

EINBINDUNG ERNEUERBARER ENERGIE IN EIN INTEGRIERTES STAHLWERK

Ana Roza Medved, Markus Lehner

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

Kurzfassung:

In Europa und besonders in Österreich erfolgt die primäre Stahlerzeugung in integrierten Hüttenwerken über die Hochofen-Konverter-Route. Dabei fallen CO-, CO₂- und H₂- haltige, energiereiche Gase aus unterschiedlichen Prozessen an, welche ein hohes Potenzial für die Einbindung einer Power-to-Gas (PtG) Anlage aufweisen.

Im Rahmen des Projektes „RenewableSteelGases“ wurden verschiedene Szenarien und Synergien zwischen einer Power-to-Gas Anlage sowie einer zusätzlichen Zweibettwirbelschicht-Biomassevergasung im integrierten Hüttenwerk erarbeitet. Mit der Einbindung der beiden Technologien wurde versucht die CO₂ Emissionen zu senken und die Energieeffizienz zu erhöhen.

Im folgenden Beitrag werden sowohl die Ergebnisse der Simulation der festgestellten Szenarien für die Einbindung erneuerbarer Energien, als auch die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen hinsichtlich katalytischer Methanisierung vorgestellt.

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

1 Einleitung

Um die Pariser Klimaziele und die darin festgelegte Reduktion an Treibhausgasemissionen zu erreichen, ist es notwendig vor allem im Sektor „Energie und Industrie“ erneuerbare Energien zu integrieren. Am Beispiel der Stahl- und Eisenindustrie sieht man, dass sie mit einem Anteil von ≈15 % eine der größten Treibhausgasemittenten in Österreich ist [1]. Da die konventionelle Stahlproduktion über eine integrierte Hüttenwerks-Route hochentwickelt ist, sind weitere Optimierungen der bestehenden Betriebsparameter um eine höhere Treibhausgasemissionsminderung zu erzielen unwahrscheinlich. Eine Einbindung von erneuerbaren Energien über die Power-to-Gas (PtG) Technologie stellt hingegen eine Möglichkeit für weitere Energieeffizienzsteigerung dar.

2 Problemstellung

In einem integrierten Hüttenwerk fallen CO-, CO₂- und H₂- haltige, energiereiche Gase aus unterschiedlichen Prozessen an. Vor allem das im Hochofen bei der Roheisenherstellung entstehende Gichtgas (GG), das Tiegelgas (TG) aus dem Stahlwerk, sowie das Kokereigas (KG) aus der Kokerei sind Nebenprodukte von Produktionseinheiten und werden

hauptsächlich intern als Energieträger im integrierten Stahlwerk eingesetzt [2]. In Tabelle 1 sind typische Zusammensetzungen der anfallenden Kuppelgase angeführt.

Tabelle 1: Typische Zusammensetzung von Prozessgasen in einem integrierten Hüttenwerk [2]

		Gichtgas		Kokereigas		Tiegelgas
		Min.	Max.	Min.	Max.	Mittel
CO	[Vol-%]	19	27	3,4	5,8	60,9
H ₂	[Vol-%]	1	8	36,1	61,7	4,3
CO ₂	[Vol-%]	16	26	1	5,4	17,2
N ₂	[Vol-%]	44	58	1,5	6	15,5
CH ₄	[Vol-%]			15,7	27	0,1
C _x H _y	[Vol-%]			1,4	2,4	
Unterer Heizwert	[MJ/Nm ³]	2,6	4	9	19	8,2
Staubgehalt	[mg/Nm ³]	0	10			
Schwefel gesamt	[mg/Nm ³]		170	100	800	

Sie decken einen Teil des internen Energiebedarfs, wobei der verbleibende Teil mit elektrischer Energie und Erdgas gedeckt wird.

Im Rahmen des Projektes „RenewableSteelGases“ wurden verschiedene Szenarien für die Einbindung einer Power-to-Gas Anlage sowie einer zusätzlichen Zweibettwirbelschicht-Biomassevergasung im integrierten Hüttenwerk erarbeitet (Abbildung 1). Das Konzept beruht auf der Wasserstoffherzeugung mittels Wasserelektrolyse aus erneuerbarer Energie und biogenem H₂ aus der Biomassevergasung.

