



Forschungs-
Gemeinschaft
Feuerfest e.V.

FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG GAS-
FACHLICHE WEITERBILDUNG DVGW-
PRÜFSTELLE UND SACH-
VERSTÄNDIGENSTELLE FÜR DIE IN-
DUSTRIELLE GASVERWENDUNG

SERVICE UND FORSCHUNG
FÜR DIE GLASINDUSTRIE

ERFORSCHUNG UND VERBREITUNG
WISSENSCHAFTLICHER GRUND-
LAGEN FÜR DIE FEUERFESTTECHNIK

Abschlussbericht

der Forschungsstelle(n)

- 1, GWI - Gas- und Wärme-Institut Essen e.V.
- 2, HVG - Hüttentechnische Vereinigung der deutschen Glasindustrie e.V.
- 3, FGF - Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V.

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)
vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages
geförderten Vorhaben **IGF-Nr. 397 ZN**

Biogasbefeuerung in der Glasproduktion zur Reduzierung der CO₂-Emissionen - Untersuchungen der Auswirkungen auf die Glasqualität, das Feuerfest- material und die Schadstoffemissionen (BG-G)

(Bewilligungszeitraum: 01.01.2012 - 31.12.2013)

der AiF-Forschungsvereinigung

Gaswärme

Autoren:

Marco Martin, Anne Giese – Gas- und Wärme-Institut Essen e.V.

Bernhard Fleischmann – Hüttentechnische Vereinigung der deutschen Glasindustrie e. V.

Hartmut Wuthnow – Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V.

Geschäftsführender Vorstand: Dr.-Ing. Rolf Albus
Wissenschaftlicher Vorstand: Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Görner
Kaufmännischer Vorstand: Dipl.-Betriebswirt Michael Radzuweit
Verwaltungsratsvorsitzender: Dipl.-Ing. Dietmar Bückemeyer

Sparkasse Essen
BLZ: 360 501 05
Konto-Nr.: 208 033
IBAN: DE12 3605 0105 0000 2080 33
SWIFT CODE: SPESDE3E

Registergericht: Amtsgericht Essen
Registernummer: GWI Allg. II 1691
Steuer-Nr.: 5110/5758/0266
USt.-ID.: DE 119655769



Inhaltsverzeichnis

1.	Zusammenfassung	4
2.	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Aufgabenstellung	5
2.1	Anlass für den Forschungsantrag / Ausgangssituation / Stand der Forschung	5
3.	Forschungsziel / Forschungsergebnisse / Lösungsweg	20
3.1	Forschungsziel	20
3.2	Forschungsergebnisse	22
3.2.1	Angestrebte Forschungsergebnisse	22
3.2.2	Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse	23
3.3	Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels.....	24
4.	Darstellung der Biogasanlagen	26
5.	Mess- und Untersuchungsmethoden – experimentell und numerisch	28
5.1	Messtechnische bzw. experimentelle Grundlagen.....	28
5.1.1	Mobiler Versuchsstand für Vor-Ort-Messungen	28
5.1.2	Hochtemperaturversuchsanlage am GWI.....	30
5.1.3	Glasproben erschmelzen und untersuchen	35
5.1.4	Bestimmung der Hauptkomponenten der Biogase mit dem ORSAT	38
5.1.5	Bestimmung der Abgaskomponenten	39
5.1.6	Raman-Spektroskopie	40
5.1.7	Feuerfestmaterialien, Kondensate und Ablagerungen untersuchen.....	42
5.1.8	Das Spektralradiometer der HVG.....	43
5.2	Grundlagen der numerischen Simulation reaktiver Strömungen.....	47
5.2.1	Turbulenzmodellierung.....	48
5.2.2	Wärmeübertragungsvorgänge.....	48
5.2.3	Verbrennungsmodellierung	49
5.2.4	Modellierung der NO-Bildung.....	50
6.	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen	51
6.1	Biogas aus der NaWaRo-Anlage	51
6.1.1	Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse des GWI	51
6.1.2	Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse der HVG	53
6.1.3	Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse der FGF	58
6.2	Erdgas-Vergleichsmessungen	67
6.2.1	Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse des GWI	68
6.2.2	Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse der HVG	68
6.2.3	Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse der FGF	69
6.3	Biogas aus der Reststoffverwertungsanlage	69
6.3.1	Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse der GWI.....	69
6.3.2	Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse der HVG	70
6.3.3	Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse der FGF	73
6.4	Schmelzversuche am Elektroschmelzofen der HVG	79
6.5	Vergleich der Messkampagnenergebnisse	80
6.5.1	Brenngase	80
6.5.2	Abgase	83
6.5.3	Glasproben	85
6.5.4	Feuerfestmaterialien	87
6.6	Ergebnisse Hochtemperaturofen	88
6.7	Laborversuche mit Feuerfestwerkstoffen	90
6.8	Spektralanalysen am GWI-Hochtemperaturofen	92

7.	Ergebnisse der numerischen CFD-Simulationen.....	96
7.1	Auslegung mobile Brennkammer / Versuchsstand	96
7.2	Abschätzung des Energieverbrauches mit Biogas im Vergleich zu Erdgas als Brenngas	98
7.3	GW-Hochtemperaturofen	101
7.4	U-Flammenwanne	103
8.	Ausblick.....	106
9.	Projektplan	108
10.	Gegenüberstellung von Forschungszielen und erzielten Ergebnissen	108
11.	Nutzen der Forschungsergebnisse	111
11.1	Wissenschaftlich-technischer Nutzen	112
11.2	Wirtschaftlicher Nutzen für KMU	112
12.	Veröffentlichungen.....	114
13.	Danksagung	115
14.	Abbildungsverzeichnis	116
15.	Tabellenverzeichnis	120
16.	Literaturverzeichnis	121

1. Zusammenfassung

Bei der Glasherstellung ist das Erschmelzen des Glases einer der energieintensivsten Prozessschritte und verbraucht 75 bis 80 % des gesamten Energieeinsatzes. Bis zum Jahr 2020 sollen 18 % des Endenergiebedarfs von Deutschland aus erneuerbaren Energien bereitgestellt und der CO₂-Ausstoß um 40 % gesenkt werden. Dies ist das energie- und klimapolitische Ziel der Bundesregierung.

Deshalb haben die oben genannten Forschungsstellen ein Projekt zur Untersuchung der Auswirkungen einer Rohbiogaszufuhr auf den Glasschmelzprozess durchgeführt, um Fragestellungen hinsichtlich des Einflusses auf die Glasschmelze, auf das Feuerfestmaterial und auf den Verbrennungsprozess zu beantworten.

Die Ergebnisse des Projektes zeigen, dass die Befeuerung mit grob vorgereinigtem Rohbiogas sowohl aus nachwachsenden Rohstoffen als auch aus Reststoffverwertung keine erkennbaren Auswirkungen auf die Farbe oder Qualität des Glases haben. Bestimmte Kontaktreaktionen können auf den Oberflächen der Feuerfestmaterialien stattfinden, wenn diese einer reinen Rohbiogasverbrennung über einen langen Zeitraum ausgesetzt sind. Es gibt auch keine Beschränkungen hinsichtlich der Verbrennung von Rohbiogas und der Abgaszusammensetzung.

Allerdings werden die Energieströme und das dynamische Strömungsverhalten im Inneren der Glasschmelzwanne durch die reine Befeuerung mit Rohbiogas stark beeinflusst. Eine gute und praktikable Lösung für die Glasindustrie könnte sein, dass nur ein Teil des Erdgases durch grob gereinigtes Rohbiogas ersetzt wird. Auf diese Weise wird der eigentliche Glasschmelzprozess nicht zu sehr beeinträchtigt, während eine Reduktion der CO₂-Emissionen erreicht werden könnte.

Weitere Untersuchungen des Einflusses auf die Emissionen sollen ebenso wie die Realisierung und Anwendung an einer industriellen Glasschmelzwanne in einem Folgeprojekt durchgeführt werden.

Zusammenfassend gesagt, scheint grob vorgereinigtes Rohbiogas gut geeignet zu sein, um es zur Befeuerung bzw. Teilfeuerung von Glasschmelzwannen zu verwenden.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde vollständig erreicht.

Das Wissen und die praktischen Erfahrungen aus dem Forschungsvorhaben können auch auf andere Hochtemperaturprozesse, wie sie in der Keramik-, Stahl-, Eisen- und Nichteisenmetallindustrie vorkommen, übertragen werden.

2. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Aufgabenstellung

2.1 Anlass für den Forschungsantrag / Ausgangssituation / Stand der Forschung

Bei der Glasherstellung ist das Erschmelzen des Glases der energieintensivste Prozessschritt mit 75 bis 80 % des gesamten Energieeinsatzes bei Massengläsern (Behälter- und Flachglas)[1]. Der physikalisch-chemische Wärmebedarf variiert für Massengläser (Soda-Kalk-Silicatglas: Behälterglas und Flachglas) zwischen 650 und 750 kWh/t_{Glas}, der technisch minimale Energiebedarf (ohne Alterung) liegt zwischen 800 und 1200 kWh/t_{Glas}, wohingegen der reale Bedarf bei guten und neuen Behälterglaswannen von knapp unter 1000 bis 1450 kWh/t_{Glas} reicht [2], [3]. Der Energiebedarf beim Schmelzen von Glas hängt jedoch auch von der Glasart, dem Glasschmelzwannenaggregat, dem Alter der Anlage sowie der Befeuungsart ab und liegt teilweise noch weit über dem theoretisch realisierbaren Bedarf, siehe **Abbildung 2-1**. Neben der Luftvorwärmung (Regenerator- oder Rekuperatorsysteme) sowie der Gemenge- und/oder Scherbenvorwärmung sind u. a. der Einsatz von reinem Sauerstoff, die Verbesserung der Wärmeübertragung durch innovative Brennertechnik und die Verringerung der Wärmeverluste durch Auswahl geeigneten Feuerfestmaterials die Ansatzpunkte, um Energie einzusparen und damit den CO₂-Ausstoß zu reduzieren. Viele dieser Möglichkeiten werden in modernen Anlagen ausgeschöpft. Ein weiterer Aspekt, der Betreibern von Glasschmelzwannen und auch anderen Betreibern von technischen Feuerungsanlagen Probleme bereitet, ist die Versorgungssicherheit mit Erdgas und ganz besonders die schwankenden bzw. seit Jahren steigenden Energiepreise.

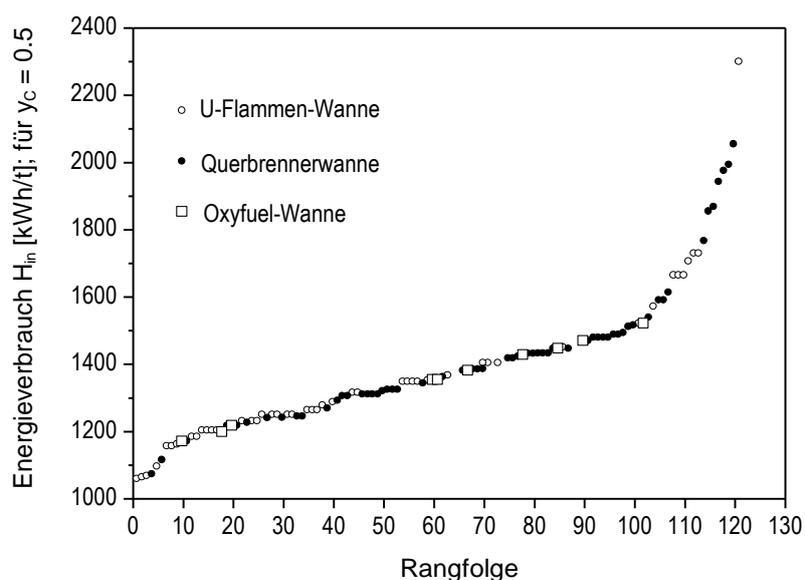


Abbildung 2-1: Energieverbrauch von 123 ausgewählten Behälterglaswannen nach [4]; die Daten sind auf einen Scherbengehalt von 50 % normiert

Bis zum Jahr 2020 sollen 18 % des Endenergiebedarfs von Deutschland aus erneuerbaren Energien bereitgestellt und der CO₂-Ausstoß um 40 % gesenkt werden. Dies ist das energie- und klimapolitische Ziel der Bundesregierung [5].

Laut [6] und [7] können bis 2020 10 Milliarden m³ Biogas pro Jahr und bis 2030 ca. 16 Milliarden m³ Biogas pro Jahr erzeugt bzw. bis 2020 6 Milliarden m³ und bis 2030 10 Milliarden m³ Biogas pro Jahr ins Gasnetz eingespeist werden. Aktuell liegt die Einspeisekapazität von Biogas bei ca. 80.000 m³/h. In [8] und [9] wird die Entwicklung der Biogasanlagen und der -einspeisung aufgezeigt, siehe **Abbildung 2-2**.

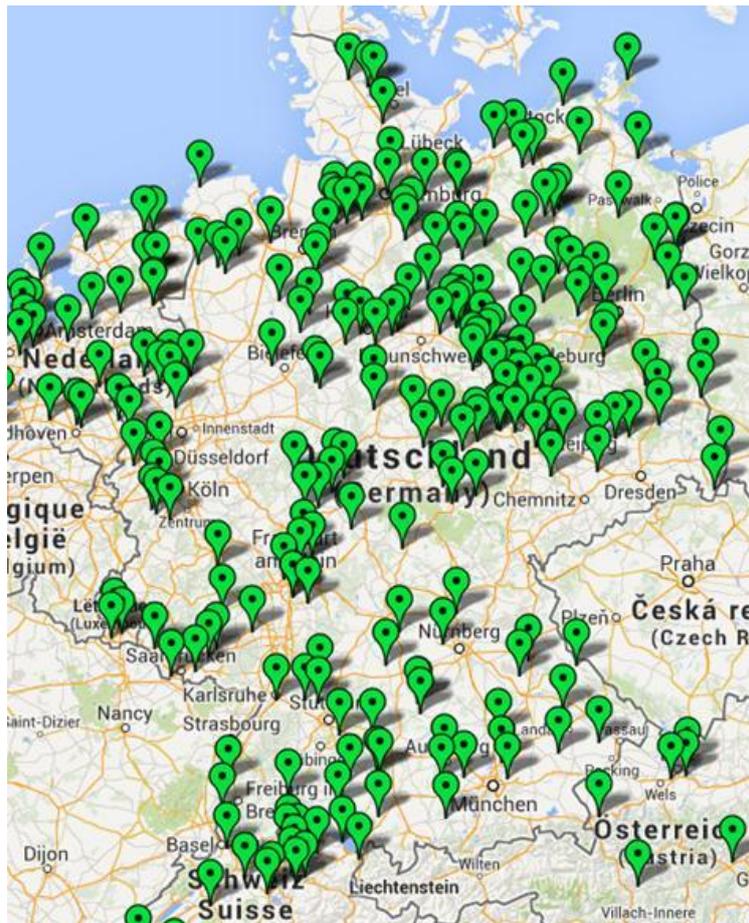


Abbildung 2-2: Biogaseinspeiseanlagen in Deutschland (Stand November 2013):

130 Anlagen in Betrieb, 24 im Bau, 22 geplant, 8 gestoppt (204 Anlagen in D erfasst bis 2014) [9]

Biogas wird in Biomassevergasungsanlagen oder in Vergärungsanlagen erzeugt. Die Zusammensetzung des entstehenden brennbaren Gases unterscheidet sich je nach Herstellungsverfahren. Die aus Biomassevergasung gewonnenen Gase entsprechen in ihrer Zusammensetzung weitestgehend dem in der Glasindustrie verwendeten Generatorgas und Koksgas, die bis Ende der 60-er bzw. 70-er Jahre des letzten Jahrhunderts für das Schmelzen von Glas genutzt wurden [10], sodass auf diese Erfahrungen zurückgegriffen werden kann und umfassendere Untersuchungen nach derzeitigem Kenntnisstand nicht nötig erscheinen. Im geplanten Forschungsprojekt sollen Biogase genutzt und untersucht werden, die aus Vergärungs- bzw. Fermentationsanlagen stammen.

Eine zusammenfassende Übersicht über die Entstehung von Biogas durch anaerobe Fermentation, die Bauformen und Arbeitsweise von Vergärungsanlagen, Biogasaufbereitung, Nutzungsmöglichkeiten usw. wird in [11] und [12] ausführlich gegeben.

Um Alternativen zur herkömmlichen Befuerung von Glasschmelzwannen und weiteren technischen Feuerungsanlagen aufzuzeigen, die Emissionen des klimaschädlichen Gases CO₂ zu minimieren und damit den Betreibern von Thermoprozessanlagen die Einhaltung der CO₂-Grenzwerte zu ermöglichen, sollten im Rahmen dieses Forschungsprojektes die Auswirkungen, Möglichkeiten und Grenzen einer Biogasz- bzw. -befuerung untersucht werden. Weiterhin sollte geklärt werden, wie weit das Rohbiogas aus einer Vergärungsanlage aufbereitet werden muss, um in einer Glasschmelzwanne ohne unerwünschte Nebenwirkungen und -effekte genutzt werden zu können. Bisher wird grob gereinigtes Biogas (z. B. entschwefelt) in Biogasheizkraftwerken (BHKW) verstromt und dieser Strom ins Netz eingespeist. Dabei können aus ca. 500 m³ Biogas mit einem unteren Heizwert von ca. 5 kWh/m³_{Brennstoff} ca. 1 MWh elektrische Energie gewonnen werden. Die andere Möglichkeit ist die Konditionierung auf Erdgasqualität [7–9], [11], [13–19], wobei die DVGW-Arbeitsblätter G 260 und 262 sowie europäische Normen, wie die DIN EN 437, eingehalten werden müssen. Je nach Methangehalt werden verschiedene Konditionierungskonzepte eingesetzt [6], die alle einen entsprechenden Methanschluß (von bis zu 4 %) aufweisen und somit die energetischen Möglichkeiten des Biogases nicht voll ausschöpfen, siehe **Tabelle 2-1**. Der Methanschluß bzw. die bei der Biogasaufbereitung entstehenden Restgase müssen nachverbrannt werden, um die klimaschädliche Wirkung des Methans (mehr als 20-mal höher als CO₂) zu minimieren. Dazu müssen diese schwachkalorigen Restgase für eine stabile Verbrennung häufig mit höherkalorigen Gasen (z. B. Erdgas oder Propan) oder mit reinem Sauerstoff verbrannt bzw. vermischt werden.

Tabelle 2-1: Typische Zusammensetzungen von Restgasen nach der Biogasaufbereitung [12]

		Genosorb®- Wäsche	Druckwechsel- adsorption	Druckwasser- wäsche	DEA- Wäsche
Methanschluß	%	2–2,6	1–3	0,8–1,8	< 0,1
y _{CH₄}	Vol.-%	0,4–1	1–10	0,1–0,4	0,01
y _{CO₂}		26–32	87–99	14–22	99,99
y _{N₂}		51–59	0–4	62–70	0,00
y _{O₂}		14–17	0–1	16–19	0,00
y _{H₂}	ppm	< 1	< 1	< 1	< 1
y _{H₂S}	ppm	< 1	< 1,5	20–90	< 1

Die Möglichkeiten der Verstromung bzw. der Konditionierung auf Erdgasqualität mindern jedoch den Wirkungsgrad einer Biogasanlage erheblich, da in beiden Fällen nicht das eigentliche Biogas genutzt wird, sondern weitere kosten- und energieintensive Arbeitsschritte (In-

vestition in z. B. BHKW oder Aufbereitungsanlagen für Erdgasqualität) notwendig sind, siehe **Tabelle 2-2**. Die Zusammensetzung des Rohbiogases ist **Tabelle 2-5** zu entnehmen.

Tabelle 2-2: Vergleich verschiedener Verfahren zur Biogasaufbereitung [12]

	Druckwasserwäsche	Genosorb®-Wäsche	Druckwechseladsorption	Chem. Wäsche (DEA)
Prinzip	Absorption		Adsorption	Absorption + Reaktion
y_{CH_4} im aufbereiteten Biogas in Vol.-%	< 99	< 98	< 98	> 99
Vorbehandlung?	Entschwefelung bei $y_{\text{H}_2\text{S}} > 500$ ppm	Entschwefelung bei $y_{\text{H}_2\text{S}} > 100$ ppm	Entschwefelung	Entschwefelung
Nachbehandlung?	Trocknung, Entschwefelung, CH_4 -Entfernung Schwachgas	(Trocknung), Entschwefelung, CH_4 -Entfernung Schwachgas	CH_4 -Entfernung Schwachgas	Trocknung
typ. Betriebsdruck	8 bar	8 bar	5 bar	1 bar
Elektrizitätsbedarf der Aufbereitung $\frac{\dot{W}_{\text{el}}}{\dot{V}_{\text{Biogas,roh}}}$ in kWh/m ³	0,23	0,29	0,25	0,07
Wärmebedarf der Aufbereitung $\frac{\dot{W}_{\text{therm}}}{\dot{V}_{\text{Biogas,roh}}}$ in kWh/m ³	-	0,11	-	0,60

Eine Zufeuerung von konditioniertem Biogas mit Erdgasqualität soll auch nicht Gegenstand der geplanten Untersuchungen sein, da in diesem Fall kaum mit Problemen bezüglich Glaseigenschaften, Korrosion der feuerfesten Materialien oder zusätzlichem Aufwand zur Reinigung des Abgases zu rechnen ist. Der Schwerpunkt dieses Projektes liegt in der Nutzung von Rohbiogas, welches nur von denen den Glasschmelzprozess schädigenden Komponenten gereinigt werden muss. Welche dies im Einzelnen sind, bedarf der Ermittlung, da dazu bisher kaum Aussagen und Erkenntnisse vorliegen. Hierzu kann auf einige Erfahrungen mit Gengas und Koksgas zurückgegriffen werden, da auch diese in gewissem Maße aufbereitet werden mussten [20].

Die Zusammensetzungen des Rohbiogases unterscheiden sich je nach eingesetztem Substrat teilweise erheblich. Hauptbestandteile von Biogas sind Methan CH_4 und CO_2 sowie geringe Mengen an O_2 und H_2 . Die Schwankungsbreiten von CH_4 im Rohbiogas liegen zwischen 40 und 75 %, je nach Substrateinsatz [13], siehe **Abbildung 2-3**.

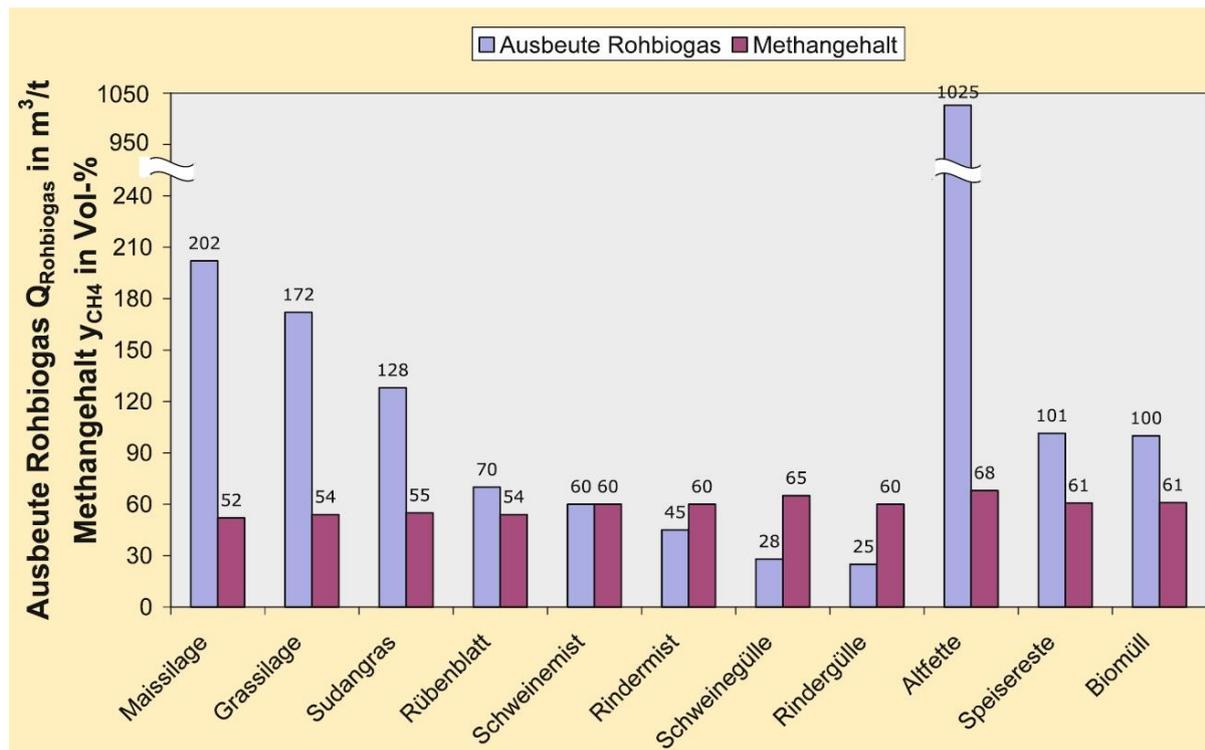


Abbildung 2-3: Rohbiogasausbeuten und Methangehalte typischer Substrate bezogen auf Frischmasse [13]

Die Betrachtung der Spurenelemente zeigt eine sehr breite Vielfalt auftretender Stoffe. Eine komplette und umfassende und vor allem kontinuierliche Analyse möglicher Spurenelemente ist sehr kompliziert, da diese nur mit aufwändiger Analysetechnik erfolgen kann, siehe **Tabelle 2-3** und **Tabelle 2-4**, und abhängig vom eingesetzten Substrat, von der Bodenbelastung durch Düngestoffe, der Fermentationsanlage etc. deutliche Schwankungen sowohl im Vorhandensein bestimmter Stoffe als auch in den auftretenden Konzentrationen möglich sind. Eine Übersicht von Spurenelementen wird u. a. in [13], [14], siehe **Tabelle 2-5** und ihrer Schwankungsbreiten in [7], gezeigt. Die Vollständigkeit der Daten kann hierbei nicht gewährleistet werden. Die bisher bekannten Spurenelemente sind u. a. Schwefelwasserstoff, Carbonsäuren, BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol), Mercaptane, COS, NH_3 , Si, Cl, F, Alkohole, organische Säuren (z. B. Essigsäure), Silane, Siloxane, Thiole, Cumol, PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe).

In [21] und [22] wird eine Messanordnung beschrieben, die - basierend auf dem Prinzip der Raman-Spektroskopie - eine Charakterisierung der Haupt- und Nebenbestandteile (bis zu einem Gehalt von ca. 0,1 Vol.-%) von Brenngasen zeitaufgelöst ermöglicht. Diese Messmethode ist auch geeignet Biogase zu charakterisieren, um variierende bzw. schwankende Zusammensetzungen zu dokumentieren und um die Zusammensetzung des Biogases bei den verschiedenen Reinigungsstufen zu messen. Damit ist auch eine Bestimmung des (unteren) Heizwertes oder des Brennwertes sowie des Wobbe-Index oder anderer Kennzahlen der Brenngase möglich. Es steht damit auch eine Messeinheit zur Verfügung, welche den Aufbau eines Regelkreises erlaubt, der Schwankungen in der Zusammensetzung der Brenngasversorgung zeitaufgelöst erfasst und die Luftzufuhr entsprechend ausregeln kann. Dies ist für

die Verwendung von Brenngasen mit schwankender Zusammensetzung und Eigenschaften eine wichtige Voraussetzung für den problemlosen Einsatz in (groß-)technischen Feuerungsanlagen.

Tabelle 2-3: Analyseverfahren zur Stichprobenmessung [12]

Stoffgruppe	Bestimmungsgrenze	Untersuchungsverfahren
Permanentgase, Kwst bis C ₆ , BTEX	0,5 Vol.-% (PG) 0,1 Vol.-% (Kwst) 0,01 mg/m ³ (BTEX)	GC-FID/WLD ohne Anreicherung DIN 51 872-4, DIN EN ISO 6974-3
CH ₄ , CO ₂	0,1 Vol.-%	NDIR
O ₂	0,1 Vol.-%	paramagnetische Sauerstoffmessung
H ₂ S, COS, Mercaptane	< 0,2 mg/m ³	Adsorption in 35 % KOH, potentiometrische Titration mit Ag ⁺ , DIN 51855-6
H ₂ S	1 mg/m ³	UV- Absorption
Gesamt-S, Cl, F	0,7 mg/m ³ (S) 1,5 mg/m ³ (Cl) 2,5 mg/m ³ (F)	Gasprobenahmebeutel, Wickbold: DIN EN 24 260 IC: DIN EN ISO 10304-1
Alkohole (bis C ₄), qualitativ	qualitativ	GC ohne Anreicherung in Anlehnung an DIN 51405
Org. Säuren (bis C ₄)	< 30 mg/m ³	dest. H ₂ O-Adsorptionslösung IC-UV, GC-FID
Ammoniak	< 0,02 mg/m ³	0,01 m H ₂ SO ₄ -Adsorptionslösung, Titration nach DIN 38406-E5-2
Gesamt-Si	< 2,5 mg/m ³	Adsorption in Glycerin/Wasser (nach EBI-Hausverfahren), ICP-Screening (DIN EN ISO 11885)

Tabelle 2-4: Verwendete Analyseverfahren [12]

Komponenten	Probenahme	Analysenverfahren
C10+	Gasprobe	Gaschromatographisch (ISO 6974/75)
BTEX	A-Kohleröhrchen	Gaschromatographisch
Carbonsäuren	Absorption (flüssige Phase)	Ionenchromatographisch
NH ₃ /NH ₄	Absorption (flüssige Phase)	Elektrochemisch (DIN 38406-5)
S-Verbindungen	Gasprobe (sulfinert)	Gaschromatographisch (DIN 51855-8)
S _{ges}	Gasprobe (sulfinert)	Gaschromatographisch (DIN 51855-8)
Si-Verbindungen	Adsorptions-Röhrchen	Thermodesorptions-GC/MS Kopplung
Chlorkohlenwasserstoffe	Adsorptions-Röhrchen	Thermodesorptions-GC/MS Kopplung
Bakterien	PTFE-Filter	DNA mittels Polymerase-Kettenreaktion

Tabelle 2-5: Typische Rohbiogase aus nachwachsenden Rohstoffen (NaWaRo) und aus Reststoffen im Vergleich zu den Anforderungen laut G 260 und G 262 [13]

Bezeichnung Einheit	Einheit	Typische Werte Rohbiogas (NaWaRo)	Typische Werte Rohbiogas (Reststoffe)	Anforderungen G 260/#G 262
Brennwert	kWh/m ³	5,5–6,1	6,6–7,8	8,4–13,1
Relative Dichte	–	0,99–1,04	0,85–0,94	0,55–0,75
Wobbe-Index	kWh/m ³	5,4– 6,1	6,8–8,4	H-Gas: 10,8–15,7 L-Gas: 10,5–13
Taupunkt Wasser	°C	gesättigt bei $T_{\text{Fermenter}}$ $P_{\text{Fermenter}}$	gesättigt bei $T_{\text{Fermenter}}$ $P_{\text{Fermenter}}$	maximal: gesättigt bei T_{Boden} P_{Leitung}
CH ₄	Vol.-%	50–55	60–70	-
CO ₂	Vol.-%	43–50	30–40	6
O ₂ (trockenes Netz)	Vol.-%	0–2	0–1	3
O ₂ (feuchtes Netz)	Vol.-%			0,5
Carbonsäuren	mg/m ³	< 220	Spuren	-
Alkohole	mg/m ³	Spuren	< 22	-
BTEX	mg/m ³	Spuren	< 10	-
C _x H _y Rest	mg/m ³	< 2	< 1250	Kondensation bei T_{Boden}
H ₂ S	ppm	< 600*)	< 30 000	5
Mercaptane	mg/m ³	< 10	< 5	6
COS	mg/m ³	< 8	< 0,6	-
NH ₃	mg/m ³	< 10	< 10 000	-
H ₂	Vol.-%	< 0,3	< 1	5
Si _{Gesamt}	mg/m	< 15	< 5	-

*) grobentschwefelt.

Es gibt grundlegende Glasfehler, nämlich Blasen und Veränderungen in der Farbe sowie Einschlüsse im Glas, die durch reduzierende bzw. oxidierende Bestandteile und Inhaltsstoffe der Brenngase in der Gasphase über der Schmelze und Feststoffeintrag in die Schmelze verursacht werden können. Der Bestandteil von Rohbiogas, der aufgrund der Erfahrung, z. B. mit Generatorgasbefeuerung, einer genaueren Untersuchung bedarf, ist der Schwefelwasserstoff. "Bei hohem Schwefelgehalt können unter besonderen Bedingungen bei der Läuterung, beim Abstehen, Ausarbeiten und Verarbeiten sowie Kühlen schädliche Wirkungen des Schwefels im Glas, [...] auftreten, die seine Qualität beeinflussen." [23]. Wechselt man zu einem schwefelreicheren Brennstoff, so muss bei Auftreten von Glasfehlern durch "zweckmäßige Einstellung der Ofenatmosphäre beim Schmelzen und Verarbeiten oder der Ofentemperaturen" [23] darauf reagiert werden. Entsprechende Untersuchungen sind daher mit typischen Gemengen wichtig, damit diese Probleme erkannt und Gegenmaßnahmen ergriffen werden können. Dies kann auch eine Änderung bzw. Anpassung des Gemengesatzes sein oder auch die Reinigung des Brenngases vom Schwefelträger. Aufgrund der Anreicherung von Schwefel in der Gasphase über der Glasschmelze können sich die Verdampfungs- und Diffusionsvorgänge in der Glasschmelze bzw. in den grenznahen Schichten ändern, sodass es zu Blasenbildung kommen kann und/oder sich das Läuterverhalten verschlechtert, was ebenfalls zur Entstehung von Blasen oder deren schlechterer Auflösung führt. "Der Einfluss der Ofenatmosphäre auf die Glasschmelze ist so groß [...], dass ihr praktisch die Bedeutung einer Gemengekomponente zukommt, die mit der gleichen Genauigkeit behandelt werden

muss, wie das Gemenge selbst.“ [24]. Bei veränderter Schwefelchemie im Glas kann es auch zu Farbänderungen und somit zu Farbschlieren im Produkt kommen. Andere Gase wie H_2 und NH_3 besitzen eine reduzierende Wirkung auf die Schmelze und können ebenfalls Blasen und/oder Farbschlieren verursachen [24], [25]. Erreichen reduzierende Bestandteile die Regenerativkammern, so kann es auch zu Reaktionen mit den feuerfesten Materialien kommen [26], [27]. Rußteilchen, die z. B. auf Grund der unvollständigen Verbrennungsreaktionen von langkettigen Kohlenwasserstoffen bei Schwerölen entstehen können und in die Schmelze fallen, lösen entweder Redoxreaktionen und damit meist Blasen aus oder werden direkt im Produkt gefunden, umgeben von Blasenhaufen sowie gegebenenfalls Farbschlieren [28]. Der Einfluss der Atmosphäre im Verbrennungsraum auf die Glasqualität wurde in letzter Zeit bei der Umstellung von Schmelzaggregaten von Brennstoff-Luft- auf Brennstoff-Sauerstoff-Befuerung wieder einmal deutlich sichtbar. Viele Glashersteller mussten im Zuge der Umstellung der Feuerung auch entsprechende Änderungen am Gemengesatz vornehmen, um vermehrter Schaumbildung, Blasigkeit und Fehlfarben entgegen zu wirken, die nach dem Wechsel der Verbrennungstechnik auftraten.

Zur Auskleidung der Glasschmelzwannen werden nach dem Stand der Technik speziell konzipierte, feuerfeste keramische Werkstoffe eingesetzt [29], [30]. Die Vorzüge dieser Materialien, die zum Teil über 10 Jahre lang bei Betriebstemperaturen im Hochtemperaturbereich bis zu $1600\text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt werden, leiten sich besonders aus ihren chemisch-mineralogischen Zusammensetzungen und den physikalischen Eigenschaften ab.

Die Feuerfestwerkstoffe im Oberofen, den Seitenwänden und dem Regenerator bestehen aus Silika (SiO_2)-, Mullit ($Al_6Si_2O_{13}$)-, Magnesia-Zirkon ($MgO-ZrSiO_4$)- und AZS-Werkstoffen ($Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$) und sind für bestimmte thermo-chemische und thermo-mechanische Beanspruchungen konzipiert [28], [31]. Diese Produkte sollen beispielsweise im Dauerbetrieb bei hohen Temperaturen beständig sein, Temperaturwechsel ohne Schäden überstehen, sich unter Auflast nicht verformen, chemisch widerstandsfähig bzw. inert sein oder sich möglichst rückstandslos in der Glasschmelze auflösen.

In Biogasen sind im Rohzustand, gegenüber dem bisher üblichen sauberen Erdgas, Inhaltsstoffe enthalten, die aufgrund ihrer chemischen Affinität zu Bestandteilen der feuerfesten Werkstoffe und zu den in der Anlage zirkulierenden Stäuben in chemische Reaktionen eingebunden werden können. Diese Abläufe haben wegen der thermo-chemischen Beanspruchung der Feuerfestwerkstoffe sehr oft einen korrosiven Charakter. Aufgrund der hohen Temperaturen und der geringen Partikelgrößen verlaufen die Reaktionen im Heißgas und an der Oberfläche der feuerfesten Materialien hinreichend schnell. Bei den reaktiven Inhaltsstoffen des Biogases handelt es sich nach den durchgeführten Recherchen besonders um Schwefelverbindungen, die Halogenid-Ionen Chlorid und Fluorid sowie um silikatische Stäube [7], [32].

Die Schwefelverbindungen reagieren nach bisherigen Kenntnissen unter oxidierender Atmosphäre zu Sulfatsalzen. Chloride und Fluoride werden auch bevorzugt mit Alkali- und Erdalkalien, die ständig zugegen sind, zu Salzverbindungen kondensieren. Diese Neubildungen ent-

stehen bzw. lagern sich auf der Oberfläche und in den offenen Poren der feuerfesten Werkstoffe ab und kristallisieren. Dabei wachsen sie, vergrößern ihr Volumen und üben eine Druckspannung auf das Feuerfestmaterial aus. Dieses verliert seine Festigkeit und fällt im Versagensfall durch sogenanntes „Bursting“, also Bersten bzw. Abplatzen, aus.

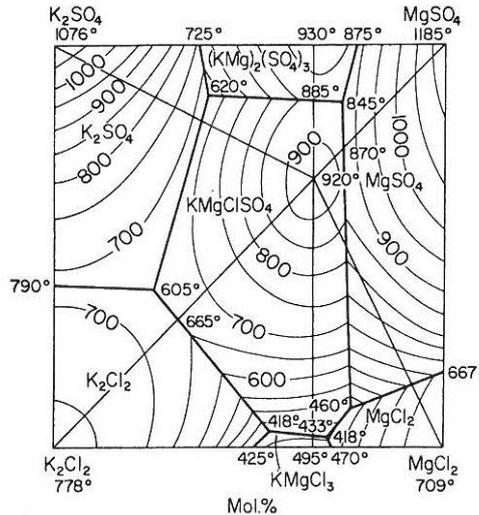


Abbildung 2-4: System KCl-K₂SO₄-MgCl₂-MgSO₄ [33]

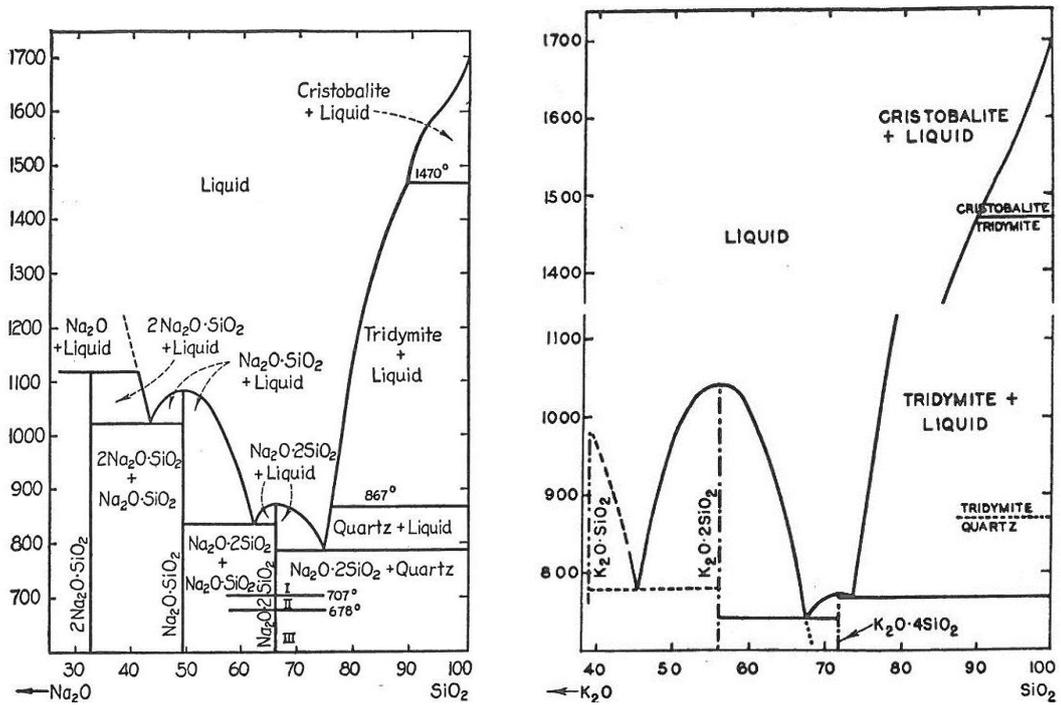


Abbildung 2-5: System SiO₂-2Na₂O·SiO₂ (links) nach [34] und System SiO₂-K₂O·SiO₂ (rechts) nach [35]

Das System KCl-MgCl₂-K₂SO₄-MgSO₄, siehe **Abbildung 2-4** [33], zeigt die Existenzbereiche einiger Sulfate und Chloride sowie der möglichen Mischsalze, die beim Abkühlen des Heißgases im Regenerator einer Glasschmelzwanne, der basische Feuerfestwerkstoffe enthält, über mehrere Temperaturbereiche hinweg zwischen etwa 418 und 1185 °C kondensieren. Die Anionen Sulfat, Chlorid und Fluorid nehmen in den heißen Bereichen der Schmelzwanne nicht an Kontaktreaktionen mit dem keramischen Material teil.

Die durch das Biogas eingetragenen sehr feinen Silikatteilchen können sich ihrerseits mit Alkalien und Erdalkalien, aber auch mit weiteren reaktiven Komponenten, beispielsweise aus der Staubfraktion des Gemenges, zu neuen Phasen verbinden, wie Natriumsilikat oder Kaliumsilikat.

In den Systemen $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ und $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$, dargestellt in **Abbildung 2-5** [34] und [35], werden die möglichen Silikatphasen in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Die ersten Schmelzphasen entstehen danach bereits unterhalb 800 °C.

Die Alkaliverbindungen Na_2O und K_2O würden, wenn sie beide gemeinsam in entsprechenden Konzentrationen in ein silikatisches System gelangen, die Feuerfestigkeit stark verringern und im Extremfall sogar ein Eutektikum bei etwa 540 °C bilden. Das lässt die Oberflächen von Silikatwerkstoffen in der Glaswanne partiell erweichen.

Ein ähnliches Verhalten ist bei Magnesia-Zirkon-Werkstoffen möglich. In ihnen wird bei der Herstellung ein gewisser Anteil Silikatphase freigesetzt, der sich mit dem Periklas MgO zu Forsterit Mg_2SiO_4 umsetzen soll. Das noch nicht als Forsterit gebundene SiO_2 kann in der Glaswanne von Alkalien angegriffen und in eine weniger temperaturstabile Silikatphase umgebildet werden.

Mullithaltige und AZS-Werkstoffe können durch die Alkalien aus dem ungereinigten Biogas so verändert werden, dass weniger stabile Komponenten wie Leucit KAlSi_2O_6 , Nephelin $\text{KNa}_3(\text{AlSiO}_4)_4$ oder Carnegieit NaAlSiO_4 entstehen. Sie tragen dazu bei, dass in den betreffenden Gefügebereichen die Stabilität und die Haltbarkeit des bisherigen Werkstoffsystems verringert wird [36], [37].

Eine hohe Konzentration von Na_2O führt zur Senkung der eutektischen Temperatur bis auf 732 °C und lässt eine neue Zusammensetzung namens Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ entstehen. Mit K_2O allein würde der Feldspatvertreter Leucit KAlSi_2O_6 gebildet und das Eutektikum bei einer Temperatur von etwa 695 °C liegen. Beide Alkali-elemente zusammen würden das Mullitsystem auf eine eutektische Temperatur von etwa 1020 °C absinken lassen, siehe **Abbildung 2-6** [38].

Würde Calcium, als Vertreter der Erdalkalielemente, in ein alumosilikatisches System gelangen, so reduzierte sich das Eutektikum auf 1170 °C.

Ein gemeinsamer Alkali- und Erdalkaliangriff von Na-, K- und Ca-Oxid aus den Verunreinigungen des Biogases lässt die entsprechenden neuen Mineralphasen in einem feuerfesten Werkstoff entstehen, siehe **Abbildung 2-7** [39].

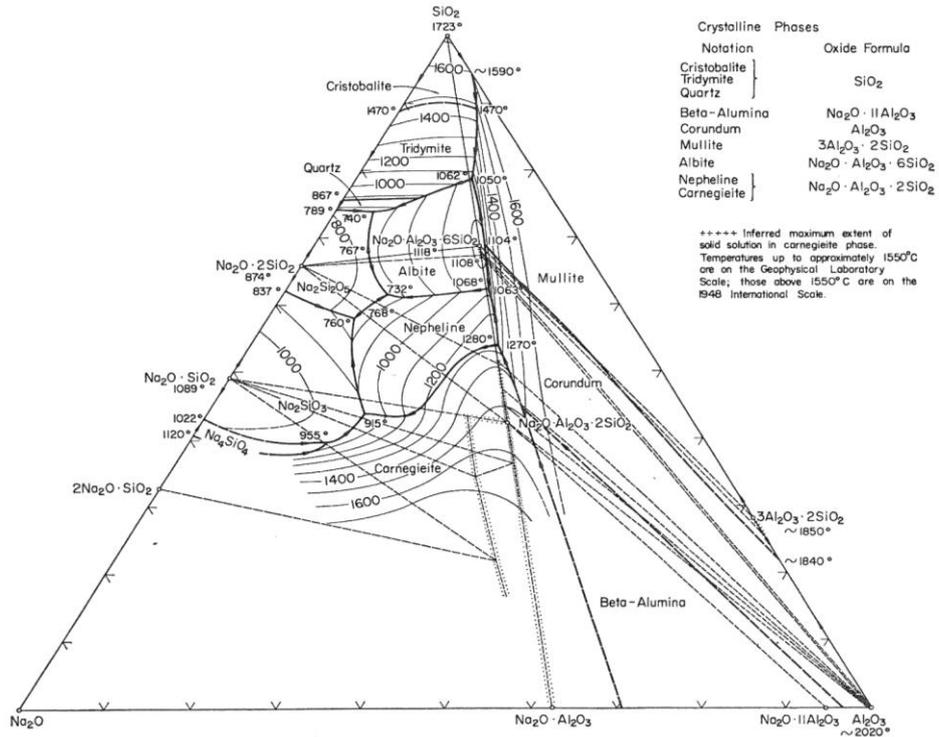


Abbildung 2-6: System Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ nach [38]

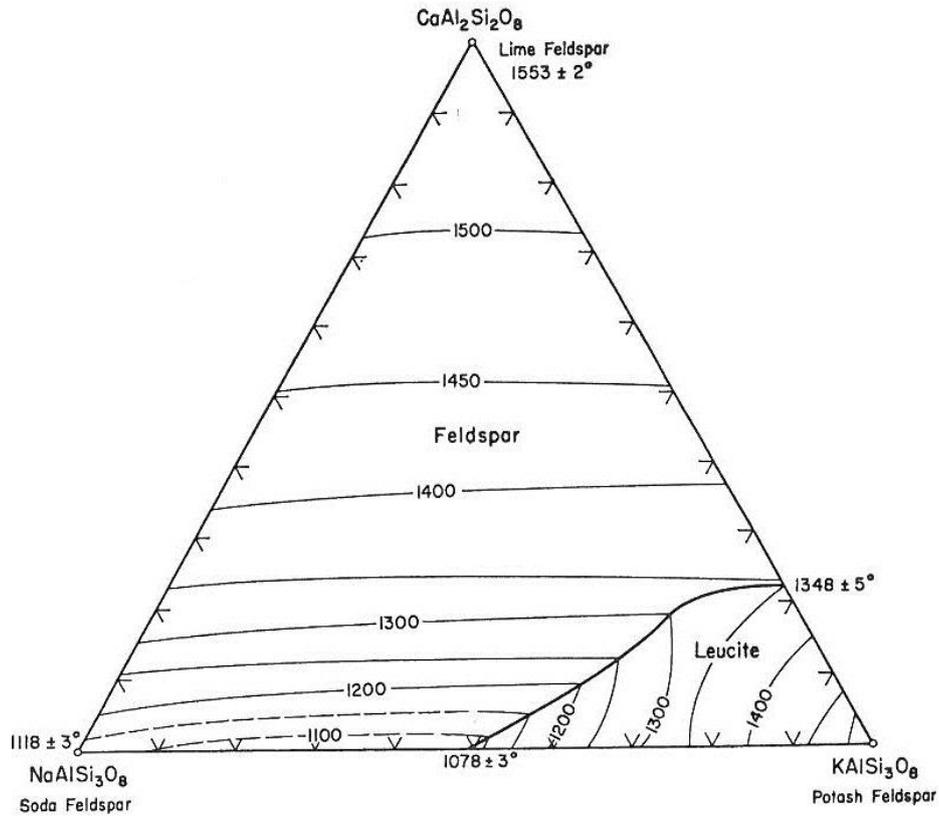


Abbildung 2-7: System K₂O-Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ nach [39]

Obwohl die Schmelzpunkte der reinen Phasen, soweit sie entstanden sind, noch oberhalb 1118 °C liegen, kann bei höheren Alkalikonzentrationen die eutektische Temperatur bis auf 1078 °C absinken.

Die betrachteten mineralogischen Systeme lassen erkennen, dass die durch das Biogas in die Glasschmelzwanne eingetragenen Bestandteile dazu beitragen können, dass die feuerfesten keramischen Werkstoffe bereits unterhalb der Betriebstemperatur partiell erweichen und Teile des Werkstoffes instabil werden lassen. Es ist daher erforderlich, diese thermochemischen Einflüsse zu erforschen und zu kennen, um über eine mögliche Verwendung von Biogas unterschiedlicher "Reinheit" zum Schmelzen von Glas sicher entscheiden zu können.

