontrovers diskutiert [14, 23, 33].

Die Herausforderungen liegen in den einerseits extrem hohen erforderlichen Prozesstemperaturen bis zu 1.600 °C, die für eine blasenfreie Schmelze von bestimmten Gläsern erforderlich sind. In Verbindung mit den vergleichsweise geringen Temperaturen von bis zu 700 °C in den Oberbauten der Cold-Top-Wannentechnologie entstehen hohe Temperaturgradienten, die eine regelungstechnische Komplexität mit sich bringen. Hinzu kommen die geometrischen Größe typischer Behälter- und Flachglasschmelzöfen, sowie die kontinuierliche Betriebsweise. Diese Faktoren summieren sich zu einem hohen mess-, steuer- und regelungstechnischem Aufwand, der bislang noch nicht in Realanlagen demonstriert werden konnte. Folglich ist das Erreichen voll-elektrischer Schmelzverfahren in allen Bereich der Glasindustrie derzeit noch nicht absehbar. Studien gehen davon aus, dass voll-elektrische Systeme erst nach 2030 kommerziell in einem Bereich bis 400 t/d eingesetzt werden können [42]. Fraglich ist jedoch weiterhin, ob elektrische Schmelzverfahren für hohe Scherbenanteile im Gemenge geeignet sind, da dadurch die erforderlichen niedrigen Oberflächentemperaturen von Cold-Top Wannen nicht eingehalten werden können. Dies steht in Kontrast zum erweitertem Einsatz von Recyclingglas [38] (siehe Abschnitt 3.4.1).

Eine vollständige Elektrifizierung der Glasindustrie würde den Strombedarf dieses Industrie-sektors um mindestens 170 % erhöhen [38]. Infolgedessen müssen lokale Stromnetze ausgebaut werden, um die erforderliche Stromversorgung sicherzustellen. Das größte Hindernis für die vollständige Elektrifizierung der Glasindustrie ist die verminderte Wirtschaftlichkeit des elektrischen Schmelzens aufgrund signifikant höherer Stromkosten im Vergleich zu fossilen

Energiequellen. Gleichzeitig verhindert die fehlende Wirtschaftlichkeitsperspektive weitere Aufwendungen für Forschung und Entwicklung von erforderlichen großskaligen voll-elektrischen Schmelzsystemen.

3.4.6 Wasserstoffbasierte Schmelze

Wasserstoff (H_2) wird aufgrund der Verbrennung ohne unmittelbar entstehende CO_2 -Emissionen als vielversprechender Energieträger für die Dekarbonisierung von Hochtemperaturwärmeprozessen in vielen Industriezweigen gesehen. Die Einsatzmöglichkeiten von H_2 in der Glasindustrie sind jedoch derzeit von gegensätzlichen Ansichten geprägt.

Die Verbrennungseigenschaften von H_2 und speziell H_2 -Oxyfuel werden als vielversprechend für Glasschmelzprozesse beurteilt [43]. Basis dieser Ansichten sind vor allem hohe adiabate Flammentemperaturen, sowie gute Implementierbarkeit und die Regelungsfähigkeit von H_2 -Brennern in bestehenden Wannenkonzepenten. Derartige Wannenkonzepenten wurden durch umfangreiche Arbeiten und CFD-Simulationen in theoretischem Rahmen demonstriert.[43]

Die Nachteile sind verringerte Zündgrenzen von H_2 , höhere Flammgeschwindigkeiten, sowie wesentlich veränderte Strahlungseigenschaften der H_2 -Flamme im Vergleich zu typischen Erdgasflammen. Die verringerten Zündgrenzen sowie die höheren Flammgeschwindigkeiten können außerdem zu unerwünschten Rückzündungen - gerade im Bereich der Feeder (siehe Abbildung 3.5) - nach dem eigentlichen Schmelzofen führen. Dies kann zu erheblichen Einbußen in der Glasqualität und im Extremfall explosionsartigen Rückzündungen führen. [11]

Des Weiteren weist H_2 eine erheblich geringere volumetrische Energiedichte als fossiles Erdgas auf. In Verbindung mit den reduzierten Strahlungseigenschaften einer H_2 -Flamme im Vergleich zu einer Erdgasflamme ist die Gesamtkette der Energiebereitstellung wesentlich weniger energieeffizient als die bestehende Erdgasinfrastruktur [38]. Darüber hinaus sind noch nicht alle chemischen Einflüsse des erhöhten Wasserdampfgehalts infolge von H_2 -Verbrennung in der Ofenatmosphäre auf das Glasbad geklärt [44].

Das CO_2 Reduktionspotential von rein H_2 -beheizten Schmelzwannen ist zudem wesentlich von der Herstellungsart des verwendeten H_2 abhängig. Für die verschiedenen Herstellungsformen von H_2 wird gegenwärtig eine Klassifizierung in Farben angewendet. Der Großteil des derzeit industriell genutzten H_2 wird durch Dampfreformierung von Erdgas hergestellt. Diese Herstellungsweise ist mit hohen CO_2 -Emissionen verbunden, da das im Erdgas enthaltene Methan bei diesem Verfahren zu CO_2 oxidiert und an die Umgebung abgegeben wird. H_2 aus diesem Herstellungsverfahren wird als grauer Wasserstoff bezeichnet. Wird das bei der Dampfreformierung entstehende CO_2 durch Carbon Capture and Storage (CCS) Prozesse nicht an die Umgebung abgegeben, so wird dieser H_2 als blauer Wasserstoff klassifiziert. Derzeit werden vor allem die Umweltauswirkungen des Herstellungsverfahrens von blauem Wasserstoff, mit

der H_2 Produktion mittels Wasserelektrolyse und vollständig erneuerbaren Stromquellen wie Windkraft- und Photovoltaikanlagen verglichen. H_2 aus diesen Quellen wird als grüner Wasserstoff bezeichnet. Darüber hinaus existieren Farbklassifikationen für türkisen (Methanpyrolyse), gelben (Wasserelektrolyse und konventioneller Strommix) oder violetten (aus Kernkraftanlagen) Wasserstoff, sowie weitere Varianten, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter relevant sind. In [45] wurde festgestellt, dass blauer Wasserstoff im Vergleich zu konventionellem (d.h. grauem) Wasserstoff nur 9 - 12 % weniger CO_2 -Emissionen mit sich bringt. Laut [46] hängt die Klimawirkung von blauem Wasserstoff jedoch in wesentlichem Maße von Schlüsselparametern wie den Methanemissionen in der Erdgasversorgungskette, der CO_2 -Abscheidungsrate während der Produktion und der angewandten Berechnungsmethodik für die globale Erwärmung ab. Daher wird geschlussfolgert, dass blauer Wasserstoff in Bezug auf die Klimaauswirkungen mit der Produktion von grünem Wasserstoff konkurrieren kann, wenn modernste Prozesstechnologien und Messgrößen angewandt werden.[46]

Je nach Herstellungsart und Bewertungsmethode ist der Einsatz von H_2 zur Dekarbonisierung von Hochtemperaturprozessen in energieintensiven Industriesektoren wie der Glasindustrie unterschiedlich zu bewerten und unterliegt einer großen Schwankungsbreite. Verbunden mit den verbleibenden technischen Herausforderungen kann gefolgert werden, dass weitere Forschungen und Entwicklungen erforderlich sind, um das Dekarbonisierungspotential einer rein H_2 -basierten Glasindustrie vollständig beurteilen zu können.

3.4.7 Bewertung der Optionen für eine CO_2 -neutrale Glasherstellung

Derzeit ist keine der diskutierten Dekarbonisierungsoptionen für die Glasindustrie in der Lage, die definierten Klimaschutzziele zu erreichen. Sogar die Best-Case Szenarien überschreiten die vorgesehenen CO_2 -Budgets des 1,5 °C Ziels um 200 %. Das globale Emissionsbudget für die Glasindustrie zur Einhaltung dieses Ziels liegt für den Zeitraum von 2020 - 2050 bei rund 17,7 Mt CO_2 . Für die Einhaltung des 2,0 °C Ziels steht ein maximales CO_2 -Emissionsbudget von 112 Mt CO_2 im gleichen Zeitraum für die Glasindustrie zur Verfügung. Trotz des wesentlich höheren Emissionsbudgets des 2 °C Ziels kann dieses nur eingehalten werden, wenn eine vollständige Abkehr von fossilen Energieträgern hin zu erneuerbaren Energieträgern stattfindet. [37, 47]

Eine Dekarbonisierung der Glasherstellung wird des Weiteren aufgrund wirtschaftlicher und sozioökonomischer Zwänge voraussichtlich erst ab 2030 durch die Industrie selbstständig verfolgt, wenn nicht signifikante politische oder wirtschaftliche Weichenstellungen beschleunigende Wirkungen entfalten. Zudem bestehen wesentliche Forschungslücken für weitere Optionen zur Dekarbonisierung der Glasindustrie.[46]

Zusammenfassend lässt sich dennoch schlussfolgern, dass eine Kombination der derzeit disku-

tierten Möglichkeiten für ausgewählte Sektoren der Glasherstellung bereits ausreichend sein können, um die Klimaziele zu erreichen. Vor allem für die Spezialglasindustrie bieten voll-elektrische Schmelzverfahren vielversprechende Möglichkeiten. Für die verhältnismäßig kleinskaligen Schmelzwannen mit Kapazitäten um 50 t/d sowie Gläser mit einem spezifischen Energiebedarf von mehr als 1.000 kWh/t Glas stehen bereits jetzt technische Lösungen für die Umsetzung zur Verfügung. In Verbindung mit ausgedehntem Scherbeneinsatz, Abwärmenutzung zur Gemengevorwärmung und vermehrtem Einsatz von Strom aus regenerativen Quellen erscheint eine deutliche Reduktion der schmelzbedingten CO₂-Emissionen realistisch.

Dennoch bestehen Forschungslücken, die geschlossen werden müssen, um eine vollständige Dekarbonisierung der Glasindustrie sektorübergreifend zu ermöglichen. Daher ist der in dieser Arbeit gewählte Ansatz zur Untersuchung von Power-to-Gas Konzepten in der Glasindustrie unbedingt erforderlich, um diese Forschungslücke weiter zu schließen und einen Anstoß für die weitere Forschung und Entwicklung in diesem Bereich voranzutreiben. Der Ansatz der Integration von Power-to-Methan Systemen in die Glasindustrie ist komplett neuartig und wurde bisher noch nicht in der wissenschaftlichen Literatur diskutiert. Durch die Untersuchung von PtG-Konzepten in der Glasindustrie trägt die vorliegende Arbeit dazu bei, neue Optionen für die Reduzierung der CO₂-Emissionen bereitzustellen und einen Beitrag für Dekarbonisierung auch in den Bereichen der Flach- und Behälterglasindustrie zu leisten.

3.5 Power-to-Gas Verfahren

Power-to-Gas Verfahren wurden ursprünglich als Langzeitspeicher für den Ausgleich saisonaler Schwankungen von erneuerbaren Energiequellen wie Photovoltaik- und Windkraftanlagen konzipiert. Der grundsätzliche Ansatz ist, überschüssigen Strom aus diesen Energiequellen mittels geeigneter Verfahrensschritte in gasförmige Energieträger wie Wasserstoff oder Methan umzuwandeln und so speicherfähig zu machen. Dafür können vorhandene Infrastrukturen wie das bestehende Erdgasnetz und -speicher genutzt werden [48]. Dieser Ansatz wurde zu sogenannten Power-to-X Verfahren weiterentwickelt, die ebenfalls die Nutzung und Wandlung von überschüssigem Strom zu beispielsweise Wärme, verschiedenen Kraftstoffen wie Diesel oder Kerosin, aber auch Grundstoffen der chemischen Industrie wie Ammoniak vorsehen. In dieser Arbeit sind vor allem die Wandlung von überschüssigem Strom zu Wasserstoff in PtH₂-Konzepten und zu Methan in PtM-Verfahren relevant.

Kerntechnologie der meisten PtX Verfahrenskonzepte ist die Elektrolyse von Wasser (H₂O), bei der mit elektrischem Strom H₂O in Wasserstoff (H₂) und Sauerstoff (O₂) gespalten wird. In bisher konzipierten Verfahren dient vor allem H₂ als Energieträger oder wichtiger Grundstoff für die weitere Verwertung, während O₂ in der Regel an die Umgebungsluft abgegeben wird.

3.5.1 Elektrolyse

Als technisch etablierte Elektrolyseverfahren von Wasser werden gegenwärtig die alkalische Elektrolyse (Alkaline Electrolysis (AEL)), die Hochtemperatur- oder Festoxid-Elektrolyse (Solid Oxide Electrolyser Cell (SOEC)) und die Protonenaustauschmembran Elektrolyse (Proton Exchange Membrane (PEM)) betrachtet [49, 50].

Alkalische Elektrolyse Die AEL weist den höchsten Technologiereifegrad (Technology Readiness Level (TRL)) aller Elektrolysetechnologien auf und ist dementsprechend mit hoher Marktreife und günstigen Investitionskosten verbunden. Allerdings gehen die thermischen Betriebsbedingungen mit einer eingeschränkten Teillastfähigkeit von 30 - 100 % einher. [50]

Hochtemperatur-Elektrolyse Die SOEC bietet mit bis zu 95 % den höchsten Wirkungsgrad aller Elektrolyseverfahren [3]. Hauptgrund für diese hohe Effizienz ist die reduzierte Reaktionsenthalpie der Wasserdampfzersetzung im Vergleich zu flüssigem Wasser. Allerdings bedingt dies hohe Prozesstemperaturen von 600 - 1.000 °C [50]. Dieses Temperaturniveau kann zwar energieeffizient durch die Integration der Abwärme aus thermokatalytischen Methanisierungsreaktoren zur Verfügung gestellt werden, jedoch folgt aus der damit verbundenen thermischen Trägheit des Systems eine reduzierte Teillastfähigkeit [51]. Zudem ist das Verfahren auf dem niedrigstem TRL von 5 - 6 aller hier beschriebenen Elektrolyseverfahren [3].

Protonenaustauschmembran-Elektrolyse Die vielversprechendste Technologie für den Einsatz in PtG-Verfahren ist die PEM-Elektrolyse [3, 50]. Sie hat die höchste Teillastfähigkeit von 0 - 100 % und kann dadurch ideal den Fluktuationen von Windkraft- und Photovoltaikanlagen folgen. PEM-Elektrolyseure sind kommerziell verfügbar und befinden sich gegenwärtig in einem starken Markthochlauf und sind in Leistungsklassen von mehreren MW verfügbar [52]. Sie sind auf dem Weg sich als Standardtechnologie für PtX-Anwendungen zu etablieren. Allerdings fehlen Langzeiterfahrungen hinsichtlich mehr als 10 Jahren Betriebszeit. PEM-Elektrolyseure können daher auf einem TRL von 7 eingeordnet werden [50]. Die Forschung und Entwicklung dieser Technologie fokussiert sich gerade auf die industrielle Serienfertigung, wodurch eine signifikante Kostenreduktion erwartet wird [49].

3.5.2 Speichertechnologien

Ein weiterer wichtiger Bestandteil von PtG-Verfahren ist die Speicherung von Gasen wie H_2 oder Methan (CH_4). Im Hinblick auf eine potentielle Nutzung von PtG-Verfahren in der Glasindustrie ist vor allem die Speicherung von H_2 relevant, da nachgelagerte Verfahrensschritte technisch bedingt auf einen konstanten H_2 -fluss angewiesen sind (vgl. Abschnitt 4.1 und 4.3). Gegenwärtig in der Fachliteratur diskutierte H_2 -Speichertechnologien können in die folgenden Technologieklassen eingeteilt werden:

- Physikalische Technologien wie über- oder unterirdische Druckgasspeicher, sowie Flüssig- H_2 -, oder Kryogen-Speicherverfahren [53];
- Adsorptionstechnologien, basierend auf kohlenstoffhaltigen Materialien wie mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen, (engl. multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs), metallorganischen Gerüsten (engl. Metall Organic Framework (MOF)) oder auch Zeolithen beruhen [53];
- Absorptionstechnologien, die auf Metallhydraten wie beispielsweise Eisenoxidpellets basieren [54].
- Chemische H_2 Speicherverfahren wie flüssig-organische Wasserstoffträger (engl. liquid organic hydrogen carriers, LOHCs) [55],

Für eine potentielle Integration von PtG in die Glasindustrie sind überirdische Druckgasspeicher die gegenwärtig vielversprechendste Option. Diese Speichertechnologie weist derzeit noch den höchsten TRL auf und ist demzufolge mit den niedrigsten Investitionskosten verfügbar [53]. Dennoch ist die Anwendung weiterer innovativer Speichertechnologien in der Glasindustrie eine vielversprechende Option, die in weiterführenden Arbeiten untersucht werden sollte, da gerade die hohen Abwärmepotentiale der Glasindustrie vielversprechende Einsatzbedingungen für LOHC- oder Metallhydrat-Technologien bieten [26].

Neben der Speicherung von H_2 ist für die Integration von PtG in die Glasindustrie auch eine O_2 Zwischenspeicherung relevant. Bisher wurde die Sauerstoffversorgung für die Oxyfuel-Verbrennung entweder durch Lieferungen mittels LKW und Flüssig- O_2 -speicher oder durch ASU-Anlagen direkt am Industriestandort sichergestellt. Dementsprechend sind im Langzeiteinsatz erprobte und technisch stabile Systeme einschlägiger Hersteller ein defacto-Standard in der Oxyfuel-Glasschmelztechnologie [56].

Methanisierung, Glasschmelze, sowie Abgasnachbehandlung und CO_2 -Abscheidung (vgl. Abbildung 4.3) können als quasi-statische Prozesse mit nur sehr eingeschränktem transienten Verhalten betrachtet werden. Dennoch ist ein konstanter Eduktstrom von H_2 und CO_2 für eine stabile Methanisierung erforderlich. Um eventuelle Schwankungen in der Produktionsleistung der CO_2 -Abscheidungsanlage kompensieren zu können, kann daher bei der technischen Umsetzung des PtM-Verfahrenskonzepts eine CO_2 -Speicherung sinnvoll sein. Die Speicherung von CO_2 in Druckgasbehältern ist ebenfalls eine langzeiterprobte Technologie [57].

3.5.3 Methanisierung

Zur Synthese von Methan aus CO_2 und H_2 werden im Wesentlichen zwei verschiedene Verfahren angewendet, die biologische und die thermochemische Methanisierung. Bei der biologischen Methanisierung erfolgt die Umwandlung zu CH_4 mittels lebender Organismen (Archeen). Biologische Methanisierungskonzepte sind bislang nur in einem kleinskaligen Maßstab von bis zu einem MW Leistung verfügbar. Forschungs- und Entwicklungsprojekte fokussieren sich derzeit auf die Hochskalierung der Leistung und die Langzeitstabilität des Prozesses [58, 59].

Die thermochemische Methanisierung beruht auf einem katalysatorgestützten Prozess in einem Reaktor. Thermochemische oder auch thermokatalytische Methanisierungsreaktoren wurden bereits in mehreren großskaligen PtM Pilotanlagen in Leistungsbereichen mehrerer MW eingesetzt und erprobt [49]. Dabei sind verschiedene Reaktorkonzepte entwickelt worden und mittlerweile kommerziell verfügbar [60]. Gegenwärtig sind vor Festbett-Reaktoren die meistverwendeten Reaktorkonzepte in PtM-Verfahren. [50, 61].

Reaktionsmechanismen der Thermochemischen Methanisierung

Die dominierende chemische Reaktion bei der thermokatalytischen Methanisierung ist die CO_2 Hydrierung im sogenannten Sabatier-Prozess (Reaktionsgleichung 3.1). Sie kann gleichzeitig als übergeordnete Gesamtreaktionsgleichung der thermochemischen Methanisierung angesehen werden.



Diese Gesamtreaktion der CO_2 Hydrierung kann durch zwei dominierende Teilreaktionen beschrieben werden. Die erste ist zunächst die CO_2 Reduktion in der reversen Wassergas-Shift

Reaktion, nach



Die zweite wichtige Teilreaktion ist die CO-Hydrierung zur CH₄-Bildung:

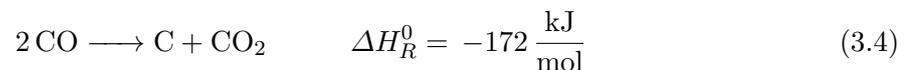


Neben den Reaktionsgleichungen 3.2 und 3.3 werden in der Literatur weitere Teilreaktionen wie die reverse Trockenreformierung von CO beschrieben [61]. Zudem treten weitere Nebenreaktionen wie die Boudouard-Reaktion (siehe Reaktionsgleichung 3.4), die CO- und CO₂-Reduktion, Methanpyrolyse, sowie die Alkan- und Alkenformation auf [50].

Bei den chemischen Reaktionen aus Gleichungen 3.1 - 3.3 handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen. Deren Umsetzungsrate wird durch die Menge und Reinheit der zugeführten Edukte, sowie durch Reaktortemperatur und -druck beeinflusst. Je nach Reaktortechnologie werden Arbeitspunkte für Druck und Temperatur definiert. Abweichungen von diesen Randbedingungen führen zu Schäden an den Katalysatoren im Reaktor oder unzureichendem CH₄-Gehalt im Synthetischen Erdgas (engl. SNG). Im Folgenden werden diese Einflussfaktoren und deren Auswirkungen genauer diskutiert.

Thermodynamik der thermochemischen Methanisierung

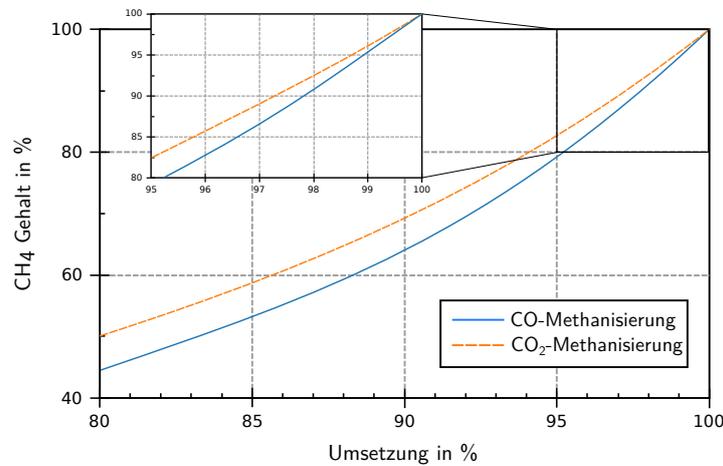
Für die thermochemische Methanisierung müssen die Eduktgase CO₂ und H₂ mindestens im stöchiometrischen Verhältnis von 1:4 zugegeben werden. Nur bei Einhaltung dieses Verhältnisses ist eine hohe Umsetzungsrate zu CH₄ möglich. Um dieses Verhältnis in realen Reaktorkonzepten gewährleisten zu können, wird ein stöchiometrischer H₂ Überschuss zugegeben [60]. Dadurch wird sichergestellt, dass keine C-Bildung durch unvollständige CO-Methanisierung (siehe Gleichung 3.3) stattfindet. Vor allem die Boudouard-Reaktion ist bei unvollständiger CO-Methanisierung für die C-Bildung verantwortlich:



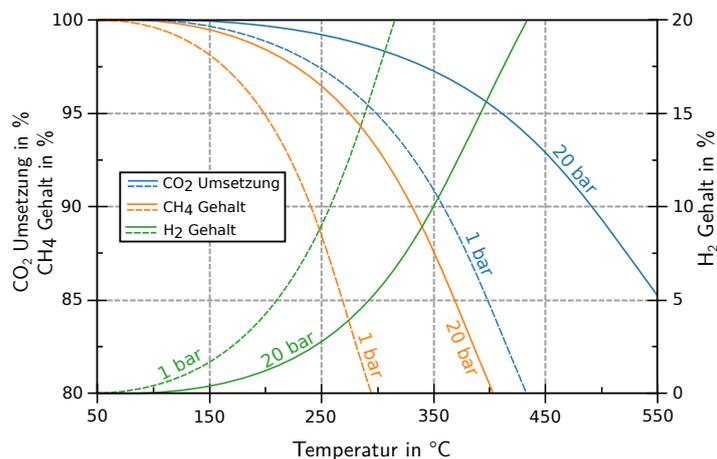
Zudem besteht ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Umsetzungsrate und CH₄-Gehalt im SNG [61]. So führt beispielsweise eine Umsetzungsrate von 98 % nur zu einem CH₄-Gehalt von < 95%. Nach DVGW Arbeitsblatt G 260 - Gasbeschaffenheit ist für SNG ein CH₄-Gehalt von > 95 % erforderlich, um in das deutsche Erdgasnetz eingespeist werden zu dürfen [62]. Dieser CH₄-Gehalt wird erst bei Umsetzungsraten von 99 % erreicht (siehe Abbildung 3.8 a) [61].

Nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs von Le Chatelier wären aufgrund der molaren Anteile der Edukte und Produkte der Reaktionsgleichungen 3.2 - 3.3 hohe Prozessdrücke ideal für eine

hohe Umsetzungsrate zu CH_4 . Gleichzeitig würde aufgrund der Exothermie der Gesamtreaktion nach Reaktionsgleichung 3.1 eine Temperaturerniedrigung das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Produkte verschieben.



(a) Umsetzungsrate und CH_4 Gehalt



(b) Temperatur und Druck

Abbildung 3.8: a) Einfluss der Umsetzungsrate auf CH_4 -Gehalt im SNG. [61, 62]
 b) Einfluss der Betriebstemperatur und -druck auf CO_2 -Umsetzungsrate, CH_4 - und H_2 -Gehalt im SNG. [61]

Das stark exotherme Verhalten der dominierenden Methanisierungsreaktionen erschwert jedoch den Betrieb eines thermokatalytischen Methanisierungsreaktors am thermodynamischen Ideal von geringer Temperatur und hohem Druck. Die Betriebstemperaturen und -drücke kommerziell verfügbarer Reaktorkonzepte variieren zwischen 200 - 600 °C und 20 - 80 bar [50, 61]. Für kommerziell verfügbare Festbett-Reaktoren haben sich Betriebstemperaturen von 300 °C, sowie ein Betriebsdruck von 20 bar als energetisches und produktives Optimum bewährt. Bei diesen Prozessbedingungen ist rein aufgrund der thermodynamischen Zusammenhänge ein

CH₄-Gehalt von ca. 93 %, sowie ein H₂-Gehalt von ca. 5,2 % im SNG erreichbar, siehe Abbildung 3.8 b [50, 61]. Höhere Anreicherungen von CH₄ werden durch die Verweildauer der Gase im Reaktor, sowie dem Katalysator erreicht [63].

Katalysatoren der thermochemischen Methanisierung

Gegenwärtig haben sich Nickelkatalysatoren als optimale Balance aus Katalysatoraktivität, Selektivität und Rohstoffkosten etabliert. Die Vermeidung der Deaktivierung dieser Katalysatoren ist das Hauptziel bei Reaktorauslegungen und -betriebskonzepten.

Deaktivierungen entstehen durch Abweichungen von den oben beschriebenen Randbedingungen wie Druck und Betriebstemperatur des Reaktors. So können beispielsweise durch unzureichende Kühlung an bestimmten Stellen sogenannte Hot-Spots entstehen. An diesen Hot-Spots tritt eine thermische Versinterung der Katalysatorpartikel auf, die zur Bildung von Ni(CO)₄ führt und damit die Katalysatoraktivität reduziert.

Weiterhin können chemische Reaktionen mit dem Katalysatorträgermaterial zur Deaktivierung führen. Diese treten beispielsweise bei Aluminiumoxid (Al₂O₃)/ Nickeloxid (Ni/SiO₂)-Katalysatoren auf, vor allem wenn Restsauerstoff oder -wasser aus der Elektrolyse im Synthesegas mitgeführt wird. Des Weiteren können unerwünschte chemische Reaktionen wie die Boudouard-Reaktion nach Gleichung 3.4 am Katalysator selbst auftreten. Obwohl diese Reaktion bei idealem Reaktorbetrieb nur untergeordnet auftritt, so führt die Bildung und Ablagerung von elementarem Kohlenstoff dennoch zur lokalen Deaktivierung des Katalysators. Darüber hinaus wirken Verunreinigungen in den Eduktgasen als Katalysatorgifte und können zu Deaktivierungen führen. In der Literatur werden hierfür in erster Linie Schwefel- und Halogenverbindungen (F, Cl, Br) beschrieben, aber auch As, Se und Te [63].

Diese Stoffe können bei unzureichender Reinheit des CO₂ in den Reaktor gelangen, wie Experimente zur direkten Methanisierung von Rauchgasen aus oxyfuel-befeuerten Kraftwerken zeigen konnten [64]. Vor allem Schwefeloxide (insbesondere SO₂) führten schon bei geringen Konzentrationen von 3 ppm zu starken Leistungseinbrüchen nach bereits 16 Stunden Betriebsdauer und somit einer Deaktivierung der Katalysatoren [64]. Eine direkte Methanisierung von Oxyfuel-Rauchgasen aus der Glasindustrie ist aufgrund dieser Datenlage nicht möglich, da bei der Gemengesmelze SO₂-, HCl- und HF-Emissionen auftreten, die im Abgas mitgeführt werden. Diese werden zwar durch die Abgasnachbehandlung auf die geltenden Emissionsgrenzwerte reduziert, allerdings sind gerade die SO₂-Konzentrationen im Reingas noch zu hoch für eine direkte Methanisierung (siehe Tabelle 5.5) [65].

3.6 CO₂-Abscheidung aus Rauchgasen

Technologien zur CO₂-Abscheidung aus Rauchgasen von Verbrennungsprozessen werden üblicherweise in Pre- und Post-Combustion Prozesse unterteilt. Pre-Combustion Verfahren haben zum Ziel, kohlenstoffhaltige Verbindungen in fossilen Brennstoffen bereits vor der Verbrennung abzuscheiden. Post-Combustion Prozesse greifen dagegen nach erfolgter Verbrennung in die Abgase ein und scheiden das entstandene CO₂ daraus ab. Darüber hinaus gibt es Verfahren, die in die Verbrennung selbst eingreifen und die Entstehung von CO₂ aktiv verhindern oder binden. Abbildung 3.9 zeigt eine Übersicht der etablierten CO₂-Abscheideverfahren.

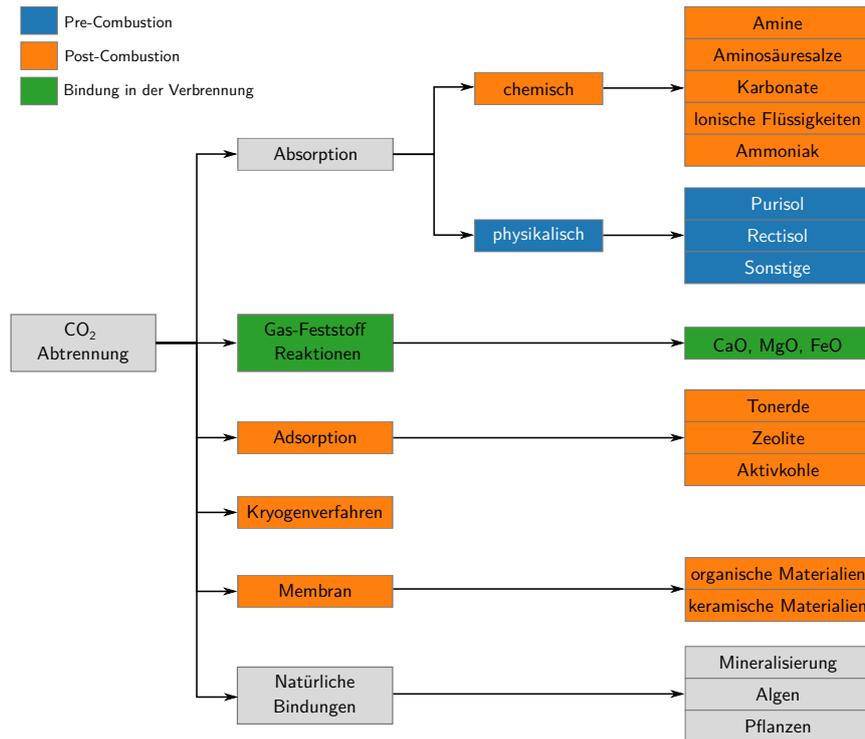


Abbildung 3.9: Übersicht zu CO₂-Abscheideverfahren aus Rauchgasen oder fossilen Brennstoffen wie Braun- und Steinkohle oder Erdgas. Nach [66]

3.6.1 Pre-Combustion Verfahren

Pre-Combustion Verfahren wurden bisher vor allem für fossile Brennstoffe wie Braun- und Steinkohle oder Erdgas diskutiert. Die als Feststoff vorliegende Kohle wird zu diesem Zweck in ein gasförmiges Gemisch aus CO₂ und H₂ konvertiert. Aus diesem Synthesegasgemisch wird anschließend das CO₂ mittels etablierter physikalischer Absorptionsverfahren wie Rectisol, Selexol oder Purisol abgeschieden. Diese Verfahren sind in der petrochemischen Industrie seit langem Standardprozesse, die ursprünglich zur Vermeidung der Erdgasversauerung und -aufbereitung angewendet wurden. Der verbleibende Energieträger aus diesen Prozessen für

die weitere Nutzung ist H_2 . [67]

Bei Erdgas wird das enthaltene CH_4 mittels Steam-Reforming zu CO_2 und H_2 umgewandelt. H_2 wird anschließend durch Auskondensation des Gasgemischs abgeschieden. Beim klassischen Steam-Reforming wird das CO_2 in die Atmosphäre abgegeben. Dieses Verfahren zur H_2 Herstellung ist gegenwärtig die wichtigste Quelle für H_2 . Aufgrund der entstehenden CO_2 -Emissionen wird der entstandene H_2 als „grauer Wasserstoff“ bezeichnet. Wenn das CO_2 nicht in die Atmosphäre abgegeben, sondern beispielsweise in unterirdischen Kavernen gespeichert wird, so wird der entstandene H_2 als „blauer Wasserstoff“ klassifiziert (siehe auch Abschnitt 3.4.6) [45].

3.6.2 CO_2 Abscheidung in der Verbrennung

Als Beispiele für Prozesse, die in die Verbrennung selbst eingreifen, werden nachfolgend Chemical-Looping und Oxyfuel-Verfahren beschrieben. Beim Chemical-Looping Verfahren werden Metalloxide durch Wirbelschichtreaktoren in den Verbrennungsprozess integriert. Das bei der Verbrennung entstehende CO_2 wird mittels einer Redox-Reaktion an das Metalloxid gebunden beziehungsweise wieder gelöst. Je nach gewähltem Metalloxid sind Endo- und Exothermie der Reaktionen in den Reaktoren wählbar [68]. Vorteil bei Chemical-Looping Verfahren ist, dass das CO_2 bereits abgetrennt aus dem Verbrennungsprozess hervorgeht und keine zusätzlichen nachgeschalteten Verfahrensschritte erforderlich sind. Nachteilig ist die Notwendigkeit der direkten Zugabe von Metalloxiden in die Brennkammer [69]. Im Anwendungsfall der Glasindustrie können diese Metalloxide während der Gemengeschmelze jedoch die Glasqualität negativ beeinflussen. Chemical-Looping Verfahren sind somit keine Option für die Anwendung in der Glasindustrie.

Klassische Oxyfuel-Verfahren zur CO_2 -Abscheidung sehen die Verbrennung von Erdgas in Oxyfuel-Atmosphäre, beispielsweise in Gasturbinen vor. Dabei entsteht bei Betrachtung der idealen Verbrennung ein Abgasgemisch, das nur aus CO_2 und Wasserdampf besteht. Anschließend kann durch Abkühlung des Abgasgemischs unter den Taupunkt von Wasser, der Wasseranteil abgeschieden werden, wodurch hochkonzentriertes CO_2 verbleibt [67]. Oxyfuel-Verbrennungsverfahren werden zwar auch in der Glasindustrie angewendet, die daraus resultierenden Abgase sind allerdings mit mehreren problematischen Komponenten verunreinigt, die eine Auskondensation von Wasserdampf und damit verbundene Aufreinigung von CO_2 unmöglich machen (siehe Abschnitt 3.3.3 und Tabelle 5.5).

3.6.3 Post-Combustion Verfahren

Beim Post-Combustion Verfahren wird CO_2 nach der Verbrennung eines kohlenstoffhaltigen Energieträgers aus den Verbrennungsabgasen abscheiden. Dafür werden gegenwärtig vor allem Membran-Verfahren sowie Ad- und Absorptionsprozesse diskutiert [67].

Membranverfahren Bei Membranverfahren wird das CO₂ durch eine Molekülgitterstruktur aus den Abgasen separiert. Diese Technologie ist jedoch gegenwärtig noch auf eher niedrigen TRL von 3 - 5 und nicht in großskaligem Maßstab verfügbar. Einschränkungen bestehen hinsichtlich der Temperaturbeständigkeit und Langzeitstabilität der angewendeten Materialien und ist daher Gegenstand aktueller Entwicklungsprojekte [67].

Adsorptionsprozesse Diese werden gegenwärtig vor allem bei sogenannten Direct-Air-Capture Verfahren von CO₂ aus der Atmosphäre angewendet [70]. Hier werden im Wesentlichen Zeolithe, Aktivkohle und Tonerden oder MOFs als Adsorbentmaterialien diskutiert. Die Ad- und Desorptionszyklen zur CO₂-Abscheidung sind aufgrund der zeitintensiven Zykluswechsel derzeit noch zu langsam für die Anwendung in großindustriellen Abgassystemen mit hohen Volumenströmen von bis zu 65.000 Nm³/h, wie sie in der Glasindustrie üblich sind [67].

Absorptionsprozesse Die überwiegende Mehrzahl der CO₂-Abscheideanlagen, die im großskaligem Maßstab umgesetzt wurden, basieren auf der CO₂-Absorptionstechnologie mit Aminen als Lösungsmitteln. Dabei kann insbesondere die Verwendung des primärenamins Monoethanolamin (MEA) in wässriger Lösung als vielfältig bewährter Stand der Technik angesehen werden [65]. Allerdings weisen MEA-basierte Lösungsmittel einige Einschränkungen auf wie beispielsweise die relativ hohe Degradierung während der Nutzung. Diese Degradierung führt zu eingeschränkter Reaktivität des Lösungsmittels und damit zu einer verringerten Abscheideleistung. Degradierungen treten infolge unerwünschter Nebenreaktionen des MEA auf, beispielsweise durch Carbamatpolymerisation sowie oxidative und thermische Zersetzung [67]. Aus diesem Grund wird in der Literatur ein Wechsel zu thermisch effizienteren und stabileren Lösungsmitteln wie sekundären und tertiären Aminen, sowie verschiedenen Mischungen (Piperazin) vorgeschlagen [71, 72].

Dennoch sind aminbasierte CO₂-Absorptionsanlagen als vielversprechendste Option für die Glasindustrie anzusehen. Sie wurden in verschiedenen Kraftwerksprozessen mit hohen Abgasvolumenströmen in weltweiten Projekten (Mongstad, Norwegen; Australien; Schwarze Pumpe, Deutschland) erprobt und angewendet [73]. Darüber hinaus wurde die Anwendung in anderen Industriezweigen - wie der Zementindustrie - vorgeschlagen und untersucht [74]. Ein Verfahrenskonzept für die Integration von CO₂-Absorptionsanlagen in die Glasindustrie wird in Abschnitt 4.2 beschrieben.

3.6.4 Verfahrenstechnik von CO₂-Absorptionsverfahren

Ein Fließbild mit den wichtigsten verfahrenstechnischen Bauteilen von CO₂-Absorptionsverfahren ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Das Abgas wird zunächst in einem Abgaskühler mit Hilfe

von Wasser auf die für die CO_2 -Abscheidung erforderliche Temperatur gekühlt. Durch den Wassernebel im Abgaskühler wird gleichzeitig verbleibendes SO_2 ausgewaschen, um übermäßige Degradation des Lösungsmittels zu vermeiden. Ein Verdichter, der sogenannte Blower, fördert das Abgas anschließend in die Absorberkolonne. Hier wird das flüssige, CO_2 -arme Lösungsmittel mit dem Abgas in Verbindung gebracht. Das CO_2 gesättigte Lösungsmittel wird dann im Kolonnensumpf aufgefangen. Eine Waschkolonne über der CO_2 -Absorberkolonne scheidet verbliebene Lösungsmittelreste ab, bevor das CO_2 -arme, behandelte Abgas in die Umgebung abgegeben wird.

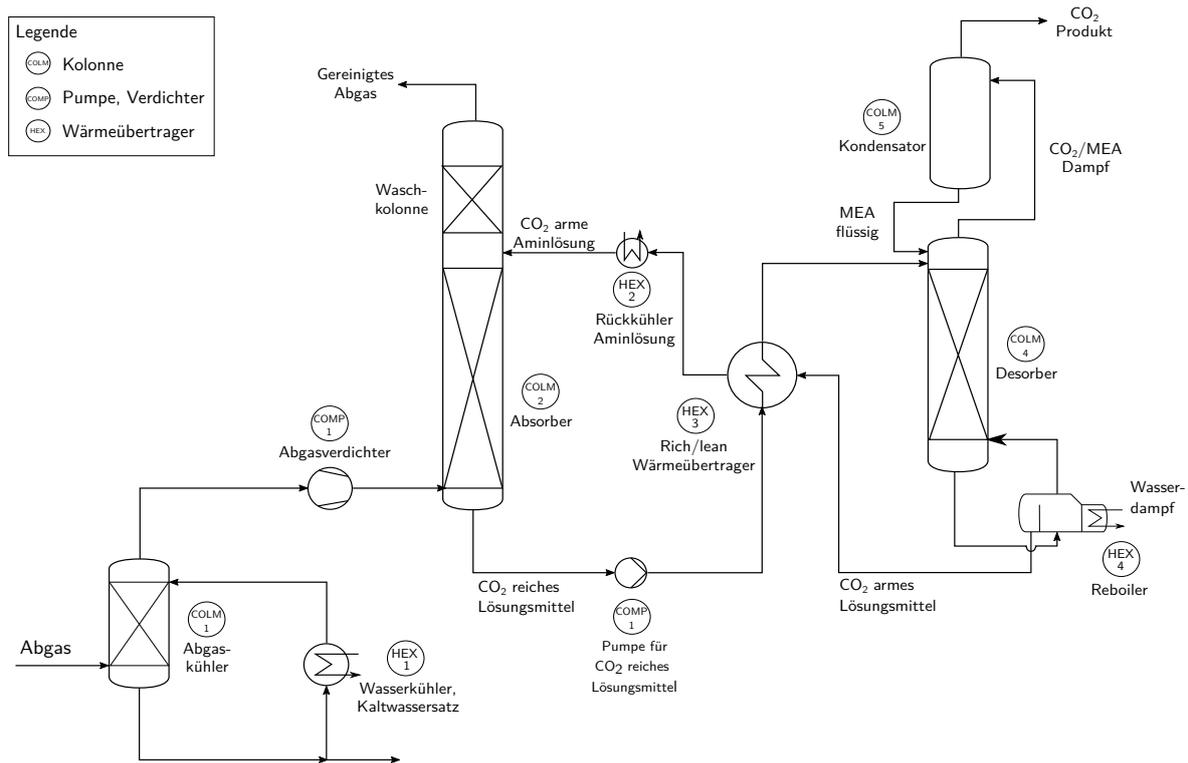


Abbildung 3.10: Verfahrensfliessbild von CO_2 -Absorptionsverfahren mit relevanten Bauteilen. [65]

Das gesättigte Lösungsmittel wird aus dem Kolonnenboden mittels einer Förderpumpe durch den sogenannten Rich/Lean Wärmeübertrager geführt. Hier wird das kühle, CO_2 -reiche Lösungsmittel durch das erhitzte, CO_2 -arme Lösungsmittel für die Desorption vorgewärmt. Anschließend wird das CO_2 -reiche Lösungsmittel in die Desorberkolonne geführt. Hier wird das CO_2 durch Erwärmung aus dem Lösungsmittel ausgetrieben. Die erforderliche Wärme wird mit Hilfe von Prozessdampf im sogenannten Reboiler zugeführt.

4 Integration von Power-to-Gas Verfahren in die Glasindustrie

In dieser Arbeit wird erstmals das Potential der Integration von Power-to-Gas (PtG) Verfahren in die Glasindustrie untersucht. Dafür wurden im Rahmen dieser Arbeit neuartige Verfahrenskonzepte zur Integration von PtG- Prozessschritten in Oxyfuel-Schmelzprozesse entwickelt. Diese neu entwickelten Verfahrenskonzepte umfassen zunächst ein Power-to-Wasserstoff (PtH₂) Verfahren, das die schrittweise Erhöhung des H₂-Anteils im Brennstoff vorsieht (Abschnitt 4.1). Anschließend wird die Integration von aminbasierten Absorptionsverfahren zur CO₂-Abscheidung aus den Rauchgasen der Glasindustrie beschrieben (Abschnitt 4.2). Durch diesen Verfahrensschritt kann CO₂ für einen Methanisierungsprozess genutzt werden und so ein Gesamtkonzept für die Integration eines Power-to-Methan (PtM) Verfahrens entwickelt werden (Abschnitt 4.3).

4.1 Integration von Power-to-Hydrogen Verfahren in die Glasindustrie

Oxyfuel Schmelzverfahren bieten durch verbesserte Verbrennungs- und Stofftransportbedingungen energetische Vorteile gegenüber regenerativen oder rekuperativen Schmelzverfahren wie bereits in Abschnitt 3.3.3 beschrieben. Zudem sind sie besonders für den Einsatz in PtG Konzepten geeignet, da das Nebenprodukt O₂ aus der Elektrolyse die bisher aufwändige Sauerstoffproduktion durch ASUs ersetzen kann.