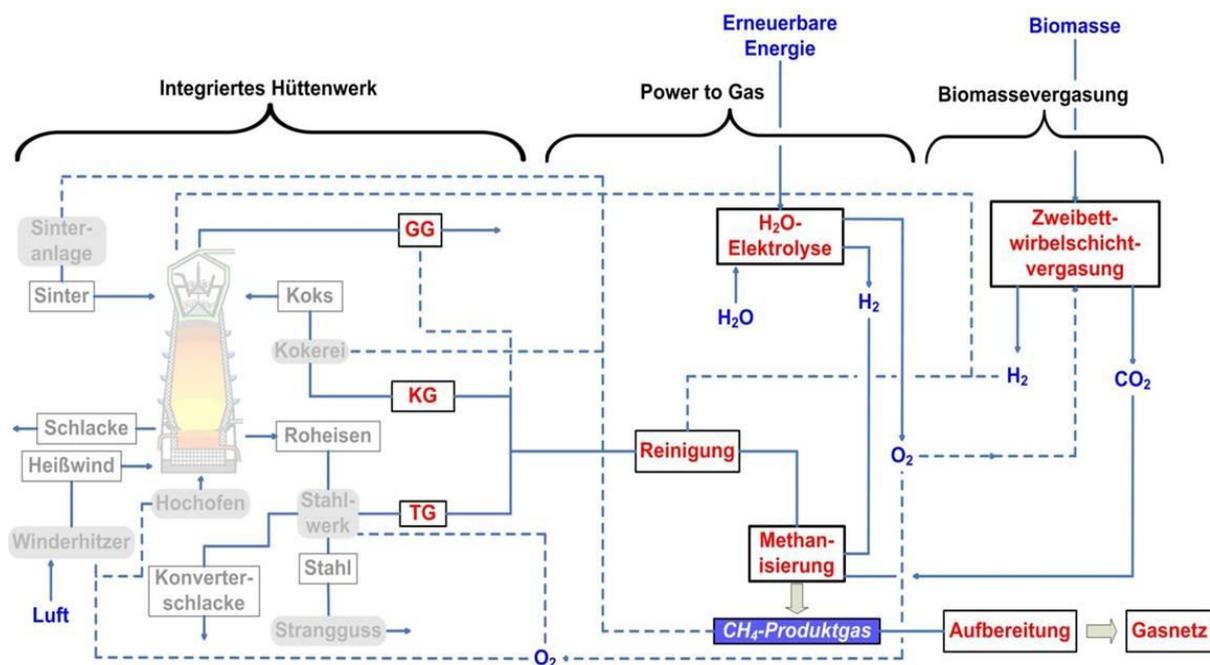


Abbildung 1: Konzept möglicher Verschaltungen im Projekt „Renewable Steel Gases“

Der gewonnene Wasserstoff wird nachfolgend für die katalytische Methanisierung der Kuppelgase und/oder dem biogenen CO₂ aus der Biomassevergasung genutzt. Es wurde im Projekt das Szenario betrachtet, die Kuppelgase ohne Abtrennung des CO₂, also mit einem

Ballast an N₂ als Inertgas zu methanisieren. Das daraus gewonnene synthetische Erdgas (Schwachgas) kann hüttenwerksintern verwendet werden. Alternativ ist der Methanisierung eine N₂- oder CO₂-Abtrennung vorzuschalten, um die Qualitätsparameter nach ÖVGW G31 einzuhalten. Das Nutzungspotenzial des Nebenproduktes Sauerstoff (O₂) aus der Elektrolyse, welches im Hüttenwerk intern oder für die Biomassevergasung verwendet werden kann, wurde ebenfalls untersucht.

2.1 Wasserelektrolyse

Strom aus erneuerbaren Energien kann zur Erzeugung von Wasserstoff durch Wasserelektrolyse verwendet werden.

Die Summenreaktion lautet bei allen Elektrolysetechnologien wie folgt:



Die drei bekannten Technologien zur elektrolytischen Wasserspaltung sind die alkalische Elektrolyse (AEC), die Protonenaustauschmembran-Elektrolyse (PEM) und die Hochtemperatur-Elektrolyse (SOEC). Während die AEC Elektrolyse die älteste und am häufigsten eingesetzte Technologie darstellt, bietet die PEM Elektrolyse höhere mögliche Betriebsdrücke [3]. Am Beispiel eines österreichischen Forschungsprojektes H2Future wurde eine der weltweit größten PEM-Pilotanlagen mit 6 MW am Gelände des Stahlherstellers voestalpine GmbH installiert und in Betrieb genommen [4]. Trotz der Möglichkeit einer Wärmekopplung mit der Methanisierung aufgrund der optimalen Übereinstimmung zwischen der Wärmeentwicklung der Methanisierung und Wärmebedarf für die SOEC, befindet sich diese Technologie noch in der Entwicklungsphase. [3]