Da das Biogas auch Verbindungen mit brennstoffgebundenem Stickstoff (z. B. Ammoniak) enthält, müssen neben den Einflüssen auf die Glasschmelze, siehe oben, auch die Auswirkungen auf die Stickoxidbildung im Ofenraum untersucht werden. Die gesetzlichen Rahmenbedingungen bezüglich der NO_x -Emissionen im Bereich der Glasindustrie (TA Luft 2002) haben sich seit Oktober 2007 extrem verschärft (500 mg/m^3 für Neuanlagen und 800 mg/m^3 für Altanlagen bei 8 Vol.-% O_2 im trockenen Abgas). Reichen Primärmaßnahmen nicht aus, um den gesetzlichen Bestimmungen zu genügen, ist die Einhaltung der Grenzwerte nur durch teure Sekundärmaßnahmen realisierbar, wie SCR- oder SNCR-Denox-Anlagen. Diese Art der NO_x -Reduktion ist mit erheblichem finanziellen und technischen Aufwand verbunden (ca. 25 % der Gesamtinvestitionskosten zuzüglich der jährlichen Betriebskosten).

Eine sehr gute Übersicht über die Primär- und Sekundärmaßnahmen zur NO_x -Reduktion an Glasschmelzwannen gibt Kircher in [40] an. Die NO_x -Bildung in Glasschmelzwannen wird hauptsächlich durch die thermische NO-Bildung (nach Zeldovich) in der Flamme verursacht. Haupteinflussgrößen sind dabei die Flammentemperatur, der Sauerstoffgehalt in der Reaktionszone und die Verweilzeit. Andere NO_x -Bildungsmechanismen (prompt und Brennstoff-NO) spielen normalerweise nur eine untergeordnete Rolle [41]. Da aber bei Vorhandensein von brennstoffgebundenem Stickstoff die Bildung von Brennstoff-NO exponentiell ansteigt [42], müssen sowohl die Größenordnungen bei der Verbrennung in Glasschmelzwannen als auch mögliche Gegenmaßnahmen untersucht werden. Da der Vermeidung von Schadstoffen bei gleichzeitig möglichst niedrigem Energieverbrauch der Vorrang vor anderen Maßnahmen zu geben ist, werden die Primärmaßnahmen zur NO_x -Minderung favorisiert. Hierbei müssen die NO_x -Bildung fördernden Parameter (Flammentemperatur, Sauerstoff- und Stickstoffgehalt sowie Verweilzeit) so beeinflusst werden, dass die NO_x -Entstehung reduziert wird [42–45].

Auch bei der Emission von Schadstoffen spielt die Reinigung von z. B. schwefelhaltigen Bestandteilen des Brenngases u. U. eine wichtige Rolle. Für die Glasindustrie gelten, wie für andere technischen Feuerungsanlagen auch, Grenzwerte der Emission für Schadgase wie SO_x , festgelegt in der TA Luft 2002. Da die Massengläser mit Sulfat geläutert werden, kann der mit Brenngasen eingebrachte zusätzliche Schwefel zu einer Überschreitung der Emissionsgrenzwerte führen. Werden durch die Nutzung von Biogas aber zusätzliche Abgasreinigungsanlagen bzw. -stufen aufgrund von vermehrter Emission von Schadstoffen notwendig, so ist die Wirtschaftlichkeit dieser Nutzung massiv in Frage gestellt. Hier müssen verbrennungstechnische Untersuchungen vorgenommen werden, um beurteilen zu können, ob und welche Spurenelemente oder Verunreinigungen im Brenngas zu einer Anhebung der Schad-

gasemission führen und welche Maßnahmen, verbrennungstechnischer und/oder minderungstechnischer Art, hier zur Einhaltung der TA Luft, auch in Zukunft, führen.

Die Beeinflussung der Wärmeübertragung, u. a. auf das Glasbad, ist ein weiterer Untersuchungsschwerpunkt. Hierbei müssen die Auswirkungen der Biogaszufuhr auf die Flammentemperatur, die Abgaszusammensetzung und somit auf die Energiebilanz und die Beeinflussung der Regeneratoren und Rekuperatoren betrachtet werden. Weiterhin kann sich durch die Variation der CO₂- und H₂O-Konzentrationen im Abgas die Strahlungswärmeübertragung, die in einer Glasschmelzwanne immerhin ca. 90 % der Gesamtwärmeübertragung ausmacht, auf das Glasbad ändern.

In **Tabelle 2-6** sind einige dieser Einflussfaktoren für verschiedene gasförmige Brennstoffe mit Hilfe einer einfachen Verbrennungsrechnung berechnet bzw. abgeschätzt. Dies erlaubt Aussagen zum tendenziellen Verhalten der einzelnen Brennstoffe. Die Abgaszusammensetzung und die spezifische Wärmekapazität (berechnet für eine Austrittstemperatur von 1400 °C) erlauben eine Aussage zum Wärmeaustrag des Abgases aus dem Verbrennungsraum. Die kalorimetrische Verbrennungstemperatur bzw. die Differenzen bei den unterschiedlichen Gasen und die Abgaszusammensetzung geben Hinweise auf das Strahlungsverhalten der Flamme bzw. Reaktionszone. Der untere Heizwert gibt Auskunft über die benötigte Brennstoffmenge. Die berechneten Abgasvolumen sind bei der Betrachtung der Wärmeübertragung im Regenerator zusammen mit der Wärmekapazität von Interesse. Neben diesen Faktoren sind heutzutage auch Liefersicherheit, Verfügbarkeit, Preis, ökologische Aspekte bei der Wahl des Brennstoffes wichtige Entscheidungsfaktoren.

Tabelle 2-6: Abgaszusammensetzung, Sauerstoffbedarf, Luftbedarf und Abgasvolumen sowie unterer Heizwert, spezifische Wärmekapazität und kalorimetrische Flammentemperatur (ohne Vorwärmung der Verbrennungsluft) für unterschiedliche typische Gaszusammensetzungen

	Brennstoff					Brennstoff			
	Erdgas	Generatorgas	Koksgas	Biogas		Erdgas	Generatorgas	Koksgas	Biogas
Gasbestandteil	Vol.-Anteil				Abgaszusammensetzung	in Vol %			
CH ₄	0,93	0,025	0,25	0,6	CO ₂	9,4	15,5	7,8	18,0
C ₂ H ₄	0	0,003	0,01		H ₂ O	20,2	8,2	23,3	19,1
C ₂ H ₆	0,035				N ₂	70,4	76,3	68,9	62,9
C ₃ H ₈	0,002		0,01		m ³ /m ³ _{Gas}				
C ₄ H ₁₀	0,0007				O _{2 min} =	2,00	0,27	0,89	1,20
C ₅ H ₁₂	0				I _{min tr} =	9,51	1,29	4,21	5,71
H ₂ O	0			0,031	I _{min f} =	9,70	1,32	4,30	5,83
CO	0	0,29	0,06		V _{min tr} =	8,58	2,43	3,93	5,83
H ₂	0	0,135	0,55		V _{min f} =	10,75	2,65	5,13	7,21
CO ₂	0,003	0,045	0,02	0,35	H _u in kWh/m ³	9,97	1,72	4,76	5,98
N ₂	0,025	0,5	0,1	0,01	c _p in W/(m ³ K)	0,444	0,442	0,444	0,465
Σ =	0,9957	0,998	1	0,991	t _{kai} in °C	2091	1469	2092	1782

Am Gas- und Wärme-Institut Essen e. V. (kurz: GWI) liegen im Bereich der Glasindustrie seit mehr als 20 Jahren Erfahrungen vor. Hauptschwerpunkte lagen dabei auf der Weiterentwicklung innovativer Brennertechniken zur Schadstoffminderung und Effizienzsteigerung, ebenso auf der Untersuchung der Wärmeübertragung und der Zusammenhänge in Oxy-Fuel-Glasschmelzwanne. In den Literaturquellen [46–51] sind exemplarisch Arbeiten des GWI im Bereich der Glasindustrie der letzten 9 Jahre aufgeführt.

Der Themenbereich der Biogasnutzung in Thermoprozessanlagen und Mikrogasturbinen sowie der Brennerentwicklung zur Verbrennung von Schwachgasen ist in den letzten Jahren verstärkt vom GWI bearbeitet worden. Hierzu wurde ebenfalls eine Vielzahl von Forschungsprojekten durchgeführt und damit das notwendige Know-how aufgebaut. Einen Überblick über die abgeschlossenen Projekte zum Thema Bio- und Schwachgas der letzten Jahre wird in [52–55] gegeben.

Die Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie e. V. (kurz: HVG) beschäftigt sich seit ihrer Gründung als WBG (Wärmetechnische Beratungsstelle der Glasindustrie) mit dem Thema energieeffizienter Brennstoffe und den technologischen Voraussetzungen für einen Brennstoffwechsel [23], [56–59], Methoden zur Energieeinsparung und Senkung der Schadstoffmengen [49], [50], [60], [61] sowie den wärmetechnischen Prozessen in den Wärmewiedergewinnungsanlagen (Regenerator, Rekuperator) [62], [63]. In Zusammenarbeit mit dem GWI wurden im Rahmen zweier Forschungsprojekte (IGF-AiF Nr 80ZN, IGF-Vorhabennr.: 15015N) die Brennstoffstufung für Glasschmelzwannen erforscht und technisch umgesetzt. Zurzeit laufen mindestens 5 Glasschmelzwannen in Deutschland, bei denen bekannt ist, dass die Brennstoffstufung industriell erfolgreich eingesetzt wird, verbunden mit einer Energieeinsparung von ca. 3 % bzw. dem Wegfall der vorher notwendigen elektrischen Zusatzheizung bei höheren Tonnagen [49], [50].

Die Bereiche Glaseigenschaften, Produktionsverfahren und Glasfehler sowie feuerfeste Werkstoffe für Glasschmelzwannenöfen und Emissionsverhalten von Glasschmelzwannen werden von Mitarbeitern der HVG in den jährlich abgehaltenen Fortbildungskursen zum großen Teil selbst bearbeitet [28], [64], [65] und sind außerdem Inhalt vieler AiF-Forschungsvorhaben, in denen die HVG federführend tätig ist oder begleitend mitwirkt. Neben der Forschung bietet die HVG auch Dienstleistungen für die Glasindustrie an und ist ein akkreditiertes (nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005) und zugelassenes Messinstitut für Messungen nach §26/28 BImSchG.

Feuerfeste Werkstoffe finden in allen Öfen und Aggregaten Verwendung, in denen hohe Temperaturen zur Befeuerung, Sinterung und Synthese erforderlich sind. Dies betrifft u. a. die Bereiche der Rohstoff-, Energie-, Zement-, Kalk-, Nichteisenmetall-, Stahl- und Glasindustrie. Die Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V. (kurz: FGF) arbeitet seit ihrer Gründung mit den Herstellern und den Anwendern feuerfester Produkte zusammen und führt Forschungs- und Entwicklungsprojekte durch, in denen neue Werkstoffe, Verfahren und Prüfmethoden entwickelt werden.

Die FGF kann auf ein breites Potenzial von prüftechnischen Methoden und analytischen Erfahrungen zurückgreifen, in denen beispielsweise durch Wechselwirkungen chemisch korrosiver Bestandteile aus der Befeuerung und aus der Heißgasatmosphäre der Glasschmelzwannen mit den eingesetzten Feuerfestmaterialien sowohl sich anbahnender, vorzeitiger Verschleiß als auch gefährliche Ausfälle nachgewiesen werden können. Zu diesem Zweck wird eine Vielzahl von Analyse- und Prüfmethoden angewendet, die teils genormt als DIN-,

EN-, ISO- oder ASTM-Norm vorliegen [66], und teils an die speziellen Belange der industriellen Glasschmelztechnologie angepasst sind und als Messvorschriften bestehen.

In den korrosiven Reaktionen werden die ursprünglich stabilen Mineralphasen teilweise oder ganz in neue Zusammensetzungen überführt, die zu instabilem Verhalten und verringerter Haltbarkeit neigen. Durch die Anwendung verschiedener analytischer Nachweis- und Prüfmethoden werden die neuen Phasen beispielsweise chemisch charakterisiert und röntgenographisch einer bestimmten Kristallphase zugeordnet [67]. Aus der Kenntnis der Mineralphase kann auf ihr Verhalten unter dem Einfluss höherer Temperaturen geschlossen werden und damit auf das gesamte Verhalten des veränderten Werkstoffes im Einsatz, beispielsweise in Bezug auf Heißfestigkeit, Erweichen unter Druck, Gasdurchlässigkeit und Beständigkeit bei Temperaturwechsel.

3. Forschungsziel / Forschungsergebnisse / Lösungsweg

3.1 Forschungsziel

Ziel des Forschungsvorhabens ist es, die Voraussetzung zur direkten Nutzung von Biogas zur Zu- bzw. Befeuerung in technischen (Groß-)Feuerungsanlagen wie Glasschmelzwannen zu untersuchen, um durch den Einsatz erneuerbarer Energien die CO₂-Emissionen zu reduzieren und den Betreibern von Feuerungsanlagen wie Glasschmelzwannen damit die Möglichkeiten zu geben, die von der Regierung gesetzten Klimaziele zu erreichen. Die Bundesregierung will bis zum Jahr 2020 den CO₂-Ausstoß um 40 % reduzieren. Dazu sollen im Rahmen dieses Forschungsprojektes die Möglichkeiten, die Auswirkungen und die Grenzen der direkten Biogasbefeuerung in technischen Feuerungsanlagen am Beispiel der Glasschmelzwanne aufgezeigt werden. Hierbei sind die besonderen Schwerpunkte und Fragestellungen: die Einflüsse auf die Produktqualität, auf das Feuerfestmaterial, auf die Wärmeübertragung und auf das Ausbrandverhalten sowie mögliche Anpassungen der Brennergeometrie und der Grad der Rohbiogasaufbereitung. Im Rahmen des Projektes sollen folgende Fragestellungen beantwortet werden:

1. Einfluss auf die Glasschmelze/Glasqualität

- Wechselwirkung der Atmosphäre im Verbrennungsraum bzw. der Abgaszusammensetzung (Wasseranteil, reduzierend bzw. oxidierend wirkende Bestandteile etc.) mit Bestandteilen des Gemenges und der Schmelze (Farbänderungen, Blasenbildung etc.)?
- Wenn ja, durch welche Maßnahmen der Biogasaufbereitung oder Gemengeanpassung bzw. verbrennungstechnische Maßnahmen können diese vermieden werden?

2. Einfluss auf die Ausmauerung, das Feuerfestmaterial und die Regeneratoren

- Kommt es zu unerwünschten, schädlichen Reaktionen der Biogaskomponenten mit Bestandteilen des Feuerfestmaterials und der Ausmauerung, welche die Laufzeit des Schmelzaggregates erheblich verkürzen? Hierbei sind insbesondere die sehr hohen Temperaturen im Ofenraum und damit verbunden die benötigten Materialien und Qualitäten des Feuerfestmaterials zu beachten (basische und ZrO₂-haltige Produkte, Silika, Mullit).
- Werden die Regeneratoren durch bestimmte Biogaskomponenten in Mitleidschaft gezogen?
- Kommt es durch die veränderte Abgasatmosphäre zu Änderungen im Korrosions- und Kondensationsverhalten?
- Wird der Wirkungsgrad der Wärmerückgewinnungsanlagen (Regeneratoren) durch zusätzliche Korrosionsvorgänge deutlich vermindert? Wie wirkt sich die veränderte Abgaszusammensetzung auf die Eigenschaften des Abgases aus,

welche die Wirkungsweise des Regenerators beeinflussen (cp, Strömungsgeschwindigkeiten, ...)?

- Ist mit Beeinflussung von schon beanspruchtem Feuerfestmaterial (d. h. Feuerfestmaterial von Glasschmelzwannen, die älter als z. B. 5 Jahre sind) durch die geänderte Abgasatmosphäre bzw. die Biogasspurenelemente zu rechnen? Kann also ein Brennstoffwechsel gefahrlos inmitten einer Wannenreise (üblicherweise 10 – 15 Jahre) vorgenommen werden?

3. Einfluss auf die Brennergeometrie, die erreichbaren Temperaturen, die Wärmeübertragung ins Glasbad und die Schadstoffemissionen

- Welche Auswirkungen auf die Reaktions- und Ofenraumtemperaturen bei welcher Zumischmenge an Biogas sind zu erwarten?
- Ab welcher Biogaszumischung muss die Brennergeometrie angepasst werden? (Veränderung bzw. Erhöhung der Luftmenge pro Brenngasvolumen mit sinkendem Heizwert durch die Zumischung von Rohbiogas)
- Wie wirkt sich die Zumischung auf die Strahlungswärmeübertragung (Veränderung der Abgaszusammensetzung speziell CO₂ und H₂O, (siehe auch **Tabelle 2-6**) und den Wärmeübergang in das Glasbad aus und wie kann diese beeinflusst werden?
- Welche Abgaskomponenten und Schadstoffe sind bei der Zufeuerung von Biogas zu erwarten bzw. werden je nach Reinigungsgrad gemessen (Berücksichtigung von SO_x)?
- Wie wird die NO_x-Bildung durch den brennstoffgebundenen Stickstoff, z. B. Ammoniak beeinflusst?
- Wie kann durch eine gezielte Brenneranpassung und/oder Brennstoffführung der vermehrten NO_x-Bildung entgegengewirkt werden?
- Beeinflusst die Zugabe des Biogases den Ausbrand?

4. Aufbereitung und Zumischung des Rohbiogases

- Inwieweit muss das Rohbiogas aufbereitet werden, um einerseits schädliche Spurenelemente zu reduzieren und andererseits einen optimalen Kompromiss zwischen Kosten und Nutzen zu erreichen?
- Wie muss eventuell die nachgeschaltete Abgasreinigung der Glasschmelzwanne modifiziert werden, um die Schadstoffe (z. B. NO_x, SO_x, ...) zu entfernen und welche zusätzlichen Kosten entstehen?

5. Einfluss auf vorhandene Mess- und Regeltechnik

- Die Verbrennungsregelung (Luft-/Brennstoffverhältnis) wird z. B. häufig mit Sonden aus Feststoffelektrolyten überwacht. Inwieweit werden vorhandene Messsonden (ZrO₂, Pt, ...) von den Inhaltsstoffen der Abgase bei Biogasbe-

bzw. -zufuehrung in ihrer Betriebsweise beeinflusst oder beschädigt bzw. „vergiftet“?

6. Notwendige und ergänzende Messtechnik

- Wie kann die sich zeitlich ändernde Zusammensetzung des Brenngases erfasst werden und wie muss ein entsprechender Regelkreis aufgebaut werden, um eine sichere Verbrennung zu gewährleisten?
- Wie verlässlich arbeitet das Messgerät? Wo sind die Nachweisgrenzen? Welche Komponenten des Brenngases können bzw. können nicht erfasst werden?

Die Beantwortung dieser Fragen und die Erarbeitung entsprechender Konzepte zur Realisierung der Biogasbefuehrung sind das Ziel des beantragten Forschungsprojektes.

3.2 Forschungsergebnisse

3.2.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

Als Ergebnis dieses Forschungsprojektes sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, wie Biogas, alternativ zur Verstromung und Konditionierung auf Erdgasqualität, in technischen Feuerungsanlagen genutzt werden kann, da die Arbeitsschritte der Verstromung oder Konditionierung sehr kosten-, anlagen- bzw. energieintensiv sind.

Für eine alternative direkte Nutzung von Biogas in technischen Feuerungsanlagen sollen Untersuchungen zur Befuehrung von Biogas in der Glasproduktion durchgeführt werden. Dieser Industriezweig bietet sich an, da erstens die Glasindustrie sehr energieintensiv ist und die Problematik des CO₂-Handels auch hier zum Tragen kommen wird sowie zweitens sehr viele Anlagen der Glasindustrie sich in ländlichen Gebieten befinden und somit eine räumliche Nähe zwischen Biogasanlage und Glaswanne oft vorhanden ist. Die vielen Fragen, die die Glaswannenbauer und -betreiber, Komponentenhersteller (Brenner, Feuerfestmaterial etc.), aber auch Biogasanlagenhersteller und -betreiber zu diesem Thema haben, sollen umfassend und branchenübergreifend geklärt werden, um die Auswirkungen, die Möglichkeiten aber auch den zusätzlichen Aufwand und die Kosten zu beurteilen. Weiterhin sollen die Fragen der möglichen Brennermodifikationen, der Biogasaufbereitung und eventuellen Abgasnachbehandlung beantwortet werden.

Die Ergebnisse dieses Forschungsprojektes können in andere Industriezweige (Keramik, Ziegel, Stahl, NE usw.) übernommen werden und liefern beispielsweise für die Herstellung von Feuerfestmaterial oder die Planung von Biogasanlagen wertvolle Hinweise zur besseren Ausnutzung vorhandener Ressourcen.

3.2.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Die angestrebten Forschungsergebnisse liefern folgenden innovativen Beitrag:

- a) Aus ökonomischer Sicht sollen die Glaswannenbetreiber in der Lage sein, auf die steigenden und schwankenden Energiepreise zu reagieren. Es soll die Versorgungssicherheit der Brennstoffzufuhr bei der Unterbrechung oder Rationierung der Erdgaslieferungen gesichert werden. Weiterhin wird 2012 auch für die Betreiber von Glaswannen der CO₂-Handel zum Tragen kommen. Da die Glasindustrie mit zu den energieintensivsten Branchen gehört, ist die Verfeuerung CO₂-neutraler Brennstoffe gerade für klein- und mittelständische Unternehmen von teilweise existenziellem Interesse.
Ein anderer Aspekt ist, dass die direkte Nutzung des grob gereinigten Biogases in einem Thermoprozess der Verstromung und Konditionierung auf Erdgasqualität (nach G 260 des DVGW) jederzeit vorzuziehen ist, da der Erntefaktor bei der Biogaserzeugung dabei deutlich höher ist und die kostenintensiven sowie Wirkungsgrad mindernden Prozessschritte entfallen.
Für Biogasanlagenbetreiber ergibt sich so eine bessere Ausnutzung des Biogases, da ein kontinuierlicher Abnehmer Vorort ist. Schwankungen in der Biogasqualität und -quantität können durch ein sinnvolles Mess- und Regelkonzept ausgeglichen werden und haben somit keinen so gravierenden Einfluss wie auf die Einspeisung von Strom oder Bioerdgas in die vorhandenen Netze.
- b) Aus energetischer Sicht wird sich durch das Vorhandensein von 30 - 50 % CO₂ im Brennstoff die Strahlungswärmeübertragung im Oberofen und damit auch der Wärmeeintrag in das zu wärmende Gut Glasschmelze ändern bzw. verbessern und so Energie eingespart werden. Die Komponenten CO₂ und H₂O im Abgas sind Eigenstrahler, welche die Wärme direkt auf und in das Glasbad bzw. an das Gewölbe des Oberofens und damit indirekt auf das Glasbad abgeben. Ca. 90 % der Energie werden in der Glasschmelzwanne durch Wärmestrahlung auf das Gut, die Glasschmelze, übertragen und nur ca. 10 % durch Konvektion.
- c) Aus ökologischer Sicht werden die Klimaschutzziele der Bundesregierung (40 % Reduzierung des CO₂-Ausstoßes bis 2020) ein Stück weiter und nachhaltig realisiert, da ein CO₂-neutraler, erneuerbarer Brennstoff eingesetzt, der Primärenergieträger Erdgas und damit das schädliche Treibhausgas CO₂ reduziert wird. Weiterhin kann der bei der Konditionierung auftretende CH₄-Schlupf (ca. 2 - 4%) vermieden bzw. minimiert werden, da das Rohbiogas nur leicht vorgereinigt so weit als möglich direkt genutzt wird. Das austretende Methan, das zu den langlebigen Treibhausgasen gehört und ca. 20-mal so schädlich ist wie CO₂, wird bei den einzelnen Reinigungsschritten an die Umwelt bzw. in die aufzufangenden Restgase vermindert und leistet damit einen Beitrag zur Ökologie.

Aus einer umfangreichen Literaturrecherche zu dem Projektthema konnte nicht entnommen werden, dass die Biogasnutzung in der Glasproduktion umgesetzt oder erforscht wird. Damit ist die Aufgabenstellung dieses Forschungsprojektes innovativ und verbindet die Zukunftstechnologie der erneuerbaren Energien mit der bekannten Technologie der Glasherstellung.

3.3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Der Lösungsweg zum Erreichen der oben genannten Ziele ist sehr komplex und vielschichtig. Er umfasst sowohl aufwändige experimentelle Messreihen, umfangreiche Analysen und Prüfungen der mit Rohbiogas beaufschlagten Glas-, Gemenge- und Feuerfestmaterialien sowie der Abgase unterschiedlich gereinigter Biogase als auch umfassende numerische und thermodynamische Betrachtungen.

Neben einer Recherche der problematischen Spurenelemente werden umfangreiche Untersuchungen an Glas-, Gemenge- und Feuerfestmaterialien sowie Abgasen an einem neu zu konzipierenden Versuchsstand, der direkt neben verschiedenen Biogasanlagen installiert werden soll, mit online Messtechnik und mit den nachgeschalteten ausführlichen Analysen durchgeführt. Zum Abgleich der Ergebnisse werden Vergleichsmessungen mit Erdgas bzw. in standardisierten Prüfaggregaten vorgenommen. Parallel dazu werden am GWI-Hochtemperaturversuchsöfen numerische und experimentelle Untersuchungen zu den Auswirkungen der Biogasbefuerung auf die Wärmeübertragung und das Schadstoffverhalten ausgeführt. Abschließend werden die so erhaltenen Daten hinsichtlich der eventuell auftretenden Auswirkungen auf die Glasqualität, das Schadstoffverhalten, das Feuerfestmaterial, das wärmetechnische Verhalten der Regeneratoren usw. sowie die erforderlichen Modifikationen an der Brenner- und Regelungstechnik, der Rohbiogas- und Abgasbehandlung analysiert und die erzielten Ergebnisse in einem Abschlussbericht zusammengefasst.

Diese Vorgehensweise ist nur durch das Zusammenarbeiten der involvierten Forschungsstellen (GWI, HVG und FGF) sowie durch die im Projekt-begleitenden Ausschuss mitarbeitenden Industriefirmen fachkundig und branchenübergreifend zu realisieren. Dabei deckt die HVG die Fragestellungen bezüglich der Glas- und Schmelztechnologie sowie wärmetechnisches Verhalten der Regeneratoren ab und besitzt neben den entsprechenden Kontakten in der Glasindustrie umfassende Untersuchungsmöglichkeiten, die für das Projekt notwendig sind. Das GWI hat durch die langjährigen Erfahrungen im Bereich Feuerungstechnik und Biogas das entsprechende Know-how, um fundierte Untersuchungen zu den oben genannten Schwerpunkten durchzuführen. Die FGF hat die Kompetenz in Bezug auf die feuerfest-technologischen und die werkstoffkundlichen Aspekte des Projektvorhabens und verfügt über ein breites Spektrum von spezifischen Prüf- und Analysemethoden für Rohstoffe und ungebrauchte sowie gebrauchte und korrodierte Feuerfestprodukte.

Durch die geschickte Kombination der Kompetenzen der drei Institute und die Einbindung von industriellen Glasschmelzwannen- und Biogasanlagenbetreibern, Ofenbauern, Brenner- und Komponentenherstellern sowie Herstellern von Feuerfestmaterialien und Biogasanlagen und dem Fachverband Biogas können die Aufgaben des Projektes umfassend, kompetent

und zielführend bearbeitet werden. Somit werden die Grundlagen und Voraussetzungen zur Einführung der Biogaszü- und -befeuerung im Bereich der Glasindustrie detailliert erarbeitet. Die Vorgehensweise wird durch die nachfolgenden, detaillierten Arbeitsschritte und die aufgeführte Aufgabenteilung zwischen den Forschungsstellen verdeutlicht.

4. Darstellung der Biogasanlagen

Biomasse, pflanzlichen Ursprungs oder (Speise-)Reste, wird - falls nötig - aufbereitet, gereinigt, von nicht fermentierbaren Feststoffen (z. B. Verpackung aus Kunststoffen und Aluminium oder anderen Folienmaterialien) befreit und ggf. hygienisiert (auf Temperatur von [ca. 70 °C] gebracht und „sterilisiert“). Die Biomasse wird mit Wasser angereichert und dann in die Fermenter eingetragen. Während der ca. 100-tägigen Verweilzeit in einem oder mehreren hintereinander geschalteten Fermentern vergärt die Biomasse und setzt hauptsächlich Methan, Kohlendioxid und Wasser frei. Die Gase aus den verschiedenen Stufen werden über zusammengeführt und vermischt. Dieses Rohbiogas wird anschließend mehreren Reinigungsvorgängen und einer Kondensatfalle zugeführt, um Spurenelemente und Verunreinigungen sowie möglichst viel Feuchte zu entfernen. Dieses gering aufbereitete Biogas wurde bei den Versuchen für die Verbrennung verwendet. In der NaWaRo-Anlage wurde das Brenngas für den mobilen Versuchsstand nach der zweiten Reinigung und an der Anlage mit Resteverwertung schon vor dem zweiten Reinigungsschritt entnommen. Diese Biogase können und werden teilweise auch in diesen Anlagen für die Verstromung verwendet.

Soll das Biogas in das Ferngasnetz eingespeist werden, müssen weitere Aufbereitungsschritte erfolgen. CO₂ und andere Gasbestandteile werden mit Hilfe von PSA (Pressure Swing Absorption)-Anlagen, Membranfiltern oder vergleichbaren Technologien vom Methan getrennt. Das so entstandene Biomethan kann entweder direkt dem Gasnetz zugegeben oder muss den im Netz vorliegenden Qualitäten nach dem DVGW-Regelwerk G260 [68] entsprechend konditioniert (z. B. Odorierung und Einstellen der Wobbe-Zahl durch Zugabe von LPG oder Luft) werden.

Nach Abschluss der Vergärung werden teilweise die im Substrat vorhandenen Feststoffe ausgetragen und als Feststoffdünger verwendet. Die flüssigen Reste können dann einer Nachvergärung unterzogen werden, die ein Schwachgas mit 5 bis 10 Vol.-% Methan liefert, das üblicherweise auf der Anlage selbst verwertet wird (beispielsweise zur Deckung des Bedarfs an Prozesswärme). Die dann verbliebene Restflüssigkeit wird üblicherweise als Flüssigdünger genutzt.

Die Nomenklatur der einzelnen Gase im Rahmen der Biogaserzeugung ist nicht allgemein festgelegt und vor allem in der Tagespresse werden die Begrifflichkeiten oft gegeneinander ausgetauscht. Es ist daher mit entsprechender Vorsicht an die jeweiligen Texte heranzugehen. Auch die Produktgase aus der Vergasung (unterstöchiometrischen Verbrennung) von Biomasse werden oft Biogas genannt, besitzen jedoch eine grundsätzlich andere Zusammensetzung. Im Rahmen des Berichts wurde versucht, sich an die in **Abbildung 4-1** dargestellte Nomenklatur zu halten.

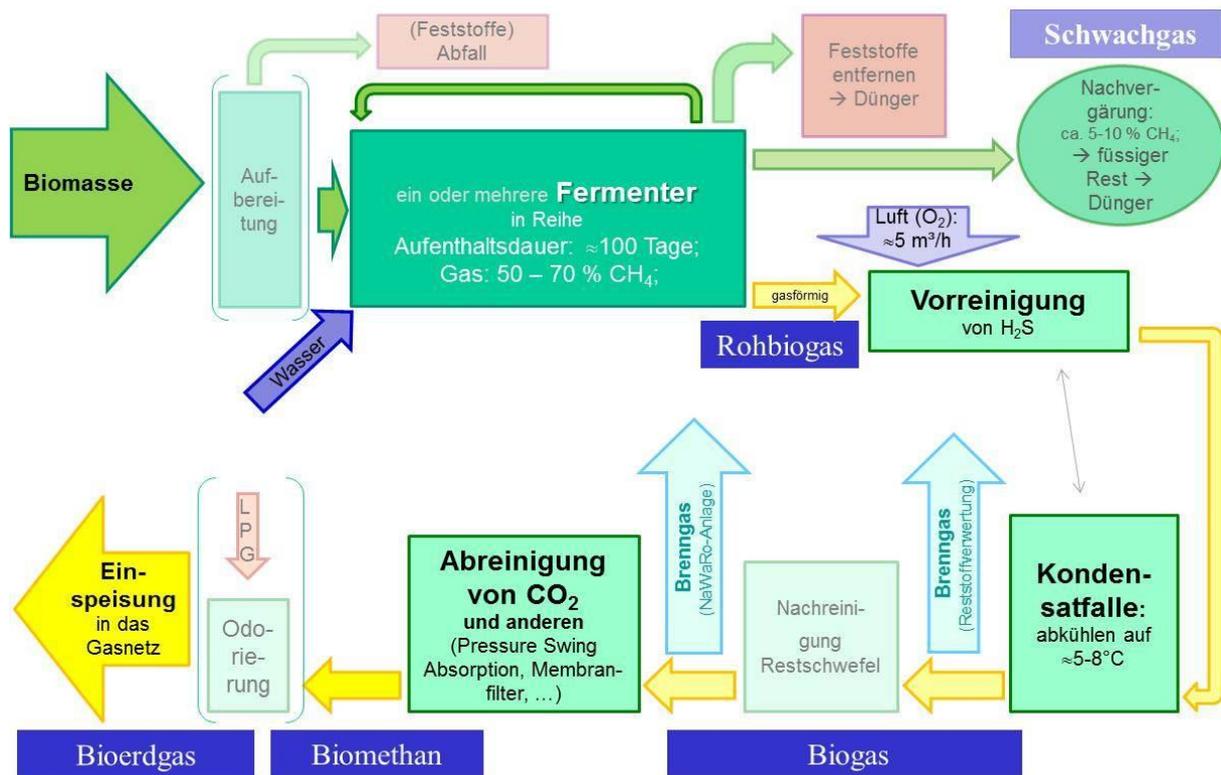


Abbildung 4-1: Generelles Prinzip der Biogaserzeugung und -aufbereitung zur Einspeisung als Bioerdgas (Quelle: HVG)

Die in diesem Bericht verwendete Nomenklatur ist nachfolgend kurz erläutert:

- Bioerdgas: Biomethan mit LPG und Odorierung an DVGW 260 angepasst
- Biomethan: nach PSA oder anderen Aufbereitungsschritten mit ca. 98 Vol.-% Methan und Rest CO₂
- Biogas: nach Grobentschwefelung und Kondensationsfalle vorliegende Mischung aus ca. 55 Vol.-% Methan und 45 Vol.-% CO₂
- Rohbiogas: nach der Herstellung vorliegendes Gasmisch mit knapp über 50 Vol.-% Methan und ca. 45 Vol.-% CO₂ sowie Spuren von
 - Wasser
 - H₂
 - H₂S
 - ...

Bei einer NaWaRo-Anlage werden **NachWachsende Rohstoffe**, in den meisten Fällen ist dies Mais, zur Erzeugung des Biogases verwendet. Bei der untersuchten Anlage wurde der Mais im Rahmen der sog. Dreifelderwirtschaft angebaut. Außerdem wurden im geringen Maße nicht mehr für die Ernährung nutzbare Getreidemehle genutzt, um den Fermentationsprozess der Biogase zu steuern und zu stabilisieren.

Bei der RV-Anlage werden **Reststoffe Verwertet**, um Biogas zu erzeugen. Dies waren hauptsächlich Speisereste und organische Abfallprodukte aus dem Gastronomiebereich sowie abgelaufene Lebensmittel aus dem Handel und der Gastronomie.

5. Mess- und Untersuchungsmethoden – experimentell und numerisch

5.1 Messtechnische bzw. experimentelle Grundlagen

5.1.1 Mobiler Versuchsstand für Vor-Ort-Messungen

Der eigens für die Versuche an der Biomethananlage der Stadtwerke Mühlacker konzipierte Versuchsstand besteht aus insgesamt drei Hauptkomponenten: Container, Brennkammer und Abgaskanal. Die **Abbildung 5-1** zeigt eine Aufnahme des kompletten Versuchsstandes. Links im Bild befindet sich der Container mit Messtechnik und Regelstrecke für Brenngas und Oxidator, rechts neben dem Container ist die Brennkammer inklusiv Brenner positioniert. Der Abgaskanal schließt direkt an die Brennkammer an (rechts im Bild).



Abbildung 5-1: Versuchsstand auf dem Gelände der Biomethananlage der Stadtwerke Mühlacker (Quelle: GWI)

Der Inhalt des Containers besteht aus einer Gasregelstrecke, einer Luftstrecke, einer Feuerungsautomatik, Gasanalyse und der Messdatenerfassung für die installierte Messtechnik. Der Versuchsstand ist mit einer Feuerungsautomatik ausgestattet, sodass die Verbrennung über einen längeren Zeitraum kontinuierlich und autark betrieben werden kann. Möglich ist dies durch eine permanente Flammenüberwachung und einer Gasregelstrecke für das Brenngas. Die Luftstrecke verfügt neben Regel- und Messarmaturen auch über eine elektrische Luftvorwärmung. Der Container liefert zudem Kapazität für weiteres Messequipment und einen Computer-Arbeitsplatz.

Die **Abbildung 5-2** zeigt eine Skizze der Brennkammer mit dem Abgaskanal (links). Die Brennkammer setzt sich aus einem Eintrittstrichter für Brenneraufnahme, einem Brennkammermittelteil und einem Austrittstrichter zusammen. Die **Abbildung 5-2** zeigt rechts zudem einen Querschnitt des Brennkammermittelteils. Den tatsächlichen Brennraum bildet eine Ausmauerung aus Feuerfeststeinen. Für die Ausmauerung werden verschiedene Sorten von Feuerfeststeinen verwendet. Umhüllt werden die Feuerfeststeine von einer Schicht Feuerfestbeton und einem Stahlblech. Aus Gründen der Zugänglichkeit des

Brennraumes wird der Brennkammerteil oberhalb der Feuerfeststeine nur mit einer keramischen Hochtemperaturfaser isoliert. Das Brennkammermittelteil verfügt ferner über insgesamt drei Probenträger, die mit den zu untersuchenden Probensteinen bzw. Glasmenge bestückt werden.

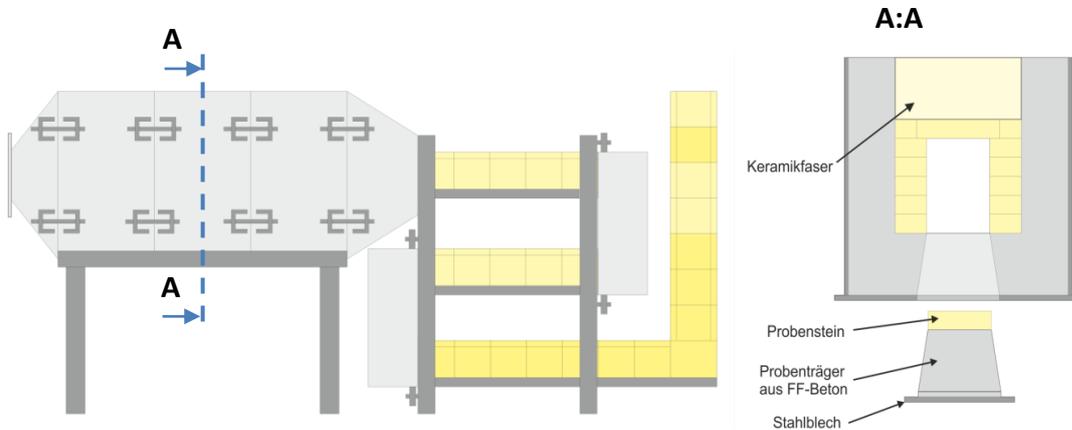


Abbildung 5-2: Schema der Brennkammer mit Abgaskanal (Quelle: GWI)

Der Abgaskanal hat neben der Abführung des Abgases die Aufgabe, definierte Temperaturbereiche bereitzustellen. Diese Temperaturbereiche dienen dem Probenmaterial als Wärmebehandlungszone. Die Thermospannungen des Probenmaterials sollen so möglichst gering gehalten werden. Die aus der Simulation hergeleitete Brennkammerendtemperatur liegt bei circa 1200 °C. Aufgrund der hohen Rauchgastemperaturen besteht der Abgaskanal aus sogenannten Topfsteinen, die üblicherweise als Regeneratortesteine in der Glasindustrie Verwendung finden. Die **Abbildung 5-3** zeigt eine Aufnahme des Abgaskanals. In der Bildmitte ist zusätzlich eine geöffneten Probenentnahmestelle zu sehen.



Abbildung 5-3: Abgaskanal mit Probenöffnungen (Quelle: GWI)

5.1.2 Hochtemperaturversuchsanlage am GWI

In

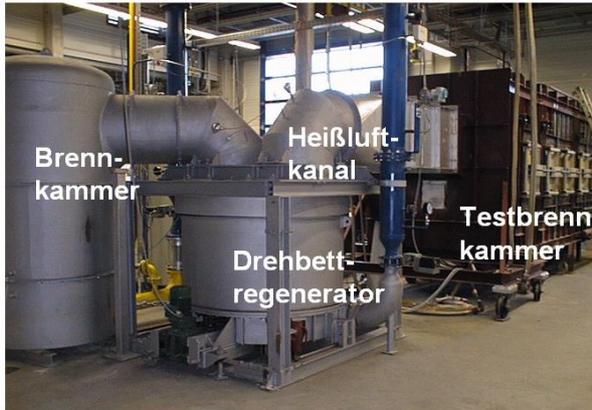


Abbildung 5-4 ist der GWI-Versuchsofen dargestellt. An dieser Anlage können die Bedingungen des Verbrennungsvorgangs in Glasschmelzwannen nachgestellt werden. Gleichzeitig ist der Ofen, im Gegensatz zu industriell genutzten Glasschmelzwannen, speziell auf eine gute messtechnische Zugänglichkeit hin ausgelegt worden.

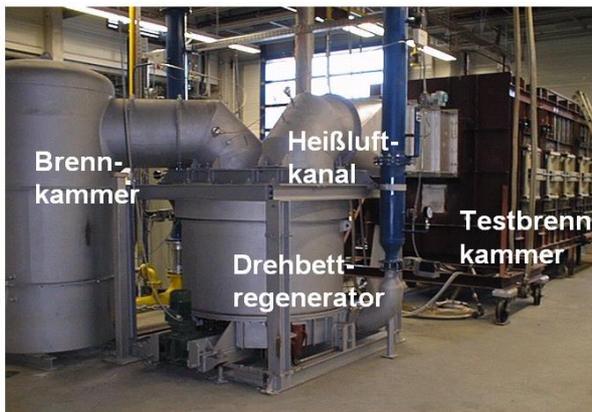


Abbildung 5-4: GWI-Hochtemperaturversuchsanlage (Quelle: GWI)

Mit Hilfe des Drehbettregenerators sind Luftvorwärmtemperaturen bis zu 1350 °C realisierbar. Die Begrenzungen für die Ofenraum- und Ofenwandtemperatur betragen 1650 bzw. 1600 °C. Durch das Einbringen von Kühlrohren kann die Ofenraumtemperatur konstant auf einem definierten Niveau gehalten werden. Die im rechten Bild sichtbaren Sondenöffnungen erlauben Feldmessungen der Größen Temperatur und Konzentration (CO, CO₂, NO_x, O₂, ...) und von Strahlungswärmefluss-Messungen über die gesamte Ofenlänge und -breite mit Hilfe von Sonden. Hierdurch können detaillierte Daten - auch im Brennernahbereich - messtechnisch erfasst werden, um einerseits Validierungsdaten für die numerische Simulation zu erhalten und andererseits Vorgänge, die im Inneren der Glasschmelzwanne stattfinden, trans-

parenter darzustellen. Die Messmethoden werden in den nachfolgenden Abschnitten detaillierter erläutert.

Abbildung 5-5 zeigt den Messplan, der den Speziesfeldmessungen zugrunde liegt. Dabei werden 14 axiale und zwischen sechs und 16 transversale Messpunkte angefahren, um auf diese Weise eine zweidimensionale Verteilung der gemessenen Größen zu erhalten. Dabei liegen im Brennernahbereich mehr Messpunkte als weiter stromab, um auf diese Weise einen detaillierteren Einblick in die Prozesse in der Nähe der Flamme zu erhalten.

In **Abbildung 5-6** ist u. a. die Messebene zu sehen, die auf diese Weise untersucht wird.

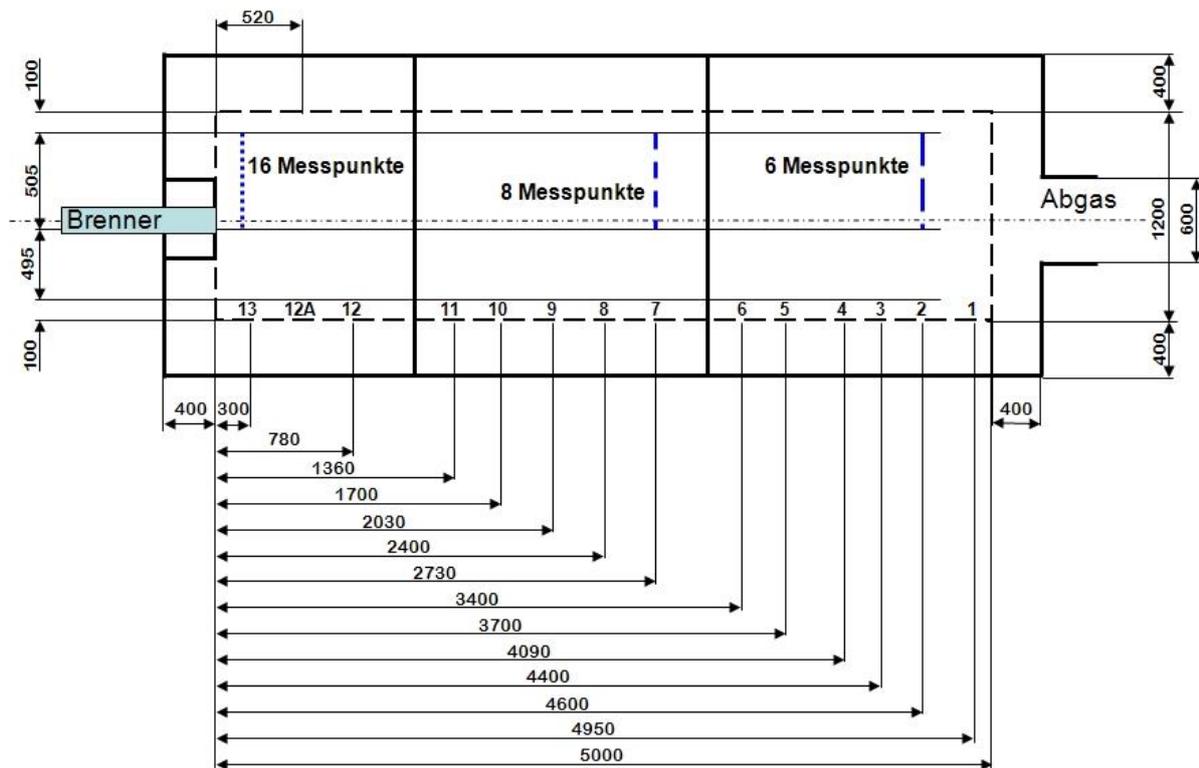


Abbildung 5-5: Messplan der Feldmessungen (Quelle: GWI)

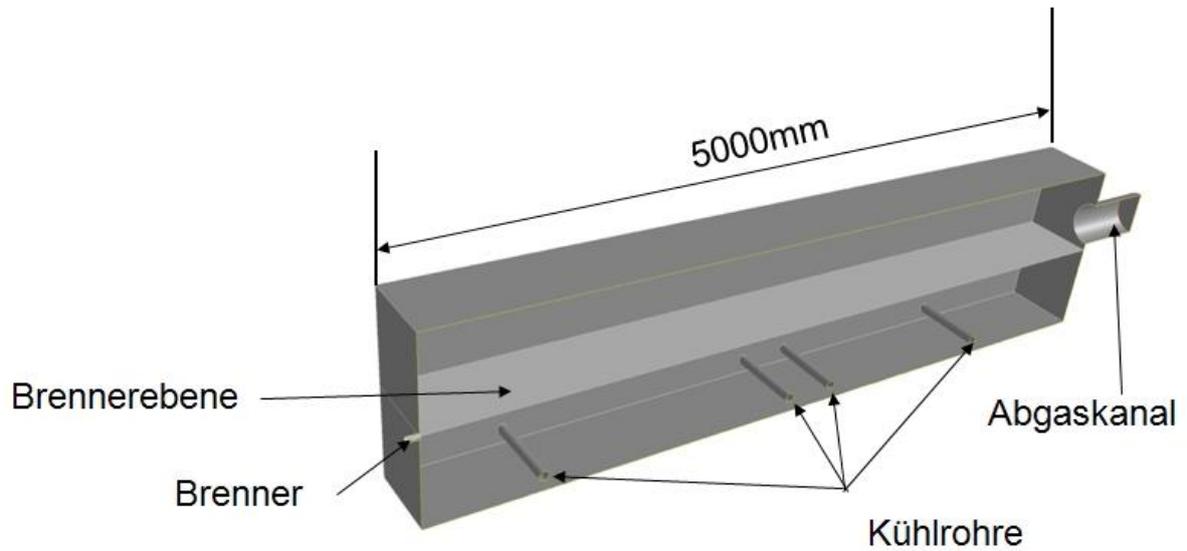


Abbildung 5-6: Messebene am GWI-Versuchsstand (Quelle: GWI)

An der oben beschriebenen GWI-Versuchsanlage können verschiedene Stirnwände angebracht werden, mit denen sowohl mittig angeordnete Brenner als auch die für die Glasindustrie typischen Brennerports adaptiert werden können.

Temperaturmessung

Die Messung der Prozesstemperaturen erfolgt über Pt/Rh-Pt Thermoelemente des Typs B. Das „B“ steht als internationaler Kennbuchstabe für die oben genannte Materialpaarung. Diese Thermoelemente können bei Temperaturen bis zu 1800 °C eingesetzt werden.

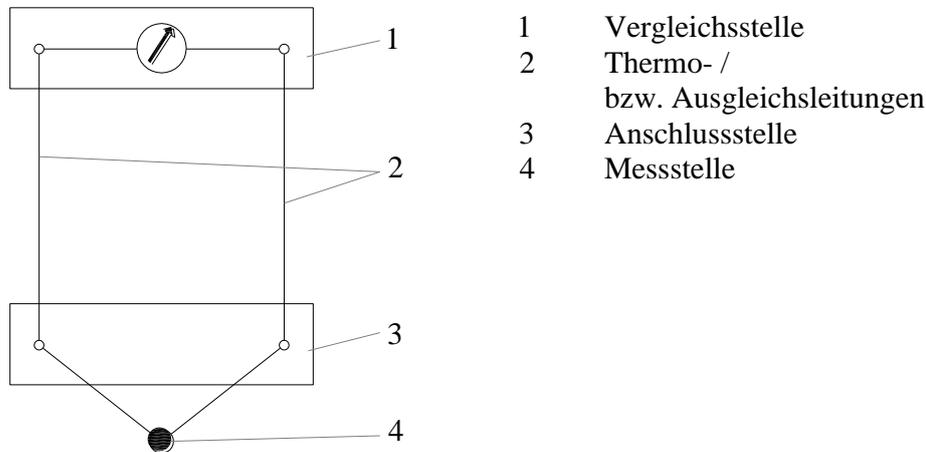


Abbildung 5-7: Schematische Darstellung eines Thermoelement-Messkreises [69]

Prinzipiell besteht ein Thermoelement aus zwei (daher auch Thermopaar genannt) elektrisch leitenden Metallen mit möglichst unterschiedlichen thermoelektrischen Eigenschaften, die an einem Ende leitend verbunden werden. Wird nun das Thermoelement an der verbundenen Stelle, also der Messstelle, einer bestimmten Temperatur ausgesetzt, entsteht an den beiden offenen Enden - der sogenannten Vergleichsstelle - eine Thermospannung. Diese Thermospannung hängt vom Werkstoff der Thermodrähte und von der Temperaturdifferenz zwischen Messstelle und Vergleichsstelle ab. Die Temperatur der Vergleichsstelle muss konstant gehalten werden oder sehr genau bekannt sein, um eine entsprechende Korrektur durchzuführen. Das Thermoelement kann mit Thermo- bzw. Ausgleichsleitungen verlängert werden, die direkt an das Messgerät angeschlossen werden (siehe **Abbildung 5-7**).