Die Integration eines PtH₂-Verfahrens in Oxyfuel Schmelzprozesse ist in Abbildung 4.1 anhand eines vereinfachten Verfahrensfliessbilds dargestellt. Das PtH₂-System besteht aus einer PEM Elektrolyse und einem H₂-speicher, um fluktuierende Stromerzeugung aus Windkraft- und Photovoltaikanlagen auszugleichen. Ebenso ist ein Speicher für Sauerstoff erforderlich, da Oxyfuel-Schmelzwannen auf eine konstante Gasversorgung angewiesen sind, um gleichbleibend hohe Schmelzleistungen gewährleisten zu können.

Plötzlich und unerwartet auftretende Veränderungen in der Brennstoffzusammensetzung haben in der Glasindustrie erhebliche negative Auswirkungen auf Effizienz, Schadstoffemissionen und Lebensdauer von Schmelzwannen und auf die Produktqualität [75]. Selbst wenn diese

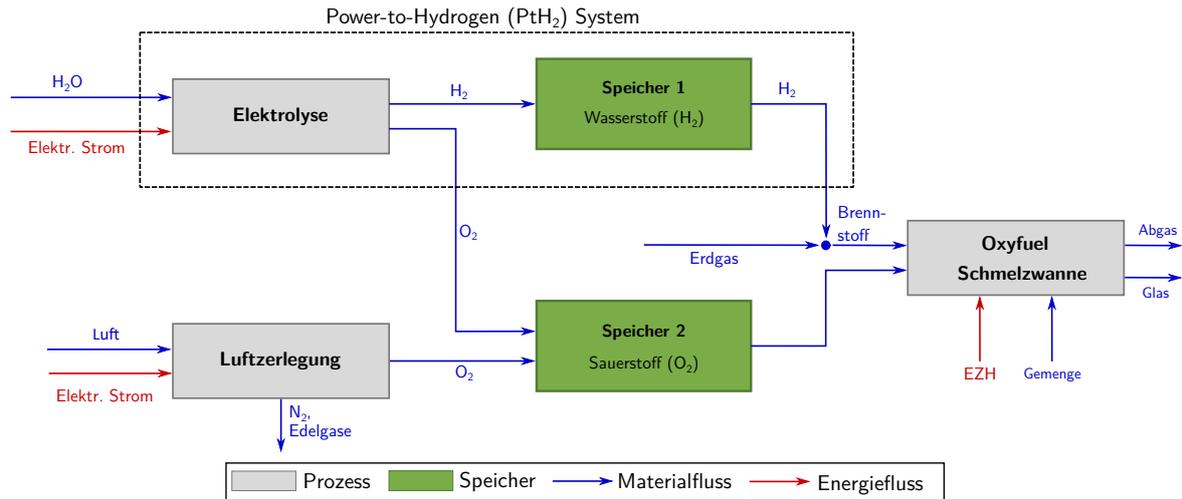


Abbildung 4.1: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Integration von PtH₂ in Oxyfuel-Glasschmelzverfahren.

Änderungen innerhalb der durch das DVGW Arbeitsblatt G 260 - Gasbeschaffenheit vorgegebenen Grenzen auftreten, kann nur umfangreiche Mess- und Regelungstechnik Folgeschäden verhindern [62, 75]. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte PtH₂-Verfahren sieht daher eine schrittweise und konstant bleibende Beimengung von H₂ zum bisher verwendeten Brennstoff Erdgas vor. Das H₂-Speichersystem im hier beschriebenen Konzept gleicht die Schwankungen der H₂-Erzeugung durch die Elektrolyse aus und garantiert so einen konstanten H₂-Anteil im jeweiligen Brennstoffgemisch. Dieses besteht aus schrittweise definierten H₂-Anteilen (0 - 100 %) in einer konventionellen Erdgas H Zusammensetzung. Die analysierten Brennstoffzusammensetzungen sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: Zusammensetzungen der Brennstoffgemische in den jeweils untersuchten Szenarien. Jede Zusammensetzung ist in ihren mol-Anteilen x_i (mol/mol Brennstoff) angegeben. Molare Anteile sind äquivalent zu Volumenanteilen φ_i bei Betrachtung der Brennstoffe als ideale Gase. Die Zusammensetzung des Standard Szenarios für Erdgas H ist aus [76] übernommen.

Stoff	Standard	Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3	Szenario 4	Szenario 5
	0 Vol.-% H ₂ mol/mol	10 Vol.-% H ₂ mol/mol	25 Vol.-% H ₂ mol/mol	50 Vol.-% H ₂ mol/mol	75 Vol.-% H ₂ mol/mol	100 Vol.-% H ₂ mol/mol
CH ₄	0,9642	0,8678	0,7238	0,4822	0,2410	0,0000
C ₂ H ₆	0,0258	0,0232	0,0193	0,0129	0,0065	0,0000
C ₃ H ₈	0,0017	0,0015	0,0013	0,0008	0,0004	0,0000
CO ₂	0,0033	0,0030	0,0025	0,0016	0,0008	0,0000
N ₂	0,0050	0,0045	0,0037	0,0026	0,0013	0,0000
H ₂	0,0000	0,1000	0,2500	0,5000	0,7500	1,0000

Das Standard-Szenario geht von der Verbrennung von Erdgas der Qualitätsstufe H ohne H₂-

Beimengung aus. Diese Erdgaszusammensetzung zeichnet sich durch einen hohen CH_4 -Gehalt, sowie weitere höherkettige Kohlenwasserstoffe wie Ethan (C_2H_6) und Propan (C_3H_8) aus. Zudem sind nur sehr geringfügige Verunreinigungen durch während der Verbrennung inert wirkende Stoffe wie CO_2 und Stickstoff (N_2) enthalten [76]. Neben diesem Standard-Szenario wurden fünf weitere Szenarien für H_2 -Beimengung untersucht. Im Szenario 1 wird von einem H_2 -Anteil von 10 Vol.-% ausgegangen, da dies als zukünftig mittelfristiger H_2 -Gehalt im bestehenden Erdgasnetz angenommen wird [77]. Bisher waren laut DVGW Arbeitsblatt G 260 - Gasbeschaffenheit nur 2 Vol.-% H_2 im Erdgasnetz vorgesehen [62]. Weitere Szenarien (2-5) sehen H_2 -Anteile von 25 Vol.-%, 50 Vol.-% und 75 Vol.-% vor. Aus Gründen der Vollständigkeit wird des Weiteren ein 100 Vol.-% H_2 Szenario untersucht.

Diese jeweiligen Brennstoffgemische werden anschließend in der Oxyfuel-Schmelzwanne mit dem O_2 aus der Elektrolyse beziehungsweise Luftzerlegungsanlage verbrannt. Auf die zusätzliche O_2 -Erzeugung durch Luftzerlegung kann nur bei 100 % H_2 - O_2 -Verbrennung verzichtet werden, da andernfalls die Elektrolyse nicht ausreichend O_2 zur Verfügung stellen kann. In dieser Arbeit wird angenommen, dass die Luftzerlegungsanlage durch Strom aus dem konventionellem Erzeugungsmix und nicht durch ausschließlich erneuerbare Energiequellen versorgt wird. Des Weiteren wird ein Teil der erforderlichen Energie für die Gemengeschmelze durch die elektrische Zusatzheizung (EZH) in der Schmelzwanne sichergestellt. Die EZH wird ebenfalls durch den konventionellen Energieerzeugungsmix versorgt. Im Untersuchungsrahmen dieser Arbeit wurde von einem EZH-Anteil von 9 % ausgegangen. Diese EZH sind in der Glasindustrie zur Verbesserung von Schmelzverhalten und Glasqualität üblich [11, 15].

4.2 Verfahrenskonzept für die CO₂ Abscheidung aus den Abgasen

Bisher wurden noch keine CO₂-Abscheidungsverfahren für die spezielle Rauchgaszusammensetzung und die Abgassysteme in der Glasindustrie untersucht. Wie bereits in Abschnitt 3.6 beschrieben, existieren jedoch vielfältige technische Optionen für CO₂-Abscheidungsverfahren aus Rauchgasen anderer Prozesse. Für die Glasindustrie eignen sich davon vor allem Post-Combustion CO₂-Absorptionsverfahren, die bereits in großskaligem Maßstab in Kohlekraftwerken erprobt wurden. Hier sind vielfältige Synergieeffekte hinsichtlich Abgasreinigungsverfahren, sowie physikalischen und chemischen Eigenschaften der Abgaszusammensetzung nutzbar. In diesem Abschnitt wird zunächst das Verfahrenskonzept der Einbindung von aminbasierten CO₂-Abscheidungsverfahren in die Glasindustrie beschrieben. Auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede hinsichtlich der Abgaszusammensetzung wird in Abschnitt 5.7.1 genauer eingegangen.

Im hier entwickelten Konzept wird die CO₂-Absorptionsanlage nach der Abgasreinigung in die Abgassysteme von Glasschmelzverfahren eingebunden. Hier liegt das Abgas in der höchst möglichen Reinheit vor und ist weitestgehend frei von Staub und unerwünschten Bestandteilen wie SO₂, das sich negativ auf die Abscheideleistung aminbasierter Absorptionsmittel auswirkt. Ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Integration von CO₂-Absorptionsverfahren ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

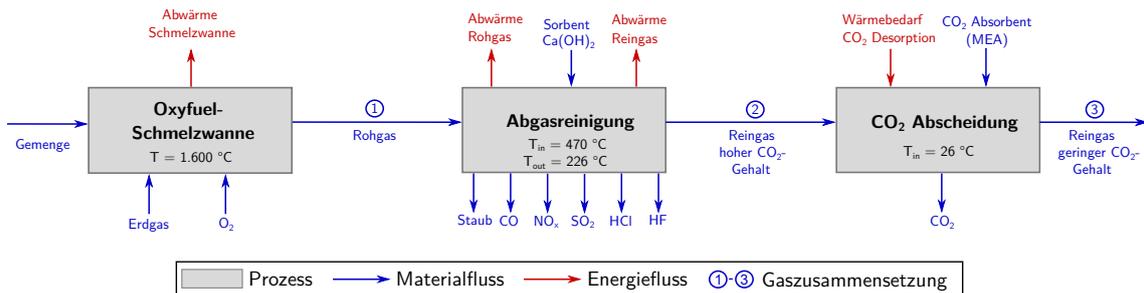


Abbildung 4.2: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Integration von CO₂ Absorptionsverfahren in Abgassysteme der Glasindustrie [65].

Zudem ist das Temperaturniveau der Abgase an dieser Stelle des Abgassystems bereits erheblich reduziert. Unmittelbar nach der Schmelzwanne treten Abgase bei der Schmelztemperatur von 1.600 °C in das Abgassystem ein. Da in vielen Fällen die Rohgastemperaturen vor den Filteranlagen noch zu hoch sind, sind Wärmeübertrager zur Abgasvorkühlung bewährt. Während Elektrofilteranlagen Abgaseingangstemperaturen von rund 300 °C ermöglichen, sind Tuchfilteranlagen auf Temperaturen von weniger als 150 °C angewiesen, um Schäden an den Filtertextilien zu vermeiden. Bei Elektrofilteranlagen ermöglichen die höheren Temperaturniveaus zudem eine reingasseitige Wärmerückgewinnung nach Abscheidung der Schadstoffe. Diese Abwärmepotentiale werden gegenwärtig zur Erzeugung von Niedertemperatur-Prozesswärme in Wärmenetzen genutzt, oder für die Gebäudebeheizung eingesetzt. Im betrachteten Fall kühlen

sich diese aufgrund der Wärmeverluste in den Abgaskanälen bereits auf rund 470 °C ab. Durch Wärmeübertragungssysteme in der Abgasreinigung wird eine weitere Temperaturreduktion auf circa 226 °C erreicht. Für eine energieeffiziente Integration der CO₂-Abscheidung bietet sich jedoch auch die Abwärmenutzung zur Deckung des Wärmebedarfs der CO₂-Desorption an. Hierfür ist gesättigter Dampf auf einem Temperaturniveau von 150 °C und einem Druck von 2 bar erforderlich. Durch das Temperaturniveau von rund 226 °C am Ausgang der Abgasreinigung wird die erforderliche Kühlleistung des Abgaskühlers erheblich verringert (vergleiche Abbildung 3.10). Die geringe Eingangstemperatur der CO₂-Abscheidung von rund 26 °C ist aufgrund der ebenfalls im Abgaskühler stattfindenden SO₂-Wäsche erforderlich.

Das durch Verbrennungs- und Schmelzprozesse entstandene Rohgasgemisch ① wird nach der Schmelzwanne zunächst der Abgasreinigung zugeführt. Hier wird in Tuch- oder Elektrofilteranlagen der Staubgehalt reduziert, sowie Schadstoffe wie Kohlenmonoxid (CO), Stick- (NO_x) und Schwefeloxide (SO_x), Salzsäure (HCl) und Flußsäure (HF) durch Adsorptionsverfahren gebunden. Die Abscheideraten der Schadstoffe sind durch landesspezifische Regelungen wie in Deutschland beispielsweise die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) geregelt. Während CO und NO_x typische vereinigungsbedingte Rückstände sind, sind SO_x, HCl und HF auf Ausdampfungen aus dem Schmelzprozess zurückzuführen. Aufgrund der dominierenden NO_x-Anteile wird die Wahl des Adsorptionsmittels zielgerichtet für eine hohe NO_x-Abscheidungsrate gewählt. Hierfür hat sich in den überwiegenden Anwendungsfällen der Glasindustrie Löschkalk oder Calciumhydroxid (Ca(OH)₂) als kostengünstiges und effektives Sorptionsmittel bewährt [78, 79].

Das nach der Abgasreinigung vorliegende Reingas ② weist einen geringen Reststaubgehalt, vernachlässigbaren Restschadstoffgehalt, aber immer noch hohen CO₂-Gehalt auf. Dieses Gasgemisch kann in aminbasierten Absorptionsanlagen von CO₂ befreit werden. Das daraus entstehende CO₂-Gasgemisch weist eine CO₂-Konzentration von 99,7 % auf. Verbleibende Verunreinigungen sind N₂, Ar und O₂ mit Bestandteilen von < 0,3 %, sowie H₂O, SO₂, CO, NO_x und SO_x von < 50 ppm. Derartige Gasgemische wurden innerhalb von Forschungsprojekten (GeoEN II, CO₂-Nutzung: Carbon Cycling [63]) in Laborversuchen an Methanisierungskatalysatoren untersucht. Sowohl die synthetischen Laborgasgemische als auch reale, von CO₂-Abscheideanlagen im Technikumsmaßstab am Kohlekraftwerk Schwarze Pumpe entnommene Gasproben, konnten in Langzeitversuchen stabile Methanisierungsreaktionen gewährleisten, ohne übermäßige Katalysator-schädigungen hervorzurufen [63]. Damit kann auch das CO₂-Produktgasgemisch aus CO₂-Abscheideanlagen in der Glasindustrie als geeignet für die thermokatalytische Methanisierung angesehen werden.

4.3 Integration von Power-to-Methan Verfahren in die Glasindustrie

Im Gegensatz zu PtH₂ bietet die Integration eines PtM-Verfahrens in die Glasindustrie den Vorteil, das nahezu keine Veränderungen an bestehenden Infrastrukturen wie Gasleitungen und Brennern vorgenommen werden müssen. Das PtH₂-Verfahren muss dafür mit der in Abschnitt 4.2 beschriebenen CO₂-Abscheidung und einem Methanisierungsprozess erweitert werden. Ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild dieses Gesamtkonzepts ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

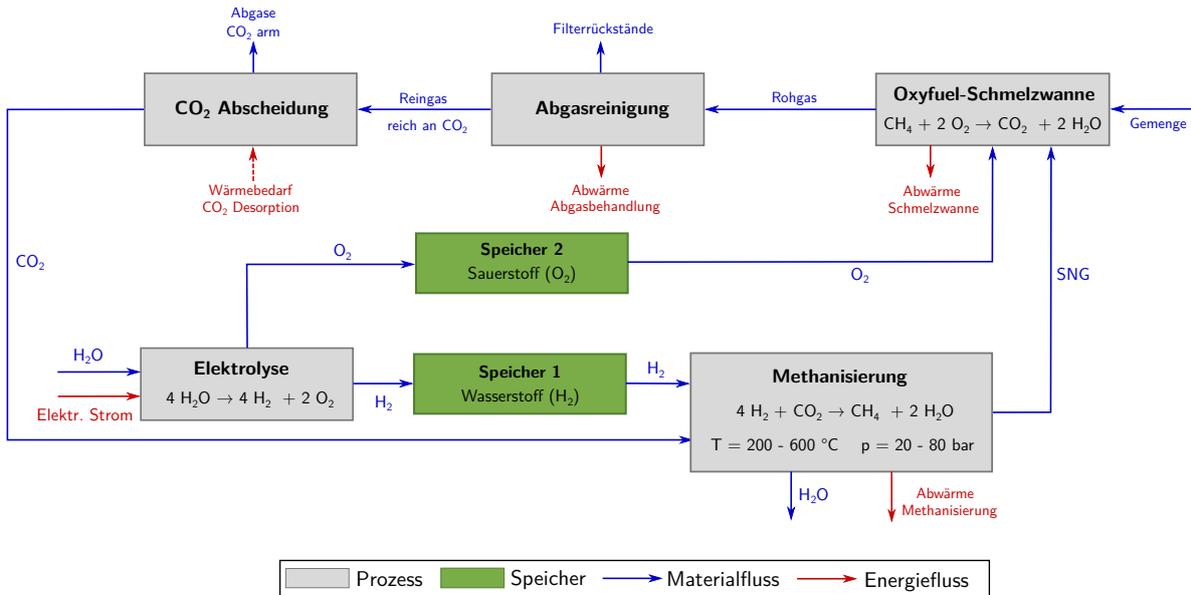


Abbildung 4.3: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Integration von PtM-Verfahren in Oxyfuel-Glasschmelzverfahren. Nach [65]

Zunächst wird Wasser mittels PEM-Elektrolyse zu H₂ und O₂ zersetzt. Der Prozess der Wasserelektrolyse kann durch die Gesamtreaktion



beschrieben werden. Wird die notwendige elektrische Energie für diesen Prozess durch ausschließlich fluktuierende erneuerbare Energiequellen wie Windkraftanlagen und Photovoltaik bereitgestellt, so muss sowohl H₂, als auch O₂ anschließend in geeigneten Speichersystemen zwischengespeichert werden. Dies ist erforderlich, da sowohl der anschließende Methanisierungsprozess als auch die Oxyfuel-Schmelzwanne auf eine konstant bleibende Gasversorgung angewiesen sind und demnach den Schwankungen erneuerbarer Energiequellen technisch bedingt nicht folgen können (vgl. Abschnitte 3.3.3 und 3.5.3). Neben dem H₂, ist auch O₂ im Gesamtverfahren für die Oxyfuel-Verbrennung in der

Schmelzwanne nutzbar. Dadurch ist keine Sauerstofferzeugung durch ASU-Verfahren, wie bei bestehenden Oxyfuel-Schmelzprozessen erforderlich.

Im Methanisierungsprozess wird der erzeugte H_2 mit CO_2 bei einem Temperaturniveau von 200 - 600 °C und einem Druck von 20 - 80 bar zu Methan synthetisiert. Die exakten thermodynamischen Prozessbedingungen der Methanisierung sind vom jeweiligen Reaktordesign abhängig. Gemeinsamkeit aller thermochemischen Reaktorkonzepte ist, dass die Exothermie der ablaufenden Methanisierungsreaktionen durch geeignete Kältekreisläufe kompensiert werden muss, um Schäden an den Katalysatoren zu vermeiden. Die dadurch entstehende Abwärme liegt auf Temperaturniveaus von bis zu 300 °C vor und bietet sich daher zur weiteren Nutzung an. Das während den Reaktionen anfallende H_2O wird durch Kühlung auskondensiert und kann gegebenenfalls wieder für die Elektrolyse genutzt werden. Die Gesamtgleichung der Methanisierung kann vereinfacht durch die Reaktionsgleichung



beschrieben werden (vgl. Abschnitt 3.5.3). Da Methan der Hauptbestandteil von fossilem Erdgas ist, wird das aus der Methanisierung hervorgehende Gasgemisch auch als synthetisches Erdgas, engl. synthetic natural gas (SNG) bezeichnet. Das SNG wird anschließend in der Oxyfuel-Schmelzwanne mit dem zwischengespeichertem O_2 aus der Elektrolyse verbrannt. Durch die chemisch nahezu identischen Brennstoffe SNG und Erdgas sind dafür keine technischen Änderungen an den etablierten Brennertechnologien erforderlich. Auf diese Weise kann das etablierte Know-How der Oxyfuel-Schmelztechnik weiterhin uneingeschränkt genutzt werden. Die Verbrennung des SNGs kann idealisiert durch die Reaktionsgleichung



ausgedrückt werden. Bei einer idealen Oxyfuelverbrennung (Gleichung 4.3) wird die gleiche Menge CO_2 freigesetzt wie für die Methanisierung zur CH_4 -Synthese (Gleichung 4.2) benötigt wird. Während der Gemengesmelze wird jedoch durch Carbonatreaktionen weiteres CO_2 freigesetzt, das mit den Verbrennungsabgasen aus der Schmelzwanne abtransportiert wird. Durch diese CO_2 -Ausdampfungen aus dem Gemenge steht ein gewisses Überangebot an CO_2 zur Verfügung, um Abscheideraten von rund 90 % von CO_2 -Abscheideprozessen zu kompensieren.

Die unbehandelten Abgase müssen nach der Schmelzwanne zunächst in einem Abgasreinigungssystem behandelt werden, um gesetzliche Luftreinhalteanforderungen wie die TA-Luft zu erfüllen. Diese Vorreinigung der Abgase erleichtert zudem die CO_2 -Abscheidung mittels Absorptionsverfahren (siehe Abschnitt 4.2).

In der CO₂-Abscheidung wird das aus Verbrennung und Schmelzprozess entstandene CO₂ in einer wässrigen Monoethanolamin(MEA)-Lösung gebunden und anschließend aus dieser durch Wärmezufuhr wieder gelöst. Dadurch verbleibt zum einen ein hochreines CO₂-Gasgemisch, sowie ein CO₂-armes Rauchgasgemisch, das an die Umgebung abgegeben wird. Das CO₂ wird dagegen der Methanisierung zugeführt und somit als Ausgangsstoff im System rezykliert.

Methanisierung, Schmelzwanne, Rauchgaskonditionierung und CO₂-Abscheidung können als stationäre Prozesse mit nur geringem transienten Verhalten betrachtet werden. Für einen stabilen thermokatalytischen Methanisierungsprozess ist jedoch ein konstanter Eingangsstrom von H₂ und CO₂ erforderlich. Um die leichten Schwankungen im Produktstrom der CO₂-Abscheidungsanlage auszugleichen, kann zudem ein CO₂-Speichersystem erforderlich sein. Die Speicherung von CO₂ ist eine seit langem erprobte und verfügbare Technologie und kann daher als ausgereiftes Verfahren angesehen werden [57]. Aufgrund der vergleichsweise geringen erforderlichen Speicherkapazität wird in dieser Arbeit auf eine detaillierte Auslegung dieses Systems verzichtet.

Das hier entwickelte Konzept ermöglicht somit ein Energiesystem, das zum einen eine Umstellung etablierter Glasschmelzsysteme auf fluktuierende erneuerbare Energiequellen erlaubt, eine signifikante Reduktion der CO₂-Emissionen ermöglicht, sowie zudem die weitere Nutzung langjährig etablierter und stabiler Schmelzprozesse weiterhin gewährleistet. Dennoch bringen die vielen Prozessschritte durch ihre jeweiligen Wirkungsgrade Energieverluste mit sich. Demnach ist der Zugang zu kostengünstiger Energie aus erneuerbaren Quellen unerlässlich, um die Wirtschaftlichkeit dieses PtM-Verfahrens für die Glasindustrie sicherzustellen. Ziel dieser Arbeit ist die techno-ökonomische Bewertung dieses Verfahrenskonzepts. Dabei werden zunächst durch geeignete Modellierungsansätze die technischen Randbedingungen wie H₂-Erzeugung bei Teillastbetrieb der Elektrolyse, sowie der Methangehalt im SNG bei den gewählten Betriebstemperaturen und -drücken im Methanisierungsreaktor bestimmt. Durch eine Optimierung des Gesamtverfahrens mit geeigneten Algorithmen wird anschließend die Wirtschaftlichkeit des Gesamtsystems beurteilt.

5 Methodik

Die für diese Arbeit erforderlichen dynamischen Simulationsmodelle wurden überwiegend in der Programmiersprache Modelica entwickelt. Modelica wird vor allem durch den akausalen Programmierungsansatz charakterisiert, der die gleichungsbasierte Modellierung transienter multiphysikalischer Systeme erlaubt [80]. Aufgrund der Open-Source Verfügbarkeit von Modelica, existieren eine Vielzahl von frei verfügbaren Bibliotheken. Wo immer möglich und sinnvoll wurde auf existierende Bibliotheken zurückgegriffen.

Zur simulativen Beurteilung CO₂-Abscheidung aus den Rauchgasen der Glasindustrie ist im Rahmen dieser Arbeit das transiente Verhalten des Prozesses von untergeordneter Bedeutung. Dagegen sind die thermodynamischen Bedingungen des Wärmebedarfs der CO₂-Desorption aus dem Lösungsmittel, sowie die Optimierung der verfahrenstechnischen Bauteile auf die spezifischen Abgasparameter von Glasschmelzwannen entscheidend. Aufgrund dieser Anforderungen wurde die CO₂-Abscheidung mit Hilfe der Prozesssimulationssoftware Aspen Plus modelliert.

Zur wirtschaftlichen Optimierung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahrenskonzepte wurde das Python-basierte Open Energy Modelling Framework (OEMOF) verwendet. Dafür wurden die Erzeugungsleistungsprofile der untersuchten Windkraft- und Photovoltaikanlagen aus den Modelica-Simulationen genutzt, um die Freiheitsgrade der Elektrolyseleistung und H₂-Speicherkapazität zur Minimierung einer Gesamtkostenfunktion zu bestimmen.

Abbildung 5.1 zeigt einen schematischen Überblick der im Rahmen dieser Arbeit genutzten Simulationsumgebungen. Außerdem wird für jeden Verfahrensschritt auf den jeweiligen Abschnitt verwiesen, in dem die im Rahmen dieser Arbeit angewandte Methodik beschrieben wird. In Abschnitt 5.2 wird auf die Modellierung der erneuerbaren Energiequellen Windkraft- und Photovoltaikanlagen eingegangen. Abschnitt 5.3 beschreibt das verwendete Modell der PEM-Elektrolyse, sowie dessen Validierung. Für das PtH₂-Verfahren ist außerdem die Modellierung von ASU-Verfahren erforderlich (Abschnitt 5.4). Die Modellierung der Methanisierung wird in Abschnitt 5.5 beschrieben und validiert. Abschnitt 5.6 beschreibt die in dieser Arbeit entwickelten Modelica-Modelle für Oxyfuel-Glasschmelzverfahren. Die Aspen Plus Modelle der CO₂-Abscheidung werden

in Abschnitt 5.7 beschrieben. Abschließend werden die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen (Abschnitt 5.8) sowie die Optimierungsmodelle (Abschnitt 5.9) erläutert.

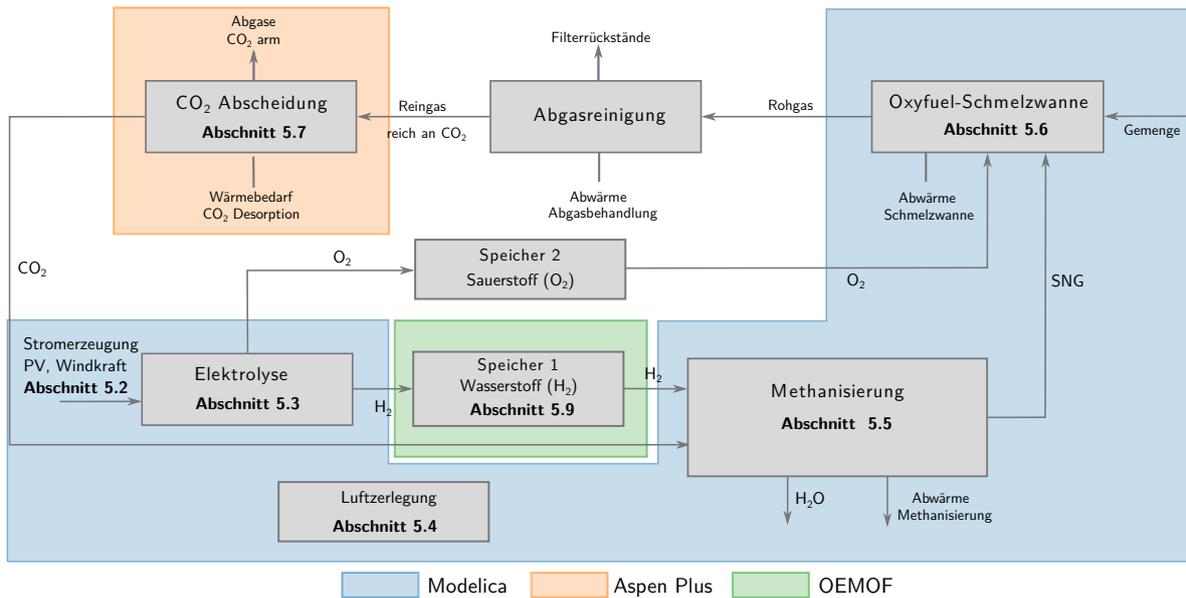


Abbildung 5.1: Schematischer Überblick zu den in dieser Arbeit verwendeten Simulationsumgebungen. Die Angabe der Abschnitte in jedem Verfahrensschritt verweist auf die in diesem Kapitel beschriebene Methodik der Modellierungen.

5.1 Thermodynamische Grundlagen

Die für die Simulation der einzelnen Verfahrensschritte verwendeten Komponentenmodelle beruhen auf dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, dem zweiten Newtonschen Gesetz und dem Grundsatz der Massenerhaltung. Die drei Gesetze werden für die Energiebilanz, die Impulsbilanz und die Massenbilanz verwendet. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik kann als Bilanzgleichung für ein instationäres System bei transientem Verhalten von Massen- und Energieinhalt durch Gleichung 5.1 beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \sum_i \dot{Q}_i + \sum_j \dot{W}_{t,j} \\ &+ \sum_e \dot{m}_{in} \cdot \left(h_e + g \cdot d_e + \frac{1}{2} c_e^2 \right) \\ &- \sum_a \dot{m}_{out} \cdot \left(h_a + g \cdot d_a + \frac{1}{2} c_a^2 \right) \end{aligned} \quad (5.1)$$

Hier ist $\frac{dE}{dt}$ die transiente Änderung aller im betrachteten System enthaltenen Energien, \dot{Q}_i der Wärmestrom und $\dot{W}_{t,j}$ die technische Arbeit, die die Systemgrenze verlassen. Die

Massenströme \dot{m}_{in} und \dot{m}_{out} strömen in, beziehungsweise aus dem System und beeinflussen somit maßgeblich die spezifischen Enthalpien h_i , die potentielle Energie $g \cdot d_i$, mit der Erdbeschleunigung g und der Höhe über dem Bezugsniveau d_i , sowie die spezifische kinetische Energie $\frac{1}{2}c_i^2$ mit der Geschwindigkeit c .

Für alle Verfahrensmodellierungen wird angenommen, dass das gravimetrische Potential vernachlässigt und die kinetische Energie durch den kompressiblen Gasfluss vereinfacht werden kann. Die gravimetrische Energie kann vernachlässigt werden, da kein signifikanter Höhenunterschied zwischen den jeweiligen Verfahrensschritten besteht. Somit kann die Energiebilanz eines offenen Systems vereinfacht werden zu:

$$\frac{dE}{dt} = Q - W + \frac{d(m \cdot u)}{dt} + \sum (\dot{m} \cdot h)_{in} - \sum (\dot{m} \cdot h)_{out} \quad (5.2)$$

Aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik kann die Massenbilanz eines Systems abgeleitet werden. Sie besagt, dass die Veränderung der Masse m eines offenen Systems gleich der Differenz zwischen allen zu- und abgeführten Massenströmen eines offenen Systems ist:

$$\frac{dm}{dt} = \sum \dot{m}_{in} - \sum \dot{m}_{out} \quad (5.3)$$

Die Grundgesetze der Thermodynamik nach Gleichung 5.2 und 5.3 sind für alle im Folgenden beschriebenen Modelle gültig und finden entsprechende Anwendung. Dabei gilt, dass in die Systemgrenzen der jeweiligen Modelle nur die Energiegrößen nach Gleichung 5.2 einbezogen werden, die tatsächlich vorhanden sind. Ist kein inneres Volumen im System vorhanden, so wird die innere Energie vernachlässigt, während Wärme- und Arbeitseintrag bilanziert werden.

5.2 Modellierung erneuerbarer Energien

Für die Modellierung der erneuerbaren Energiequellen Windkraftanlagen (WKA) und Photovoltaikanlagen (PV) wurde grundsätzlich auf die existierenden Modelica-Bibliotheken von [81, 82] und [83] zurückgegriffen. Eingangsparmeter wie Umgebungstemperatur, solare Einstrahlung und Windgeschwindigkeiten wurden aus dem jeweiligen Testreferenzjahr (TRY) des Deutschen Wetterdienstes für ausgewählte Standorte übernommen [84] (siehe Abschnitt 6.1.5).

5.2.1 Windkraftanlagen

Die Simulationsmodelle für Windkraftanlagen basieren auf den publizierten Modellen der TransiEnt Bibliothek [82]. Mit Hilfe dieser Modelle können auf Basis der Windgeschwindigkeiten auf Nabenhöhe (c_{Hub}) und Leistungskennlinien spezifischer WKA transiente elektrische Leistungen berechnet werden [81, 85]. Diese Kennlinien beschreiben die elektrische Leistung von Windkraftanlagen in Abhängigkeit der anliegenden Windgeschwindigkeit am Rotor. Grundlage für die Ermittlung der Leistungskennlinien sind das Rotorleistungskennfeld, der Wirkungsgrad der mechatronischen Energiewandlung, die Drehzahlführung des Rotors in Abhängigkeit der Windhäufigkeitsverteilung, sowie die Limitationen durch maximal aufnehmbare Rotor- und Generatorleistung. Die Leistungskennlinie ist von hoher Bedeutung in der Windkrafttechnik, da sie Grundlage für Charakterisierung und Leistungsbeschreibung von Anlagen ist. Hersteller haben die beschriebenen Eigenschaften zu garantieren. [86]. Die Leistungskennlinien der in dieser Arbeit betrachteten Anlagen sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

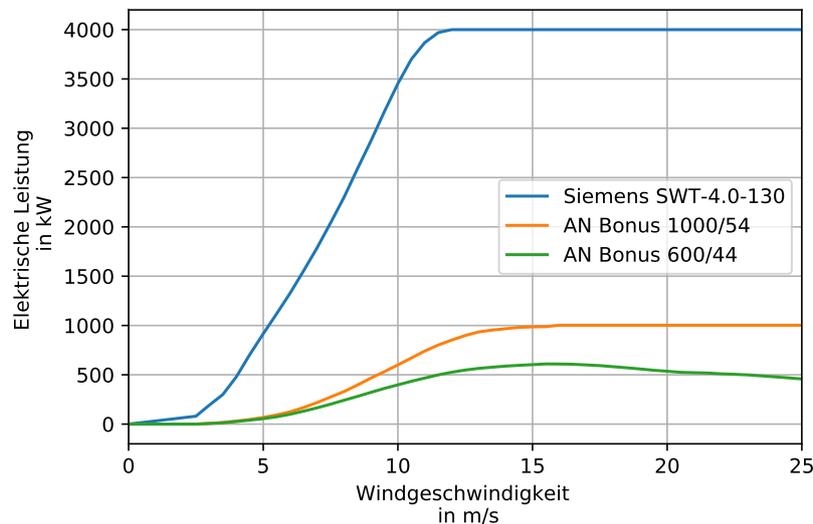


Abbildung 5.2: Leistungskennlinien betrachter Windkraftanlagen. Moderne Anlagen wie die Siemens SWT-4.0-130 erzielen deutlich bessere Leistungen als ältere Bestandsanlagen wie AN Bonus 100/54 oder AN Bonus 600/44.[87–89]

Das An- und Abschaltverhalten bei geringen, beziehungsweise zu hohen Windgeschwindigkeiten wurde mit Hilfe eines Hysteresereglers aus der Modelica Standard Library (MSL) modelliert. Die Windgeschwindigkeiten aus den Datengrundlagen der TRY sind für eine Höhe von 10 m über Grund gültig ($c_{w,10}$). Diese wurden nach dem Modell von Hau [86] auf die jeweilige Nabenhöhe d_{Hub} der WKA extrapoliert, so dass die Windge-

schwindigkeit in Nabenhöhe $c_{w,Hub}$ berechnet werden kann:

$$c_{w,Hub} = c_{w,10} \cdot \frac{\ln \frac{d_{Hub}}{r_0}}{\ln \frac{d_{Ref}}{r_0}} \quad (5.4)$$

d_{ref} ist die Referenzhöhe der Windgeschwindigkeit aus der Datengrundlage (hier: 10 m). Die Rauigkeitslänge r_0 ist vom Gelände um die betrachteten WKA abhängig [86]. In dieser Arbeit wurde für die modellierten Anlagen eine Rauigkeitslänge von 0,8 für bewaldete Umgebung gewählt.

Für die Stromerzeugung aus Onshore-WKA wurde der in [90] publizierte Wert von 11 g CO₂-eq./kWh übernommen.

5.2.2 Photovoltaikanlagen

Für die Modellierung der PV-Anlagen wurden die Modelle von Brkic et al. [83] genutzt, um Sonnenwinkel und Azimuth für den jeweils betrachteten Standort der PV-Anlagen zu berechnen. Die Einstrahlung auf die geneigten Flächen wurden nach dem Model von Liu et al. [91] bestimmt. Die AC- und DC-Ausgangsleistung von PV-Anlagen wurde mit Hilfe der Modelle aus der TransiEnt Bibliothek berechnet [82]. Hier wird zunächst die Energieerzeugung aus beliebigen PV-Modulen aufgrund der Einstrahlung und temperaturabhängigen Leistungskurven ermittelt. Die AC Leistung wird durch leistungsabhängige Effizienzkurven für vorgegebene Wechselrichter berechnet.

Um die CO₂-Emissionen der Energieerzeugung aus PV-Anlagen bestimmen zu können, wurde ein CO₂-Emissionsfaktor von 67 g CO₂-eq./kWh angenommen [90]

5.3 Modellierung von PEM-Elektrolyseverfahren

Das Simulationsmodell der PEM-Elektrolyse ist in weiten Teilen an [92] angelehnt. Anstatt der dort vorgeschlagenen Variablenübergabe mit `inner` und `outer` Beziehungen, wurde die vorgeschlagene Modellierungsmethodik mit den, in der MSL üblichen, Konnektoren vorgenommen. Durch diese Vorgehensweise wird eine einfache Anwendung und Kombination der Elektrolysemodelle mit der MSL-Bibliothek ermöglicht. Das entwickelte Modell ist mittels der Pin-Interfaces `Electrical.Analog` Subbibliothek an die elektrotechnischen Pakete der MSL angebunden. Die thermodynamischen Zustände und Zusammensetzung der Wasserversorgung, sowie H₂ und O₂ Produktgaszusammensetzungen

sind durch Fluid Konnektoren umgesetzt. Stoffdaten werden durch die `Modelica.Media` Modelle berechnet.

Des Weiteren wurden eigenständige Submodelle für die Spannung, Temperaturentwicklung, den Betriebsdruck und die Massenströme nach [92] entwickelt. Die Submodelle werden im Folgenden genauer erläutert.

5.3.1 Spannungsmodell

Die gesamte Betriebsspannung eines Elektrolysestacks U_{stack} kann als Produkt der Betriebsspannung jeder Elektrolysezelle U_{cell} und der Anzahl der Zellen N_{cells} berechnet werden:

$$U_{stack} = U_{cell} \cdot N_{cells} \quad (5.5)$$

U_{cell} ist die Summe verschiedener Überspannungen, die aufgrund von Materialineffizienz und natürlichen physikalischen Effekten auftreten. In dieser Arbeit werden die Leerlaufspannung U_{ocv} , die Aktivierungsspannung U_{act} und die ohm'schen Spannungsverluste U_{ohm} betrachtet:

$$U_{cell} = U_{ocv} + U_{act} + U_{ohm} \quad (5.6)$$

U_{ocv} kann mit Hilfe der Nernstgleichung (Gleichung 5.7) und der reversiblen Zellspannung U_{rev} berechnet werden.

$$U_{ocv} = U_{rev} + \frac{R \cdot T_{op}}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{p,H_2} \cdot p_{p,O_2}^2}{p_{p,H_2O}} \right) \quad (5.7)$$

Hier ist R die universelle Gaskonstante, F die Faraday'sche Konstante, und $p_{p,i}$ die Partialdrücke von H_2 , O_2 und Wasserdampf. Die Partialdrücke müssen in der Einheit atm in Gleichung 5.7 eingehen. Die Berechnung der Partialdrücke wird in Abschnitt 5.3.3 beschrieben.

U_{rev} ist die Spannung, die für den Ablauf der Reaktionen der Wasserelektrolyse bei Idealbedingungen erforderlich ist. Sie kann als Funktion der Betriebstemperatur T_{op} in K und einer Standardtemperatur $T_{std} = 298,15$ K beschrieben werden:

$$U_{rev}(T_{op}) = U_{std} - 0,0009 \cdot (T_{op} - T_{std}) \quad (5.8)$$

Die Aktivierungsspannung U_{act} ist erforderlich, um genügend Energie für den Start der elektrochemischen Reaktionen bereit zu stellen. Aus Vereinfachungsgründen wurde diese Spannung nur für die Anode berücksichtigt, da die Kathoden-Aktivierungsspannung für

gewöhnlich vernachlässigt werden kann [92].

$$U_{act} = \frac{R \cdot T_{op}}{2 \cdot \delta_{an} \cdot F} \cdot \operatorname{arsinh} \left(\frac{I_{dens}}{2 \cdot I_{0,an}} \right) \quad (5.9)$$

δ_{an} ist der Ladungstransferkoeffizient der Anode und muss experimentell bestimmt werden. I_{dens} ist die Stromdichte der Stackelektroden in A/m². Die Austauschstromdichte $I_{0,an}$ kann durch die Gleichung

$$I_{0,an} = I_{0,an,std} \cdot e^{-\frac{E_{exc}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{op}} - \frac{1}{T_{std}} \right)} \quad (5.10)$$

bestimmt werden. $I_{0,an}$ ist folglich von T_{op} und der Referenz-Austauschstromdichte $I_{0,an,std}$ abhängig. Diese wird in der Literatur mit $1,08 \cdot 10^{-4}$ A/cm² angegeben [92]. E_{exc} ist die erforderliche Aktivierungsenergie für den Elektronentransport in der Anode und muss ebenfalls experimentell für jeden spezifischen Elektrolyseur bestimmt werden.

Ohm'sche Spannungsverluste U_{ohm} treten aufgrund der Widerstände der Zellkomponenten auf. Sie können durch das Ohm'sche Gesetz mit dem Kehrwert der Membranleitfähigkeit, zu

$$U_{ohm} = R_{\Omega,mem} \cdot I_{dens} \quad (5.11)$$

ausgedrückt werden. Der Widerstand der Membran $R_{\Omega,mem}$ in Ωm^2 kann mit Hilfe der Membranleitfähigkeit σ_{mem} und der Membrandicke h_{mem} berechnet werden:

$$R_{\Omega,mem} = \frac{1}{\sigma_{mem}} \cdot h_{mem} \quad (5.12)$$

Die Standarddicke einer Nafion 117 Membran beträgt $178 \cdot 10^{-6}$ m. Die Membranleitfähigkeit σ_{mem} kann anschließend durch

$$\sigma_{mem} = \sigma_{mem,std} \cdot e^{\frac{E_{pro}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{op}} - \frac{1}{T_{std}} \right)} \quad (5.13)$$

berechnet werden. Hier ist E_{pro} die Aktivierungsenergie für den Elektronentransport durch die Membran, die für Nafion 117 mit 10536 J/mol angenommen wird. $\sigma_{mem,std}$ ist die Membranleitfähigkeit bei Standardtemperatur, mit 10,31 S/m für Nafion 117.

5.3.2 Temperaturmodell

Die Betriebstemperatur des Elektrolyseurs wird durch ein Berechnungsmodell mit der pauschalen thermischen Wärmekapazität C_{th} ermittelt. Dies erlaubt die Beschreibung der Betriebstemperatur T_{op} des Elektrolyseurs in einer Gleichung:

$$C_{th} \cdot \frac{dT_{op}}{dt} = \dot{Q}_{el,heat} + \dot{W}_{p,loss} - \dot{Q}_{cool} - \dot{Q}_{loss} - \sum_j \dot{n}_j \cdot \Delta H_j \quad (5.14)$$

C_{th} muss experimentell für jeden spezifischen Elektrolyseur bestimmt werden. $\dot{Q}_{el,heat}$ ist die durch die Elektrolysereaktionen freigesetzte Wärme. $\dot{W}_{p,loss}$ ist die Pumpenarbeit die dem System zugeführt werden muss, \dot{Q}_{cool} die erforderliche Kühlleistung zur Einhaltung der Betriebstemperatur und \dot{Q}_{loss} die Wärmeverluste des Systems durch Konvektion. Der finale Term beschreibt die im H_2 und O_2 Produktgas enthaltene Enthalpie, die das System verlässt.