2.2 Biomassevergasung

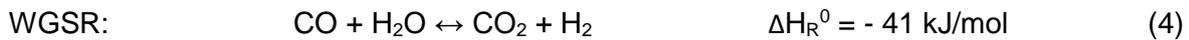
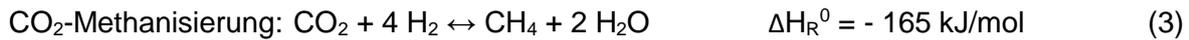
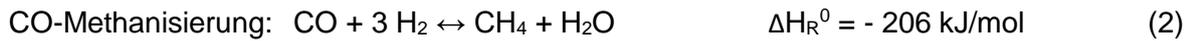
Parallel zur Wasserelektrolyse wurde von der TU Wien das System der Wirbelschicht-Biomassevergasung (BMV) untersucht und daraus gewonnener biogener H₂ für die Methanisierung benutzt. Beim SER-Verfahren (Sorption Enhanced Reforming) handelt es sich um einen Vergasungsprozess, welcher in einem Zweibettwirbelschichtsystem durchgeführt wird. Das Vergasersystem besteht aus zwei Reaktoren, dem Vergasungsreaktor und dem Verbrennungsreaktor. Im Gegensatz zur konventionellen Wirbelschichtvergasung wird Kalkstein als Bettmaterial verwendet. Durch einen selektiven Transport von CO₂ mittels Kalkstein vom Vergasungsreaktor in den Verbrennungsreaktor, entsteht ein Produktgas mit hohem H₂-Anteil und geringem CO₂-Anteil. Zusätzlich kann durch die Verwendung von reinem Sauerstoff im Verbrennungsreaktor ein nahezu reiner CO₂-Strom (oxySER) gewonnen werden. [5][6]

2.3 Methanisierung

Unter Methanisierung versteht man eine chemische Reaktion, bei der Wasserstoff H₂ und CO₂ und/oder CO (CO_x) mit Hilfe eines Katalysators in Methan (CH₄) und Dampf (H₂O) umgewandelt werden. Dies kann in biologischen oder katalytischen Reaktoren durchgeführt werden. In einem biologischen Reaktor dienen die methanogenen Mikroorganismen als Biokatalysatoren, während bei der katalytischen Methanisierung verschiedene Metalle die

Rolle des Katalysators übernehmen. Obwohl die Betriebsparameter der biologischen Katalyse gegenüber der chemischen vorteilhaft sind, ist die Flexibilität bei biologischen Prozessen begrenzt und sie werden in der Regel nur für kleinere Gasmengen verwendet. [7]

In einer katalytischen Methanisierung wird das CH₄ durch die stark exothermen Reaktionen (2) - (3) von H₂ mit CO und/oder CO₂ erzeugt, wobei beide Reaktionen über die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR) (4) gekoppelt sind. Die Reaktionen werden von Metallen der VIII Nebengruppe katalysiert, wobei Nickel als Aktivkomponente am häufigsten zur Verwendung kommt. [8]



3 Szenarien

Verschiedene Szenarien und Synergien wurden in Rahmen des Projektes „RenewableSteelGases“ erarbeitet. Das Extremwert-Szenario beschreibt eine angenommene maximale Nutzung aller kohlenstoffhaltigen Komponenten aus den Kuppelgasen, im Wesentlichen Gichtgas und Tiegelgas. Durch die großen verfügbaren Mengen an CO und CO₂ (=CO_x) ist es denkbar, ein Vielfaches des gesamten Erdgasbedarfs des Hüttenwerkes abzudecken. Der realistischere Anwendungsfall ist hingegen der Ersatz des gesamten Erdgasbedarfs des Hüttenwerkes, bei dem zusätzlich die Biomassevergasung (BMV) auf eine Größe von 100 MW bezogen auf den Produktgasoutput begrenzt wurde [9]. Dadurch werden folgende zwei Szenarien in Rahmen des Beitrages vorgestellt:

- Szenario 1: Maximale CO_x-Reduktion (Extremwert-Szenario)
- Szenario 2: 100% Erdgasersatz mit limitierter BMV (100 MW)

Eine wesentliche Vorgabe bei der Erstellung der Szenarien war, die Stoff- und Energieströme innerhalb des integrierten Hüttenwerkes durch die Einbindung einer Power-to-Gas Anlage sowie einer Biomassevergasung nicht grundlegend zu verändern. Daher wurde die Nutzung von Kokereigas, das aufgrund seines Energieinhalts in anderen Prozessen verwendet wird, in die Szenarien nicht miteinbezogen, obwohl es den höchsten H₂-Gehalt aufweist und damit als H₂-Quelle für die Methanisierung dienen könnte.

Die verschiedenen festgelegten Szenarien und Synergien für die innerbetriebliche optimale Verwendung der Gasströme dienen als Basis für weitere Simulationen und experimentelle Untersuchungen. Mit einer Laboranlage zur chemischen Methanisierung wurde der Einfluss der Gaszusammensetzung experimentell untersucht. Das Hauptaugenmerk lag auf dem Einfluss des vorhandenen Stickstoffs. Die gewonnenen Versuchsergebnisse wurden in die Simulation miteinbezogen um die Reduktion der CO₂-Emissionen und die Steigerung der Energieeffizienz in der Produktion im Vergleich zur Herstellung im Stahlwerksprozess zu berechnen.