Emissionsmessung

Die Analyse der Abgaskonzentrationen und Feldmessungen beinhaltet neben der Temperaturerfassung die Messung der CO-, CO₂-, NO-, NO₂- und NO_x-Konzentrationen mit zusätzlicher Aufnahme des O₂-Gehaltes. Die Absaugung des Abgases geschieht mit einer speziellen, wassergekühlten Abgassonde. Die Bestimmung der Abgaskonzentrationen von CO, CO₂, NO, und NO₂ findet mit Hilfe eines Mikroprozessor-gesteuerten Gasanalysators vom Typ BINOS 1001 statt, der ein NDIR- und ein NDUV-Photometer zur Konzentrationsbestimmung nutzt. Die nichtdispersive Infrarotabsorption (NDIR) ist ein bewährtes Verfahren zur Konzentrationsmessung von hetero-atomigen Gasen. Damit sind Gase gemeint, die aus unterschiedlichen Atomen aufgebaut sind wie CO, CO₂ und NO. Das Messprinzip beruht auf der Absorption infraroter Strahlung durch die Verschiedenheit der gasspezifischen Wellenlängen. Der aus der Strahlungsabsorption abgeleitete Messeffekt ermöglicht die akkurate Bestimmung der Gaskonzentration. **Abbildung 5-8** zeigt das schematische Funktionsprinzip eines NDIR-Photometers.

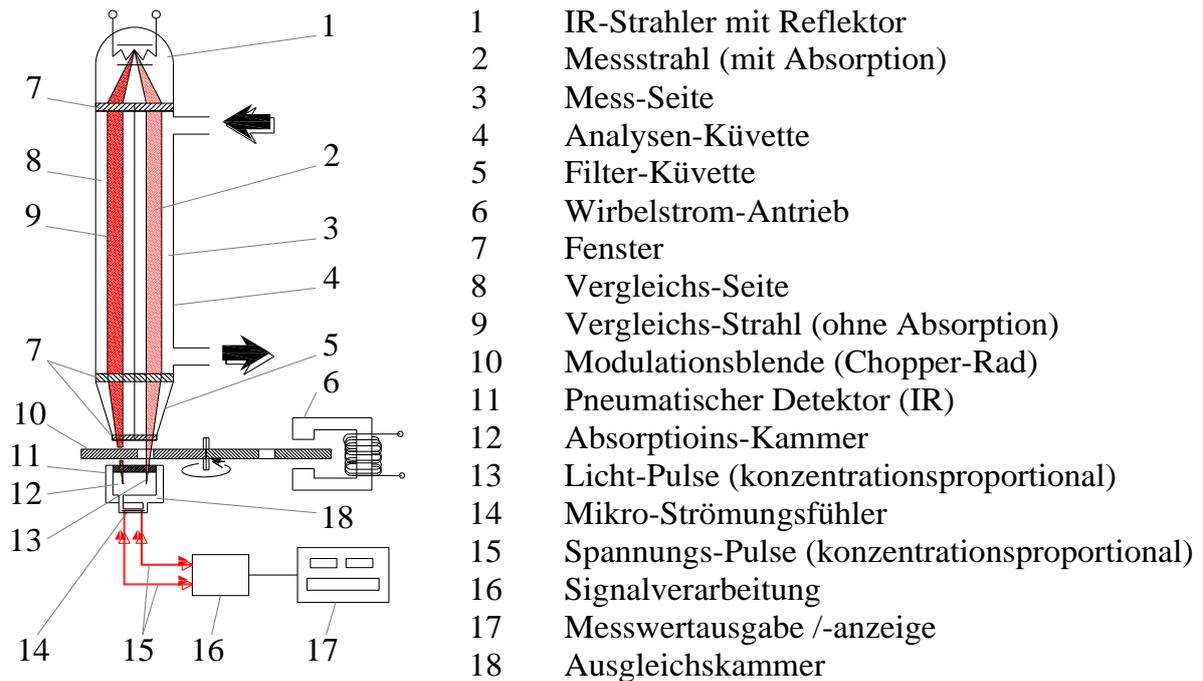


Abbildung 5-8: Funktionsprinzip eines NDIR-Photometers [69]

Die NO₂-Konzentrationsmessung wird über die verwandte nichtdispersive Ultraviolett-Resonanzabsorption (NDUV) getätigt. In **Abbildung 5-9** ist der Aufbau des NDUV-Messgerätes schematisch dargestellt. Ähnlich wie beim zuvor beschriebenen NDIR-Verfahren wird die Eigenschaft der Gasmoleküle ausgenutzt, elektromagnetische Strahlung bei typischen Wellenlängen zu absorbieren.

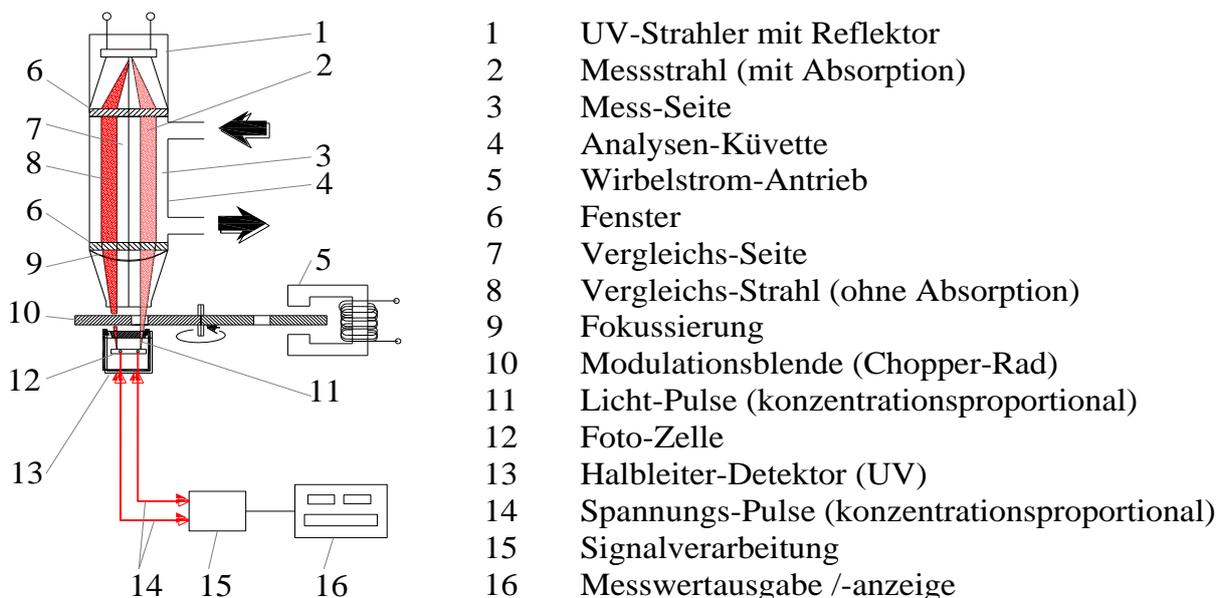


Abbildung 5-9: Funktionsprinzip eines NDUV-Photometers [69]

Der kennzeichnende Unterschied beider Verfahren ist die Strahlungsquelle. Während bei der NDIR-Methode die Strahlung mittels Infrarotstrahler erzeugt wird, wird beim NDUV-Verfahren die Strahlung des ultravioletten Wellenbereichs durch Molekulanregung mit einer Entladungslampe hervorgerufen [69]. Die NO_x -Konzentration wird geräteintern rechnerisch aus der Summe von NO und NO_2 ermittelt.

Das OXYNOS 100 (siehe **Abbildung 5-10**) analysiert die Sauerstoffkonzentration nach dem Prinzip des Paramagnetismus.

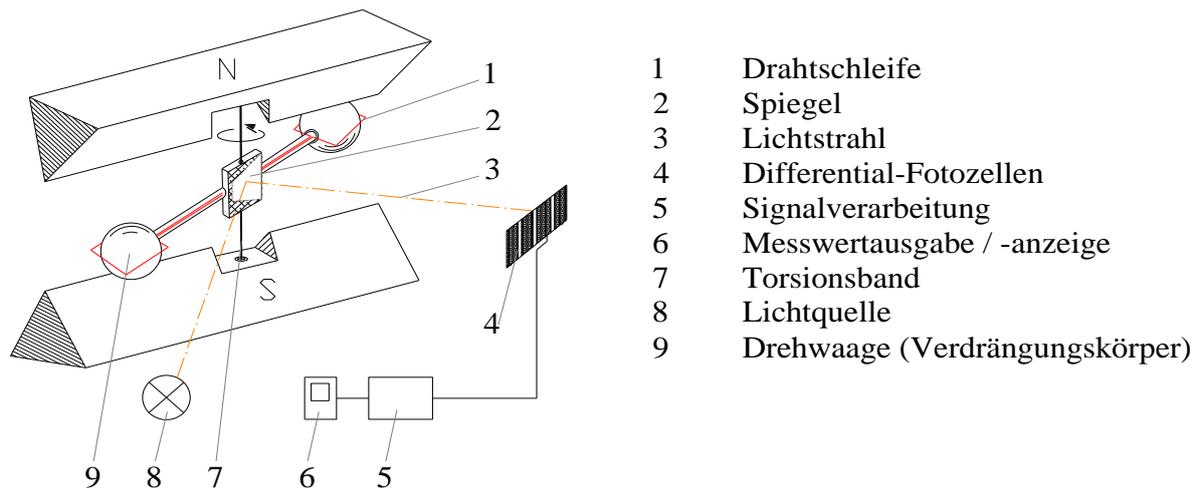


Abbildung 5-10: Aufbau der Sensormesskammer des O_2 -Messgerätes [70]

Das bei Konzentrationsbestimmung häufig angewandte Absorptionsverfahren kann bei der Sauerstoffmessung nicht verwendet werden, da Sauerstoff keine Strahlung im relevanten Wellenlängenbereich absorbiert. Aus diesem Grund werden paramagnetische Messverfahren eingesetzt, die auf dem magneto-dynamischen bzw. paramagnetischen Verhalten von Sauerstoff basieren. Das bedeutet, dass sehr paramagnetische Gase wie Sauerstoff zu dem Ort größter Feldstärke hingezogen werden. Strömt nun das zu analysierende Gas in die Messkammer, erhöht sich der Sauerstoffpartialdruck durch Anwesenheit eines starken Magnetfeldes, das von zwei Permanentmagneten erzeugt wird. Die vom Magnetfeld verdichteten Sauerstoffmoleküle in der Mitte des Sensors bewirken eine Positionsänderung des handtelförmigen Drehpendels. Durch die Verdrehung wird ein Lichtstrahl über ein Spiegelement in divergente Richtungspunkte reflektiert. Ein hochgenauer Fotozellendetektor überwacht kontinuierlich die Verdrehung des speziell konzipierten Körpers. Die Intensität dieser Verdrehung ist ein direktes Maß für die Sauerstoffkonzentration [70].

5.1.3 Glasproben erschmelzen und untersuchen

Schmelze im mobilen Versuchsstand

Für die Schmelzversuche war schon bei der Antragsstellung überlegt worden, ob industrielle Gemenge (Mineralgemische) oder Mischungen chemisch reiner Komponenten für die Schmelzversuche verwendet werden sollen. Auch wenn die Analyse der erschmolzenen Pro-

ben aus beiden Gemischen praktisch gleich wäre, so ist das Einschmelzverhalten der beiden Rohstoffgemische doch sehr unterschiedlich.



Abbildung 5-11: Untersuchte Industriegemenge (Quelle: HVG)

Um eine Vergleichbarkeit zur industriellen Fertigung zu gewährleisten bzw. sicherzustellen, wurden die industriellen Gemenge für die Schmelzversuche herangezogen (siehe **Abbildung 5-11**), auch im Bewusstsein, dass die damit erschmolzenen Gläser nicht so homogen sein werden, wie es bei der Verwendung der reinen Chemikalien der Fall gewesen wäre. Die Variation der Menge und Größe an Recyclingscherben und deren Farbreinheit sowie das kleine Schmelzvolumen von ca. 220 ml führte bei den industriellen Glasgemengen dazu, dass sich die Gläser leicht in ihrer Zusammensetzung unterschieden. Bei der Auswertung der Proben muss daher nicht nur auf den Einfluss des Brennstoffes geachtet, sondern auch die Homogenität der erschmolzenen Proben berücksichtigt werden. Die Auswertung wurde an diese Problematik angepasst.

Die Schmelze der Proben erfolgte bei ca. 1500 °C. Die Tiegel mit den Gemengen wurden bei ca. 250 °C vorgewärmt, sodass das Wasser aus den Gemengen entweichen konnte und somit eine Dampfexplosion in der Verbrennungsstrecke vermieden wurde.

Die vorgewärmten Proben wurden dann durch Einfahren des Bodens mit den Tiegeln schlagartig auf 1400 °C erwärmt, innerhalb einer halben Stunde bis zur Schmelztemperatur aufgeheizt und zwischen 1,5 und 4 Stunden je nach zur Verfügung stehender Temperatur im Verbrennungsraum erschmolzen. Dabei wurden sowohl oxidierende als auch reduzierende (300 – 5000 ppm CO) Atmosphären realisiert.



Abbildung 5-12: Glasguss vor Ort an der mobilen Versuchsanlage (Quelle: GWI)

Nach dieser Zeit wurde der Ofenboden abgesenkt und der Glasguss vorgenommen (siehe **Abbildung 5-12**). Dann wurden die Proben mit Hilfe der Öffnungen im Abgaskanal gezielt abgekühlt (siehe **Abbildung 5-13**) und spannungsfrei getempert, damit eine Probenherstellung (sägen, schleifen und polieren) für die weiteren Analysen ohne Probleme möglich war.



Abbildung 5-13: Tempern einer Grün-, Braun und Floatglasprobe im Abgaskanal der mobilen Brennkammer (Quelle: HVG)

Bestimmung des Farbortes im Cie-Lab-Farbraum mit Normlicht C

Die Bestimmung des Farbortes einer Glasprobe ist ein relativ schnelles Messverfahren, das Aussagen über die Stabilität und Vergleichbarkeit der Herstellungsbedingungen erlaubt, da die Farbe recht schnell auf veränderte Redox-Bedingungen reagiert und auch geringe Mengen an farbgebenden Elementen (meist Metallionen) nachweisen kann, wenn diese aufgenommen werden sollten.

Die Messungen werden bei der HVG an einem UV-VIS-IR-Spektrometer der Firma Perkin Elmer bei Wellenlängen zw. 190 und 1100 nm vorgenommen. Eine Transmissions- und Reflexionsmessung werden genutzt, um eine entsprechend detaillierte Auswertung vorzunehmen. Der Farbort wird auf das Normlicht C bezogen berechnet, die Gehalte der farbgebenden Komponenten bestimmt und eine effektive „Brechzahl“ als Funktion der Wellenlänge errechnet.

Bestimmung der Eisenspeziesverteilung

Die optische Messung liefert nur verlässliche Werte für die Fe^{2+} -Konzentration. Da der Gesamteisengehalt der Proben genutzt wird, um die Probenqualität und Homogenität der Schmelzproben zu beurteilen, muss die nass-chemische Bestimmung mit der Absorptionmethode (1,10-Phenanthroliniumchlorid) herangezogen werden, um den Gesamteisengehalt und damit auch die Fe^{3+} -Konzentration zu bestimmen. Das Verhältnis der Eisenspezies gibt auch Auskunft über die Redox-Bedingungen im Gemenge und ggf. in der Atmosphäre über der Schmelze.

Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

Um die Vergleichbarkeit der Proben zu überprüfen wurden die Glasproben chemisch analysiert und so die Homogenität der Einzelproben überprüft. Die Gläser wurden gemahlen (<63 μm), mit Hilfe der Mikrowellenapparatur in HF aufgeschlossen und mit der ICP auf ihre Hauptkomponenten hin analysiert.

5.1.4 Bestimmung der Hauptkomponenten der Biogase mit dem ORSAT

Um eine Analyse der Gasgemische bei der Biogaserzeugung mit einem Ex-geschützten Gerät zu ermöglichen, wurde die Bestimmung der Hauptkomponenten der Gasgemische mit Hilfe von Absorptionslösungen bei den Messungen an der ersten Biogasanlage (NaWaRo) herangezogen (siehe **Abbildung 5-14**) und mit den Messungen der Raman-Sonde und heute üblichen Geräten verglichen (siehe nachfolgende Kapitel). Nachdem sicher gestellt war, dass sowohl die Messung mit der Raman-Spektroskopie als auch mit den IR-Geräten problemlos funktioniert und die Ergebnisse absolut vergleichbar sind, wurde bei der zweiten Messkampagne (RV) auf die sehr zeitaufwändige Messung verzichtet, da auch der Ex-Schutz der vorhandenen Messgeräte sich als ausreichend erwiesen hat.



Abbildung 5-14: Messung der Hauptinhaltsstoffe der Biogase mit dem ORSAT-Apparat (Quelle: HVG)

5.1.5 Bestimmung der Abgaskomponenten am mobilen Versuchsstand



Abbildung 5-15: Verteilung der Messstellen in der mobilen Versuchsanlage und Entnahmestellen für Abgas (Quelle: GWI)

An der mit „Abg“ gekennzeichneten Stelle in **Abbildung 5-15**, direkt hinter der Brennkammer, wurde mit einer wassergekühlten Sonde Abgas entnommen, aufbereitet und den Analysegeräten zugeführt. Dies wurde durchgehend während der gesamten 4 bis 5-wöchigen Versuchszeit gemacht und die Ergebnisse dokumentiert. Die Temperatur- und Emissionsmesstechnik basiert auf denselben Prinzipien wie die im **Kapitel 5.1.2** für den Hochtemperaturofen beschriebenen.

Am Ausgang/Ende des Abgaskanals wurde auch Abgas für die Messungen mit den Absorptionslösungen für metallische Inhaltsstoffe, H₂S sowie für die Parallelmessungen mit den Geräten des Messanhängers der HVG entnommen.

Abgasanalytik mit den Gerätschaften des Messanhängers der HVG

Mit Hilfe von physikalischen Messverfahren werden die Inhaltsstoffe des Abgases und teilweise auch der Brenngase ermittelt. Dabei wird ein paramagnetisches Messverfahren zur Bestimmung von Sauerstoff, für CO₂ und CO die Absorption im IR-Bereich, für SO₂ die Absorption im UV-Bereich und für die Bestimmung des NO_x-Gehalts ein Chemoluminiszenzdetektor verwendet.

Bestimmung des Wasser-/Feuchtegehalts von Gasen mit dem Absorptionsröhrchen

Ein mit trockenem Silika-Gel gefülltes Röhrchen wird vom feuchten Gas durchströmt und dabei die Gasmenge sowie die Gastemperatur bestimmt. Vor und nach der Durchströmung des Röhrchens mit Gas wird das Gewicht des Röhrchens ermittelt. Auf diese Weise kann der Wasser- bzw. Feuchtegehalt des Gases bestimmt werden.

Bestimmung von Schwefelwasserstoff und metallischer Gasbestandteile der Gase mit Absorptionslösungen und anschließender nass-chemischer Analyse

Um Inhalts- und Spurenstoffe der verschiedenen Produktgase bei der Biogasherstellung zu ermitteln, wurden diese durch entsprechende Absorptionslösungen geleitet und die Absorptionslösungen anschließend nass-chemisch im HVG-Labor mit ICP (optische Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma), IC (Ionen-Chromatografie) oder ISE (Ionen selektive Elektroden) auf die jeweils mit der Methode nachweisbaren Elemente hin untersucht. Parallel zur Durchleitung der Gase in die Absorptionslösungen wird die Gasmenge und die Gastemperatur bestimmt.

5.1.6 Raman-Spektroskopie

Messprinzip

Die Grundlage für das verwendete Messprinzip bildet die lineare Raman-Streuung und ist z. B. in [71] und [72] beschrieben. Fokussiert man monochromatisches Laserlicht in ein Gasvolumen kommt es zu einer energetischen Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Gases und den Photonen. Es tritt Raman-Streuung auf, die zu den inelastischen Streulichtphänomenen gezählt wird. Das entstehende Raman-Signal ist im Vergleich zum anregenden Laser in seiner Frequenz verschoben. Die Frequenzverschiebung ist abhängig vom Aufbau und den

damit verbundenen Eigenfrequenzen der Gasmoleküle und ist somit eindeutig für die jeweilige Spezies.

Die Intensität des Raman-Signals steht in linearer Abhängigkeit zur Molekülanzahldichte:

$$I_i = kI_0n_i l \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right) \Omega \quad \text{(Gleichung 5-1)}$$

Dabei ist k eine aufbauspezifische Konstante, I_0 die Intensität des anregenden Lasers, n_i die Anzahl der Moleküle der Spezies i , l die Länge des beobachteten Messvolumens, $\partial\sigma/\partial\Omega$ der differentielle Streuquerschnitt und Ω der Beobachtungswinkel. Bei einer Multispezies-Gasmischung gilt das Superpositionsprinzip. Das heißt, dass sich die Spektren der einzelnen Komponenten additiv zum Gemischspektrum überlagern [73]. Eine quantitative Auswertung ist somit sehr komfortabel durchführbar. Erste Messungen einer Erdgaszusammensetzung zeigten die prinzipielle Eignung der Raman-Messtechnik für die online Überwachung [74–76].

Die Auswertung der Raman-Spektren geschieht auf Basis einer Konturfit-Methode. Für jedes gemessene Spektrum berechnet der Algorithmus ein synthetisches Spektrum auf Grundlage einer Stoffdatenbank. Die Auswertzeit beträgt dabei nur wenige Millisekunden. Durch eine einmalige Kalibrierung sind die Streuquerschnitte der zu erwartenden Komponenten bekannt. Somit kann ein quantitatives Messergebnis ausgegeben werden.

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass auch spektral überlappende Banden ausgewertet werden können. Zusätzlich besteht die Möglichkeit ohne großen Aufwand weitere Spezies, die zum Zeitpunkt der Messung nicht erwartet wurden, nachträglich in das System einzulernen, ohne dass die eigentliche Messung wiederholt werden müsste. Als Qualitätsindikator eines Spektren-Fits wird das Differenzenquadrat zwischen Fit und Messung herangezogen. Wird ein vorher festgelegter Schwellwert überschritten, gilt die Messung als ungültig. Dieser Indikator kann u. a. dafür genutzt werden, unbekannte Spezies im Spektrum anzuzeigen.

Die Raman-Sonde

Der Sonden-Aufbau besteht aus einem frequenzverdoppelten diodengepumpten Nd:YVO₄-CW-Laser mit einer Ausgangsleistung von 8 W, einer Messzelle mit vier optischen Zugängen und einem Spektrometer. Das Messsystem ist robust aufgebaut und liefert auch unter ungünstigeren Umgebungsbedingungen zuverlässig Messergebnisse.

Den vielen Vorteilen der Raman Messtechnik steht die relativ geringe Intensität des Nutzsignals gegenüber. Daher lag bei der Konstruktion der Sonde neben der kompakten Bauform der Fokus auf einem optimalen Signalertrag. Hierzu wurde zum einen eine Multipasskavität in den Sensor integriert. Der anregende Laser passiert das Messvolumen mehrfach, wodurch sich die Beobachtungslänge l (vgl. **Gleichung 5-1**) und somit die Intensität des Raman-Signals erhöht. Zum anderen wurde auf große Öffnungswinkel der optischen Zugänge der Messzelle geachtet. Das von einer Teleskopoptik aufgefangene Raman-Signal wird durch eine Glasfaser in einen Spektrographen geleitet, wo es in seine spektralen Komponenten zerlegt und auf einen hochempfindlichen CCD-Sensor geführt wird. Somit konnte die notwendige Messzeit für

ein Raman-Spektrum für Gase bei Umgebungsdruck auf unter 5 Sekunden reduziert werden. Das Probengas durchströmt die konditionierte Messzelle ohne weitere Probenvorbereitung.

5.1.7 Untersuchung Feuerfestmaterialien, Kondensate und Ablagerungen

Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung von Feuerfestmaterialien wird mit der Methode der Röntgenfluoreszenzanalytik nach DIN EN ISO 12677 ermittelt. Die zu analysierenden Materialien werden auf eine Korngröße $< 63 \mu\text{m}$ zerkleinert, mit Lithiumtetraborat aufgeschlossen und gemessen. Dies ist eine etablierte und anerkannte Methode zur Analyse keramischer Roh- und Werkstoffe.

Bestimmung des Mineralinhaltes

Der mineralogische Phasenbestand wird durch Röntgenbeugung im Diffraktometer ermittelt. Dazu wird das Probenmaterial auf eine Korngröße $< 40\mu\text{m}$ gemahlen und geröntgt. Das Diffraktogramm wird mit einer international anerkannten Datenbank (JCPDS) verglichen und seine kristallinen Inhaltstoffe identifiziert.

Mikroskopische Gefügeuntersuchung

Zur Untersuchung von Werkstoffgefügen unter standardisierten Bedingungen werden keramographische Präparate durch Einbetten von Probestücken in Kunstharz und anschließendes Schleifen und Polieren hergestellt. Ihre optische Begutachtung im Lichtmikroskop im reflektierten Auflicht oder im Rasterelektronenmikroskop (REM) erlaubt Aussagen zu Werkstoffkomponenten, der Bindephase, von Poren und Texturen und zur Wirkung von Schlacken und Gläsern.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenanalytik (EDS)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist in Kombination mit einer Energiedispersiven Röntgenanalytik (EDS) eine geeignete Methode, um beispielsweise direkt auf den Oberflächen bzw. der Brennhaut der feuerfesten Produkte die Resultate von thermochemischen Einflüssen durch reaktive Bestandteile des Biogases nachzuweisen. Die Untersuchung von Proben in Anschliffpräparaten gestattet es darüber hinaus, Elementverteilungen und Profile in definierten Orientierungen aufzunehmen.

Korrosions-Tiegeltest

Nach einem genormten Verfahren, das in der DIN 51069 Teil 2 beschrieben ist, wird ein Tiegel und evtl. ein Deckel aus dem zu untersuchenden Feuerfestmaterial hergestellt, mit einer bestimmten Menge eines Korrosivmediums gefüllt und bei vereinbarter Temperatur und Atmosphäre beispielsweise 5 oder 12 Stunden behandelt. Danach wird der Tiegel diagonal aufgetrennt und optisch sowie analytisch begutachtet. Diese Untersuchung ist geeignet, um die generelle Eignung eines Materials, den Korrosionswiderstand und die Korrosionsgeschwindigkeit zu beurteilen und Potenzial für Modifizierungen aufzuzeigen.

Analyse der Kondensate

Die in den wässrigen Lösungen und Kondensaten gelösten Bestandteile werden mit der ICP-Methode (Inductiv coupled plasma) analysiert.

Thermochemische Simulationsberechnungen

Thermochemische Betrachtungen werden sowohl zur Abschätzung möglicher ablaufender Reaktionen als auch zur Bestätigung und Interpretation von Analyseergebnissen angestellt. Bei dieser Methode (FactSage) wird ein Gleichgewichtssystem simuliert, zu dem die chemische Zusammensetzung des Werkstoffes und der Reaktionspartner, die Atmosphäre und die Reaktionstemperaturen erforderlich sind.

Das Ergebnis einer Simulation zeigt die Anteile von festen und flüssigen Phasen, die bei bestimmten Temperaturen existieren.

5.1.8 Das Spektralradiometer der HVG

Die HVG verwendet für die spektralradiometrischen Messungen in Feuerräumen von industriellen Thermoprozessanlagen, wie z. B. Glasschmelzwannen bzw. bei der Untersuchung von Verbrennungsvorgängen an Laboröfen ein Radiometer, das durch folgende Parameter beschrieben wird:

- optische Wegstrecke mit Aperturblenden, sodass der Öffnungswinkel klein und konstant ist;
- Saphirglasscheibe am Ende der optischen Wegstrecke, um eine Verschmutzung der folgenden optischen Bauteile durch Abgasbestandteile zu verhindern;
- Eintritts- und Austrittsspalt;
- Monochromator mit Filtern, Gittern und Spiegeln für den Wellenlängenbereich von 300 nm bis 5,5 µm;
- 3 Detektoren (Si: 300 – 1000 nm; InGaAs: 1000 – 1600 nm; PbS/Se: 1600 – 5500 nm);
- Mess- und Auswerteeinheit (Vorverstärker und Verstärker, AD-Wandler, Steuereinheit, Spannungsversorgung, PC und Software).

In **Abbildung 5-16** sind die einzelnen Komponenten des optischen Weges des Messgerätes skizziert und in **Abbildung 5-17** ist das Spektralradiometer bei der Messung am Hochtemperaturofen des GWI zu sehen.

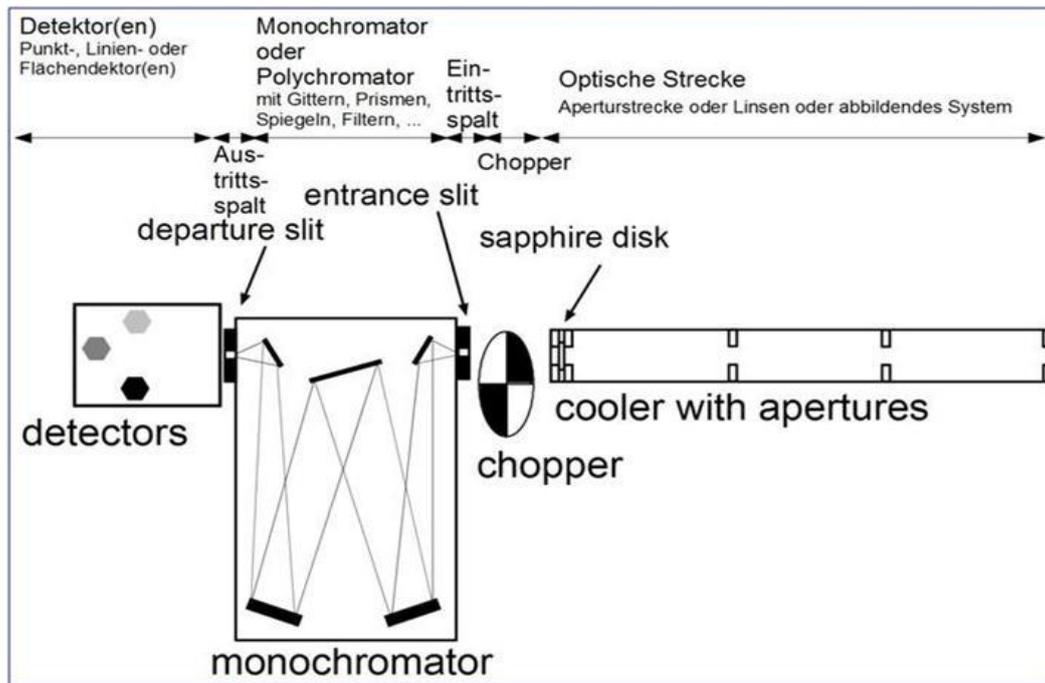


Abbildung 5-16: Prinzipskizze des optischen Weges des Spektralradiometer der HVG (Quelle: HVG)



Abbildung 5-17: Spektralradiometer der HVG im Einsatz am Hochtemperaturofen des GWI (Quelle: GWI)

Um Absolutwerte der Strahlungsintensität messen zu können, eine Voraussetzung für die Berechnungen von Temperaturen und die quantitative Datenanalyse, muss eine Kalibrierung der gemessenen Intensitätswerte der Messeinheit vorgenommen werden. Dazu wird eine Strahlungsquelle, ein sogenannter "black body calibration furnace" des GWI verwendet. Dieser Kalibrierofen besitzt eine bekannte Funktion des Emissionsgrades in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Temperatur.

Nach der Messung der Wärmestrahlung eines Schwarzkörperstrahlers bei bekannter Temperatur kann die Transferfunktion der Messeinheit bestimmt werden. Diese Transferfunktion berücksichtigt:

- die optischen Eigenschaften der Spiegel, Gitter und evtl. vorhandener Linsen sowie der Filter
- die Spaltbreite und Spalthöhe des Eingangs- bzw. Ausgangsspalt
- die spektrale Empfindlichkeit der verschiedenen Detektoren sowie
- die spektralen Nutzungsbereiche der einzelnen Gerätekomponenten

Die optischen Eigenschaften sowie Einstellungen am Gerät müssen also bei der Kalibrierung und der Messung übereinstimmen, damit eine quantitative Auswertung der Messdaten möglich ist.

Der Feuerraum einer industriellen Prozessfeuerung ist gekennzeichnet durch:

- das Reaktionsvolumen (Flamme)
- den Brennstoff (fest, flüssig oder gasförmig)
- den Sauerstoffträger (Luft, bis hin zu reinem Sauerstoff)
- das Abgas
- das zu erwärmende Gut (bei direkter Feuerung) und
- die Verbrennungsraumbegrenzung (Wände und Gewölbe)

Alle diese Bestandteile besitzen eine eigene Temperatur, die sich jedoch von Bauteil zu Bauteil, Medium zu Medium, abhängig vom Ort und oft auch von der Zeit unterscheiden. Blickt man durch ein Schauloch in den Verbrennungsraum und will die Strahlung eines Bauteils bzw. Mediums erfassen, ist die gemessene Strahlungsintensität an einem Ort bzw. auf einer Messstrecke abhängig von den Emissions-, Reflektions-, Absorptions- und Transmissionseigenschaften aller der genannten einzelnen Bau- und Anlagenteile sowie Medien.

Festkörper, vor allem nicht semitransparente Materialien, zeigen eine kontinuierliche und sich mit der Wellenlänge verändernde Temperaturstrahlung. Gasförmige Medien hingegen besitzen je nach Temperatur neben Emissions- bzw. Absorptionsbanden auch mehr oder weniger große Bereiche, in denen praktisch keine Absorption bzw. Emission stattfindet. In **Abbildung 5-18** sind die wesentlichen Absorptionsbanden von Luft- bzw. Abgasbestandteilen bei 1000°C zu erkennen. Mit steigender Temperatur werden die Absorptionsbanden breiter und es machen sich noch zusätzliche Absorptionsbanden bemerkbar. Auch das Emissions- und Absorptionsverhalten der Abgase wird durch Bandenspektren charakterisiert, die je nach Zusammensetzung der Gase bei unterschiedlichen Wellenlängen und je nach Gehalt der einzelnen Gasbestandteile und Temperatur unterschiedlich intensiv ausgeprägt sind.

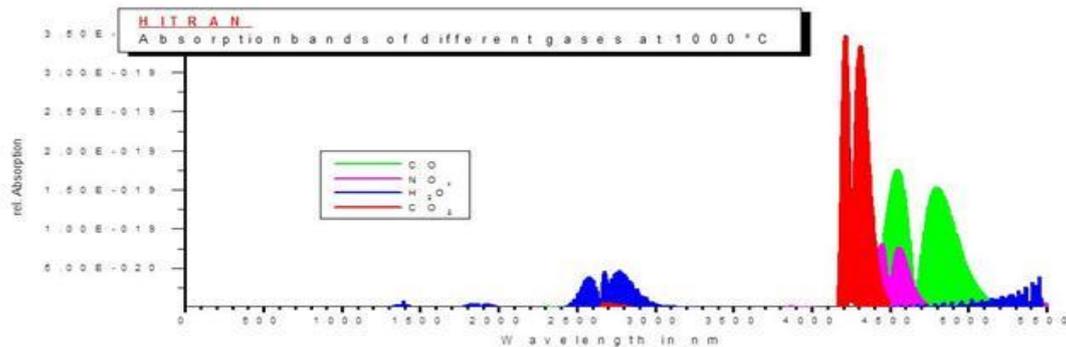


Abbildung 5-18: Absorptionsbanden von Gasbestandteilen bei 1000°C

Betrachtet man die (semitransparente) Flamme (nicht nur der sichtbare Eindruck zählt, sondern vor allem das Verhalten im IR!) durch ein Schauloch und misst die Strahlung der Reaktionszone (Flamme) zusammen mit der Strahlung der beiden Wände, so ergibt sich die folgende vereinfachte Beschreibung (die 4 weiteren Begrenzungsflächen werden vernachlässigt). Die gemessene Strahlung bei Anwesenheit einer Flamme zwischen dem Messgerät und der gegenüberliegenden Wand setzt sich vereinfacht aus folgenden Teilstrahlungen zusammen:

- Wärmestrahlung der Flamme
- Wärmestrahlung der gegenüberliegenden Wand (wenn die Flamme und/oder die Abgase semitransparent sind)
- Reflektion der Strahlung an der gegenüberliegenden Wand
- von an der Wand mit dem Schauloch reflektierter Strahlung der Flamme und
- der Wärmestrahlung der Wand mit dem Schauloch

Die Gesamtstrahlung einer Flamme bzw. des Reaktionsbereiches setzt sich nun aus den Strahlungsverhalten der einzelnen Bestandteile zusammen. Partikel erzeugen eine graue Festkörperstrahlung, die durch die Temperatur der Teilchen und deren wellenlängenabhängigen Emissionsverhalten gekennzeichnet ist. Die gasförmigen Bestandteile, auch die bei der Verbrennung entstehenden Zwischenprodukte, führen zu entsprechenden Absorptions- und Emissionsspektren. Je nach Volumenanteil, Temperatur und Emissionsverhalten der einzelnen Bestandteile ergeben sich so in unterschiedlichen Bereichen der Flamme bzw. des Reaktionsvolumens zum Teil völlig verschiedene Emissionsspektren der Flammen.

Damit wird auch verständlich, dass unterschiedliche Brennstoffe (hochkalorische Brenngase wie Erdgas, Schwachgase wie nieder-kalorische Rohbiogase oder Öl) zu einem unterschiedlichen Strahlungsverhalten der Flammen führen. Auch die Art des Sauerstoffträgers (Luft bis hin zum reinen Sauerstoff) und die damit erreichten Flammentemperaturen spielen für das Emissionsverhalten von Flammen eine wichtige Rolle.

Mit Hilfe des Spektralradiometers und einer entsprechenden Auswertung lassen sich die gemessene Gesamtstrahlung und die Wandstrahlung unter bestimmten Voraussetzungen (semitransparente Medien im Verbrennungsraum) benutzen, um einerseits Aussagen zum

Strahlungsverhalten der Flamme zu machen und andererseits Temperaturen von Medien und Begrenzungsflächen des Verbrennungsraumes zu berechnen.

5.2 Grundlagen der numerischen Simulation reaktiver Strömungen

Einen großen Part an den im Projekt durchgeführten Arbeiten nehmen die numerischen Strömungs- und Verbrennungssimulationen ein.

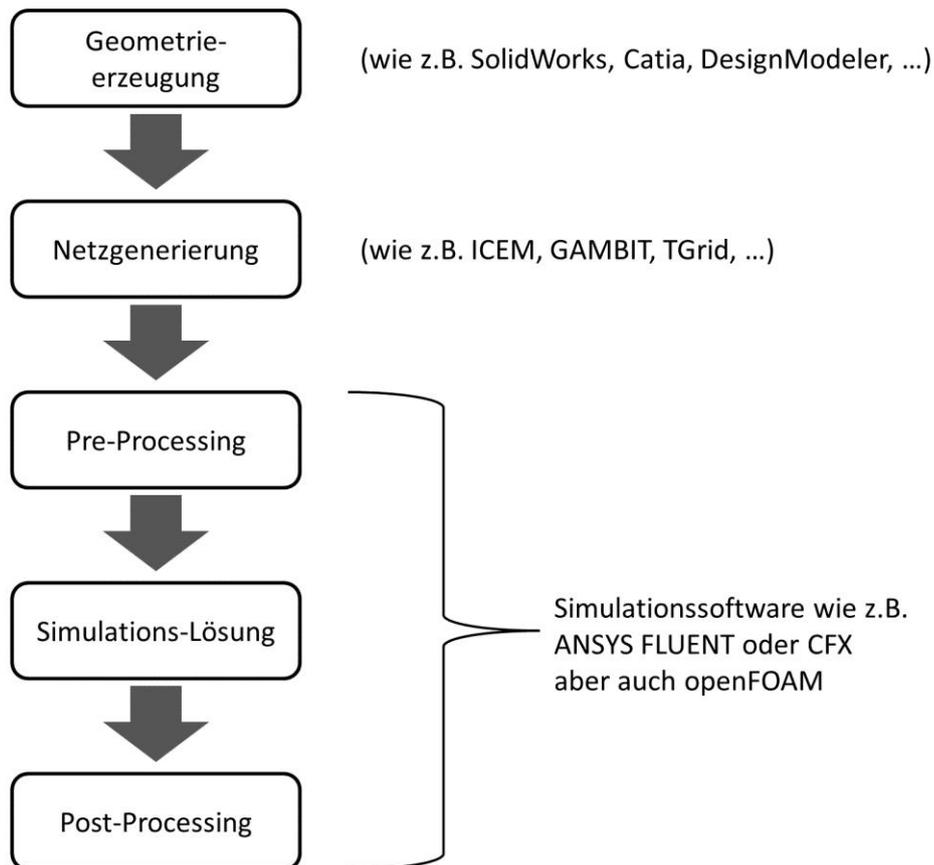


Abbildung 5-19: Allgemeine Ablaufstruktur einer numerischen Strömungssimulation (Quelle: GWI)

Im Folgenden werden kurz die allgemeine Programmstruktur einer numerischen Strömungssimulationssoftware (CFD – Computational Fluid Dynamics) sowie die verwendeten Modelle für die Allgemeine-, Turbulenz- und Verbrennungsberechnung näher erläutert. Die Geometrieerzeugung und Gittergenerierung erfolgte mit Hilfe der Software ANSYS GAMBIT. Die numerischen Strömungssimulationen wurden mit dem CFD-Programmsystem ANSYS FLUENT in den Programmversionen 13, 14 und 14.5 durchgeführt. Dem Programm ANSYS FLUENT liegt die Berechnung mittels der Finite-Volumen-Methode zur Grunde. Zur Lösung der Strömungs- und Wärmeübertragungsaufgabenstellungen wurden hybride Gitter generiert.

Die Basis der mathematischen Modellierung zur Bestimmung der Strömungs- und Wärmeverhältnisse in ANSYS FLUENT bilden die partiellen Differentialgleichungen für die Bilanzen der Massen-, Stoff-, Impuls- und Enthalpieströme. Dieses Gleichungssystem wird in jeder

Zelle des diskretisierten Berechnungsraumes iterativ mit Hilfe numerischer Algorithmen gelöst. Für detaillierte Ausführungen wird auf die entsprechende Literatur verwiesen [77], [78].

5.2.1 Turbulenzmodellierung

In Natur und Technik kommen hauptsächlich turbulente Strömungen und Flammen vor. Im Gegensatz zu laminaren sind turbulente Strömungen wirbelbehaftet und instationär.

Turbulente Strömungen sind nicht bestimmbar und nicht reproduzierbar. Diese Prozesse, bei denen die zu beschreibenden Größen zufällige Funktionen von Ort und Zeit sind, nennt man stochastische Prozesse. Bei der Beschreibung turbulenter Strömungen besteht ein Schließungsproblem. Die Grundgleichungen enthalten unbekannte Terme, für die keine Gleichungen abgeleitet werden können, in denen keine neuen Unbekannten vorkommen. Ein geschlossenes Gleichungssystem ist somit nicht abzuleiten. Alle bisher bekannten Methoden, das Gleichungssystem zu schließen, beruhen auf zum Teil starken Vereinfachungen und Hypothesen. Auf der untersten Stufe wird die Schließung des Gleichungssystems durch Beziehungen zwischen den scheinbaren Spannungen und dem mittleren Geschwindigkeitsfeld bewerkstelligt. Diese halbempirischen Beziehungen stellen Turbulenzmodelle dar, die die Form von algebraischen Beziehungen oder von Differentialgleichungen annehmen können und die nach der Zahl der Differentialgleichungen eingeordnet werden.

Im Programmsystem ANSYS FLUENT stehen Turbulenzmodelle für verschiedenste Anwendungszwecke zur Verfügung. Im Rahmen der hier durchgeführten Berechnungen wurde das k - ω -SST-Modell [79] zur Abbildung der in Glasschmelzwannen ablaufenden Prozesse genutzt, da es die Vorteile der guten Abbildung der Wärmeübertragungsvorgänge im Wandnahbereich (k - ω) und der turbulenten Strömung im freien Strömungsfeld (k - ϵ) mit einander kombiniert. Hierfür werden die Gleichungen für die turbulente kinetische Energie und die spezifische Dissipationsrate oder auch charakteristische Frequenz (Frequenz der energietragenden Wirbel) gelöst.

5.2.2 Wärmeübertragungsvorgänge

Bei Verbrennungsprozessen wird lokal unterschiedlich viel thermische Energie freigesetzt. Infolgedessen treten unterschiedliche Temperaturen auf, wodurch ein Austausch von Wärme durch Leitung innerhalb der Gasphase erfolgt. Neben der Wärmeleitung findet ein konvektiver Transport der heißen Verbrennungsabgase durch den Ofenraum statt. Dabei findet eine Wärmeübertragung an das Wärmegut und an die Ofenraumwände statt. Weiterhin steht in der Gasphase jedes Kontrollvolumen im Strahlungsaustausch mit allen übrigen Kontrollvolumina sowie den Ofenraumwänden. Für Gasfeuerungen sind dies die wesentlichen Wärmeübertragungsmechanismen [80]. Zur Berechnung der Wärmeübertragung wird in FLUENT eine Energiegleichung eingeführt, in der Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung berücksichtigt werden.

Bei Gasfeuerungen ist die Energieübertragung zwischen der Flamme und den Ofenraumwänden durch den Wärmeaustausch mittels thermischer Strahlung dominant gegenüber

dem durch Konvektion und Leitung. Zur Modellierung der Strahlung sind in ANSYS FLUENT unterschiedliche Modelle vorhanden.

Das Discrete-Ordinate-Modell [81] löst die Strahlungstransportgleichung für eine endliche Anzahl von diskreten festen Winkeln. Anzahl und Wahl dieser diskreten Winkel bestimmen wiederum die Genauigkeit des Verfahrens. Das Discrete-Ordinate-Modell transformiert eine Transportgleichung für Strahlungsintensität in den räumlichen Koordinaten (x, y, z) . Es umspannt den ganzen Bereich von optischen Dicken und kann Probleme der Festkörper-, aber auch der Gasstrahlung sowie die Strahlung durch semi-transparente Medien lösen.

5.2.3 Verbrennungsmodellierung

Den Abbrand zu beschreiben, bedeutet für die wesentlichen, an der chemischen Umsetzung beteiligten Spezies, Konzentrationsverteilungen anzugeben. Um die Konzentrationsverteilung von Spezies zu berechnen, müssen Bilanzgleichungen für diese aufgestellt und gelöst werden, die alle physikalischen und chemischen Vorgänge beinhalten, die die Konzentrationen beeinflussen. Dies sind Konvektion, Diffusion und die chemische Reaktion selbst. Für einen schnellen und vollständigen chemischen Umsatz müssen die Reaktionspartner auf molekularer Ebene möglichst gut vermischt werden, da ein Molekül nur dann reagieren kann, wenn es mit seinem Reaktionspartner kollidiert. Ist die Mischungsbedingung erfüllt, läuft die Reaktion mit einer reaktionskinetisch bestimmten Geschwindigkeit ab. Der Abbrand des Brennstoffes kann nun durch die Mischung oder die eigentliche chemische Reaktion limitiert sein. Man spricht dann von mischungs- oder von kinetisch-kontrollierter Umsetzung. Zur Charakterisierung der vorliegenden Verhältnisse dient die Damköhlerzahl. Detailliertere Informationen und Grundlagen werden in [80], [82] gegeben.

Die oben beschriebene Vorgehensweise zur Modellierung der Reaktion wird in ANSYS FLUENT „generalized finite rate formulation“ genannt. Es werden Transportgleichungen für alle Spezies gelöst, die an der chemischen Umsetzung beteiligt sind. Die Bestimmung der Reaktionsraten kann über den Arrhenius (finite rate)- oder mit dem Eddy Dissipation Ansatz [83], [84] geschehen, wobei der Arrhenius-Ansatz für eine kinetisch- und der Eddy Dissipation Ansatz für eine mischungskontrollierte Umsetzung steht. Bei diesem Verfahren müssen die Reaktionsgleichungen und -parameter in ANSYS FLUENT definiert werden. Durch diese komplexe Vorgehensweise können meist nur Ein- oder Zweischrittmechanismen von Einzelbrennstoffen, z. B. Methan anstelle von Erdgas, berücksichtigt werden. Über die so genannten Konstanten A und B für die Berechnung der Reaktionsraten kann die Flammenform sowie der Ausbrand angepasst werden. Durch eine Kopplung der beiden Ansätze wird jeweils der die Reaktion limitierende Ansatz zur Berechnung der Konzentrationsverläufe gewählt.

5.2.4 Modellierung der NO-Bildung

Da ein Schwerpunkt die Untersuchung der Reduzierung der NO_x -Bildung ist und diese Untersuchungen unter anderem mittels der numerischen Simulation durchgeführt wurden, wird an dieser Stelle kurz darauf eingegangen. Unter dem Begriff der Stickstoffoxide (auch Stickoxide genannt) werden hauptsächlich die Verbindungen Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) zusammengefasst. Diese Stickstoffoxide treten bei der Verbrennung unter hohen Temperaturen durch Oxidation der im Brennstoff gebundenen Stickstoffverbindungen, des elementaren Stickstoffes der Verbrennungsluft oder des Brennstoffs auf. Bei Verbrennungsprozessen liegen Stickoxide vornehmlich als Stickstoffmonoxid (NO) im Abgas vor. Generell unterscheidet man drei Bildungsmechanismen von Stickoxiden. Die thermische, die prompte und die Stickoxidbildung aus brennstoffgebundenen Stickstoff [85]. Der letztere Bildungsmechanismus spielt bei der Verbrennung von Erdgas keine relevante Rolle. Die Modellierung der thermischen NO-Bildung basiert auf Mechanismen nach Zeldovich und die der prompten NO-Bildung auf Mechanismen von Fenimore. Nähere Informationen zu den Berechnungsgleichungen sind u. a. in [85] enthalten.

6. Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

6.1 Biogas aus der NaWaRo-Anlage

In **Abbildung 6-1** wird der Mess- und Arbeitsplan für die Versuche an der NaWaRo-Anlage wiedergegeben.