Abwärme aus Elektrolyseverfahren entsteht, wenn Elektrolysereaktionen über der thermoneutralen Spannung von $U_{tn} = 1,48$ V stattfinden. Somit kann $\dot{Q}_{el,heat}$ zu

$$\dot{Q}_{el,heat} = (U_{cell} - U_{tn}) \cdot I_{op} \cdot N_{cells} \quad (5.15)$$

berechnet werden. I_{op} ist die Betriebsstromstärke der Elektroden im Elektrolysestack und N_{cells} die Anzahl der Elektrolysezellen.

Die Pumpenarbeit im System $\dot{W}_{p,el}$ wird vereinfacht als proportional zum elektrischen Energiebedarf der Pumpe angenommen. Dazu wird die elektrische Nennleistung der Pumpe, sowie ein Wirkungsgrad des verbauten Elektromotors von $\eta_{p,m} = 0,75$ angenommen, um die Pumpenverluste $\dot{W}_{p,loss}$ zu berechnen:

$$\dot{W}_{p,loss} = \dot{W}_{p,el} \cdot \eta_{p,m} \quad (5.16)$$

Die erforderliche Kühlleistung \dot{Q}_{cool} des Elektrolyseurs wird mit Hilfe eines LimPID-Reglers der ClaRa-Bibliothek modelliert [93]. Dafür wird zunächst eine maximale Betriebstemperatur $T_{op,max}$, sowie eine Initialisierungstemperatur $T_{op,init}$ der Kühlung für einen beliebigen Elektrolyseur festgelegt. Bei $T_{op} < T_{op,init}$ gilt $\dot{Q}_{cool} = 0$ W, um eine Beheizung des Systems durch die Kühlung zu vermeiden. Die Initialisierung des Kühlsystems wird durch eine Boolean-Variable übergeben, die den Wert `true` annimmt, wenn $T_{op} > T_{op,init}$. Der LimPID-Regler regelt anschließend die von $T_{op,init}$ bis $T_{op,max}$ erforderliche Kühlleistung des Systems bis zu einer vorgegebenen Maximalkühlleistung $\dot{Q}_{cool,max}$. Für einen 46 kW Elektrolyseur der Firma AREVA konnte experimentell eine maximale

Kühlleistung von 6911 W bei einem Betriebsdruck von 30 bar und einer Stromstärke von 400 A ermittelt werden [92]. Weiterhin konnten durch Optimierungen die Regelparameter zu $\tau_i = 7,741 \cdot 10^{-4}$ und $k_p = 500$ bestimmt werden. Der somit als PI-Regler agierende LimPID-Block konnte eine ausreichend genaue Regelung der Kühlleistung bei diesen Werten abbilden (vgl. Abbildung 5.4) [92].

\dot{Q}_{loss} durch konvektive Wärmeübertragung wird durch Gleichung 5.17 beschrieben:

$$\dot{Q}_{loss} = \frac{1}{R_{th}} \cdot (T_{op} - T_{amb}) \quad (5.17)$$

Hier ist R_{th} der experimentell bestimmte thermische Widerstand des Systems und T_{amb} die Umgebungstemperatur.

Die Enthalpien der Produktgase O_2 und H_2 werden auf Basis empirischer Gleichungen für die molaren Wärmekapazitäten $c_{p,n,i}$ als Funktion der Betriebstemperatur des Systems bestimmt [92]:

$$c_{p,n,H_2} = 29,11 - 1,92 \cdot 10^{-3} \cdot T_{op} + 4,0 \cdot 10^{-6} \cdot T_{op}^2 - 8,7 \cdot 10^{-10} \cdot T_{op}^3 \quad (5.18)$$

$$c_{p,n,O_2} = 25,48 + 1,52 \cdot 10^{-2} \cdot T_{op} - 7,16 \cdot 10^{-6} \cdot T_{op}^2 + 1,31 \cdot 10^{-9} \cdot T_{op}^3 \quad (5.19)$$

Anschließend können mit Hilfe der molaren Gasströme \dot{n}_i die Enthalpien ΔH_j mit:

$$\sum_j \dot{n}_j \cdot \Delta H_j = \dot{n}_{H_2} \cdot c_{p,n,H_2} \cdot (T_{op} - T_{amb}) + \dot{n}_{O_2} \cdot c_{p,n,O_2} \cdot (T_{op} - T_{amb}) \quad (5.20)$$

berechnet werden. Die Berechnung der molaren Gasströme wird in Abschnitt 5.3.4 beschrieben.

5.3.3 Betriebsdruck

Zur Berechnung der Betriebsdrücke an Anode (p_{cat}) und Kathode (p_{an}) muss der Partialdruck p_p der jeweiligen Stoffe H_2O , H_2 und O_2 bestimmt werden. Der Partialdruck von H_2 und O_2 kann durch das Dalton'sche Gesetze der Partialdrücke bestimmt werden, wenn die Ideale Gasgleichung (siehe Gleichung 5.33) als gültige Zustandsgleichung werden:

$$p_{p,H_2} = p_{cat} - p_{p,H_2O} \quad (5.21)$$

$$p_{p,O_2} = p_{an} - p_{p,H_2O} \quad (5.22)$$

Anoden- und Kathodenbetriebsdruck werden üblicherweise als der Betriebs- oder Gasausgangsdruck des Elektrolyseurs, beziehungsweise der anschließenden H₂-Speicherung angenommen. In industriellen Anwendungen wird dieser häufig mit 30 bar angegeben [92]. Der Wasserdampfdruck im System wird durch die empirische Gleichung 5.23 aus [92] bestimmt. Diese Gleichung beschreibt den Partialdruck des Wassers in atm. Zur Umrechnung in Pa wurde deshalb der Umrechnungsfaktor $\varepsilon = 101325 \text{ Pa/atm}$ erweitert:

$$p_{p,\text{H}_2\text{O}} = 6,1078 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\left(17,2694 \cdot \frac{T_{op} - 237,15}{T_{op} - 34,85}\right)} \cdot \varepsilon \quad (5.23)$$

Um die mechanische Belastung der Membran zu reduzieren, wird des Weiteren eine negative Druckdifferenz von $p_{grad} = 1 \text{ bar}$ zwischen Anoden- und Kathodenseite angenommen:

$$p_{an} = p_{cat} - p_{grad} \quad (5.24)$$

5.3.4 Massenströme

Die molaren Produktgasströme von H₂ und O₂ können mit Hilfe der Faraday'schen Gesetzte nach den Gleichungen 5.25 und 5.26 berechnet werden [92]. Analog dazu kann der Wasserbedarf durch Gleichung 5.27 ermittelt werden.

$$\dot{n}_{f,\text{H}_2} = \frac{N_{cells} \cdot I_{cell}}{2 \cdot F} \cdot \eta_F \quad (5.25)$$

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = \frac{N_{cells} \cdot I_{cell}}{4 \cdot F} \cdot \eta_F \quad (5.26)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 1,25 \cdot \frac{N_{cells} \cdot I_{cell}}{2 \cdot F} \cdot \eta_F \quad (5.27)$$

η_F ist die Faraday-Effizienz der Reaktion, welche für gewöhnlich mit $\eta_F > 0,99$ angenommen wird [92, 94]. Gleichung 5.27 wurde um die in [94] beschriebene Methodik erweitert, und um den Sicherheitsbeiwert von 1,25 ergänzt. In [92] wird angenommen, dass der H₂-Strom direkt nach dem Elektrolysestack verwertbar wäre. Dies ist in der Praxis nicht möglich, da an dieser Stelle noch hohe Wasseranteile im H₂-Produktstrom vorliegen. In realen Anlagenkonfigurationen wird der H₂-Produktstrom nach einer Trocknungs- und Deoxidationseinheit gemessen, in denen sowohl H₂-Verluste, als auch ein dynamisches Verhalten der H₂-Produktion, bedingt durch die Reaktionszeit dieser Systeme, auftreten.

Um die oben beschriebenen Zusammenhänge der H₂-Verluste im Modell abbilden zu können, wird der maximal erreichbare Wirkungsgrad der Wasserstoffproduktion $\eta_{\text{H}_2,max}$ eingeführt [94]. Dieser wird anhand des Produkts des Nenn-H₂-Produktstromes \dot{n}_{f,H_2}

und der H₂-Produktion bei der Betriebsstromstärke I_{op} ermittelt:

$$\eta_{H_2,max} = \frac{\dot{n}_{f,H_2}}{\frac{N_{cells} \cdot I_{op}}{2 \cdot F}} \quad (5.28)$$

Die Effizienz der Wasserstoffproduktion η_{H_2} verbessert sich bei höheren Stromdichten und niedrigen Betriebstemperaturen. Eine Annäherung dieser Abhängigkeiten kann durch Gleichung 5.29 abgebildet werden [94]:

$$\eta_{H_2}(I_{dens}, T_{op}) = \delta_{f1} \cdot e^{\frac{\delta_{f2} + \delta_{f3} \cdot T_{op}}{I_{dens}}} \quad (5.29)$$

δ_i sind empirische Fittingparameter, die experimentell bestimmt werden müssen. Als Initialwert wird für $\delta_{f1} = 57,1081 \%$, für $\delta_{f2} = -1699,60974 \text{ m}^2/\text{A}$ und für $\delta_{f3} = 1,0304 \text{ m}^2/(\text{A } ^\circ\text{C})$ nach [94] angenommen. Das dynamische Verhalten der H₂-Produktion kann durch ein Verzögerungsglied erster Ordnung (PT1-Glied) abgebildet werden. Abbildung 5.3 zeigt die Methodik, nach der das PT1-Glied in das Modell integriert wird. Die maximal mögliche H₂-Produktionsrate \dot{n}_{f,H_2} wird durch das Faraday'sche Gesetz bestimmt. Anschließend wird die H₂-Produktionsrate \dot{n}_{th,H_2} nach der Trocknung ermittelt, bevor die tatsächliche dynamische H₂-Produktion \dot{n}_{H_2} berechnet wird. Die Zeitkonstante τ kann durch das Systemverhalten nach einem Sprungsignal bestimmt werden.

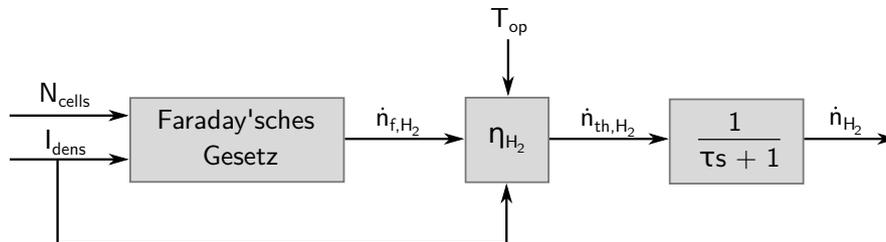


Abbildung 5.3: Diagramm des dynamischen Modells der H₂-Produktion. Das PT1-Glied wird als Laplace Transformation mit $k_p = 1$ abgebildet. τ kann durch die Systemantwort auf die Sprungfunktion bestimmt werden, nach [94].

5.3.5 Validierung der Ergebnisse und Anwendung

Das in Abschnitt 5.3 beschriebene Modell wurde mit den Daten für einen 45 kW Elektrolyseur der Firma Areva parametrisiert. Die Parameter sind in Tabelle 5.1 angegeben. In [92] wurden verschiedene Validierungsszenarien anhand von experimentellen Daten für diesen Elektrolyseur definiert, welche auch für die vorliegende Arbeit genutzt wurden. Diese Validierungsszenarien umfassen ein Start-Up Verhalten (Abbildung 5.4.a),

Tabelle 5.1: Simulationsparameter des Areva 45 kW PEM Elektrolyseurs. [92, 94]

Zeichen	Beschreibung	Einheit	Wert
N_{cells}	Anzahl der Zellen im Stack	-	290
A_{cell}	Aktive Zellfläche je Elektrolysezelle	cm ²	60
h_{mem}	Dicke der Membran	m	$1,78 \cdot 10^{-3}$
$\dot{W}_{p,el}$	Elektrische Leistung der Kühlwasserpumpe	W	1.100
$\eta_{p,m}$	Wirkungsgrad der Kühlwasserpumpe	%	75
$T_{op,max}$	Maximale Betriebstemperatur	°C	60
δ_{an}	Ladungstransferkoeffizient der Anode	-	0,7353
$I_{0,an,std}$	Austausch-Stromdichte bei Standardtemperatur	A/m ²	$1,08 \cdot 10^{-4}$
E_{exc}	Aktivierungsenergie für Elektronentransport der Anode	J	52.994
E_{pro}	Aktivierungsenergie für Elektronentransport der Membran	J/mol	10.536
$\sigma_{mem,std}$	Membranleitfähigkeit bei Standardtemperatur	S/m	10,31
R_{th}	Thermischer Widerstand des Elektrolyseurs	K/W	0,0688
C_{th}	Wärmekapazität des Elektrolyseurs	J/K	162.116

bei dem für eine konstante Stromstärke von 400 A die Entwicklung von Stackspannung und Betriebstemperatur mit experimentell ermittelten Werten verglichen wird. In einem weiteren Validierungsmodell wird das Anfahrverhalten des Elektrolyseurs bei einem vorgegebenen Stromprofil einer PV-Anlage innerhalb einer Stunde untersucht (Abbildung 5.4.b). Ein drittes Validierungsszenario betrachtet Betriebstemperatur und Stackspannung bei einem Stromprofil einer PV Anlage an einem wechselnd bewölktem Tag von 07:00 bis 16:00 Uhr (Abbildung 5.4.c). Für alle Validierungsszenarien konnten die entwickelten Modelle die Literaturergebnisse erfolgreich nachbilden. Abweichungen der eigenen Simulationsergebnisse, im Vergleich zu den Simulationsergebnissen der Literaturquellen liegen im Bereich numerischer Fehler und sind vernachlässigbar.

Aus diesen validierten Modellen wurde ein Lastprofil des PEM-Elektrolyseurs abgeleitet, aus dem der Wirkungsgrad in Abhängigkeit der normierten Leistung L_n bestimmt werden kann. Anhand dieses Lastprofils wurde ein Lookup-Table für das Teillastverhalten von PEM-Elektrolyseuren erstellt, in dem die Nennleistung des Elektrolyseurs als Freiheitsgrad für die Optimierung zur Verfügung steht. Die Elektrolyseausgangsleistung ist durch das Produkt des produzierten H₂ Massenstroms und des gravimetrischen Heizwerts von H₂ bestimmt:

$$\int_{t_0}^{t_{sim}} P_{el} = \frac{dE_{El}}{dt} = \eta_{el}(L_n) \cdot \dot{m}_{H_2} \cdot H_{i,H_2} \quad (5.30)$$

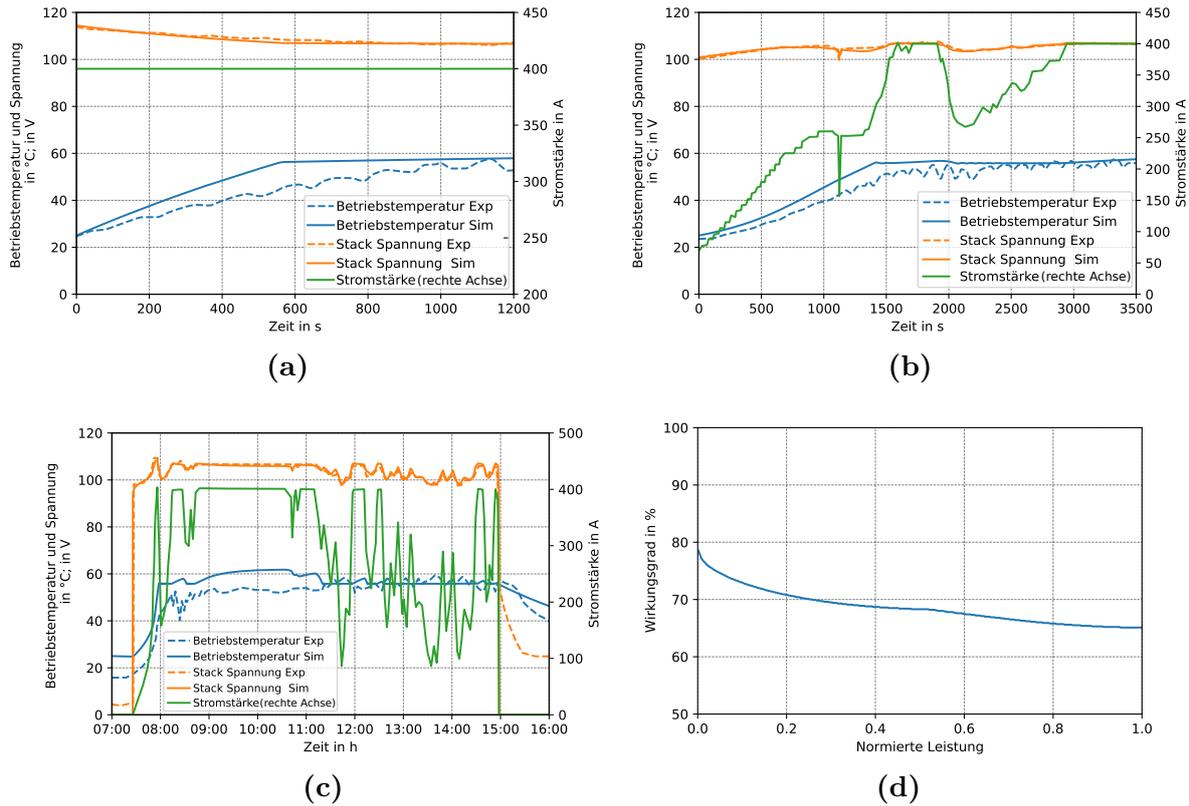


Abbildung 5.4: Validierung der Stack Spannung und Betriebstemperatur des Elektrolysemodells mit Literaturdaten [92] für: **a)** Start-Up Szenario einer konstanten Stromstärke von 400 A. **b)** Stromprofil einer PV-Anlage. **c)** Stromprofil einer PV-Anlage an wechselnd bewölktem Tag von 07:00 bis 16:00 Uhr. **d)** Abgeleitetes und angewendetes Modell des Teillastverhaltens eines PEM-Elektrolyseurs.

5.4 Luftzerlegungsanlagen

Die Luftzerlegung (ASU) mittels Druckwechseladsorption (Vacuum Pressure Swing Adsorption), wurde anhand ihres spezifischen Energiebedarfs e_{ASU} und dem erforderlichen Sauerstoffmassenstroms $\dot{m}_{O_2,req}$ für die Verbrennung modelliert. In dieser Arbeit wurde ein spezifischer Energiebedarf von $0,32 \text{ kWh/kg O}_2$ verwendet [95]. Weiterhin wurde angenommen, dass der Gesamtenergiebedarf der ASU durch Strom aus dem deutschen Energienetz gedeckt wird. Dafür wurde für Deutschland ein Emissionsfaktor von $427 \text{ g CO}_2\text{-eq./kWh}$ angesetzt [90]. Der resultierende Gesamtenergiebedarf wird anschließend durch

$$\frac{dE_{ASU}}{dt} = (\dot{m}_{O_2,req} - \dot{m}_{O_2,El}) \cdot e_{ASU} = P_{ASU} \quad (5.31)$$

berechnet. Da in jedem der entwickelten PtG-Konzepte für die Glasindustrie Sauerstoff als Nebenprodukt der Elektrolyse anfällt ($\dot{m}_{\text{O}_2, \text{El}}$), wird durch diesen O_2 die erforderliche ASU Leistung entsprechend reduziert.

Das aus der ASU zur Verfügung gestellte Gas wurde als Mischung aus O_2 und Stickstoff (N_2) modelliert. Dafür wurde das Fluidmodell „CombustionAir“ aus der Media-Library der MSL übernommen. ASU können Sauerstoffreinheiten von bis zu 99.0 Vol.-% erreichen [95]. Dementsprechend wurde ein O_2 -Anteil von 0,99 mol/mol und ein N_2 -Anteil von 0,01 mol/mol angenommen. Somit kann durch Anpassung der Molenbrüche der jeweiligen Komponenten auch Umgebungsluft für Verbrennungsvorgänge abgebildet werden (siehe auch Abschnitt 5.6.2).

5.5 Methanisierungsverfahren

Die Modellierung der thermokatalytischen Methanisierung erfolgte auf Basis der in [96–100] beschriebenen Ansätze. Aufgrund des quasi-statischen Betriebsverhaltens der Methanisierung ist die Bestimmung der SNG-Zusammensetzung beim jeweils gewählten Reaktordruck und -temperaturniveau erforderlich. Die molaren Anteile des SNGs sind wesentlich von den Gleichgewichtskonstanten und Umsetzungsraten der Methanisierungsreaktionen abhängig.

5.5.1 Umsetzungsraten und SNG-Zusammensetzung

Um die Produktgaszusammensetzung eines Methanisierungsreaktors zu berechnen, muss zunächst das thermodynamische Reaktionsgleichgewicht der maßgebenden Reaktion bestimmt werden. Dieses Reaktionsgleichgewicht wird sowohl bei Nennlast, als auch während des Anfahrbetriebs des Reaktors erreicht. Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante K_a , sowie des Massenwirkungsgesetzes können die molaren Anteile der Komponenten, sowie die Ausbeute der Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt werden. Dabei ist K_a zusätzlich von der druckabhängigen Gleichgewichtskonstante K_p der Partialdrücke der beteiligten Komponenten p_i , sowie der Gleichgewichtskonstante K_α der Fugazitätskoeffizienten α_i abhängig [96]:

$$K_p = \frac{K_a}{K_\alpha} \quad (5.32)$$

Bei der Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts wird vereinfacht angenommen, dass die ideale Gasgleichung für alle an der Reaktion beteiligten Gase in den vor-

liegenden Temperatur- und Druckbereichen gültig ist:

$$p \cdot V = n \cdot R_m \cdot T \quad (5.33)$$

Hier werden mit p als absoluten Druck, V als Volumen, n als Stoffmenge, sowie der molaren Gaskonstante R_m und der Temperatur T die beschreibenden Zustandsgrößen des jeweils betrachteten Gases betrachtet. Durch die Anwendung der idealen Gasgleichung als Stoffdatenmodell kann die Media-Bibliothek der Modelica Standard Library als Modellierungsgrundlage verwendet werden.

Aus dieser Annahme folgt weiterhin, dass die Fugazitätskoeffizienten α_i vernachlässigt und somit $K_\alpha = 1$ gesetzt werden kann, siehe Gleichung 5.34:

$$\begin{aligned} K_\alpha &= 1 \\ \Rightarrow K_p &= K_a \end{aligned} \quad (5.34)$$

Als weitere Vereinfachung wird der Einfluss der Boudouard-Reaktion (Reaktionsgleichung 3.4) vernachlässigt. Voraussetzung für diese Annahme ist, dass das stöchiometrische Verhältnis der Gleichung

$$\frac{n_{\text{H}_2} - n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2}} \geq 3 \quad (5.35)$$

ist. In diesem Fall kann kein elementarer Kohlenstoff (C) gebildet werden, da somit nach Reaktionsgleichung 3.3 CO und H₂ vollständig zu CH₄ und H₂O umgesetzt werde. Diese Vereinfachung entspricht der technischen Realität, da die Kohlenstoffbildung zu Ablagerungen an den Katalysatoren führen und damit eine Reaktorschädigung hervorruft. Die Vermeidung dieser Reaktionsvorgänge ist elementarer Bestandteil jeder Methanisierungsreaktorauslegung und -konzeption. Das Reaktionssystem des Methanisierungsreaktormodells kann folglich auf die reverse Wassergas-Shift sowie die CO-Hydrierung reduziert werden.

Das Massenwirkungsgesetz zur Bestimmung von K_p kann für chemische Reaktionen wie die reverse Wassergas-Shift Reaktion (Reaktionsgleichung 3.2) oder die CO-Hydrierung (Reaktionsgleichung 3.3) anhand der Verallgemeinerung der Reaktion nach Gleichung 5.36 formuliert werden zu:



$$K_p = \frac{p_c^{n_c} \cdot p_d^{n_d}}{p_a^{n_a} \cdot p_b^{n_b}} \quad (5.37)$$

Zur vollständigen Berechnung des chemischen Gleichgewichts ist des Weiteren die Gleichgewichtskonstante K_x der molaren Anteile x_i erforderlich. K_x kann in Abhängigkeit von K_p , dem absoluten Druck p und der Summe aller stöchiometrischen Koeffizienten n_i berechnet werden:

$$K_x = K_p \cdot p^{-\sum n_i} \quad (5.38)$$

$$K_x = \frac{x_c^{n_c} \cdot x_d^{n_d}}{x_a^{n_a} \cdot x_b^{n_b}} \quad (5.39)$$

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_a ist temperaturabhängig. Diese Temperaturabhängigkeit wurde anhand der empirischen Gleichung 5.40 angenähert:

$$\ln(K_a) = \delta_{eq,1} + \frac{\delta_{eq,2}}{T_{op}} \quad (5.40)$$

mit dem dimensionslosen empirischen Konstanten $\delta_{eq,1} = -4,3537$ und $\delta_{eq,2} = 4593,2$ für die reverse Wassergas-Shift Reaktion (Gleichung 3.2) $\delta_{eq,1} = -29,3014$ und $\delta_{eq,2} = 26248,4$ für die CO-Hydrierung (Gleichung 3.3) [96], sowie der Reaktorbetriebstemperatur $T_{op} = 300$ °C [60].

Schließlich werden die molaren Anteile der Produktgase durch die Gleichungen 5.41 bis 5.45 bestimmt:

$$x_{H_2,out} = \frac{x_{H_2,in} - 3 \cdot x_{CO,in} \cdot U_1 + x_{CO,in} \cdot U_2}{1 - 2 \cdot x_{CO,in} \cdot U_1} \quad (5.41)$$

$$x_{CH_4,out} = \frac{x_{CH_4,in} + x_{CO,in} \cdot U_1}{1 - 2 \cdot x_{CO,in} \cdot U_1} \quad (5.42)$$

$$x_{H_2O,out} = \frac{x_{H_2O,in} + x_{CO,in} \cdot U_1 - x_{CO,in} \cdot U_2}{1 - 2 \cdot x_{CO,in} \cdot U_1} \quad (5.43)$$

$$x_{CO,out} = \frac{x_{CO,in} - x_{CO,in} \cdot U_1 - x_{CO,in} \cdot U_2}{1 - 2 \cdot x_{CO,in} \cdot U_1} \quad (5.44)$$

$$x_{CO_2,out} = \frac{x_{CO_2,in} + x_{CO,in} \cdot U_2}{1 - 2 \cdot x_{CO,in} \cdot U_1} \quad (5.45)$$

Die Umsetzungsraten U_1 und U_2 sind die Umsetzungsraten der Reaktionsgleichungen 3.2 und 3.3, deren Summe gleich der Umsetzungsrate von CO ist [97]:

$$U_{1+2} = U_1 + U_2 = \frac{x_{CO,in} - x_{CH_4,out}}{x_{CH_4,out}} \quad (5.46)$$

Um das chemische Gleichgewicht bei einer bekannten Temperatur und bekanntem Druck bestimmen zu können, muss das nichtlineare Gleichungssystem, bestehend aus den oben

beschriebenen Gleichungen 5.41 bis 5.46 gelöst werden. Dafür ist die Initialisierung des Methanisierungsmodells durch Iteration der diskreten Variablen $x_{i,out}$, für die Masseanteile der jeweils im Produktgas enthaltenen Komponenten, sowie des Gesamtmassenstroms $\dot{m}_{SNG,out}$ erforderlich. Die Konvergenz des Systems bei niedrigen Betriebstemperaturen von weniger als 450 °C führt aufgrund der großen Zahlenwerte der Gleichgewichtskonstanten K_i zu numerischen Komplexitäten beim gewählten DASSL-Solver und folglich unverhältnismäßig hohen Rechenzeiten. Werden Startwerte aus höheren Temperaturbereichen von 450 - 800 °C gewählt, können wesentlich effizientere Konvergenzverhalten erreicht werden. Mithilfe dieser Temperaturannäherung aus hohen Temperaturbereichen konnte eine Initialisierung für die angenommene Reaktorbetriebstemperatur und -betriebsdruck bestimmt werden. Eine Validierung dieses Methanisierungsmodells für eine in der Literatur beschriebene Synthesegaszusammensetzung ist Abschnitt 5.5.2 beschrieben.

Der aufgrund der Exothermie der reversen Wassergas-Shift Reaktion (Gleichung 3.2) und der CO-Hydrierung (Gleichung 3.3) entstehende Wärmestrom \dot{Q}_R wird anschließend als Funktion der Reaktorbetriebstemperatur T_{op} berechnet:

$$\dot{Q}_R(T_{op}) = (\Delta h_{R3.2}(T_{op}) \cdot U_1 + \Delta h_{R3.3}(T_{op}) \cdot U_2) \cdot \dot{m}_{SNG,out} \cdot \left(\frac{x_{CO,out}}{M_{SNG}} - \frac{x_{CO,in}}{M_{Syn}} \right) \quad (5.47)$$

$$\Delta h_i(T_{op}) = \delta_{h,1} \cdot T_{op}^2 + \delta_{h,2} \cdot T_{op} + \delta_{h,3} \quad (5.48)$$

M_{SNG} und M_{Syn} sind die molare Massen des SNG, beziehungsweise des Synthesegases und Δh_i die spezifischen Enthalpien der betrachteten Reaktionen bei der jeweiligen Betriebstemperatur. Die temperaturabhängigen Reaktionsenthalpien werden nach Gleichung 5.48 mit Hilfe der empirischen Größen $\delta_{h,1} = 0,0026$, $\delta_{h,2} = -7,4437$ und $\delta_{h,3} = -41557,3842$ für R3.2, sowie $\delta_{h,1} = 0,0266$, $\delta_{h,2} = -47,7331$ und $\delta_{h,3} = -205094,5788$ für R3.3 berechnet.

5.5.2 Validierung der Ergebnisse und Anwendung

Zur Validierung des beschriebenen Methanisierungsmodells wurden zwei Szenarien aus Literaturquellen nachgebildet. In den Validierungsszenarien wurden isobare Gleichgewichtszustände von Methanisierungsreaktoren bei variierenden Betriebstemperaturen von 100 - 800 °C berechnet, sowie die daraus resultierenden Massenanteile des Produktgasgemischs angegeben.

Die ermittelten Produktgasgemische gelten für die in Tabelle 5.2 definierte Zusammensetzung des Synthesegases. Für beide Validierungsszenarien gelten die gleichen Synthe-

segaszusammensetzungen, sowie Betriebstemperaturfenster. Im Szenario 1, (Ergebnisse in Abbildung 5.5.a) gilt ein konstanter Druck von 1 bar. Im Szenario 2, (Ergebnisse in Abbildung 5.5.b) ein konstanter Druck von 30 bar.

Tabelle 5.2: Stoffmengenanteile des Synthesegases zur Validierung der entwickelten Methanisierungsmodelle [97].

Parameter	Variable	Gew.-%
CO ₂ -Gehalt	$x_{\text{CO}_2, \text{in}}$	3,7
CO-Gehalt	$x_{\text{CO}, \text{in}}$	6,7
H ₂ -Gehalt	$x_{\text{H}_2, \text{in}}$	33,5
H ₂ O-Gehalt	$x_{\text{H}_2\text{O}, \text{in}}$	18,2
CH ₄ -Gehalt	$x_{\text{CH}_4, \text{in}}$	37,4

Durch die Bestimmung der Produktgaszusammensetzung als Funktion des Reaktor-drucks und der -betriebstemperatur kann mit Hilfe der Enthalpien der jeweils betrachteten Stoffe Heiz- und Brennwert der SNG Zusammensetzung bestimmt werden.

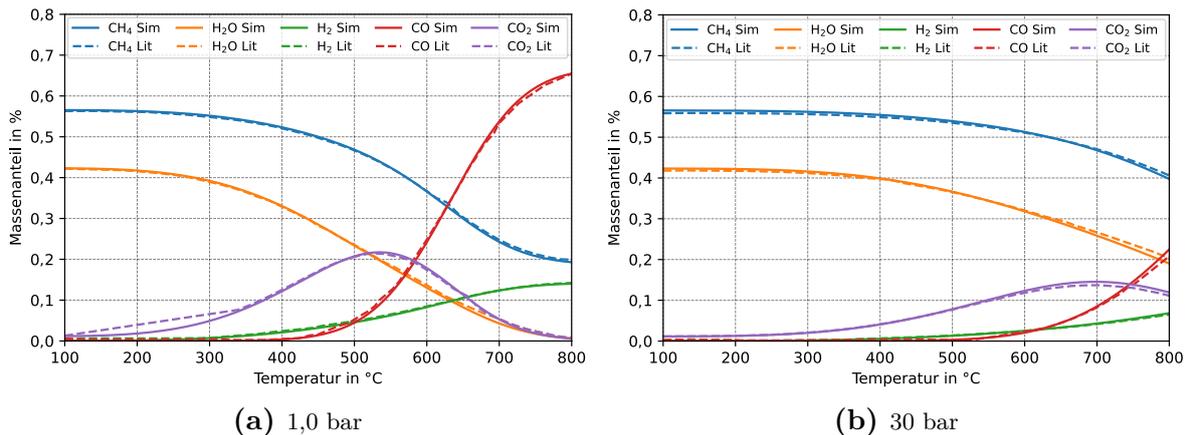


Abbildung 5.5: Validierung des Methanisierungsmodells mit Literaturdaten aus [97] für (a) Reaktorbetriebsdruck von 1,0 bar, (b) Reaktorbetriebsdruck von 30 bar.

Energiebilanz der Methanisierung

\dot{Q}_R ist die gesamte freiwerdende Reaktionsenthalpie im Methanisierungsvorgang beim gewählten Reaktordruck und Betriebstemperatur. Somit kann durch \dot{Q}_R die vollständige Energiebilanz des Methanisierungsreaktors nach dem in Abbildung 5.6 dargestelltem Sankey-Diagramm berechnet werden.

Rund 80 % der durch die Eduktgase zugeführten Enthalpie wird als SNG abgegeben,

während 16 % als Abwärme und 4 % als Verluste betrachtet werden müssen. Die Abwärme wird durch das Kühlsystem des Methanisierungsreaktors in Form von 90 % gesättigtem Hochdruckdampf (HD) bei 45 bar und einer Temperatur von 260 °C, sowie rund 10 % als gesättigter Niederdruckdampf bei 30 bar und einer Temperatur von 240 °C abgegeben [60].

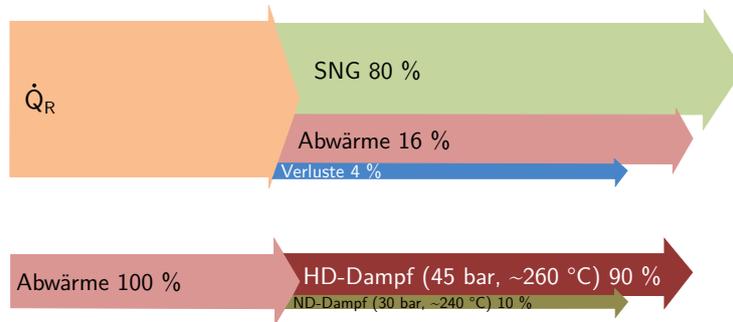


Abbildung 5.6: Sankeydiagramm eines Rohrbündelreaktors zur thermochemischen Methanisierung. Nach [60].

5.6 Oxyfuel-Glasschmelzöfen

In der einschlägigen Literatur wurde noch kein Simulationsmodell für kontinuierlich betriebene Oxyfuel-Schmelzwannen mit elektrischer Zusatzheizung (EZH) beschrieben. Deshalb wurde für diese Arbeit eine eigene Modelica-Bibliothek für diesen Zweck entwickelt. Diese Bibliothek besteht aus Submodellen für die Wärmebilanz (Abschnitt 5.6.1), sowie für die Verbrennung innerhalb der Schmelzwanne (Abschnitt 5.6.2) [26].

5.6.1 Wärmebilanz

Die Wärmebilanz einer Oxyfuel-Schmelzwanne wurde ausgehend von publizierten Modellen für Regenerativschmelzwannen übernommen [11, 15, 25, 101]. Der Anteil rezirkulierender Wärme aus den Regenerativkammern, Q_{Re} in [25], kann vernachlässigt werden, da in Oxyfuelverfahren keine Regenerativkammern eingesetzt werden. Daher kann wie folgt vereinfacht werden:

$$Q_{Free} = Q_{In} + Q_{Re} \quad (5.49)$$

$$Q_{Re} = 0 \quad (5.50)$$

$$Q_{In} = Q_{Free} \quad (5.51)$$

Die verbleibende Wärmebilanz einer Oxyfuel-Schmelzwanne kann somit, wie in Abbil-

derung 5.7 gezeigt, modelliert werden. Die Eingangswärme Q_{In} ist die Summe aus freier Verbrennungswärme Q_{Comb} und der zusätzlich eingebrachten Wärme aus der elektrischen Zusatzheizung Q_{EZH} . Die Restwärme im Abgas Q_{ExGas} , muss im Fall der Oxyfuel-Schmelzwanne als Wärmeverlust Q_{LossEG} betrachtet werden. Die verbleibende Wärme in der Brennkammer (Combustion Area) Q_{CombA} wird abzüglich der Wärmeverluste durch die Wannenmauerung der Brennkammer Q_{LossCA} und dem Schmelzbereich, Q_{LossMA} in das Glasbad (Melting Area) Q_{MeltA} eingebracht. Q_{Ex} ist die letztendlich im geschmolzenen Glas verbleibende Wärme, bei der jeweiligen Ausgangstemperatur T_{Ex} . [26]

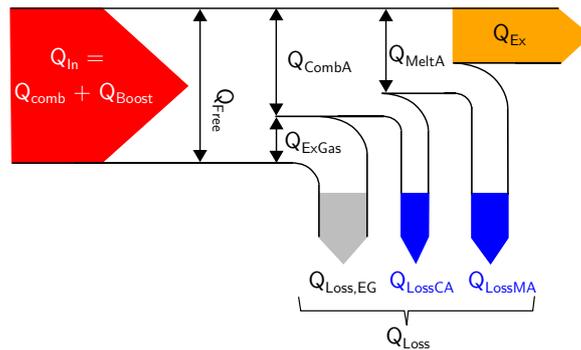


Abbildung 5.7: Wärmebilanz einer Oxyfuel-Schmelzwanne. [26]

Somit wird die Wärmebilanz wie folgt berechnet:

$$Q_{In} = Q_{Comb} + Q_{EZH} = Q_{EZH} + \gamma_B \cdot Q_{In} \quad (5.52)$$

Q_{In} ist die Gesamtwärme, die dem Schmelzsystem zugeführt wird, bestehend aus der Verbrennungswärme Q_{Comb} und der Wärme aus der EZH, Q_{EZH} . Q_{EZH} kann als Anteil γ_B der gesamten Eingangsleistung berechnet werden. In dieser Arbeit wird ein EZH-Anteil von 0,09 angenommen [11, 101].

Wärmeverluste, Q_{Loss} , entstehen durch die Restwärme im Abgas, Q_{ExGas} , sowie durch Verluste über die Wannenmauerungen im Verbrennungs- (Q_{LossCA}) und Schmelzbereich (Q_{LossMA}).

$$Q_{Loss} = Q_{ExGas} + Q_{LossCA} + Q_{LossMA} \quad (5.53)$$

Da keine belastbaren Datenquellen zu Verlusten über Wannenmauerungen und Abgase vorliegen, wurde keine detaillierte Berechnung dieser Parameter vorgenommen. Stattdessen wurden die wichtigsten Leistungsparameter einer Schmelzwanne, die Gesamteingangsleistung Q_{In} , sowie die durch das heiße, geschmolzene Glas entnommene Wärme-

leistung Q_{Ex} unabhängig davon wie folgt berechnet [25]:

$$Q_{Ex} = \frac{d(H_{Ex} \cdot z_r)}{dt} \quad (5.54)$$

H_{Ex} ist die im geschmolzenen Glas enthaltene Enthalpie und z_r die Ziehrate der Schmelzwanne. In dieser Arbeit wurde für die modellierten Schmelzwannen eine konstante Ziehrate von 100 t/d angenommen. H_{Ex} kann berechnet werden durch [25]:

$$H_{Ex} = (1 - \gamma_c) \cdot \Delta H_{chem}^0 + \Delta H(T_{Ex}) \quad (5.55)$$

γ_c ist der Scherbenanteil im Gemenge, ΔH_{chem}^0 der chemische Energiebedarf der Gemengeschmelze bezogen auf Normalbedingungen von 0 °C und 1,013 bar. $\Delta H(T_{Ex})$ ist die Enthalpie der Schmelze bei der Glasaustrittstemperatur T_{Ex} . Der chemische Energiebedarf der Gemengeschmelze, ΔH_{chem}^0 , kann wie folgt detaillierter berechnet werden [101]:

$$\Delta H_{chem}^0 = H_{glass}^0 + H_{gas}^0 - H_{batch}^0 \quad (5.56)$$

Während H_{gas}^0 durch detaillierte Verbrennungsmodelle bestimmt werden kann, bedürfen H_{glass}^0 und H_{batch}^0 weitgehende Informationen zu Glas- und Gemengezusammensetzung. Vorschläge für die Berechnung für ein E-Glas sind in [101] publiziert worden. Da dieser Glastyp jedoch nicht für die in dieser Arbeit betrachteten Schmelzwannen in Frage kommt, wurde hier ein H_{Ex} von 550 kWh/t Glas angenommen. Dies entspricht einem Kalknatronglas mit einem Scherbenanteil von 50 % bei einer Austrittstemperatur von 1350 °C [15].

Wie bereits in Abschnitt 3.3 beschrieben, ist die Effizienz von brennstoffbetriebenen Glasschmelzverfahren abhängig von der Ziehrate. Bei der angenommenen Ziehrate von 100 t/d, wird für regenerativ oder rekuperativ betriebene Schmelzwannen in Literaturquellen eine Effizienz von ca. 37 % angegeben (siehe Abbildung 3.2) [16]. Für oxyfuel-beheizte Schmelzwannen wird jedoch eine 5 - 10 % höhere Effizienz gegenüber vergleichbaren Regenerativschmelzwannen beschrieben [24], welche in der höheren adiabaten Flammentemperatur der Verbrennung, sowie dem verbesserten Stofftransport in der Wanne begründet ist [25]. Daher wird in dieser Arbeit ein Wirkungsgrad von 42 % für Oxyfuel-Glasschmelzwannen angenommen.

Um das Schmelzwannenmodell weiter auszugestalten, wurden die dimensionslosen Kennzahlen für die Temperatureffizienz ξ und der Wärmekapazitätsstrom \dot{c}_{HL} eingeführt. Diese beiden Größen sind wichtige Kennzahlen zur Beurteilung der Gesamteffizienz von Schmelzverfahren und finden weit verbreiteten Einsatz in der Industriepraxis [25]. Die

Temperatureffizienz kann wie folgt berechnet werden:

$$\xi = \frac{T_{ex} - T_0}{T_{ad} - T_0} \quad (5.57)$$

Die Temperatureffizienz beschreibt die Effizienz einer Schmelzwanne in Abhängigkeit der drei wichtigsten Temperaturlevel der Glasschmelze. Diese sind die Glasaustrittstemperatur T_{Ex} , die adiabate Flammentemperatur T_{ad} und die Umgebungstemperatur T_0 . Die Glasaustrittstemperatur T_{Ex} wird bei der Berechnung von ξ für gewöhnlich zu 1300 °C normiert, während für $T_0 = 25$ °C angenommen wird [25]. Die adiabate Flammentemperatur wurde nach dem in Abschnitt 5.6.3 beschriebenen Modellierungsansatz berechnet.

Der Wärmekapazitätsstrom \dot{c}_{HL} wird berechnet durch [25]:

$$\dot{c}_{HL} = \xi \cdot \frac{Q_{In}}{Q_{Ex}} \cdot \left(1 - \frac{Q_{EZH}}{Q_{In}}\right) = \frac{\dot{m}_{hot} \cdot c_{p,hot}}{\dot{m}_{cold} \cdot c_{p,cold}} \quad (5.58)$$

$\dot{m}_{hot} \cdot c_{p,hot}$ ist der Wärmeeintrag in den Schmelzofen durch die heißen Verbrennungsgase und $\dot{m}_{cold} \cdot c_{p,cold}$ die Wärmeaufnahme durch das kalte Gemenge, beziehungsweise das geschmolzene Glas. Der Wärmekapazitätsstrom \dot{c}_{HL} vergleicht diese Wärmeeintragseffizienz bei idealisierter unendlich großer Wärmeaustauschfläche und -transferkapazität. Folglich würde \dot{c}_{HL} sein Optimum bei $\dot{c}_{HL} \rightarrow 1.00$ erreichen [25].

5.6.2 Verbrennungsverfahren

Das primäre Ziel des Verbrennungsmodells ist die Berechnung der entstehenden CO₂-Emissionen, sowie der jeweils resultierenden Abgaszusammensetzung. Das Modell soll für variierende gasförmige Brennstoffzusammensetzungen anwendbar sein. Diese sollen vor allem aus Methan (CH₄) und höherkettigen Kohlenwasserstoffen (C_nH_m), Kohlendioxid (CO₂), Stickstoff (N₂) sowie variierenden Wasserstoffanteilen (H₂) bestehen.