4 Laboranlage zur Methanisierung

Mit der Laboranlage zur chemischen Methanisierung am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, an dem schon seit 2013 Forschungsarbeiten im Bereich der katalytischen Methanisierung durchgeführt werden, wurde der Einfluss der Gaszusammensetzung auf die CO_2 -Umsatzraten experimentell untersucht. Die Anlage besteht aus drei in Serie geschalteten Festbettreaktoren und ermöglicht die Variation des $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4$ -Verhältnisses sowie der Katalysatormenge und der Katalysatorart. Deren Einflüsse können bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen (Drücke bis 20 bar, Durchflüsse bis 50 NL/min und Temperaturen bis 700°C) und veränderbarer Reaktoranzahl (einstufig bis dreistufig) untersucht werden.

Die Eduktgase aus Gasflaschen werden über Massendurchflussregler dosiert und anschließend in einer Mischeinheit homogenisiert. Das Gasmischung wird jeweils vor dem Reaktoreintritt in einer Heizung (W1-W4) vorgewärmt. In den Reaktoren wird mit Hilfe von Heizmanschetten (W5-W7) eine Mindesttemperatur von 250°C eingestellt, was primär der Vermeidung der toxischen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Bildung dient. Um Kohlenstoffablagerungen laut Boudouard-Reaktion zu verhindern, wurde eine Wasserdampfdosierung implementiert. Nach dem dritten Reaktor ist neben einer Wasserkühlung ein Kondensatabscheider installiert, um Wasserdampf, welcher als Nebenprodukt entsteht, abzutrennen. Aus Sicherheitsgründen wird das getrocknete Gas am Ende des Prozesses in einer Fackel verbrannt und kontrolliert abgesaugt. Vor und nach jedem Reaktor können Gasproben entnommen werden, welche mit einer Gasanalytik online auf ihren CO_2 , CO , CH_4 (Infrarot-Photometer, ABB EL3000 Uras26) und H_2 (Wärmeleitfähigkeitsdetektor, ABB EL3000 Caldos27) Gehalt analysiert werden (Abbildung 2).

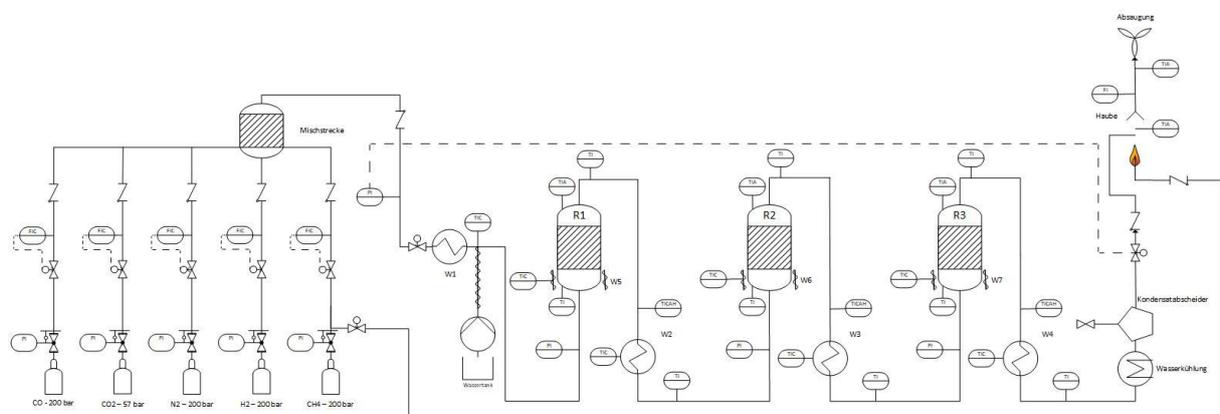


Abbildung 2: Vereinfachtes R&I Schema der Methanisierungsanlage am VTiU

Die Methanisierung der synthetischen Gasmischungen von GG und TG wurde in der Laboranlage untersucht. Insbesondere wurde der Einfluss des N_2 -Gehalts auf die Reaktion und die für die höchstmögliche CO_x -Umwandlung notwendige, aber wirtschaftlich tragbare H_2 -Überschusskonzentration bestimmt. Im folgenden Unterkapitel wird auf die experimentellen Ergebnisse mit synthetischer GG- und TG-Gaszusammensetzung mit und ohne N_2 - und H_2 -Variation näher eingegangen.