	Montag	Dienstag	Mittwoch	Donnerstag	Freitag	Samstag	Sonntag	Anwesend
Woche 27	2	3	4	5	6	7	8	GWI; ab Mi: HVG (GT), FFI
	Anfahrt	Aufbau	Testlauf	Testlauf – Start Verbrennung	Dauerbrand $\lambda=1,1$	Dauerbrand		
28	9	10	11	12	13	14	15	GWI, HVG (GT), FFI, Uni Siegen/Esytec
	Dauerbrand: Variation I $0,85 < \lambda < 1,3$ in 0,05-Schritten; Ramona aufbauen	Dauerbrand: $\lambda=1,05$; Schmelze Weißglas; Ramona: Erfassen der Schwankung im Brennstoff	Dauerbrand; Schmelze Grünglas; Ramona: Brennstoff	Dauerbrand; Schmelze Floatglas; Ramona: Rohbiogas (Fermenter 2)	Dauerbrand; Schmelze Braunglas; Ramona: Gas nach Entschwefelung?; Abgas	Dauerbrand	Dauerbrand	
29	16	17	18	19	20	21	22	GWI, HVG, FFI, Uni Siegen/Esytec bis einschliesslich 17.
	Dauerbrand: $\lambda=1,2$; Schmelze Weißglas; Ramona: Abgas Verbrennung; Wechsel FF-Steine	Dauerbrand; Schmelze Grünglas; Ramona: Abgas und Gemengegase, Brennstoff	Dauerbrand; Schmelze Floatglas	Dauerbrand; Schmelze Braunglas	Dauerbrand; Schmelze Ersatztermin	Dauerbrand	Dauerbrand	
30	23	24	25	26	27	28	29	HVG-EMT: Abgaszusammensetzung; Bestimmung des Wassergehalts (grav.) im Abgas und im Brenngas; GWI, HVG (GT und EMT), FFI, Uni Siegen/Esytec (3 Tage)
	Dauerbrand: $\lambda=0,95$; Schmelze Weißglas; Wechsel FF-Steine	Dauerbrand: $\lambda=0,95$; Schmelze Grünglas; Ramona: Abgas und Gemengegase, Brennstoff	Dauerbrand: Variation I $0,85 < \lambda < 1,3$ in 0,05-Schritten; Ramona: Brennstoff, Abgas	Dauerbrand: $\lambda=0,95$; Schmelze Braunglas; Ramona: Rohbiogas, nach Entschwefelung	Dauerbrand; Schmelze Floatglas	Dauerbrand	Dauerbrand	
31	30	31	1	2	3	4	5	GWI, FFI
	Dauerbrand $\lambda=1,05$; Na_2CO_3 -Verdampfung; FF-Wechsel vor Verdampfungsver suchen	Dauerbrand $\lambda=1,05$; Na_2CO_3 -Verdampfung	Dauerbrand $\lambda=1,05$; Na_2CO_3 -Verdampfung	Dauerbrand $\lambda=1,05$; Na_2CO_3 -Verdampfung	Dauerbrand $\lambda=1,05$; Na_2CO_3 -Verdampfung	Dauerbrand $\lambda=1,05$; Na_2CO_3 -Verdampfung	Dauerbrand $\lambda=1,05$; Na_2CO_3 -Verdampfung	

Abgaszusammensetzung (alle Std.) bei konstanter Brenngaszusammensetzung (zwei mal täglich)
 Messtechnik: GWI: Abgas: O_2 , CO , CO_2 , NO_x , SO_2 ; Brenngas: CH_4 , H_2 , O_2 ?, CO_2 ?
 HVG: Abgas: CO , CO_2 , O_2 , NO_x , SO_2 , H_2O ; Brenngas: H_2 , H_2O , CO , CO_2 , O_2
 Thermoelemente Typ K Thermoelemente Typ S
 Ausgleichsleitung Ausgleichsleitung

Abbildung 6-1: Messplan für den 4-wöchigen Versuchszeitraum an der NaWaRo-Anlage

Im 4-wöchigen Versuchszeitraum wurde der Versuchsofen aufgebaut, hochgefahren, die Zusammensetzung bzw. Inhaltsstoffe der unterschiedlichen Produktionsgase der Anlage mit unterschiedlichsten Messmethoden vergleichend ermittelt, Glasproben geschmolzen, die Proben aus verschiedenen feuerfesten Materialien mit Abgas für unterschiedliche Zeiten beaufschlagt und das Abgas untersucht.

6.1.1 Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse des GWI

Das GWI hat über den gesamten Zeitraum der Messkampagne die Zusammensetzungen des Rohbiogas mit Hilfe der an der Biogasanlage installierten Analyse mitgeschrieben. In **Abbildung 6-2** ist beispielhaft der zeitliche Konzentrationsverlauf der Biogaskomponenten dargestellt. Der gegensätzliche Verlauf der Konzentrationen von CH_4 und CO_2 ist gut zu erkennen, welcher typisch für die Biogasproduktion ist. Ebenfalls wurden die Abgaskonzentrationen unter Verwendung der Geräte zur Abgasanalyse des GWI online erfasst. Ein typischer zeitlicher Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Komponenten im Abgas ist im Diagramm in **Abbildung 6-3** wiedergegeben. Die Konzentration vom Wasserstoff ist dabei vernachlässigbar gering und im Bereich der Nachweisgrenze. Die Verbrennung wurde üblicherweise so eingestellt, dass ein Restsauerstoffgehalt von ca. 2 Vol.-% im trockenen Abgas gemessen wurde.

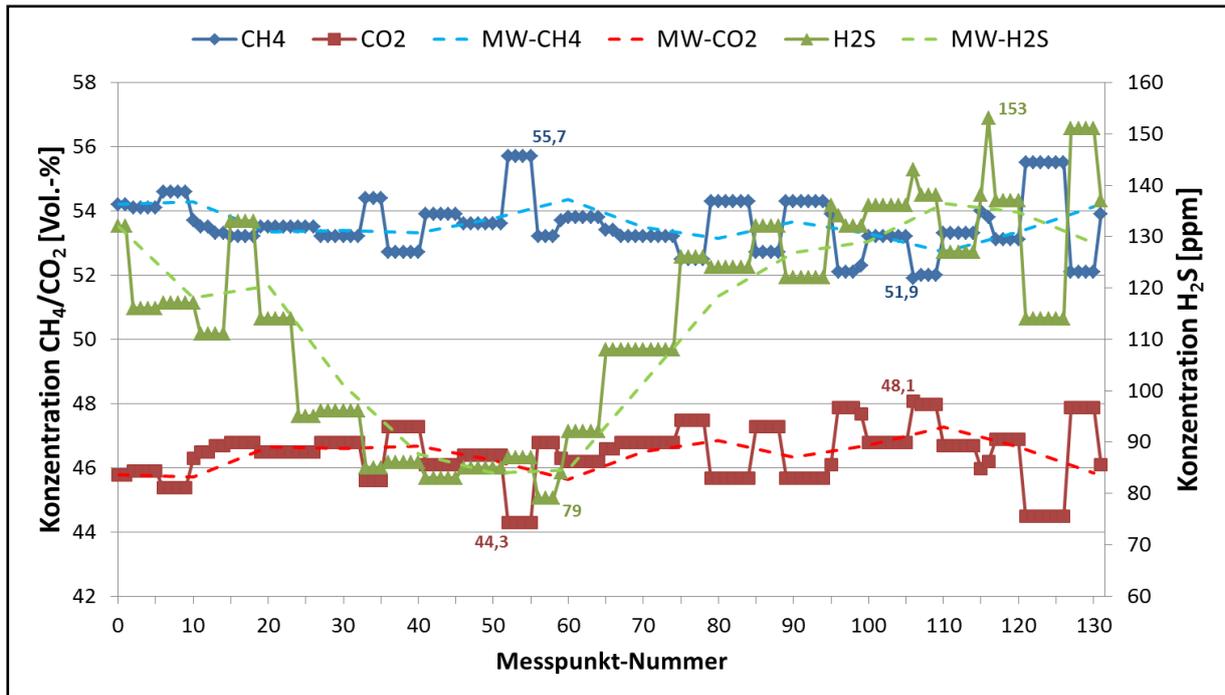


Abbildung 6-2: Zeitliches Konzentrationsprofil des Rohbiogases aus der Messdatenerfassung der NaWaRo-Anlage (Quelle: GWI)

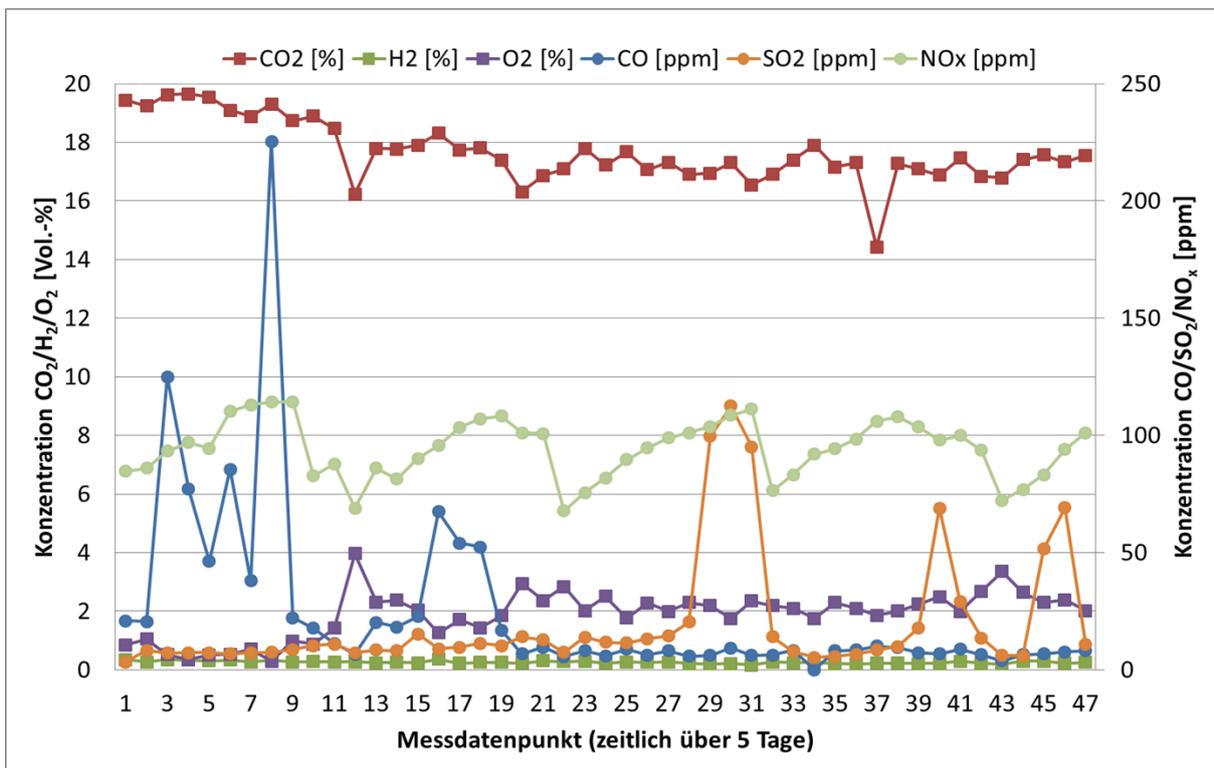


Abbildung 6-3: Konzentrationsverlauf im Abgas über mehrere Tage – NaWaRo-Anlage (Quelle: GWI)

Die nachfolgende **Tabelle 6-1** gibt die Maxima, Minima, die Differenz und den Mittelwert für die Komponenten CH₄, CO₂ und H₂S über den gesamten Messkampagnenzeitraum an der NaWaRo-Anlage wieder.

Tabelle 6-1: Extrema, Differenz und Mittelwert für CH₄, CO₂ und H₂S an der der NaWaRo-Anlage

NaWaRo	CH ₄ [Vol.-%]	CO ₂ [Vol.-%]	H ₂ S [ppm]
Maximum	55,7	48,1	153
Minimum	51,9	44,3	79
Differenz	3,8	3,8	74
Mittelwert	53,8	46,2	116

Die Varianz vom Mittelwert des Methangehaltes ist verhältnismäßig gering und liegt zudem im Bereich dessen, was zu Beginn des Projektes erwartet wurde.

6.1.2 Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse der HVG

Eine Aufgabe der HVG bestand darin, mit Hilfe der von Glasherstellern erhaltenen industriellen Gemenge Glasproben zu erschmelzen, sodass ermittelt werden kann, ob die Behälter- bzw. Floatglasproben beim Kontakt mit dem Biogas und seinen Reaktionsprodukten in ihren Eigenschaften beeinflusst werden oder nicht. **Abbildung 6-4** zeigt die unter oxidierender und reduzierender eingestellter Verbrennungsumgebung erschmolzenen Glasproben bei der Probenpräparation für die nass-chemischen Untersuchungen und für die Untersuchungen am Spektrometer. Insgesamt wurden in der NaWaRo-Anlage 12 Gläser erschmolzen. Das Tempern der Gläser (spannungsfrei bzw. spannungsarm „Glühen“) im Abgaskanal durch Platzieren der Proben in den beiden dafür vorgesehenen Öffnungen und durch entsprechende Zufuhr von Kühlluft funktionierte so gut, dass die Proben problemlos gesägt, geschliffen und poliert werden konnten.

Eine weitere Aufgabe der HVG war die Messung und Dokumentation der Inhaltsstoffe des Brenngases und der Vergleich unterschiedlicher Messverfahren. Die in der Biogasanlage installierten Sensoren zur Messung der Hauptkomponenten und relevanter Spurenelemente waren kurz vor der Messkampagne überprüft, gewartet und kalibriert worden. Die Messgenauigkeit dieser meist chemischen Sensoren war also sichergestellt. Das Messgerät ORSAT der HVG war vor dem Einsatz mit frischen Absorptionslösungen versehen und generalüberholt worden. Wie in **Abbildung 6-5** zu erkennen ist, liegen die Werte der Messung von Ort und die Messung mit dem ORSAT im gleichen Bereich, teilweise sogar aufeinander. Da die Messungen meist zeitversetzt stattfanden und der Methangehalt auch von der Sonneneinstrahlung auf die Fermenter beeinflusst wurde, kann man die beiden Messmethoden als vergleichbar ansehen.

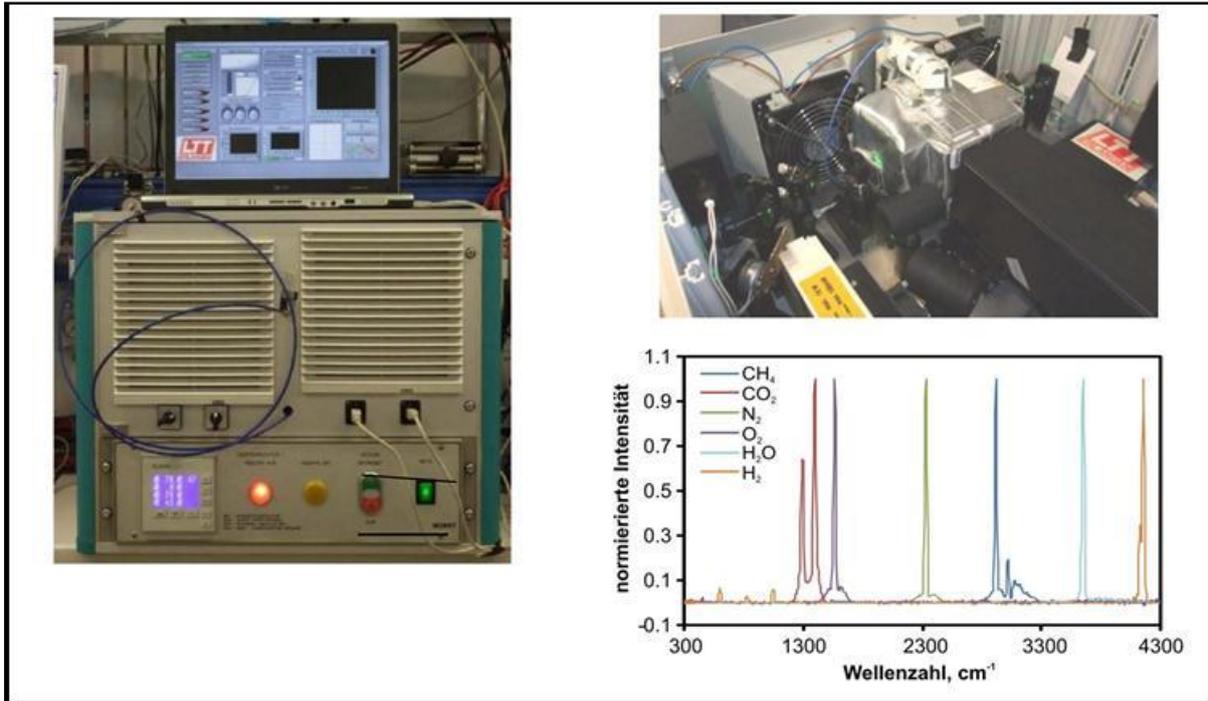


Abbildung 6-6: Messprinzip und Umsetzung, der bei den Messungen an der NaWaRo-Anlage eingesetzte Raman-Sonde (Quelle: Esytec)

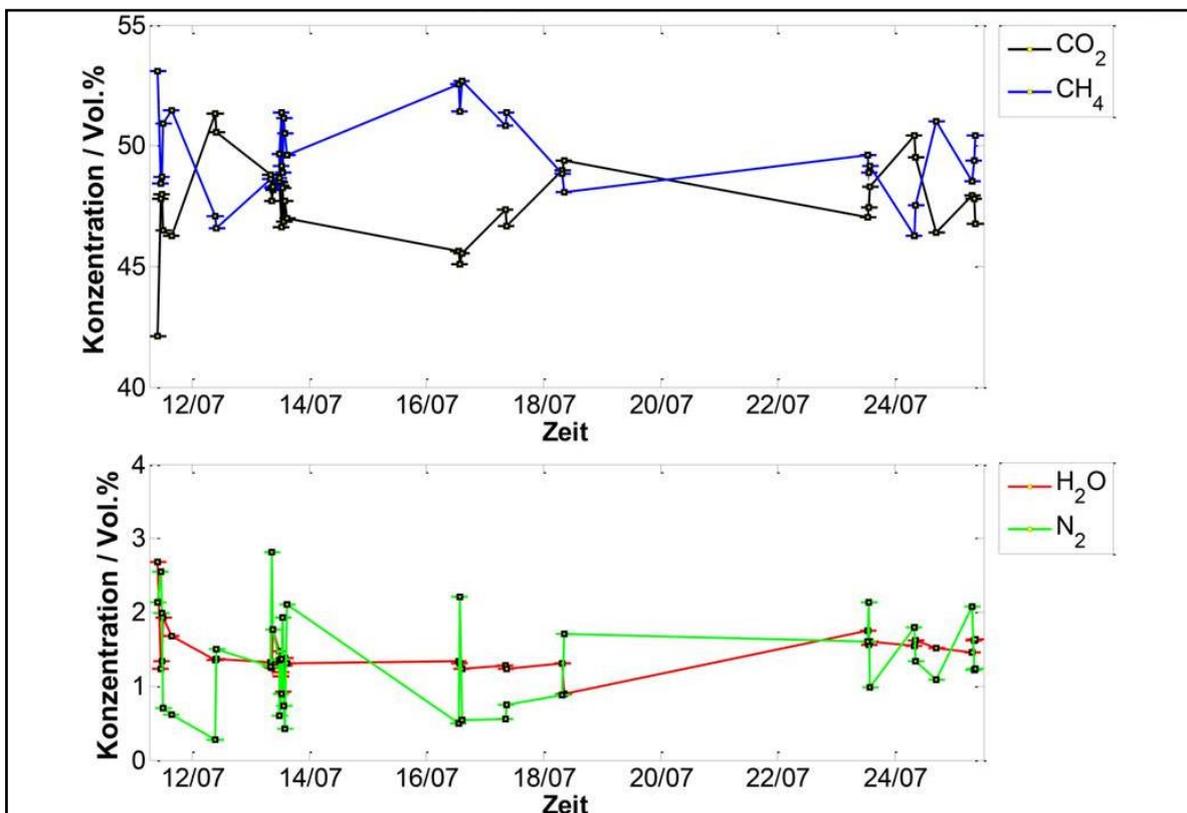


Abbildung 6-7: Mit der Raman-Sonde ermittelte Zusammensetzung des Brenngases über den Messzeitraum von 12 Tagen (Quelle: Esytec)

Wie in **Abbildung 6-7** zu erkennen ist, schwankten der CH₄-Gehalt und damit der CO₂-Gehalt des Biogases, was für die Verbrennung genutzt wurde. Dies lag zum einen an der Zugabe

bzw. der Fütterung der Anlage mit entsprechender Biomasse, zum anderen aber auch an den klimatischen Bedingungen (Sonneneinstrahlung auf die Fermenter, Außentemperatur, ...). Während der Messungen im Hochsommer wurden sowohl entsprechend hohe Temperaturen mit ganztägiger Sonneneinstrahlung als auch verregnete Tage und sogar schwere Gewitter mit Stromausfall an der gesamten Anlage registriert. Grundsätzlich war ein Tag-Nacht-Rhythmus an der Anlage zu erkennen. Mit zunehmenden Temperaturen am Tag und mit der Dauer der direkten Sonneneinstrahlung waren die Fermenter effektiver und der Methan-gehalt des geernteten Rohbiogases stieg an, bis er im Laufe der Nacht bei entsprechend kühlen Temperaturen ein Minimum erreichte. Wurde an der Verbrennungsstrecke der Luftbedarf nicht an diese Schwankungen angepasst, so ergab sich der in **Abbildung 6-8** erkennbare Temperaturverlauf im Ofen. Die zackenförmigen Gebilde gehen auf die Öffnung des Ofens zum Schmelzen des Glases oder andere Versuche zurück.

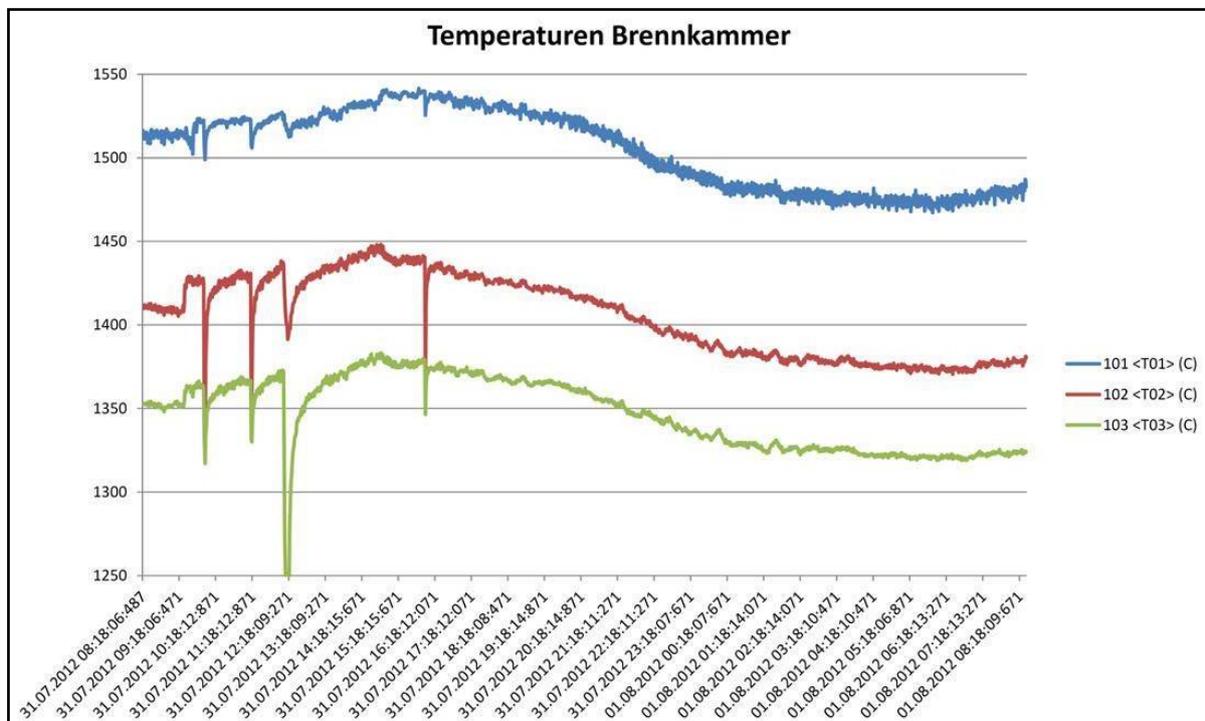


Abbildung 6-8: Exemplarischer Tag-Nacht-Temperaturverlauf der Messstellen in der mobilen Brennkammer (Quelle: GWI)

Neben der Messung der Produktgase mit Raman-Spektroskopie sollte auch getestet werden, ob das Abgas aus der Verbrennung mit Hilfe der Raman-Spektroskopie überwacht werden kann. Beim Versuch, das Abgas ohne Abgasaufbereitung zu vermessen, setzten sich sehr schnell die optischen Bauteile der Messzelle mit Kondensaten und Schmutzschichten zu. Die Messsonde wurde daraufhin aufwändig gereinigt und neu justiert. Beim zweiten Versuch mit aufbereitetem, trockenem Abgas wurden dann die in **Abbildung 6-9** dargestellten Ergebnisse gewonnen. Es ist also möglich, die Abgase mit Hilfe der Raman-Spektroskopie zu charakterisieren, wenn das Abgas, wie für extraktive Verfahren üblich, aufbereitet wird.

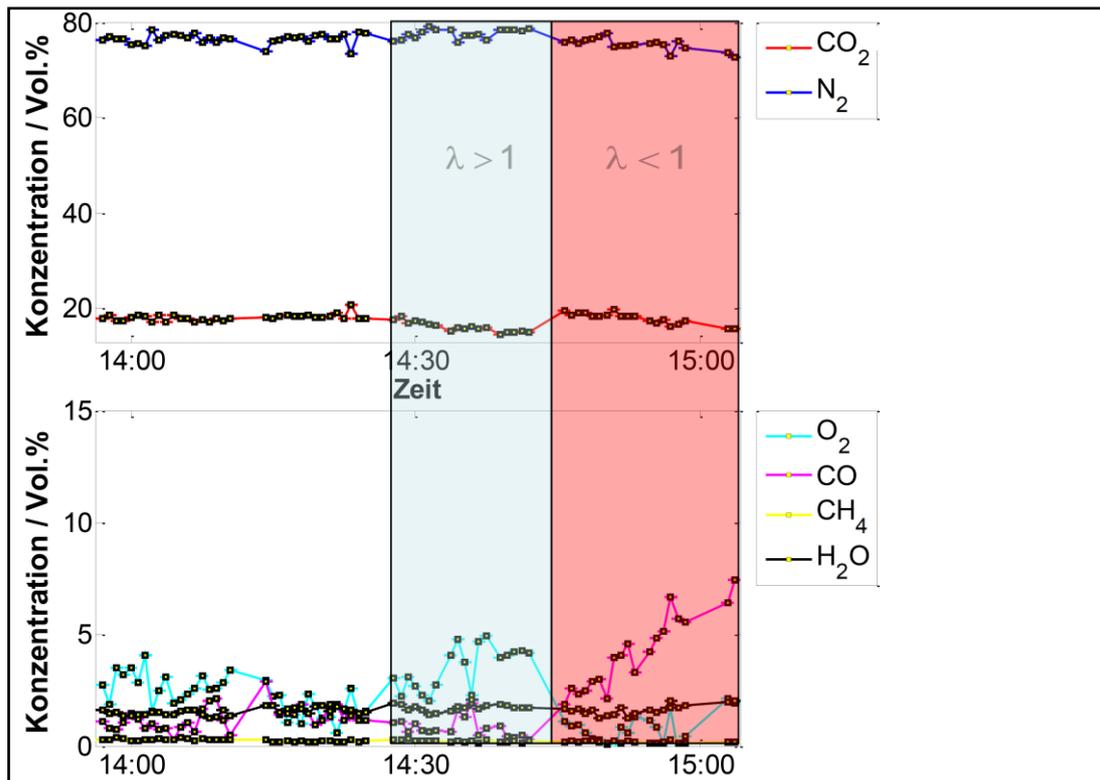


Abbildung 6-9: Messung der Abgaszusammensetzung mit der Raman-Spektroskopie vom 09. bis 18.07.2012 (Quelle: Esytec)

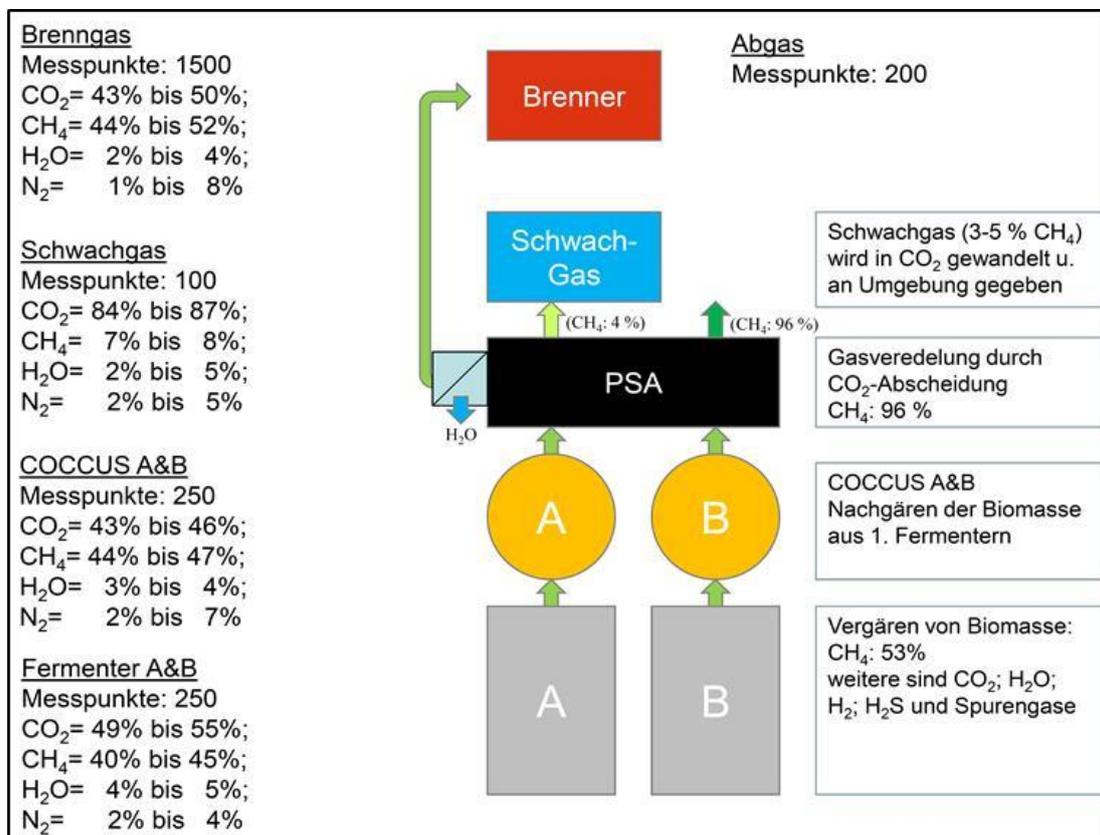


Abbildung 6-10: Ergebnisse der Untersuchung verschiedener Produktgase an der NaWaRo-Anlage mit Raman-Spektroskopie (Quelle: Esytec)

In **Abbildung 6-9** sind die Änderungen in den Verbrennungsbedingungen und die Folgen für die Abgaszusammensetzung (Gehalt an Restsauerstoff und Kohlenmonoxid) gut zu erkennen.

Grundsätzlich konnte beim ersten Einsatz der Raman-Sonde gezeigt werden, dass Inhaltsstoffe mit Gehalten größer/gleich 1 Vol.-% nachweisbar und quantifizierbar waren. Dies galt sowohl für die verschiedenen Produktgase (siehe **Abbildung 6-10**) als auch für aufbereitetes Abgas.

6.1.3 Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse der FGF

Für die Untersuchungen an Feuerfestwerkstoffen unter Verwendung von schwach gereinigtem Biogas aus einer NaWaRo-Anlage sind sowohl ungebrauchte Werkstoffe als auch gebrauchte Materialien aus einer gelöschten Schmelzwanne nach Erdgasbefeuerung eingebaut und getestet worden.

Die folgende **Tabelle 6-2** charakterisiert die verwendeten Werkstofftypen durch ihre wesentlichen chemischen und mineralogischen Eigenschaften.

Tabelle 6-2: Typen feuerfester Werkstoffe und ihre wesentlichen Eigenschaften für den Einsatz an der NaWaRo-Anlage

Werkstofftyp	Ungebraucht	Gebraucht nach Erdgasbefeuerung	Wesentliche chemische Bestandteile [Gew.-%]	Wesentliche Mineralphase
Silika	x		95-99 SiO ₂	Cristobalit
Mullit	x		76 Al ₂ O ₃ 22 SiO ₂	Mullit Korund
Magnesia-Zirkon	x		77 MgO 14 ZrO ₂ 9 SiO ₂	Periklas Baddeleyit
Magnesia	x		73-74 MgO	Periklas
AZS	x		51 Al ₂ O ₃ 32 ZrO ₂ 15 SiO ₂	Korund Baddeleyit
Silikamörtel	x		96 SiO ₂	Quarz
Magnesiummörtel	x		96 MgO	Periklas
Silika		x	95 SiO ₂	Tridymit
AZS		x	45 Al ₂ O ₃ 40 ZrO ₂ 13 SiO ₂	Korund Baddeleyit
Magnesia		x	98 MgO	Periklas

Während der kontinuierlichen Befeuerung mit Rohbiogas bei Temperaturen von etwa 1500 °C (siehe **Abbildung 6-11**) sind in wöchentlichem Abstand Proben entnommen und im Labor untersucht worden. Die Einflüsse durch die Temperaturbelastung, die chemischen Bestandteile des Brenngases und die Auswirkungen auf das Gefüge der Werkstoffe wurden erfasst und ihre Qualität bewertet.

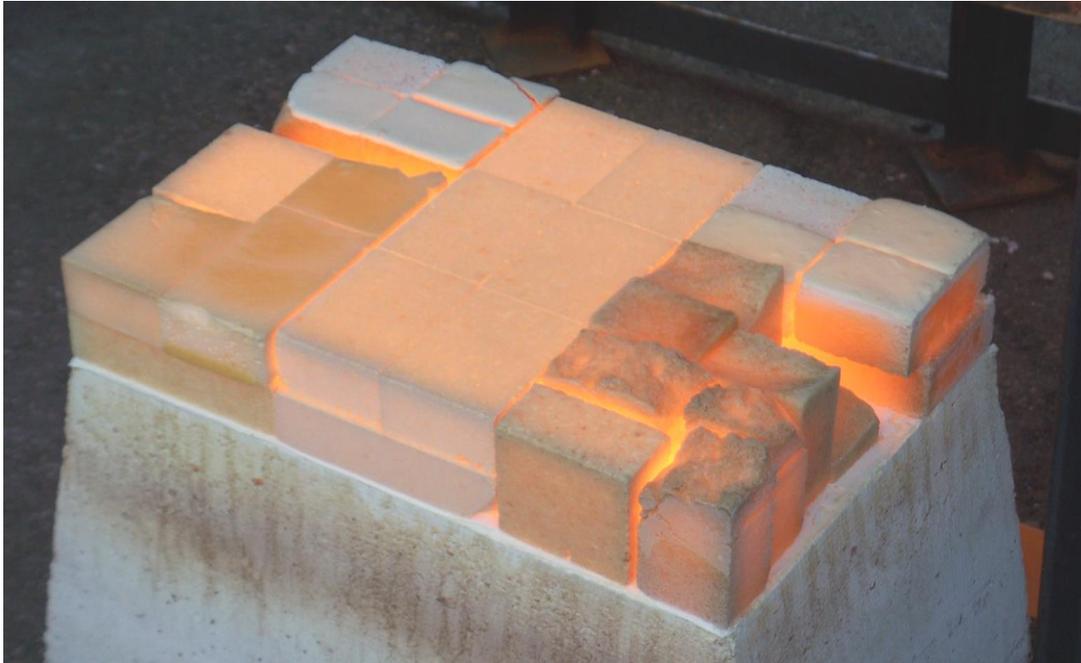


Abbildung 6-11: Feuerfestwerkstoffe aus einer geöffneten Kammer der mobilen Brennkammer im heißen Zustand vor der Entnahme (Quelle: FGF)

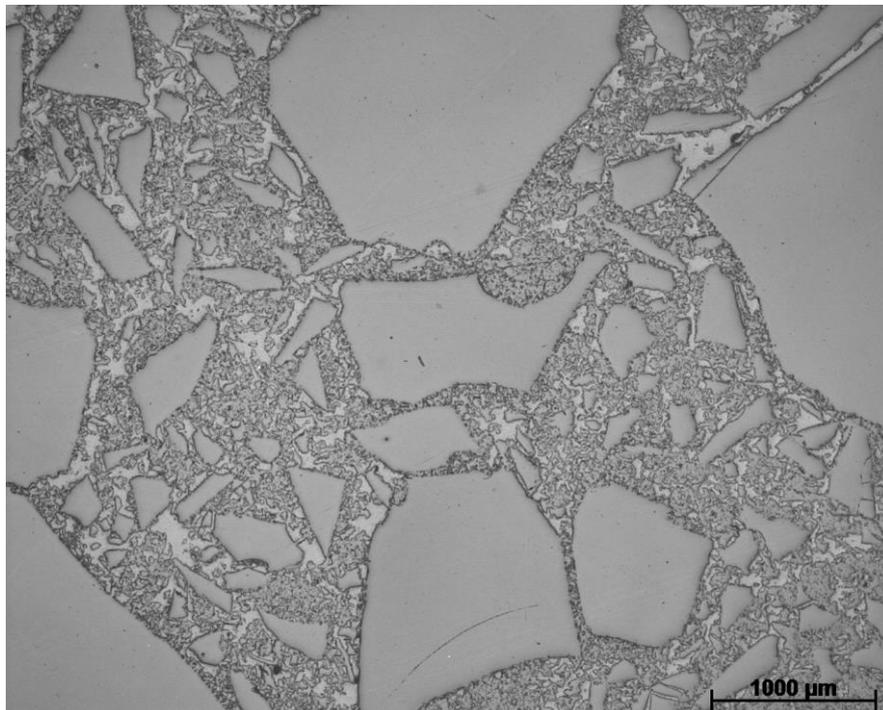


Abbildung 6-12: Gefügedarstellung eines ungebrauchten Silikasteins im Auflicht (Quelle: FGF)

Silikawerkstoffe

Die ungebrauchten Silikamaterialien (SiO_2) sind durch ein keramisch gebundenes Sintergefüge ohne merkliche Schmelzphasen charakterisiert (**Abbildung 6-12**). Die Untersuchungen nach der Befeuerung haben ergeben, dass es keine Wechselwirkungen mit reaktiven Bestandteilen des Rohbiogases (hier mit Kondensat bezeichnet) gab, die zu erkennbaren Veränderungen am Werkstoff geführt haben.

Die thermo-chemischen Berechnungen dagegen, die ein Gleichgewichtssystem voraussetzen, weisen eine silikatische Schmelze als einzige stabile Phase im System Silikastein-Kondensat zwischen 1400 und 1600 °C aus. Dieser Zustand würde beim ungebrauchten Silikastein nur auf die unmittelbare heiße Steinoberfläche zutreffen.

Silikamörtel

Die Silikasteine werden im Gewölbe der Glasschmelzwanne mit speziellen Silikamörteln vermauert. Diese Mörtel bestehen im ungebrauchten Zustand hauptsächlich aus sehr feinkörnigem und reaktivem Quarz (SiO_2). Nach der Befeuerung mit dem Rohbiogas sind lediglich geringe Mengen an CaO auf der Mörteloberfläche angelagert worden (**Abbildung 6-13**).

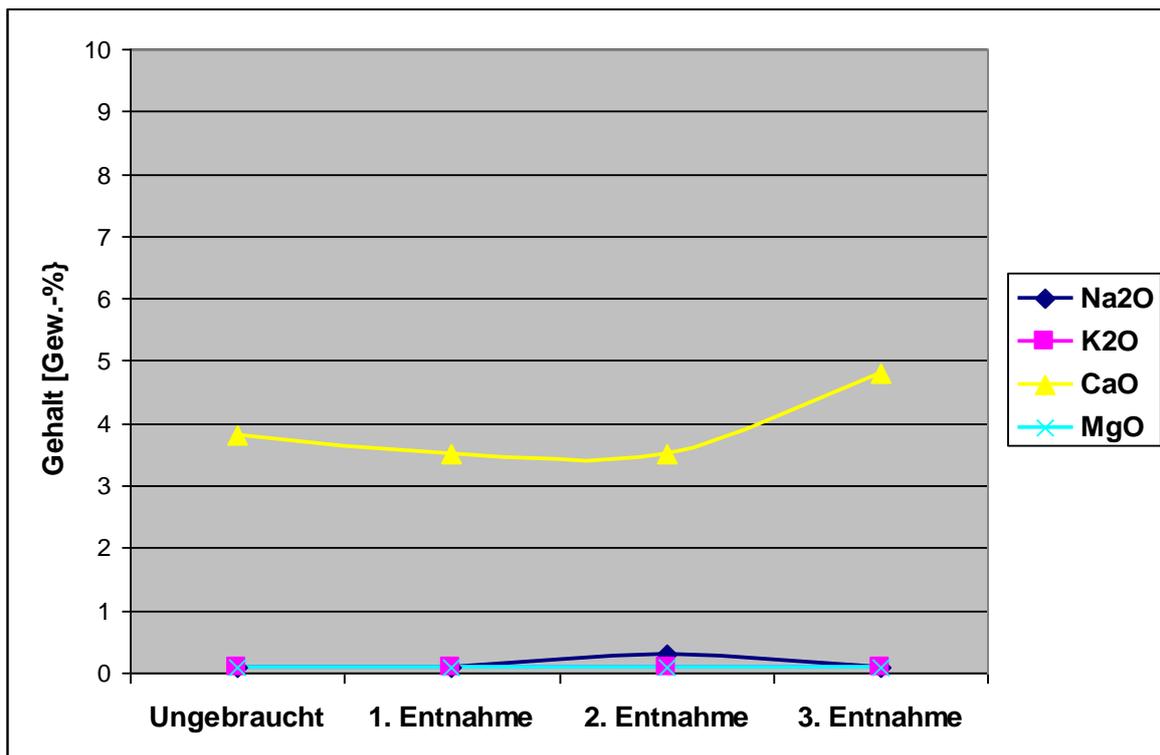


Abbildung 6-13: Verhalten des Silikamörtels gegenüber Rohbiogasbestandteilen (Quelle: FGF)

Mullitwerkstoffe

Die ungebrauchten Mullitwerkstoffe bestehen aus einem keramischen Sintergefüge, das als Hauptbestandteile Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) und Korund (Al_2O_3) enthält.

Nach der Befeuerung können auch an ungebrauchten Mullitwerkstoffen keine Wechselwirkungen mit Bestandteilen des Biogases nachgewiesen werden.

Aus thermochemischer Sicht wird der Mullitstein in Anwesenheit hoher Konzentrationen von reaktiven Biogasbestandteilen vollständig umgesetzt. Die Reaktionsprodukte sind danach eine Oxidschmelze und eine sehr geringe Menge an festem Kaliumaluminat (KAlO_2).

Die Umwandlung des Mullitsteines in eine oxidische Schmelze kann erst nach sehr langen Zeiträumen erreicht werden, die im Rahmen dieser Untersuchungen nicht möglich waren. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Mullitsteine auch die industriell üblichen Wannenreisen nahezu unbeschadet überstehen.

Magnesia-Zirkon-Werkstoffe

Dieser Werkstofftyp besteht hauptsächlich aus Periklas (MgO) und enthält geringere Anteile an Baddeleyit und Silikat.

Auf der Brennhaut der Magnesia-Zirkon-Werkstoffe sind nach dem Test geringe Konzentrationen von Na und Ca gefunden worden (siehe **Abbildung 6-14**). Da der basische Werkstoff einen gewissen Anteil an Forsterit (MgSiO_3) enthält und etwas amorphe Silikatphase enthalten kann, stehen diese als Reaktionspartner für Na und Ca zur Verfügung.

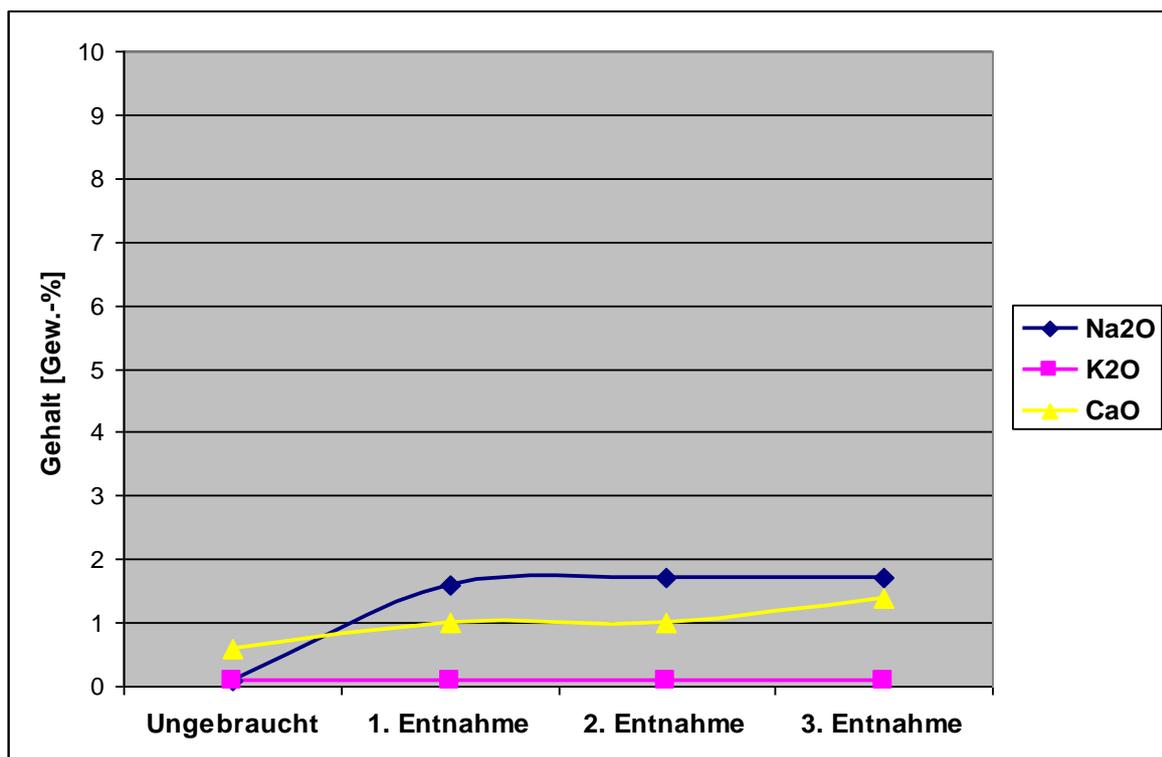


Abbildung 6-14: Verhalten des Magnesia-Zirkon-Werkstoffes gegenüber Rohbiogasbestandteilen (Quelle: FGF)

Die thermochemischen Berechnungen hingegen (**Abbildung 6-15**) weisen MgO , CaO und Kalziumzirkonat als feste Reaktionsprodukte aus. Im Gleichgewicht steht hierzu eine alkali-reiche Schmelze, die ZrO_2 enthält.

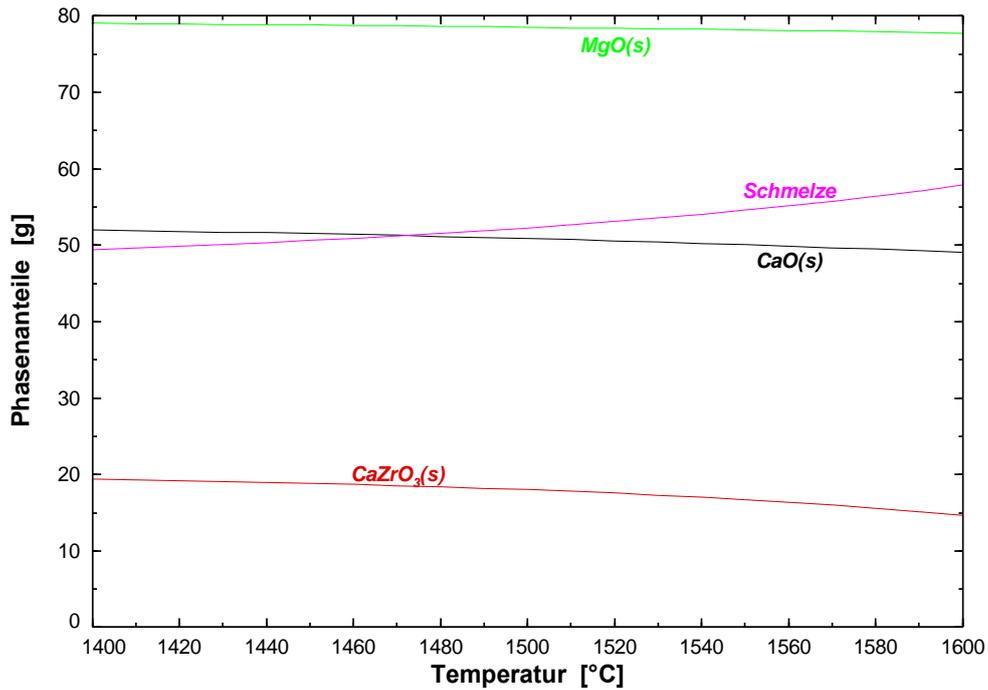


Abbildung 6-15: Gleichgewichtsreaktionen zwischen Magnesia-Zirkonmaterial und Rohbiogasbestandteilen (Quelle: FGF)

Magnesiamörtel

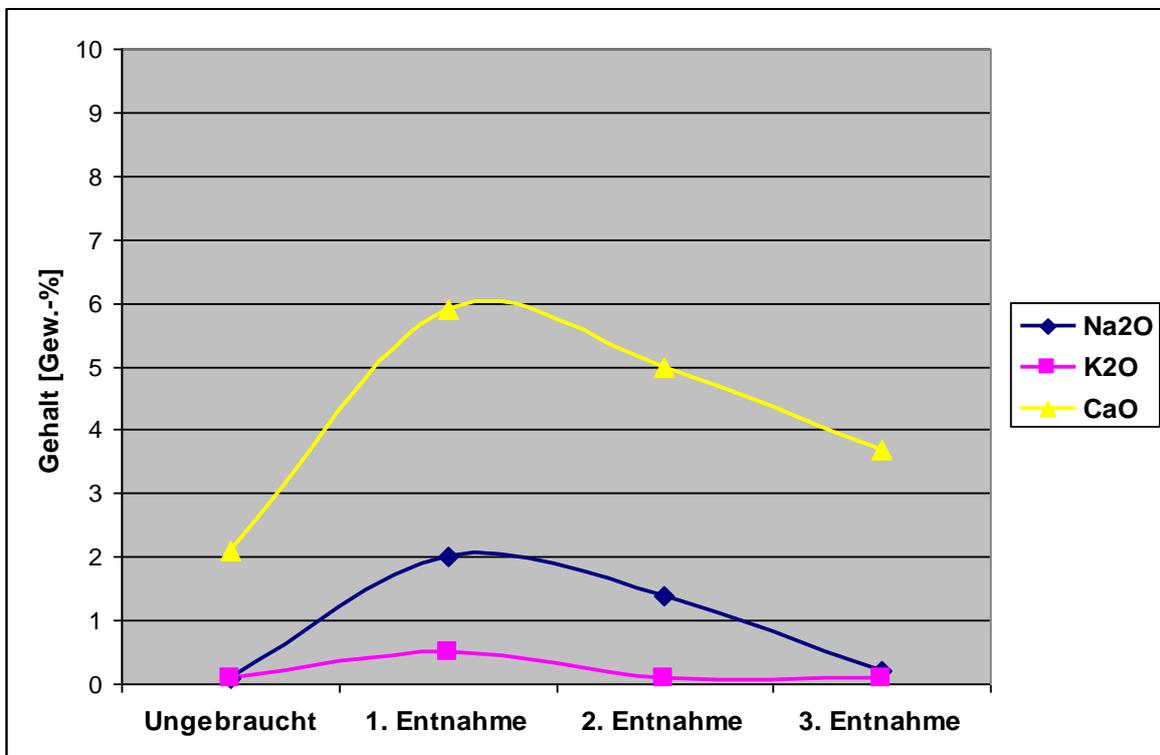


Abbildung 6-16: Verhalten von Magnesia-Mörtel gegenüber Rohbiogasbestandteilen (Quelle: FGF)

Am feinkörnigen Magnesiamörtel, der als Binder zwischen den basischen Sorten verwendet wird, sind anfänglich geringe Anteile von Na und Ca adsorbiert worden, die aber wegen fehlender Reaktionspartner später wieder frei gesetzt wurden (**Abbildung 6-16**).