Für diese Zwecke wird ein Ansatz basierend auf stöchiometrisch vollständiger Verbrennung als ausreichend angenommen [102, 103]. Die Bildung von Stoffen wie Kohlenmonoxid (CO), sowie Stick- (NO_x) und Schwefeloxiden (SO_x) wird hierfür zunächst vernachlässigt. Für die Berechnung der adiabaten Flammentemperaturen werden unvollständige Verbrennungsvorgänge berücksichtigt, da hier endotherme Reaktionsvorgänge wie die Bildung von CO und anderen Zwischenstoffen bei Verbrennungstemperaturen von mehr als 1300 °C nicht vernachlässigt werden können (siehe Abschnitt 5.6.3).

Der erforderliche Brennstoffmassenstrom \dot{m}_{Fuel} kann mit Hilfe des massenbezogenen

Heizwerts $H_{i,m}$, sowie der erforderlichen Verbrennungswärme Q_{Comb} bestimmt werden:

$$Q_{Comb} = \dot{m}_{Fuel} \cdot H_{i,m} = \dot{n}_F \cdot \sum_{i=1}^i (x_{i,F} \cdot M_{i,F}) \cdot H_{i,m} \quad (5.59)$$

\dot{m}_{Fuel} wird dabei als Summe der molaren Anteile $x_{i,F}$ der einzelnen Brennstoffkomponenten, sowie deren molarer Massen $M_{i,F}$ detaillierter beschrieben.

Ausgehend von der Brennstoffzusammensetzung, wird der minimale Sauerstoffbedarf $O_{2,min}$ für die vollständige Verbrennung bestimmt. Dafür müssen die molaren Anteile $x_{i,F}$ jedes zu oxidierenden Stoffes im Brennstoff bekannt sein. Im hier betrachteten Fall sind diese Komponenten C_nH_m und H_2 . Es gilt somit:

$$O_{2,min} = \sum_{i=1}^i \left[x_{C_nH_m,i} \cdot \left(n + \frac{m}{4} \right) \right] + \frac{x_{H_2}}{2} \quad (5.60)$$

Um unvollständige Verbrennung zu vermeiden, ist eine Sauerstoffübersättigung in Verbrennungsverfahren gängige Praxis. Der erforderliche Sauerstoffüberschuss wird durch die Sauerstoffüberschusszahl λ definiert. In der Glasindustrie sind λ -Werte von 1,02 - 1,08 üblich [25]. Für diese Arbeit wird ein λ -Wert von 1,05 angenommen [26]. Der gesamte, für die Verbrennung erforderliche Sauerstoffbedarf $O_{2,ges}$ kann somit durch

$$O_{2,ges} = \lambda \cdot \frac{O_{2,min}}{x_{O_2,OCF}} \quad (5.61)$$

bestimmt werden. $x_{O_2,OCF}$ ist der Sauerstoffgehalt im jeweils verwendeten Oxidationsmittel der Verbrennung (OCF). Bei konventioneller Verbrennung in Umgebungsluft ist $x_{O_2,OCF} = 21\%$. Bei Oxyfuel-Verbrennung wird dagegen ein OCF mit einem volumetrischen Sauerstoffanteil von 99% angenommen (vergleiche auch Abschnitt 5.4).

Ausgehend vom nun bekannten Brennstoff- und Sauerstoffbedarf wird anschließend die Abgasmenge und -zusammensetzung bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Bestimmung der Stoffeigenschaften des Abgases das in der `Modelica.Media` enthaltene Fluidmodell "Simple flue gas for overstoichiometric O_2 -fuel ratios" verwendet. Dieses Fluidmodell erlaubt die Betrachtung von Abgasen als Stoffgemische, bestehend aus N_2 , O_2 , H_2O und CO_2 [80]. Die molaren Anteile $x_{i,ExG}$ dieser jeweiligen Komponenten, sowie

deren Stoffmengenströme $\dot{n}_{i,EG}$ können wie folgt berechnet werden:

$$x_{N_2,ExG} = \frac{\dot{n}_{N_2,ExG}}{\dot{n}_{ExG}} = \frac{(x_{N_2,F} + x_{N_2,OCF} \cdot OCF) \cdot \dot{n}_F}{\dot{n}_{ExG}} \quad (5.62)$$

$$x_{O_2,ExG} = \frac{\dot{n}_{O_2,ExG}}{\dot{n}_{ExG}} = \frac{(\lambda - 1) \cdot O_{2,min} \cdot \dot{n}_F}{\dot{n}_{ExG}} \quad (5.63)$$

$$x_{H_2O,ExG} = \frac{\dot{n}_{H_2O,EG}}{\dot{n}_{ExG}} = \frac{\dot{n}_F}{\dot{n}_{ExG}} \cdot \left[\sum_{a=1}^3 \left(x_{C_nH_m} \cdot \frac{m}{2} \right) + x_{H_2,F} \right] \quad (5.64)$$

$$x_{CO_2,ExG} = \frac{\dot{n}_{CO_2,ExG}}{\dot{n}_{ExG}} = \frac{\dot{n}_F}{\dot{n}_{ExG}} \cdot \left[\sum_{a=1}^3 (x_{C_nH_m} \cdot n) + x_{CO_2,F} \right] \quad (5.65)$$

Durch die Gleichungen 5.62 - 5.65, sowie das Abgasfluidmodell kann anschließend der aus der Verbrennung resultierende CO_2 -Massenstrom im Abgas $\dot{m}_{CO_2,comb}$ bestimmt werden. Bei der Glasherstellung entstehen jedoch neben der Verbrennung weitere CO_2 -Emissionen, bedingt durch Carbonatreaktionen während der Gemengesmelze. Aus Vereinfachungsgründen werden in dieser Arbeit 80 kg CO_2 -eq./t Glas aus [104] übernommen. In [104] wurden Treibhausgasemissionen der Behälterglasherstellung auf Basis von Kalknatronglaskompositionen untersucht.

5.6.3 Adiabate Flammentemperatur und Brennstoffenergiegehalt

Die adiabate Flammentemperatur (oder adiabate Verbrennungstemperatur) T_{ad} beschreibt die sich einstellende Temperatur, wenn ein Gasgemisch bei der Verbrennung keinerlei Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgeben würde (= adiabate Zustandsänderung). Diese Temperatur ist daher ein theoretischer Wert, der in der Praxis nicht erreicht werden kann. Dennoch dient T_{ad} in den Ingenieurwissenschaften als wichtige Kenngröße zur Evaluierung von Verbrennungsvorgängen. [102]

Sie kann durch Lösung von Gleichung 5.66 nach T_{ad} berechnet werden:

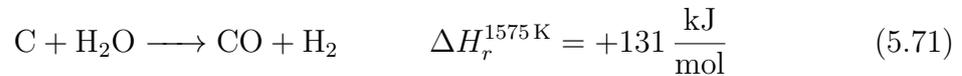
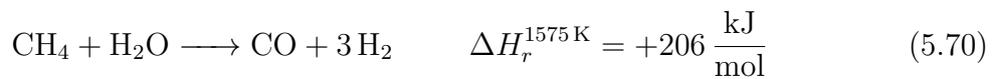
$$Q = 0 = n_{fuel} \cdot \Delta H_r + \sum_{Produkte} n_i \int_{25^\circ C}^{T_{ad}} c_{p,i} dT \quad (5.66)$$

n_{fuel} ist die gesamte Stoffmenge an Brennstoff und ΔH_r die Reaktionsenthalpie des Brennstoffs. n_i und $c_{p,i}$ sind die Stoffmenge, und die spezifischen Wärmekapazitäten der entstehenden Verbrennungsprodukte bei konstantem Druck. Für eine aussagekräftige Beurteilung von T_{ad} , ist eine Betrachtung mittels des Ansatzes der vollständigen Verbrennung jedoch nicht ausreichend, da dies zu überhöhten Werten für T_{ad} führen würde. Bei der Betrachtung von Verbrennungsvorgängen müssen neben den exothermen Reaktionsvorgängen von Kohlenwasserstoffen bei Normalbedingungen (0 °C und 1.013 bar)

auch endotherme Formierungen von Zwischenprodukten berücksichtigt werden. Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen bei Normalbedingungen kann formuliert werden zu:



Ab einer Verbrennungstemperatur von mehr als 1300 °C, oder 1575 K muss jedoch die Formierung von Zwischenprodukten wie CO durch endotherme Reaktionen berücksichtigt werden.



Zudem kann die Bildung von elementarem Kohlenstoff (C), sowie weitere Reaktionen dieser Zwischenprodukte durch endotherme Reaktionen auftreten. Um diese Einflüsse auf T_{ad} betrachten zu können, wurde das objektorientierte Software Toolkit Cantera verwendet, um Reaktionskinetik und Thermodynamik dieser Reaktionen detailliert abbilden zu können [105]. Der darin implementierte GRI-MECH 3.0 Algorithmus erlaubt die Betrachtung von 325 Reaktionen und 53 Stoffen bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen bis zur 3. Ordnung und von Wasserstoff nach dem Gibbs'schen Minimierungsansatz [106].

5.7 CO₂ Abscheidung aus Rauchgasen

Für die techno-ökonomische Analyse von CO₂ Abscheidungsanlagen in der Glasindustrie ist die Auslegung der Konzeptionierung der Anlagenkomponenten erforderlich. Dazu wurde in dieser Arbeit die Prozesssimulationssoftware Aspen PLUS verwendet. Die Validität der enthaltenen Modelle zur Beschreibung von CO₂ Absorptionsanlagen aus Rauchgasen wurde in mehreren Studien nachgewiesen [107, 108]. Bei der Modellierung wurden vor allem die Absorber- und Desorberkolonne als die wichtigsten Bestandteile einer CO₂ Absorptionsanlage hinsichtlich technischer und wirtschaftlicher Aspekte im Detail modelliert. Das Flowsheet des entwickelten Aspen Plus Modells ist in Abbildung 5.8 abgebildet.

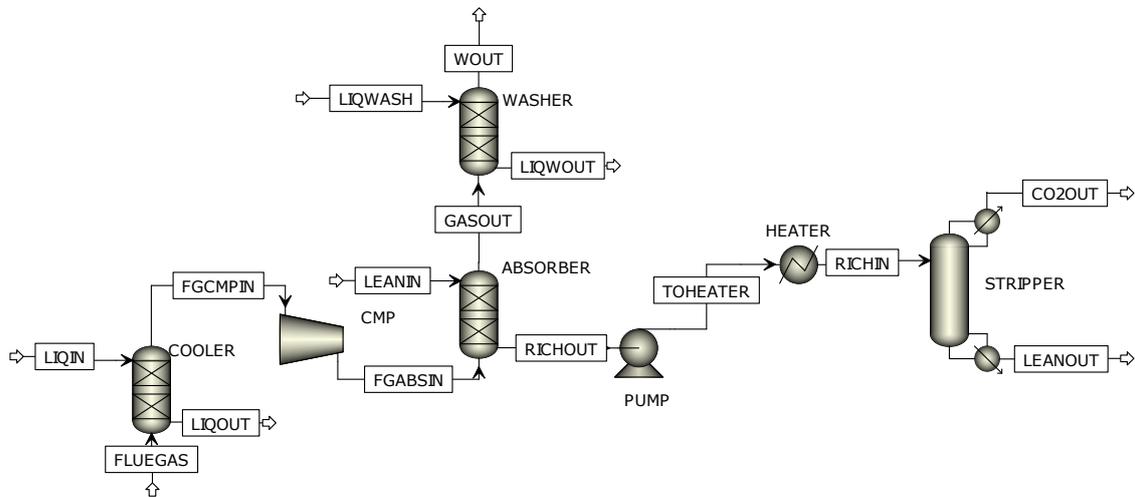


Abbildung 5.8: Aspen Plus Flowsheet der modellierten CO₂-Abscheidungsanlage

Die Kolonnen wurden in einem detaillierten ratenbasierten Ansatz modelliert, während andere Komponenten, wie der Verdichter, die Pumpe oder der Wärmeübertrager in vereinfachten Ansätzen modelliert wurden. Zur Berechnung der Stoffdaten wurde die ELECNRTL Methode verwendet. Dabei werden Flüssigphasen nach den Zustandsgleichungen des eNRTL Modells berechnet, während die Redlich-Kwong Gleichungen für Zustände in den Gasphasen verwendet werden [109].

Die Zersetzungsreaktionen des Waschmittels wurden durch die Definition von Gleichgewichtsreaktionen betrachtet, deren Kinetik mit CO₂ als Reaktant mithilfe der in Aspen Plus integrierten Leistungsgesetze berechnet werden können. Aufgrund der hohen Reaktionskinetik des CO₂ wurde der Flüssigkeitsfilm in jeder Kolonnenstufe in fünf Teile diskretisiert. Für die Auslegung der strukturellen Kolonnenpackungen wurde das Melpak 250Y Modell nach Sulzer verwendet. Die Stofftransportkoeffizienten, die Grenzflächen

und der Kolonnenrückstau wurden anhand der Korrelationen nach [110, 111] berechnet. Wärmeübertragungskoeffizienten in den Kolonnen wurden nach der Theorie von Chilton und Coburn berechnet [112].

Die erforderlichen Kolonnendurchmesser werden in Aspen Plus durch den Fraktionierungsansatz der maximalen Kapazität nach Agbonghae optimiert [113]. Als Kapazitätsfaktor wurde 0,65 gewählt. Der Massenstrom des CO₂ armen Lösungsmittels wird im Optimierungsansatz als Freiheitsgrad definiert und für eine CO₂ Abscheiderate von 90 % optimiert. Der Wäremeintrag in die Desorberkolonne wird so gewählt, dass die Massenbilanz erfüllt werden kann. Die Beladung des CO₂ armen Lösungsmittels wird ebenfalls als Freiheitsgrad der Optimierung definiert. Zielsetzung dieser Optimierung ist, dass einerseits ein Betrieb der Anlage im idealen Betriebspunkt sichergestellt ist, sowie andererseits ein minimaler Wärmebedarf im Desorber erreicht wird. Die Höhe der Füllkörperkolonnen wurde nach [107] definiert. Die relevanten Auslegungsparameter der Anlage sind in Tabelle 5.3 beschrieben.

Tabelle 5.3: Randbedingungen für die Auslegung und Betriebsweise der CO₂ Absorptionsanlage, basierend auf [108], außer andere Quellen sind genannt.

Auslegungskenngrößen	Wert
Solvent Temperatur am Absorber Eingang	35 °C
MEA-Konzentration in wässriger Lösung	30 Gew.-%
Arbeitsdruck des Desorbers	2 bar
Gasausgangsdruck des Absorbers	1 bar
Temperatur des CO ₂ Produktstroms	25 °C
Lösungsmitteltemperatur	25 °C
Eingangstemperatur des Solvents am Desorber	105 °C
Angestrebte CO ₂ Abscheiderate	90 %
Betriebskenngrößen	Wert
Spezifischer Wärmebedarf der Desorption	928 kWh/t CO ₂
Wärmeleistung Rückerhitzer/Reboiler	915 kW
Lebensdauer	20 Jahre
Betriebsstunden	8.688 h/Jahr
MEA Degradation	1,5 kg/t CO ₂
Kühlwasserverlust	1,0 m ³ / GJ thermisch
Leistung Kaltwassersatz	640 kW
Temperatur CO ₂ Produktstoffstrom	25 °C
Druck CO ₂ Produktstoffstrom	2 bar
CO ₂ Emissionen [26]	9.601 t CO ₂ /Jahr

5.7.1 Abgaszusammensetzung und -eigenschaften

Um eine CO₂ Absorptionsanlage fundiert auslegen zu können, müssen detaillierte Daten zu Abgaszusammensetzung und Abgaseigenschaften vorliegen. Die speziellen Abgaszusammensetzungen in der Glasindustrie sind jedoch stark schwankend und von vielen Einflussfaktoren abhängig. Die wichtigsten dieser Einflussgrößen sind die Gemengezusammensetzung sowie deren Scherbenanteil, die Glaschemie, die Schmelztechnik und der verwendete Brennstoff, sowie die Abgasnachbehandlung und gegebenenfalls darin verwendete Kühlverfahren. Somit muss zunächst eine Datengrundlage für Abgaszusammensetzungen eines passenden Glasschmelzprozesses, der sich für die Integration von PtM-Verfahren eignet, identifiziert werden. Durch eine Literaturrecherche konnte das in [79] beschriebene System als geeignet befunden werden. Die Parameter der darin untersuchten Schmelzwanne sind Tabelle 5.4 dargestellt.

Tabelle 5.4: Parameter der untersuchten Schmelzwanne. Nach [79].

Parameter	Wert
Schmelztechnologie	Erdgas-Oxyfuel
Betriebstemperatur	1.600 °C
Thermische Leistung	6,08 MW
Brennstoff	Erdgas H
Gemenge	Kalknatronglas
Ziehrate	40 t/d
Betriebsstunden	8.760 h/Jahr

In [79] wurden Abgasuntersuchungen an verschiedenen Glasschmelzsystemen angestellt, um Datengrundlagen für die Abscheidung von Rückständen wie Borsäure (H₃BO₃) und Meta-Borsäure (HBO₂) im Abgas von Borosilikatglas-Schmelzwannen zu ermitteln. Obwohl sich nicht alle untersuchten Schmelzanlagen für die Integration eines PtM-Systems eignen, so sind doch mehrere Anlagen beschrieben, die in Frage kommen könnten. Tabelle 5.5 zeigt die ermittelten Abgasdaten der Anlage 3 aus dem Forschungsbericht [79].

In der vorliegenden Arbeit wurde angenommen, dass anstatt des Borosilikatglases ein Kalknatronglas in der in [79] beschriebenen Schmelzwanne geschmolzen wird. Diese Annahme beeinflusst die Konzentration an Borrückständen im Abgas. Ansonsten hat diese Annahme keine Auswirkungen für die verbleibenden relevanten Abgasparameter, da in einer derartigen Anlage problemlos auch ein Kalknatronglas mit vergleichbarer Komposition geschmolzen werden könnte. In der Untersuchung nicht genannte Abgaseigenschaften wurden mit Hilfe von Cantera berechnet (siehe Abschnitt 5.6.3). Die Rohgaszusammensetzung (Tabelle 5.5 ①) liegt vor der Abgasnachbehandlung und die Reingas-

Zusammensetzung (Tabelle 5.5 ②) nach erfolgter Abgasreinigung. Spurenelemente wie Salzsäure (HCl), Fluorsäure (HF) und Schwefeldioxid SO₂ resultieren aus Gemengereaktionen und sind maßgeblich für die Notwendigkeit von Abgasreinigungssystemen in der Glasindustrie. Da deren Konzentration jedoch vergleichsweise gering ist, wurden diese Stoffe in den Abgasmodellierungen vernachlässigt. Die Abgaszusammensetzung ② ist zugleich das Eingangs-Gasgemisch für die CO₂-Abscheidung. Nach der CO₂-Entfernung ist die Zusammensetzung ③ zu erwarten.

Tabelle 5.5: Abgaseigenschaften und Zusammensetzung für die Auslegung der CO₂-Absorptionsanlage, basierend auf Untersuchungen nach [79]. Darüber hinaus gehende Eigenschaften wurden mithilfe von [105, 106] und dem entwickelten ASPEN Plus Modell berechnet. NTP = Normbedingungen (0 °C; 1,0135 bar). Zahlenzuordnung der Gaszusammensetzungen beziehen sich auf Abbildung 4.2. Daten zur Abgaszusammensetzung von Kohlekraftwerken aus [108].

Eigenschaften	Einheit	① Rohgas	② Reingas reich an CO ₂	③ Reingas arm an CO ₂	④ Kohle- kraftwerk
Temperatur	°C	470	226	26	48
Massenstrom feucht	kg/s	0,771	0,569	0,942	616,0
Volumenstrom					
- trocken	m ³ /h	4.780	6.910	4.290	k.A.
- feucht	m ³ /h	5.910	8.020	4.437	k.A.
Dichte bei NTP	kg/m ³	1,266	1,268	1,161	k.A.
Sepz. Wärmekapazität (c_p)	J/(kg·K)	1.219,2	1.138,4	1.022,5	k.A.
Zusammensetzung					
H ₂ O	Vol.-%	19,1	13,8	3,3	11,25
O ₂	Vol.-%	19,8	20,5	24,8	3,81
CO ₂	Vol.-%	11,3	7,0	0,8	13,30
N ₂	Vol.-%	49,8	58,7	71,1	71,62
Spurenelemente					
Staub	mg/m ³	1482	0,3	-	k.A.
HCl	mg/m ³	2,6	0,2	-	k.A.
HF	mg/m ³	72,7	0,5	-	k.A.
SO ₂	mg/m ³	19,0	8,1	-	k.A.

Auffallend ist der hohe N₂ und O₂ Gehalt im Rohgas ① und Reingas ②, sowie die unerwartet geringen CO₂-Konzentrationen in beiden Gaskompositionen. In diesem Fall muss davon ausgegangen werden, dass im Abgassystem hohe Umgebungsluftanteile enthalten sind. Der Anstieg des O₂-Gehalts von Rohgas ① zu Reingas ② bestätigt diese Annahme, da die O₂-Konzentration bereits nahe am O₂-Gehalt von Umgebungsluft von rund 21 %

liegt.

In einer Untersuchung zur O₂-Abscheidung aus Abgasen von Kohlekraftwerken wurde die Abgaszusammensetzung ④ in Tabelle 5.5 für den Eintritt in die O₂-Abscheideanlage angegeben [108]. Die Abgaszusammensetzung der Glasindustrieabgase ist hinsichtlich des CO₂ Partialdrucks auf vergleichbarem Niveau mit den Abgasen aus Kohlekraftwerken. Auffallend ist außerdem der stark verringerte O₂-Anteil in den Abgasen des Kohlekraftwerks, sowie der um ein vielfaches höhere Massenstrom der Kohlekraftwerksabgase.

5.8 Wirtschaftlichkeitsanalysen

Zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit und Rentabilität von verfahrenstechnischen Anlagen sind vor allem die Investitionskosten, engl. CAPEX, und die Betriebskosten, engl. OPEX, von elementarer Bedeutung. Spezifische CAPEX für verfahrenstechnische Kernkomponenten von PtG-Anlagen wie Elektrolyse (€/kW), H₂-Speicherung (€/kWh) und Methanisierung (€/kW) sind in einschlägigen Literaturquellen dokumentiert [49]. Anhand ihrer jeweiligen Leistungen oder Kapazitäten können die gesamten CAPEX bestimmt werden. Zudem werden in Literaturquellen spezifische jährliche OPEX als prozentualer Anteil zu den CAPEX beschrieben [49].

Die ermittelten CAPEX können anschließend mit Hilfe der etablierten die Annuitätenmethode, engl. Equivalent Annual Cost (EAC), in jährliche Abschreibungskosten mit entsprechender Verzinsung umgelegt werden. Die Annuität a wird durch das Produkt aus Kapitalwert D_0 und dem Annuitätenfaktor $\kappa_{t_n,j}$ berechnet:

$$a = D_0 \cdot \kappa_{t_n,j} \quad (5.72)$$

Der Annuitätenfaktor $\kappa_{n,j}$ wird in Abhängigkeit des Zinssatz j und der Nutzungsdauer t_n berechnet:

$$\kappa_{t_n,j} = \frac{(1+j)^{t_n} \cdot j}{(1+j)^{t_n} - 1} \quad (5.73)$$

Die CO₂-Vermeidungskosten werden, ausgehend von den spezifischen Energiekosten der CO₂-Reduktionsmaßnahme k_M in €/t Glas und den vorherigen äquivalenten Referenzkosten k_{ref} nach

$$k_{CO_2} = \frac{k_M - k_{Ref}}{s_{Ref} - s_M} = \frac{\Delta k}{\Delta e_M} \quad (5.74)$$

berechnet. s_M und s_{ref} sind die spezifischen CO₂-Emissionen der Reduktionsmaßnahme und des Basisszenarios in kg CO₂-eq./t Glass [114].

5.8.1 Wirtschaftlichkeitsanalyse der CO₂ Abscheidung

In dieser Arbeit wird eine CO₂ Abscheideanlage für Glasschmelzverfahren untersucht. Die Investitionskosten für die Bauteile dieser CO₂ Abscheideanlage können demnach nicht durch spezifische Investitionskosten, wie in Abschnitt 5.8 beschrieben, ermittelt werden. Deshalb wird zur Kostenermittlung der CO₂ Abscheidung die Methode der „Kostenabschätzung durch Skalierung“ nach [115, 116] gewählt. Dadurch können Inves-

titionskosten in Bauteile von bereits errichteten oder konzeptionierten Anlagen gleichen Zwecks und Bauart skaliert werden. Die Skalierung erfolgt durch die Gleichung:

$$k_e = k_r \left(\frac{G}{G_r} \right)^m \quad (5.75)$$

Hier sind k_e die Kosten des Bauteils in der neu zu errichtenden Anlage und k_r die Kosten des korrelierenden Bauteils der bereits bestehenden Anlage. Mit Hilfe der charakteristischen Auslegungskenngrößen der Neuanlage G beziehungsweise der Referenzanlage G_r werden die jeweiligen Bauteile verglichen. Der Degressionskoeffizient m , mit $m < 1$, wird je nach Anlagenbauteil wie Pumpen-, Kolonnen- oder Wärmeübertragerbauart aus einschlägigen Tabellenwerken entnommen [116, 117]. Diese Vorgehensweise ist in der Verfahrenstechnik üblich und wurde bereits in vergleichbaren Arbeiten zu CO₂-Absorptionsanlagen angewendet [118].

Als bestehende Anlage gleicher Bauart wurde die in [108, 118] beschriebene CO₂ Abscheideanlage verwendet. Da die darin zu Grunde liegenden Kosten für das Jahr 2007 berechnet wurden, müssen neue Kostenannahmen inflationsbereinigt und an aktuelle wirtschaftliche Entwicklungen angepasst werden. Dafür wurde der „Process Net - Chemieanlagenindex in Deutschland“ genutzt [119]. In diesem Preisindex werden die Entwicklungen der Investitionskosten in chemische Anlagentechnik quartalsweise erfasst und in der Fachzeitschrift „ChemieTechnik“ veröffentlicht. Nach dieser Indizierung sind die Investitionskosten in der chemischen Anlagentechnik seit 2007 um 21,5 % gestiegen, wie Abbildung 5.9 zeigt.

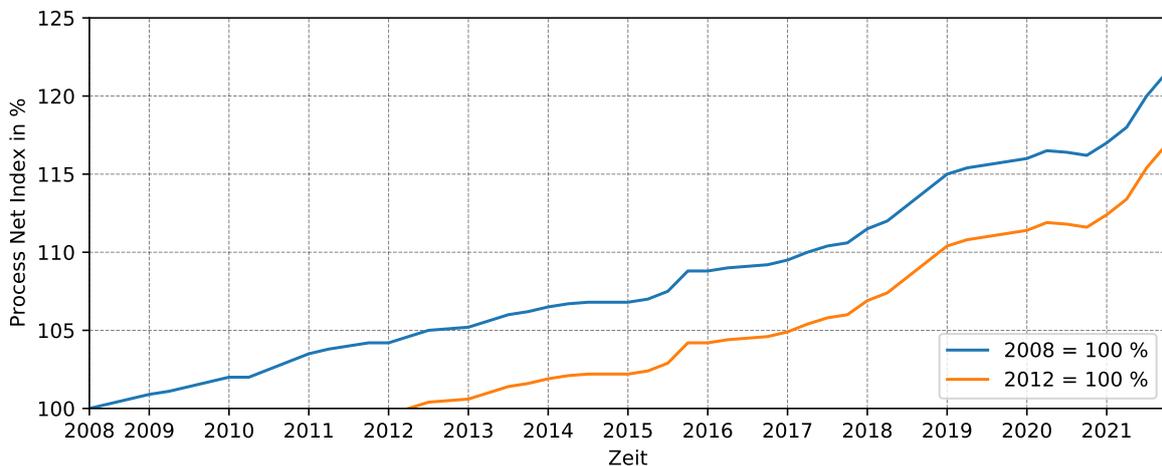


Abbildung 5.9: Entwicklung des Process Net - Chemieanlagenindex in Deutschland seit 2008 [65, 119]

Weitere Kostenpunkte wie die Anlageninstallation, erforderliche Mess-, Steuerungs- und

Regelungstechnik sowie Verrohrung und Elektroinstallation können anschließend als proportionaler Anteil der Bauteilkosten abgeschätzt werden [115, 116]. Die gesamten Investitionskosten CAPEX für die CO₂ Abscheideanlage können anschließend mittels der in Abschnitt 5.8 bereits beschriebenen EAC-Methodik in jährlichen Zins- und Tilgungszahlungen abgeschrieben werden.

Für die weitere Berechnung der OPEX wurde für die CO₂-Abscheidung ebenfalls die in [115, 116] beschriebenen Ansätze verwendet. Um die gesamten CAPEX und OPEX bestimmen zu können, wurden weitere Annahmen getroffen. Diese sind in Tabelle 5.6 dargestellt.

Tabelle 5.6: Annahmen für die Kostenermittlung der CO₂-Abscheidung durch MEA-basierte Absorptionsverfahren. Die Werte basieren auf [118], außer andere Quellen sind aufgeführt. FCI = Fixed Capital Invest, Anlageninvestitionskosten

Parameter	Wert
Verzinsungssatz	5,0 % p.a.
Materialkosten für Wartungen	4,0 % des FCI
MEA Kosten	1.000 €/t
Erzeugungskosten Kühlwasser	0,20 €/m ³
Lohnkosten Instandhaltungsarbeiten [120, 121]	45,00 €/h
Stromkosten [26]	0,12 €/kWh

Nach [120] liegen die Bruttolöhne für Angestellte in der Instandhaltung zwischen 15,89 - 30,96 €/h, je nach Industriesektor und Region in Deutschland, in dem das anstellende Unternehmen tätig ist. In [121] wird für Instandhaltungsangestellte ein gemittelttes Bruttojahresentgelt von 47.756 €/Jahr genannt. Wird von der in Deutschland weitgehend üblichen 40 Stunden Arbeitswoche ausgegangen, resultiert dies in einem Bruttostundenentgelt von 22,26 €/h. In Deutschland müssen jedoch weitere Steuern, Abgaben und Umlagen auf das Bruttoentgelt des Arbeitnehmers durch das Unternehmen entrichtet werden. Um diese zusätzlichen Kosten zu berücksichtigen, wurden in Tabelle 6.7 Personalkosten (PK) von 45,00 €/h angenommen. Wird ein Faktor von 1,7 für Steuern, Abgaben und Umlagen für das Unternehmen angenommen, so entspricht dies einem Bruttoentgelt von 26,47 €/h für Instandhaltungsangestellte. Dieser Bruttostundenlohn liegt sowohl im angegebenen Rahmen von [120], sowie über dem gemitteltem Entgelt von [121] und kann daher als valide angesehen werden.

5.8.2 Investitions- und Energiekostenanalyse der CO₂-Verdichtung

Im beschriebenen PtM-Verfahrenskonzept nach Abbildung 4.3, liegt CO₂ nach der Abscheidung auf einem Druck von ca. 2 bar und einer Temperatur von rund 26 °C vor (siehe Tabelle 5.5). Um den Betriebsdruck von 20 bar des Methanisierungsreaktors zu erreichen, ist folglich eine Verdichtung des CO₂-Stoffstroms erforderlich.

In bisherigen Untersuchungen zur CO₂ Abscheidung aus Rauchgasen wurde eine nachgeschaltete Verdichtung des CO₂ auf den erforderlichen Druck für die unterirdische Speicherung, vor allem Rahmen sogenannter CCS Konzepte diskutiert [108]. Mit rund 120 bar ist das Druckniveau hierfür jedoch weit höher als die erforderlichen 20 bar des PtM-Verfahrens. Für die Verdichtung von 2 auf 120 bar wurden bisher mindestens vierstufige Verdichterkonzepte diskutiert, um das Verdichtungsverhältnis von 1:60 energieeffizient realisieren zu können [122].

Um das für diese Arbeit relevante Ausgangsdruckniveau von 2 bar auf 20 bar anzuheben, ist ein verringertes Verdichtungsverhältnis von 1:10 erforderlich. Für diese Anforderungen kann ein zweistufiges Kompressorkonzept mit einem Verdichtungsverhältnis von beispielsweise 1:5 je Verdichterstufe bereits ausreichend sein. Daraus folgen erhebliche Abweichungen in der Bauart der CO₂-Kompressoren, die eine Betrachtungsweise nach der in Abschnitt 5.8 beschriebenen Methodik mit einer hohen Unsicherheit behaftet. Aus diesem Grund wurden die Investitionskosten für die CO₂-Verdichtungen zusätzlich nach der in [122] vorgeschlagenen Methodik berechnet:

$$I = \left(\delta_1 \cdot \dot{m}_{\text{CO}_2}^{\delta_2} + \delta_3 \cdot \ln \left(\frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}} \right) \cdot \dot{m}_{\text{CO}_2}^{\delta_4} \right) \cdot \dot{m}_{\text{CO}_2} \quad (5.76)$$

Hier sind I die Investitionskosten in €, \dot{m}_{CO_2} der CO₂ Massenstrom im Verdichter, P_{in} und P_{out} der Ein-, beziehungsweise Ausgangsdruck des Verdichters, sowie δ_n empirische Konstanten mit $\delta_1 = 0,1 \cdot 10^6$ in €/((kg/s)²), $\delta_2 = -0,71$, $\delta_3 = 1,1 \cdot 10^6$ in €/((kg/s)⁴) und $\delta_4 = -0,60$ [122].

Die erforderliche Verdichterantriebsleistung kann anschließend ebenfalls durch eine in [122] vorgeschlagene Methodik berechnet werden, mit:

$$P_{el} = \delta_{el} \cdot \ln \left(\frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}} \right) \cdot \dot{m}_{\text{CO}_2} \quad (5.77)$$

Hier ist P_{el} die erforderliche elektrische Antriebsleistung und δ_{el} eine empirische Kompressorleistungskonstante von 87,85 kWh/kg CO₂ [122]. Durch Integration der elektrischen Antriebsleistung P_{el} über die Verdichterbetriebsstunden t_n kann anschließend der

elektrische Energiebedarf für die Verdichtung $E_{el,comp}$ berechnet werden.

$$E_{el,comp} = \int_{t_0}^{t_n} P_{el} \quad (5.78)$$

5.9 Optimierung des Energiesystems

Für die Optimierung der in dieser Arbeit beschriebenen Energiesysteme wurde das in [123] publizierte OEMOF verwendet. Dafür wurden zunächst die Energiesysteme wie in Abbildung 5.10 gezeigt modelliert.

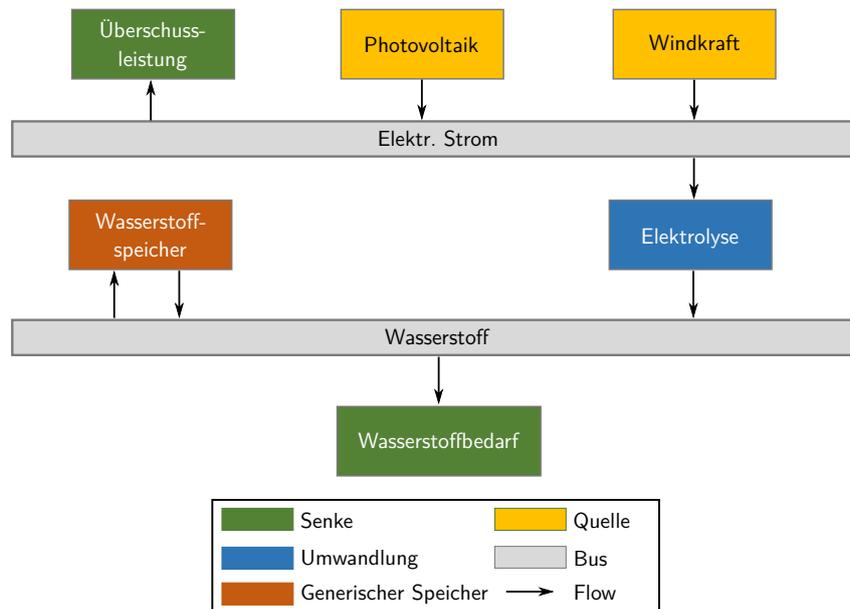


Abbildung 5.10: Blockdiagramm des OEMOF Energiesystems zur Optimierung. [26]

Das System besteht aus jeweils separaten Bus-Objekten für elektrischen Strom und Wasserstoff. In den Elektrizitäts-Bus wird Energie aus den für jedes Verfahrenskonzept modellierten erneuerbaren Energiequellen eingespeist. Die Elektrolyse ist als Transformer-Objekt an diesen Bus angeschlossen. Für die Elektrolyse sind Beschränkungen in Form der Effizienz (72 % [124]) und der spezifischen Investitionskosten definiert. Die maximale Leistung der Elektrolyse ist dagegen als Freiheitsgrad für die Optimierung definiert. Der H₂ Speicher ist als generisches Speichermodell integriert und wurde mit einer Ein- und Ausspeichereffizienz von 99 %, keinen Speicherverlusten und 1 % initialem Ladezustand parametrisiert. Die maximal verfügbare Speicherkapazität ist Freiheitsgrad der Optimierung. Als Beschränkung muss der H₂-Speicher jederzeit die geforderte Menge an H₂ für

das jeweils betrachtete Verfahrenskonzept bereitstellen können. Ebenso wurden zugrunde liegende WKA- und PV-Leistungsprofile jeweils neu berechnet (vgl. Abschnitt 6.1.5).

6 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden anhand der Reihenfolge der in Abschnitt 4 beschriebenen Integrationskonzepte von PtG- und CO₂-Abscheideverfahren im Folgenden vorgestellt. Zunächst erfolgt die technische und wirtschaftliche Analyse von PtH₂-Verfahren in der Glasindustrie (Abschnitt 6.1). Anschließend wird auf die Analyse der Integration aminbasierter CO₂-Absorptionsverfahren in der Glasindustrie eingegangen (Abschnitt 6.2). Hier steht insbesondere die wirtschaftliche Betrachtung der CO₂-Abscheidekosten im Fokus. Diese Grenzkosten sind essentiell für die darauf folgenden Ergebnisse der techno-ökonomischen Bewertung der Integration eines PtM-Verfahrens in die Glasindustrie (Abschnitt 6.3).

6.1 Technische und wirtschaftliche Bewertung von PtH₂ Verfahren

Das entwickelte PtH₂-Verfahren zur Integration in die Glasindustrie wird zunächst anhand der technischen Auswirkungen auf den Schmelzprozess analysiert. Vor allem die Einflüsse auf die Verbrennungseigenschaften des Brennstoffgemischs stehen dabei im besonderen Fokus (Abschnitt 6.1.1). Anschließend wird auf die Veränderungen des Energiebedarfs des Gesamtsystems, sowie die veränderten CO₂-Emissionen eingegangen (Abschnitte 6.1.3, 6.1.4). Abschließend werden die Ergebnisse einer wirtschaftlichen Optimierung am Beispiel einer ausgewählten Fallstudie beschrieben (Abschnitt 6.1.5).

6.1.1 Einfluss des H₂-Gehalts im Brennstoff auf Verbrennungsprozesse

Für die Bewertung des Einflusses von zunehmenden H₂-Anteilen im Brennstoff werden in dieser Arbeit beispielhaft die Einflüsse auf Heiz- und Brennwerte, sowie adiabate Flammentemperaturen betrachtet. Dies sind die wichtigsten praxisrelevanten Werte für die Beurteilung von Brennstoffen in der Glasindustrie. Diese Werte werden denen der charakteristischen etablierten Verbrennungsverfahren Erdgas-Luft und Erdgas-Oxyfuel gegenübergestellt. Die neu betrachteten Brennstoffzusammensetzungen werden ebenfalls in Luft- und Oxyfuelverbrennungen untersucht.

Brennstoffzusammensetzung und -energiegehalt

Abbildung 6.1 zeigt die Veränderungen der massen- und volumenbezogenen Heizwerte ($H_{i,m}$, $H_{i,v}$) und Brennwerte ($H_{s,m}$, $H_{s,v}$) bei steigenden H_2 Vol.-% im Brennstoff. Die Heizwerte $H_{i,m}$ und $H_{i,v}$ steigen bei zunehmenden H_2 Vol.-% im Brennstoff mit verzögert exponentiellem Verhalten. Die Brennwerte $H_{s,m}$ und $H_{s,v}$ nehmen dagegen mit steigenden H_2 Vol.-% linear ab. Dies ist auf die hohe gravimetrische Energiedichte von

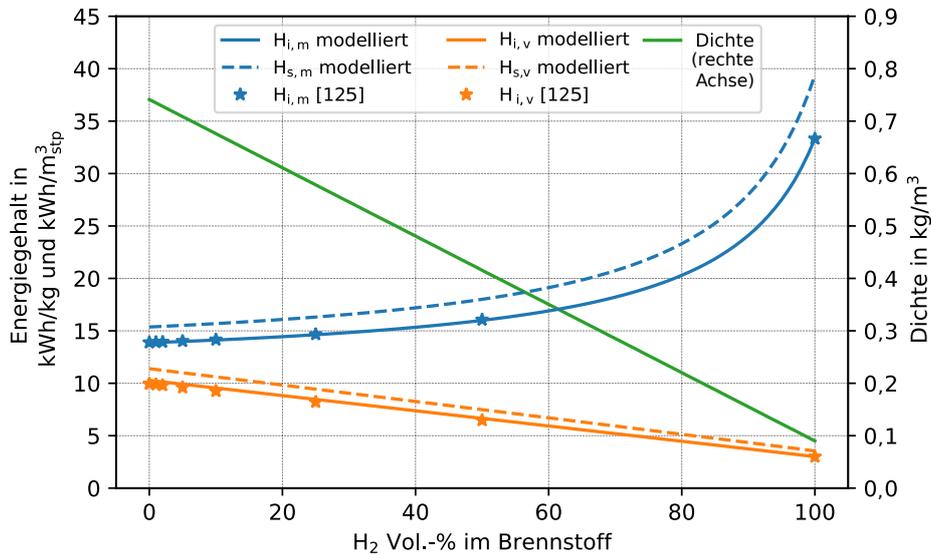


Abbildung 6.1: Veränderung von gravimetrischen und volumetrischen Heizwerten ($H_{i,m}$; $H_{i,v}$), Brennwerten ($H_{s,m}$; $H_{s,v}$) und der Dichte des Brennstoffgemischs bei zunehmenden H_2 Vol.-% im Brennstoff. Referenzwerte wurden aus [125] übernommen.

H_2 bei der gleichzeitig geringen spezifischen Dichte zurückzuführen. Dieser Effekt wird von der hohen Dichte anderer Brennstoffkomponenten wie beispielsweise C_3H_8 und N_2 zusätzlich begünstigt (vergleiche Tabelle 4.1). Dieser Effekt der geringen Dichte von H_2 zeigt sich auch bei der Analyse der Dichte des Brennstoffgemischs, wie Abbildung 6.1, rechte Achse zeigt.

Dies hat zur Folge, dass bei ca. 75 % Vol.-% H_2 im Brennstoff weniger als die Hälfte der ursprünglichen Brennstoffenergie im Gasgemisch enthalten ist. Somit muss mehr Brennstoff zu den Brennern in den Schmelzwannen transportiert werden. Dies hat zur Folge, dass bestehende Brennstoffinfrastruktur wie Rohrleitungen, Ventile und Kompressoren an Glasschmelzstandorten an diese veränderten Gegebenheiten angepasst werden müssen. Neben den prozesstechnischen Herausforderungen führt dies auch zu steigenden Investitions- und Energiekosten für Glashersteller. Zudem muss bei hohen H_2 -Anteilen im Brennstoff der Effekt der Wasserstoffversprödung auf bestehendes oder zu installie-

rendes Rohrleitungsmaterial besonders berücksichtigt werden [126]. Vor allem bei hohen H₂-Anteilen von mehr als 75 % Vol.-% ist mit einer deutlichen Verstärkung dieser Effekte zu rechnen. Bei einer vollständigen Umrüstung auf eine reine H₂-Infrastruktur bei einem Glas-OEM Standort mit mehreren Schmelzwannen müssen diese Mehrkosten sorgfältig berücksichtigt werden und haben mitunter weitreichende Folgen für die Wirtschaftlichkeit von rein H₂-basierten Schmelzverfahren.

Adiabate Flammentemperatur

Neben Heiz- und Brennwert ist die adiabate Flammentemperatur (T_{ad}) eine wichtige Beurteilungsgröße für das Verhalten von Brennstoffen in der Glasindustrie. Die Analyse von T_{ad} erlaubt erste Rückschlüsse auf die zu erwartenden Strahlungseigenschaften der Flamme, sowie genauere Einordnung des voraussichtlichen Energieeintrags in das Schmelzsystem. Die Bewertung von T_{ad} kann zudem Indikationen für die Sinnhaftigkeit aufwändiger fluiddynamischer Untersuchungen von Flammen liefern. T_{ad} ist darüber hinaus eine wichtige Basis für detailliertere Bewertungen der Effizienz von Schmelzwannen (vergleiche Abschnitt 6.1.2).

Abbildung 6.2 zeigt die berechneten Veränderungen der adiabaten Flammentemperaturen bei zunehmenden H₂ Vol.-% in den analysierten Brennstoffgemischen aus Tabelle 4.1. Die in dieser Arbeit angestellten Modellierungen zeigen sehr gute Übereinstimmungen mit Literaturwerten für zunehmende H₂-Anteile im Brennstoff bei konventioneller Luftverbrennung [125].