4.1 Experimentelle Ergebnisse

In Abbildung 3 und Abbildung 4 sind die erzielten CO_x -Umsätze für jeden Reaktor mit Variation des H_2 -Überschusses (H_2/CO_x) zwischen 1 = stöchiometrisch bis 1,05 = 5% H_2 -Überschuss, jeweils für Gichtgas und Tiegelgas Zusammensetzung dargestellt. Die Versuche wurden bei Input-Raumgeschwindigkeiten ($\text{GHSV} = \dot{V}_{\text{Gas}}/V_{\text{katalysator}}$) von 4000 h^{-1} bzw. $3200\text{-}3700 \text{ h}^{-1}$ und einem Druck von 4 bar durchgeführt. Der gewählte Druck wurde auf den Gasversorgungsdruck im Stahlwerk eingestellt. Auf der rechten Ordinate sind die mittleren Temperaturen im Reaktor sowie der Heizwert des Produktgases aufgetragen.

4.1.1 Methanisierung von Gichtgas

Mit einem Verhältnis von 1,05 wurde nach dem dritten Reaktor (R3) ein vollständiger Umsatz mit oder ohne N_2 im Eduktgas für Gichtgas (GG) erreicht. Obwohl die Reaktortemperaturen mit vorhandenem N_2 um etwa $50 \text{ }^\circ\text{C}$ in allen drei Reaktoren niedriger sind, werden nach jedem Reaktor etwas bessere Umsätze erzielt, wenn kein N_2 im Eduktgas vorhanden ist. Die besseren Umsätze lassen sich mit dem niedrigeren GHSV erklären.

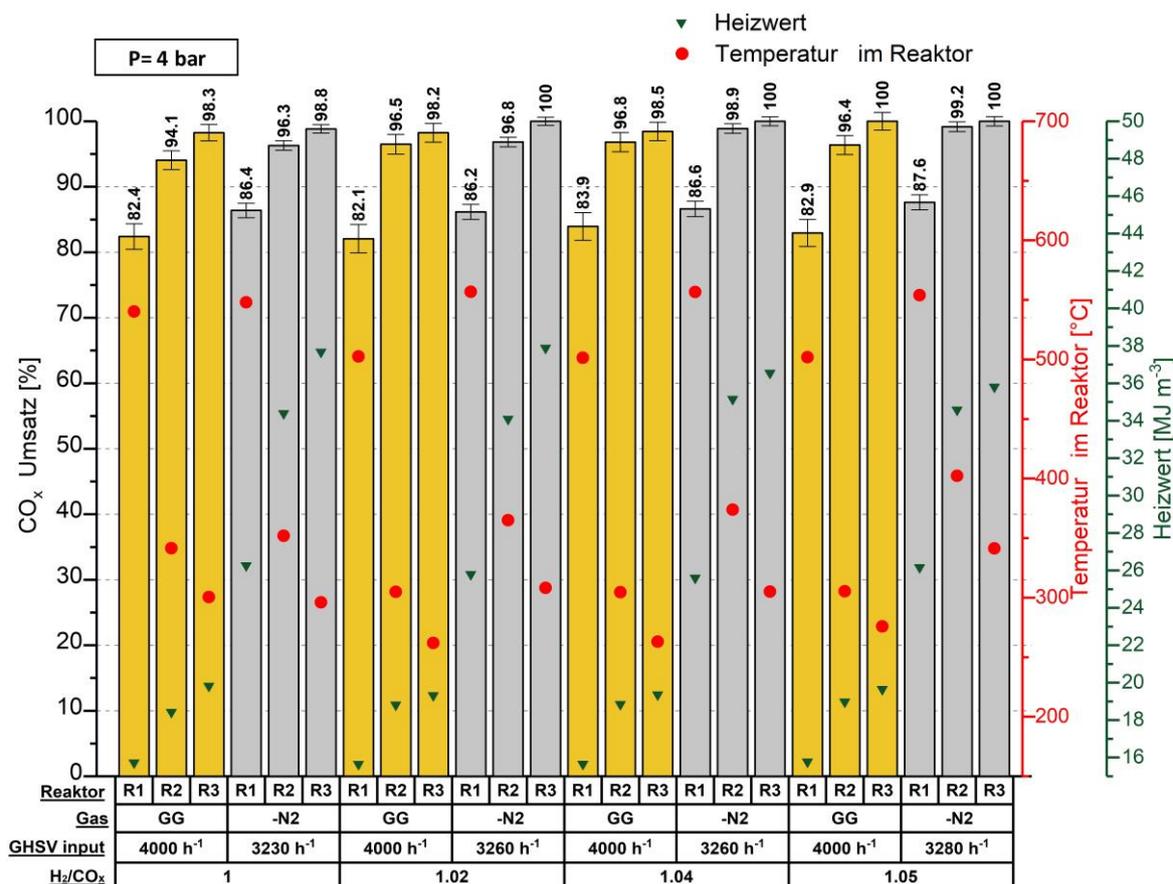


Abbildung 3: Versuche mit synthetischen GG mit und ohne N_2 und mit H_2 -Überschuss Variation