AZS-Material

Die Silikatphase des ungebrauchten AZS-Materials enthält bereits einen spezifischen Anteil Na_2O , der während des Einsatzes partiell aus dem Werkstoff austritt, wie **Abbildung 6-17** zeigt.

Eine deutliche Zunahme des Flussmittelanteils wurde nach der Rohbiogasbefeuerung nicht erkannt.

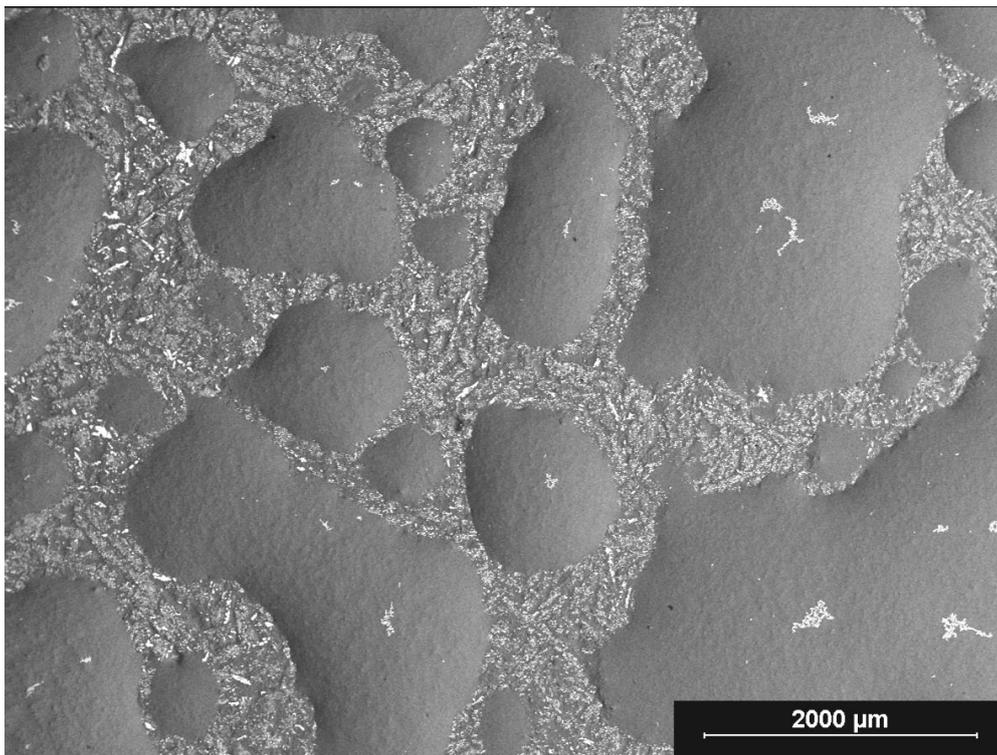


Abbildung 6-17: Werkstoffoberfläche von ungebrauchtem AZS nach der Befeuerung (Quelle: FGF)

Erdgas befeuertes Silikamaterial

Durch den bisherigen, jahrelangen Einsatz in einer mit Erdgas befeuerten Glasschmelzwanne hat sich der Werkstoffcharakter des Silikamaterials von einem trockenen Sinterwerkstoff in ein merklich verdichtetes, sammelporenhaltiges, feuchtes Sintergefüge umgewandelt (**Abbildung 6-18**). Seine Reaktionsbereitschaft ist größer als die des ursprünglichen Materials.

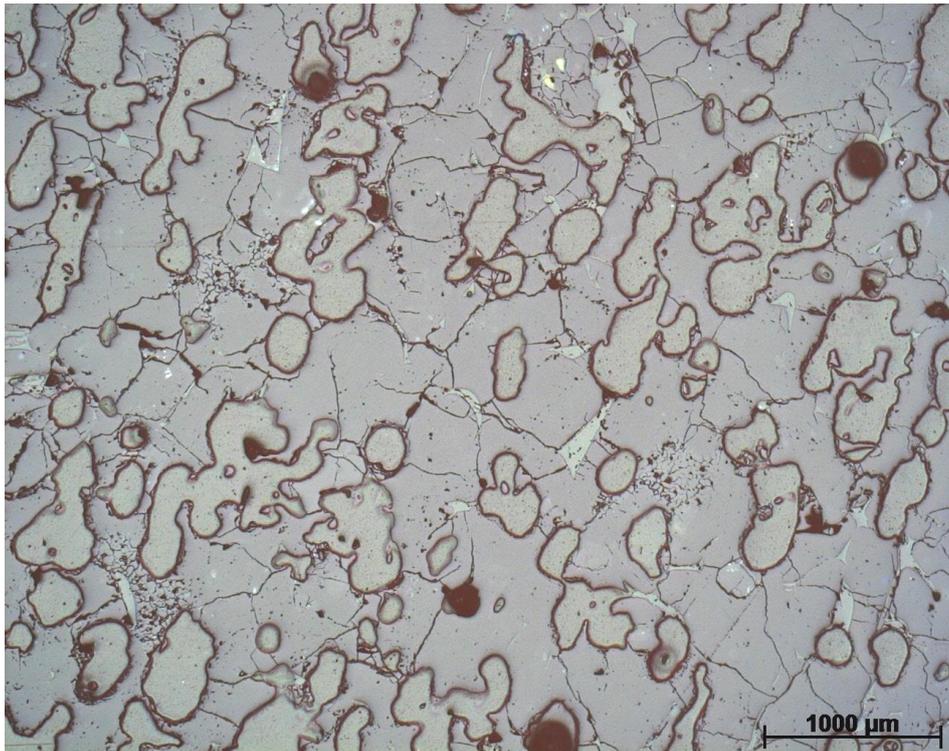


Abbildung 6-18: Werkstoffgefüge eines gebrauchten erdgasbefeierten Silikamaterials (Quelle: FGF)

Auf der Oberfläche des gebrauchten Silikamaterials ist nun vor allem Na stärker angereichert (**Abbildung 6-19**). Das führt zur Bildung eines eutektischen Systems und lässt erste Schmelzphasen bereits ab etwa 800 °C entstehen.

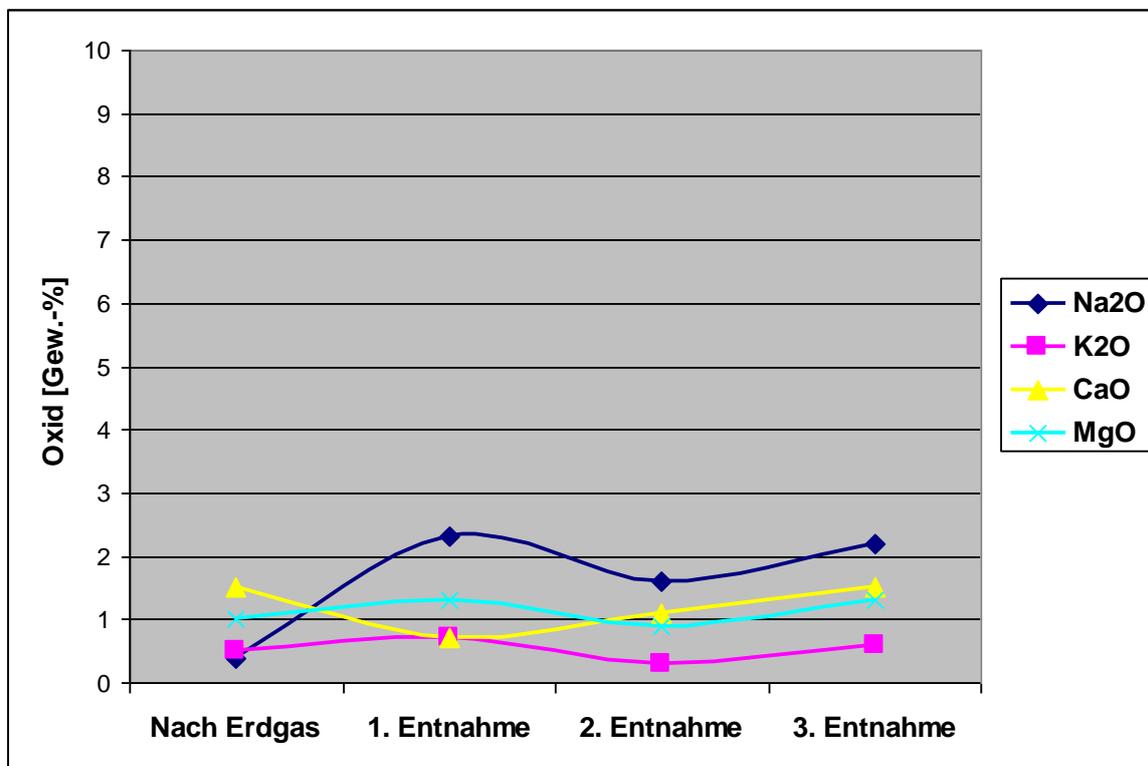


Abbildung 6-19: Verhalten eines gebrauchten, bisher mit Erdgas befeuerten Silikamaterials gegenüber Rohbiogasbestandteilen (Quelle: FGF)

Thermochemisch betrachtet ist im relevanten Temperaturbereich nur die Schmelze stabil, so wie bei einem ungebrauchten Silikamaterial.

Erdgas befeuertes AZS-Material

Die Oberflächen der gebrauchten, bisher mit Erdgas befeuerten AZS-Materialien sind von Glasphasen bedeckt, in denen geringe Anteile von Na und Ca gebunden sind (**Abbildung 6-20**).

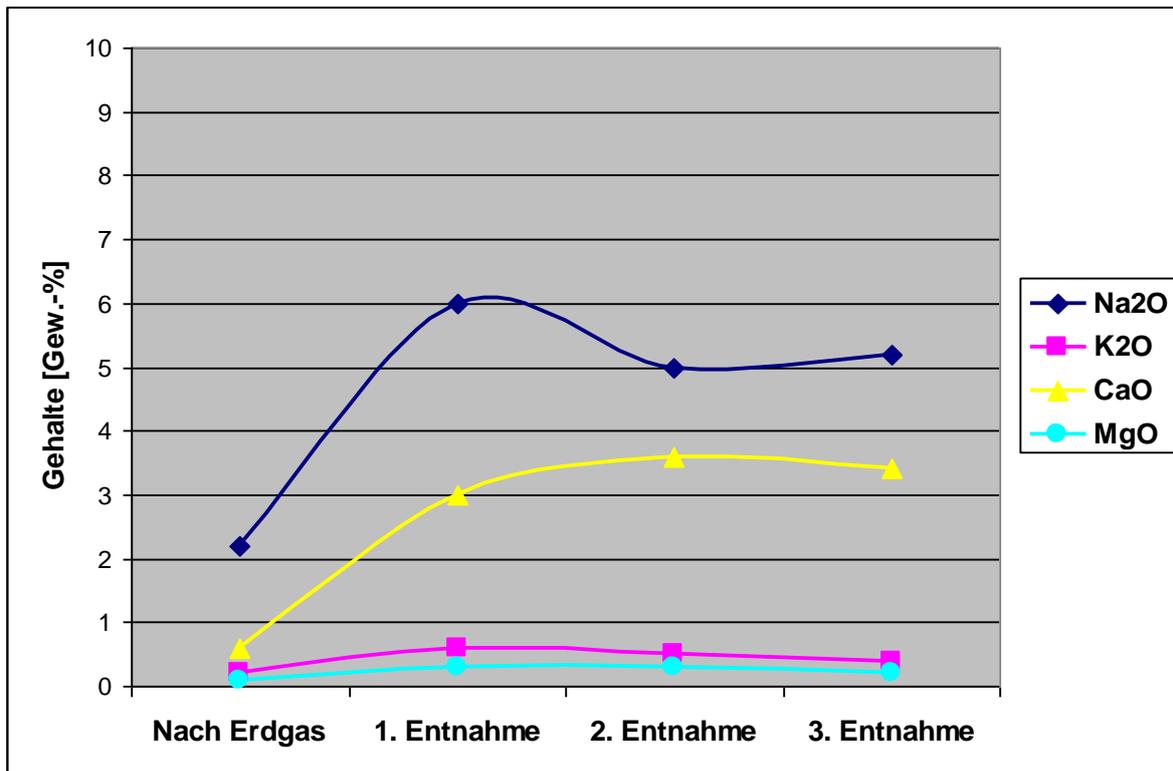


Abbildung 6-20: Verhalten eines gebrauchten, bisher mit Erdgas befeuerten AZS-Materials gegenüber Rohbiogasbestandteilen (Quelle: FGF)

Die Befuerung mit Rohbiogas hat besonders zu einer Zunahme der Anteile an Na und Ca geführt. Diese Kationen haben in der materialeigenen silikatischen Glasphase einen geeigneten Partner gefunden, um eine Bindung einzugehen. Sie bewirken aber auch eine Abnahme der Viskosität der Schmelze, die nun großflächig von der Steinoberfläche ablaufen kann.

Im Kontakt mit den reaktiven Bestandteilen des Rohbiogases (**Abbildung 6-21**) wird als festes Reaktionsprodukt Kalziumzirkonat gebildet. Dieses beinhaltet praktisch alles ZrO_2 aus dem AZS-Stein. Das restliche Feuerfestmaterial bildet mit den Rohbiogasbestandteilen eine Schmelzphase, deren Anteil sich durch längere Einwirkung der Gasbestandteile vergrößert. Daneben ist die Bildung geringerer Mengen Kaliumaluminat $KAlO_2$ möglich.

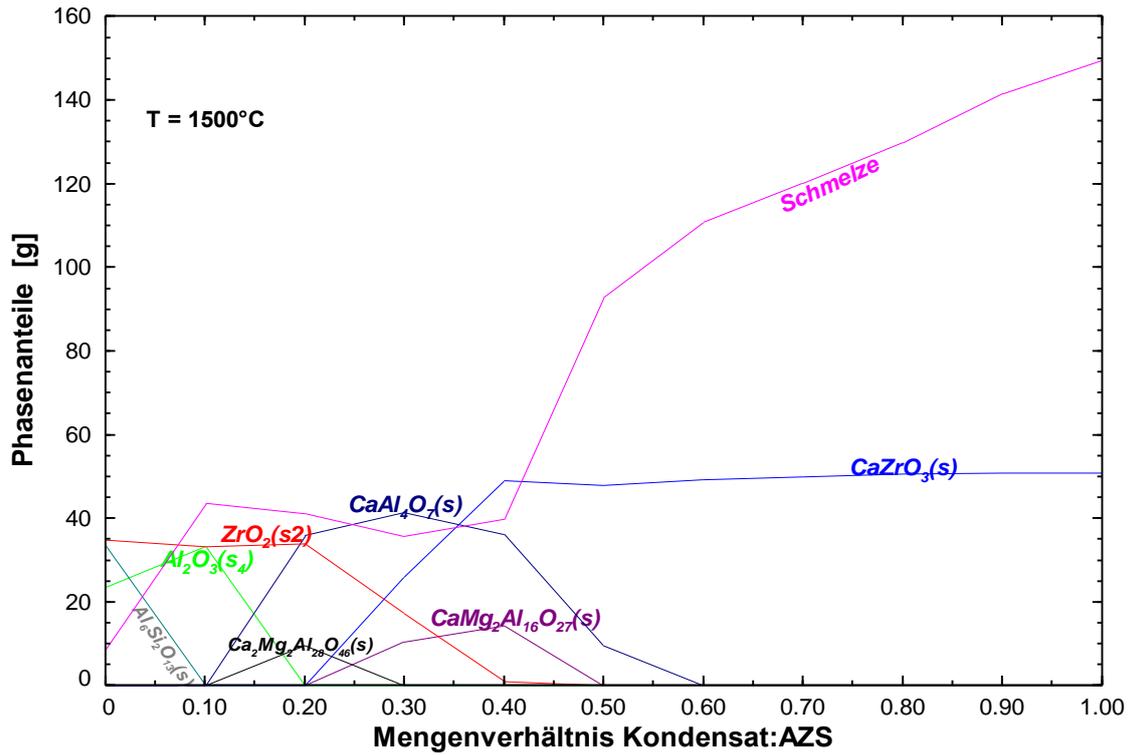


Abbildung 6-21: Gleichgewichtsreaktionen zwischen dem gebrauchten, bisher mit Erdgas befeuerten AZS-Material und Rohbiogasbestandteilen (Quelle: FGF)

Erdgas befeuertes Magnesiummaterial

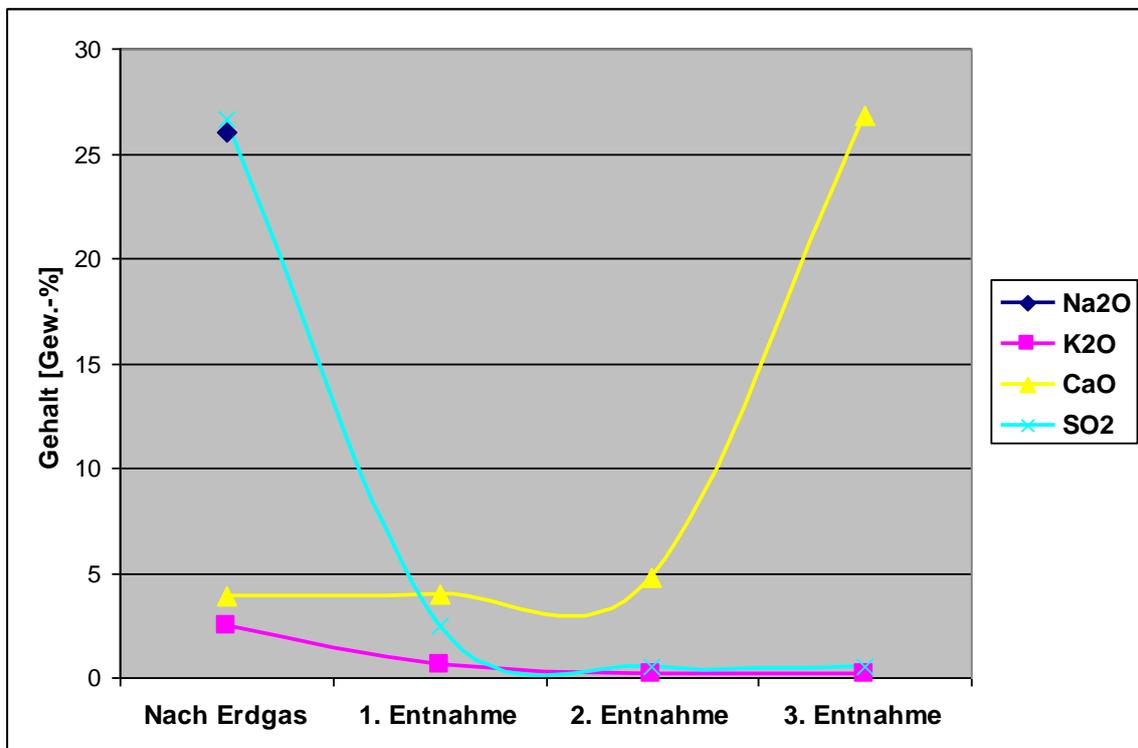


Abbildung 6-22: Verhalten eines gebrauchten, bisher mit Erdgas befeuerten Magnesiummaterials gegenüber Rohbiogasbestandteilen (Quelle: FGF)

In einem gebrauchten Magnesiamaterial sind nach der bisherigen Befeuerung mit Erdgas Ca und geringe Mengen Na, K und S angereichert (siehe **Abbildung 6-22**).

Durch die anschließende Befeuerung mit Rohbiogas sind bis auf Ca die anderen adsorbierten chemischen Bestandteile verdampft. Für sie stand offensichtlich kein reaktiver Partner mehr zur Verfügung.

Ablagerungen und Kondensate

Im Abgaskanal, der den Regenerator einer Glaswanne simuliert, sind bei Temperaturen zwischen etwa 1100 und 300 °C merkliche Ablagerungen entstanden, die hauptsächlich Alkalien, Erdalkalien und Schwefel enthalten. Als kristalline Phasen konnten mit Hilfe der Röntgenbeugungsmethode beispielsweise Anhydrid (CaSO_4) und Thenardit (Na_2SO_4) nachgewiesen werden.

Die Resultate der Untersuchungen an den Feuerfestkeramiken zeigen folgendes:

1. Werkstoffe, die nach ihrer Herstellung ein keramisches Sintergefüge ohne glasartige Phasen enthalten, sind reaktionsträge und bieten unzureichende kinetische Voraussetzungen zu Kontaktreaktionen und Wechselwirkungen mit Alkali- und Erdalkalielelementen aus den Verbrennungsgasen. Das betrifft die Sorten Silika, Mullit, Magnesia-Zirkon und Magnesia.
2. Feuerfestkeramiken mit einer glasartigen oder sogar fluiden Phase bieten bevorzugt Alkali- und Erdalkalielelementen reaktionsfähige Werkstoffkomponenten an. Das betrifft vor allem AZS-Werkstoffe.
3. Werkstoffe mit ehemals so genannten „trockenen“ Gefügebestandteilen haben durch die Erdgasbefeuerung ihren Sintergrad verändert und silikatische oder fluide Phasen entstehen lassen. Mit solchen Oberflächen können reaktive Biogasbestandteile viel früher in Wechselwirkung treten als mit dem ursprünglichen Sinterwerkstoff. Ein Beispiel hierfür sind gebrauchte Silika-Werkstoffe.
4. Bei sinkenden Temperaturen kristallisieren salzartige Verbindungen in offenporigen Werkstoffen. Es treten zwar keine chemischen Wechselwirkungen auf, aber der Kristallisationsdruck kann Werkstoffschäden durch so genanntes „bursting“ erzeugen.

6.2 Erdgas-Vergleichsmessungen

Mit der Verwendung von Erdgas konnte am GWI eine Messkampagne unter standardisierten Bedingungen als Referenzmessung durchgeführt werden. Dabei wurden eine Woche lang unter regulierten Bedingungen bezüglich der Verbrennungsraumatmosfera alle Glas-schmelzversuche durchgeführt, welche auch in den beiden anderen Messkampagnen vollzogen wurden. Sowohl die erreichten Temperaturen in der Brennkammer als auch die Abgaszusammensetzung wurden wie bei den Versuchen mit Biogasen durchgehend protokolliert und dokumentiert, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten und um eventuelle Abweichungen zum Verbrennungsverhalten der Biogase zu erkennen.

6.2.1 Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse des GWI

Da die Messkampagne am GWI als Referenzmesskampagne für die Versuche an den Biogasanlagen herangezogen werden soll, wurde darauf geachtet, die Verbrennung sehr konstant zu halten. Daher sind auch die Werte der Erdgas- und Abgaszusammensetzung außerordentlich konstant. Eine weitere Auswertung ist daher aus Sicht der Verbrennung nicht notwendig.

6.2.2 Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse der HVG

Um den Einfluss der Biogasbefuerung auf die Glasschmelze beurteilen zu können, wurden die Industriegemenge mit Hilfe einer Erdgasbefuerung erschmolzen (siehe **Abbildung 6-23**). Auch hier wurde die Atmosphäre angepasst an die Glasfarbe oxidierend bzw. reduzierend eingestellt, während der Schmelze mit der λ -Sonde kontrolliert und mit extraktiven Messverfahren überprüft. Die Gläser wurden nach dem Guss dem gleichen Kühlverfahren unterworfen und die Proben für die nachfolgenden Untersuchungen vorbereitet.

Da die Zusammensetzung des zur Feuerung/Verbrennung genutzten Erdgases H bekannt und vergleichsweise konstant ist, wurde auf eine Messung der Brenngaszusammensetzung mit Raman-Spektroskopie und ORSAT verzichtet. Eine durchgehende Messung der Abgaszusammensetzung an Messstelle „Abg“ (siehe **Abbildung 5-15**) bzw. Messstelle 1 (siehe **Abbildung 6-40**) wurde vom GWI mit Hilfe extraktiver Verfahren durchgeführt.



Abbildung 6-23: Glasproben, mit Erdgas als Referenz für die Biogasbefuerung erschmolzen (Quelle: HVG)

6.2.3 Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse der FGF

Die feuerfesten Keramiken sind nach der recht kurzen Befeuerung mit Erdgas sowohl chemisch als auch auf Veränderungen ihres Gefüges hin untersucht worden. Da das verwendete Erdgas jedoch keine reaktiven Inhaltstoffe wie Alkalien oder Erdalkalien enthielt, konnten auch keine chemischen Veränderungen an den Feuerfestkeramiken nachgewiesen werden. Die thermischen Einflüsse hätten möglicherweise zu beginnenden Sinterreaktionen im besonders feinkörnigen Silikamörtel oder zu verstärktem Austreten von Silikatphase aus dem AZS-Material führen können. Ein deutlicher Nachweis konnte aber auch in dieser Beziehung nicht erbracht werden.

6.3 Biogas aus der Reststoffverwertungsanlage

6.3.1 Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse der GWI

Das GWI hat genau wie bei der Messkampagne an der NaWaRo-Anlage die Zusammensetzungen des Rohbiogases mit Hilfe der an der Biogasanlage installierten Analyse und des Abgases mit Nutzung der Geräte zur Abgasanalyse über den gesamten Zeitraum dokumentiert.

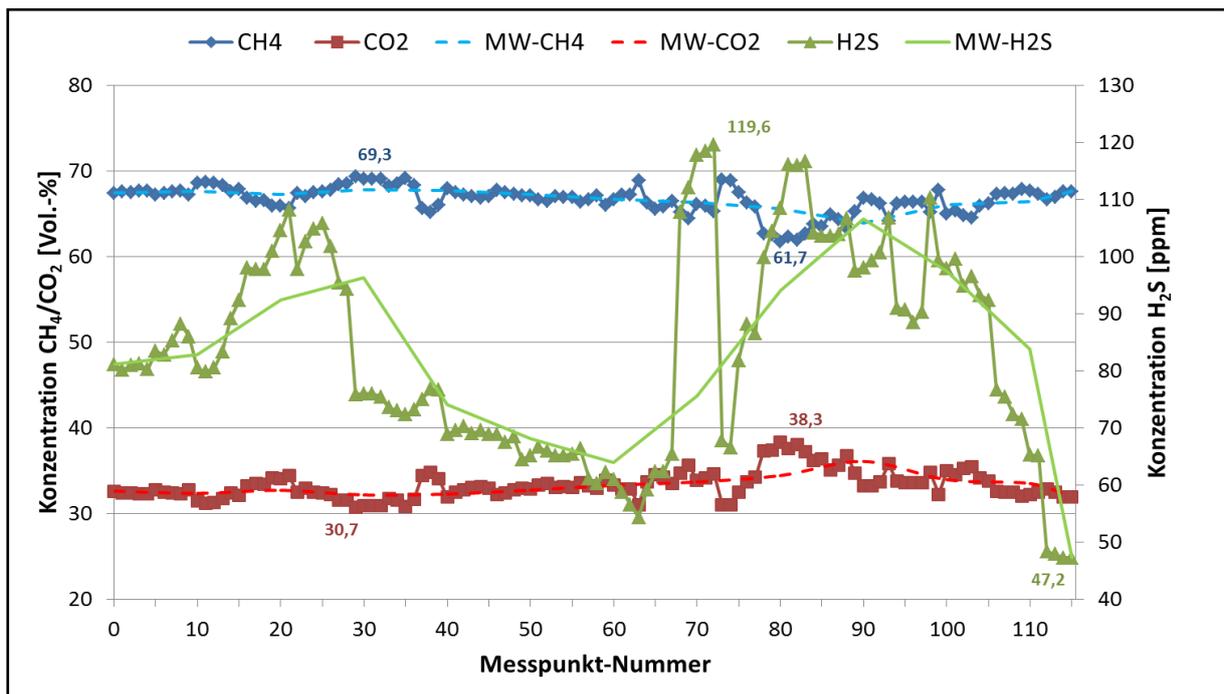


Abbildung 6-24: Zeitliches Konzentrationsprofil des Rohbiogases aus der Messdatenerfassung der Reststoffverwertungsanlage (Quelle: GWI)

In **Abbildung 6-24** ist der zeitliche Konzentrationsverlauf der Biogaskomponenten über die Dauer der Vor-Ort-Messung dargestellt. Ein Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Komponenten im Abgas über vier Tage ist im Diagramm in **Abbildung 6-25** abgebildet. Die Konzentration vom Wasserstoff wurde nicht in das Diagramm aufgenommen, da diese wieder im Bereich der Nachweisgrenze lag. Die Spitzen des Verlaufes der Schwefeldioxidkonzentration (SO_2) korrelieren dabei mit den Absackungen des Verlaufes der Kohlendioxidkon-

zentrationen (CO₂). Dort schien jeweils eine abrupte Änderung des Rohbiogases als kurzzeitige „Welle“ durch das System gelaufen zu sein. Es wurde versucht, den Grundzustand der Verbrennung auf einen Restsauerstoffgehalt von 2 Vol.-% einzustellen und zu halten.

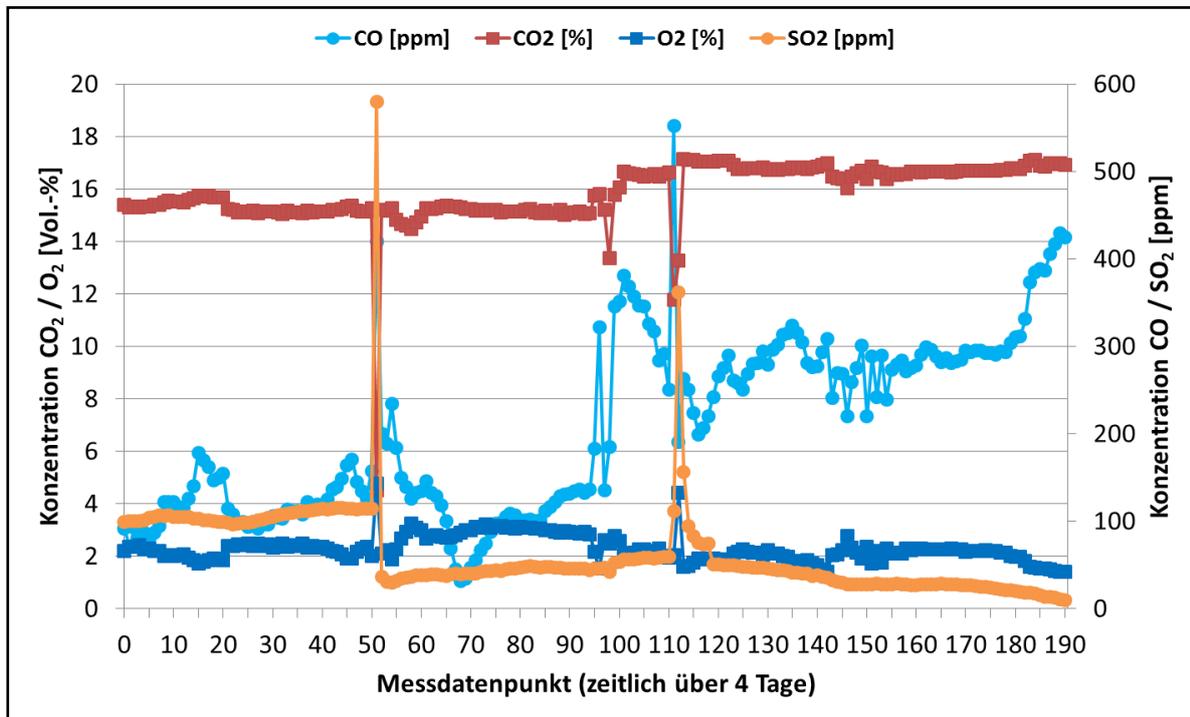


Abbildung 6-25: Konzentrationsverlauf im Abgas über mehrere Tage –Reststoffverwertungsanlage (Quelle: GWI)

Tabelle 6-3 gibt die Maxima, Minima, Differenz und den Mittelwert für die Komponenten CH₄, CO₂ und H₂S über den gesamten Messkampagnenzeitraum an der RV-Anlage wieder.

Tabelle 6-3: Extrema, Differenz und Mittelwert für CH₄, CO₂ und H₂S an der der RV-Anlage

RVA	CH ₄ [Vol.-%]	CO ₂ [Vol.-%]	H ₂ S [ppm]
Maximum	69,3	38,3	119
Minimum	61,7	30,7	47
Differenz	7,6	7,6	72
Mittelwert	65,5	34,5	83

Die Varianz vom Mittelwert des Methangehaltes ist mäßig stark und liegt in einem Bereich, wie er für eine Reststoffverwertungsanlage erwartet werden kann.

6.3.2 Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse der HVG

Abbildung 6-26 zeigt die mit dem Biogas aus der Resteverwertung erschmolzenen Glasproben. Die Schmelztemperatur und -dauer wurde entsprechend den Versuchen in **Kapitel 6.1** eingestellt. Die Verbrennungsatmosphäre im Ofen wurde mit Hilfe der Lambda-Sonde von STG und mit Hilfe der extraktiven Abgasuntersuchung an Messstelle 1 sowohl oxidierend als

auch reduzierend eingestellt. Das Tempern der Proben geschah wie in **Abbildung 5-13** dargestellt, ebenso die Probenvorbereitung für die nachfolgenden Untersuchungen.



Abbildung 6-26: Glasproben, mit dem Biogas der Resteverwertung erschmolzen (Quelle: HVG)

Der Messwagen der HVG (siehe **Abbildung 6-40**) mit seinen Messgeräten und Messmöglichkeiten stand auch bei den Versuchen an der Biogasanlage zur Resteverwertung für eine Woche zur Verfügung. Es wurde die Zusammensetzung des Abgases bestimmt, der Wassergehalt des Abgases und des Brenngases sowie die gasförmigen Inhaltsstoffe an metallischen Elementen und Schwefelwasserstoff. Während der vierwöchigen Laufzeit der Versuchsanlage wurde mit Messgeräten des GWI das Abgas kontinuierlich überwacht.

Eine verbesserte Raman-Sonde wurde bei dieser Messkampagne verwendet, um die unterschiedlichen Produktgase der Biogasherstellung zu untersuchen. **Abbildung 6-27** zeigt ein Bild des Versuchsaufbaus im Container mit der modifizierten Raman-Sonde. Es wurde ein Laser mit verbesserter Leistung verwendet, die Auflösung bzw. die Nachweisgrenze war mit Hilfe optimierter optischer Bauteile verbessert worden. Vier verschiedene Produktgase wurden in über 50.000 Einzelmessungen vermessen und mit den Ergebnissen der vor Ort installierten Messmethoden verglichen. Wie schon in der NaWaRo-Anlage konnte eine gute bis sehr gute Übereinstimmung erzielt werden. Die Messergebnisse (Mittelwert und Schwankungen) sind für den Hauptinhaltsstoff Methan in **Abbildung 6-28** exemplarisch aufgezeigt. **Abbildung 6-29** gibt dagegen den zeitlichen Verlauf der drei Inhaltsstoffe Methan, Kohlendioxid und Feuchtigkeit für das zur Verbrennung eingesetzte Brenngas wieder. Bei den Messungen wurde ganz im Gegensatz zur NaWaRo-Anlage kein Tag- und Nacht-Rhythmus der Anlage festgestellt. Dies dürfte vor allem an den eingesetzten Rohstoffen liegen, die deutlich inhomogener und unterschiedlich in ihrem Energieinhalt waren, zum anderen aber auch darin begründet sein, dass zur Zeit der Messung die Temperaturunterschiede zw. Tag und

Nacht auf Grund der fortgeschrittenen Jahreszeit nicht so ausgeprägt waren wie bei der Messung an der NaWaRo-Anlage im Hochsommer.



Abbildung 6-27: Die für die Messung in der Resteverwertung optimierte Raman-Sonde (mit gelben Laser-Aufkleber) im Messcontainer (Quelle: Esytec)

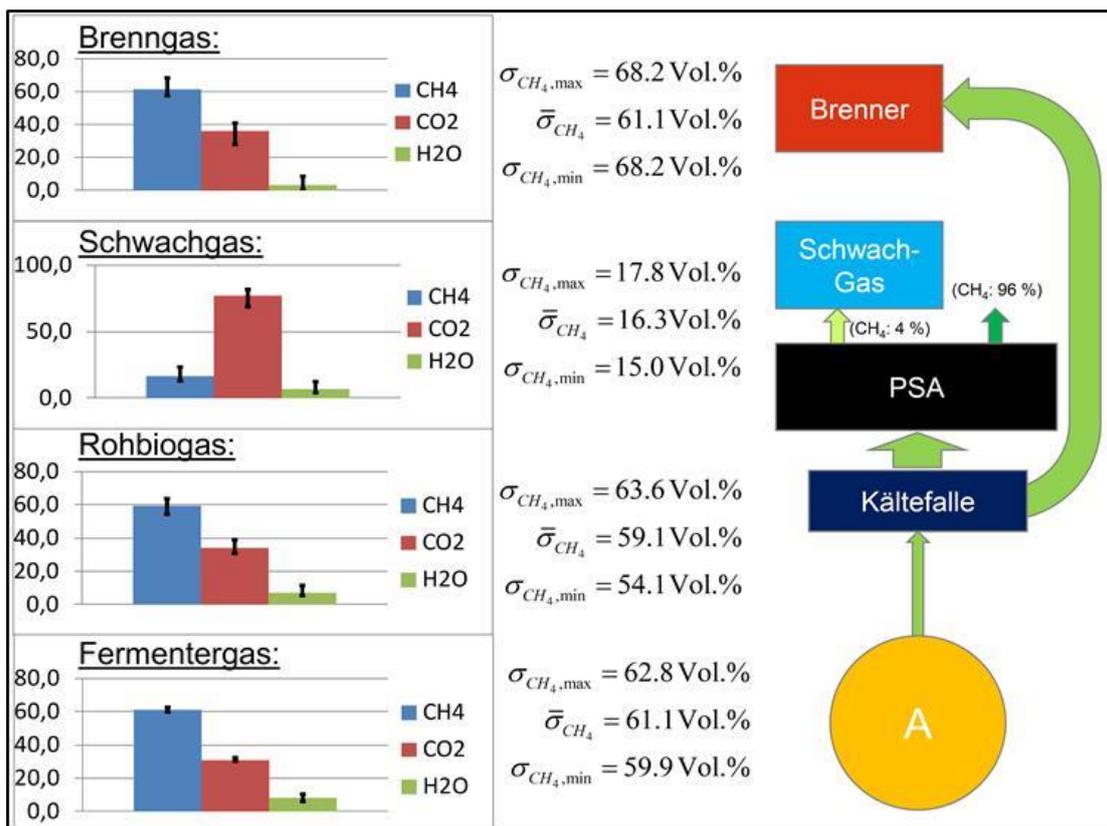


Abbildung 6-28: Zusammensetzung der verschiedenen Produktgase in der Resteverwertung, gemessen mit der verbesserten Raman-Sonde (Quelle: Esytec)

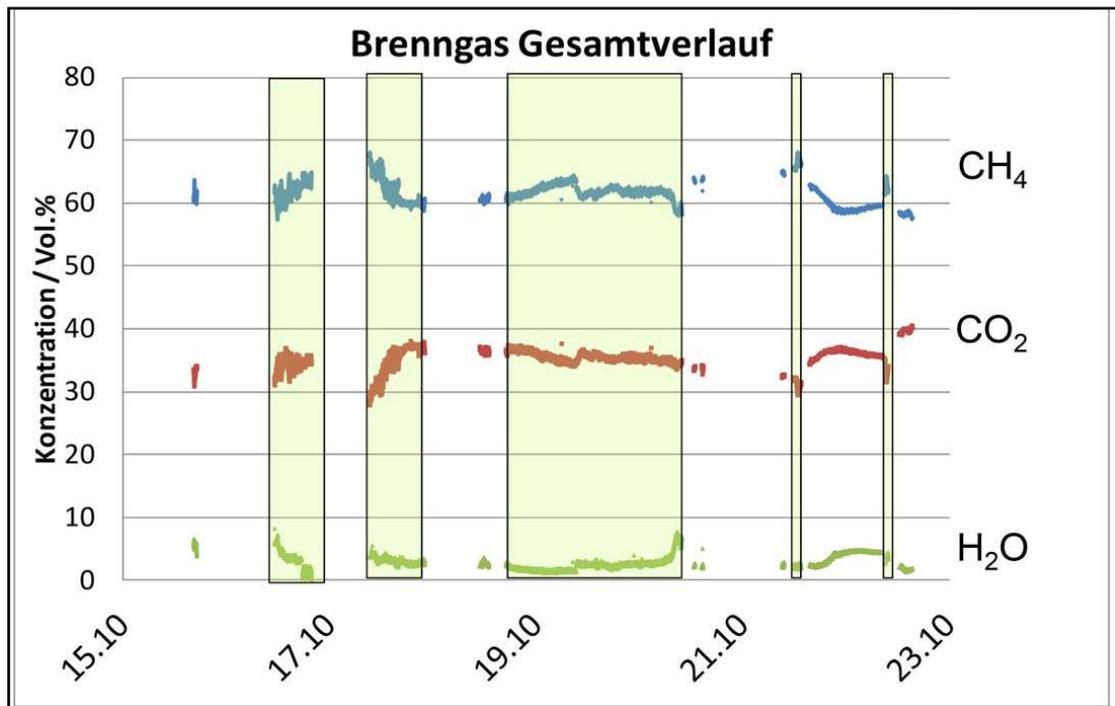


Abbildung 6-29: Zeitlicher Verlauf der Gehalte einzelner Inhaltstoffe des Brenngases an der Biogasanlage zur Resteverwertung (Quelle: Esytec)

6.3.3 Arbeiten, Messungen, Analysen und Ergebnisse der FGF

In einer weiteren Messkampagne sind Feuerfestwerkstoffe mit schwach gereinigtem Biogas aus einer Reststoffverwertungsanlage befeuert worden. Dazu wurden sowohl ungebrauchte Werkstoffe als auch gebrauchte Materialien nach Erdgas-Befuerung aus einer gelöschten Schmelzwanne in den Brennerstand eingebaut und getestet. Die Feuerfestprodukte sind in der folgenden **Tabelle 6-4** durch ihre wesentlichen chemischen und mineralogischen Eigenschaften charakterisiert.

Tabelle 6-4: Typen feuerfester Werkstoffe und ihre wesentlichen Eigenschaften – RV-Anlage

Werkstofftyp	Ungebraucht	Gebraucht nach Erdgas-befuerung	Wesentliche chemische Bestandteile [Gew.-%]	Wesentliche Mineralphase
Silika	x		95-99 SiO ₂	Cristobalit
Mullit	x		76 Al ₂ O ₃ 22 SiO ₂	Mullit Korund
Magnesia-Zirkon	x		77 MgO 14 ZrO ₂ 9 SiO ₂	Periklas Baddeleyit
AZS	x		51 Al ₂ O ₃ 32 ZrO ₂ 15 SiO ₂	Korund Baddeleyit

Silikamörtel	x		96 SiO ₂	Quarz
Silika		x	95 SiO ₂	Tridymit
AZS		x	45 Al ₂ O ₃ 40 ZrO ₂ 13 SiO ₂	Korund Baddeleyit
Mullit		x	75 Al ₂ O ₃ 20 SiO ₂	Mullit Korund

Das schwach gereinigte Biogas aus der Reststoffverwertungsanlage enthält, bedingt durch die Salze in den Lebensmitteln, besonders hohe Konzentrationen an Na.

Silikawerkstoffe

Der silikareiche Sinterwerkstoff mit den Hauptphasen Cristobalit und Tridymit lässt besonders im Bereich der filigranen Bindephase Hinweise auf die Zunahme des Sintergrades und das Entstehen lokaler Schmelzphasen erkennen (**Abbildung 6-30**).

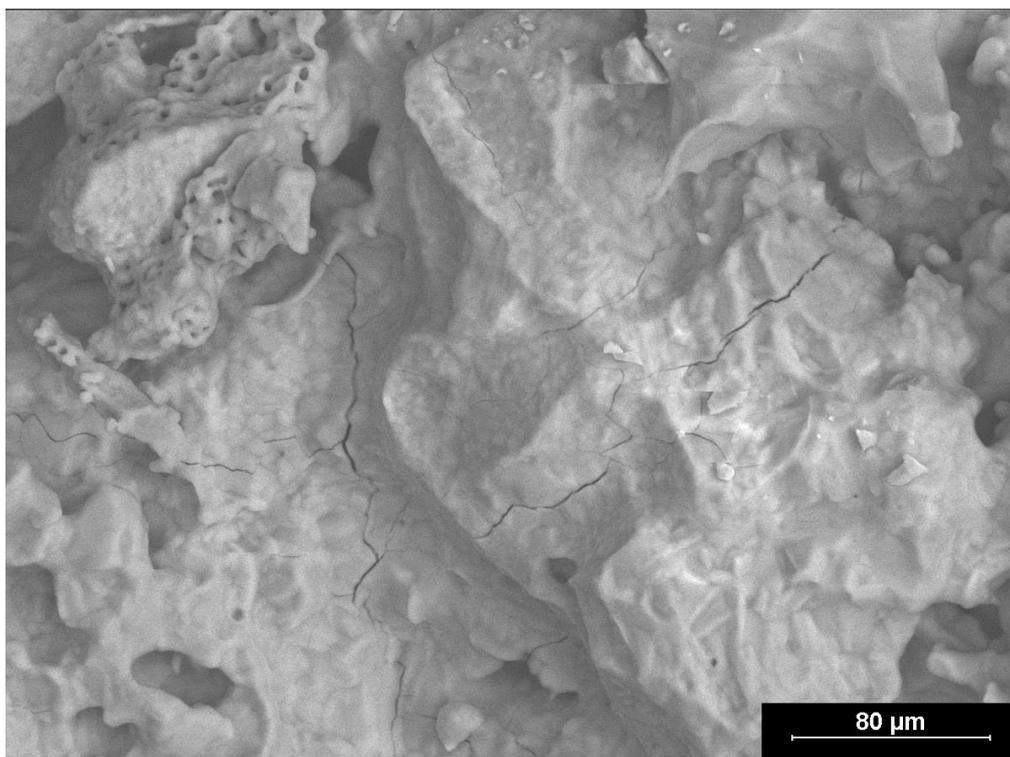


Abbildung 6-30: Bindephase und Feinanteil eines Silikamaterials nach der Befuerung mit Rohbiogas
(Quelle: FGF)

Eine chemische Reaktion zwischen dem Silikamaterial und besonders reaktiven Bestandteilen des Rohbiogases kann zu diesem Zeitpunkt nicht erkannt werden. Die thermochemische Berechnung hingegen lässt unter Gleichgewichtsbedingungen eine Schmelze entstehen.

Silikamörtel

Auf der Oberfläche der Mörtelfuge aus sehr feinkörnigem Quarz haben sich zu Beginn der Befeuerung geringe Anteile an Ca und Na angereichert, deren Gehalte danach aber wieder leicht abgenommen haben.

Mullitwerkstoff

Zwischen dem ungebrauchten Mullitmaterial und Inhaltstoffen des Rohbiogases konnten keine chemischen Reaktionen nachgewiesen werden. Der Werkstoff hat demnach in seinem gesinterten Zustand eine zu geringe Affinität zu den in Frage kommenden Brenngasbestandteilen. Die thermochemische Betrachtung des Systems allerdings führt nach langer Reaktionszeit zum Entstehen einer Schmelzphase mit geringen Anteilen an festem Aluminat.

Magnesia-Zirkon-Werkstoff

Der ungebrauchte Magnesia-Zirkon-Werkstoff (**Abbildung 6-31**) mit Periklas (MgO) als Hauptbestandteil enthält nur geringe Komponenten silikatischer Art, wie Forsterit, der als Reaktionspartner für die erkannten Biogasbestandteile wie Na und Ca in Frage kommt.

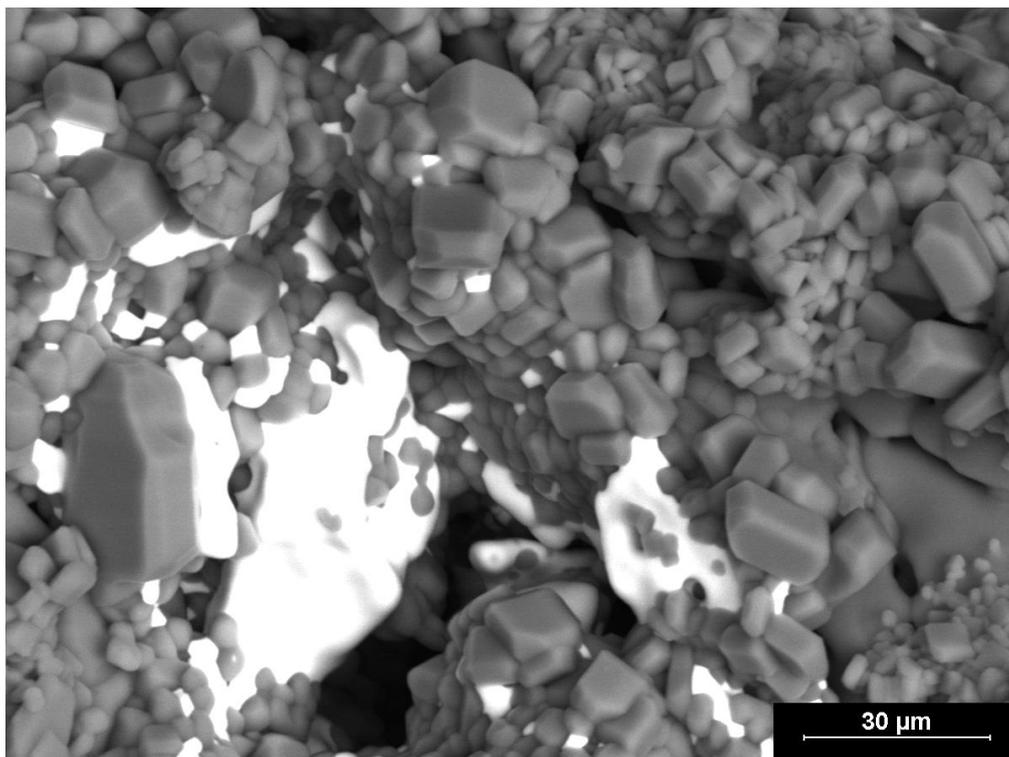


Abbildung 6-31: Forsterit-Kristallite und Baddeleyit (weiß) im Gefüge eines Magnesia-Zirkon-Werkstoffes Rohbiogas (Quelle: FGF)

Die geringen Anteile an Alkali- und Erdalkalielelementen werden, thermochemisch betrachtet, zu einer Schmelzphase führen, die mit festen Bestandteilen wie MgO und einem Alkalizirkonat koexistiert.