Für die Verbrennung desselben Brennstoffgemischs in Oxyfuelverfahren existierten bislang nur Literaturwerte für reines Erdgas (0 Vol.-% H₂) und vollständige H₂-Oxyfuel Verbrennung [101, 102]. Die Untersuchung steigender H₂-Anteile im Brennstoff unter Oxyfuelverbrennung wurde bislang noch nicht in der Literatur untersucht. Hier ist zu beachten, dass die hier angestellte Untersuchung keine ideal-stöchiometrische Verbrennung untersucht, sondern Gleichgewichtszustände von bis zu 325 Verbrennungsreaktionen und bis zu 53 Stoffen. In der Literatur angegebenen Werte von $T_{ad} = 3.080$ °C für reine H₂-O₂ Verbrennung betrachten ideal-stöchiometrische Verbrennung und keine Gleichgewichtsreaktionen. Die Bildung von Zwischenprodukten bei Verbrennungen kann durch endotherme Reaktionen erfolgen, die folglich die nutzbare Verbrennungswärme und damit auch T_{ad} reduzieren (siehe Abschnitt 5.6.3).

In Abbildung 6.3 sind die Produkte von adiabater Luft- und Oxyfuel-Verbrennung bei verschiedenen H₂ Gehalten im Brennstoff dargestellt. Obwohl beispielsweise die CO und NO Anteile in der Gleichgewichtszusammensetzung der Luft-Verbrennung weniger als

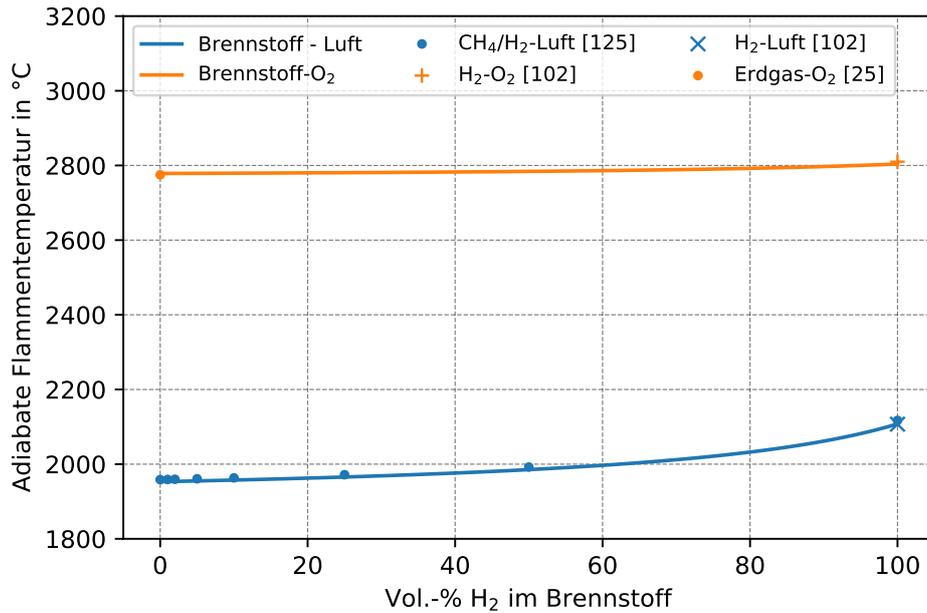


Abbildung 6.2: Vergleich der berechneten adiabaten Flammentemperaturen mit steigendem H₂ Gehalt im Brennstoff mit Literaturwerten aus [25, 102, 125].

0,1% der molaren Anteile ausmachen, hat ihre Bildung doch wesentlichen Einfluss auf die adiabaten Flammentemperaturen (vgl. Abbildung 6.2).

Bei der konventionellen Verbrennung mit Umgebungsluft, bestehend aus 21 Vol.-% O₂ und 79 Vol.-% N₂, steigt T_{ad} von rund 1.953 °C bei 0 Vol.-% H₂, auf 2108 °C bei reiner H₂-Luft Verbrennung (Abbildung 6.2, blau). Dies kann zum einen auf die energiereichere Oxidation von H₂ im Vergleich zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen, sowie auf die gleichzeitige Reduzierung der Kohlenwasserstoffkonzentration im Brennstoffgemisch zurückgeführt werden. Bei der Betrachtung der Gleichgewichtszusammensetzung der Verbrennungsgase nach der adiabaten Verbrennung wird dies weiter verdeutlicht (siehe Abbildung 6.3 a-b).

Bei der Oxyfuel-Verbrennung steigt T_{ad} von rund 2.779 °C bei 0 Vol.-% H₂ dagegen nur um ca. 25 K auf 2804 °C, im Vergleich zu reiner H₂-O₂ Verbrennung (Abbildung 6.2, orange). Bei Betrachtung der Gleichgewichtszusammensetzung der Gase nach der Verbrennung (Abbildung 6.3 c und d), kann gefolgert werden, dass andere Reaktionsprodukte dominieren als bei der konventionellen Luftverbrennung. Es wird deutlich mehr CO₂ gebildet als CO. Die CO₂-Bildung kann in exothermen Kohlenwasserstoff-Oxidationen stattfinden, während die CO-Formierung endotherm ist (vgl. Gleichung 5.71). Somit begünstigt die CO₂-Bildung hohe T_{ad} und vermindert gleichzeitig den Einfluss steigender H₂-Anteile im Brennstoff. Zudem verringert die nahezu vollständige Abwesenheit von

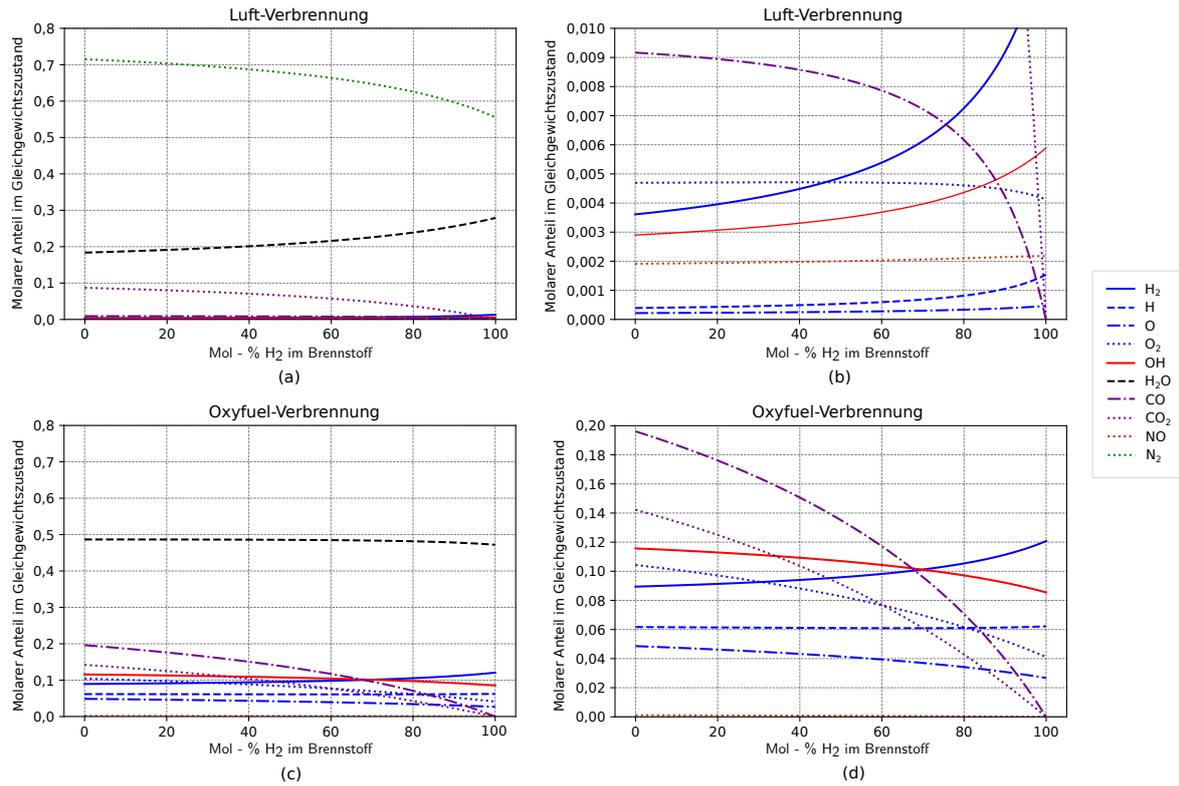


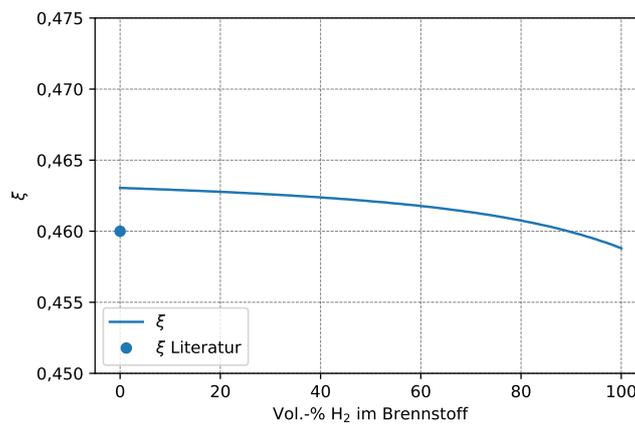
Abbildung 6.3: Gleichgewichtszustand der Abgase nach adiabater Verbrennung bei zunehmendem H₂-Anteil im Brennstoff. **(a)** Hauptprodukte der Luft-Verbrennung. N₂, H₂O und CO₂ dominieren. **(b)** Detaillierung der Nebenprodukte der Luftverbrennung. CO, O₂, H₂, OH, NO, H und O dominieren. **(c)** Hauptprodukte der Oxyfuel-Verbrennung sind H₂O, CO, CO₂, OH und O₂. **(d)** Detailanalyse der Nebenprodukte. Dominierend sind H₂, H und O.

N₂ bei der Oxyfuel-Verbrennung die NO_x Bildung und reduziert somit die spezifische Wärmekapazität der Verbrennungsgase. Die Abwesenheit von N₂ bei der Oxyfuel Verbrennung wirkt sich somit wesentlich stärker auf T_{ad} aus als ein steigender H₂-Anteilen im Brennstoff. Daher kann gefolgert werden, dass zunehmende H₂-Anteile im Brennstoff bei Oxyfuel Verbrennung vergleichsweise geringe Einflüsse auf T_{ad} haben.

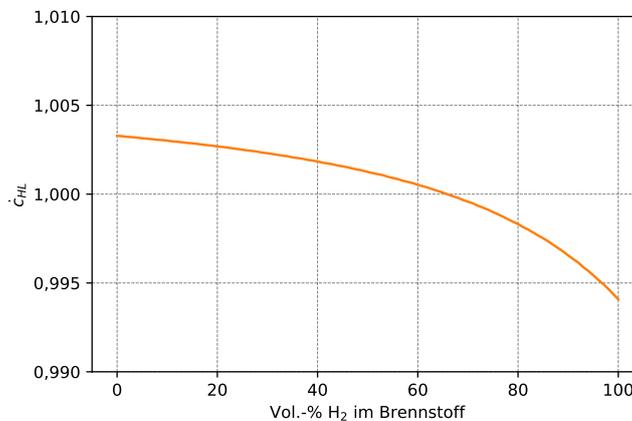
Daraus kann gefolgert werden, dass der Wechsel von konventioneller Luft-Verbrennung zur Oxyfuel-Verbrennung größeren Einfluss auf T_{ad} hat, als die Zugabe von H₂ zum Brennstoff. Die reine Betrachtung von T_{ad} und Heizwerten ist jedoch nicht ausreichend für eine vollständige Evaluierung der Verbrennungseigenschaften. Weitere Betrachtungen hinsichtlich der Zündgrenzen, Flammgeschwindigkeit sowie vor allem Strahlungseigenschaften der Flammen sollten angestellt werden, bevor eine technische Umsetzung empfohlen werden kann.

6.1.2 Einflüsse auf die Effizienz von Schmelzwannen

Die Effizienz von Glasschmelzöfen kann durch die dimensionslosen Kennzahlen der Temperatureffizienz ξ , sowie dem Verhältnis der heißen (Verbrennungsgase) und kalten (Geme) Wärmekapazitätsströme \dot{c}_{HL} beurteilt werden [25]. Bei konstant bleibender Brennstoffzusammensetzung sind ξ und \dot{c}_{HL} für das jeweils angewendete Verbrennungsverfahren ebenfalls konstant. Bei der hier betrachteten Integration von PtH₂-Verfahren, müssen ξ und \dot{c}_{HL} jedoch in Abhängigkeit von steigenden H₂-Anteilen im Brennstoff betrachtet werden. Abbildung 6.4 zeigt die Auswirkungen von steigenden H₂-Anteilen auf ξ und \dot{c}_{HL} .



(a) Temperatureffizienz



(b) Wärmekapazitätsströme

Abbildung 6.4: (a) Temperatureffizienz ξ bei steigenden H₂-Anteilen im Brennstoff. Literaturwert zur Validierung aus [25]. (b) Verhältnis der Wärmekapazitätsströme \dot{c}_{HL} bei steigenden H₂-Anteilen im Brennstoff für eine normalisierte Ziehrate $\phi = 1.0$. Der Idealwert wird bei $\dot{c}_{HL} \rightarrow 1.00$ erreicht. Literaturwerte für \dot{c}_{HL} für konventionelle Oxyfuel-Schmelzwannen ohne H₂-Anteile im Brennstoff liegen zwischen 0.85 and 1.15 [25].

Bei 0 Vol.-% H_2 wurde ein Wert von 0,463 für ξ berechnet. Dieser Wert weicht um nur 0,003 vom publizierten Literaturwert ab [25]. Diese Abweichung ist darauf zurückzuführen, dass in [25] T_{ad} mit 2.780 °C angenommen wurde, wohingegen in der vorliegenden Arbeit wurde T_{ad} zu 2.779 °C berechnet wurde. Da T_{ad} des Weiteren bei Oxyfuel-Verbrennung mit steigenden H_2 -Anteilen im Brennstoff nur geringfügig steigt (Abbildung 6.2, orange), ist die geringe Veränderung von ξ bis zu einem Wert von 0,459 bei reiner H_2 - O_2 Verbrennung plausibel.

Das ermittelte Verhältnis der Wärmekapazitätsströme \dot{c}_{HL} weicht um 0,003 vom Idealwert von 1,000 für reine Erdgas- O_2 Verbrennung ab. Dennoch ist die Abweichung innerhalb des publizierten typischen Bereichs von 0,900 - 1,100 für Oxyfuel-Schmelzwannen [25]. Bei ca. 65 Vol.-% H_2 im Brennstoff wird der Idealwert von $\dot{c}_{HL} = 1,000$ erreicht. Bei darüber hinausgehenden H_2 -Anteilen im Brennstoff sinkt \dot{c}_{HL} auf bis zu 0.994.

Ausgehend von dieser Analyse der dimensionslosen Kennzahlen ξ und \dot{c}_{HL} kann gefolgert werden, dass höhere H_2 -Anteile im Brennstoff nur geringe Auswirkungen auf die Ofeneffizienz von Oxyfuel-Schmelzwannen haben. Neben den energetischen Effekten sollten aber auch die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung der Ofenatmosphäre berücksichtigt werden. In [44] wurde der Einfluss steigender H_2O -Dampfanteile in der Ofenatmosphäre als kritischer Einfluss auf die zu erwartende Glasqualität beschrieben.

6.1.3 Veränderung des spezifischen Energiebedarfs

Ein wichtiger Bewertungsfaktor des Pt H_2 -Konzepts ist die Veränderung des spezifischen Energiebedarfs der Glasschmelze. Für konventionelle Behälterglas-Schmelzverfahren wurde in [36] durch eine Auswertung der Daten von 300 einschlägigen Glasschmelzöfen ein spezifischer Energiebedarf von 1.431 kWh/t Glas ermittelt. Anhand der in dieser Arbeit entwickelten Modelle wurde ein Wert von 1.423 kWh/t Glas für konventionelle Oxyfuel-Schmelze von Behälterglas berechnet. Die geringe Reduzierung des Energiebedarfs von 8 kWh/t Glas erscheint plausibel, da bisher die nur geringfügigen Energieeinsparungen von Oxyfuel-Glasschmelzwannen im Vergleich zu konventionellen Regenerativ- oder Rekuperativ-Systemen die flächendeckende Verbreitung von Oxyfueltechnologien in der Behälterglasindustrie verhindert haben. Abbildung 6.5 zeigt die berechnete Entwicklung des spezifischen Energiebedarfs von Oxyfuel-Schmelzverfahren bei steigenden H_2 -Anteilen im Brennstoff.

Der spezifische Energiebedarf für die EZH bleibt unabhängig von der H_2 -Beimengung zum Brennstoff konstant bei 118 kWh/t Glas, da eine Veränderung dieses Energieeintrags negative Auswirkungen auf die Glasqualität haben würde (vgl. Abschnitt 3.3.5).

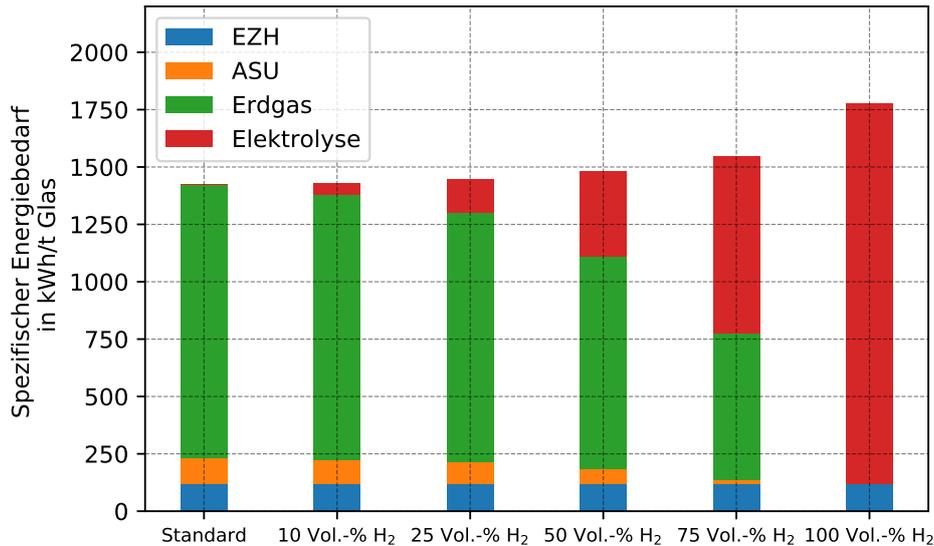


Abbildung 6.5: Berechnete Veränderung des spezifischen Energiebedarfs der Glasschmelze bei steigendem H₂-Anteil im Brennstoff. Wichtige Einflussgrößen sind die elektrische Zusatzheizung (EZH), die Luftzerlegungsanlage zur Sauerstoffherzeugung (ASU), Erdgas und die H₂-Erzeugung durch die Elektrolyse. [26]

Da Erdgas schrittweise durch den H₂-Anteil im Brennstoff substituiert wird, sinkt der Bedarf an Erdgas von 1.192 auf 0 kWh/t Glas. Gleichzeitig erhöht sich der Energiebedarf für die H₂-Erzeugung durch die Elektrolyse von 0 auf bis zu 1.656 kWh/t Glas. Mit steigendem H₂-Bedarf kann auch mehr Sauerstoff aus der Elektrolyse genutzt werden. Folglich sinkt auch der Energiebedarf für die ASU von 113 auf 0 kWh/t Glas. Bei einer vollständigen Umstellung auf H₂ als Brennstoff würde sich der gesamte spezifische Energiebedarf von 1.423 kWh/t Glas des Standardverfahrens auf 1.774 kWh/t Glas erhöhen. Dies entspricht einer Steigerung des Energiebedarfs um rund 25 %.

6.1.4 Einfluss auf spezifische CO₂-Emissionen

Die Auswirkungen des PtH₂-Konzepts auf die CO₂-Emissionen der Glasherstellung sind entscheidend für die Beurteilung der klimaschützenden Wirksamkeit des beschriebenen Verfahrens. In [104] wurden energiebedingte Emissionen von 360 kg CO₂-eq./t Glas für konventionelle Behälterglasherstellung in Deutschland ermittelt. Energiebedingte Emissionen beinhalten die Emissionen aus Erdgasverbrennung, sowie dem Energieaufwand für die EZH und die ASU. Neben diesen Emissionen müssen auch prozessbedingte CO₂-Emissionen berücksichtigt werden. Diese entstehen durch Carbonisationsreaktionen während der Gemengeschmelze. Für ein in der Behälterglasindustrie typisches Kalknatronglas werden dafür ca. 80 kg CO₂-eq./t Glas freigesetzt [104]. Die spezifischen CO₂-Emis-

sionen der Behälterglasherstellung werden insgesamt mit 440 kg CO₂-eq./t Glas angegeben [104].

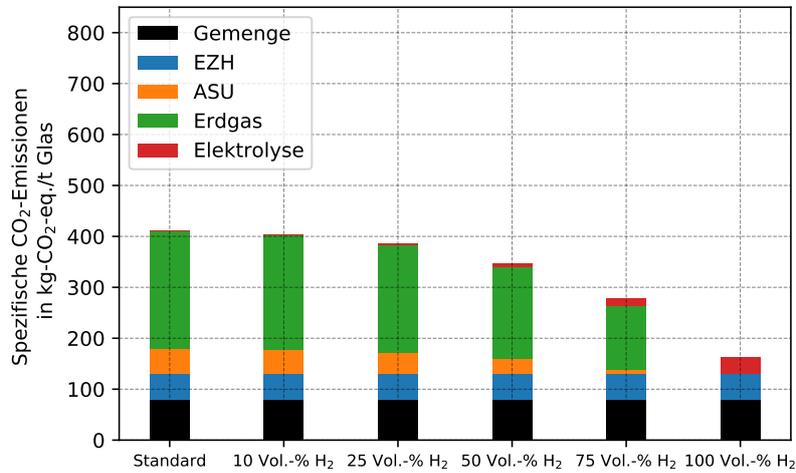
Für das Standardszenario wurden anhand der in dieser Arbeit entwickelten Simulationsmodelle spezifische CO₂-Emissionen von insgesamt 411 kg CO₂-eq./t Glas ermittelt. Davon entfallen 311 kg CO₂-eq./t Glas auf energiebedingte Emissionen durch die EZH (80 kg CO₂-eq./t Glas), die ASU (48 kg CO₂-eq./t Glas) und die Verbrennung von Erdgas (233 kg CO₂-eq./t Glas). Die prozessbedingten Emissionen bleiben konstant bei 80 kg CO₂-eq./t Glas, da eine Änderung des Brennstoffs keinen Einfluss auf die Glaszusammensetzung hat.

Die Abweichung von 49 kg CO₂-eq./t Glas der berechneten Emissionen im Vergleich zu Literaturwerten aus [104], ist unter anderem auf veränderte spezifische Emissionen für den deutschen Strommix zurückzuführen. In [104] wurden dafür 512 g CO₂-eq./kWh angenommen (Strommix D, 2012), während in dieser Arbeit ein aktuellerer Wert von 427 g CO₂-eq./kWh aus [127] verwendet wurde. Zudem ist der spezifische Energiebedarf des hier betrachteten Oxyfuel-Schmelzverfahrens geringer, als der des in [104] angenommenen Regenerativ-Schmelzverfahrens. Die geringe Abweichung von weniger als 10 % zum Literaturwert bestätigt jedoch die Validität der entwickelten Simulationsmodelle.

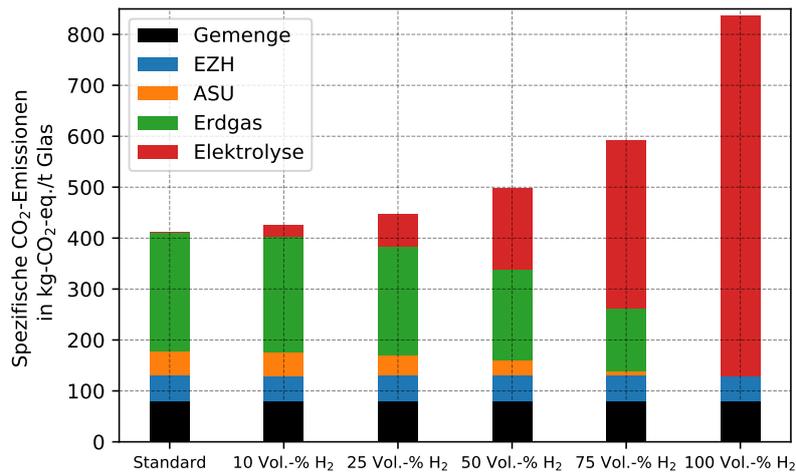
Abbildung 6.6a zeigt die berechnete Entwicklung der spezifischen CO₂-Emissionen des PtH₂-Konzept für die Glasindustrie, wenn Strom aus erneuerbaren Energiequellen verwendet wird. Hierfür wurde ein Strommix aus WKA und PV-Anlagen anhand eines Fallstudien-Standorts angenommen (vgl. Abschnitt 6.1.5). Für die Energieerzeugung aus diesen Quellen wurden spezifische Emissionen von 19 g CO₂-eq./kWh ermittelt. Durch die Umstellung von Erdgas-Verbrennung zu reiner H₂-O₂ Verbrennung könnten die CO₂-Emissionen somit von 411 kg CO₂-eq./t Glas auf 163 kg CO₂-eq./t Glas reduziert werden. Dies entspricht einer Reduktion von 60 %. Die verbleibenden Emissionen sind auf prozessbedingte CO₂-Ausdampfungen sowie die EZH zurückzuführen. In der untersuchten Fallstudie wurde angenommen, dass die EZH weiterhin durch Strom aus dem deutschen Energiemix versorgt wird, da die bestehenden erneuerbaren Energiequellen nicht ausreichend werden, um auch noch die EZH zu versorgen (siehe Abschnitt 6.1.5). Aufgrund der mangelnden Flexibilitätsoptionen der EZH müssten zudem geeignete Batteriespeicherkonzepte integriert und berücksichtigt werden.

Abbildung 6.6b zeigt die berechnete Entwicklung der spezifischen CO₂-Emissionen, wenn anstatt der erneuerbaren Energiequellen Strom aus dem deutschen Energiemix für die H₂-Erzeugung durch Elektrolyse genutzt wird. In diesem Fall steigen die Emissionen von 411 kg CO₂-eq./t Glas auf 837 kg CO₂-eq./t Glas. Dies entspricht einer Verdopplung der CO₂-Emissionen oder einem Anstieg um 104 %. Obwohl diese Betriebsweise des

PtH₂-Konzeptes für die Glasindustrie aus wirtschaftlichen Gründen durch verringerte Speicherkapazitäten oder günstigem Strombezug im Fall von negativen Strompreisen sinnvoll sein kann, sprechen die negativen Umweltauswirkungen gegen diese Betriebsstrategie.



(a) Erneuerbare Energien



(b) konventioneller Strommix

Abbildung 6.6: (a) Spezifische CO₂-Emissionen des PtH₂-Verfahrens, wenn der Energiebedarf der Elektrolyse durch erneuerbare Energien gedeckt wird (19 g CO₂/kWh). (b) Spezifische CO₂-Emissionen des PtH₂-Verfahrens, wenn der Energiebedarf der Elektrolyse durch den gegenwärtigen deutschen Strommix gedeckt wird (427 g CO₂-eq./kWh [127]).

6.1.5 Wirtschaftlichkeit von PtH₂ in der Glasindustrie

Die Wirtschaftlichkeit des PtH₂-Konzeptes für die Glasindustrie wird anhand der CO₂ Vermeidungskosten beurteilt. Dafür wurde zunächst ein Standort für eine Fallstudie definiert. In Steinberg am Wald, Landkreis Kronach in Bayern, Deutschland sind mit der Wiegand Glas GmbH, der Heinz-Glas & Plastics Group, sowie einem Produktionsstandort der Gerresheimer GmbH große deutsche Behälterglashersteller vertreten [1]. Zudem existieren in der unmittelbaren Nähe Windkraft- und PV-Freiflächenanlagen, die für die Energieversorgung des PtH₂-Konzeptes exemplarisch als bestehende erneuerbare Energiequellen betrachtet werden sollen (siehe Abschnitt 6.1.5). Die angestellte Fallstudie kann somit als Integration eines PtH₂-Verfahrens in real bestehende Infrastrukturen betrachtet werden.

Erzeugungsleistung erneuerbarer Energiequellen

Um die Energieversorgung des PtH₂-Verfahrens durch erneuerbare Energien zu ermöglichen, wird angenommen, dass die Windkraft- und Photovoltaikanlagen des Energieparks Hirschberg nahe Steinbach am Wald vollständig als Energiequelle genutzt werden können. Dort befinden sich drei Windkraftanlagen des Herstellers AN Bonus. Zwei Anlagen des Typs 600/44 mit jeweils 58 m Nabenhöhe und 600 kW Nennleistung, sowie eine Anlage des Typs 1000/54 mit 70 m Nabenhöhe und 1.000 kW Nennleistung. Zudem befinden sich zwei Freiflächen-Photovoltaikanlagen mit 538 kW peak, beziehungsweise 2.997 kW peak an diesem Standort. Weitere Anlagendetails sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1: Erneuerbare Energiequellen der Fallstudie in Steinberg am Wald, Koordinaten: Länge 50.404387°, Breite 11.332333° [128].

	Anlage	Nennleistung in kW	Nabenhöhe in m	Baujahr
Windkraftanlagen	AN Bonus 600	600	58	2001
	AN Bonus 600	600	58	2001
	AN Bonus 1000	1.000	70	2001
	Gesamt:	2.200		
Freiflächenphotovoltaik	Anlage 1	2.997		2017
	Anlage 2	538		2007
	Gesamt:	3.535		

Anhand der entwickelten Modelle wurde die Erzeugungsleistung dieser erneuerbaren Energiequellen während eines Testreferenzjahr-Datensatzes (TRY) des deutschen Wetterdienstes berechnet [84]. Die Windkraftanlagen erzeugen im betrachteten Zeitraum

rund 6.100 MWh, während die PV-Anlagen rund 3.900 MWh bereitstellen können. Insgesamt stehen somit rund 10.000 MWh an Energie während eines TRY zur Verfügung. Abbildung 6.7 zeigt Erzeugungsspitzen während des TRY durch diese Energiequellen. Die Erzeugungsleistungen aus Windkraft- und Photovoltaikanlagen ergänzen sich zum Teil saisonal, allerdings treten aufgrund der zunehmenden Photovoltaikleistung vor allem in den Monaten April und Mai wiederholt hohe Leistungspeaks von mehr als 4 MW auf. Diese Leistungsspitzen müssen gegebenenfalls durch den H₂-Speicher ausgeglichen werden und bedingen bei starker Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Energieerzeugung hohe Ein- und Ausspeicherleistungen sowie große Speicherkapazitäten.

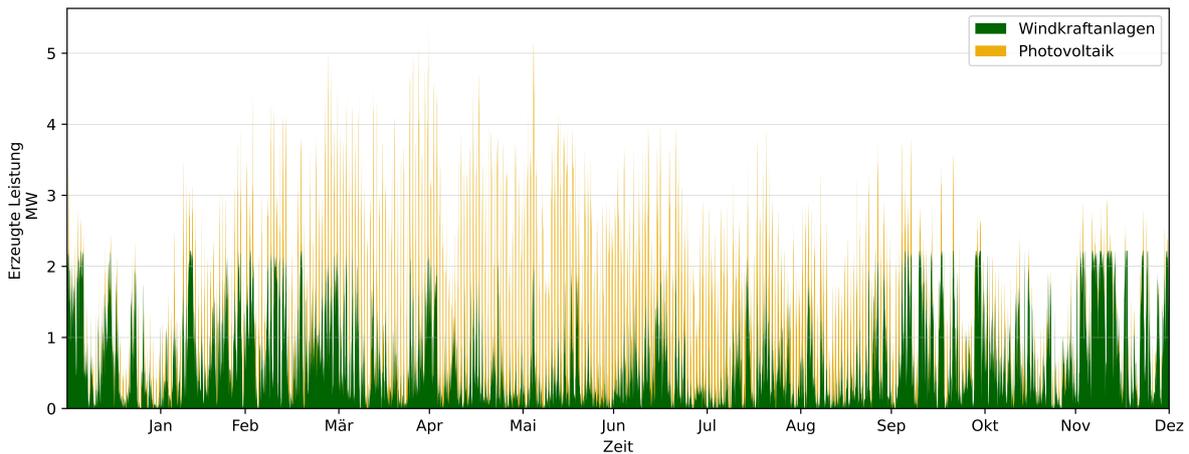


Abbildung 6.7: Berechnete Erzeugungsleistung von Windkraft- und Photovoltaikanlagen während eines Testreferenzjahres am Standort der Fallstudie (Steinberg am Wald, Bayern, Deutschland. Länge: 50.404387° Breite: 11.332333° WGS84).[26]

Da die in Tabelle 6.1 beschriebenen Anlagen verschiedene Baujahre aufweisen, wäre eine Wirtschaftlichkeitsbewertung anhand der Investitionskosten und Anlagennutzungsdauer stark fehlerbehaftet. Deshalb wurden Stromgestehungskosten erneuerbarer Energiequellen in Deutschland als Basis für die Energiekosten aus diesen Energiequellen herangezogen [129]. Hier werden 0,035 - 0,063 €/kWh für die Stromerzeugung aus Freiflächen-Photovoltaikanlagen und 0,04 - 0,08 €/kWh für Windkraftanlagen berichtet [129]. Aufgrund des eher ungünstigen Standorts mit niedriger solarer Einstrahlung von 1.001 - 1.020 W/m² und geringen mittleren Windgeschwindigkeiten von rund 8 m/s auf maximal 70 m Nabenhöhe wurden Stromgestehungskosten von 0,05 €/kWh für die hier beschriebenen Szenarien angenommen.

CO₂ Vermeidungskosten

Zur Bestimmung der CO₂ Vermeidungskosten des PtH₂-Verfahrens für die Glasindustrie, wurden neben Stromgestehungskosten zunächst die Investitions- (CAPEX) und Betriebskosten (OPEX) für Elektrolyse und H₂-Speicher bestimmt. Für die Elektrolyse wurden CAPEX von 1.200 €/kW und OPEX von 3,0 % der Annuität pro Jahr angenommen [49]. Für den H₂-Speicher wurden CAPEX von 11,00 €/kWh und OPEX von 1,0 % der Annuität pro Jahr nach [130] übernommen. Diese Kostenparameter, sowie die Stromgestehungskosten und Lastprofile der erneuerbaren Energiequellen (siehe Abbildung 6.7) wurden innerhalb des Optimierungsmodells als Randbedingungen übernommen. Ziel der Optimierung ist die Minimierung des Endwerts der Gesamtkostenfunktion.

Die Optimierungen wurden für die Szenarien mit 10 und 25 Vol.-% H₂ im Brennstoff durchgeführt. Im 25 Vol.-% H₂ Szenario werden bereits 53 % der Energie aus den beschriebenen erneuerbaren Erzeugungsanlagen genutzt. Für höhere H₂-Anteile im Brennstoffgemisch steht somit nicht genug Energie zur Verfügung, da die Erzeugungsleistung der bestehenden erneuerbaren Energiequellen nicht ausreichend ist. Die optimierten technischen Parameter, sowie daraus resultierende H₂ Gestehungskosten sind in Tabelle 6.2 dargestellt.

Tabelle 6.2: Optimierte technische Randbedingungen des PtH₂-Verfahrens für 10 und 25 Vol.-% H₂ im Brennstoff. REE = Regenerative Energieerzeugung.

	Einheit	Szenario	Szenario
		10 Vol.-% H ₂	25 Vol.-% H ₂
Elektrolyseleistung	kW	272	966
Volllaststunden Elektrolyse	h	6.979	5.544
Genutzte Energie aus REE	%	19	53
H ₂ Speicherkapazität	MWh	4,65	500
H ₂ Gestehungskosten	€/kWh	0,092	0,224
	€/m ³	0,28	0,67
	€/kg H ₂	3,07	7,48

Im 10 Vol.-% Szenario werden nur rund 19 % der erzeugten Energie der bestehenden Windkraft- und Photovoltaikanlagen genutzt. Zudem entsteht aufgrund des Optimierungsverfahrens zwangsläufig eine „perfekte Vorhersage“ für Zeitpunkt und Menge an zur Verfügung stehender Energie durch die erneuerbaren Energiequellen [131]. Dadurch sind hohe Volllaststunden der Elektrolyse und geringe H₂-Speicherkapazitäten im 10 Vol.-% Szenario erreichbar, die folglich geringe H₂ Gestehungskosten von 3,07 €/kg H₂ ermöglichen. Im 25 Vol.-% Szenario werden dagegen bereits rund 53 % der erzeugten Energie aus den regenerativen Energiequellen genutzt. Daher werden mit rund 500 MWh circa

100 mal höhere H₂ Speicherkapazitäten als beim 10 Vol.-% Szenario benötigt. Die hohen Investitionskosten für diese Speicherkapazitäten von rund 5,5 Mio. € resultieren in entsprechend höheren H₂ Gestehungskosten von 7,48 €/kg H₂.

Für die Ermittlung von CO₂ Vermeidungskosten müssen neben den H₂ Gestehungskosten Kosten für ein Ausgangsszenario ohne CO₂ Vermeidungsmaßnahmen vorliegen. In dieser Arbeit wurden dafür die Energiekosten je Tonne hergestelltem Glas bei konventioneller Erdgas-Oxyfuel Schmelze genutzt (Standard Szenario). Diese bestehen aus Erdgaskosten, Stromkosten für EZH und Sauerstoffkosten. Für Erdgaskosten wurden in diesem Szenario 0,03 €/kWh, für Stromkosten 0,12 €/kWh und für die Sauerstoffherzeugung aus ASU 0,10 €/m³ angenommen [26]. Die somit resultierenden Energie- und CO₂ Vermeidungskosten für jedes betrachtete Szenario sind in Tabelle 6.3 dargestellt.

Tabelle 6.3: Vergleich der Energiekosten des Standardverfahrens mit den untersuchten Szenarien der H₂-Anteile im Brennstoff. Energiekosten sind jeweils auf die Herstellung einer Tonne Glas bezogen.

	Standard		10 Vol.-% H ₂		25 Vol.-% H ₂	
	Bedarf	Kosten €/t	Bedarf	Kosten €/t	Bedarf	Kosten €/t
EZH	118 kWh/t	14,16	118 kWh/t	14,16	118 kWh/t	14,16
Erdgas	1.192 kWh/t	35,76	1154 kWh/t	34,62	1.086 kWh/t	32,58
O ₂ aus ASU	243 m ³ /t	24,30	240 m ³ /t	24,00	220 m ³ /t	22,00
H ₂	0 kWh/t	0,00	156 kWh/t	3,50	106 m ³ /t	23,78
Gesamt		74,22		76,28		92,52
CO ₂ Emissionen	411 kg CO ₂ -eq./t		404 kg CO ₂ -eq./t glass		386 kg CO ₂ -eq./t glass	
CO ₂ Vermeidungskosten			295 €/t CO ₂		732 €/t CO ₂	

Mit 295 €/t CO₂ (10 Vol.-% H₂ Szenario), beziehungsweise 732 €/t CO₂ (25 Vol.-% H₂ Szenario) sind die CO₂ Vermeidungskosten der beiden betrachteten Szenarien extrem hoch. Im 10 Vol.-% H₂ Szenario ist das vor allem auf das geringe CO₂ Einsparpotential von nur 7 kg CO₂-eq./t Glas zurückzuführen. Im 25 Vol.-% H₂ Szenario verhindern um den Faktor 2,5 höhere H₂ Gestehungskosten, vor allem resultierend aus den hohen erforderlichen H₂ Speicherkapazitäten, geringere CO₂ Vermeidungskosten.

Unter den Bedingungen der Fallstudie ist die Integration von PtH₂-Verfahren in das bestehende Glasschmelzsystem somit aus wirtschaftlicher Sicht derzeit nicht sinnvoll. Die wichtigsten Faktoren, die eine bessere Wirtschaftlichkeit verhindern, sind die geringe Erzeugungsleistung der erneuerbaren Energiequellen, die hohen Investitionskosten für die H₂-Speicherung, sowie die nur geringfügige CO₂-Reduktion, die ein H₂-Anteil von maximal 25 Vol. % im Brennstoff erlaubt. Eine H₂-Speichertechnologie mit geringeren Investitionskosten als das in der Fallstudie angenommene Druckspeicherverfahren sind derzeit

nicht mit ausreichend hohem TRL verfügbar. Um die wirtschaftlichen Randbedingungen zu verbessern, ist daher die Erhöhung der Erzeugungsleistung der erneuerbaren Energiequellen die technisch am einfachsten umzusetzende Maßnahme. Die Erneuerung der bestehenden Windkraftanlagen aus 2001 mit bis zu 1.000 kW Nennleistung durch moderne und leistungsfähigere Anlagen wie in Abschnitt 6.3.3 beschrieben würde die zur Verfügung stehende Energiemenge deutlich erhöhen. Dadurch können die Vollaststunden der Elektrolyse erhöht, sowie die erforderlichen Speicherkapazitäten reduziert werden. Gleichzeitig können höhere H₂-Anteile im Brennstoff ermöglicht und somit höhere CO₂-Reduktionen erreicht werden.

6.2 CO₂-Abscheidung aus den Abgasen der Glasindustrie

Die CO₂ Abscheidung aus den Abgasen von Glasschmelzwannen wurde bislang noch nicht in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben. In dieser Arbeit werden erstmals aminbasierte CO₂ Absorptionsverfahren für diesen Anwendungsfall untersucht. Besonderer Fokus liegt dabei auf die Integration dieser CO₂ Abscheideverfahren für die Anwendung innerhalb des beschriebenen PtM Verfahrens für Glasschmelzprozesse. Für die aufbauende Untersuchung der Wirtschaftlichkeit von PtM Verfahren in der Glasindustrie sind die Kosten der CO₂ Abscheidung von besonderem Interesse. Daher liegt der Schwerpunkt der Untersuchungen zur CO₂ Abscheidung aus den Abgasen von Glasschmelzwannen auf der Ermittlung der spezifischen Abscheidekosten je Tonne CO₂.

Im Folgenden werden zunächst die Simulationsergebnisse des entwickelten Aspen Plus Modells vorgestellt (Abschnitt 6.2.1). Durch diese Simulationen konnten die wichtigsten technischen Randbedingungen wie Bauteilspezifikationen, deren Energiebedarf sowie zu behandelnde Massenströme ermittelt werden. Aufbauend darauf werden die berechneten Investitionskosten für die Bauteile und Anlagenperipherie (Abschnitt 6.2.2), sowie die berechneten Betriebskosten beschrieben (Abschnitt 6.2.3). Anschließend werden die Auswirkungen der verschiedenen Möglichkeiten der Abwärmenutzung monetär bewertet (Abschnitt 6.2.4) und darauf aufbauende spezifische Abscheidekosten definiert (Abschnitt 6.2.5).

6.2.1 Simulationsergebnisse und Bauteilkosten

Bei aminbasierten CO₂-Absorptionsanlagen sind Absorber- und Desorberkolonne, sowie das Abgasgebläse und die Kühlwasserpumpe für den Vorwäscher mit einem Anteil von mehr als 80 % die Hauptkostenfaktoren [118]. Daher wurden bei den Simulationen relevante Vergleichsparameter besonders detailliert evaluiert. Spalte 5 in Tabelle 6.4 zeigt die Simulationsergebnisse für die in dieser Arbeit betrachtete CO₂-Absorptionsanlage.

In Tabelle 6.4 sind außerdem Simulationsergebnisse zu technischen Daten für eine in [108, 118] betrachtete Referenzanlage enthalten (Spalte 7). Die Simulationsergebnisse für diese Referenzanlage sind erforderlich, um Investitionskosten in Bauteile nach der Methodik der Kostenabschätzung durch Skalierung berechnen zu können (siehe Abschnitt 5.8.1). Gleichzeitig konnte durch den Vergleich der Simulationsergebnisse für die Referenzanlage mit den in [108] gegebenen Werten die Validität des entwickelten Modells geprüft werden. Beispielhaft sei hier der Vergleich des spezifischen Wärmebedarfs zur CO₂ Desorption angeführt. In [108] wird dieser mit 3,29 GJ/t CO für eine 30 %ige wässrige Lösung von MEA als Waschmittel angegeben. Im eigens entwickelten Modell wurden 3,35 GJ/t

Tabelle 6.4: Investitionskosten der verfahrenstechnischen Bauteile für die CO₂-Abscheidung. Indikatoren (Ind.) verweisen auf Abbildung 3.10 zur einfacheren Zuordnung der Bauteile. * Verbleibende kleinskalige Wärmeübertrager und Pumpen mit geringeren Investitionskosten.

Ind.	Bauteil	Bauart	Exponent m	Referenzanlage		Anlage	
				G_r	k_r in M€	G	k_e in €
COL 2	Absorber	Kolonne	0,60 [117]	12.560 m ³	10,94	39,25 m ³	340.000
COL 4	Desorber	Kolonne	0,60 [117]	3.391 m ³	3,43	8,75 m ³	110.000
–	Kaltwasser- pumpe	Hubkolben- pumpe	0,34 [115]	1,21 m ³ /s	2,04	0,002 m ³ /s	21.000
PUM 1	Abgasverdichter	Zentrifugal- verdichter	0,59 [115]	485,44 m ³ /s	3,10	2,236 m ³ /s	13.000
COL 1	Abgaskühler	Kolonne	0,60 [115]	1.570 m ³	0,54	4,75 m ³	17.000
–	Andere*	Versch.	-	-	3,89	-	21.000
Gesamtkosten:					23,94		521.000
	CO ₂ Verdichter	Hubkolben- kompressor 2 stufig [132]		31,49 m ³ /s	31,73	0,078 m ³ /s 0,167 kg/s 2 bar, 26°C	120.000

CO₂ berechnet. Die Abweichung von 1,8 % kann durch die abweichende Abgaszusammensetzung und -mengen, sowie numerische Fehler begründet werden. Der berechnete spezifische Wärmebedarf zur CO₂ Desorption, sowie weitere wichtige Simulationsergebnisse sind in Tabelle 6.5 dargestellt. Durch den Fokus auf die Kostenermittlung der CO₂ Abscheidung, sowie die vielfach beschriebene Anwendung von Aspen Plus Modellen zu CO₂ Abscheidungen in der Literatur [113, 133, 134], wird an dieser Stelle nicht weiter auf die detaillierte Analyse des Simulationsmodells eingegangen.