Daher beeinflusst N_2 im Eduktgas schlussendlich nur den Heizwert des Produktgases (mit $\text{N}_2 \approx 19,5 \text{ MJ/Nm}^3$ und ohne $\text{N}_2 \approx 37,8 \text{ MJ/Nm}^3$). Obwohl mit dem höheren H_2 -Überschuss bessere Umsätze erzielt werden, verringert das nicht umgesetzte H_2 im Produktgas den Heizwert. Am Beispiel des Produktgases ohne N_2 von $37,8 \text{ MJ/Nm}^3$ (bei $\text{H}_2/\text{CO}_x = 1,02$) auf $36,0 \text{ MJ/Nm}^3$ (bei $\text{H}_2/\text{CO}_x = 1,05$).

4.1.2 Methanisierung von Tiegelgas

Für die Methanisierung von Tiegelgas (TG) können ähnliche Erkenntnisse wie für die Methanisierung von Gichtgas erzielt werden.

Schon mit einem 4%igen H₂-Überschuss wurde nach dem dritten Reaktor (R3) ein vollständiger Umsatz mit und ohne N₂ im Eduktgas erreicht. Aufgrund des höheren CO-Anteils im Eduktgas liegen die mittleren Reaktortemperaturen in R1 um 600 – 620 °C, also 50 – 100 °C höher als bei der GG-Methanisierung.

Die Heizwerte des Produktgases sind höher wie bei der Methanisierung von GG wegen dem niedrigeren N₂-Anteil im Eduktgas (mit N₂ ≈ 28,5 MJ/Nm³ und ohne N₂ ≈ 38,0 MJ/Nm³). Auch in diesem Fall verringert das nicht umgesetzte H₂ den Heizwert des Produktgases.