AZS-Material

Der ungebrauchte Feuerfestwerkstoff auf Basis AZS mit Korund, Baddeleyit und Glasphase hat über den werkstoffspezifischen Anteil hinaus deutliche Anteile an Na aus dem Brenngas angereichert. Das führt dazu, dass das Na die Silikatphase weiter verflüssigt (**Abbildung 6-32**) und der Stein daran verarmt. Die thermochemische Simulation weist im Falle eines Gleichgewichtszustandes eine Schmelzphase und festes Zirkonat sowie eine geringe Menge von Aluminat aus.

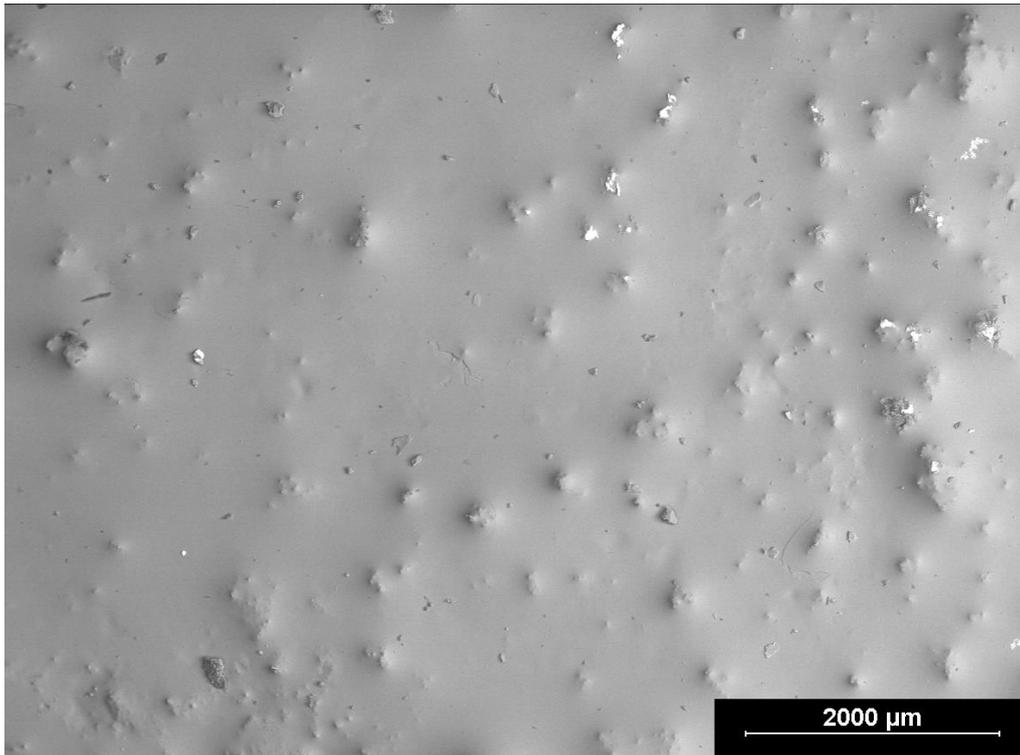


Abbildung 6-32: AZS-Werkstoff mit ausgetretener Silikatphase flächig bedeckt Rohbiogas (Quelle: FGF)

Erdgas befeuertes Silikamaterial

Durch den jahrelangen Einsatz in einer Glasschmelzwanne ist aus dem Werkstoffgefüge eines ehemals trockenen Sinterwerkstoffes ein Material mit hohem Anteil an Schmelzphase geworden. Diese Aktivierung erlaubt es nun, dass sich besonders Na (**Abbildung 6-33**) aus dem Brenngas mit dem silikatischen Anteil zu einem Natriumsilikat verbunden hat.

Die thermochemischen Berechnungen lassen auch aus diesem Silikawerkstoff unter Gleichgewichtsbedingungen eine Alkali- und Erdalkali haltige Schmelze werden.

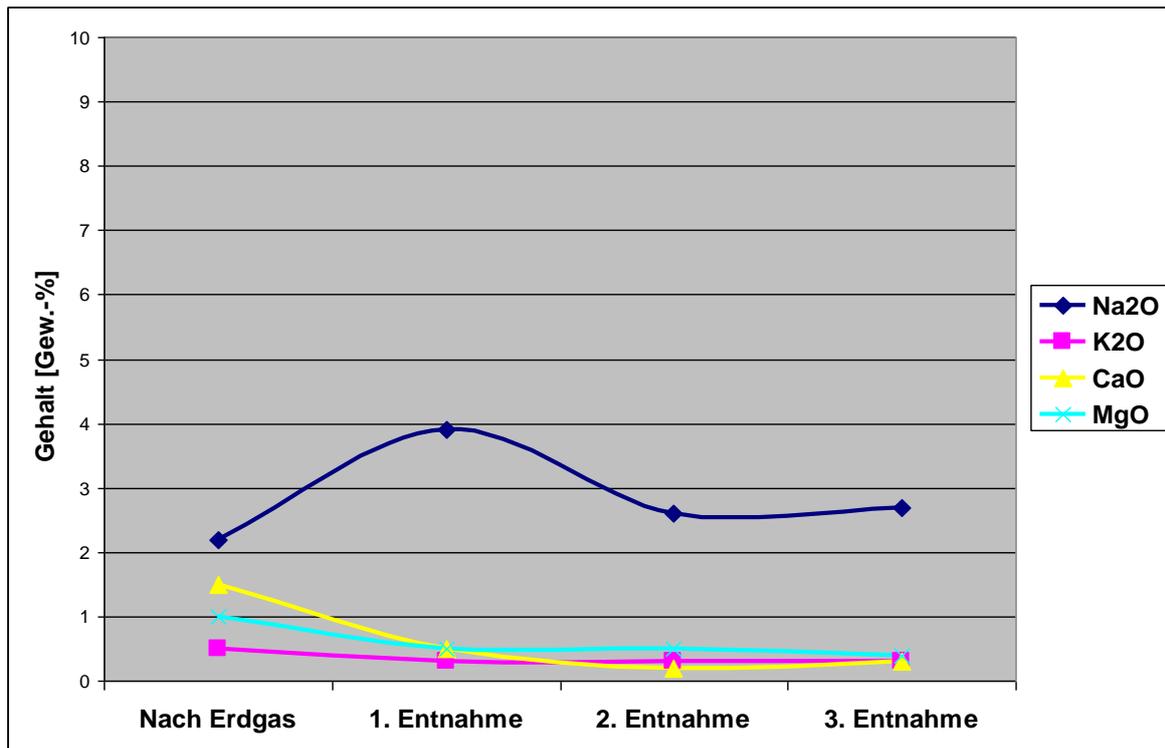


Abbildung 6-33: Verhalten eines gebrauchten, bisher mit Erdgas befeuerten Silikamaterials gegenüber Rohbiogasbestandteilen Rohbiogas (Quelle: FGF)

Erdgas befeuerter Silikamörtel

In dem bereits mit Erdgas befeuerten Silikamörtel sind nach der bisherigen Reaktionszeit keine Rohbiogasbestandteile diffundiert, obwohl die Thermochemie nach langer Expositionszeit eine Schmelzphase voraussagt.

Erdgas befeuertes AZS-Material

Durch die Befuerung mit Erdgas ist die Oberfläche des Werkstoffes bereits von einer silikahaltigen Schmelze bedeckt. Das Brenngas aus der Reststoffverwertung mit seinen Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen hat zu einer deutlichen Zunahme besonders von Na in der Schmelzphase geführt (**Abbildung 6-34**).

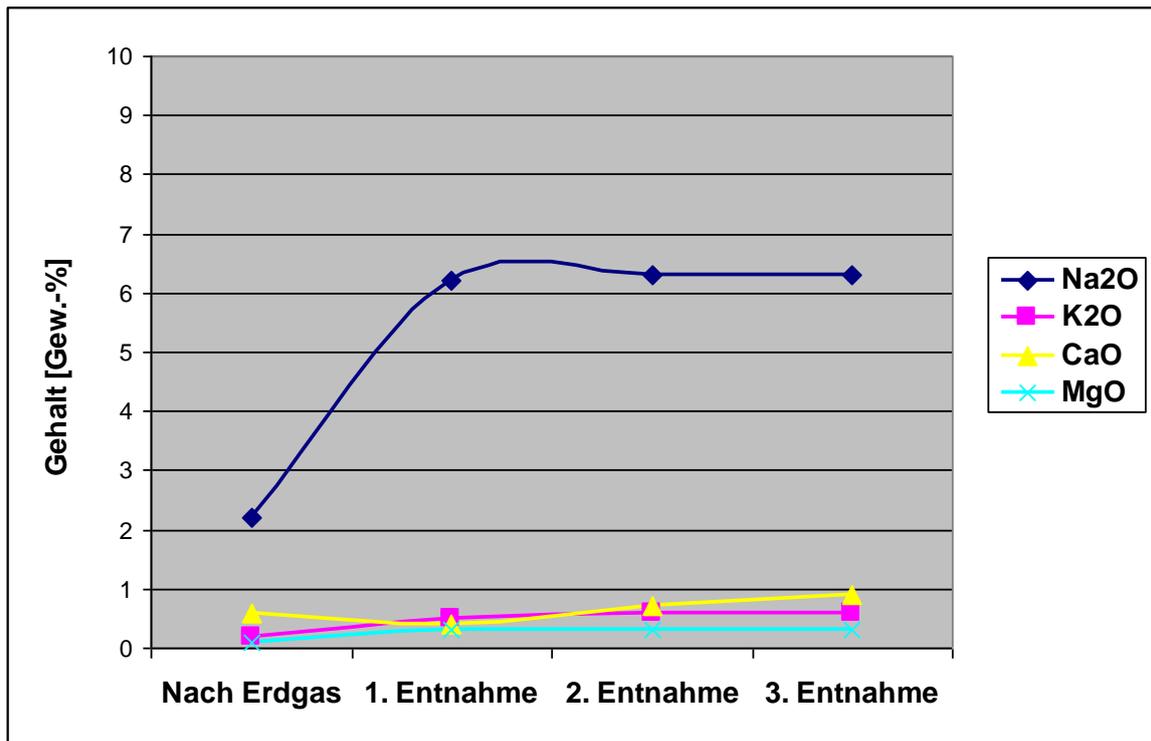


Abbildung 6-34: Verhalten eines gebrauchten, bisher mit Erdgas befeuerten AZS-Materials gegenüber Rohbiogasbestandteilen Rohbiogas (Quelle: FGF)

Erdgas befeuerter Mullitwerkstoff

Die reaktiven Inhaltstoffe des Brenngases sind keine nachweisbaren Verbindungen mit den Komponenten des gebrauchten Mullitwerkstoffes eingegangen.

Die thermochemischen Simulationen sagen jedoch bei längerem Kontakt das Entstehen einer Schmelzphase mit Resten an Aluminat vorher.

Ablagerungen und Kondensate

Die teilweise massiven Kondensate, die sich nach Befuerung mit Biogas aus Reststoffen bei Temperaturen unterhalb etwa 1100 °C auf den Oberflächen der basischen Topfsteine abgelagert haben (siehe **Abbildung 6-35**), bestehen chemisch im Wesentlichen aus Alkalisulfaten. Röntgenographisch betrachtet sind hier Thenardit (Na₂SO₄) und unterschiedlich zusammengesetzte Na- und K-Sulfate kristallisiert.



Abbildung 6-35: Besonders starke Kondensation und Ablagerung von hellen Sulfatsalzen auf dem Topfstein
(Quelle: FGF)

Die Veränderungen an den Feuerfestmaterialien durch die Befeuerung mit Biogas aus der Reststoffverwertung ähneln im Prinzip derjenigen nach Befeuerung nach NaWaRo-Biogas. Der gravierende Unterschied liegt jedoch in den besonders hohen Na-Konzentrationen, die während der Kondensation zu massiven Ablagerungen aus Sulfatsalzen im Abgaskanal führen.

6.4 Schmelzversuche am Elektroschmelzofen der HVG

Als weitere Vergleichsmöglichkeit zur Beurteilung des Einflusses des Brenngases und der Verbrennungsart beim Erschmelzen der Glasproben wurden der Elektroofen der HVG genutzt, um mit Hilfe der industriellen Gemenge Glas zu schmelzen (**Abbildung 6-36**). Es wurden bei der Schmelze im Elektroofen dieselben Temperaturen und Schmelzzeiten realisiert, wie bei den Schmelzen mit Brenngas-Feuerung. Die Probenvorbereitung für die anschließenden Untersuchungen in der Nass-Chemie und mit Hilfe der optischen Messgeräte verlief entsprechend der vorher genannten Vorgehensweise. Die Atmosphäre über Schmelze wurde nicht gesondert eingestellt und bestand aus Luft. Der Ofen war während der Schmelze oben offen und damit ein gewisser Austausch an die Luft möglich. Die entweichenden Gase aus der Schmelze wurden über einen Abzug abgeführt.



Abbildung 6-36: Glasproben, im Elektroofen der HVG erschmolzen (Quelle: HVG)

6.5 Vergleich der Messkampagnenergebnisse

6.5.1 Brenngase

Hauptbestandteile

Abbildung 6-37 gibt die mittlere Zusammensetzung der verbrennungstechnisch dominierenden Inhaltsstoffe der verwendeten Brenngase im untersuchten Zeitraum wieder. Die beiden Biogase werden durch Methan und Kohlendioxid charakterisiert, während das Erdgas deutlich mehr Methan und auch noch Ethan sowie Propan enthält, welche die Verbrennungseigenschaften mitbestimmen, wobei der CO₂-Gehalt des Erdgases auf die Verbrennung praktisch keinen Einfluss hat.

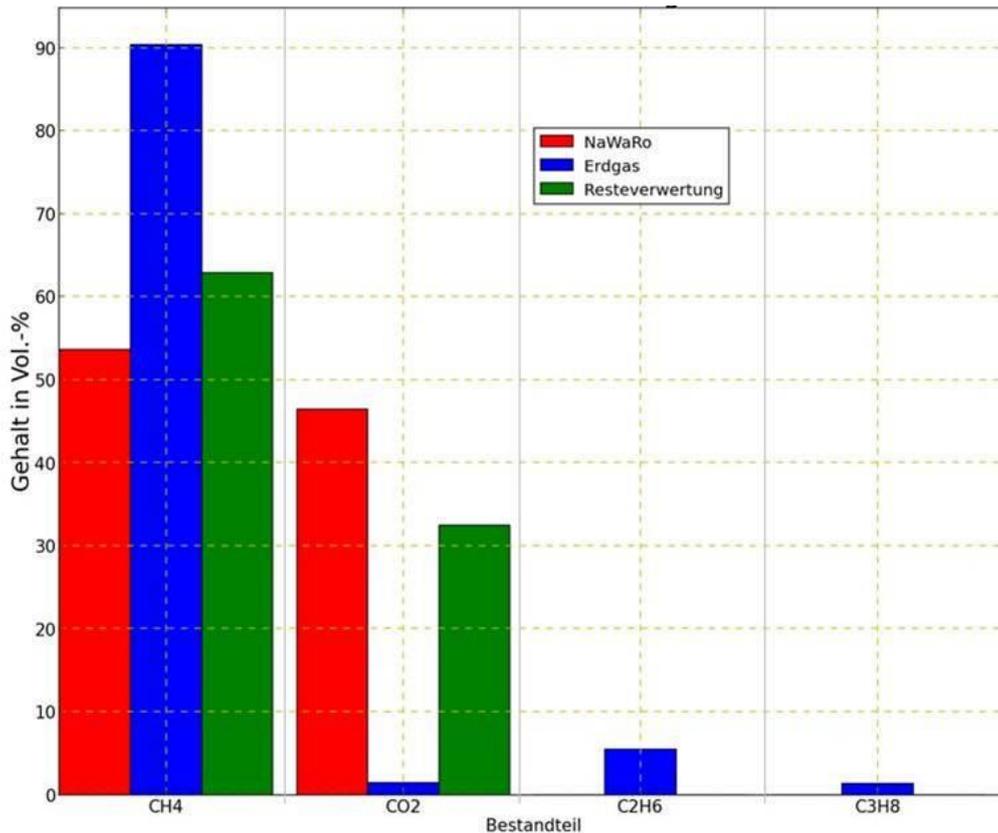


Abbildung 6-37: Hauptinhaltsstoffe der verwendeten Brenngase (Quelle: HVG)

Spurenelemente

Wie in **Kapitel 5.1.4** beschrieben, wurden die verwendeten Brenngase auch auf ihre Spurenelemente hin untersucht. **Abbildung 6-38** gibt die Ergebnisse der Untersuchungen mit entsprechenden Absorptionslösungen wieder. Die im Erdgas gefundenen Spuren weisen auf Metallabrieb in den Leitungen und Stellorganen hin. Die in den Biogasen ermittelten Spuren sind durch die verwendeten Rohstoffe bei der Biogasherstellung deutlich geprägt. Vor allem bei der Resteverwertung führen die Präsenz von Speise- und Pökelsalzen zu entsprechenden Gasgehalten der Alkalimetalle und der Halogenide. Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff entsteht bei der Fermentation als Nebenprodukt bei entsprechenden Ausgangsmaterialien.

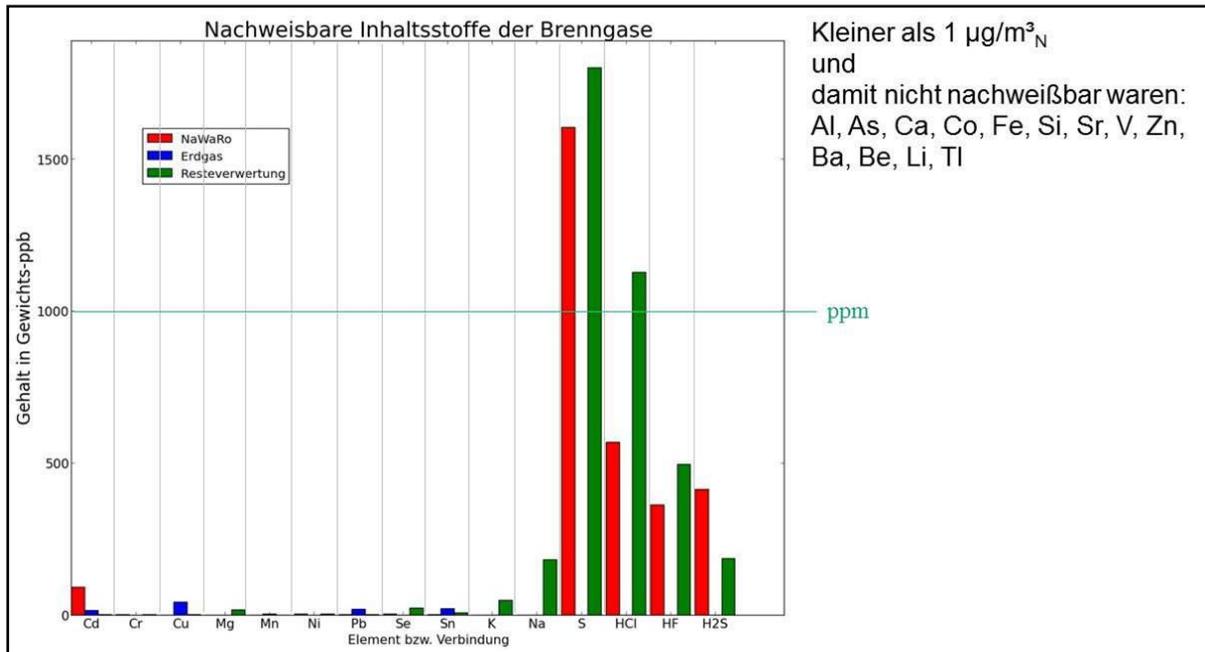


Abbildung 6-38: Inhaltsstoffe der Brenngase im Spurenbereich (Quelle: HVG)

Dass noch andere Spurenelemente im Rohbiogas enthalten sind, zeigt die Untersuchung der in den Kondensatfallen anfallenden Flüssigkeiten. Die ausfallende Feuchtigkeit in der Kühlfalle „wäscht“ praktisch das Rohbiogas und wie in **Abbildung 6-39** erkennbar, sind es die Erdalkali- und Alkali-elemente sowie Schwefel, die neben einigen in deutlich geringeren Mengen enthaltenen metallischen Elementen aus dem Rohbiogas entfernt werden.

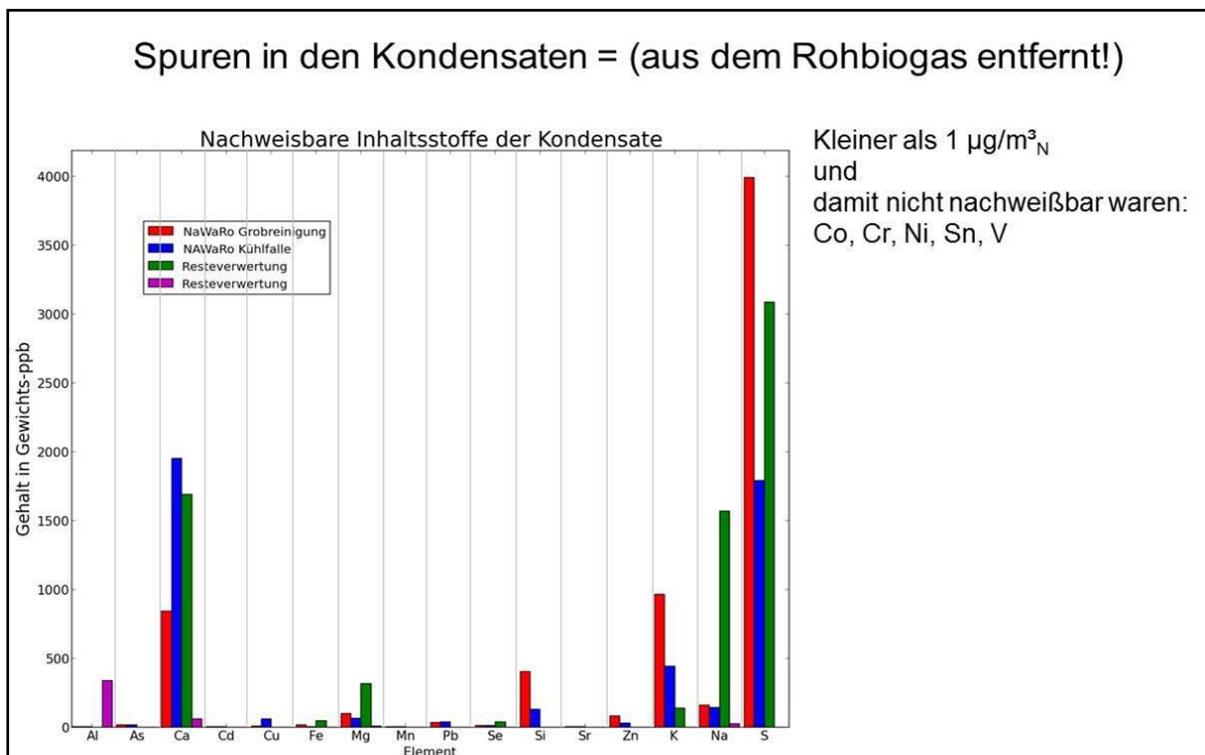


Abbildung 6-39: Spurenelemente in der Kondensaten der Kühlfallen zur Trocknung und Vorreinigung der Rohbiogase (Quelle: HVG)

Der pH-Wert der Kondensate wurde mehrmals, nach unterschiedlichen Zeiträumen, bestimmt und veränderte sich mit der Zeit hin zu höheren Werten. Das in den Kondensaten ebenfalls angereicherte und aus den Rohbiogasen aufgenommene CO₂ wird nach und nach an die Umgebung abgegeben. Damit übernehmen die im Wasser enthaltenen Alkali- und Erdalkalielemente die Bestimmung des pH-Wertes, der sich - abhängig von den Gehalten und Verhältnissen der gelösten Stoffe - von schwach sauer oder neutral mit der Freisetzung des Kohlendioxids mehr oder weniger deutlich ins Alkalische verschiebt.

6.5.2 Abgase

Abbildung 6-40 gibt einen vergleichenden Überblick über die wichtigsten Abgasparameter, die während der verschiedenen Messkampagnen ermittelt wurden sowie den Aufbau der Messung vor Ort. Dies sind zum einen die für die Beurteilung der Schadstoffemissionen wichtigen Konzentrationen des Restsauerstoffes im Abgas, des CO₂-, CO- und NO_x- sowie SO_x-Gehalts als auch die Halogenide und zum anderen die gasförmig nachweisbaren Schwermetalle für die beiden Biogase. Um eine Aussage zur Messung der Stickoxide machen zu können, wurde der mit Erdgas erreichte NO_x-Ausstoß zum Vergleich herangezogen. Angelehnt an die zurzeit für die Glasindustrie gültige TA-Luft wurden die Konzentrationen auf 8 Vol.-% Restsauerstoff bezogen. Die angegebenen Grenzwerte sind für die Glasindustrie in der aktuellen TA-Luft festgeschrieben oder werden in absehbarer Zukunft nach derzeitigem Wissensstand Gültigkeit erhalten.

Analyse: trockenes Abgas (Meßstelle 2)

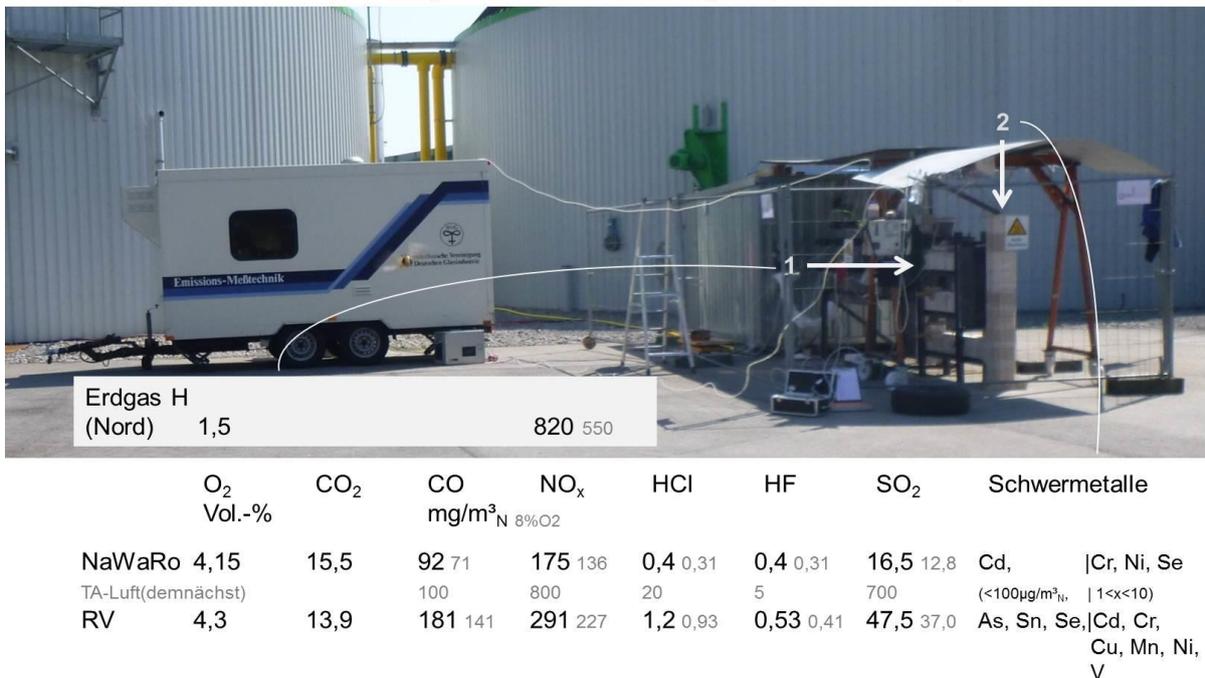


Abbildung 6-40: Ausgesuchte Ergebnisse der Abgasmessungen mit den Messverfahren und -möglichkeiten des Messanhängers der HVG (Quelle: HVG)

Stickoxide

Betrachtet man die mit dem Verbrennungsofen und dem Schwachgasbrenner ermittelten Stickstoffemissionen bei den unterschiedlichen Brennstoffen, so erkennt man, dass bei Verwendung der beiden Biogase der Stickoxidgehalt der Abgase niedriger war als mit Erdgas. Die Absolutwerte haben dabei keine Aussagekraft hinsichtlich der Umsetzung an einer industriellen Glasschmelzwanne, da sowohl die Brennertechnik als auch der gesamte Verbrennungsraum für das Schmelzen von Glas bei niedrigen Emissionsniveaus ausgelegt sind und im mobilen Versuchsofen eine völlig andere Brennertechnologie verwendet wurde. Dass mit den Biogasen ein niedrigerer Ausstoß an Stickoxiden erreicht wird, ist jedoch kein unerwartetes Ergebnis, da das thermisch bedingte NO die Hauptquelle für die NO_x-Emissionen ist und die Flammentemperaturen entsprechend niedriger sind.

Betrachtet man als ersten Schritt der Umsetzung bzw. des Einsatzes von Biogasen zur Verbrennung in Glasschmelzaggregaten den teilweisen Ersatz von Erd- durch Biogas, so ist auf Grund der bisherigen Ergebnisse bezüglich der Stickoxidemissionen also eher ein Absenken der Werte zu erwarten als eine Verschlechterung der Emissionssituation.

Schwefeloxid

Da Erdgas in Deutschland praktisch keinen Schwefel enthält (üblicherweise ≤ 6 Vol.-ppm durch die Odorierung), sind die durch die Erdgasbefeuerung emittierten Schwefelgehalte praktisch zu vernachlässigen. Da viele Gläser jedoch mit Sulfat geläutert werden, bestimmen bei einer Erdgasbefeuerung die prozessbedingten Schwefelemissionen den emittierten Schwefeloxidgehalt. Betrachtet man die SO_x-Gehalte der Biogas-Abgase, so ist zwar eine merkliche Emission zu erkennen, im Vergleich zu den prozessbedingten Emissionen bei Sulfatläuterung sind aber auch die Beiträge der Biogase zu vernachlässigen. Nur wenn mit den prozessbedingten Schwefelemissionen eine Einhaltung der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte durch Primärmaßnahmen gerade so möglich ist, könnte der Schwefelgehalt bei größeren Einsatzmengen von Biogas zur Überschreitung der Emissionsgrenze führen.

Halogenide

Ähnliches gilt für die Emissionen von Halogenen im Abgas hinter Glasschmelzwannen. Der Beitrag von Biogas ist gering, aber dann nicht mehr vernachlässigbar, wenn die geringe Fracht der Biogase zu einer Überschreitung der Grenzwerte führt. Dabei ist das bei der Resteverwertung erhaltene Biogas etwas kritischer zu betrachten, als das bei der Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen.

Schwermetalle

Die in den Abgasen nachgewiesenen Schwermetallgehalte liegen bei reiner Biogasbefeuerung gegenüber den in der TA-Luft genannten Grenzwerten meist um den Faktor 10, teilweise sogar 100 oder 1000 niedriger. Damit führt die Zumischung von Biogas hier zu keinen Problemen; aber auch bei einer reinen Verbrennung mit Biogas ist hier kein Problem hinsichtlich der Emissionen zu erwarten.

6.5.3 Glasproben

Abbildung 6-41 gibt die ermittelten Farbkennwerte aller Glasproben dreidimensional wieder und zeigt eine Projektion der Messergebnisse in die Ebene der Farbkennwerte a und b. Die unterschiedlichen Brenngase bzw. Energieträger (Biogas der NaWaRo-Anlage, Erdgas, Biogas aus der Resteverwertung, elektrisch beheizter Ofen) sind durch unterschiedliche Formen gekennzeichnet und die verschiedenen Verbrennungsbedingungen (oxidierend oder reduzierend) durch verschiedene Farben markiert. Innerhalb der einzelnen erkennbaren Gruppen, die auf die unterschiedlichen Gemenge zurückzuführen sind, ist keine systematische Tendenz bezüglich der eingesetzten Brenngase bzw. Energieträger oder bezüglich der Atmosphäre des Verbrennungsraums zu erkennen. Hier liegt der Verdacht nahe, dass die Gemengehomogenität der Industriegemenge, die für große Tonnagen ausgelegt wird, bei den kleinen Chargen von ca. 200 ml vor allem durch die Recyclingscherben nicht mehr so genau gegeben ist.

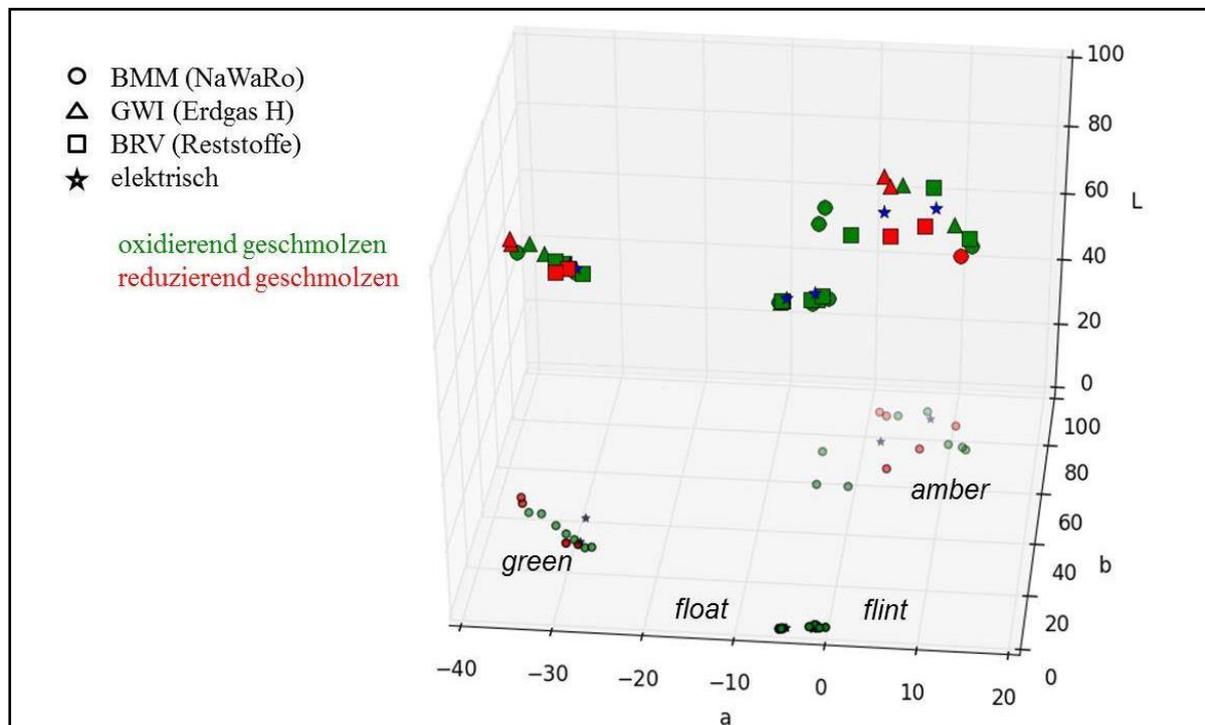


Abbildung 6-41: Ergebnisse der Farbortbestimmung im Cie-Lab-Raum bei Normlicht C im Vergleich (Quelle: HVG)

Abbildung 6-42 bestätigt die Erkenntnis aus der Bewertung der Farbkennwerte. Vor allem der in der x-Achse aufgetragene Gehalt an Gesamteisen dokumentiert die zum Teil große Schwankungsbreite, die bei den beiden Farben (grün und braun) mit dem hohen Recyclingscherbenanteil deutlich größer ist als bei den beiden Glasarten mit Scherbengehalten unter 50 % (weiß und Floatglas). Der Auftrag des Verhältnisses der Eisenspezies Fe²⁺ zum Gesamteisengehalt auf der y-Achse der **Abbildung 6-42** zeigt dagegen die üblichen Schwankungsbreiten der untersuchten Glasarten und bis auf das Weißglas auch deutlich kleinere

prozentuale Variationen als das Gesamteisen. Auch in diesem Bild ist kein systematischer Einfluss des beim Schmelzen verwendeten Energieträgers zu erkennen.

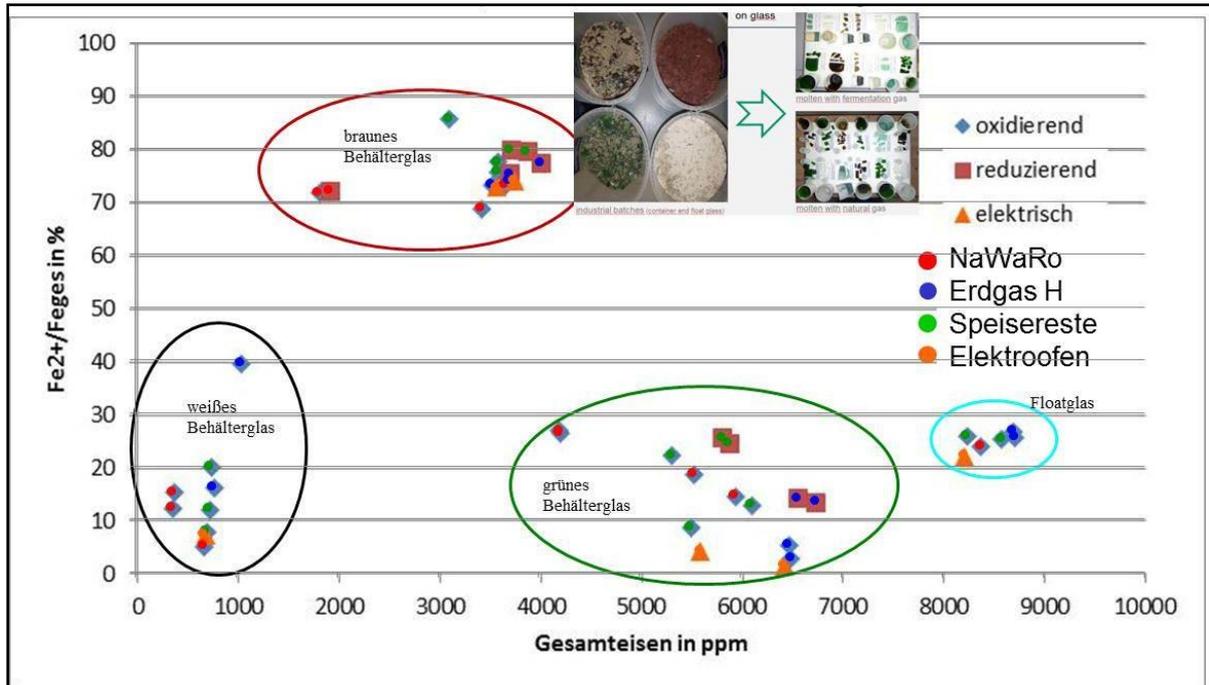


Abbildung 6-42: Eisenspezies und Gesamteisen als Funktion des Gesamteisengehaltes der Gläser, photometrische Bestimmung (Quelle: HVG)

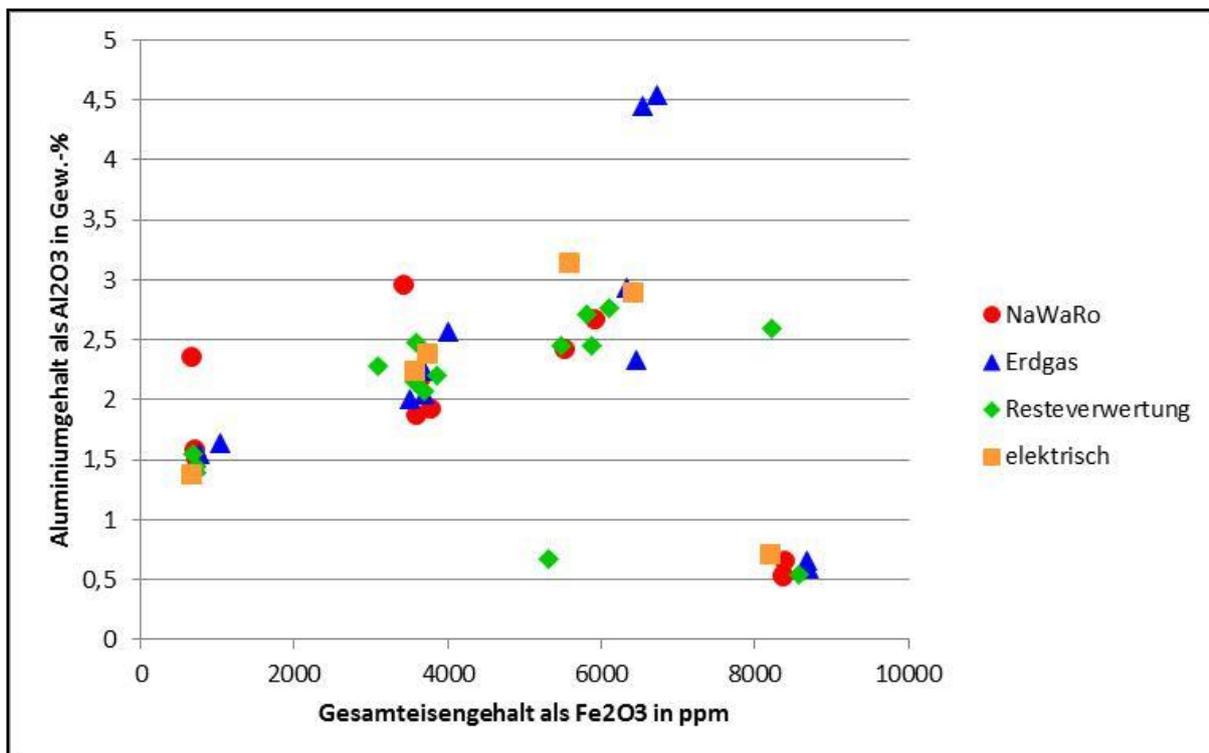


Abbildung 6-43: Gehalte von Gesamteisen und Aluminium in den erschmolzenen Gläsern (Quelle: HVG)

Abbildung 6-43, die den nass-chemisch ermittelten Aluminiumgehalt dem Gehalt an Gesamteisen gegenüberstellt und ein Beispiel für die Variation der Zusammensetzung der er-

schmolzenen Gläser aus industriellen Gemengen ist, bestätigt noch einmal die Vermutung, dass die industriellen Gemenge auf Grund des Gehalts an Recyclingscherben und der kleinen Probenmenge, die im Versuchsofen erschmolzen wurde, für die Variation der Messergebnisse verantwortlich sind, während die Energieträger und damit auch das Biogas keinen Einfluss auf die Eigenschaften der Gläser zeigen. Wie schon in Abschnitt 5.1.1 erwähnt, wurde der Einfluss der Recyclingscherben schon bei der Planung bzw. zu Beginn des Forschungsvorhabens bewusst in Kauf genommen, da dieser Einfluss auf das Messergebnis, wie eben gezeigt, überprüfbar und damit eliminierbar ist.

6.5.4 Feuerfestmaterialien

In den beiden Messkampagnen sind feuerfeste Keramiken mit Biogas befeuert worden, das chemisch reaktive Inhaltstoffe enthielt. Dabei hat es sich vor allem um Alkali- und Erdalkaliverbindungen gehandelt.

Ihre Konzentrationen sind in NaWaRo-Biogas geringer, als in Biogas aus Reststoffen. Zusätzlich wurde festgestellt, dass die Qualität des NaWaRo-Biogases bezüglich der Alkalien sehr viel geringeren Schwankungen unterworfen war, als das Reststoff-Biogas. In diesem sind unerwartet hohe Konzentrationen besonders von Na aufgetreten, das aus Lebensmitteln wie Fleisch, Wurst und Käse stammt.

In beiden Messkampagnen sind es aber die Alkalielemente, die bei den hohen Temperaturen von etwa 1500 °C zu merklichen Veränderungen an den Feuerfestkeramiken führten.

Feuerfestwerkstoffe mit Silikatphasen, wie der AZS und gebrauchte Silikaqualitäten, reagieren bereits ab dem ersten Kontakt mit Alkalielementen und bilden Alkali- und Erdalkalisilikate (siehe **Abbildung 2-5**). Bei Kontakt mit besonders hohen Alkaligehalten im Brenngas, wie bei Reststoffbiogas, kann vom Feuerfestwerkstoff auch nur ein Teil zur Bildung von Alkalisilikaten aufgenommen werden. Die weitere Alkalifracht gerät in den Regenerator und kondensiert dort aus (siehe **Abbildung 6-35**).

Feuerfestwerkstoffe wie ungebrauchtes Silika, Mullit und Magnesia-Zirkon (siehe **Abbildung 6-14**) haben in beiden Kampagnen praktisch keine thermochemischen Reaktionen gezeigt. Das ist weniger von der Konzentration der reaktiven Verbrennungsgasbestandteile als vielmehr vom Vorhandensein der geeigneten chemischen Reaktionspartner im Feuerfestwerkstoff abhängig.

Daher konnten auch keine merklichen Veränderungen in den Gefügeeigenschaften nachgewiesen werden.

Das reaktive Fein- und Feinstkorn des Silikamörtels konnte weder durch NaWaRo- noch durch Reststoffbiogas zu Wechselwirkungen angeregt werden.

Bei abnehmenden Temperaturen im Bereich des Regenerators führt die hohe Salzfracht des Reststoffbiogases zu einer massiven Kondensation von Sulfaten (siehe **Abbildung 2-4**), die sich auf den Magnesia-Zirkon- und Magnesia-Werkstoffen ablagern bzw. zu einer deutlichen Verstaubung führen.

Diese neuen Erkenntnisse konnten durch reine Erdgasbeaufschlagung bisher nicht erkannt werden. Sie sind erst im Rahmen dieses Projektes durch die Verwendung von zwei aus unterschiedlichen Rohstoffen hergestellten Biogasen gewonnen worden.

6.6 Ergebnisse Hochtemperaturofen

Ende August/Anfang September 2012 wurden am Hochtemperaturversuchssofen des GWI die über einen Zeitraum von 3 Wochen verteilten Vergleichsmessungen mit einer Underportfeuerung durchgeführt. Diese dienten der Bestimmung und Messung der Wärmestrahlung der Flammen von Erdgas und synthetisch erzeugtem bzw. gemischtem Biogas und sowie der Kalibrierung des Messgerätes der HVG. Das GWI hat sogenannte Feldmessungen (Stoffdatenaufnahme in einem X-Y-Raster auf der gesamten Ofeninnenraumlänge in mittlerer Höhe der Brennkammer) für drei verschiedene Brenngaszusammensetzungen durchgeführt. Es wurde jeweils eine Feldmessung für eine 100 %-ige Erdgas-Verbrennung, einen Anteil von 25 % CO₂ im Brenngas und einen Anteil von 50 % CO₂ im Brenngas realisiert. Die Biogas-Gemische wurden durch eine Beimischung von CO₂ zum Erdgas erzeugt. Mit einem Anteil von 50 % CO₂ im Brenngas entspricht die Mischung ungefähr einem Biogas aus einer NaWaRo-Anlage. Die Verbrennungsluft wurde beide den Versuchen auf 1200 °C vorgeheizt und die Brennerlanze mit einer thermischen Leistung von 650 kW bei einer Luftzahl von 1,05 betrieben.

Die **Abbildung 6-44** bis **Abbildung 6-46** zeigen exemplarisch den mit einer Sonde gemessenen Temperaturverlauf im Hochtemperaturofen bei den drei durchgeführten Feldmessungen.

Bei der Brennstoffmischung von 75 % Erdgas und 25 % CO₂ treten bei der Messung die höchsten Temperaturen im Vergleich zu den andern beiden Feldmessungen auf. Eine mögliche Erklärung dafür könnte folgende sein: Bei gleichbleibender Leistung (650 kW) und durch die Zumischung von CO₂ zum Erdgas steigt automatisch der Gesamtmassenstrom vom benötigten Brenngas an. Durch diese Veränderung erhöht sich der Impuls bei gleicher Düsenöffnung am Austritt der Brennerlanze. Hierdurch scheint es zu einem konzentrierterem Flammenbereich zu kommen, was eine bessere Durchmischung hervorruft und zu den lokal erhöhten Temperaturen führen kann. Dies wiederum führt auch zu erhöhter Produktion von thermischem NO_x. Dies ist sehr gut in den **Abbildung 6-47** und **Abbildung 6-48** zu erkennen, welche die NO-Verteilung bei den Feldmessungen wiedergeben. Kommt dann noch mehr CO₂ zum Brenngas dazu, wie bei der biogasnahen Mischung von 50 % Erdgas und 50 % Kohlendioxid, scheint die große Menge CO₂ im Brenngas einen Teil der Prozesswärme zu binden, was zu niedrigeren Temperaturen im Brennraum führt und sich dadurch dann auch weniger thermisches NO_x bildet (siehe **Abbildung 6-45** und **Abbildung 6-46** sowie **Abbildung 6-48** und **Abbildung 6-49**).

Im Nachgang zu den Feldmessungen wurden numerische Vergleichssimulationen erstellt und mit den Resultaten der Messungen verglichen. Die Ergebnisse der CFD-Simulationen und der Vergleich mit den Messungen sind in **Kapitel 7.3** angeführt.