Entscheidend für eine ausreichende Funktionsweise der Ab- und Desorption von CO₂ aus Rauchgasen ist die Dimensionierung der wirksamen Kolonnendurchmesser von Absorber und Desorber. Diese wurden im entwickelten ASPEN Plus Modell durch lineare Optimierung mit einer 90 %igen CO₂-Abscheiderate als Randbedingung ermittelt. Für den Desorber resultiert daraus ein Durchmesser von 0,95 m bei dem in Tabelle 5.5 vorgegebenen Abgasvolumenstrom und Zusammensetzung. Der wirksame Desorberkolonnendurchmesser wurde zu 0,50 m berechnet. Die erforderliche Wärmeleistung des Desorbers von 556,5 kW, beziehungsweise der spezifische Wärmebedarf von 3.354 MJ/kg CO₂ muss durch den Reboiler bereitgestellt werden. Durch die Abscheideanlage können 8.641 t CO₂ pro Jahr vermieden werden.

Tabelle 6.4 zeigt außerdem einen Überblick über die Bauteildimensionen und -kosten, sowohl für die Referenzabscheideanlage eines Kohlekraftwerks aus [108, 118], sowie die CO₂ Abscheideanlage für das untersuchte Glasschmelzverfahren. Beide CO₂ Abscheide-

Tabelle 6.5: Simulationsergebnisse der entwickelten CO₂-Abscheideanlage für die Glasindustrie.

Parameter	Wert
Wirksamer Absorberkolonnendurchmesser	0,95 m
Wirksamer Desorberkolonnendurchmesser	0,50 m
Absorptionsmittel Massenstrom	2,28 kg/s
Wärmeleistung Desorber	556,5 kW
Spezifischer Wärmebedarf Desorber	3,35 GJ/t CO ₂
CO ₂ Reinheit	99,3 %
CO ₂ Produktmassenstrom	0,167 kg/s
Waschmitteltemperatur	25 °C
Waschmitteltemperatur Desorber Eingang	105 °C
CO ₂ Abscheiderate	90 %
Vermiedene CO ₂ Emissionen	8.641 t CO ₂ /Jahr
Verbleibende CO ₂ Emissionen	960 t CO ₂ /Jahr

anlagen wurden anhand derselben charakteristischen Kenngrößen für CO₂-Abscheiderate (90 %), sowie dieselben Desorberbetriebsbedingungen bei einem Arbeitsdruck von 2 bar und einer Betriebstemperatur von 130 °C ausgelegt.

Die Absorberkolonne ist, sowohl bei der Bestandsanlage als auch bei der neu ausgelegten Anlage, mit rund 10,9 Mio. € (Referenzanlage), beziehungsweise 340.000 € (Glasindustrie) das kostenintensivste Anlagenbauteil. Mit rund 3,4 Mio. €, beziehungsweise 110.000 € folgt die Desorberkolonne als zweit teuerstes Bauteil. Die beiden wichtigsten Kolonnen des CO₂-Abscheideverfahrens tragen somit zu 65 % und 20 % der Bauteilkosten bei und stellen mit insgesamt 85 % die Hauptkostenträger dar. Weitere wichtige Kostenpunkte sind die Kaltwasserpumpe, der Abgasverdichter, sowie die Abgaswäscherkolonne mit ermittelten Anschaffungskosten von insgesamt rund 51.000 €. Die beiden Kolonnen, Kaltwasserpumpe, Abgasverdichter, sowie der Abgaswäscher machen rund 500.000 € und damit ca. 96 % der Bauteilkosten aus. Die verbleibenden Anlagenbauteile wie Rich-/Lean Wärmeübertrager, Lösungsmittelpumpen, Reboiler, oder der Kaltwassersatz zur Abgaskühler Kälteversorgung (siehe Abbildung 3.10) können mit weiteren 20.000 € und damit ca. 4 % der Kosten veranschlagt werden. Die berechnete Kostenverteilungsstruktur deckt sich mit den Angaben in [118] und kann damit als valide betrachtet werden.

Die Kosten für den CO₂ Verdichter wurden aufgrund der deutlichen Abweichungen der Anforderungen des Verdichtungsverfahrens nach mehreren methodischen Ansätzen berechnet, um mögliche Abweichungen zu identifizieren und zu bewerten. Nach der in Abschnitt 5.8.1 beschriebenen Methodik der „Kostenabschätzung durch Skalierung“, wür-

den sich Anschaffungskosten von rund 69.000 € ergeben. Allerdings würde diese Methode einen einstufigen Vierdichterprozess zu Grunde legen. Das dabei erforderliche Verdichtungsverhältnis von 1:10 ist aus thermodynamischen Gründen ungünstig und würde zu hoher Wärmeentwicklung, hoher Kompressorantriebsleistung und damit hohem Energiebedarf führen. Somit müsste auch hier mindestens ein zweistufiges Verdichtungsverfahren vorgesehen werden, wodurch das Verdichtungsverhältnis für zumindest die erste Kompressorstufe auf 1:5 reduziert werden kann. In der zweiten Kompressorstufe ist anschließend ein Verdichtungsverhältnis von 1:2 ausreichend, um den erforderlichen Druck von 20 bar zu erreichen. Folglich kann von einer Verdoppelung der Investitionskosten für den Verdichter auf 138.000 € ausgegangen werden.

Werden die Verdichterkosten nach der in Abschnitt 5.8.2 beschriebenen Methodik berechnet, so resultieren Anschaffungskosten von 153.000 €. Um diese Abweichung von 15.000 € validieren zu können, wurden Herstellerinformationen berücksichtigt. Anfragen bei Herstellern von CO₂ Verdichtern resultierten aufgrund der übermittelten Daten für Ausgangsdruck, Massenstrom und Temperatur des CO₂ Produktstroms in Kostenabschätzungen von rund 120.000 € für einen zweistufigen Hubkolbenkompressor [132].

6.2.2 Investitionskosten für die CO₂-Abscheidung

Auf Grundlage der in Tabelle 6.4 dargestellten Bauteilkosten können darauf basierende Investitionskosten für beispielsweise Aufbau und Installation, Mess-, Steuerungs-, und Regelungstechnik, sowie Verrohrung und Elektrotechnik nach der in Abschnitt 5.8.1 dargestellten Methodik ermittelt werden. Diese Kostenstruktur wird in direkte Kosten für Material und Ausrüstung, sowie indirekte Kosten für Dienstleistungen wie Ingenieurleistungen für Berechnungen zur Anlagen- und Rohrleitungsauslegung, sowie beispielsweise die statischen Berechnungen für Stahlbaukonstruktionen eingeteilt. Die direkten Kosten können zudem in direkt mit der Anlage verbundene Kosten, engl. Inside Battery Limit (ISBL)-Kosten, und Kosten für die Peripherie der Anlage wie Gebäudekosten, Erdbauarbeiten und Serviceeinrichtungen unterteilt werden.

In [115, 116] werden Bereiche für den anzunehmenden Prozentsatz der jeweiligen Kostenarten angegeben. Aufgrund der absoluten Größe der Anlage, sowie den oben ermittelten Bauteilkosten wurde für die ISBL-Kostenarten jeweils die Untergrenze der vorgegebenen Kostenbereiche angenommen. Die so ermittelten zusätzlichen Kosten für Aufbau und Installation, Mess-, Steuerungs-, und Regelungstechnik, sowie Verrohrung und Elektrotechnik summieren sich auf rund 354.000 €, oder ca. 68 % der Bauteilkosten. Die gesamten Material- und Ausrüstungskosten der CO₂-Abscheideanlage für die Glasindustrie belaufen sich somit auf rund 875.000 €.

Tabelle 6.6: Gesamtinvestitionskosten (CAPEX) für MEA-basierte CO₂-Absorptionsanlagen in der Glasindustrie. Kostenbereiche basierend auf [115, 116]

	Bereich Literatur [115, 116] %	Angen. Prozentsatz %	Kosten €
Direkte Kosten			
Inside battery limit (ISBL) Kosten			
Gesamte Bauteilkosten			521.000
Aufbau und Installation	25 - 55	25	130.250
Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik	8 - 50	8	41.680
Rohrleitungstechnik	20 - 80	20	104.200
Elektrotechnik	15 - 30	15	78.150
		ISBL gesamt:	875.250
Outside battery limit (OSBL) Kosten			
Gebäudekosten und -planung	10 - 80	5	26.050
Erdbauarbeiten	10 - 20	5	26.050
Serviceeinrichtungen	30 - 80	10	52.100
		OSBL gesamt:	104.200
		Gesamtkosten (ISBL + OSBL):	979.480
Indirekte Kosten			
Ingenieurdienstleistungen	10	10	52.100
Konstruktionskosten (Stahlbau)	10	10	52.100
Wagnis und Gewinn Auftragnehmer	0,5	0,5	2.605
Unvorhergesehene Kosten	17	17	88.570
		Indirekte Kosten gesamt:	106.805
CO ₂ Kompressor [132]			120.000
		Anlageninvestitionskosten (fixed capital invest, FCI):	1.206.285
Eigener Arbeitsaufwand	12 - 28	12	144.754
Inbetriebnahme- und MEA-kosten	8 - 10	8	96.503
Preisindexkorrektur (2007-2022); % von FCI [119] exkl. CO ₂ Kompressor		21,5	233.551
		Gesamtinvestitionskosten (CAPEX):	1.681.093

Die Outside Battery Limit (OSBL)-Kosten für die Anlagenperipherie werden mit jeweils geringeren Prozentsätzen als in [115, 116] vorgeschlagen angenommen. Aufgrund der geringen Größe der Absorber- beziehungsweise Desorberkolonne bietet sich die Unterbringung der Anlage in Containern an. Bei diesem Ansatz erscheinen die gesamten OSBL-Kosten von 104.000 € als ausreichend. Erdbauarbeiten werden sich bei dieser Aufstellungsart in Grenzen halten und Serviceeinrichtungen wie beispielsweise Umkleiden und Duschen für Personal oder Werkstätten können durch bestehende Infrastruktur bei Glasherstellern bereitgestellt werden. Die gesamten direkten Kosten belaufen sich somit auf ca. 980.000 €.

Für die indirekten Kostenarten wurden die vorgeschlagenen Prozentsätze aus [115, 116] übernommen. Es resultieren insgesamt rund 107.000 € für indirekte Kosten. Für die Berechnung der gesamten Anlageninvestitionskosten (Fixed Capital Invest (FCI)) werden zudem die Investitionskosten des CO₂-Verdichters (siehe Abschnitt 6.2.1) berücksichtigt. Insgesamt belaufen sich die FCI damit auf rund 1,15 Mio. €.

Zuzüglich zu den FCI entstehen im Unternehmen Kosten für den Arbeitsaufwand, die Inbetriebnahme und damit verbundene Materialkosten. Die Kosten für den Arbeitsaufwand im Unternehmen wurden zu rund 137.000 € berechnet. Die Kosten für Inbetriebnahme und Materialkosten belaufen sich auf rund 92.000 €. Der Materialaufwand beschränkt sich im Wesentlichen auf die initiale Befüllung des Lösungsmittelkreislaufs. Das Lösungsmittel besteht aus einer 30 Gew.-% Lösung von Monoethanolamin (MEA) in Wasser.

Die Bauteilkosten wurden durch Kostenvergleich mit einer CO₂-Abscheideanlage für Kohlekraftwerke ermittelt, die bereits im Jahr 2007 geplant wurde [108, 118]. Seit dem sind bedingt durch Inflation, sowie weltpolitische Ereignisse wie die COVID19-Pandemie nicht vernachlässigbare Preissteigerungen in allen Bereichen des öffentlichen Lebens aufgetreten, die auch die chemische Verfahrenstechnik betreffen. Um diese Entwicklungen zu berücksichtigen, wurde eine Preisindexkorrektur von 21 % der FCI angewendet (siehe Abschnitt 5.8.1) [119]. Die Investitionskosten für die CO₂-Verdichtung wurden davon ausgenommen, da es sich dabei um aktuelle Angaben handelt, die entsprechend inflationsbereinigt sind. Diese Preiskorrektur beläuft sich auf weitere rund 248.000 €. Insgesamt können die CAPEX für die CO₂-Abscheideanlage in der Glasindustrie somit mit rund 1,63 Mio. € veranschlagt werden.

Diese CAPEX sind weit niedriger als die angegebenen 147 Mio. € für die Referenzanlage zur CO₂-Abscheidung aus Abgasen von Kohlekraftwerken [118]. Bezogen auf die Investitionskosten liegt zwischen den Anlagen der Faktor 90, bezogen auf die Absorberkolonnendimensionen sogar ein Faktor von 300. Dies ist vor allem auf den wesentlich geringeren anfallenden Abgasmassenstrom zurückzuführen. An der Glasindustrieanlage entsteht im vorliegenden Untersuchungsfall ein Abgasmassenstrom von 0,569 kg/s, während durch das Kohlekraftwerk 616,0 kg/s für die Referenzanlage anfallen (siehe Tabelle 5.5). Werden die absoluten Größen der Kolonnen mit spezifischen Größenangaben verglichen, so zeigt sich, dass in der Glasindustrie bei vergleichbarer anfallender Abgasmenge größere CO₂ Abscheideanlagen, als für Kraftwerksanlagen erforderlich wären. Das erforderliche spezifische Kolonnenvolumen des Absorbers je Tonne abgeschiedenem CO₂ liegt in der Glasindustrie bei $4,54 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{t CO}_2$, während das der Referenzanlage nur $3,44 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{t CO}_2$ beträgt. Dies ist auf den verringerten CO₂-Partialdruck der Glas-

industriemisch im Vergleich zu den Kohlekraftwerksabgasen zurückzuführen. Weiterhin wird dieser Effekt vom hohen Falschluffanteil, der in der Filteranlage anfällt, verstärkt. Dieser Umgebungsluftanteil verringert den CO₂-Gehalt im Abgas und erhöht zugleich den von der Abscheideanlage zu behandelnden Massen-, beziehungsweise Volumenstrom.

In [74] wurden spezifische Investitionskosten von 160 €/t separiertem CO₂ je Jahr für aminbasierte CO₂-Abscheideanlagen in der Zementindustrie für das Jahr 2012 ermittelt. Die spezifischen CAPEX der vorliegenden Anlage betragen 195 €/t CO₂ und Jahr. Bei Berücksichtigung der inflations- und situationsbedingten Preisindexkorrekturen seit der Publikation, von 16,9 % (siehe Abbildung 5.9), würde die in [74] beschriebene Anlage für die Zementindustrie mittlerweile spezifische Investitionskosten von rund 187 €/(t CO_{2, sep.}·Jahr) aufweisen. Die Abweichung von rund 22 % zwischen den ermittelten spezifischen CAPEX von 195 €/(t CO_{2, sep.}·Jahr) und dem angegebenen Literaturwert erscheinen daher plausibel. Die berechneten CAPEX für die CO₂-Abscheideanlage der Glasindustrie können damit als valide angesehen werden.

6.2.3 Betriebskosten für die CO₂-Abscheidung

Die Betriebskosten (OPEX) für die CO₂-Abscheideanlage können in Fixkosten, laufende Produktionskosten, Anlagengemeinkosten und allgemeine Aufwendungen unterteilt werden. Tabelle 6.7 zeigt die berechneten OPEX. Nach der in [115, 116] beschriebenen Methodik werden Bereiche oder fixierte Prozentsätze für die jeweiligen Kostenarten angegeben. Die gewählten Prozentsätze werden im Folgenden näher erläutert.

Die Fixkosten der CO₂-Abscheideanlage beinhalten anfallende Kosten für Steuern, Abgaben und Umlagen sowie Versicherungen. Hierfür wurden Prozentsätze am unteren Ende der in [115, 116] vorgeschlagenen Bereiche angegeben, da bisher in Deutschland keine speziellen Steuersätze oder Abgaben für derartige Anlagen vorgesehen sind. Der Versicherungsumfang enthält in erster Linie Brandschutzversicherungen, deren Kosten sich an Investitionsvolumen, Brandrisiko und Tätigkeitsfeld des Unternehmens orientieren. Aufgrund der in Abschnitt 6.2.2 ermittelten Investitionskosten von 1,63 Mio. €, dem geringen Brandrisiko der Anlage (im wesentlichen Kurzschluss und Kabelbrand, kaum brennbare Materialien) sowie der wenig brandfallbelasteten Glasindustrie erscheinen die berechneten anfallenden Fixkosten von rund 18.000 €/Jahr (= 1,1 % CAPEX) ausreichend und plausibel.

Die laufenden Produktionskosten umfassen Materialbedarf beim Betrieb der Anlage, die beispielsweise für Kühlwasserbedarf, MEA-Degradation, sowie Wartungsmaterialien anfallen. Die Daten für den Kühlwasserbedarf resultieren aus den berechneten Simula-

Tabelle 6.7: Berechnete Betriebskosten (OPEX) für MEA basierte CO₂-Absorptionsanlagen in der Glasindustrie, basierend auf der Methodik nach [115, 116].

	Bereich [115]	Angen.	Kosten €/Jahr
Fixkosten			
Steuern, Abgaben, Umlagen	1,0 - 4,0 % der FCI	1,0 %	12.063
Versicherungen	0,5 - 1,0 % der FCI	0,5 %	6.031
Summe Fixkosten:			18.094
Laufende Produktionskosten			
Kühlwasser			4.003
MEA Degradation		1,5 kg/t CO ₂	14.401
Unterhalts- und Wartungskosten (WK)	1 - 10 % der FCI	1,0 %	12.063
Personalkosten (PK)	0,1 Arbeitstage/Schicht	45 €/h	39.096
Schulung und Einweisung (SE)	30 % der PK	30 %	11.729
Betriebsstoffe	15 % der WK	15 %	1.809
Laborkosten	10 - 20 % der PK	10 %	3.910
Summe laufende Produktionskosten:			87.012
Anlagengemeinkosten	50 - 70 % (WK + PK + SE)	50 %	31.444
Allgemeine Aufwendungen			
Administration	15 - 20 % der PK	15%	5.864
Distribution und Marketing	2 - 20 % der OPEX	2 %	2.848
Forschung & Entwicklung	2 - 20 % der OPEX	2 %	2.848
Summe allgemeine Aufwendungen:			11.560
Gesamte Betriebskosten (OPEX):			148.111

tionsergebnissen. Die MEA Degradation wurde auf Basis der in den Tabellen 5.3 und 5.6 angegebenen Daten ermittelt. Die Kosten für laufende Erneuerung des MEA belaufen sich auf rund 14.000 €/Jahr, oder 18 % der OPEX. Andere Quellen berichten von einem OPEX-Kostenanteil von bis zu 32 % [118, 135]. Aufgrund der Anlagendimension scheint der verringerte Kostenanteil für die CO₂ Abscheideanlage in der Glasindustrie jedoch plausibel, da wesentlich geringere Abgasmassenströme im Vergleich zu Kraftwerksprozessen behandelt werden müssen. Allerdings sprechen der hohe O₂-Anteil im Abgas (siehe Tabelle 5.5 ②) für eine erhöhte MEA-Degradation durch Oxidation. Aus diesem Grund erscheint der Wechsel zu stabileren Absorptionsmitteln wie sekundären oder tertiären Aminen sowohl aus wirtschaftlicher Sicht vielversprechend, aber auch aus prozesstechnischer Sicht (siehe Abschnitt 6.2.6).

Weitere Materialkosten für Unterhalt und Instandhaltung wurde mit 1 % der FCI nach [115, 116] übernommen. Insgesamt belaufen sich die laufenden Betriebskosten der Anlage auf rund 87.000 €/Jahr.

Mit rund 39.000 €/Jahr stellen Personalkosten für die Instandhaltung, den Betrieb und die Überwachung der Anlage die kostenintensivste Einzelposition (ca. 27 %) der jährlichen OPEX dar. Der Arbeitsaufwand von 0,1 Arbeitstagen je Schicht entspricht bei dem in der Glasindustrie üblichen Dreischichtbetrieb ca. 2,5 Arbeitsstunden pro Tag, oder 912,5 Stunden jährlich. Aufgrund der Anlagendimension erscheint dieser Arbeitsaufwand ausreichend. Des Weiteren sind Kosten für Schulung und Einweisung des Personals mit rund 12.000 €/Jahr veranschlagt, sowie Laborkosten mit rund 4.000 €/Jahr. Anlagengemein- (31.000 €/Jahr) und Administrationskosten (6.000 €/Jahr) belaufen sich auf insgesamt rund 37.000 €/Jahr. Diese Kostengruppen werden als Prozentsatz der Unterhalts- und Wartungskosten, sowie der Kosten für Personal und Schulungen ermittelt. Mit summierten 88.000 €/Jahr sind somit rund 60 % der jährlichen OPEX auf Personal- und damit verbundene Kosten zurückzuführen.

Darüber hinaus gehende allgemeine Aufwendungen für Distribution und Marketing sowie laufende Forschung und Entwicklung summieren sich auf rund 11.000 €/Jahr. Insgesamt entstehen somit jährliche OPEX von rund 148.000 €. Dies entspricht rund 9 % der CAPEX. In [74] wird ein jährlicher OPEX-Kostenanteil von 7-12 % der gesamten CAPEX für aminbasierte CO₂-Abscheideanlagen in der Zementindustrie angegeben. Die in dieser Arbeit ermittelten OPEX liegen somit innerhalb dieses Bereichs und können daher als valide angesehen werden.

6.2.4 Erzeugung und Gestehungskosten der Desorptionswärme

Die Kosten für die Wärmeerzeugung zur Desorption sind elementares Element der Wirtschaftlichkeit von CO₂-Abscheideanlagen in der Kraftwerkstechnik. In diesem Anwendungsfall muss Dampf aus den Zwischenstufen der Turbinen ausgekoppelt werden. Folglich steht eine verringerte Wärmeleistung für Niederdruckturbinen zur Verfügung und die effektive Stromerzeugung des Kraftwerks wird verringert. Dadurch erhöhen sich die Stromgestehungskosten und eine verringerte Wirtschaftlichkeit der Kraftwerksanlage ist die Folge. Dem gegenübergestellt werden Preise für CO₂-Emissionszertifikate, da die anfallenden Kosten dafür durch die CO₂-Abscheidung und Speicherung (CCS) vermieden werden können.

In der Glasindustrie stehen vielfältige Abwärmequellen zur Verfügung, die prinzipiell für die Erzeugung der erforderlichen Desorptionswärme in Frage kommen. Aus dem Glasschmelzprozess selbst könnte zunächst die Abwärme aus dem direktem Umfeld der Glasschmelzwanne genutzt werden. Des Weiteren bietet sich das heiße Abgas direkt nach dem Schmelzofen oder die in Filteranlagen integrierte Abgaskühlung als Wärmequelle an (siehe Abbildung 4.2). Darüber hinaus kann die Abwärme aus dem Methanisierungsreak-

tor im PtM-Prozess als Wärmequelle dienen. Im Folgenden werden diese Wärmequellen anhand ihrer technischen Nutzbarkeit und ihrer Wirtschaftlichkeit eingeordnet.

Der Wärmebedarf für die konkret betrachtete CO₂-Abscheideanlage der Glasindustrie liegt bei rund 8.018 MWh/Jahr. Dafür ist gesättigter Dampf bei einer Temperatur von 150 °C und einem Druck von 2 bar erforderlich, der durch den Reboiler-Wärmeübertrager mit einer Wärmeleistung von 915 kW bereitgestellt wird.

Abwärmenutzung Schmelzwanne und direkte Abgase

Aufgrund der Schmelztemperaturen von bis zu 1600 °C sowie eines Wirkungsgrades von ca. 42 % von Oxyfuel-Schmelzwannen steht in der direkten Ofenumgebung ein hohes Abwärmepotenzial zur Verfügung. Die Nutzung dieses Wärmereservoirs ist jedoch durch eine Reihe von Restriktionen eingeschränkt. So ist beispielsweise die Installation von Wärmetauschern in der Nähe der Ofenwand limitiert, da ein ständiger Zugang für industrielle Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten gewährleistet sein muss [78]. Die verbleibende Möglichkeit ist die Nutzung der erwärmten Umgebungsluft über der Schmelzwanne. Das niedrige Temperaturniveau dieser Umgebungsluft (unter 100 °C) ist jedoch ein Hindernis für die Erzeugung von Prozessdampf auf das für die CO₂-Desorption erforderliche Temperatur- und Druckniveau. Dennoch könnte dieses Wärmereservoir als Wärmequelle für eine Hochtemperatur-Wärmepumpe genutzt werden. Bei einer angenommenen Lufttemperatur von 70 °C unter dem Hallendach über der Schmelzwanne ist ein ΔT von 80 °C durch die Wärmepumpe zu heben. Dieses Ausgangstemperaturniveau würde die Arbeitszahl der Wärmepumpe enorm verbessern. Die Auslegung dieser Wärmepumpenanwendung liegt jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit und kann in aufbauenden Untersuchungen bewertet werden.

Abwärmenutzung Abgasnachbehandlung

In vielen Fällen sind die Abgase aus den Öfen noch auf einem zu hohen Temperaturniveau, um sie direkt an ein Filtersystem weiterzuleiten. Insbesondere die Textilien in Gewebefiltersystemen sind empfindlich gegenüber zu hohen Temperaturen. Deshalb werden in vielen Rauchgasreinigungsanlagen Wärmetauscher eingebaut, um die Abgase auf ein für die Filteranlagen geeignetes Niveau abzukühlen. Die so zurückgewonnene Wärme wird z. B. zur Beheizung von Büro- und Verwaltungsgebäuden an Glasindustrieanlagen genutzt. In einigen Fällen ist jedoch auch eine Wiedererwärmung der Abgase erforderlich, um ausreichende Strömungsverhältnisse für den Abtransport der Abgase durch Rohre und Schornsteine zu gewährleisten [78, 136].

Neben der Methanisierung ist die Abwärmenutzung aus der Rauchgasreinigung für den Desorptionswärmebedarf eine vielversprechende Option. Unter Berücksichtigung der in Tabelle 5.5 dargestellten Eigenschaften beträgt die thermische Leistung des untersuchten Rauchgasmassenstroms nur etwa 850 kW bei einem ΔT von 247 °C. Dies reicht nicht aus, um die erforderliche thermische Leistung des Reboilers von 915 kW bereitzustellen. Um eine ausreichende Wärmeleistung für eine ausreichende Dampferzeugung zu gewährleisten, muss das Rauchgas auf ca. 130 °C abgekühlt werden. Bei diesem ΔT von 340 °C kann eine thermische Leistung von rund 1.171 kW genutzt werden. Die Abwärmeleistung dieser Temperaturdifferenzen sind in Tabelle 6.8 dargestellt.

Tabelle 6.8: Abwärmeleistung im Abgas, basierend auf Abgasdaten in Tabelle 5.5

Bezugspunkt	Leistung kW
Rohgas -> Reingas bei $\Delta T = 247^\circ\text{C}$	850
Rohgas -> Reingas bei $\Delta T = 340^\circ\text{C}$	1.171

Nach Herstellerangaben und Berechnungen ist ein 5-Bündel-Glattrohr-Wärmetauscher ausreichend, um bei den geforderten Desorptionsbedingungen Dampf zu erzeugen. Als Konstruktionsmaterial für diesen Wärmetauscher eignet sich je nach Abgasbeschaffenheit herkömmlicher Stahl oder, bei stark korrosiven Abgasen, rostfreier Stahl. Eine Kostenschätzung für diese Materialoptionen liegt bei etwa 40.000 € für konventionellen Stahl bzw. 90.000 € für Edelstahl [136]. Geht man von einer Lebensdauer von 20 Jahren und einem Zinssatz von 5 % aus, so ergeben sich spezifische Kosten von 0,0007 €/kWh thermisch für herkömmlichen Stahl und 0,001 €/kWh thermisch für Edelstahl. Die niedrigere Austrittstemperatur der Rauchgase aus dem Filtersystem würde sich auch auf das CO₂-Abscheidesystem auswirken. Infolgedessen könnte die Kapazität des Rauchgaskühlers reduziert werden, was wiederum zu geringeren Investitionskosten führen würde. Allerdings würde dies auch die Strömungseigenschaften im Rauchgaskanal beeinflussen. Infolgedessen können bestehende Abgassysteme möglicherweise nicht mehr die erforderlichen Durchflusskapazitäten erreichen und müssen möglicherweise neu geplant und ausgelegt werden.

Abwärmenutzung Methanisierung

Bei thermochemischen Methanisierungsprozessen ist eine kontinuierliche Kühlung der Reaktoren erforderlich, um eine Degeneration der etablierten Katalysatormaterialien zu verhindern. Andernfalls würde die Exothermie der dominierenden Reaktionen zur

Versinterung der Katalysatorpartikel führen. Kommerziell etablierte Rohrbündelreaktoren für Methanisierungsprozesse werden in der Regel bei einem Temperaturniveau von 300 °C und einem Druck von 20 bar betrieben [60]. Um die Betriebsbedingungen in diesen Reaktoren konstant zu halten, wird üblicherweise eine Wasserkühlung eingesetzt, die Dampf mit einer Temperatur von ca. 260 °C und einem Druck von 45 bar erzeugt [60]. Ein Sankey-Diagramm von Rohrbündelreaktoren für die Methanisierung und deren Kühlverfahren ist in Abbildung 5.6 dargestellt.

Um den Wärmebedarf der in Abschnitt 5.4 beschriebenen Schmelzwanne dauerhaft decken zu können, ist ein Methanisierungsreaktor mit einer thermischen Leistung von 7,6 MW erforderlich. Durch den Reaktorkühlbedarf entsteht eine Abwärmeleistung von insgesamt 1,22 MW, sowie Verluste von 0,22 MW. Durch die Kühlsysteme kann Hochdruckdampf (HD) bei 45 bar und 260 °C, sowie Niederdruckdampf (ND) bei 30 bar und 240 °C erzeugt werden [60]. Sowohl der HD, als auch der ND sind ausreichend, um den Wärmebedarf der Desorption zu decken. Alleine die HD-Leistung deckt bereits 120 % des Bedarfs. Nach Herstellerinformationen können 40 €/kW für die Investitionskosten der Kühlungsanlagen des Methanisierungsreaktors angenommen werden [60]. Somit ergeben sich aus der insgesamt erforderlichen Kühlleistung von 1,22 MW Investitionskosten von rund 49.000 €. Ausgehend von einer Lebensdauer des Reaktors und des Kühlsystems von 20 Jahren, sowie einer Verzinsung von 5 % resultieren spezifische Wärmekosten von 0,0004 €/kWh für die Desorptionswärmeerzeugung aus Methanisierungsabwärme.

Tabelle 6.9: Abwärmepotentiale des Methanisierungsreaktors bei einem SNG Heizwert von 6,08 MW. HD = Hochdruck, NP = Niederdruck.

	Bezugspunkt	Leistung MW
HD Dampf	45 bar, 260 °C	1,09
ND Dampf	30 bar, 240 °C	0,12
Verluste	Wärmeverluste	0,30
Gesamt nutzbar:		1,21

6.2.5 Kosten für die CO₂ Abscheidung

Um die Kosten der CO₂-Abscheidung aus den Abgasen der Glasindustrie berechnen zu können, wird zunächst der EAC-Faktor der zu errichtenden Anlage errechnet. Bei einer erwarteten Lebensdauer der Anlage von 20 Jahren, sowie einer angenommenen Verzinsung von 5 % des angelegten Kapitals ergibt sich ein EAC-Faktor von 0,0802. Daraus kann eine jährliche Abschreibungsrate von rund. 135.000 € abgeleitet werden. Hinzu kommen

OPEX von rund 148.000 €/Jahr (Abschnitt 6.2.3). Neben den jährlichen Kosten für Abschreibung und OPEX der CO₂-Abscheideanlage, muss zusätzlich der Energiebedarf des CO₂ Verdichters berücksichtigt werden, dessen Ermittlung im Folgenden beschrieben wird.

Nach der in Abschnitt 5.8.1 beschriebenen Methodik wird eine Verdichterleistung von 73 kW benötigt, um den anfallenden CO₂ Massenstrom auf das erforderliche Druckniveau von 20 bar zu verdichten. Bei den angesetzten 8.688 Betriebsstunden in einem Jahr resultiert diese Verdichterleistung in einem elektrischen Energiebedarf von rund 634 MWh. Um diese Berechnung zu validieren, wurden Herstellerinformationen für einen CO₂-Verdichter nach den beschriebenen Anforderungen eingeholt [132]. Nach diesen Herstellerinformationen beträgt die elektrische Nennleistung des ausgelegten Verdichters 55 kW. Die elektrische Arbeitsleistung bei eingeschwungenem Betrieb wird mit 41 kW angegeben [132]. Bei den angesetzten 8688 Betriebsstunden resultiert daraus ein elektrischer Energiebedarf von rund 356 MWh. Stromkosten können in der Glasindustrie mit 0,12 €/kWh angenommen werden [26]. Somit summieren sich die Stromkosten für die CO₂ Verdichtung auf rund 43.000 €/Jahr, oder 4,95 €/t abgeschiedenem CO₂.

Die jährlichen Fixkosten, bestehend aus der Annuität der CAPEX, den OPEX und den Stromkosten für die CO₂ Verdichtung summieren sich auf rund 326.000 €. Hinzu kommen Kosten für die Wärmeerzeugung der CO₂ Desorption, die je nach gewählter Wärmequelle variieren. Die günstigste und technisch am einfachsten umsetzbare Option ist die Nutzung der Methanisierungsabwärme, da hier nicht in bestehende Prozesse der Abgasführung oder -nachbehandlung eingegriffen werden muss. Die Abwärme des Methanisierungsreaktors kann mit spezifischen Kosten von 0,04 €/ct./kWh, oder 0,37 €/t CO_{2, sep.} veranschlagt werden. Die jährlichen Gesamtkosten dieser Wärmequelle belaufen sich auf rund 3.200 €.

Reingasseitige Abgaswärmeübertrager können entweder in konventionellem Stahl oder rostfreiem Edelstahl ausgeführt werden. Aufgrund der Korrosivität der typischen Abgase in der Glasindustrie empfiehlt sich in den meisten Anwendungsfällen die Ausführung in Edelstahl. Dennoch können Fortschritte in der Abgasreinigungstechnik, sowie höhere gesetzliche Grenzwerte für die Abgasreinheit zukünftig die Anwendung von konventionellen Stählen ermöglichen. Aus Gründen der Vollständigkeit werden beide Optionen für die Abwärmenutzung zur CO₂ Desorption betrachtet. Bei Abgaswärmeübertragern aus konventionellem Stahl können spezifische Kosten von 0,07 €/ct./kWh oder 0,65 €/t CO_{2, sep.} veranschlagt werden. Die jährlichen Gesamtkosten dieser Wärmequelle belaufen sich auf rund 6.200 €. Abgaswärmeübertrager aus rostfreien Edelstählen führen zu spezifischen Kosten von 0,10 €/ct./kWh oder 0,93 €/t CO_{2, sep.}. Die jährlichen Gesamtkosten dieser

Wärmequelle belaufen sich auf rund 8.900 €.

Tabelle 6.10: Kosten der CO₂ Abscheidung bei verschiedenen Optionen für die Abwärmenutzung. EAC = equivalent annual costs der CAPEX.

	Spezifische Kosten		Gesamt €/Jahr
Annuität <i>a</i>		195 €/t CO ₂ ·Jahr)	134.895
OPEX			148.111
Strombedarf für die CO ₂ Verdichtung	0,12 €/kWh	4,95 €/t CO ₂	42.745
		Fixkosten:	325.751
Kosten der Wärmeerzeugung			
Variante 1	0,0004 €/kWh	0,37 €/t CO ₂	3.207
Methanisierungsreaktor		Jährliche Gesamtkosten:	328.958
		Kosten der CO ₂ Abscheidung:	38,07 €/t CO ₂
Variante 2.1 Abgaswärme	0,0007 €/kWh	0,65 €/t CO ₂	6.235
Konventioneller Stahl		Jährliche Gesamtkosten:	331.986
		Kosten der CO ₂ Abscheidung:	38,42 €/t CO ₂
Variante 2.2 Abgaswärme	0,0010 €/kWh	0,93 €/t CO ₂	8.908
Edelstahl		Jährliche Gesamtkosten:	334.659
		Kosten der CO ₂ Abscheidung:	38,73 €/t CO ₂

Je nach gewählter Abwärmequelle schwanken die Kosten der CO₂ Abscheidung somit zwischen 38,07 - 38,73 €/t CO_{2, sep.}. In Literaturquellen werden CO₂ Abscheidungskosten von 25-135 €/t CO_{2, sep.} aus industriellen Abgasen genannt [74]. Diese Kostenangaben umfassen jedoch auch andere CO₂ Abscheidetechnologien wie Auskondensation oder Membranverfahren, die in der Glasindustrie nicht anwendbar sind. Vergleichbare Abscheidungsverfahren mittels MEA-Absorption in der Zementindustrie werden bei geringen Kostenszenarien für die Wärmeerzeugung zur Desorption mit 65 €/t CO_{2, sep.} angegeben [74]. Die dazu vergleichsweise geringen CO₂ Abscheidungskosten in der Glasindustrie resultieren aus den vielfältigen zur Verfügung stehenden Abwärmepotentialen, die eine günstige Erzeugung des Desorptionswärmebedarfs ermöglichen.

6.2.6 Zusammenfassung und Diskussion der Untersuchungen zur CO₂-Abscheidung

Die im Rahmen dieser Arbeit angestellten Betrachtungen von aminbasierten CO₂ Absorptionsverfahren zur CO₂ Abscheidung aus den Abgasen der Glasindustrie zeigen, dass derartige Verfahren für Kalknatronglaskompositionen eine technisch vielversprechende Option darstellen. Der CO₂ Partialdruck von für diese Glasarten typischen Abgaszu-

sammensetzungen liegt auf dem selben Niveau wie bei vergleichbare Abgaszusammensetzungen in der Kraftwerkstechnik und ermöglicht daher eine Adaption bestehender Technologiekonzepte.

Die ausgelegte CO₂ Absorptionsanlage für das PtM-Verfahren in der Glasindustrie ist aufgrund der vielfach geringeren anfallenden Abgasströme bei absolutem Vergleich der Anlagendimensionen wesentlich kleiner als vergleichbare Anlagen in der Kraftwerkstechnik (Beispiel: Absorberkolonne Kraftwerkstechnik: ca. 12.500 m³, Absorberkolonne Glasindustrie: ca. 40 m³). Dennoch bedingt der geringere CO₂-Anteil, sowie hohe Umgebungsluftanteile in den Abgasen der Glasindustrie einen spezifisch größeren Absorber, als für eine Anlage in der Kraftwerkstechnik erforderlich wäre (Kraftwerkstechnik: $3,44 \cdot 10^{-3}$ m³ /t abgeschiedenem CO₂, Glasindustrie ca. $4,54 \cdot 10^{-3}$ m³ /t abgeschiedenem CO₂). Das Verfahren ermöglicht dennoch eine mindestens 90 % Reduktion der verbrennungs- und schmelzbedingten CO₂ Emissionen des untersuchten Glasschmelzverfahrens.

Aufgrund der geringeren absoluten Anlagendimensionen liegen die CAPEX für die CO₂ Absorptionsanlage der Glasindustrie mit rund 1,63 Mio. € deutlich unter den angegebenen rund 146,55 Mio. € für eine vergleichbare Anlage in der Kraftwerkstechnik. Neben den geringeren Anlagendimensionen begünstigen geringere Anforderungen an die zu errichtenden Gebäude, sowie Synergieeffekte bei den Serviceeinrichtungen wie bereits vorhandene Werkstätten und -einrichtungen in der Glasindustrie eine Reduktion der CAPEX.

Die OPEX liegen mit rund 148.000 €/Jahr für die Glasindustrieabscheideanlage ebenfalls weit unter den angegebenen 21,62 Mio. €/Jahr für die verglichene Abscheideanlage in der Kraftwerksanlage. Hierfür sind ebenfalls die geringeren Anlagendimensionen, sowie Synergieeffekte bei der Personalbereitstellung ausschlaggebend.

Neben diesen begünstigenden Effekten bei CAPEX und OPEX sind jedoch vor allem die kostengünstigen und energieeffizienten Optionen zur Abwärmenutzung für die Bereitstellung der erforderlichen Desorptionswärme entscheidend für die geringen ermittelten CO₂ Abscheidekosten von 38 - 39 €/t CO₂. Diese Abscheidekosten verdeutlichen das vielversprechende Potenzial für kostengünstige und energieeffiziente Integrationsmöglichkeiten der CO₂ Abscheidung innerhalb des untersuchten PtM-Prozesses für die Glasindustrie.

Dennoch müssen verbleibende technische Aspekte vor einer Implementierung einer CO₂ Absorptionsanlage in der Glasindustrie berücksichtigt werden. Vor allem der hohe O₂-Gehalt im Abgas kann die oxidative Degeneration von MEA erheblich verstärken. In der Kraftwerkstechnik sind Rest-O₂-Gehalte von 3,8 Vol.-% üblich, während diese bei der be-

trachteten Glasindustrieanlage bei 20,5 Vol.-% liegen. Eine verstärkte MEA-Degeneration führt zu einer zu Verunreinigungen durch MEA-Rückstände im CO₂-Produktstrom, sowie zu anderen zu erhöhten Kosten für die laufende Erneuerung des MEA. Diesen Einschränkungen kann durch einen Wechsel des MEA-basierten Absorptionsmittels begegnet werden. Gerade ein Austausch des primären Amins MEA durch sekundäre oder tertiäre Amine wie beispielsweise Methyl-diethanolamin (MDEA) oder Gemische wie Methyl-diethanolamin Piperazin (MDEA-PZ) bietet sich hierfür an. Diese weisen nicht nur höhere Beständigkeit gegenüber thermischer oder chemischer Degradation auf, sondern ermöglichen zugleich auch eine höhere CO₂-Beladung der Waschmittellösung bei einem gleichzeitig verringertem Desorptionswärmebedarf. Dieser liegt beispielsweise für MDEA-PZ bei nur 2,6 GJ/t CO₂, während der von MEA bei 3,4 GJ/t CO₂ liegt [137, 138]. Somit könnte ein Wechsel des Absorptionsmittels nicht nur die chemische Beständigkeit verbessern, sondern auch den Energiebedarf und damit die CO₂-Abscheidungskosten weiter senken.

Der Energiebedarf der Desorption, sowie des gesamten Absorptionsverfahrens könnte zudem durch weitere Prozessverbesserungen optimiert werden. In der Literatur werden verbesserte Konstruktionen für Lean-/Rich-Wärmeübertrager, die Rückverdichtung von Prozessdampf zur Desorption, sowie Split-Stream Verfahren als weitere Optimierungsoptionen beschrieben [133, 134]. Weitere Verbesserungen der Verfahrenstechnik können zudem durch eine Erhöhung der Absorptionsmittelkonzentration im Waschmittel erreicht werden. Bei der in dieser Arbeit diskutierten Anlage wurde von 30 Gew.-% MEA in wässriger Lösung ausgegangen, da dieses Gemisch als Standardwaschmittel in etablierten Anlagen eingesetzt wird. In [118] wird eine Erhöhung der MEA-Konzentration auf 40 Gew.-% als Optimierungsoption vorgeschlagen, um zum einen die Abscheiderate und die CO₂-Beladungskapazität des Waschmittels zu erhöhen, aber auch durch reduzierte Gas- und Flüssigkeitsströme in der Anlage von verringerten Pumpen- und Leitungskapazitäten zu profitieren. Ob diese Erhöhung der Absorptionsmittelkonzentration auch bei einem Austausch des MEA durch MDEA oder MDEA-PZ sinnvoll ist, muss in aufbauenden Arbeiten geprüft werden.

Die verbleibenden technischen Herausforderungen bieten somit die Möglichkeit, Anlagendimensionen und Investitionskosten sowie den Material und Energiebedarf von CO₂ Abscheideanlagen in der Glasindustrie weiter zu verringern. Dadurch entstehen zugleich vielversprechende Optionen die spezifischen Gesamtkosten von 38 - 39 €/t CO₂ weiter zu senken.

6.3 Technische und wirtschaftliche Bewertung des PtM Verfahrens

Die techno-ökonomische Analyse für das in Abschnitt 4.3 beschriebene PtM Verfahren für Oxyfuel-Glasschmelzprozesse wurde aufbauend auf der selben Fallstudie wie das PtH₂-Verfahren untersucht. Daher werden die Ergebnisse der angestellten Untersuchungen im Folgenden nach der selben Methodik dargestellt. Dabei wird zunächst auf die Veränderungen des spezifischen Energiebedarfs, sowie anschließend auf die daraus resultierenden Veränderungen der CO₂-Emissionen eingegangen. Abschließend wird eine ökonomische Bewertung vorgenommen.