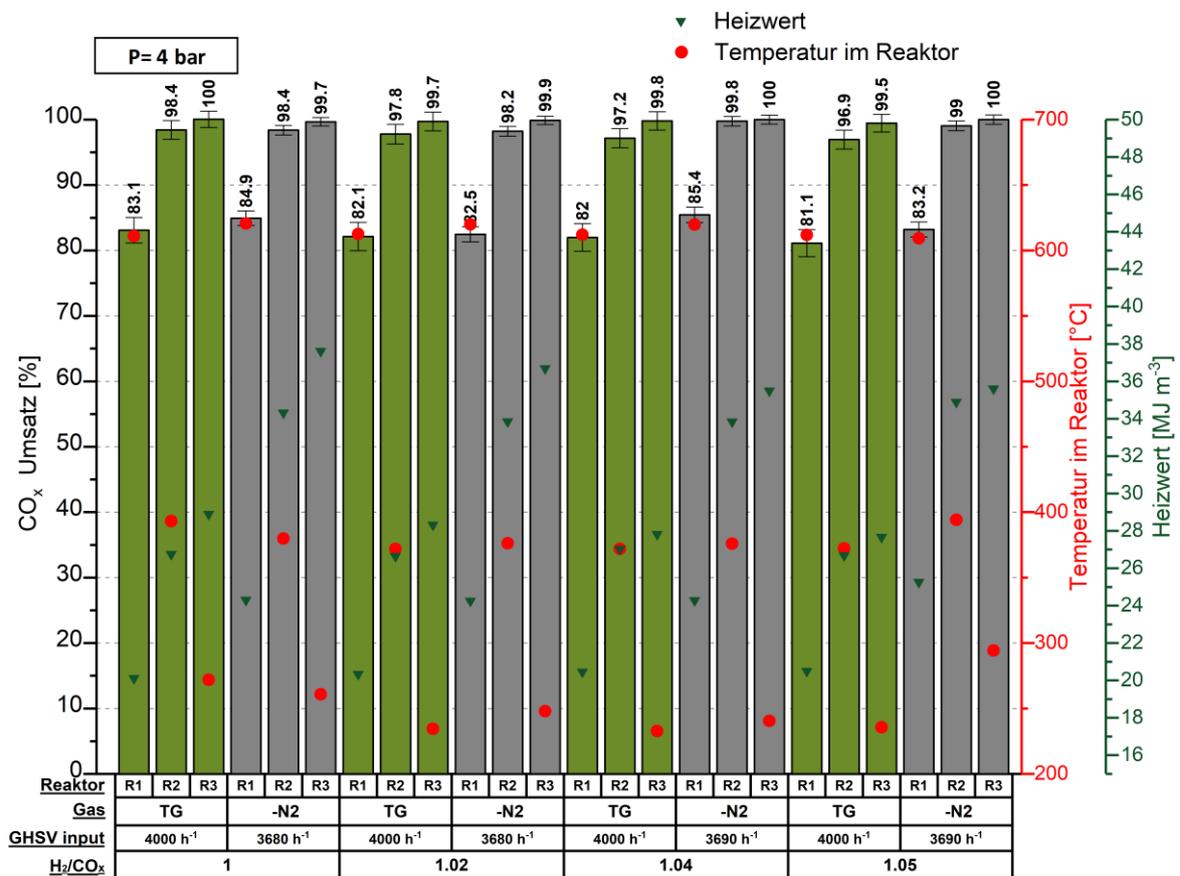


Abbildung 4: Versuche mit synthetischen TG mit und ohne N₂ mi H₂-Überschuss Variation

5 Simulation von möglichen Szenarien

Die Massen- und Energiebilanzen wurden mittels Aspen Plus® Simulation durchgeführt (Abbildung 5). Die Simulation wurde aufbauend auf den gewonnenen experimentellen Ergebnissen der Methanisierung und Biomassevergasung und der festgelegten Szenarien, erstellt. Die Methanisierungsreaktoren wurden als Gibbs-Reaktoren bei einem Druck von 4 bar, vollständigem Umsatz nach dem dritten Reaktor und 5% H₂-Überschuss simuliert. Das Simulationsmodell ermöglicht sowohl das Recycling von nicht umgesetztem H₂, als auch die Abtrennung des Stickstoffs vor der Methanisierung.

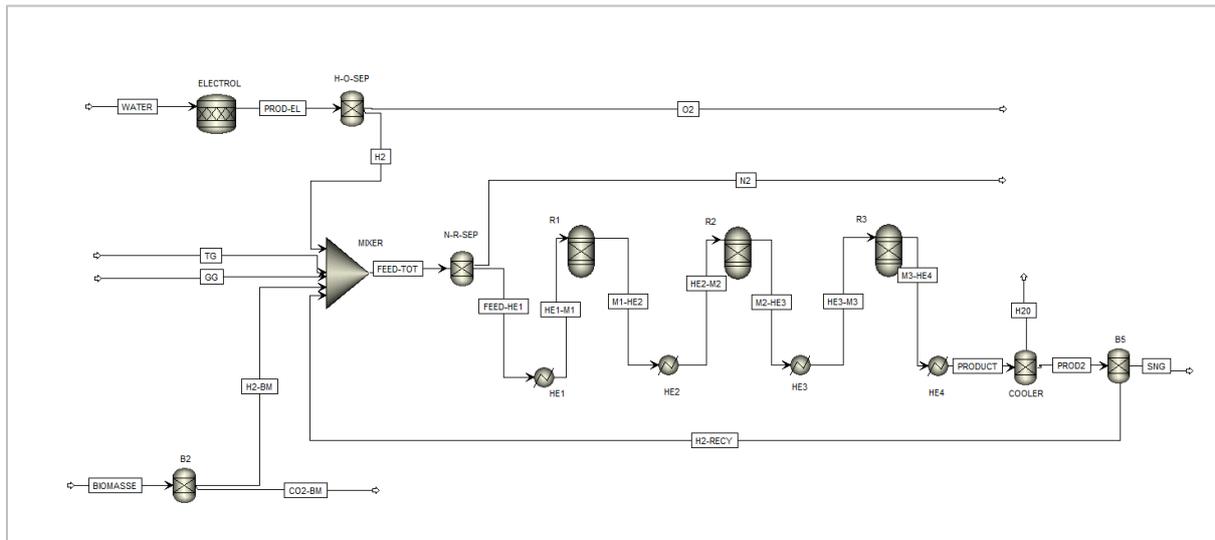


Abbildung 5: Fließbild des Gesamtprozesses in Aspen Plus®

Die Ergebnisse für Szenarien 1 und 2 sind in Tabelle 2 zu finden. Im Fall des Extremwertszenarios 1, könnte bei einer vollständigen CO_x-Umwandlung das produzierte SNG knapp 9 Mal den Erdgasbedarf ersetzen. Das H₂ für die Methanisierung wird jeweils zu 50% in einer Wasserelektrolyse und zu 50% aus der Biomassevergasung erzeugt. Dies entspricht einer Elektrolyseleistung von 2195 MW. Das O₂ aus der Elektrolyse könnte mit der folgenden Elektrolyseleistung den O₂-Bedarf im Hüttenwerk 3,3 Mal abdecken. Aufgrund des Leistungsbedarfs des Elektrolyseurs und der Biomassevergasung von jeweils rund 2200 MW ist Szenario 1 nicht realisierbar.