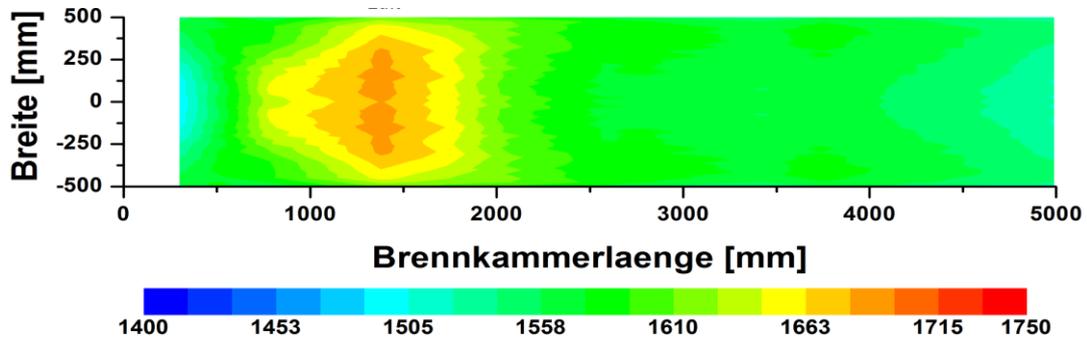


Abbildung 6-44: Temperaturverteilung Feldmessung mit 100 % Erdgas (650 kW, $T_{Luft} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) (Quelle: GWI)

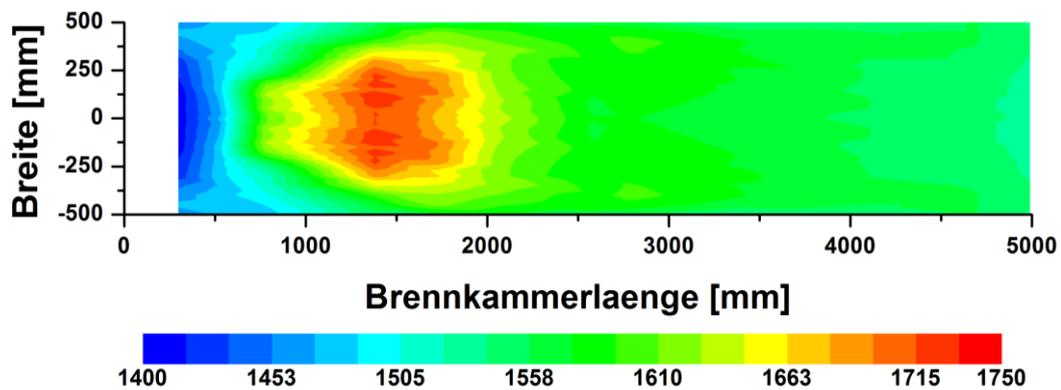


Abbildung 6-45: Temperaturverteilung Feldmessung mit 75 % Erdgas und 25 % Kohlendioxid (650 kW, $T_{Luft} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) (Quelle: GWI)

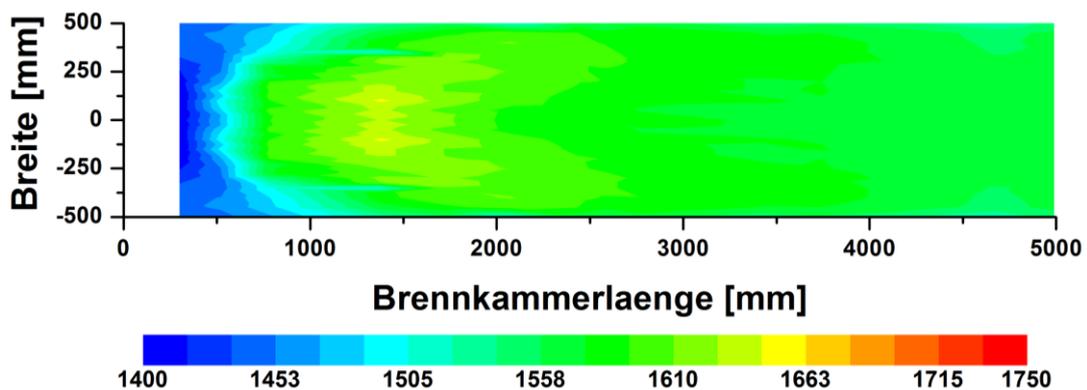


Abbildung 6-46: Temperaturverteilung Feldmessung mit 50 % Erdgas und 50 % Kohlendioxid (650 kW, $T_{Luft} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) (Quelle: GWI)

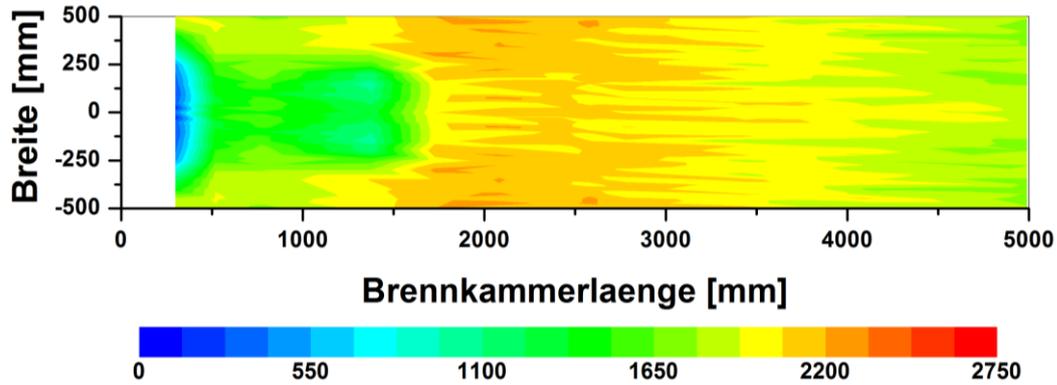


Abbildung 6-47: NO-Verteilung Feldmessung mit 100 % Erdgas (650 kW, $T_{\text{Luft}} = 1200 \text{ °C}$) (Quelle: GWI)

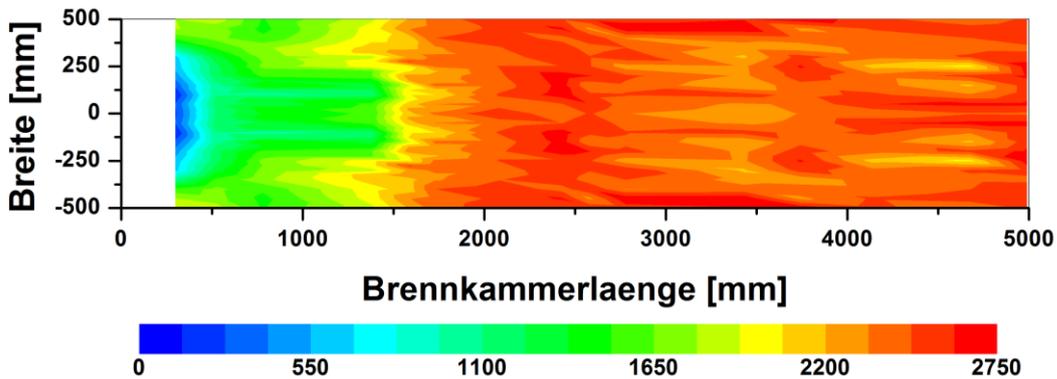


Abbildung 6-48: NO-Verteilung Feldmessung mit 75 % Erdgas und 25 % Kohlendioxid (650 kW, $T_{\text{Luft}} = 1200 \text{ °C}$) (Quelle: GWI)

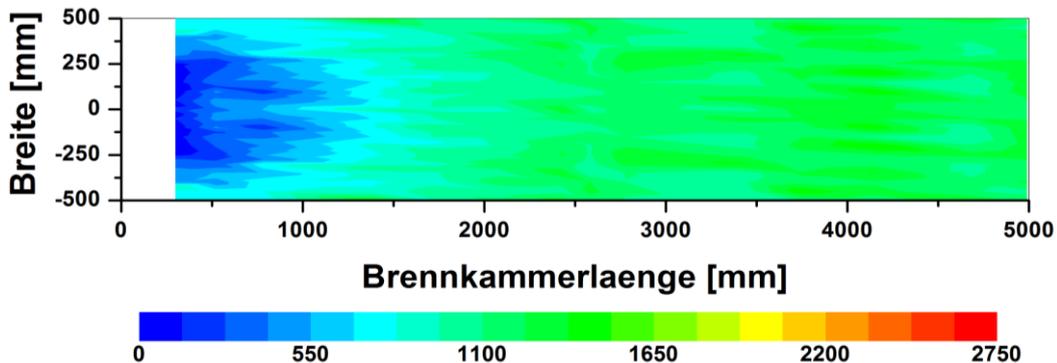


Abbildung 6-49: NO-Verteilung Feldmessung mit 50 % Erdgas und 50 % Kohlendioxid (650 kW, $T_{\text{Luft}} = 1200 \text{ °C}$) (Quelle: GWI)

6.7 Laborversuche mit Feuerfestwerkstoffen

Die Laboruntersuchungen an den Feuerfestwerkstoffen erfolgten unter standardisierten Bedingungen. Dazu sind die als besonders gefährdet eingestuften Werkstofftypen Silika, AZS und Mullit mit einer synthetischen Salzmischung in Kontakt gebracht worden, die in ihrer Zusammensetzung der eines ungereinigten Biogases mit erheblichen Konzentrationen besonders an Alkali- und Erdalkalielelementen entspricht. Der Magnesia-Zirkon-Werkstoff ist zum Vergleich getestet und untersucht worden. Die so hergestellten Werkstoffpaarungen

sind in Übereinstimmung mit der DIN 51069 Teil 2 bei 1500 °C oxidierend gebrannt und anschließend untersucht worden. Diese verschärften Bedingungen wurden gewählt, um im Labormaßstab und in kürzeren Zeiträumen Aussagen generieren zu können.

Die Untersuchungen erfolgten an repräsentativen Proben und wurden chemisch, mineralogisch und gefügekundlich ausgewertet.

In Silikamaterialien wurden die silikatische Bindepase und Kornbestandteile des Werkstoffgefüges durch die thermo-chemischen Kontaktreaktionen angegriffen und gelöst. Dieser Angriff fand sowohl an ungebrauchtem als auch an bereits durch die Erdgasbefeuerung mineralogisch verändertem Silikamaterial statt.

Am feinkörnig konzipierten AZS-Material sind durch die Salzmischung zuerst der werkstofffeine Glasphasenanteil und dann die silikatischen Bestandteile korrodiert und chemisch gelöst worden (siehe **Abbildung 6-50**, links). Der AZS-Stein verliert dadurch an Festigkeit. Die feinen Kornbestandteile aus Korund und Baddeleyit verlieren ihre Anbindung und gehen verloren.

Am Mullitmaterial (siehe **Abbildung 6-50**, rechts) ist nach dem Entstehen einer glasigen Schmelzphase im direkten Kontaktbereich zum korrodierenden Medium der Matrix- und Feinkornanteil angegriffen und ebenfalls korrodiert worden. In der Folge entstehen Poren zwischen den verbliebenen größeren Mullit- und Korundkörnern.

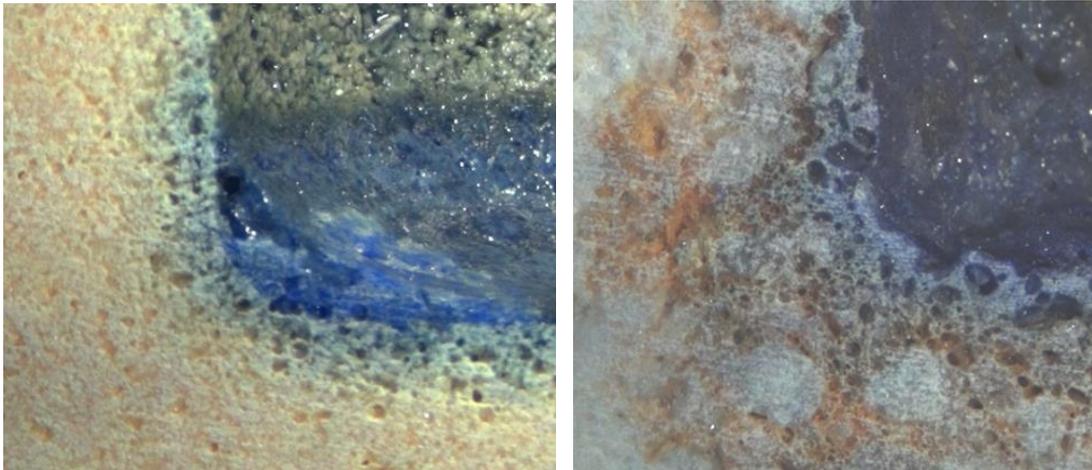


Abbildung 6-50: Darstellung der korrodierten Gefügebereiche am AZS- (links) und Mullit-Material (rechts) mit blauem Farbindikator in der Salzschnelze (Quelle: FGF)

Im Gegensatz zum mit Biogas befeuerten Mullitmaterial, das keine Reaktionen erkennen ließ, zeigt diese Vergleichsprüfung, zu welchen Auswirkungen hohe Konzentrationen an reaktiven Biogasbestandteilen führen können.

Die konzentrierte Salzmischung hat am Magnesia-Zirkonmaterial lediglich im direkten Kontakt zum Feuerfestmaterial den Matrix- und Feinkornanteil geringfügig korrodiert.

Die Werkstoffgefüge der getesteten Materialien sind aufgrund der ablaufenden Reaktionen und des damit einher gehenden Materialverlustes stark porös geworden. Das wiederum erleichtert die weitere Infiltration reaktiver Komponenten in tiefer liegende Bereiche.

Die Resultate lassen erkennen, dass die chemisch reaktiven Biogasbestandteile mit einer besonders starken Affinität zu ausgewählten Werkstoffkomponenten auch die Korrosionseigenschaften von Feuerfestmaterialien in besonderem Maße bestimmen. Die Reaktionen verlaufen aufgrund der recht hohen Dosierung von Salzbestandteilen im Labor naturgemäß wesentlich schneller und intensiver ab, als in der Praxis, widerspiegeln aber den generellen Verlauf.

Die Ergebnisse sind dazu geeignet, die im Betriebsversuch erhaltenen Resultate zur Bewertung der Beständigkeit bzw. des Korrosionswiderstandes der feuerfesten Werkstoffe zu verifizieren.

6.8 Spektralanalysen am GWI-Hochtemperaturofen

Wie schon in **Kapitel 6.6** erwähnt, fanden ergänzend zu den Feldmessungen des GWI spektralradiometrische Messungen der HVG zur Bestimmung der Flammenstrahlung der unterschiedlichen Brenngase statt. Das Gerät und die Vorgehensweise bei der Messung sind in **Kapitel 5.1.8** näher erläutert.

Am Hochtemperaturofen des GWI stehen, wie in **Abbildung 5-17** zu sehen, 5 Öffnungen über die Ofenlänge (ca. 5 m) verteilt für diese Messungen zur Verfügung. Je nach Brennstoff und Oxidatormedium, Geschwindigkeit bzw. Impuls von Brennstoff und Oxidator, Eintrittswinkel der Medien in den Verbrennungsraum, u. a. m. ergibt sich folgende grobe Klassifizierung der gemessenen Spektren:

- Fenster 1 (Abstand zur Brennerdüse ca. 50 cm): Bereich der Flammenwurzel wird vermessen;
- Fenster 2 (ca. 1,5 m): Flamme (auf Grund schräger Eindüsung nicht immer in der Flammenmitte) wird mit dem Spektralradiometer erfasst;
- Fenster 3 (ca. 2,5 m): Emissionsspektrum der Ausbrandzone/Flamme wird erfasst;
- Fenster 4 (ca. 3,5 m): heißes Abgas/Flammenreste/Ende der Reaktionszone wird vermessen;
- Fenster 5 (ca. 4,5 m): das Strahlungsverhalten der heißen Abgase wird vermessen.

Abbildung 6-51 bis **Abbildung 6-53** zeigen die aus der gemessenen Gesamt- und Wandstrahlung errechnete Flammenstrahlung für Erdgas H, einer Zumischung von 25 Vol.-% CO₂ und einer Zumischung von 50 Vol.-% CO₂ (synthetisches Biogas).

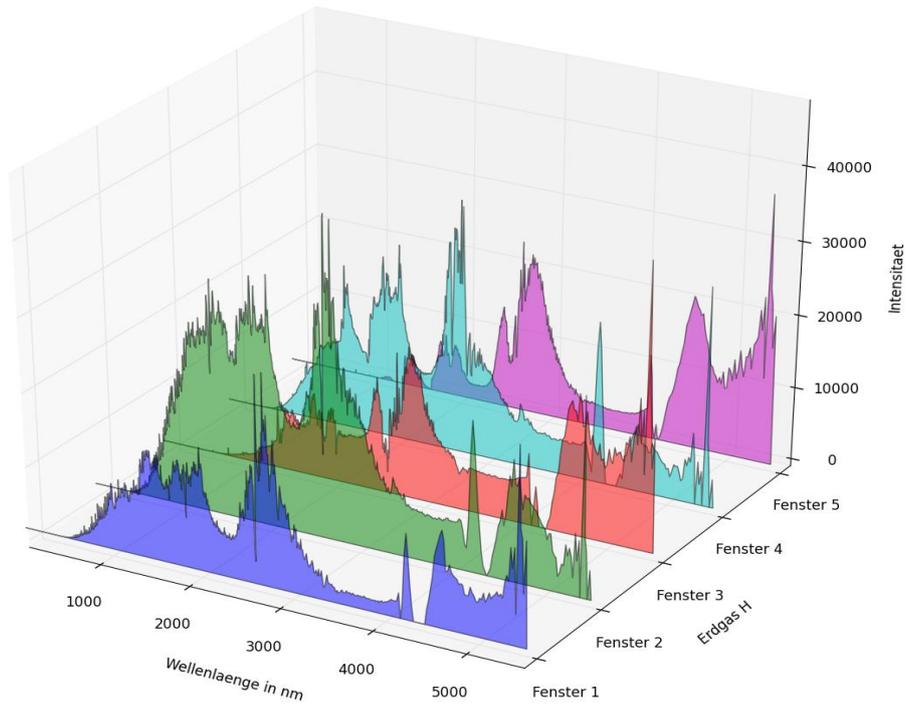


Abbildung 6-51: Flammenstrahlung der Flamme/Reaktionszone mit Erdgas H als Brenngas und Luft als Oxidator (Quelle: HVG)

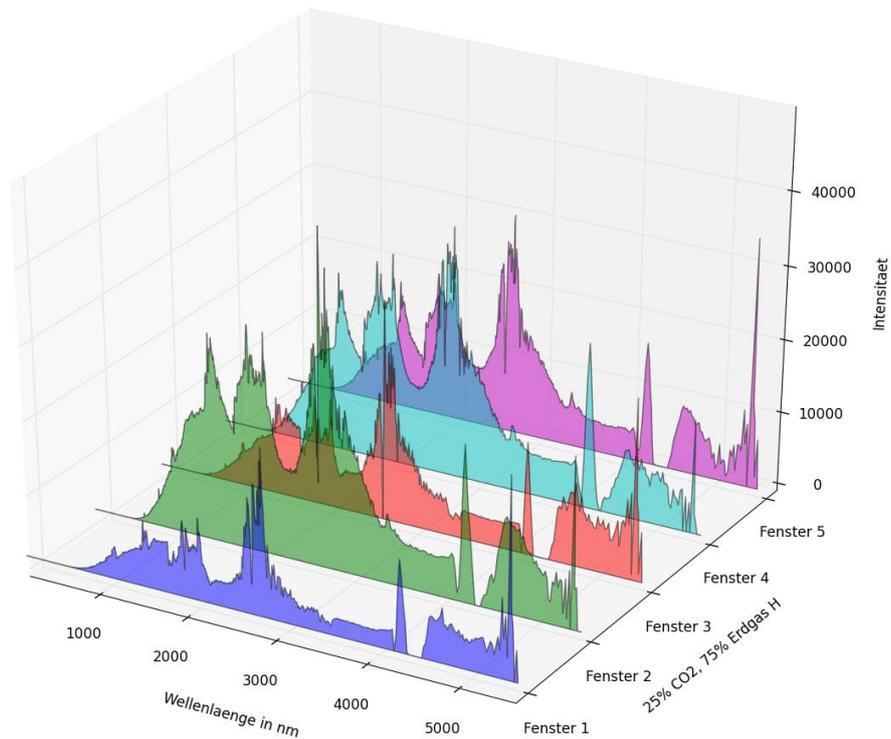


Abbildung 6-52: Flammenstrahlung der Flamme/Reaktionszone mit verdünntem (25 Vol.-% CO₂) Erdgas H als Brenngas und Luft als Oxidator; simuliert die Zumischung von Biogas zu Erdgas (Quelle: HVG)

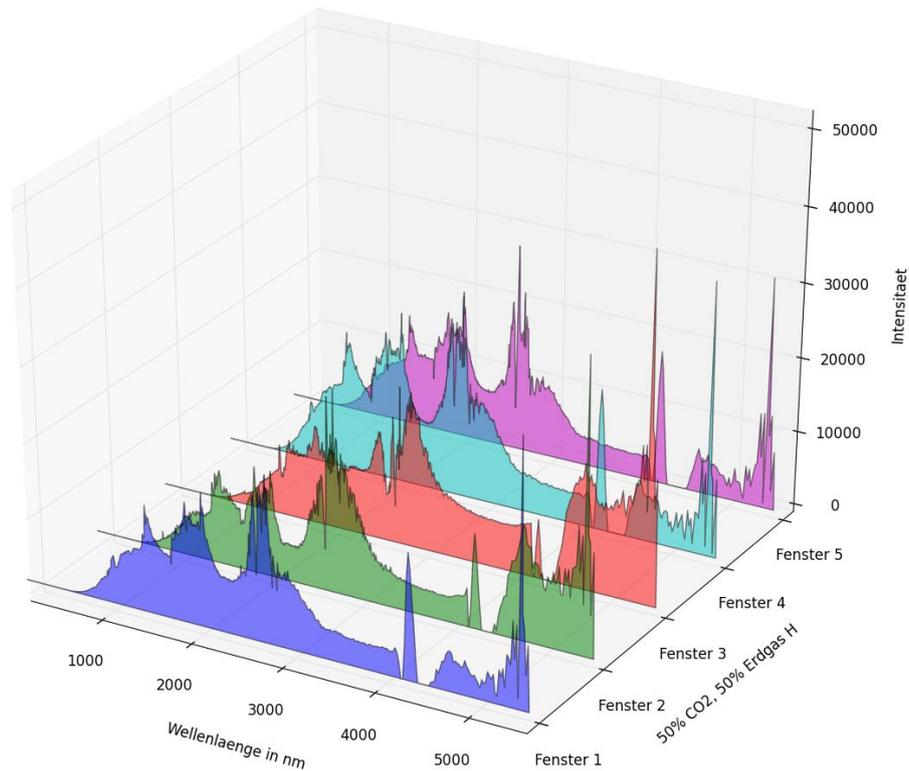


Abbildung 6-53: Flammenstrahlung der Flamme/Reaktionszone mit verdünntem (50 Vol.-% CO₂) Erdgas H als Brenngas und Luft als Oxidator; simuliert synthetisches Biogas und entspricht in etwa der Gaszusammensetzung des Biogases an der NaWaRo-Anlage (Quelle: HVG)

Die in **Kapitel 6.6** beschriebenen Effekte der unterschiedlichen Brenngase auf das Ausbrandverhalten spiegeln sich auch in den Flammenspektren wider. Unterschiedliche Temperaturen, die An-/Abwesenheit einzelner Brenn- bzw. Abgaskomponenten und deren Gehalt hatten einen deutlichen Einfluss auf die Spektren.

In **Tabelle 6-5** sind aus den Spektren errechnete Temperaturen zusammengestellt. Dabei wurde auch der Wellenlängenbereich mit angegeben, der zur Berechnung herangezogen wird. Der Einfluss der unterschiedlichen Brenngase macht sich u. a. bemerkbar durch Verschiebung von Temperaturschwerpunkten im Verbrennungsraum, abgebildet auch durch die errechneten Wandtemperaturen (ermittelt bei Feuer aus). Sowohl die unterschiedliche Wärmekapazität der Abgase und die damit verbundene Temperatur der Abgase, die sich auf Grund der Wärmeabgabe an die Wände einstellt, als auch die Flammentemperatur als „Ausgangsgröße“ haben einen großen Einfluss auf die Abgastemperatur und damit den Temperaturengang in der Verbrennungsstrecke. Eine generelle Übereinstimmung der Ergebnisse beim Vergleich mit den Temperaturen, die mit der Absaugsonde gemessen wurden und in den **Abbildung 6-44** bis **Abbildung 6-46** dargestellt sind, ist erkennbar.

Tabelle 6-5: Aus den Strahlungsspektren errechnete Temperaturen der Gesamtstrahlung, der Begrenzungswand des Feuerraumes und der Gasstrahlung

Gas	Fenster	Gesamtspektrum		Wandstrahlung		Gasstrahlung	
		Wellenlängenbereich in nm	Temperatur in °C	Wellenlängenbereich in nm	Temperatur in °C	Wellenlängenbereich in nm	Temperatur in °C
Erdgas H	1	600-700	1613	300-400	1595	600-700 (1)	1786
	2	500-800	1766,5	300-400	1562	600-700 (2)	1700
	3	600-700	1401	400-500	1492		n.a.
	4	600-700	1545	300-400	1512	600-700 (1,2)	1617
	5		n.a.	600-700	1318		n.a.
25% CO2	1	300-400	1595	400-500	1479	600-700 (1)	1548
	2	500-800	1558,5	300-400	1549	600-700 (1,2)	1573
	3	300-400	1506	300-400	1638	600-700 (1,2)	1667,5
	4	600-700	1539	300-400	1529	600-700 (1,2)	1638,5
	5	600-700	1522	300-400	1568	600-700 (1,2)	1578
50% CO2	1	300-400	1631	400-500	1480	500-800 (1)	1542,33333
	2	300-400	1567	300-400	1585	500-800 (1)	1612
	3	400-500	1514	500-600	1365	600-700 (1)	1491
	4	300-400	1539	400-500	1486	600-700 (1)	1576
	5	300-400	1536	400-500	1477	600-700 (1)	1500
							n.a. = nicht auswertbar
							(1) = Rechengang 1
							(2) = Rechengang 2

7. Ergebnisse der Berechnungen und numerischen CFD-Simulationen

7.1 Auslegung mobile Brennkammer / Versuchsstand

Wie schon im **Kapitel 5.1.1** erläutert, wurde unter Leitung des GWI und in Kooperation mit den Projektpartnern ein komplett neu konzipierter Versuchstand entwickelt und gebaut.

Ein wichtiger Aspekt für die Auslegung der Brennkammer bzw. des Versuchstandes war, dass die maximale Temperatur im Inneren der Brennkammer dabei ca. 1500 – 1550 °C erreichen soll, um die Glasmenge vernünftig schmelzen zu können. Ebenso sollen die Abgase im Abgaskanal möglichst weit heruntergekühlt werden, um Kondensationsphänomene im Kanal herbeizuführen.

Durch die numerische Strömungssimulationen (CFD – Computational Fluid Dynamics) konnten die Randbedingungen für die Versuche und der Temperaturverlauf in der Brennkammer und dem Abgaskanal vorab untersucht und abgeschätzt werden.

Abbildung 7-1 zeigt den numerisch ermittelten Temperaturverlauf durch den Fluidraum des ersten Brennkammerentwurfes inklusive angedachtem Abgaskanal. Dabei wurde deutlich, dass der Abgaskanal zu kurz ausgelegt ist, um die gewünschten Kondensationszonen vernünftig auszubilden.

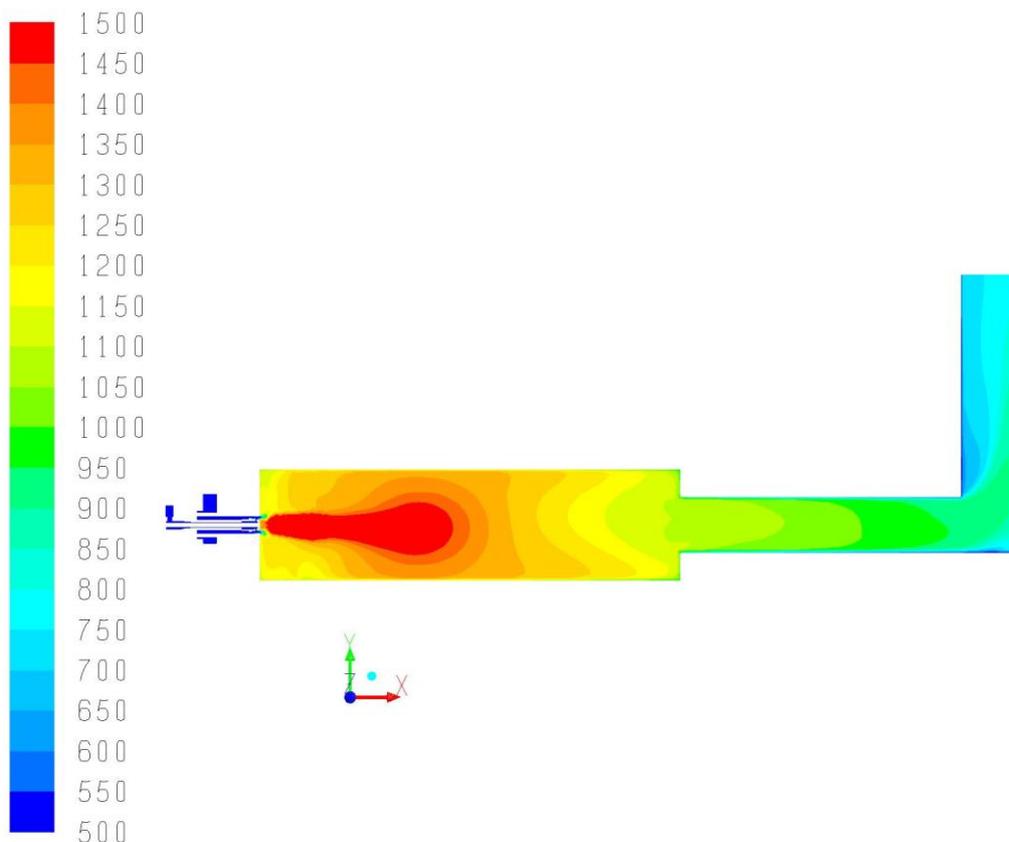


Abbildung 7-1: Simulierter Temperaturverlauf im Schnitt durch den Fluidraum des ersten Entwurfes für den Versuchsstand (Quelle: GWI)

Auf die Simulationsergebnisse des ersten Entwurfes aufbauend, wurde der Abgaskanal wesentlich verlängert, damit sich die gewünschten Kondensationszonen im Abgaskanal einzustellen. Dafür wurde der Abgaskanal in einer schlangenförmigen Form zusammen mit einem angeschlossenen Schornstein aufgebaut, um die abgekühlten, aber noch warmen Abgase über Kopfhöhe auszubringen. In **Abbildung 7-2** ist der simulierte Temperaturverlauf der finalen und auch später umgesetzten Version des Verbrennungsraumes und Abgaskanal dargestellt. Die gewünschten hohen Temperaturen in der Brennkammer werden genauso erreicht, wie die Abkühlung der Verbrennungsabgase im Abgaskanal mit verschiedenen Temperaturbereichen. Diese bilden einerseits die gewünschten Kondensationszonen gut ab, andererseits bieten diese die Möglichkeiten für das An- bzw. Abtempern der Glasproben bei verschiedenen Temperaturen an.

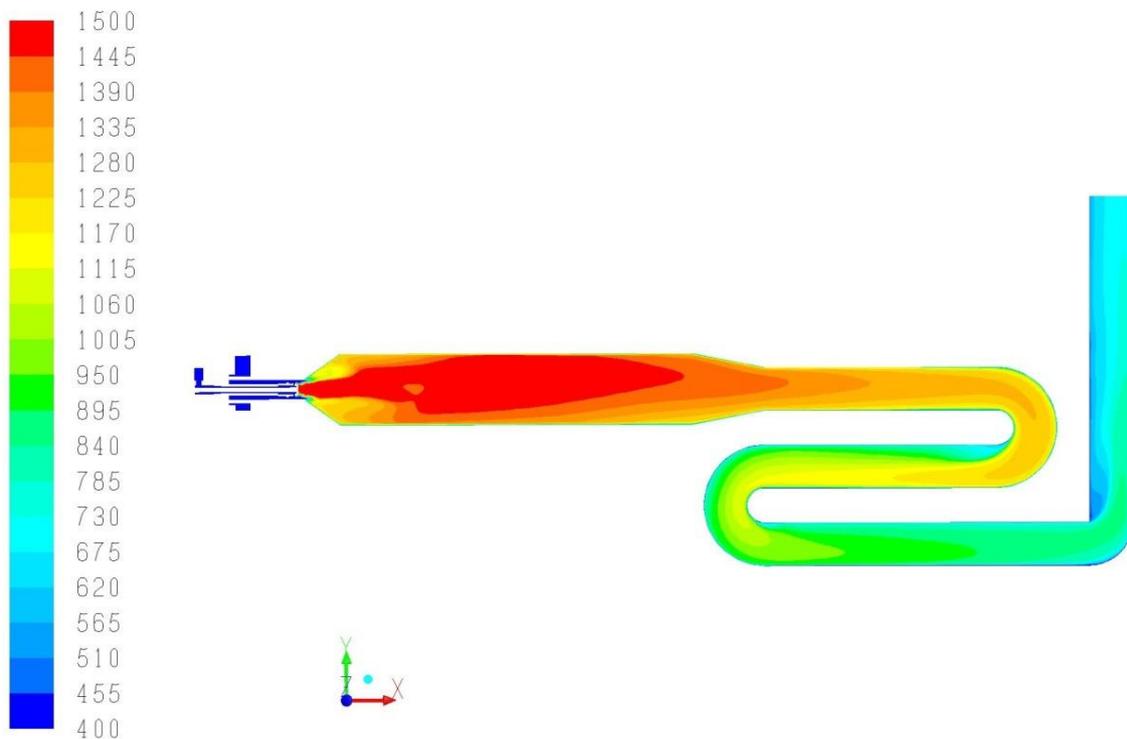


Abbildung 7-2: Simulierter Temperaturverlauf im Schnitt durch den Fluidraum des Versuchsstandes in der finalen Version (Quelle: GWI)

7.2 Abschätzung des Energieverbrauches mit Biogas im Vergleich zu Erdgas als Brenngas

Abbildung 7-3 gibt die Zusammensetzung des Biogases an der NaWaRo-Anlage, über die Versuchszeit gemittelt, wieder. Ausgehend von dieser Zusammensetzung wurden die wichtigsten Kennzahlen der Verbrennung errechnet. Damit lassen sich einfachere Betrachtungen zum Ersatz von fossilen Brennstoffen durch Biogas durchführen.

• Zusammensetzung		
Gasförmiger Brennstoff		
Bestandteil		Vol.-Anteil
Methan	CH ₄	0,522648
Ethen	C ₂ H ₄	0
Ethan	C ₂ H ₆	0
Propan	C ₃ H ₈	0
2-Methylpropan / Isobutan /		
i-Butan	C ₄ H ₁₀	0
n-Butan	C ₄ H ₁₀	0
2-Methylbutan / Isopentan /		
i-Pentan	C ₅ H ₁₂	0
n-Pentan	C ₅ H ₁₂	0
n-Hexane / oder höhere	C ₆ H ₁₄ +	0
n-Heptane	C ₇ H ₁₆	0
Wasser	H ₂ O	0,0137
Kohlenmonoxid	CO	0
Wasserstoff	H ₂	0,0001
Kohlendioxid	CO ₂	0,4555
Stickstoff	N ₂	0,0079
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	0,000052
Sauerstoff	O ₂	0,0001

- $H_u = 5,2 \text{ kWh/m}^3_N$
- $\rho = 1,29 \text{ kg/m}^3_N$
- stöchiometrischer Sauerstoffbedarf = $1,05 \text{ m}^3/\text{m}^3_N$
- stöchiometrischer Luftbedarf (feucht) = $4,08 \text{ m}^3/\text{m}^3_N$
- stöchiometrisches Abgasvolumen (fe, fe) = $6,37 \text{ m}^3/\text{m}^3_N$
- c_p (Abgas) =

Luft (feucht)

- Zusammensetzung
- c_p (feuchte Luft)

	Vol.-%	
	trocken	feucht
Sauerstoffanteil	0,20948	0,20412
Trägergasanteil	0,79052	0,79588
N ₂	0,78102	0,76105
Feuchte (nicht rel. Feuchte)		0,02557
CO ₂	0,0003	0,00029
Argon	0,0092	0,00896

Abbildung 7-3: Zusammensetzung des Brenngases der NaWaRo-Anlage, gemittelt über die Versuchsdauer, und daraus berechnete Eigenschaften des Brenngases (Quelle: HVG)

Unter Zuhilfenahme einer Verbrennungsrechnung und des Regeneratorkammermodells der HVG, das auch eine sehr vereinfachte Wärmebilanz der Glasschmelzwanne mit einschließt, können dann erste Aussagen zur Verbrennung und zum Energieverbrauch gemacht werden. Ausgehend von Randdaten einer realen Wanne (**Abbildung 7-4**) kann dann das wärmetechnische Verhalten beim Ersatz von fossilen Brennstoffen durch erneuerbare Brennstoffe (z. B. Biogas) erschlossen werden. Das industrielle Glasschmelzaggregat schmilzt braunes Behälterglas und der Brennstoffbedarf (Heizöl mit Erdgaszerstäubung) ist bekannt. Ebenso werden die gemessenen Temperaturen als Eckdaten mit dem Berechnungsmodul nachgebildet. Rückt man von der Vorstellung der gleichmäßigen Durchströmung der Regeneratorkammern mit Luft oder Abgas ab und gibt eine ungleichmäßige Durchströmung vor, die an der Anlage auf Grund der Messwerte schon vermutet wurde, so stimmen die gemessenen Temperaturen auch mit den errechneten Maximaltemperaturen überein. Die einzelnen Wärmeströme können so wie in **Abbildung 7-4** bilanziert werden.

- Glasart – Glasfarbe: SKS – braunes Behälterglas
- Wannentyp: U-Flammenwanne
- Energiebedarf zur Herstellung von 196 t/d:
1,032 MWh/t_{Glas} fossil, 0,17 MWh/t_{Glas} elektrisch (EZH) → **1,202 MWh**
im Glas: **0,684** MWh/t_{Glas}
- Fossiler Brennstoff: **Erdgaszerstäubung** mit 10,1 kWh/m³_N (Erdgas)
29,54 m³_N/t_{Glas} = 20,68 kg/t_{Glas} → **0,298** MWh
und **Erdöl** mit 11,42 kWh/kg (Öl)
64,28 kg/t_{Glas} → **0,734** MWh
- Verluste: Wanne – Regenerator – Kamin
0,258 - **0,030** - **0,230** MWh/t_{Glas}
- Temperaturen: T_{Flamme} – Luft rein – Abgas raus
1575 - 1320 - 1385 °C
- Flammenbedeckungsgrad: Öffnungswinkel Öl
20°
- Regeneratorverhalten (gemessen) (gerechnet: gleichmäßige Durchströmung)
zum Regenerator (Abgas): 1385 1348
vom Regenerator (Luft): 1320 1284
(gerechnet: ungleichmäßige Durchströmung)
max. Temp. = gemessen

Abbildung 7-4: Bilanzierung einer realen Glasschmelzanlage als Ausgangspunkt für Betrachtungen des Einflusses von Biogas auf die Verbrennung in einer Glasschmelzwanne (Quelle: HVG)

- Glasart – Glasfarbe: SKS – braunes Behälterglas
- Wannentyp: U-Flammenwanne
- Energiebedarf zur Herstellung von 196 t/d:
1,059 MWh/t_{Glas} fossil, 0,17 MWh/t_{Glas} elektrisch (EZH) → **1,229 MWh**
im Glas: **0,684** MWh/t_{Glas} **Öl → Erdgas:**
+ 2,3 %
- Fossiler Brennstoff: **Erdgas** mit 10,375 kWh/m³_N (Erdgas)
102,1 m³_N/t_{Glas}
- Verluste: Wanne – Regenerator – Kamin
0,258 - **0,030** - **0,327** MWh/t_{Glas}
- Temperaturen: T_{Flamme} – Luft rein – Abgas raus
- 1320 - 1385 °C
- Flammenbedeckungsgrad: Öffnungswinkel Öl – Erdgas -
20 - 18°
- Regeneratorverhalten (gemessen) (gerechnet: gleichmäßige Durchströmung)
zum Regenerator (Abgas): 1348 - 1350
vom Regenerator (Luft): 1284 - 1291
(gerechnet: ungleichmäßige Durchströmung)
max. Temp. = gemessen

Abbildung 7-5: Berechnung der wichtigsten Temperaturen und Wärmeströme zur Beurteilung des Ersatzes von Heizöl durch Erdgas (Quelle: HVG)

Legt man fest, dass der Wärmestrom in das Glasbad konstant bleiben muss, um Glas in der erwünschten Menge und der benötigten Qualität zu erzeugen, so kann man zur Kontrolle das Heizöl durch Erdgas ersetzen und mit Hilfe des Berechnungstools ermitteln, in welche Richtung sich die Temperaturen in den Kammern und bei der Verbrennung ändern bzw. wie sich der Energieverbrauch verändert. **Abbildung 7-5** gibt die Randdaten des neuen Gleichgewichtszustand wieder. Die Temperaturen im Kammerkopf der Regeneratoren (Abgastem-

peratur und Luftvorwärmtemperatur) sind minimal erhöht und der Energiebedarf ist ganz leicht angestiegen. Dies spiegelt die Erfahrungen der Glasindustrie von vor ca. 30 Jahren bei der Umstellung von Heizöl auf Erdgas wider, wobei mit heutiger Brenntechnik dieser geringe Anstieg im Energiebedarf durch an den Brennstoff angepasste Betriebsweise ausgeglichen werden kann.

<ul style="list-style-type: none"> • Glasart – Glasfarbe: SKS – braunes Behälterglas • Wannentyp: U-Flammenwanne • Energiebedarf zur Herstellung von 196 t/d: $1,387 \text{ MWh/t}_{\text{Glas}}$ fossil, $0,17 \text{ MWh/t}_{\text{Glas}}$ elektrisch (EZH) → $1,557 \text{ MWh}$ im Glas: $0,684 \text{ MWh/t}_{\text{Glas}}$ • Fossiler Brennstoff: Biogas mit $5,28 \text{ kWh/m}^3_{\text{N}}$ (Erdgas) $262,7 \text{ m}^3_{\text{N/t}_{\text{Glas}}}$ 	<p>Moderne Brenntechnik</p> <p>Erdgas → Biogas: $+ \approx 10-15 \%$</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Verluste: Wanne – Regenerator – Kamin $0,258 - 0,030 - 0,664 \text{ MWh/t}_{\text{Glas}}$ • Temperaturen: T_{Flamme} – Luft rein – Abgas raus $- 1320 - 1385 \text{ } ^\circ\text{C}$ • Flammenbedeckungsgrad: Öffnungswinkel Öl – Erdgas – Rohbiogas $20 - 18 - 13^\circ$ • Regeneratorverhalten (gemessen) (gerechnet: gleichmäßige Durchströmung) zum Regenerator (Abgas): $1348 - 1350 - 1412$ vom Regenerator (Luft): $1284 - 1291 - 1372$ (gerechnet: ungleichmäßige Durchströmung) max. Temp. = gemessen 	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> Heizwert Energiedichte Flammenbedeckung Wärmestrahlung, c_p der Gase Strömungsgeschwindigkeiten </div> <p>Adiabatische Flammentemperatur: Erdgas → Biogas $\downarrow 100 \text{ K}$</p>

Abbildung 7-6: Veränderung der Temperaturen und des Energiebedarf sowie der Wärmeströme bei Ersatz von Erdgas durch Biogas (Quelle: HVG)

Abbildung 7-6 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen für den Fall, dass das Erdgas vollständig durch Biogas ersetzt wird. Der Flammenbedeckungsgrad (die von der Flamme überstrichene Fläche) wird ohne Anpassung der Brenntechnik kleiner; die Temperaturen im Kammerkopf steigen an, da sich auf Grund der veränderten Zusammensetzung der Abgase sowohl die Wärmekapazität als auch das Strahlungsverhalten der Abgase ändert und die Volumenströme von Luft und Abgas sich erhöhen. Das hat zur Folge, dass das Abgas mehr Wärme aus dem Verbrennungsraum mitnimmt, die Flammentemperatur, repräsentiert durch die adiabatische Flammentemperatur, deutlich sinkt und der Energieverbrauch sich als Folge recht deutlich erhöht. Der mit dem Tool errechnete Mehrverbrauch in der Größenordnung von mehr als 20 % entspricht auch hier der Erfahrung vor ca. 50 Jahren, als man die Glaserzeugung von Schwachgasen auf hochkalorische Brennstoffe (hauptsächlich Heizöl) umstellte. Mit den heutigen Möglichkeiten der Brenntechnik dürfte der Mehrverbrauch bei einem vollständigen Ersatz von Erdgas durch Biogas aber eher in der Größenordnung von 10 – 15 % zu erwarten sein. Führt man einen teilweisen Ersatz von Erdgas durch Biogas in der Größenordnung von 20 % durch und passt die Brenner den neuen Randbedingungen an, so ist zu erwarten, dass der Mehrverbrauch von ca. 2 % schon fast nicht mehr nachweisbar ist, auf Grund der Tonnagesprünge, sich verändernden Scherbenanteile, unterschiedlicher Gemenge- bzw. Scherbenfeuchte bedingt durch die Witterung u. a. m. Die detaillierte Mo-

dellierung der Verbrennung einer Glasschmelzwanne in **Kapitel 7.4** liefert genauere bzw. aussagekräftigere Ergebnisse.

7.3 GWI-Hochtemperaturofen

Zu Beginn der CFD-Simulationen mit dem Hochtemperaturofen wurden verschiedene Kombinationen von Turbulenz-, Verbrennungs- und Strahlungsmodellen getestet und mit den Ergebnissen der Messungen aus **Kapitel 6.6** abgeglichen. Die beste Modellkombination wurde für die Simulation verwendet, welche den Ursprung für die nachfolgend dargestellten Abbildungen bildet.

In **Abbildung 7-7** und **Abbildung 7-8** ist der numerisch abgebildete GWI-Hochtemperaturversuchssofen mit den entsprechenden Anbauten und Kühlrohren dargestellt. Die Rand- und Eingabebedingungen entsprechen denen der Versuche aus **Kapitel 6.6**. Die Temperaturverteilung ist in **Abbildung 7-7** auf einem vertikalen Schnitt durch den gesamten Ofen wiedergegeben, während in **Abbildung 7-8** die Verteilung auf dem horizontalen Schnitt zu sehen ist, welcher zum Vergleich mit den Messungen herangezogen wird. Dieser Schnitt liegt daher auf gleicher Höhe wie die Sondenöffnungen des realen Versuchsofens.

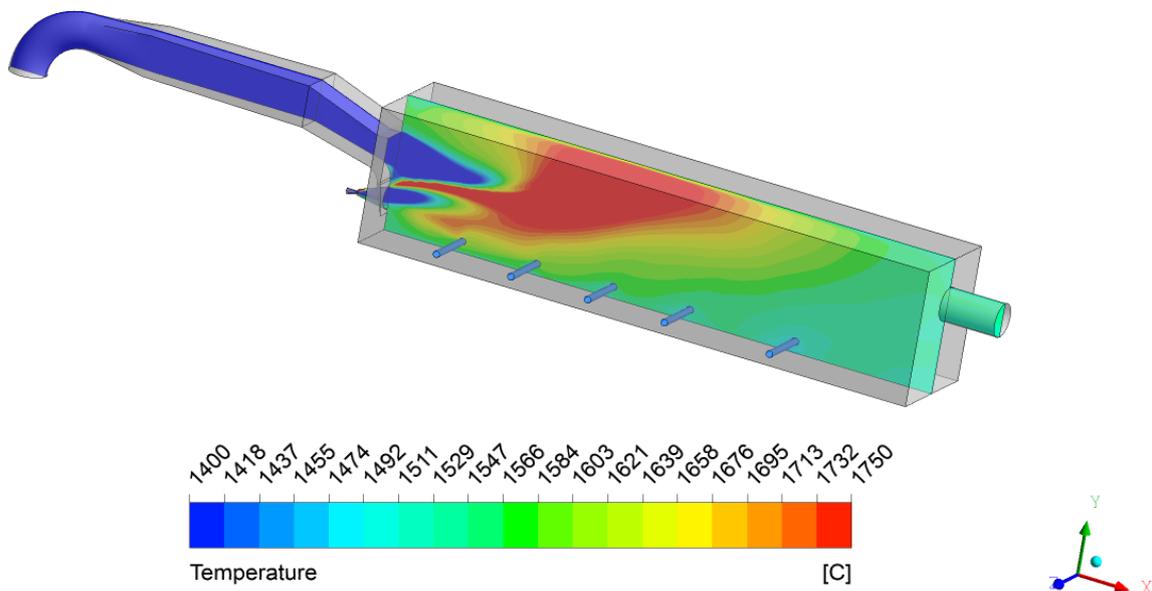


Abbildung 7-7: Temperaturverteilung auf einem vertikalen Schnitt durch den Hochtemperaturofen
(Quelle: GWI)

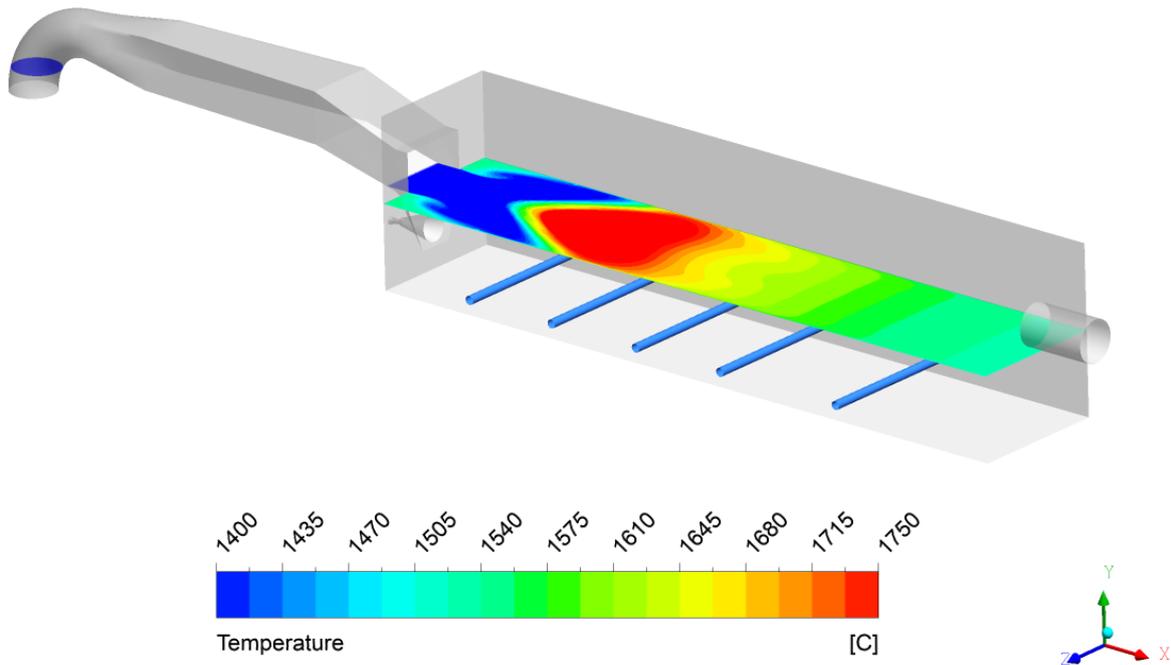


Abbildung 7-8: Temperaturverteilung auf dem horizontalen Schnitt durch den Hochtemperaturofen (Quelle: GWI)

In den folgenden beiden **Abbildung 7-9** und **Abbildung 7-10** sind die Ergebnisse der Simulation im Vergleich zu den gemessenen Werten vom Hochtemperaturofen zu sehen. Beispielhaft werden der Vergleich der Temperaturen und CO-Verteilung angeführt. Sie zeigen eine gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den Messungen und bilden die Grundlage für die Simulationen der U-Flammenwanne in **Kapitel 7.4**.