Für das PtM Verfahren wurden keine Untersuchungen zu Einflüssen auf Verbrennungseigenschaften angestellt. Wenn die nach der Methanisierung vorliegende SNG Zusammensetzung den Anforderungen an Gasqualitäten nach DVGW Arbeitsblatt G 260 - Gasbeschaffenheit [62] entspricht (siehe Abschnitt 3.5.3), so ist zunächst von einer vergleichbaren Brennstoffqualität wie bei bisher etablierten Verbrennungsprozessen auszugehen. Darüber hinaus gehende Einflüsse wie beispielsweise verringerte Anteile an höherkettigen Kohlenwasserstoffen bedürfen detaillierter Untersuchungen mit Methoden der Fluidodynamik und können Gegenstand weiterführender wissenschaftlicher Arbeiten sein.

6.3.1 Veränderung des spezifischen Energiebedarfs

Im Ausgangszenario wurde ein spezifischer Energiebedarf des Oxyfuel-Schmelzverfahrens von insgesamt 1.425 kWh/t Glas berechnet (vergleiche Abschnitt 6.1.3). Darin enthalten ist der Energiebedarf der O₂-Erzeugung durch Luftzerlegungsanlagen (ASU) mit 115 kWh/t Glas, der Energiebedarf für die elektrische Zusatzheizung (EZH) der Schmelzwanne mit 118 kWh/t Glas, sowie der durch Erdgasverbrennung gedeckte Anteil von 1.192 kWh/t Glas (siehe Abbildung 6.8. links).

Die Integration des PtM-Verfahrens, mit den wesentlichen Prozessschritten Elektrolyse und Methanisierung erhöhen bedingt durch deren Energiebilanz und Wirkungsgrade den spezifischen Endenergiebedarf des Glasschmelzverfahrens. Gleichzeitig entsteht durch die O₂-Erzeugung der Elektrolyse ein Synergieeffekt, der den Energiebedarf für die bisherige O₂-Erzeugung aus ASU eliminiert. Verbleibender O₂-Bedarf, der durch die überstöchiometrische Verbrennung bei λ -Werten von 1,02 - 1,08 entsteht, macht den Betrieb einer ASU-Anlage wirtschaftlich uninteressant und kann durch etablierte O₂-Lieferketten kompensiert werden.

Insgesamt erhöht sich somit der spezifische Energiebedarf des Oxyfuel-Schmelzverfahrens nach der Integration der PtM-Prozesskette auf 2.034 kWh/t Glas. Dieser rund 43 %

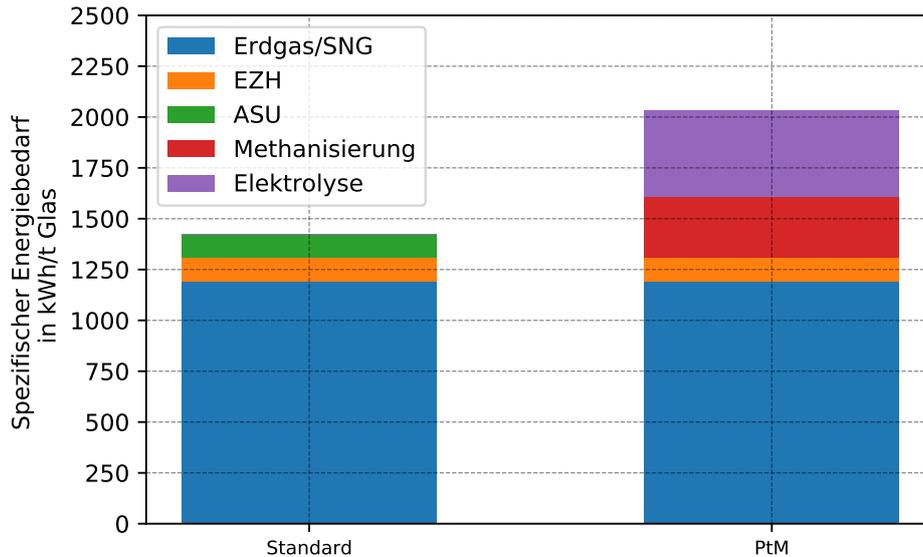


Abbildung 6.8: Berechnete Veränderung des spezifischen Energiebedarfs der Glasschmelze durch die Integration eines PtM-Verfahrens in die Glasindustrie. Wichtige Einflussgrößen sind die Methanisierung und die Elektrolyse. [139]

Anstieg entfällt mit 426 kWh/t Glas auf den Energiebedarf der Elektrolyse und mit 298 kWh/t Glas auf die Methanisierung (siehe Abbildung 6.8, rechts).

Diese Steigerung des Energiebedarfs, sowie der Umstieg von der fossilen Primärenergiequelle Erdgas zu elektrischem Strom führt zu einem insgesamt deutlich erhöhten elektrischen Energiebedarf für Glas-OEM, der bei der Wirtschaftlichkeitsberechnung des PtM-Verfahrens entsprechend berücksichtigt werden muss.

6.3.2 Einfluss auf spezifische CO₂-Emissionen

Für das konventionelle Oxyfuel-Glaschmelzverfahren wurden hier insgesamt spezifische CO₂-Emissionen von 418 kg CO₂-eq./t Glas ermittelt. Davon sind 80 kg CO₂-eq./t Glas auf Emissionen zurückzuführen, die durch Carbonatreaktionen während der Gemengesmelze entstehen. Weitere 50 kg CO₂-eq./t Glas entstehen durch den Strombezug für die EZH aus dem deutschen Energiemix, der mit spezifischen Emissionen von derzeitigen 0,427 kg CO₂-eq./kWh angenommen wurde [127]. Da der Energiebedarf der ASU ebenfalls durch Strom aus diesem Energiemix gedeckt wird, trägt dieser Verfahrensschritt mit weiteren 49 kg CO₂-eq./t Glas zum Gesamtbedarf bei. Der größte Anteil der Emission entsteht durch die Verbrennung von fossilem Erdgas mit rund 239 kg CO₂-eq./t Glas. Die spezifischen Emissionen des konventionellen Oxyfuel-Glaschmelzverfahrens sind in Abbildung 6.9, links, dargestellt.

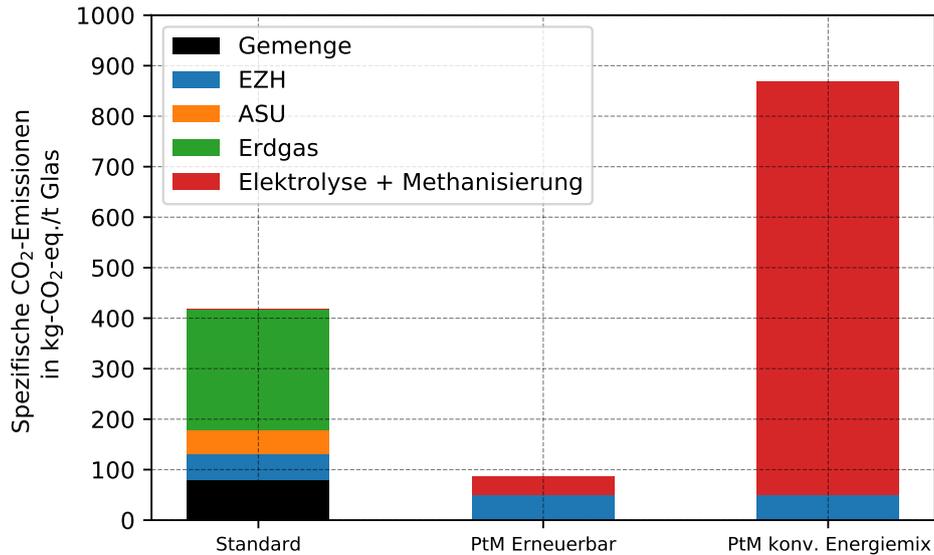


Abbildung 6.9: Berechnete spezifische CO₂-Emissionen der Glasschmelze durch die Integration eines PtM-Verfahrens. Eine deutliche Reduktion der CO₂-Emissionen ist nur erreichbar, wenn Energie aus erneuerbaren Quellen genutzt wird. Bei konventionellem Energiemix (0,427 kg CO₂-eq./kWh) verdoppeln sich die CO₂-Emissionen.

Das entwickelte PtM-Verfahren für die Glasindustrie sieht vor, dass der Energiebedarf der Prozessschritte Elektrolyse und Methanisierung durch erneuerbare Energiequellen, die im Rahmen einer Fallstudie angenommen wurden, gedeckt wird (siehe Abschnitt 6.3.3). Dieser Strommix kann mit spezifischen Emissionen von 0,019 kg CO₂-eq./kWh angenommen werden [26]. Aufgrund des dadurch deutlich erhöhten Anteils an erneuerbaren Energiequellen im Verfahren verbleiben spezifische Emissionen von 36 kg CO₂-eq./t Glas für Elektrolyse und Methanisierung. Die Energieversorgung der EZH wird weiterhin durch den konventionellen Energiemix aus dem deutschen Strommix mit 0,427 kg CO₂-eq./kWh gedeckt. Dadurch verbleiben spezifische Emissionen von 50 kg CO₂-eq./t Glas für die EZH. Durch die Reduktion der CO₂-Emissionen aufgrund der CO₂-Absorptionsanlage mit einem Abscheidegrad von 90 % werden auch die CO₂-Emissionen aufgrund der Gemengereaktionen deutlich reduziert. Für diese Emissionsquelle verbleiben nach der Integration des PtM-Verfahrens noch 1 kg CO₂-eq./t Glas. Insgesamt belaufen sich die spezifischen Emissionen bei einer erneuerbaren Energieversorgung des PtM-Verfahrens auf 91 kg CO₂-eq./t Glas. Dies entspricht einer Reduktion der spezifischen Emissionen um 78 % im Vergleich zum konventionellem Verfahren.

Neben einer rein erneuerbaren Energieversorgung des PtM-Verfahrens ist eine Deckung des dafür erforderlichen Energiebedarfs aus dem deutschen Stromnetz denkbar. Dieser

Ansatz kann aus wirtschaftlichen Gründen sinnvoll sein, wenn das PtM-Verfahren nur in Phasen günstiger Stromkosten an den Day-Ahead oder Intraday Märkten betrieben wird (siehe Abschnitt 6.3.3). Aus ökologischen Gesichtspunkten hätte dies zur Folge, dass die Emissionen der Energieversorgung für das PtM-Verfahren ebenfalls mit den oben bereits genannten 0,427 kg CO₂-eq./kWh veranschlagt werden müssen. Dadurch erhöhen sich die spezifischen Emissionen für die Energieversorgung von Elektrolyse und Methanisierung auf 818 kg CO₂-eq./t Glas. Insgesamt entstehen dann spezifische Emissionen von 872 kg CO₂-eq./t Glas für den Gesamtprozess. Dies würde eine Erhöhung der Emissionen um mehr als das Doppelte (+108 %) im Vergleich zum konventionellen Schmelzverfahren bedeuten. Aus ökologischen Gesichtspunkten ist die Deckung des Energiebedarfs des PtM-Prozess durch Netzbezug von Strom daher gegenwärtig noch nicht zielführend. Erst ein höherer Anteil an erneuerbarer Energieerzeugung im Strommix, der in reduzierten spezifischen Emissionen von < 0,190 kg CO₂-eq./kWh resultieren würde, würde eine ökologische Verbesserung gegenüber dem konventionellen Schmelzverfahren bedeuten.

6.3.3 Wirtschaftlichkeit: Grundlagen und Annahmen

Die Wirtschaftlichkeit der Integration von PtM-Verfahren in der Glasindustrie wird am Beispiel von zwei Szenarien betrachtet. Im ersten werden nur erneuerbare Energiequellen für die Stromversorgung von Elektrolyse und Methanisierung verwendet. Dieses Szenario wird analog zur bereits in Abschnitt 6.1.5 beschriebenen Fallstudie für den Standort Steinberg am Wald in Bayern untersucht. Technische Parameter wie die erforderliche Elektrolyseleistung und Wasserstoffspeicherkapazitäten werden in diesem Szenario ebenfalls durch die bereits beschriebenen Optimierungsmodelle bestimmt (Abschnitt 5.9).

Im zweiten Szenario wird angenommen, dass die Stromversorgung des PtM-Verfahrens mittels des gegenwärtigen deutschen Strommix aus dem konventionellem Energienetz stattfindet. Trotz der Einschränkungen dieses Szenarios hinsichtlich ökologischer Gesichtspunkte (siehe Abschnitt 6.3.2), können wirtschaftliche Gründe für eine schnellere Umsetzung dieser Betriebsstrategie bei Glas-OEMs sprechen.

Stromgestehung aus erneuerbaren Energien

Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des PtM Verfahrens in der Glasindustrie sind die Stromkosten zur Deckung des Energiebedarfs der Elektrolyse. Dieser Strom kann entweder durch regenerative Quellen wie WKA und PV erzeugt werden, oder aus dem Energienetz durch den jeweils vorherrschenden Strommix aus konventioneller fossiler Erzeugung und erneuerbaren Energiequellen bezogen werden. In beiden Fällen sind die

spezifischen Kosten in €/kWh entscheidender Faktor.

In Abschnitt 6.1.5 konnte gezeigt werden, dass die bestehenden erneuerbaren Energiequellen der gewählten Fallstudie nicht ausreichend sind, um den Energiebedarf der Elektrolyse bei 100 Vol.-% H₂ als Brennstoff zu decken. Schon bei 25 Vol.-% H₂ im Brennstoffgemisch wurden 53 % der während eines TRYs erzeugten Energie dieser Anlagen genutzt (siehe Tabelle 6.2). Daher wurde ein Repowering-Szenario für die bestehenden Windkraftanlagen und Freiflächen-Photovoltaikanlagen des untersuchten Energieparks Hirschberg entwickelt. In diesem Szenario werden die beiden bestehenden AN-Bonus 600 Windkraftanlagen, sowie die AN Bonus 1000 Anlage durch 14 Siemens SWT-4.0-130 Anlagen mit einer Nabenhöhe von jeweils 90 m ersetzt. Die jeweils 4.000 kW Nennleistung dieser Anlagen summieren sich somit auf eine installierte Windkraftanlagenleistung von 46 MW. Zugleich wurde eine Erweiterung der bestehenden Freiflächen-Photovoltaikanlagen von bisher 3.500 kW auf 14 MW angenommen. Insgesamt steht somit eine Nennleistung aus erneuerbaren Energiequellen von 66 MW nach dem Repowering Szenario zur Verfügung.

Die Modellierung nach der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Methodik resultiert in dem in Abbildung 6.10 dargestelltem Erzeugungsprofil des Repowering-Szenarios. Insgesamt werden durch die erweiterten regenerativen Energiequellen ca. 133 GWh während eines TRYs an elektrischer Energie produziert. Da keine Investitions- und Betriebskosten für das Re-Powering Szenario der erneuerbaren Energiequellen verfügbar sind, wurden Stromgestehungskosten aus [129] übernommen. Hier werden für die Stromgestehungskosten aus Freiflächenphotovoltaikanlagen 0,03 - 0,11 €/kWh und für Windkraftanlagen 0,04 - 0,08 €/kWh angegeben. Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden 0,06 €/kWh sowohl für die Stromgestehungskosten von Freiflächenphotovoltaikanlagen, als auch für Windkraftanlagen gewählt.

Vermiedene Kosten

Den Kosten für Anlagen, Strom und Betriebsstoffe für das PtM-Verfahren stehen Einsparungen durch vermiedene Einkaufskosten für Erdgas, Sauerstoff und gegebenenfalls Emissionszertifikate gegenüber. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Oxyfuel-Schmelzwanne weist einen Erdgasbedarf von rund 4,2 Mio. Nm³/Jahr, einen Sauerstoffbedarf von rund 9,3 Mio. Nm³/Jahr und CO₂-Emissionen von 8.407 t CO₂-eq./Jahr auf.

Die Kosten von Erdgas unterlagen während des Untersuchungszeitraums (2022) der vorliegenden Arbeit aufgrund politisch weitreichender Ereignisse, sowohl weltweit als auch in Europa, starken Schwankungen. Während vor der COVID19-Pandemie Erdgaspreise

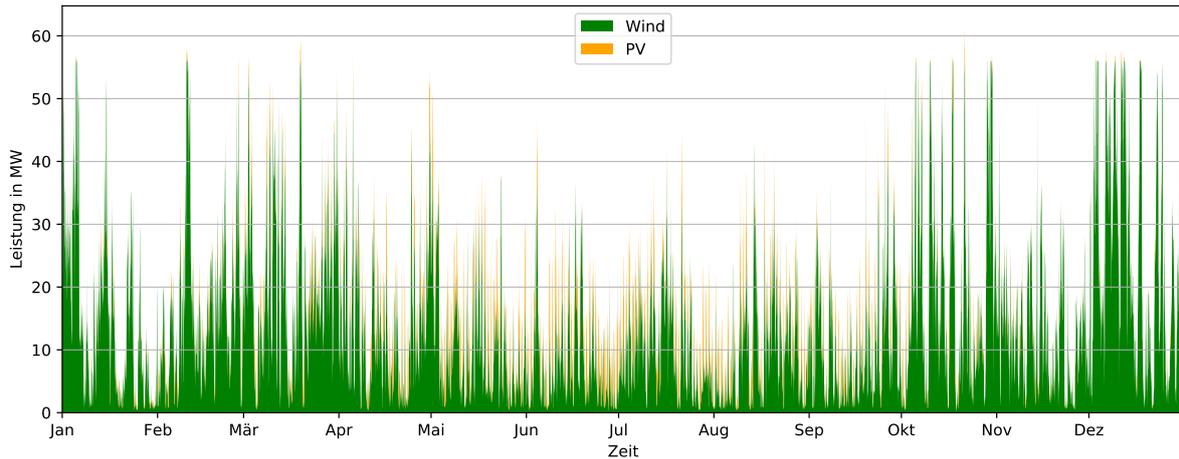


Abbildung 6.10: Erzeugungsleistung von erweiterten Windkraft- und Photovoltaikanlagen während eines Testreferenzjahres am Standort der PtM-Fallstudie (Steinberg am Wald, Bayern, Deutschland. Länge: 50.404387° Breite: 11.332333° WGS84).[26]

Tabelle 6.11: Parameter für Einsparungen durch die Integration eines PtM-Verfahrens in Oxyfuel-Glasschmelzverfahren. NG 2018 und NG 2022 beziehen sich auf Erdgaskosten im Jahr 2018 und 2022.

	Menge	Spezifische Kosten	Gesamtkosten
NG 2018	4.203.455 Nm ³	0,36 €/Nm ³	1.513.244 €
NG 2022	4.203.455 Nm ³	2,20 €/Nm ³	9.247.601 €
Sauerstoff	9.300.677 Nm ³	0,125 €/Nm ³	1.162.585 €
CO ₂ -Emissionen	8.407 t CO ₂ -eq.	82,00 €/t CO ₂ -eq.	689.367 €

von 0,36 €/Nm³ marktüblich waren, so lagen diese im August 2022 bei 2,20 €/Nm³. Neben der COVID19-Pandemie wurden die Preise vor allem durch Lieferengpässe durch den Russland-Ukraine Konflikt befeuert. Aufgrund der Unsicherheiten, die mit derartigen Ereignissen verbunden sind, wurde ein Erdgas-Einkaufsszenario 2022 (NG 2022) mit 2,20 €/Nm³ und ein Erdgas-Einkaufsszenario 2018 (NG 2018) mit 0,36 €/Nm³ definiert. Wie aus Tabelle 6.11 hervorgeht, betragen die Erdgaskosten im NG 2018 Szenario rund 1,5 Mio. € und im NG 2022 Szenario rund 9,2 Mio. €. Damit liegen zwischen NG 2018 und NG 2022 sechsfach höhere Kosten für die Beschaffung von Erdgas für Glas-OEM. Diese Kostenentwicklungen verdeutlichen die Ausmaße der in Europa entstandenen Energiekrise durch jüngste politische Ereignisse.

Die Kosten für Sauerstoff wurden bei den Untersuchungen zum PtH₂-Verfahren in der Glasindustrie mit 0,10 €/Nm³ angenommen [26]. Für die Wirtschaftlichkeitsberechnun-

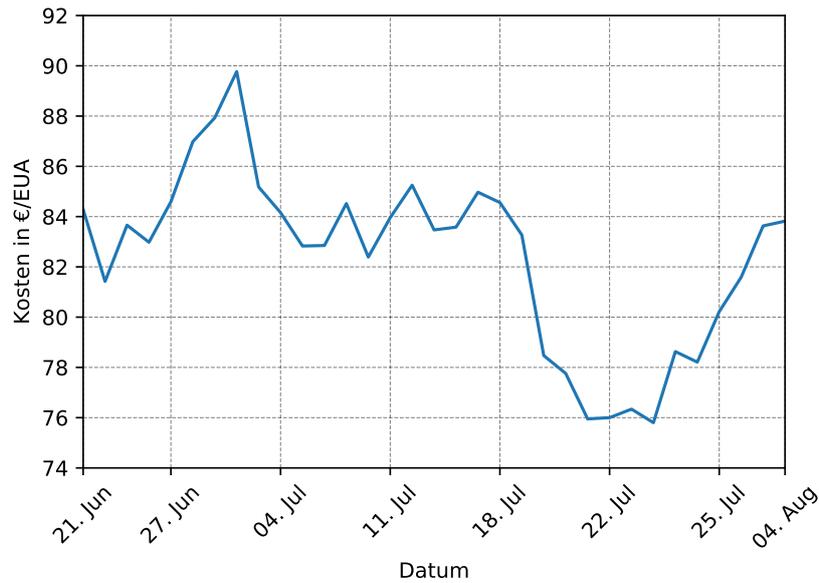


Abbildung 6.11: Kosten für CO₂-Emissionszertifikate Juni - August 2022 [140].

gen des PtM-Verfahrens wurden diese Kosten um 0,025 €/Nm³ auf 0,125 €/Nm³ erhöht, um auch hier gestiegene Energiekosten zu berücksichtigen. Damit wurden für die in diesem Rahmen untersuchte Oxyfuel-Schmelzwanne, Kosten von rund 1,16 Mio. € berechnet (siehe Tabelle 6.11).

Bislang entstanden für Glas-OEMs keine direkten Kosten im Rahmen des Europäischen Emissionshandels, da dieser Industriesektor als Carbon-Leakage gefährdete Branche eingeordnet wurde. Dennoch müssen entstandene Emissionen im Rahmen des Emissionshandelssystems EU-ETS von Glas-OEMs berichtet werden. Die jeweiligen Emissionszertifikate werden den Unternehmen dann kostenlos zugeteilt. Mit der 4. Handelsperiode des EU-ETS wurde diese Menge an kostenlosen Zertifikaten jedoch bereits deutlich reduziert. Für die nächsten Handelsperioden ist eine weitere Reduktion dieser frei verfügbaren Zertifikate vorgesehen, was zu einer entsprechenden Erhöhung der Handelspreise geführt hat. In dieser Arbeit wird daher angenommen, dass zukünftig reale Kosten für Glas-OEMs entstehen. Diese wurden aufgrund der Handelspreise von CO₂-Emissionszertifikaten, sogenannten European Union Allowances (EUA) im Juli und August 2022 mit 82,00 €/t CO₂-eq. angenommen (siehe Abbildung 6.11). Dadurch entstehen Gesamtkosten von rund 690.000 €/Jahr, die durch die Integration eines PtM-Verfahrens vermieden werden können. Verglichen mit den Gesamtkosten für Erdgas und Sauerstoff von rund 2,66 Mio. € (NG 2018), beziehungsweise 10,7 Mio. € (NG 2022) sind diese Kosten für CO₂-Emissionszertifikate somit vergleichsweise gering.

Betriebs- und Investitionskosten des PtM Verfahrens

Die thermische Brennerleistung der im vorliegenden Fall untersuchten Oxyfuel-Schmelzwanne liegt bei 4.965 kW. Folglich ist ein Methanisierungsreaktor mit 5 MW, bezogen auf den Heizwert des produzierten SNG ausreichend, um die Schmelzwanne zu versorgen. In [141] werden spezifische Investitionskosten (CAPEX) von 580 €/kW thermisch für thermokatalytische Methanisierungsreaktoren angegeben. Somit werden die Investitionskosten für den Methanisierungsreaktor im entwickelten PtM-Verfahren mit 2,90 Mio. € veranschlagt. Da die Methanisierung auf konstante Eduktgas-Versorgung angewiesen ist, muss das dynamische Verhalten der erneuerbaren Energiequellen durch einen H₂-speicher kompensiert werden. Die Methanisierungsleistung ist damit in beiden Wirtschaftlichkeitsszenarien konstant und kann folglich mit identischen Investitionskosten angesetzt werden. Die Optimierungsmodelle errechneten für die in Abbildung 6.10 gezeigten Erzeugungsprofile der erneuerbaren Energiequellen eine wirtschaftlich optimale Elektrolyseleistung von 13,6 MW und eine erforderliche H₂-Speicherkapazität von 809 MWh. Randbedingungen für diese Optimierung waren die in Abschnitt 6.3.3 beschriebenen Stromgestehungskosten von 0,06 €/kWh dieser erneuerbaren Energiequellen, sowie spezifische Investitionskosten von 900 €/kW für die Elektrolyse, sowie 11,00 €/kWh für H₂-Speicherkapazitäten. Daraus resultieren Investitionskosten von 12,25 Mio. € für die Elektrolyse, sowie 8,90 Mio. € für die erforderliche H₂-Speicherkapazität im Szenario mit erneuerbarer Energieversorgung.

Wird für die Energieversorgung des PtM-Verfahrens konventioneller Strom aus dem Netz bezogen, so wird in der vorliegenden Arbeit eine konstante Betriebsweise für die Elektrolyse angenommen. Die erforderliche Elektrolyseleistung muss eine konstante H₂-Versorgung der Methanisierung sicherstellen. Aufgrund der konstanten H₂-Produktion aus dieser Betriebsstrategie der Elektrolyse ist kein H₂-Speicher für das Netzszenario erforderlich. Mit Hilfe der entwickelten Simulationsmodelle wurde die somit erforderliche Elektrolyseleistung zu 8,9 MW bestimmt. Daraus resultieren Investitionskosten von 8,48 Mio. € für die Elektrolyse im Netzszenario.

Die Leistungsdaten und Investitionskosten für die Verfahrenskomponenten des PtM-Verfahrens für die untersuchten Energieversorgungsszenarien sind in Tabelle 6.12 dargestellt.

6.3.4 Wirtschaftlichkeit erneuerbare Energieversorgung

Im Folgenden wird die Wirtschaftlichkeit bei einer erneuerbaren Energieversorgung des PtM-Verfahrens für die Glasindustrie betrachtet. Die Investitionskosten (CAPEX) der

Tabelle 6.12: Berechnete Investitionskosten und technische Daten für verfahrenstechnische Komponenten der jeweils betrachteten Energieversorgungsszenarien

Szenario	Erneuerbare		Netzversorgung	
	Erforderlich	Kosten	Leistung	Kosten
Methanisierung	5,00 MW	2,90 Mio. €	5,00 MW	2,90 Mio. €
H ₂ -Speicher	809 MWh	8,90 Mio. €	nicht Erf.	-
Elektrolyse	13,60 MW	12,25 Mio. €	8,90 MW	8,48 Mio. €
Gesamtkosten:		24,00 Mio. €		11,38 Mio. €

verfahrenstechnischen Komponenten für den PtM-Prozess werden zunächst durch die in Abschnitt 5.8 beschriebenen Methodiken in jährliche Abschreibungskosten umgelegt. Demnach resultieren die gesamten CAPEX von rund 24,0 Mio. € in jährlichen Abschreibungen von ca. 1,9 Mio.€/Jahr. Die Betriebskosten der jeweiligen Verfahrenskomponenten wurden aus [141] mit 3 % der CAPEX pro Jahr übernommen. Dies entspricht Betriebskosten von 720.000 €/Jahr für den gesamten PtM-Prozess. Davon entfallen 368.000 €/Jahr auf die Elektrolyse, 267.000 €/Jahr auf den H₂-Speicher und 87.000 €/Jahr auf die Methanisierung (siehe Tabelle 6.13). In Summe entstehen jährliche Kosten von rund 2,65 Mio.€/Jahr alleine durch Abschreibung und Betriebskosten.

Hinzu kommen weitere Ausgaben für Betriebsmittel. Diese setzen sich im Wesentlichen aus dem Strom- und Wasserbedarf der Elektrolyse, sowie den Kosten für das abgeschiedene CO₂ zur Methanisierung zusammen. Der Strombedarf der Elektrolyse konnte mit Hilfe der Simulationsmodelle in einem TRY zu 78 GWh berechnet werden. Bei den oben beschriebenen spezifischen Kosten von 0,06 €/kWh resultiert dies in jährlichen Kosten von rund 4,7 Mio. €. Der Wasserbedarf beträgt ca. 14.200 m³. Bei einem angenommenen Wasserpreis von 0,50 €/m³, nach [26], resultiert dies in jährlichen Kosten von rund 7.000 €. Für die Methanisierung wird eine CO₂-Menge von 8.662 t/Jahr benötigt. Nach den in Abschnitt 6.2 ermittelten Abscheidekosten von 38,07 €/t CO₂ in Verbindung mit Abwärmenutzung des Methanisierungsreaktors resultiert dies in rund 330.000 €/Jahr. Insgesamt summieren sich die Kosten für Betriebsmittel somit auf rund 5,0 Mio. €/Jahr (siehe Tabelle 6.13).

Mit Hilfe der entwickelten Simulationsmodelle kann berechnet werden, dass im Szenario erneuerbare Energieversorgung während eines TRYs rund 1.500 t, oder 17,6 Mio. Nm³ Wasserstoff durch die Elektrolyse produziert werden. Werden die jährlichen Abschreibungskosten und OPEX der Elektrolyse umgelegt, so resultiert dies in H₂-Gestehungskosten von 4,44 €/kg. Aus dieser H₂-Menge werden mit 8.622 t CO₂ rund 3.151 t SNG

Tabelle 6.13: Berechnete Gesamtkostenstruktur des PtM Verfahrens bei erneuerbarer Energieversorgung

Position	CAPEX		OPEX	Summe
	Gesamtkosten €	Annuität €/Jahr	€/Jahr	€/Jahr
Elektrolyse	12.251.000	367.527	368.000	
H ₂ -Speicher	8.900.000	714.186	267.000	
Methanisierung	2.900.000	232.704	87.000	
Summe:		1.929.935	721.538	2.651.473
Betriebsmittel	Bedarf	Spezifische Kosten	Gesamtkosten €/Jahr	
Strom	78 GWh	0,06 €/kWh	4.695.840	
Wasser	14.167 m ³	0,50 €/m ³	7.084	
CO ₂	8.662 t	38,07 €/t CO ₂	329.762	
Summe:			5.032.686	7.684.159
Vermiedene Ausgaben	Erdgas	Sauerstoff	CO ₂ -Zertifikate	
NG 2018	1.513.244 €	1.162.585 €	689.367 €	3.365.195
NG 2022	9.247.601 €	1.162.585 €	689.367 €	11.099.552

oder 4,40 Mio Nm³ SNG synthetisiert. Dies resultiert in SNG Gesteungskosten von 1,75 €/Nm³. Diese spezifischen Gesteungskosten liegen unter den Einkaufskosten von 2,20 €/Nm³ für das Erdgaskostenszenario NG 2022 und über den 0,36 €/Nm³ des Kostenszenarios NG 2018.

Summiert stehen somit jährliche Ausgaben für CAPEX und OPEX von rund 7,68 Mio. € Einsparpotentialen von rund 3,36 Mio. € (NG 2018), beziehungsweise 11,10 Mio. € (NG 2022) gegenüber. Dies verdeutlicht, dass die Integration von PtM-Verfahren in die Glasindustrie aufgrund der wirtschaftlichen Randbedingungen noch vor wenigen Jahren keine Rentabilität aufgewiesen hätten. Aktuelle Energiepreise hingegen ermöglichen ein Einsparpotential von rund 3,42 Mio. €/Jahr.

6.3.5 Wirtschaftlichkeit Energieversorgung konventioneller Strommix

Die strategische elektrische Energiebeschaffung ist bei Glas-OEM in der Regel ein Mix aus langfristigen Stromlieferverträgen auf den Future-Strommärkten, kurzfristigen Spot-Markt Beschaffungen und gegebenenfalls ergänzenden Lieferverträgen aus erneuerbaren Energiequellen (PPA). Die physikalischen Lieferungen der eingekauften Strommengen erfolgen unabhängig von den jeweiligen Märkten über das konventionelle Stromnetz.

Das in Abschnitt 6.3.4 beschriebene Szenario ausschließlich erneuerbarer Energieversorgung aus Energiequellen in der unmittelbaren Umgebung kann aus politischen Gründen schwer umsetzbar sein. Somit verbleibt der stromnetzgebundene Betrieb eines PtM-Verfahrens für Glas-OEM als Option. Trotz der hohen CO₂-Emissionen, die der netzgebundene Betrieb des PtM-Prozesses verursacht, kann diese Betriebsart für einen Glas-OEM wirtschaftlich attraktiv sein. Ein daraus folgender kontinuierlicher Betrieb von Elektrolyse und Methanisierung reduziert die erforderliche Elektrolyseleistung und damit verbundene Investitionskosten, und macht gleichzeitig einen H₂-Speicher obsolet. Wie aus Tabelle 6.12 hervorgeht, reduzieren sich damit die Investitionskosten um mehr als die Hälfte der Kosten des Szenarios mit erneuerbarer Energieversorgung, auf 11,4 Mio. €. Die vermiedenen Investitionen für die H₂-Speicherung und die reduzierte Elektrolyseleistung führen gleichzeitig zu reduzierten Abschreibungs- und Betriebskosten, wie aus Tabelle 6.14 hervorgeht.

Tabelle 6.14: Berechnete Gesamtkostenstruktur des PtM Verfahrens bei erneuerbarer Energieversorgung

Position	CAPEX		OPEX	Summe
	Gesamtkosten €	Annuität €/Jahr	€/Jahr	€/Jahr
Elektrolyse	8.035.714	644.807	241.071	
Methanisierung	2.900.000	232.704	87.000	
Summe:		877.510	328.071	1.205.581
Betriebsmittel	Bedarf	Spezifische Kosten	Gesamtkosten €/Jahr	
Strom	78 GWh	var.	var.	
Wasser	14.167 m ³	0,50 €/m ³	7.084	
CO ₂	8.662 t	38,07 €/t CO ₂	329.762	

Die Abschreibungskosten betragen im Netzbetrieb-Szenario rund 900.000 €/Jahr und die Betriebskosten weitere rund 300.000 €/Jahr. Daraus ergeben sich jährliche Fixkosten von ca. 1,2 Mio. €/Jahr. Um die Oxyfuel-Schmelzwanne kontinuierlich und voll-

ständig aus dem PtM-Verfahren mit SNG und Sauerstoff versorgen zu können, muss die selbe H_2/O_2 - und SNG-Menge wie im in Abschnitt 6.3.4 beschriebenen Szenario der erneuerbaren Energieversorgung erzeugt werden. Aus der verringerten Elektrolyseleistung, sowie der kontinuierlichen Betriebsweise folgen geringfügig weniger Verluste durch das Teillastverhalten der Elektrolyse. Dies reduziert den Strombedarf der Elektrolyse um ca. 50.000 kWh/Jahr im Vergleich zum Bedarf in Tabelle 6.13. Der Bedarf an Wasser und CO_2 bleibt aufgrund des Gesetzes der Massenerhaltung unverändert. Vermiedene Ausgaben für Erdgas, Sauerstoff und CO_2 -Zertifikate sind ebenfalls redundant zu den Angaben in Tabelle 6.13.

Aufgrund des Einkaufs von Strom Handelsmärkten ist der spezifische Strompreis im vorliegenden Szenario jedoch variabel. In Abbildung 6.12 sind die spezifischen SNG-Gestehungskosten als Funktion des Stromeinkaufspreises dargestellt.

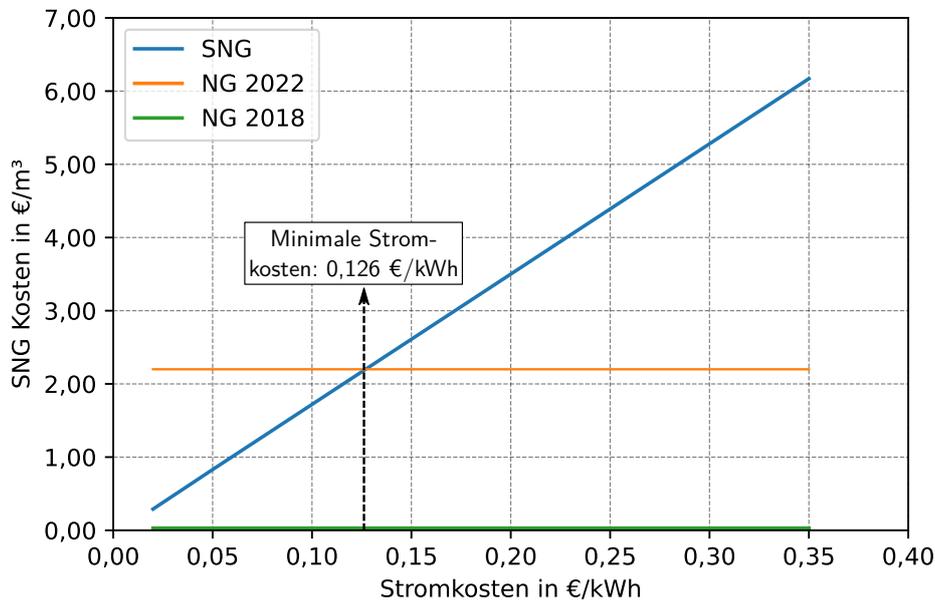


Abbildung 6.12: Einfluss der Stromkosten auf die SNG-Gestehungskosten bei Strombezug aus dem Netz mit Berücksichtigung von vermiedenen Ausgaben für O_2 -Erzeugung und CO_2 -Emissionszertifikate. Bei Strombezugskosten von $< 0,126$ €/kWh ist SNG aus PtM-Verfahren günstiger als gegenwärtig Erdgaskosten von $2,20$ €/m³ oder $0,20$ €/kWh.

Um einen Einsparungseffekt gegenüber einer konventionellen Energieversorgung des Oxyfuel-Schmelzsystems zu erzielen, müssen die SNG-Gestehungskosten kleiner als die Einkaufskosten von Erdgas, abzüglich der vermiedenen Ausgaben für Sauerstoff und CO_2 -Zertifikate sein. Dies würde für die Erdgaskosten des NG 2018 Szenarios eine Wirtschaftlichkeit des PtM-Verfahrens nur bei negativen Stromeinkaufspreisen ermöglichen.

Hingegen wird durch die erheblich gestiegenen Erdgaskosten im NG 2022 Szenario eine Wirtschaftlichkeit des PtM-Verfahrens bei einem Strompreis von $< 0,126$ €/kWh erreicht.

Diese niedrigen Stromkosten konnten in den Jahren vor politischen Ereignissen wie der COVID19-Pandemie oder dem Russland-Ukraine Konflikt als realistisch für Glas-OEMs angesehen werden. Allerdings sind steigende Stromkosten aufgrund möglicher Einschränkungen auf den Primärenergiemärkten in Europa, oder durch verstärkte Klimaschutzmaßnahmen zu erwarten. Eine Option, um in Zukunft Zugang zu niedrigen Strompreisen zu erhalten, ist der Stromeinkauf an kurzfristig volatilen Märkten, in Verbindung mit bedarfs- und prognosebasiert optimierten Betriebsstrategien von PtM-Verfahren. Voraussetzung dafür sind jedoch mindestens kurzzeitig (täglich) flexibilisierbare Lasten im PtM-Prozess, die beispielsweise durch eine Kombination von Batterie- und reduzierten H₂-Speichersystemen ermöglicht werden können. Diese Betriebsstrategien können auf Grundlage KI-basierter Algorithmen durch Analyse von Bedarf, Verfügbarkeiten und Kosten auf kurzfristigen Märkten geregelt werden. Diese Betriebsstrategie würde eine schnelle Implementierung des PtM-Verfahrens ermöglichen, während gleichzeitig zunehmend nachhaltige und netzstützende Mechanismen in das Stromsystem integriert werden.

6.3.6 Zusammenfassung der Untersuchungen zur techno-ökonomischen Analyse von PtM Verfahren in der Glasindustrie

Zusammenfassend können folgende Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen zur techno-ökonomischen Analyse von PtM-Verfahren in der Glasindustrie gezogen werden:

Nach der Integration eines PtM-Verfahrens steigt der spezifische Energiebedarf des untersuchten Glasschmelzprozesses um 43 % im Vergleich zum herkömmlichen Oxyfuel-Schmelzverfahren. Diese Steigerungen des Energiebedarfs sind vor allem auf die Wirkungsgrade von Elektrolyse und Methanisierung zurückzuführen, die Energieverluste mit sich bringen.

Durch die Deckung des Energiebedarfs des PtM-Verfahrens mit erneuerbaren Energien werden die spezifischen CO₂-Emissionen um mindestens 78 % reduziert. Bei Verwendung des aktuellen deutschen Strommix steigen die CO₂-Emissionen jedoch um mehr als das Doppelte (+208 %) im Vergleich zu etablierten Schmelzverfahren. Erst bei einem spezifischen Emissionsfaktor von $< 0,190$ kg CO₂-eq./kWh für den zugrundeliegenden Strommix sinken die spezifischen Emissionen des PtM-Verfahrens in der Glasindustrie unter die des konventionellen, erdgasbasierten Schmelzverfahrens.

Bei der Verwendung erneuerbarer Energiequellen sind die berechneten SNG Produktionskosten von 1,76 €/Nm³ wirtschaftlich wettbewerbsfähig gegenüber den hohen Erdgaspreisen im Untersuchungszeitraum. Vermeidbare Erdgasausgaben sind derzeit der Hauptfaktor für eine positive Wirtschaftlichkeit, während die vermiedenen Sauerstoff- und CO₂ Zertifikatskosten als vernachlässigbar angesehen werden können. Bei der Verwendung von Strom aus dem Netz sind Kosten von < 0,126 €/kWh erforderlich, um ein rentables PtM-Verfahren im Vergleich zu konventionellen Energiequellen zu ermöglichen.

7 Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Integration verschiedener Power-to-Gas (PtG) Konzepte in der Glasindustrie untersucht. Dafür wurde zunächst auf Systemebene ein Integrationskonzept für ein Power-to-Hydrogen (PtH₂) Verfahren entwickelt, das eine schrittweise Erhöhung von Wasserstoffanteilen im verwendeten Brennstoffgemisch vorsieht. Darauf aufbauend wurde ein Verfahrenskonzept für die CO₂ Abscheidung aus den Rauchgasen von Glasschmelzwannen entwickelt. Dadurch kann abgeschiedenes CO₂ aus den Abgasen einer Glasschmelzwanne für die Methanisierung genutzt werden. Auf Basis dieses geschlossenen CO₂ Kreislaufs wurde ein Integrationskonzept für ein Power-to-Methan (PtM) Verfahren in Glasschmelzprozesse entwickelt. Ziel der Integration von PtG Verfahren in die Glasindustrie ist eine wirksame Reduktion der CO₂-Emissionen, sowie die intensive Nutzung fluktuierender erneuerbarer Energiequellen wie Photovoltaik- und Windkraftanlagen zu ermöglichen.

Zur Beurteilung der technischen und wirtschaftlichen Potentiale von zeitlich stark schwankenden erneuerbaren Energiequellen wurden numerische Modelle zur Simulation der untersuchten PtG) Konzepte in der Glasindustrie entwickelt. Diese Modelle umfassten transiente Simulationsmodelle für die wichtigsten Verfahrensschritte dieser PtG Konzepte. Die Modelle für Elektrolyse, Methanisierung und Oxyfuel-Glasschmelzwannen wurden auf Basis der objektorientierten Modellierungssprache Modelica entwickelt. Auf eine Diskretisierung der jeweiligen Prozessschritte wurde aufgrund des auf Systemebene bezogenen Ansatzes verzichtet. Die entwickelten Modelle wurden hinsichtlich ihrer verfahrenstechnischen Plausibilität anhand von Literaturdaten validiert und anschließend für die Betrachtung der verschiedenen PtG-Konzepte kalibriert. Durch diese Modellierungen konnten technische Randbedingungen der einzelnen Verfahrensschritte ermittelt und für wirtschaftliche Optimierungen der entwickelten PtH₂ und PtM Verfahren verwendet werden. Für die Optimierungen wurden Algorithmen des pythonbasierten Open Energy Modelling Framework (OEMOF) genutzt.

Neben den technischen und wirtschaftlichen Randbedingungen der beiden PtG Konzepte wurden für das PtH₂ Verfahren auch die Auswirkung eines erhöhten Wasserstoffanteils im Brennstoff auf Verbrennungseigenschaften und Ofeneffizienz untersucht. Dazu

wurden Heiz- und Brennwerte verschiedener Brennstoffgemische und insbesondere die adiabate Flammentemperatur mit Hilfe des Softwaretoolkits Cantera und des Gri-Mech 3.0 Algorithmus untersucht. Die Analyse der adiabaten Flammentemperaturen, sowie charakteristischer Offeneffizienzparameter konnte zeigen, dass ein schrittweiser Wechsel von Erdgas-Oxyfuel auf reine Wasserstoff-Oxyfuel Verbrennung nur zu geringfügigen Änderungen dieser untersuchten Parameter führt. Eine Umstellung von konventionellem Erdgas auf reinen Wasserstoff als Brennstoff ist somit für Oxyfuel-Prozesse aus verbrennungstechnischer Sicht weniger tiefgreifend als bisher angenommen. Allerdings führen die deutlich reduzierten Heiz- und Brennwerte von Brennstoffen mit hohen Wasserstoffanteilen zu einem verfahrenstechnischen Mehraufwand. Unter anderem müssen bestehende Rohrleitungs- und Fördersysteme für höhere Gasvolumenströme dimensioniert und gegen Wasserstoffversprödung bei hohen Betriebsdrücken ausgerüstet werden. Diese Maßnahmen sind mit zusätzlichen Investitionskosten verbunden.