Tabelle 2: Simulationsergebnisse des Gichtgases für Szenarien 1 und 2

		Szenario 1	Szenario 2
Nutzung Kuppelgas		100%	11%
Elektrolyseleistung *	[MW]	2195	435
• Erzeugter H ₂	[Mio. Nm ³ /a]	3,8	0,7
• Deckung des O ₂ -Bedarfs		329.0%	65.3%
Biomassevergasung**	[MW]	2205	100
• Deckung des H ₂ -Bedarfs		50%	16%
Erdgas Ersatz		880%	100%
Annahmen:			
* PEM-Elektrolyse 35 bar, 5 kWh/Nm ³ H ₂			
** 71% H ₂ von Produktgas			
*** 5%-H ₂ -Überschuss für die Methanisierung			

Der 100%ige Erdgasersatz in Szenario 2 wurde durch auf eine Leistung von 100 MW begrenzte Biomassevergasung mit einer zusätzlichen Elektrolyse mit 435 MW Leistung erreicht. Es werden 16% des H₂-Bedarfs durch die Biomassevergasung und 84% durch die Elektrolyse bereitgestellt und nur rund 11% des Hochofengichtgases werden für eine vollständige Substitution des Erdgasbedarfs benötigt. Der Sauerstoff als Nebenprodukt aus der Elektrolyse könnte mit der Elektrolyseleistung von 435 MW einen großen Teil (65,3%) des O₂-Bedarfs im Hüttenwerk abdecken. Allerdings ist auch in Szenario 2 die Größe der Elektrolyse und der Biomassevergasung, als auch der Bedarf an erneuerbarem Strom für die Elektrolyse in absehbarer Zeit nicht realisierbar.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Einbindung erneuerbarer Energie in Form einer Power-to-Gas-Technologie und der Biomassevergasung ist eine mögliche Option zur Reduktion des CO₂-Footprints der Stahlproduktion. Signifikante CO_x-Reduktion erfordert große Mengen an erneuerbarer Energie, was die derzeitigen technischen Möglichkeiten um ein Vielfaches überschreitet. Das Synergiepotenzial zwischen interner Nutzung des Produktgases nach der Methanisierung und einer O₂ Nutzung ist gegeben.

Die experimentellen Ergebnisse der Methanisierung haben gezeigt, dass der Stickstoffballast keinen wesentlichen Einfluss auf die Reaktion zeigt, reduziert aber den Heizwert und verhindert eine Einspeisung in das Erdgasnetz. Aufgrund der alternativ energieaufwendigen CO₂-Abtrennungsmöglichkeiten ist die Nutzung des Produktgases mit N₂ (Schwachgas) hüttenwerksintern eine vielversprechende Option.

7 Danksagung

Das 3 Jahre im Rahmen des Energieforschungsprogramms 2016 vom Klima- und Energiefonds geförderte Forschungsprojekt „RenewableSteelGases“ wurde im Jahr 2017 gestartet und in Zusammenarbeit von Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes; Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften (ICEBE) und dem Energieinstitut an der Johannes Kepler Universität Linz gemeinsam mit den Industriepartnern K1-MET GmbH, voestalpine Stahl GmbH und voestalpine Stahl Donawitz GmbH durchgeführt. Die Autoren danken den Projektpartner für die konstruktive Zusammenarbeit

8 Referenzen

- [1] Umweltbundesamt, Klimaschutzbericht 2018, Wien 2018
- [2] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and Control, 2013
- [3] Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R., Kolb, T.: Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renew. Energy* 2016; 85:1371–1390.
- [4] H2Future Project. <https://www.h2future-project.eu/>; (cited 21.1.2020)

- [5] Fuchs J, Schmid JC, Müller S, Mauerhofer AM, Benedikt F, Hofbauer H. The impact of gasification temperature on the process characteristics of sorption enhanced reforming of biomass. *Biomass Conv. Bioref.* 2019;31:205.
- [6] Fuchs J, Schmid JC, Müller S, Hofbauer H. Dual fluidized bed gasification of biomass with selective carbon dioxide removal and limestone as bed material: A review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2019; 107:212–231. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.013>
- [7] Thema Mea. Biological CO₂-Methanation: An Approach to Standardization. *Energies* 2019;12(9):1670.
- [8] Rönsch S, Schneider J, Matthischke S, Schlüter M, Götz M, Lefebvre J et al. Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel* 2016;166:276–96.
- [9] Rosenfeld DC, Böhm H, Lindorfer J, Lehner M. Scenario analysis of implementing a power-to-gas and biomass gasification system in an integrated steel plant: A techno-economic and environmental study. *Renewable Energy* 2020;147:1511–24.