Für die Modellierung, technische Optimierung und Dimensionierung einer CO₂ Abscheideanlage aus charakteristischen Abgaszusammensetzungen der Glasindustrie wurde die Prozesssimulationssoftware Aspen Plus verwendet. Die dadurch ausgelegte CO₂ Abscheideanlage für die Glasindustrie wurde mit einer Referenzanlage aus der Kraftwerkstechnik verglichen. So konnten mit Hilfe der Kostenabschätzung durch Skalierung die Investitions- und Betriebskosten einer aminbasierten CO₂ Absorptionsanlage für die Glasindustrie detailliert bestimmt werden. Aufgrund der deutlich geringeren Abgasvolumenströme in der Glasindustrie ist die CO₂ Abscheideanlage mit Investitionskosten von rund 1,6 Mio. € wesentlich weniger kostenintensiv als die Referenzanlage in der Kraftwerkstechnik (rund 147 Mio. €). Die vielfältigen Abwärmepotentiale in der Glasindustrie und innerhalb des PtM-Konzepts ermöglichen eine energieeffiziente und kostengünstige Bereitstellung der erforderlichen Wärme zur Desorption des CO₂ aus dem Waschmittel. Durch die reduzierten Investitionskosten, sowie diese optimierte Wärmebereitstellung können CO₂ Abscheidekosten von < 40 €/t CO_{2, sep.} aus Abgasen der Glasindustrie erreicht werden. Diese CO₂ Abscheidekosten liegen bedeutend unter denen von technisch verwandten CO₂ Separationsverfahren in beispielsweise der Zementindustrie, die mit rund 65 €/t CO_{2, sep.} angegeben werden [74]. Die geringen spezifischen CO₂ Abscheidekosten sind essentieller Faktor bei der Betrachtung der Wirtschaftlichkeit des entwickelten PtM Verfahrens für die Glasindustrie.

Mit Hilfe der techno-ökonomischen Optimierung konnten die Wirtschaftlichkeit des entwickelten PtH₂ und PtM Verfahrens für die Glasindustrie bewertet werden. Beide Verfahren wurden dafür anhand einer Fallstudie für einen ausgewählten Standort der deutschen Glasindustrie untersucht. Das PtH₂ Verfahren wurde dabei als Integrationskonzept in bestehende Infrastrukturen von Glasherstellern und vorhandenen erneuerbaren Ener-

giequellen betrachtet. Die Berechnungen ergaben, dass die vorhandenen Windkraftanlagen und Freiflächenphotovoltaikanlagen des untersuchten Standorts nicht ausreichen, um eine vollständige Dekarbonisierung einer Behälterglasschmelze mit reinem Wasserstoff als Brennstoff zu erreichen. Stattdessen können maximal 25 Vol.-% des Brennstoffs durch Wasserstoff aus erneuerbaren Energiequellen vor Ort bereitgestellt werden. Dadurch kann nur eine Reduktion der CO₂-Emissionen von rund 6 % erreicht werden, was zu entsprechend hohen CO₂-Vermeidungskosten von mehr als 700 €/t CO₂ führt. Eine Integration von PtH₂-Verfahren in die Glasindustrie ist unter den in der Fallstudie betrachteten Rahmenbedingungen daher nur dann wirtschaftlich sinnvoll, wenn die Erzeugungsleistung aus erneuerbaren Energiequellen deutlich erhöht wird. Aufgrund des Alters der bestehenden Windkraftanlagen (Baujahr 2001) ist jedoch der Neubau von leistungsfähigeren Anlagen absehbar.

Die Wirtschaftlichkeit des PtM-Verfahrens wurde anhand derselben Fallstudie wie das PtH₂-Konzept untersucht. Allerdings mussten sowohl die verfügbare Anlagenleistung der Windkraftanlagen, sowie der PV-Freiflächenanlagen deutlich erhöht werden, um eine vollständige Versorgung der untersuchten Behälterglasschmelzanlage mit regenerativ erzeugtem SNG sicherstellen zu können. Eine Umstellung von fossilem Erdgas auf regenerativ erzeugtes SNG ermöglicht eine erhebliche Reduktion der CO₂-Emissionen um 78 %. Aufgrund der Energiepreiskrise im Jahr 2022 wurden verschiedene Kostenszenarien für die Wirtschaftlichkeit des PtM-Verfahrens untersucht. Die hohen Beschaffungskosten für Erdgas Mitte 2022 hätten unter den angenommenen Bedingungen der Fallstudie bereits im ersten Betriebsjahr des PtM-Verfahrens zu Einsparungen von rund 3,0 Mio. € geführt. Ein Vergleich mit Erdgasbezugskosten auf Vorkrisenniveau (2018) konnte hingegen zeigen, dass unter diesen Bedingungen keine Wirtschaftlichkeit des PtM-Verfahrens möglich ist. Eine Sensitivitätsanalyse für den Strombezug bei konventionellen Strommix 2022 statt aus erneuerbaren Energiequellen zeigte, dass sich die CO₂-Emissionen in diesem Fall mehr als verdoppeln. Gleichzeitig sind Strombezugskosten von < 0,126 €/kWh erforderlich, um im Betrachtungszeitraum 2022 eine Wirtschaftlichkeit gegenüber konventioneller Erdgasbeschaffung zu ermöglichen. Verglichen mit den Erdgasbezugskosten des Jahres 2018 ist ein wirtschaftlicher Betrieb des PtM-Verfahrens unter den Bedingungen der Sensitivitätsanalyse nicht möglich.

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass PtG Technologien vielversprechende technische Eigenschaften aufweisen, um eine Schlüsseltechnologie für die Dekarbonisierung der Glasindustrie darzustellen. Der geschlossene Kohlenstoffkreislauf des PtM-Konzepts, die Integration von fluktuierenden erneuerbaren Energiequellen, sowie die weitere Nutzung von Know-how aus etablierten Schmelztechnologien sind attraktive und vielversprechende Vorteile. Durch die Modulierbarkeit bietet sich zudem auch

der Einsatz als Transformationstechnologie an, da PtG-Konzepte nachträglich an bestehenden Schmelzsystemen implementiert werden können. Dadurch werden sogenannte „Stranded Assets“ vermieden, bis Technologien wie die Voll-elektrische Schmelze für alle Bereiche der Glasindustrie großskalig und kostengünstig verfügbar sind. Die Wirtschaftlichkeit von PtG-Prozessen ist derzeit aufgrund der mangelnden regenerativen Stromerzeugung und der damit verbundenen hohen erforderlichen Speicherkapazitäten dagegen nur schwer realisierbar. Dennoch ermöglicht die, in dieser Arbeit vorgeschlagene und angewandte Methodik zur Untersuchung von PtG Systemen in der Glasindustrie eine umfangreiche Bewertung vielfältiger Anwendungsfälle. Sowohl der dynamische Einfluss regenerativer Energiesysteme als auch die komplexen statischen Prozesse der Glasschmelze und CO₂ Abscheidung können einbezogen und anwendungsspezifisch neu bewertet werden.

In Zukunft sollten aus technischer Sicht weitere Optimierungen für PtG Verfahren implementiert werden, um die Effizienz der Gesamtverfahren und damit deren langfristige Wirtschaftlichkeit zu erhöhen. Dafür bieten sich vor allem intelligente Wärmeübertragerkonzepte in Elektrolyseverfahren, Druckgasspeichern und der CO₂-Abscheidung, sowie zielgerichtete Abstimmungen und Interaktion dieser Einzelkomponenten aufeinander an. Darüber hinaus sollten fortgeschrittene CO₂-Waschmittel und optimierte Abgasreinigungsverfahren weitere Effizienz- und Abscheidevorteile sowie weitere Kostenreduktionen bewirken. Die Integration dieser Optimierungsmaßnahmen in die in dieser Arbeit entwickelten Simulationsmodelle kann eine erfolgsversprechende Aufgabenstellung für weiterführende Forschungsarbeiten sein.

Aus wirtschaftlicher Sicht bieten erweiterte Betriebsstrategien von PtG-Prozessen in der Glasindustrie vielversprechende Potenziale. Diese umfassen neben der bedarfsgerechten Speicherung von Energie aus regenerativen Quellen auch eine strommarktorientierte Betriebsführung. Durch die Einbeziehung dieser Betriebsstrategien können kurz- und mittelfristige Strompreisschwankungen an den Tages- und Intraday-Märkten genutzt werden, um die Gestehungskosten von Brennstoffen aus PtG-Systemen für die Glasindustrie deutlich zu senken. Diese Betriebsstrategien erfordern die Entwicklung digitaler Zwillinge der Glasproduktions- und PtG-Prozesse. Dazu werden Simulationsmodelle benötigt, die in der Lage sind, in Echtzeit die Auswirkungen auf die Betriebsstrategien beider Systeme zu prognostizieren. Neben dem vielversprechendem wirtschaftlichem Aufgabenfeld sind somit weiterführende Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Simulation von PtG-Prozessen in der Glasindustrie erforderlich. Dieser Ringschluss verdeutlicht die vielversprechenden Potenziale der simulativen Betrachtungen, um die zukünftigen Aufgaben, die bei der Dekarbonisierung der Glasindustrie, aber auch anderer Industriezweige anstehen, zu lösen.

8 Literatur und Quellen

- [1] Bundesverband Glasindustrie e. V. *Jahresbericht 2021/22*. Sep. 2022. URL: file:///C:/Users/sebas/Downloads/Jahresbericht_20-21_final_Ansicht.pdf.
- [2] Umweltbundesamt. *Emissionsquellen*. Juni 2021. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/treibhausgas-emissionen/emissionsquellen#energie-stationar> (besucht am 20.04.2023).
- [3] Michael Sterner und Ingo Stadler. *Handbook of Energy Storage : Demand, Technologies, Integration*. Springer, 2018. ISBN: 978-3-662-55505-7.
- [4] Staistisches Amt der Europäischen Union. *Annual detailed enterprise statistics for industry (NACE Rev. 2, B-E)*. Mai 2022. URL: https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?query=BOOKMARK_DS-120933_QID_1A0A68E7_UID_-3F171EBO&layout=TIME,C,X,0;GEO,L,Y,0;NACE_R2,L,Z,0;INDIC_SB,L,Z,1;INDICATORS,C,Z,2;&zSelection=DS-120933INDIC_SB,V12110;DS-120933NACE_R2,C231;DS-120933INDICATORS,OBS_FLAG;
- [5] Glass Alliance Europe. *Produktion von Glas in der EU in den Jahren 2005 bis 2021*. Aug. 2022. URL: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/609920/umfrage/produktion-von-glas-in-der-eu/>.
- [6] Bernhard Fleischmann. „Das Gefüge eines schmelzgegossenen AZS-Palisadensteines vor, während und nach dem Einsatz zur Schmelze von Glas“. In: *HVG-Mitteilungen* 2123 (2007), S. 1–10. URL: http://www.hvg-dgg.de/fileadmin/dateien/hvgm/2101/2123_Fleischmann_AZS.pdf.
- [7] Helmut A. Schaeffer und Roland Langfeld. *Werkstoff Glas: Alter Werkstoff mit großer Zukunft*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. ISBN: 978-3-642-37230-8. DOI: 10.1007/978-3-642-37231-5. (Besucht am 14.12.2017).
- [8] Glass for Europe. *Flat glass in Climate-Neutral Europe: triggering a virtuous cycle of decarbonization*. Rue Belliard 199, B-2050 Brüssel, 2020. URL: <https://glassforeurope.com/wp-content/uploads/2020/01/flat-glass-climate-neutral-europe.pdf> (besucht am 23.01.2023).

- [9] Andreas Schmitz u. a. „Energy consumption and CO2 emissions of the European glass industry“. In: *Energy Policy* 39.1 (2011), S. 142–155. ISSN: 03014215. DOI: 10.1016/j.enpol.2010.09.022.
- [10] Ali Jamshidi u. a. „Performance of pavements incorporating waste glass: The current state of the art“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 64 (2016), S. 211–236. ISSN: 18790690. DOI: 10.1016/j.rser.2016.06.012.
- [11] Bernhard Fleischmann. „Neuer Ansatz zur Bilanzierung des Energieeinsatzes bei der Glasherstellung und der Versuch der geschlossenen Darstellung von Kennzahlen aus der Produktionstechnik und aus statistischen (Wirtschafts-) Daten“. In: *HVG-Mitteilungen* 2173 (2018), S. 1–18. DOI: 10.25599/hvgm2173. URL: http://www.hvg-dgg.de/fdhvgm/2151/2173_Fleischmann_Kennzahlen.pdf.
- [12] Florian Ausfelder u. a. *Flexibilitätsoptionen in der Grundstoffindustrie Methodik, Potenziale, Hemmnisse : Bericht des AP V.6 "Flexibilitätsoptionen und Perspektiven in der Grundstoffindustrie im Kopernikus-Projekt SSynErgie - synchronisierte und energieadaptive Produktionstechnologie"*. 1. Auflage. Frankfurt am Main: DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V, 2018, S. 296. ISBN: 9783897462069.
- [13] Bianca Maria Scalet u. a. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Glass*. 2012, S. 485. ISBN: 9789279282843. DOI: 10.2791/69502. URL: <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC78091>.
- [14] Matthias Lindig. „Glass melting technology addressing the environmental trend electro“. In: *Proceedings of 91. Glas Technology Meeting of DGG*. Hrsg. von Deutsche Glas-technische Gesellschaft. Weimar, Germany, 2017.
- [15] Reinhard Conradt. „Thermal versus chemical constraints for the efficiency of industrial glass melting furnaces“. In: *Processing, Properties, and Applications of Glass and Optical Materials: Ceramic Transactions*. Hrsg. von Arun K. Varshneya u. a. Cairns, Australia: John Wiley und Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012, S. 25–36.
- [16] René Meuleman. „All-electric melting from a power supply point of view“. In: *Proceedings of Joint Meeting of DGG-USTV*. Hrsg. von Hüttentechnische Vereinigung der Glasindustrie e.V. Nürnberg, Germany: Schneider Electric, 2019.
- [17] Ruud Beerkens. „Analysis of elementary process steps in industrial glass melting tanks - Some ideas on innovations in industrial glass melting“. In: *Ceramics - Silikaty* 52.4 (2008), S. 206–217. ISSN: 08625468.
- [18] Susumu Minegishi. *Method and apparatus for melting glassy materials by a rotary kiln*.
- [19] Ronald J. Gonterman u. a. *High intensity plasma glass melter project. Final DOE Techn. Ber.* Boulder, Co, USA: Plasmelt Glass Technologies, LLC. US Department of Energy, 2006, S. 1–39.

- [20] David Rue, Walter Kunc und Grigory Aronchik. „Operation of a Pilot-Scale Submerged Combustion Melter“. In: *68th Conference on Glass Problems*. Hrsg. von Charles H. Drummond. Columbus, Ohio: Wiley-VCH Verlag, 2007, S. 125–135. ISBN: 978-0-470-34491-0.
- [21] Wolfgang Trier. *Glasschmelzöfen*. Bd. 1. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984, S. 324. ISBN: 978-3-642-82068-7. DOI: 10.1007/978-3-642-82067-0. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-82067-0>.
- [22] Nikolaus Sorg GmbH. *Glass Melting Technology*. Techn. Ber. 2016, S. 27. URL: https://www.sorg.de/content/uploads/2016/09/Glas%7B%5C_%7DMelting.pdf.
- [23] Horn Glass Industries. *Glass Melting Technology*. Juli 2022. URL: https://www.hornglass.com/fileadmin/user_upload/company/info_downloads/brochures/pdf_brochures/Glass_Melting_Technology.pdf.
- [24] Horn Glass Industries. *Melting and Conditioning. Furnaces*. Okt. 2022. URL: <https://www.hornglass.com/products/melting-furnaces-and-equipment/all-electric-furnaces>.
- [25] Reinhard Conradt. „Prospects and physical limits of processes and technologies in glass melting“. In: *Journal of Asian Ceramic Societies* 7.4 (Okt. 2019), S. 377–396. ISSN: 2187-0764. DOI: 10.1080/21870764.2019.1656360. URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/21870764.2019.1656360>.
- [26] Sebastian Gärtner u. a. „Simulation and techno-economic analysis of a power-to-hydrogen process for oxyfuel glass melting“. In: *Energies* 14.24 (2021), S. 1–24. ISSN: 19961073. DOI: 10.3390/en14248603.
- [27] J.J Schep. „Experiences with an oxygen-fired container glass furnace with silica crown: 14 years - a world record?“ In: *69th Conference on Glass Problems*. Hrsg. von Charles Henry Drummond. Ceramic engineering and science proceedings. Westerville, Ohio und Hoboken: John Wiley, 2009. ISBN: 978-0-470-45751-1.
- [28] Stefan Schmitt und Schott AG. „Flexibler Einsatz verschiedener Energiearten in der Spezialglasindustrie – ein Ausblick in die Zukunft • Das Projekt SynErgie“. In: *Linde Expertenforum Glas*. Merseburg: Linde AG, 2017.
- [29] Anne Giese. *Untersuchungen zur Verbesserung der Energieeffizienz und der Wärmeübertragung einer Oxy-Fuel-Glasschmelzwanne (O₂-Glaswanne)*. Techn. Ber. Essen: Gas- und Wärme-Institut Essen e.V., 2012, S. 101.
- [30] Chloé Caumont-prim u. a. „HeatOx technology makes major efficiency strides“. In: *Glass Worldwide* May/June (2018), S. 78–80.

- [31] A Gonzales u. a. „Optimelt Regenerative thermo-chemical heat recovery for oxy-fuel glass furnaces“. In: *Proceedings of 75th Conference on Glass Problems*. Hrsg. von S.K. Sundaram. Columbus, Ohio, 2014, S. 113–120. ISBN: 978-1-119-11747-6. DOI: 10.1002/9781119117490.ch10.
- [32] Roman Teschner. *Glasfasern*. Würzburg: Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2013, S. 205. ISBN: 9783642383281.
- [33] J. H. Wesseling u. a. „The transition of energy intensive processing industries towards deep decarbonization: Characteristics and implications for future research“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79. January (2017), S. 1303–1313. ISSN: 18790690. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.156. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.156>.
- [34] Erik Muijsenberg u. a. „Options for a step wise CO₂ emission reduction“. In: *Proceedings of Joint Meeting of DGG-USTV*. Hrsg. von Hüttentechnische Vereinigung der Glasindustrie e.V. Nürnberg, Germany, 2019.
- [35] „Improving the environmental sustainability of reusable food containers in Europe“. In: *The Science of the total environment* 628-629 (Juli 2018), S. 979–989. ISSN: 1879-1026. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.02.128. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30045586/>.
- [36] Ruud Beerkens. „New Concepts for Energy Efficient and Emission Friendly Melting of Glass“. In: *Processing, Properties, and Applications of Glass and Optical Materials: Ceramic Transactions*. Hrsg. von Arun K. Varshneya u. a. Bd. 231. Cairns, Australia: John Wiley & Sons, Ltd, 2012, S. 5–23. DOI: 10.1002/9781118472590.ch1. URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781118472590.ch1>.
- [37] Michael Zier u. a. „A review of decarbonization options for the glass industry“. In: *Energy Conversion and Management: X* 10 (May 2021), S. 100083. ISSN: 25901745. DOI: 10.1016/j.ecmx.2021.100083. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100083>.
- [38] Dylan D. Furszyfer Del Rio u. a. „Decarbonizing the glass industry: A critical and systematic review of developments, sociotechnical systems and policy options“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 155 (März 2022), S. 111885. ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/J.RSER.2021.111885.
- [39] Jhonathan F. Rivera u. a. „Novel use of waste glass powder: Production of geopolymeric tiles“. In: *Advanced Powder Technology* 29 (12 Dez. 2018), S. 3448–3454. ISSN: 15685527. DOI: 10.1016/J.APT.2018.09.023.
- [40] Bundesverband Glasindustrie e.V. *Über Glas - Glasarten*. Am Bonnhof 5, 40474 Düsseldorf, 2017. URL: <http://www.bvglas.de/ueber-glas/allround-talent-glas/glasarten/> (besucht am 12.12.2022).

- [41] Gary Cafe und Rene Meuleman. *Electrifying Glass Production: A Case Study of Supply Chain Innovation*. Schneider Electric, 2019. URL: <https://perspectives.se.com/blog-stream/electrifying-of-glass-production-a-case-study-of-supply-chain-innovation> (besucht am 23.01.2023).
- [42] I. Papadogeorgos und K.M. Schure. *Decarbonisation options for the dutch container and tableware glass industry*. PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, 2019. URL: https://www.pbl.nl/sites/default/files/downloads/pbl-2019-decarbonisation-options-for-the-dutch-container_and_tableware_glass_industry_3720.pdf (besucht am 23.01.2023).
- [43] Flammatec Combustion Technologies. 2020. URL: <https://www.flammatec.com/services-products/burners/gaseous-fuels/hydrogen-carbon-free/> (besucht am 30.01.2023).
- [44] Sebastian Krogel und Christian Roos. „Large lab-scale glass melting with hydrogen-oxygen combustion“. In: *Proceedings of Joint Meeting of DGG-USTV*. Hrsg. von Hüt- tenteknische Vereinigung der Glasindustrie e.V. Nürnberg, Germany, 2019.
- [45] Robert W. Howarth und Mark Z. Jacobson. „How green is blue hydrogen?“. In: *Energy Science and Engineering* April (2021), S. 1–12. ISSN: 20500505. DOI: 10.1002/ese3.956.
- [46] Christian Bauer u. a. „On the climate impacts of blue hydrogen production“. In: *Sustainable Energy & Fuels* 6 (1 Dez. 2021), S. 66–75. ISSN: 2398-4902. DOI: 10.1039/D1SE01508G. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/se/d1se01508g> <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/se/d1se01508g>.
- [47] Michael Zier u. a. „Industrial decarbonization pathways: The example of the German glass industry“. In: *Energy Conversion and Management: X* 17 (Jan. 2023), S. 100336. ISSN: 2590-1745. DOI: 10.1016/J.ECMX.2022.100336.
- [48] Michael Sterner. *Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems*. Kassel: Kassel University Press, 2009, S. 234. ISBN: 978-3-89958-798-2. URL: <https://www.upress.uni-kassel.de/katalog/abstract.php?978-3-89958-798-2>.
- [49] M. Thema, F. Bauer und Michael Sterner. „Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 112 (Sep. 2019), S. 775–787. ISSN: 18790690. DOI: 10.1016/j.rser.2019.06.030.
- [50] Karim Ghaib und Fatima Zahrae Ben-Fares. „Power-to-Methane: A state-of-the-art review“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (Jan. 2018), S. 433–446. ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/J.RSER.2017.08.004.

- [51] Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und Monika Landgraf. *Power-to-Gas mit hohem Wirkungsgrad*. URL: https://www.kit.edu/kit/pi_2018_009_power-to-gas-mit-hohem-wirkungsgrad.php (besucht am 18. 11. 2022).
- [52] *Hydrogen Solutions | Renewable Energy | Siemens Energy Global*. URL: <https://www.siemens-energy.com/global/en/offerings/renewable-energy/hydrogen-solutions.html> (besucht am 17. 02. 2022).
- [53] I. A. Hassan u. a. „Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 149 (December 2020 2021), S. 111311. ISSN: 18790690. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111311. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111311>.
- [54] Bernd Gamisch, Matthias Gaderer und Belal Dawoud. „On the Development of Thermochemical Hydrogen Storage: An Experimental Study of the Kinetics of the Redox Reactions under Different Operating Conditions“. In: *Applied Sciences* 2021, Vol. 11, Page 1623 11 (4 Feb. 2021), S. 1623. ISSN: 2076-3417. DOI: 10.3390/APP11041623. URL: <https://www.mdpi.com/2076-3417/11/4/1623/htm%20https://www.mdpi.com/2076-3417/11/4/1623>.
- [55] Daniel Teichmann u. a. „A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC)“. In: *Energy & Environmental Science* 4 (8 Aug. 2011), S. 2767–2773. ISSN: 17545692. DOI: 10.1039/C1EE01454D. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2011/ee/c1ee01454d%20https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/ee/c1ee01454d>.
- [56] *Liquid air oxygen storage*. URL: <https://www.linde-gas.de/shop/de/de-ig/fluessiglufte-energiespeicherung> (besucht am 22. 02. 2022).
- [57] *Linde Group. Cylinders and Liquid Containers*. URL: <https://www.lindeus.com/services/industrial-gas-supply-and-management/gas-cylinders-and-containers> (besucht am 03. 05. 2022).
- [58] Martin Thema u. a. *Optimierung eines Rieselbett Bioreaktors für die Optimierung eines Rieselbett Bioreaktors für die dynamische mikrobielle Biosynthese von Methan mit Archaeen in Power to Gas Anlagen*. Mai 2022. URL: <https://opus4.kobv.de/opus4-oth-regensburg/frontdoor/index/index/start/2/rows/100/sortfield/score/sortorder/desc/searchtype/simple/query/heberl/docId/3839> (besucht am 23. 11. 2022).
- [59] Ostbayerische Technische Hochschule Regensburg und Forschungsstelle für Energienetze und Energiespeicher (FENES). *Forschungsprojekt Orbit II. Erweiterung eines hoch-effizienten Rieselbett-Bioreaktors und Optimierung der Methanisierungsanlage für den kommerziellen industriellen Einsatz*. URL: <https://orbit-projekt.de/> (besucht am 23. 11. 2022).

- [60] Christian Schuhbauer. *MAN Energy Solutions SE, Head of New Technologies, Degendorf, Germany*. Personal communication. URL: <https://people.man-es.com/technology/a-lighthouse-project-at-the-back-of-beyond> (besucht am 16. 03. 2022).
- [61] Manuel Götz u. a. „Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review“. In: *Renewable Energy* 85 (Jan. 2016), S. 1371–1390. ISSN: 18790682. DOI: 10.1016/j.renene.2015.07.066.
- [62] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW). *Technische Regel - Arbeitsblatt DVGW G 260 (A) Gasbeschaffenheit*. Berlin: DVGW, 2013. URL: www.dvgw.de.
- [63] Fabian Rachow. „Prozessoptimierung für die Methanisierung von CO₂“. Dissertation. Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus–Senftenberg, 2017.
- [64] Michael Fleige. „Direkte Methanisierung von CO₂ aus dem Rauchgas konventioneller Kraftwerke“. In: *Direkte Methanisierung von CO₂ aus dem Rauchgas konventioneller Kraftwerke* (2015). DOI: 10.1007/978-3-658-09225-2.
- [65] Sebastian Gaertner u. a. „Introduction of an Innovative Energy Concept for low Emission Glass Melting based on Carbon Capture and Usage“. In: *Preprint on Engineering Archive* (Okt. 2022), S. 1–24. DOI: 10.31224/2642.
- [66] Manfred Fishedick, Klaus Görner und Margit Thomeczek. *CO₂ Abtrennung, Speicherung, Nutzung*. Springer Berlin Heidelberg, 2015. ISBN: 978-3-642-19528-0. DOI: 10.1007/978-3-642-19528-0.
- [67] Mai Bui u. a. „Carbon capture and storage (CCS): The way forward“. In: *Energy and Environmental Science* (2018). ISSN: 17545706. DOI: 10.1039/c7ee02342a.
- [68] Florian Zerobin u. a. „Concept Study for Competitive Power Generation from Chemical Looping Combustion of Natural Gas“. In: *Energy Technology* 4 (10 Okt. 2016), S. 1299–1304. ISSN: 2194-4296. DOI: 10.1002/ENTE.201600162. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ente.201600162>
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ente.201600162>
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ente.201600162>.
- [69] Petteri Peltola u. a. „Overview of Fluidized Bed Reactor Modeling for Chemical Looping Combustion: Status and Research Needs“. In: *Energy and Fuels* 36 (17 Sep. 2022), S. 9385–9409. ISSN: 15205029. DOI: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.2C01680/ASSET/IMAGES/MEDIUM/EF2C01680_M026.GIF. URL: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.energyfuels.2c01680>.
- [70] ClimeWorks AG. *Direct air capture technology and carbon removal*. URL: <https://climeworks.com/co2-removal> (besucht am 22. 02. 2022).

- [71] R. M. Davidson. *Post-combustion carbon capture from coal fired plants - solvent scrubbing*. United Kingdom, Sep. 2007. ISBN: 92-9029-444-2. URL: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20923822>.
- [72] Zhou Shan u. a. „SO₂ effect on degradation of MEA and some other amines“. In: *Energy Procedia* 37 (Jan. 2013), S. 896–904. ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/J.EGYPRO.2013.05.184.
- [73] Simon Evans. *Around the world in 22 carbon capture projects*. 2014. URL: <https://www.carbonbrief.org/around-the-world-in-22-carbon-capture-projects> (besucht am 22.02.2022).
- [74] Takeshi Kuramochi u. a. „Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 38.1 (Feb. 2012), S. 87–112. ISSN: 03601285. DOI: 10.1016/j.pecs.2011.05.001. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128511000293>.
- [75] Hartmut Krause u. a. *Untersuchungen der Auswirkungen von Gasbeschaffungsänderungen auf industrielle und gewerbliche Anwendungen*. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW), Apr. 2014. URL: https://www.dvgw.de/medien/dvgw/forschung/berichte/g1_06_10.pdf.
- [76] Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft (BDEW) e.V. und Ingram Täschner. *Erdgas Zahlen, Daten, Fakten*. Techn. Ber. Berlin, 2017. URL: <http://docplayer.org/69495020-Erdgas-zahlen-daten-fakten.html>.
- [77] Gert Müller-Syring u. a. „Entwicklung von Anlagenkonzepten im Rahmen der DVGW-Innovationsoffensive“. In: *gwf-Gas / Erdgas* (2011), S. 770–779. URL: <https://docplayer.org/18958042-Entwicklung-von-anlagenkonzepten-im-rahmen-der-dvgw-innovationsoffensive.html>.
- [78] Wenzeslaus Brenner und Markus Weig. *Schott AG, Business Unit Tubing, Mitterteich, Germany*. Personal communication. URL: <https://www.schott.com/en-hr/about-us/company/regions-and-locations/mitterteich> (besucht am 12.05.2021).
- [79] Ulrich Roger und Reinhard Conradt. *Schlussbericht IGF Vorhaben: Effiziente Abgasreinigung von Boro-silicatglas-Schmelzanlagen*. Techn. Ber. Offenbach: Hüttentechnische Vereinigung der Glasindustrie (HVG) e.V., 2014, S. 62.
- [80] Modelica Association. *Modelica Language Specification*. Techn. Ber. Version 3.4. 2017. DOI: 10.1016/j.dib.2019.104316. URL: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104316>.
- [81] Lisa Andresen u. a. *Transientes Verhalten gekoppelter Energienetze mit hohem Anteil Erneuerbarer Energien*. Techn. Ber. Hannover, Hamburg: Technische Informationsbibliothek, 2017. DOI: 10.2314/GBV:1002659345.

- [82] Gerhard Schmitz. *ResilientEE - The TransiEnt Library*. Apr. 2021. URL: <https://www.tuhh.de/transient-ee/>.
- [83] Jovan Brkic u. a. „Open Source PhotoVoltaics Library for Systemic Investigations“. In: *Proceedings of the 13th International Modelica Conference, Regensburg, Germany, March 4–6, 2019* 157 (2019), S. 41–50. DOI: 10.3384/ecp1915741.
- [84] Deutscher Wetterdienst (DWD). *Projektbericht: Ortsgenaue Testreferenzjahre von Deutschland für mittlere und extreme Witterungsverhältnisse*. Techn. Ber. Offenbach, 2017. URL: <https://www.dwd.de/DE/leistungen/testreferenzjahre/testreferenzjahre.html>.
- [85] Philip Eberhart u. a. „Open Source Library for the Simulation of Wind Power Plants“. In: *Proceedings of the 11th International Modelica Conference, Versailles, France, September 21–23, 2015* 118. September 2015 (2015), S. 929–936. DOI: 10.3384/ecp15118929.
- [86] Erich Hau. *Windkraftanlagen - Grundlagen, Technik, Einsatz, Wirtschaftlichkeit*. 6. Aufl. Berlin: Springer, 2016, S. 1009. ISBN: 978-3-662-53154-9. DOI: 10.1007/978-3-662-53154-9.
- [87] The Wind Power. *Windkraftanlagen Datenbank. Siemens SWT-4.0-130*. Okt. 2022. URL: https://www.thewindpower.net/turbine_de_957_siemens_swt-4.0-130.php.
- [88] The Wind Power. *Windkraftanlagen Datenbank. AN Bonus B54/1000*. Okt. 2022. URL: https://www.thewindpower.net/turbine_de_333_bonus_b54-1000.php.
- [89] wind-turbine-models.com. *Windkraftanlagen Datenbank. AN Bonus 600/44*. Okt. 2022. URL: https://www.thewindpower.net/turbine_de_242_bonus_b44-600.php.
- [90] Michael Memmler u. a. „Emissionsbilanz erneuerbarer Energieträger“. In: *Umweltbundesamt - Climate Change* 23 (2018). ISSN: 1862-4359. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/emissionsbilanz-erneuerbarer-energietraeger-2017>.
- [91] Benjamin Y.H. Liu und Richard C. Jordan. „The interrelationship and characteristic distribution of direct, diffuse and total solar radiation“. In: *Solar Energy* 4.3 (Juli 1960), S. 1–19. ISSN: 0038092X. DOI: 10.1016/0038-092X(60)90062-1.
- [92] John Webster und Carsten Bode. „Implementation of a Non-Discretized Multiphysics PEM Electrolyzer Model in Modelica“. In: Feb. 2019, S. 833–840. DOI: 10.3384/ecp19157833. URL: <http://www.ep.liu.se/ecp/article.asp?issue=157&26article=88>.
- [93] TLK-Thermo GmbH und XRG Simulation GmbH. *ClaRa Version 1.8.0*. 2022. URL: <https://www.claralib.com/> (besucht am 27.03.2023).

- [94] R. García-Valverde, N. Espinosa und A. Urbina. „Simple PEM water electrolyser model and experimental validation“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2 Jan. 2012), S. 1927–1938. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2011.09.027.
- [95] Mathew Aneke und Meihong Wang. „Potential for improving the energy efficiency of cryogenic air separation unit (ASU) using binary heat recovery cycles“. In: *Applied Thermal Engineering* 81 (2015), S. 223–231. ISSN: 13594311. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2015.02.034.
- [96] A. Bader u. a. „Modelling of a Chemical Reactor for Simulation of a Methanisation Plant“. In: *Proceedings from the 8th International Modelica Conference, Technical University, Dresden, Germany* 63 (Juni 2011), S. 572–578. DOI: 10.3384/ECP11063572.
- [97] Andre Bader u. a. „Dynamic Modeling of a Methanization Plant“. In: *SNE Simulation Notes Europe* 22 (3-4 Sep. 2012), S. 135–140. ISSN: 2305-9974. DOI: 10.11128/SNE.22.TN.10143.
- [98] Stefan Rönsch. *Anlagenbilanzierung in der Energietechnik*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015. ISBN: 978-3-658-07823-2. DOI: 10.1007/978-3-658-07824-9.
- [99] Stefan Rönsch u. a. „Review on methanation – From fundamentals to current projects“. In: *Fuel* 166 (Feb. 2016), S. 276–296. ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/J.FUEL.2015.10.111.
- [100] Stefan Rönsch u. a. „Global Reaction Kinetics of CO and CO₂ Methanation for Dynamic Process Modeling“. In: *Chemical Engineering & Technology* 39 (2 Feb. 2016), S. 208–218. ISSN: 1521-4125. DOI: 10.1002/CEAT.201500327. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ceat.201500327><https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ceat.201500327><https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ceat.201500327>.
- [101] Reinhard Conradt. „The industrial glass melting process“. In: *The SGTE casebook: thermodynamics at work*. Hrsg. von Klaus Hack. Elsevier, 2008. Kap. II.24, S. 282–303. ISBN: 978-1-84569-395-4.
- [102] Franz Joos. *Technische Verbrennung*. Berlin: Springer, 2006. ISBN: 978-3-540-34333-2.
- [103] Klaus Lucas. *Thermodynamik*. 7. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. ISBN: 978-3-540-68645-3.
- [104] Matthias Leisin. *Energiewende in der Industrie: Branchensteckbrief der Glasindustrie*. Techn. Ber. 2019, S. 19. DOI: 10.1007/978-3-658-09852-0_6.
- [105] David G. Goodwin, Raymond L. Speth und Harry K. Moffat and Bryan W. Weber. *Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes*. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/. Version 2.5.1. 2021.

- [106] Gregory P. Smith u. a. *GRI-Mech 3.0: An optimized mechanism designed to model natural gas combustion*. <https://www.cantera.org>. 2021. DOI: 10.5281/zenodo.4527812.
- [107] Thomas Marx-Schubach und Gerhard Schmitz. „Modeling and simulation of the start-up process of coal fired power plants with post-combustion CO₂ capture“. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 87.May (2019), S. 44–57. ISSN: 17505836. DOI: 10.1016/j.ijggc.2019.05.003. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.05.003>.
- [108] Mohammad R.M. Abu-Zahra u. a. „CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine“. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1.1 (2007), S. 37–46. ISSN: 17505836. DOI: 10.1016/S1750-5836(06)00007-7.
- [109] Inc. AspenTech. *Aspen Knowledge Base*. Aug. 2022. URL: https://esupport.aspentech.com/apex/s_knowledgesearch (besucht am 22.08.2022).
- [110] J. L. Bravo, J. A. Rocha und J. R. Fair. „Mass Transfer in Gauze Packings“. In: *Hydrocarbon Process.* (1985), S. 91–95.
- [111] J. L. Bravo, J. A. Rocha und J. R. Fair. „A comprehensive model for the performance of columns containing structured packings“. In: *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* 129 (1992), A439–657.
- [112] T. H. Chilton und A. P. Colburn. „Mass Transfer (Absorption) Coefficients: Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Friction“. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 26.11 (1934), S. 1183–1187. ISSN: 0019-7866. DOI: 10.1021/ie50299a012.
- [113] E. O. Agbonghae u. a. „Optimal Process Design of Commercial-Scale Amine-Based CO₂ Capture Plants“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53.38 (2014), S. 14815–14829. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie5023767.
- [114] Shihping Kevin Huang, Lopin Kuo und Kuei Lan Chou. „The applicability of marginal abatement cost approach: A comprehensive review“. In: *Journal of Cleaner Production* 127 (Juli 2016), S. 59–71. ISSN: 09596526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.04.013.
- [115] M.S. Peters, K.D. Timmerhaus und R.E. West. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. McGraw-Hill chemical engineering series. McGraw-Hill Education, 2003. ISBN: 9780072392661. URL: <https://books.google.com/books?id=3uVFkBBHyP8C>.
- [116] Siegfried Ripperger und Kai Nikolaus. *Entwicklung und Planung verfahrenstechnischer Anlagen*. VDI-Buch. Springer Vieweg, 2020. ISBN: 978-3-662-60426-7. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-60427-4>.
- [117] Christian Lühe. „Modulare Kostenschätzung als Unterstützung der Anlagenplanung für die Angebots- und frühe Basic Engineering Phase“. Dissertation. Technical University of Berlin. Faculty for Process Engineering., 2012.

- [118] Mohammad R.M. Abu-Zahra u. a. „CO₂ capture from power plants: Part II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine“. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1.2 (Apr. 2007), S. 135–142. ISSN: 1750-5836. DOI: 10.1016/S1750-5836(07)00032-1.
- [119] DECHEMA und VDI-ECG. *ProcessNet - ProcessNet Chemieanlagenindex Deutschland PCD*. 2022. URL: <https://processnet.org/pcd.html> (besucht am 22.02.2022).
- [120] Indeed.com. *Maintainance labour vages in Germany based on 2600 average salerys in relevant industries*. Online. URL: <https://de.indeed.com/career/mitarbeiter-instandhaltung/salariesr> (besucht am 15.03.2022).
- [121] Indeed.com. *Stepstone Gehaltsreport 2021 - Deutschland*. Online. URL: <https://www.stepstone.de/Ueber-StepStone/wp-content/uploads/2021/02/StepStone-Gehaltsreport-2021.pdf> (besucht am 20.12.2022).
- [122] Chris Hendriks, Wina H.J. Crijns-Graus und Frank van Bergen. *Global Carbon Dioxide Storage Potential and Costs*. Ecofys, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, 2004. URL: <https://www.researchgate.net/publication/260095614> (besucht am 10.03.2022).
- [123] Uwe Krien u. a. „oemof.solph—A model generator for linear and mixed-integer linear optimisation of energy systems“. In: *Software Impacts* 6.August (2020), S. 100028. ISSN: 26659638. DOI: 10.1016/j.simpa.2020.100028. URL: <https://doi.org/10.1016/j.simpa.2020.100028>.
- [124] Valentin Vogl, Max Åhman und Lars J. Nilsson. „Assessment of hydrogen direct reduction for fossil-free steelmaking“. In: *Journal of Cleaner Production* 203 (2018), S. 736–745. ISSN: 09596526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.08.279. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.279>.
- [125] Jörg Leicher und Anne Giese. „HVG-Mitteilung Nr. 2164 Einfluss von Gasbeschaffensänderungen auf den Glasherstellungsprozess –“. In: *HVG-Mitteilung* 2164 (), S. 1–9. DOI: 10.25599/hvgm2164.
- [126] Dengji Zhou u. a. „The experiment study to assess the impact of hydrogen blended natural gas on the tensile properties and damage mechanism of X80 pipeline steel“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 46.10 (Feb. 2021), S. 7402–7414. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.267.
- [127] Petra Icha und Gunter Kugs. „Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990-2018“. In: *Umweltbundesamt - Climate Change* 10 (2019), S. 29. ISSN: 1862-4359. URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2019-04-10%7B%5C_%7Dccc%7B%5C_%7D10-2019%7B%5C_%7Dstrommix%7B%5C_%7D2019.pdf.

- [128] Landesentwicklung und Energie Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft. *Energie Atlas Bayern*. 2021. URL: <https://geoportal.bayern.de/energieatlas-karten/?wicket-crypt=PBbnyMGWFSQ>.
- [129] Fraunhofer ISE. *Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien*. Techn. Ber. 2018, S. 44. URL: https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/DE2018%7B%5C_%7DISE%7B%5C_%7DStudie%7B%5C_%7DStrom%7B%5C_%7Dgestehungskosten%7B%5C_%7DERneuerbare%7B%5C_%7DEnergien.pdf.
- [130] Behnam Zakeri und Sanna Syri. „Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42 (2015), S. 569–596. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2014.10.011. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.011>.
- [131] Jessica Thomsen u. a. „Effect of the Foresight Horizon on Computation Time and Results Using a Regional Energy Systems Optimization Model“. In: *Energies* 14 (2 2021), S. 495. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14020495>.
- [132] Jörg Mehrer. *Mehrer Compression GmbH, Rosenfelder Strasse 35, 72336 Balingen, Germany*. Personal communication. URL: <https://www.mehrer.de/anwendungen/kohlenstoffdioxid> (besucht am 20.12.2022).
- [133] Lars Erik Øi u. a. „Optimization of Configurations for Amine based CO₂ Absorption Using Aspen HYSYS“. In: *Energy Procedia* 51 (Jan. 2014), S. 224–233. ISSN: 1876-6102. DOI: 10.1016/J.EGYPRO.2014.07.026.
- [134] Solomon Aforkoghene Aromada u. a. „Techno-Economic Assessment of Different Heat Exchangers for CO₂ Capture“. In: *Energies 2020, Vol. 13, Page 6315* 13 (23 Nov. 2020), S. 6315. ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/EN13236315. URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/23/6315/htm%20https://www.mdpi.com/1996-1073/13/23/6315>.
- [135] D. Singh u. a. „Techno-economic study of CO₂ capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O₂/CO₂ recycle combustion“. In: *Energy Conversion and Management* 44 (19 Nov. 2003), S. 3073–3091. ISSN: 0196-8904. DOI: 10.1016/S0196-8904(03)00040-2.
- [136] Bernhard Lattner und Rudolf Steiner. *Kelvion GmbH, Heat Exchanger, Gaspoltshofen, Austria*. Personal communication. URL: <https://www.kelvion.com/products/product/economizer/> (besucht am 15.03.2022).
- [137] Fred Closmann, Thu Nguyen und Gary T. Rochelle. „MDEA/Piperazine as a solvent for CO₂ capture“. In: *Energy Procedia* 1 (1 Feb. 2009), S. 1351–1357. ISSN: 18766102. DOI: 10.1016/J.EGYPRO.2009.01.177.

- [138] Dennis Y.C. Leung, Giorgio Caramanna und M. Mercedes Maroto-Valer. „An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39 (2014), S. 426–443. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.093. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>.
- [139] Sebastian Gärtner u. a. „Integration of Power-To-Methane into Glass Melting Processes“. In: *Proceedings of the International Renewable Energy Storage Conference (IRES 2022)*. Atlantis Press, 2023, S. 147–161. ISBN: 978-94-6463-156-2. DOI: 10.2991/978-94-6463-156-2_12. URL: https://doi.org/10.2991/978-94-6463-156-2_12.
- [140] European Energy Exchange (EEX) AG. *EU ETS Auktionen*. Aug. 2022. URL: <https://www.eex.com/de/maerkte/umweltprodukte/eu-ets-auktionen> (besucht am 22.08.2022).
- [141] Robert Tichler u. a. *Innovative large-scale energy storage technologies and Power-to-Gas concepts after optimization Report on experience curves and economies of scale (M32) Deliverable Number D7.5 WP Number WP7: Reducing Barriers Responsible Report on experience curves and economies of scale Document history*. 2018.