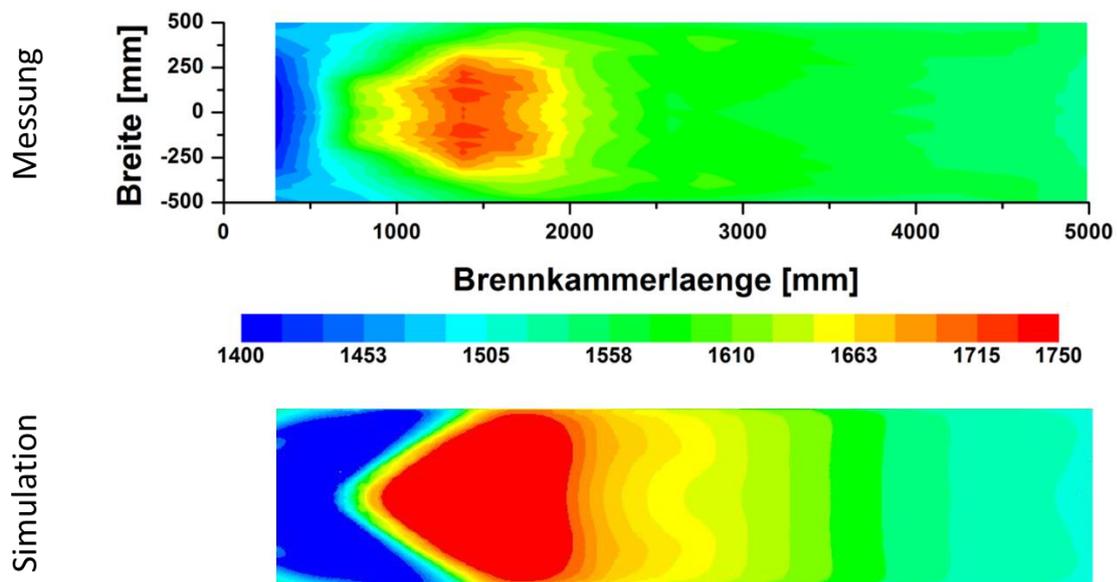


Abbildung 7-9: Vergleich der Temperaturverteilung (75 % CH₄/25 % CO₂) in der Sondenebene von der Messung und Simulation (Quelle: GWI)

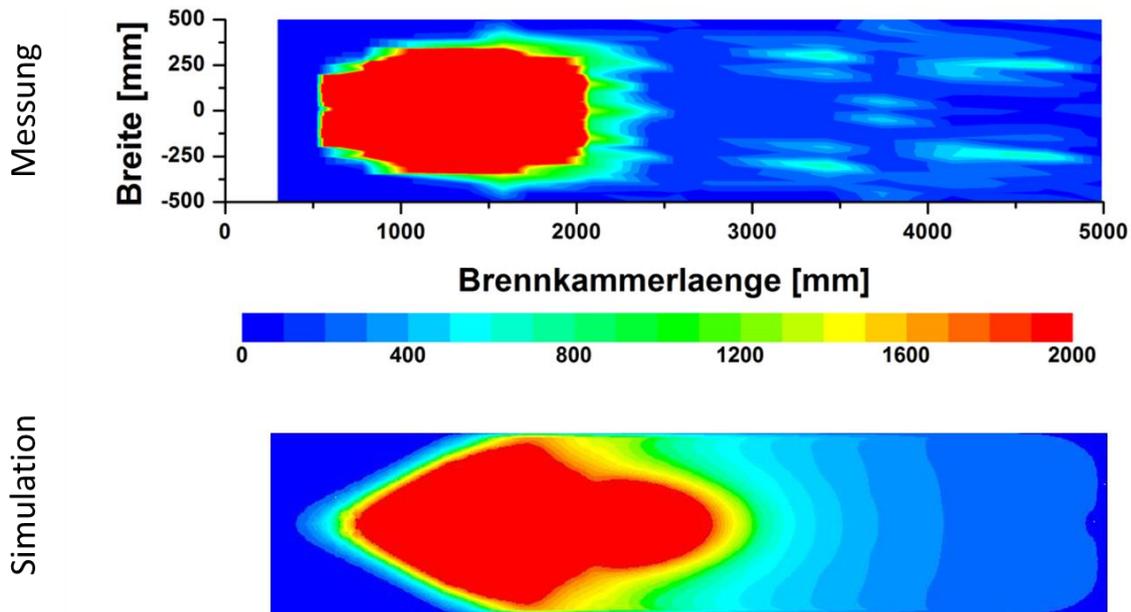


Abbildung 7-10: Vergleich der CO-Verteilung (75 % CH₄/25 % CO₂) in der Sondenebene von der Messung und Simulation (Quelle: GWI)

7.4 U-Flammenwanne

Die numerische Übertragung auf eine Glasschmelzwanne wurde im letzten Arbeitspaket des GWI vollzogen. Dabei wurden die Modellparameter aus den vorher durchgeführten Simulationen des Hochtemperaturofens übernommen und auf die Geometrie einer U-Flammenwanne übertragen. Als Basis diente eine am GWI bereits verwendete Geometrie einer Glasschmelzwanne. Im ersten Schritt wurden zwei CFD-Simulationen berechnet. Einmal mit einer zurzeit üblichen Erdgasbefuerung und einmal mit einer „reinen“ Biogasbefuerung. In beiden Simulationen wurde die gleiche Brennergeometrie verwendet und die Brennstoffe wie folgt abstrahiert. Das Erdgas wurde durch reines Methan ersetzt und das Biogas durch eine Mischung von 65 % Methan und 35 % Kohlendioxid, was einem Biogas aus einer Reststoffverwertungsanlage sehr gut entspricht.

Die Brennerleistung der U-Flammenwanne beträgt dabei 10700 kW bei einer Luftzahl von 1,07 und mit einer Verbrennungsluftvorwärmtemperatur durch den Regenerator von 1400 °C. Die Glasbadoberfläche wurde mit Profilen für die Temperatur und den Emissionsgrad belegt.

In den beiden folgenden Abbildungen ist jeweils ein Vergleich der beiden Simulationen dargestellt. In **Abbildung 7-11** ist die Temperaturverteilung auf einem Schnitt in Brennerhöhe dargestellt. Man kann gut erkennen, dass die Bereiche mit hohen Temperaturen (rot) wesentlich kleiner bei der Biogasverbrennung sind, was in der verdünnten Verbrennung durch den großen Anteil von CO₂ im Brenngas begründet liegt.

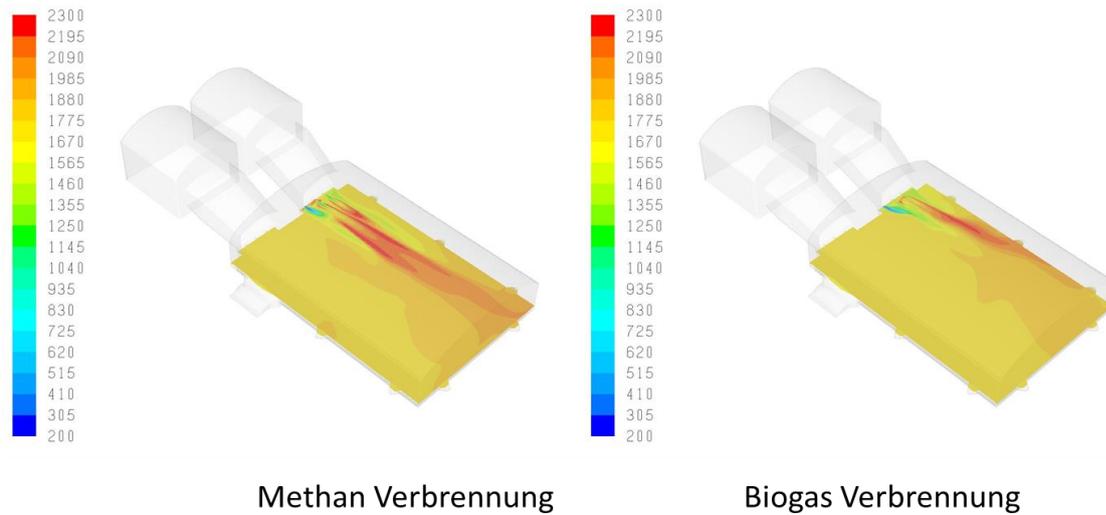


Abbildung 7-11: Temperaturverteilung auf einem Schnitt der U-Flammenwanne in °C (Quelle: GWI)

Die Sauerstoffverteilung auf demselben Schnitt ist in **Abbildung 7-12** dargestellt. Die Maxima der O₂-Konzentration sind bei der Verbrennung von Biogas wesentlich niedriger, was in dem höheren Massenstrom des Brenngases begründet liegt, da die gleiche Leistung anliegt.

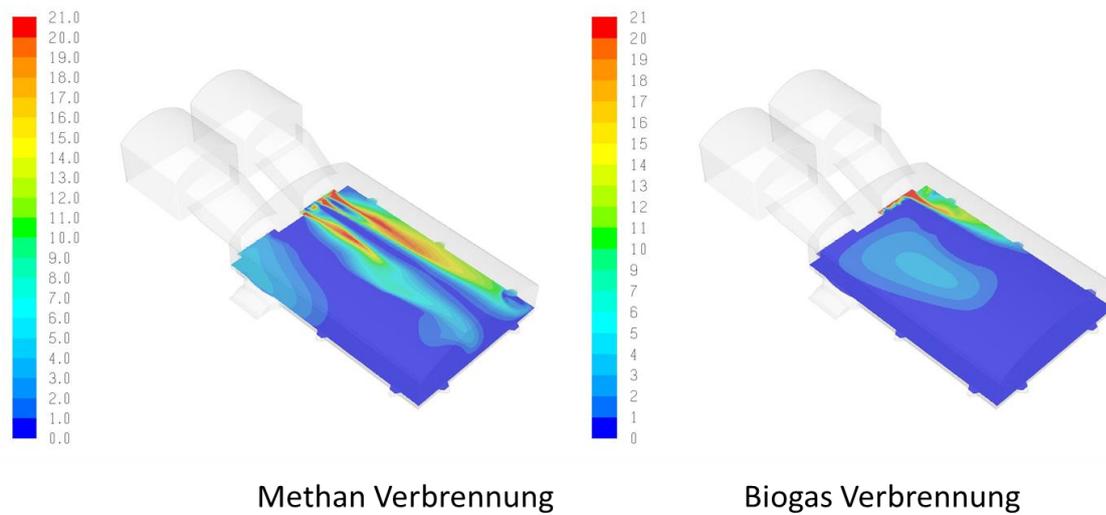


Abbildung 7-12: Verteilung von O_{2,trocken} auf einem Schnitt der U-Flammenwanne in Vol.-% (Quelle: GWI)

Die Energiebilanzen der beiden Simulationen sind in der nachfolgenden **Tabelle 7-1** wiedergegeben. Die Ergebnisse lassen erkennen, dass bei der Verbrennung von Biogas weniger Wärme (ca. 10 %) in das Glasbad eingebracht wird und in gleichem Maße mehr Leistung durch das heiße Abgas aus dem System herausgetragen wird. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Energiebilanzierung der HVG. Bei einer Umstellung auf Biogasz- bzw. -befeuerung muss die Brennertechnik angepasst werden, um den Mehrenergieverbrauch wieder zu reduzieren.

Tabelle 7-1: Vergleich der Energiebilanzen Erdgas- versus Biogasbefuerung

Randbedingung	ERDGAS [kW]	BIOGAS [kW]
Gaseinlässe (Thermisch)	35	62
Luft Ein (Verbrennungsluft)	6178	6238
Abgas Aus	-9535	-10105
Glasbad	-4998	-4490
Wände	-2473	-2451
Reaktionswärme	10746	10710
	-----	-----
Netto	-44	-34

Eine Lösung besteht möglicherweise in dem Ersatz nur eines Teiles des primären Brennstoffs durch Biogas. Dabei könnten die positive Effekte überwiegen. Es können möglicherweise CO₂-Emissionen eingespart werden bei gleichzeitig kaum verändertem Energieeintrag in das Glasbad.

8. Ausblick und offene Fragen

- Was ist mit Oxy-Fuel? Wie sieht es dabei aus?

Verwendet man mehr oder weniger reinen Sauerstoff als Oxidator, so könnten einige Nachteile der Biogase zumindest zum Teil kompensiert (z. B. Anstieg der Flammentemperatur) werden, aber auch einige Vorteile (z. B. geringerer Ausstoß an thermischen NO_x) u. U. ins Gegenteil verkehrt werden. Das Strahlungsverhalten der Flammen und der Wärmeeintrag ins zu erwärmende Gut sind sehr komplexe Vorgänge und von vielen Randbedingungen und Einflüssen abhängig, so dass hier generelle Voraussagen sehr schwierig sind. Die Flammentemperatur, die Konzentration an unterschiedlichen Abgasbestandteilen und den sich daraus ergebenden physikalischen Eigenschaften des Abgases, die benötigte Brenngasmenge zum Eintrag der benötigten Energie und die Strömungsgeschwindigkeiten, die sich im Einsatz verändernden Oberflächen der feuerfesten Materialien und Korrosionsvorgänge, die den Wärmeübergang in das Material und das Strahlungsverhalten verändern können, u. v. m. lassen sich kaum oder schwer rechnerisch erfassen, sodass meist erst die Messung und der Versuch an entsprechenden Industrie- oder Versuchsanlagen verlässliche Daten liefern können und eine abschließende Bewertung von veränderten Brenngasen und/oder Oxidatormedium erlaubt.

- Wie sieht es mit einer Umsetzung an einer realen Glasschmelzwanne mit realer Produktion über einen gewissen Zeitraum aus?

Die in diesem Vorhaben erhaltenen Ergebnisse setzen der industriellen Umsetzung einer Biogaszuführung nichts entgegen. Es muss ein williger Industriepartner gefunden werden. Weder die erschmolzenen Glasproben noch die Reaktionen der getesteten feuerfesten Materialien lassen negative Ergebnisse oder schädliche Auswirkungen durch die Biogasverbrennung erwarten. Auf Grund der niedrigen aber nachweisbaren Fracht von Alkali- und Erdalkalimetallen im Biogas sollten die Zykluszeiten zur Reinigung der Regenerativkammern beibehalten bzw. geringfügig verkürzt werden. Werden aus schmelztechnologisch bedingten Gründen die gesetzlich vorgegebenen Grenzwerte im Abgas mit fossilen Brennstoffen schon fast erreicht bzw. nur schwer eingehalten, muss beim Einsatz von Biogas darauf geachtet werden, dass abhängig vom Rohstoff bei der Biogaserzeugung vor allem bei den Halogeniden und beim Schwefel u. U. der Grenzwert überschritten werden kann. Dann sind entsprechende Gegenmaßnahmen (z. B. Erhöhung der Absorptionsmittel in der Abgasreinigung; Einsatz alternativer Absorptionsmittel; ...) beim Einsatz von Biogas vorzusehen. Einzig die Frage zur Entwicklung des Energieverbrauchs beim Ersatz von Erdgas durch Biogas stellt noch ein gewisses Hemmnis dar. Hier sind noch Optimierungsarbeiten nötig, um Verbrennungs- und Brennertechnik den neuen Bedingungen anzupassen und um den Energieverbrauch so gering wie nur möglich zu halten.

- Wie sieht es mit der Entwicklung hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit aus?

Bedingt durch die nicht vorhersehbare Entwicklung der Preise für fossile Brennstoffe und der staatlichen Unterstützung/Förderung für erneuerbare Energien ist eine Aussage zur Wirtschaftlichkeit zu diesem Zeitpunkt nicht möglich. Allerdings kann aus Imagegründen und unter dem Gesichtspunkt der CO₂-Reduzierung ein Einsatz von Biogas in Thermoprozessanlagen in nächster Zukunft durchaus sinnvoll möglich sein.

- Sind weitere Veröffentlichungen bezüglich genauerer Auswertung der Ergebnisse der Simulationen, der Gläser und Feuerfeststoffe geplant?

Es sind schon weitere fachlich tiefergehende und detailliertere Veröffentlichungen vor allem hinsichtlich Modellierung und Energieverbrauch sowie Modellierung und Verbrennungstechnik aber auch zu den Untersuchungen der Glas- und Feuerfestproben in naher Zukunft geplant oder schon in Arbeit.

9. Projektplan

Der Zeitplan für das Projekt „Biogas-Glas“ (siehe **Abbildung 9-1**) sah eine Projektlaufzeit von Januar 2012 bis Dezember 2013 vor. Dieser Zeitplan wurde von den Partnern eingehalten!

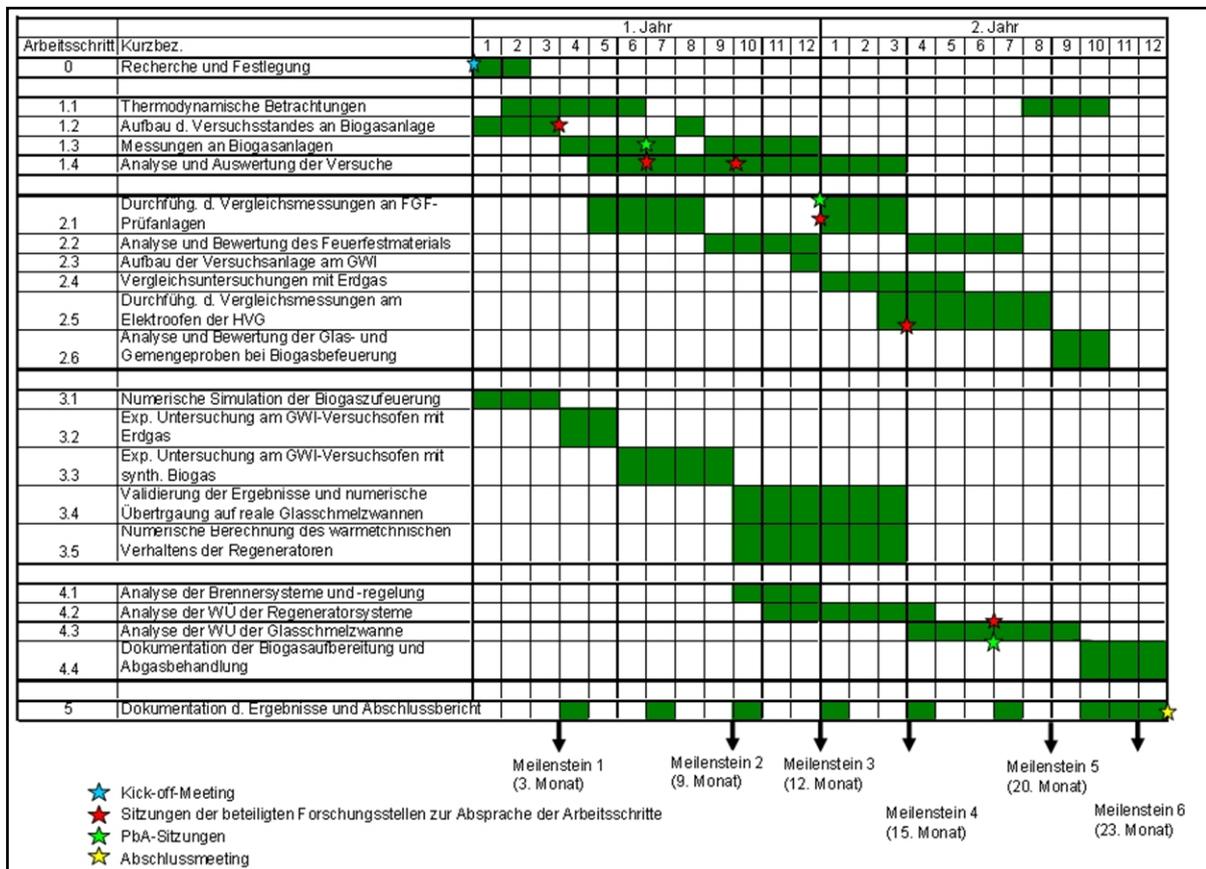


Abbildung 9-1: Zeitplan des Projektes „Biogas-Glas“

Die geplanten Arbeiten konnten wie in dem begutachteten und bewilligten Antrag zeitgemäß durchgeführt werden. Es wurden lediglich Aufgaben innerhalb des Projektzeitraumes aufgrund planerischer Gegebenheiten der industriellen Partner zeitversetzt bzw. verschoben.

Für die bisher durchgeführten Aufbauten, Messungen, Konzeptionen, numerischen Simulationen und Auswertungen der zu untersuchenden Versuche und Versuchsreihen waren die geplanten Mitarbeiter (Techniker und Ingenieure) im beantragten Umfang tätig.

Die zweite Messkampagne wurde auf Grund der sich schwierig gestaltenden Findung einer Biogasanlage mit Abfall- oder Speiserestverwertung (welche sich für 4 Wochen zur Verfügung stellt) von der zweiten Jahreshälfte 2012 auf Mitte 2013 verschoben. Zur Lösung dieses Problems wurden sowohl der Projektbegleitende Ausschuss als auch der Fachverband Biogas mit eingebunden. Dafür wurden die Vergleichsmessungen mit der Erdgasverbrennung am neu konzipierten Versuchsstand vorgezogen und starteten bereits im Februar 2013.

Gegenüberstellung von Forschungszielen und erzielten Ergebnissen

Forschungsziel	Erzieltes Ergebnis
<ul style="list-style-type: none"> • Bestandsaufnahme der genauen Randbedingungen für die nachfolgenden Versuche, Identifizierung und Festlegung der Werte • Verfügbarkeit von Biogasanlagen, einzusetzende Biomassen und für die Anwendung in der Glasindustrie wichtige Bedingungen ermitteln • Standorte von Biogasanlagen mit denen von Glasschmelzwannen abgleichen 	<ul style="list-style-type: none"> • Es wurden konkrete Randbedingungen, Parameter und Werte für die Versuche von den Partnern festgelegt • Eine Recherche wurde durchgeführt und die Kompositionen ermittelt • Die Standortsituation in D wurde betrachtet und analysiert
<ul style="list-style-type: none"> • Thermodynamische Betrachtungen der Reaktionen zwischen Biogas und Feuerfestwerkstoffen sowie Gemengekomponenten • Aufbau des Versuchstandes • Durchführung der Messungen an Biogasanlagen • Analyse und Auswertung der Versuche 	<ul style="list-style-type: none"> • Berechnungen zur Simulation der thermochemischen Reaktionen unter Beteiligung reaktiver Biogasbestandteile sind erfolgt • Ein neuer mobiler Versuchstand wurde konzipiert, gebaut und erfolgreich bei mehreren Messungen an Biogasanlagen betrieben • 4 bis 5-wöchige Messungen wurden an zwei Biogasanlagen, die unterschiedliche Rohstoffe fermentieren (NaWaRo und Resteverwertung), durchgeführt: Glasproben erschmelzen, verbrennungstechnische Untersuchungen, Prüfen von unterschiedlichsten feuerfesten Materialien, Brenngas und Abgas charakterisieren • Die Analyse der Versuche wurde in detaillierte Weise vollzogen
<ul style="list-style-type: none"> • Durchführung von Vergleichsuntersuchungen an den Prüf- und Versuchseinrichtungen der FGF • Analyse, Prüfung und Auswertung der Beeinflussung des Feuerfestmaterials nach der Biogasbefuerung • Aufbau des Versuchstandes am GWI und Durchführung von 	<ul style="list-style-type: none"> • Standardisierte Vergleichsuntersuchungen vor allem zur Verifizierung der chemischen Korrosion sind erfolgt • Die Feuerfestmaterialien wurden auf Veränderungen ihrer wesentlichen Materialeigenschaften hin untersucht • Die Vergleichsschmelzen mit Erdgas H als Brenngas wurden durchgeführt

<p>Vergleichsmessungen mit Erdgas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Durchführung von ergänzenden, ausgewählten Vergleichsmessungen am Elektroofen der HVG • Analyse und Bewertung der Beeinflussung der Glas- und Gemengeproben bei der Biogasbefeuerung 	<ul style="list-style-type: none"> • Vergleichsschmelzen am Elektroofen der HVG sind erfolgt • Farbmessung und nass-chemische Analyse der erschmolzenen Glasproben wurden durchgeführt, um den Einfluss des Biogases auf industrielle Gemenge zu untersuchen.
<ul style="list-style-type: none"> • Numerische Simulation der Biogaszufuehrung am GWI-Versuchssofen • Durchführung von experimentellen Untersuchungen am Hochtemperaturofen mit Erdgas • Durchführung von experimentellen Untersuchungen am Hochtemperaturofen mit synthetischem Biogas • Validierung der Ergebnisse der Biogasbefeuerung und numerische Übertragung auf reale Glasschmelzwannen • Numerische Simulation des wärmetechnischen Verhaltens der Wärmerückgewinnungsanlagen (Regeneratoren) 	<ul style="list-style-type: none"> • Numerische Simulation zur Validierung der Modellkombinationen des Hochtemperaturversuchssofens und einer realen Glasschmelzwanne wurden durchgeführt • Sowohl die Untersuchungen mit Messsonden des GWI als auch mit dem Spektralradiometer der HVG wurden für Erdgas und synthetisches Biogas durchgeführt • Mit dem Regeneratormodell der HVG und einem sehr einfachen Modul zur Berechnung des Verhaltens der Glasschmelzwanne wurde das verbrennungstechnische Verhalten und der Energieverbrauch einer Glasschmelzanlage mit unterschiedlichen Brenngasen abgeschätzt
<ul style="list-style-type: none"> • Analyse der Brennersysteme und Brennerregelung • Analyse der Regeneratorsysteme • Analyse der Wärmeübertragung • Dokumentation der Biogasaufbereitung bzw. der erforderlichen Abgasbehandlung 	<ul style="list-style-type: none"> • Mit dem Regeneratormodell der HVG berechnet • Im Rahmen der Messungen der Brenngaszusammensetzung und der Begleitstoffe sowie der angefallenen Kondensate erledigt

10. Nutzen der Forschungsergebnisse

Die Zusammenarbeit des Gas- und Wärme-Institut Essen e. V., der Hüttentechnischen Vereinigung der deutschen Glasindustrie e. V. und der Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V. gewährleistete eine fach- und branchenübergreifende sowie umfassende Aufarbeitung der Fragestellung bzw. der Zielstellung des Projektes. Über die beteiligten Gesellschaften ist auch ein schneller Transfer der Ergebnisse zu den Betreibern der jeweiligen Branche gegeben. Auf Grund der unterschiedlichen, sich ergänzenden Sach- und Fachkenntnisse sowie einer branchenübergreifenden Herangehensweise sind eine maximale Erfolgsquote und ein Transfer der Ergebnisse in weitere Branchen sichergestellt. Die drei Forschungsvereinigungen haben dabei die theoretischen, numerischen, labor- und messtechnischen Untersuchungen in enger Abstimmung mit den Firmen des Projekt begleitenden Ausschusses durchgeführt. Diese Diskussionen sorgen auch dafür, dass erste Ergebnisse den beteiligten Firmen sehr schnell zur Verfügung stehen. Die Gewährleistung der praktischen Umsetzbarkeit wird durch die beteiligten Firmen aus den unterschiedlichsten Bereichen (Ofenbau, Brennerhersteller, Wannenbetreiber, Biogasanlagenhersteller und -betreiber, Hersteller von Feuerfestmaterialien etc.) und ihre Teilnahme an den Sitzungen der Projekt begleitenden Arbeitsgruppe garantiert.

Bisherige und in 2013 geplante Tätigkeiten zum Ergebnistransfer:

Bisher wurden zu Beginn des Projektes (Februar 2012) ein Kick-Off-Meeting und zwei weitere Sitzungen (Juli 2012 während der 1. Messkampagne in Mühlacker und Februar 2013 während der Erdgasvergleichsmessungen am GWI) mit dem projektbegleitenden Ausschuss zur Absprache der geplanten Arbeiten durchgeführt. Eine abschließende Sitzung im Dezember 2013 führte alle Teilnehmer der Projektgruppe noch einmal zusammen, in der die positiven Ergebnisse des Forschungsprojektes den unterschiedlichen Sparten (Glashersteller, Ofenbauer, FF-Hersteller, Biogaserzeuger, ...) dargestellt wurden.

Weiterhin fanden zahlreiche Gespräche mit beteiligten Industrieunternehmen und Biogasanlagenbetreibern statt.

Der wissenschaftliche Beirat der HVG wurde bei seiner jährlichen Sitzung im März in den Jahren 2012 bis 2014 über die aktuellen Entwicklungen im Rahmen des Forschungsvorhabens unterrichtet. In den Tätigkeitsberichten der Jahre 2012 und 2013 der HVG und des GWI wurde ebenfalls über den Stand der Arbeiten berichtet.

Die Aufsichtsgremien des GWI und der FGF wurden regelmäßig über die Arbeiten informiert. Eine Auflistung der bisher erfolgten Vorträge, Veröffentlichungen und von Messeauftritten ist in **Kapitel 11** angegeben.

10.1 Wissenschaftlich-technischer Nutzen

Die Verwendungsmöglichkeit von grob gereinigtem Biogas als Brenngas für industrielle Thermoprozessanlagen konnte prinzipiell nachgewiesen werden.

Die abgeschlossenen Untersuchungen werden helfen, viele offene Fragen hinsichtlich des Nutzungs- und Gefährdungspotentials von Biogas in industriellen Thermoprozessanlagen zu beantworten. Auf Grund des glücklichen Umstandes, dass zwei „Extreme“ der Biogaserzeugung (NaWaRo-Anlage mit sehr homogenen Rohstoffen und Resteverwertung mit sehr inhomogenen und schwankenden Eigenschaften versehenen Rohstoffen) zu völlig verschiedenen Jahreszeiten (Anlage 1 im Hochsommer, Anlage 2 im Spätherbst) untersucht wurden, konnten viele Fragen der Betreiber von industriellen Thermoprozessanlagen zur Stabilität, Homogenität und Qualität des Brennstoffes Biogas in zufriedenstellendem Maße beantwortet werden. Auch der Fragenkomplex „Verunreinigungen“ und Spurenelemente im Brenngas und etwaige Folgen für Anlagen und Produkte konnte zumindest für die Glasherstellung, sowohl hinsichtlich des Einflusses auf die Glasqualität als auch auf die Korrosion von feuerfesten Materialien, zufriedenstellend behandelt und beantwortet werden. Ein Transfer dieser Ergebnisse auch auf andere, entsprechende Produktionsprozesse ist in vielen Bereichen der Thermoprozessfeuerungen möglich.

Die Untersuchungen haben aber auch gezeigt, dass insbesondere hinsichtlich der Anpassung der Brennertechnik noch ergänzende Arbeiten nötig sind. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens, in dem eine Anpassung der Brenner- und Verbrennungstechnik noch nicht untersucht wurde, zeigte sich jedoch, dass zur Minimierung des Energieverbrauchs bzw. der Aufrechterhaltung der schon geringen Energieverbräuche und dass zum optimalen Wärmeeintrag ins das zu erwärmende Gut noch fortführende Arbeiten und Optimierungsschritte sowie Anpassungsarbeiten nötig sind.

10.2 Wirtschaftlicher Nutzen für KMU

Glaswannenbetreiber sind oft klein- und mittelständische Unternehmen und in ländlichen Gebieten ansässig. Dort liegt auch der Standort der zahlreich gebauten und geplanten Biogasanlagen in Deutschland, die in den meisten Fällen KMU sind.

Die Nutzung von grob gereinigtem, minimal aufbereitetem Biogas erhöht die Effektivität der Biogasanlagen (da eine aufwändige Konditionierung oder Verstromung entfällt) und schont damit nachhaltig die Umwelt, da der Primärenergieträger Erdgas und/oder Öl durch einen alternativen, erneuerbaren Energieträger ersetzt wird. Damit rückt die Einhaltung der Klimaschutzziele der Bundesregierung ein Stück näher.

Ein weiterer Aspekt ist die Gewährleistung der Versorgungssicherheit mit Brennstoff. Durch die immer unsicherer werdende Lage bezüglich der Gewährleistung der Erdgaslieferungen sind immer mehr Betreiber von Thermoprozessanlagen bemüht, teure Back-up-Lösungen, beispielsweise mit Flüssiggas, zur Weiterführung ihrer Produktion zu realisieren. Die dezentrale Biogasbefuerung mittels einer Biogasanlage bietet hierfür eine gute, klimafreundliche und nachhaltige Alternative.

Die Hersteller von feuerfesten keramischen Werkstoffen profitieren von den Untersuchungsergebnissen nach Befeuerung ihrer Produkte mit den schwach gereinigten Biogasen. Sie werden dadurch in die Lage versetzt, Modifizierungen an bestehenden Werkstoffen vorzunehmen bzw. an der Entwicklung völlig neuer Werkstoffkonzepte zu arbeiten, die der Befeuerung mit alternativem Brenngas einen höheren Korrosionswiderstand entgegenstellen und lange Einsatzzeiten garantieren.

Die in diesem Projekt erzielten Ergebnisse geben den Glaswannen- und Biogasanlagenbetreibern bzw. Biogasbauern ein Werkzeug an die Hand, die Biogasbefeuerung in ihren Aggregaten zu realisieren. Es wird hier aufgezeigt, mit welchen Auswirkungen zu rechnen bzw. wie diesen zu begegnen ist; zum Beispiel durch eine gezielte Reinigung des Biogases von den störenden Komponenten, eine entsprechende Abgasbehandlung und eventuell erforderliche Brennermodifikationen.

Von diesen Ergebnissen profitieren ebenfalls die angrenzenden Industriezweige, wie Hersteller von Feuerfestmaterial, Brennern, Mess- und Regeltechnik, Biogasanlagen und den entsprechenden Zubehörkomponenten, da sich damit neue Geschäftsfelder ergeben und diese Ergebnisse auch in andere Industriezweige wie die Keramik-, Ziegel-, Zement-, Stahl-, NE-Metall- und Rohstoffindustrie übertragen werden können. Somit sind die hier erzielten Ergebnisse einem großen Nutzerkreis von Thermoprozessanlagen- und Biogasanlagenbetreibern zugänglich und fördern den innovativen Know-how-Vorsprung des Standortes Deutschland.

Die Bundesregierung hat sich als Ziel gesetzt, bis 2020 18 % des Endenergiebedarfs aus erneuerbaren Energien bereitzustellen und gegenüber 1990 den Treibhausgasausstoß um 40 % zu senken. Ab 2012 kommt der CO₂-Handel auch für Glaswannenbetreiber zum Tragen. Das kann gerade für klein- und mittelständische Betriebe zu existenziellen Problemen führen, da das Schmelzen von Glas bis zu 80 % des Energieeinsatzes bei der Glasproduktion benötigt. Durch die Möglichkeit, den Primärenergieträger Erdgas und/oder Öl durch erneuerbare Energien, wie z. B. Biogas zu ersetzen, können die Glaswannenbetreiber den relevanten CO₂-Ausstoß drastisch reduzieren, wettbewerbsfähig bleiben und somit auch Arbeitsplätze sichern. Weiterhin wird die Umwelt nachhaltig durch die Reduzierung der CO₂-Emissionen geschont.

Die Ergebnisse, die im Rahmen dieses Forschungsprojektes erzielt werden, verschaffen dem Standort Deutschland und damit vor allem klein- und mittelständischen Unternehmen, die sich meist keine eigene FuE-Abteilung leisten können, einen deutlichen Know-how-Vorsprung bei der Nutzung von Rohbiogas in Thermoprozessanlagen.

Durch die Klärung der Fragen bezüglich Auswirkungen auf die Gesamtheit des Glaschmelzprozesses aber auch auf die einzelnen Anlagenkomponenten können die beteiligten Industriezweige neue Aufgabenfelder erschließen, neue Produkte entwickeln und somit ihre Wettbewerbsfähigkeit sichern und sich gegenüber der Konkurrenz durch fundiertes Wissen abgrenzen.

11. Veröffentlichungen

Die nachfolgenden Veröffentlichungen sind während der Laufzeit des Projektes publiziert worden:

- Martin, M.: Biogasbefeuerung in der Glasproduktion. Biogas Journal, 1, 2013.
- Dannert, C., Simmat, R., Wuthnow, H.: Forschungsgemeinschaft Feuerfest e.V. - Forschung und Innovation in der Schlüsselindustrie Feuerfest. Gaswärme international, 4, 2013.
- Wuthnow, H., Dannert, C.: Refractory Materials in Glass Melting Furnaces Fired With Biogas. 56th Intern. Colloquium on Refractories, September 25th-26th 2013, Aachen, 108-111.
- Wuthnow, H.: Biogas in der Glasproduktion. Markt und Mittelstand, 12/2013-01/2014.

Das Projekt wurde auf folgenden Messen/Konferenzen/Tagungen/Fachsitzungen (zum Teil mit mehreren Vorträgen auf einer Veranstaltung) präsentiert:

- Glasstec, Düsseldorf, 20. - 23. Oktober 2012
- Fachausschuss II und VI der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft e. V., Würzburg, 12. März 2013
- 20. Innovationstag Mittelstand des BMWi, Berlin, 16. Mai 2013
- Fachausschuss 6 „Werkstoffanwendung“ der Deutschen Keramischen Gesellschaft e.V., Höhr-Grenzhausen, 16.05.2013
- 87. Glastechnische Tagung, Bremen, 27. - 29. Mai 2013.
- 23rd International Congress on Glass der International Commission on Glass, Prag, 01.-05. Juli 2013
- Fachausschuss II und VI der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft e. V., Halle, 19. März 2014

Weitere Veröffentlichungen und Vorträge sind sowohl für das Jahr 2014 eingereicht als auch geplant. Unter anderem:

- REFRA&HITHERM 2014, Prag, Tschechien, 13 - 14. Mai 2014
- 88. Glastechnische Tagung der DGG, Glass & Optical Materials Division Annual Meeting der American Ceramic Society, 10th International Conference on Advances in Fusion and Processing of Glass, Aachen, 25. - 30. Mai 2014
- 42nd IFRF TOTeM, Velsen Noord, Niederlande, 24. - 25. Juni 2014
- 12th ESG Conference der European Society on Glass, Parma, 21. - 24. September 2014
- 10th European Conference INFUB, Gaia (Porto), Portugal, 07. - 10. April 2015

Darüber hinaus ist die Bereitstellung des Abschlussberichtes im Downloadbereich der Internetseiten des GWI, der HVG und der FGF fest eingeplant.

12. Danksagung

Die Autoren bedanken sich an dieser Stelle bei den Partnern des Projekt begleitenden Ausschusses, durch deren Mitarbeit und unentgeltliche Bereitstellung von Materialien und Personal das Projekt durchgeführt werden konnte. Der Dank gilt auch der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) für die finanzielle Unterstützung durch Haushaltsmittel des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi).

Besonderer Dank gebührt auch den Betreibern und Mitarbeitern der beiden Biogasanlagen, an denen die jeweils mehrwöchigen Untersuchungen und Prüfungen durchgeführt wurden, für Ihre Bereitschaft und Unterstützung der Projektarbeiten.

Die durchführenden Forschungsvereinigungen bedanken sich auch für die Bereitstellung einer Messeinheit (Lambda-Sonde) bei der STG Combustion Control GmbH & Co KG, Cottbus, und bei allen Herstellern von feuerfesten Materialien, die entsprechende Materialproben für die Untersuchungen zur Verfügung stellten. Weiterer Dank gilt der Firma Feuerfesttechnik Möhring GmbH, Recklinghausen, für die Hilfe bei der Auskleidung des mobilen Versuchstandes mit Feuerfestbeton und Feuerfeststeinen.

13. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Energieverbrauch von 123 ausgewählten Behälterglaswannen nach [4]; die Daten sind auf einen Scherbengehalt von 50 % normiert	5
Abbildung 2-2: Biogaseinspeiseanlagen in Deutschland (Stand November 2013): 130 Anlagen in Betrieb, 24 im Bau, 22 geplant, 8 gestoppt (204 Anlagen in D erfasst bis 2014) [9]	6
Abbildung 2-3: Rohbiogasausbeuten und Methangehalte typischer Substrate bezogen auf Frischmasse [13].....	9
Abbildung 2-4: System $KCl-K_2SO_4-MgCl_2-MgSO_4$ [33]	13
Abbildung 2-5: System $SiO_2-2Na_2O-SiO_2$ (links) nach [34] und System $SiO_2-K_2O-SiO_2$ (rechts) nach [35].....	13
Abbildung 2-6: System $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ nach [38]	15
Abbildung 2-7: System $K_2O-Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ nach [39]	15
Abbildung 4-1: Generelles Prinzip der Biogaserzeugung und –aufbereitung zur Einspeisung als Bioerdgas (Quelle: HVG)	27
Abbildung 5-1: Versuchstand auf dem Gelände der Biomethananlage der Stadtwerke Mühlacker (Quelle: GWI).....	28
Abbildung 5-2: Schema der Brennkammer mit Abgaskanal (Quelle: GWI)	29
Abbildung 5-3: Abgaskanal mit Probenöffnungen (Quelle: GWI)	29
Abbildung 5-4: GWI-Hochtemperaturversuchsanlage (Quelle: GWI).....	30
Abbildung 5-5: Messplan der Feldmessungen (Quelle: GWI)	31
Abbildung 5-6: Messebene am GWI-Versuchsstand (Quelle: GWI).....	32
Abbildung 5-7: Schematische Darstellung eines Thermoelement-Messkreises [69]	33
Abbildung 5-8: Funktionsprinzip eines NDIR-Photometers [69].....	34
Abbildung 5-9: Funktionsprinzip eines NDUV-Photometers [69]	34
Abbildung 5-10: Aufbau der Sensormesskammer des O_2 -Messgerätes [70]	35
Abbildung 5-11: Untersuchte Industriegemenge (Quelle: HVG)	36
Abbildung 5-12: Glasguss vor Ort.....	37
Abbildung 5-13: Tempern einer Grün-, Braun und Floatglasprobe im Abgaskanal.....	37
Abbildung 5-14: Messung der Hauptinhaltsstoffe der Produktgase mit dem ORSAT-Apparat	39
Abbildung 5-15: Verteilung der Messstellen in der Versuchsanlage und Entnahmestellen für Abgas	39
Abbildung 5-16: Prinzipskizze des optischen Weges des Spektralradiometer der HVG.....	44
Abbildung 5-17: Spektralradiometer der HVG im Einsatz am Hochtemperaturofen des GWI	44
Abbildung 5-18: Absorptionsbanden von Gasbestandteilen bei 1000°C.....	46
Abbildung 5-19: Allgemeine Ablaufstruktur einer numerischen Strömungssimulation.....	47
Abbildung 6-1: Messplan für den 4-wöchigen Versuchszeitraum an der NaWaRo-Anlage	51
Abbildung 6-2: Zeitliches Konzentrationsprofil des Rohbiogases aus der Messdatenerfassung der NaWaRo-Anlage	52
Abbildung 6-3: Konzentrationsverlauf im Abgas über mehrere Tage – NaWaRo-Anlage.....	52

Abbildung 6-4: Mit Hilfe des Versuchsofens erschmolzene Gläser mit Biogas der NaWaRo-Anlage.....	54
Abbildung 6-5: Ergebnisse der vergleichenden Methan-Bestimmung mit den unterschiedlichen Messmethoden mit chemischen Sensoren (vor PSA), ORSAT und Raman-Spektroskopie (Ramona).....	54
Abbildung 6-6: Bei den Messungen an der NaWaRo-Anlage eingesetzte Raman-Sonde	55
Abbildung 6-7: Mit der Raman-Sonde ermittelte Zusammensetzung des Brenngases über den Messzeitraum von 12 Tagen	55
Abbildung 6-8: Tag-Nacht-Verlauf der Verbrennungsstrecke	56
Abbildung 6-9: Messung der Abgaszusammensetzung mit der Raman-Spektroskopie	57
Abbildung 6-10: Ergebnisse der Untersuchung verschiedener Produktgase an der NaWaRo-Anlage mit Raman-Spektroskopie	57
Abbildung 6-11: Feuerfestwerkstoffe aus einer geöffneten Kammer im heißen Zustand vor der Entnahme.....	59
Abbildung 6-12: Gefügedarstellung eines ungebrauchten Silikasteins im Auflicht.....	59
Abbildung 6-13: Verhalten des Silikamörtels gegenüber Rohbiogasbestandteilen.	60
Abbildung 6-14: Verhalten des Magnesia-Zirkon-Werkstoffes gegenüber Rohbiogasbestandteilen.....	61
Abbildung 6-15: Gleichgewichtsreaktionen zwischen Magnesia-Zirkonmaterial und Rohbiogasbestandteilen.....	62
Abbildung 6-16: Verhalten von Magnesia-Mörtel gegenüber Rohbiogasbestandteilen.....	62
Abbildung 6-17: Werkstoffoberfläche von ungebrauchtem AZS nach der Befuerung.....	63
Abbildung 6-18: Werkstoffgefüge eines erdgasbefeuerten Silikamaterials.	64
Abbildung 6-19: Verhalten eines bisher mit Erdgas befeuerten Silikamaterials gegenüber Rohbiogasbestandteilen.....	64
Abbildung 6-20: Verhalten eines bisher mit Erdgas befeuerten AZS-Materials gegenüber Rohbiogasbestandteilen.....	65
Abbildung 6-21: Gleichgewichtsreaktionen zwischen dem bisher mit Erdgas befeuerten AZS-Material und Rohbiogasbestandteilen.....	66
Abbildung 6-22: Verhalten eines bisher mit Erdgas befeuerten Magnesiamaterials gegenüber Rohbiogasbestandteilen.....	66
Abbildung 6-23: Glasproben, mit Erdgas als Referenz für die Biogasbefuerung erschmolzen	68
Abbildung 6-24: Zeitliches Konzentrationsprofil des Rohbiogases aus der Messdatenerfassung der Reststoffverwertungsanlage	69
Abbildung 6-25: Konzentrationsverlauf im Abgas über mehrere Tage – Reststoffverwertungsanlage	70
Abbildung 6-26: Glasproben, mit dem Biogas der Resteverwertung erschmolzen.....	71
Abbildung 6-27: Die für die Messung in der Resteverwertung optimierte Raman-Sonde (mit gelben Laser-Aufkleber) im Messcontainer	72

Abbildung 6-28: Zusammensetzung der verschiedenen Produktgase in der Resteverwertung, gemessen mit der verbesserten Raman-Sonde	72
Abbildung 6-29: Zeitlicher Verlauf der Gehalte einzelner Inhaltstoffe des Brenngases an der Biogasanlage zur Resteverwertung.....	73
Abbildung 6-30: Bindephase und Feinanteil eines Silikamaterials nach der Befeuerung mit Rohbiogas.....	74
Abbildung 6-31: Forsterit-Kristallite und Baddeleyit (weiß) im Gefüge eines Magnesia-Zirkon-Werkstoffes.....	75
Abbildung 6-32: AZS-Werkstoff mit ausgetretener Silikatphase flächig bedeckt.....	76
Abbildung 6-33: Verhalten eines bisher mit Erdgas befeuerten Silikamaterials gegenüber Rohbiogasbestandteilen.....	77
Abbildung 6-34: Verhalten eines bisher mit Erdgas befeuerten AZS-Materials gegenüber Rohbiogasbestandteilen.....	78
Abbildung 6-35: Besonders starke Kondensation und Ablagerung von hellen Sulfatsalzen auf dem Topfstein.....	79
Abbildung 6-36: Glasproben, im Elektroofen der HVG erschmolzen	80
Abbildung 6-37: Hauptinhaltsstoffe der verwendeten Brenngase	81
Abbildung 6-38: Inhaltsstoffe der Brenngase im Spurenbereich.....	82
Abbildung 6-39: Spurenelemente in der Kondensaten der Kühlfallen zur Trocknung und Vorreinigung der Rohbiogase.....	82
Abbildung 6-40: Ausgesuchte Ergebnisse der Abgasmessungen mit den Messverfahren und –möglichkeiten des Messanhängers der HVG	83
Abbildung 6-41: Ergebnisse der Farbortbestimmung im Vergleich.....	85
Abbildung 6-42: Eisenspezies und Gesamteisen.....	86
Abbildung 6-43: Gehalte von Gesamteisen und Aluminium in den erschmolzenen Gläsern..	86
Abbildung 6-44: Temperaturverteilung Feldmessung mit 100% Erdgas	89
Abbildung 6-45: Temperaturverteilung Feldmessung mit 75% Erdgas und 25% Kohlendioxid	89
Abbildung 6-46: Temperaturverteilung Feldmessung mit 50% Erdgas und 50% Kohlendioxid	89
Abbildung 6-47: NO-Verteilung Feldmessung mit 100% Erdgas.....	90
Abbildung 6-48: NO-Verteilung Feldmessung mit 75% Erdgas und 25% Kohlendioxid.....	90
Abbildung 6-49: NO-Verteilung Feldmessung mit 50% Erdgas und 50% Kohlendioxid.....	90
Abbildung 6-50: Darstellung der korrodierten Gefügebereiche am AZS- (links) und Mullit-Material (rechts) mit blauem Farbindikator in der Salzschmelze	91
Abbildung 6-51: Flammenstrahlung der Flamme/Reaktionszone mit Erdgas H als Brenngas und Luft als Oxidator	93
Abbildung 6-52: Flammenstrahlung der Flamme/Reaktionszone mit verdünntem (25 Vol.-% CO ₂) Erdgas H als Brenngas und Luft als Oxidator; simuliert die Zumischung von Biogas zu Erdgas	93

Abbildung 6-53: Flammenstrahlung der Flamme/Reaktionszone mit verdünntem (50 Vol.-% CO ₂)Erdgas H als Brenngas und Luft als Oxidator; simuliert synthetisches Biogas und entspricht in etwa der Gaszusammensetzung des Biogases an der NaWaRo-Anlage.....	94
Abbildung 7-1: Simulierter Temperaturverlauf im Schnitt durch den Fluidraum des ersten Entwurfes für den Versuchsstand	96
Abbildung 7-2: Simulierter Temperaturverlauf im Schnitt durch den Fluidraum des Versuchsstandes im der finalen Version	97
Abbildung 7-3: Zusammensetzung des Brenngases der NaWaRo-Anlage, gemittelt über die Versuchsdauer, und daraus berechnete Eigenschaften des Brenngases	98
Abbildung 7-4: Bilanzierung einer realen Glasschmelzanlage als Ausgangspunkt für Betrachtungen des Einflusses von Biogas auf die Verbrennung in einer Glasschmelzwanne.	99
Abbildung 7-5: Berechnung der wichtigsten Temperaturen und Wärmeströme zur Beurteilung des Ersatzes von Heizöl durch Erdgas	99
Abbildung 7-6: Veränderung der Temperaturen und des Energiebedarf sowie der Wärmeströme bei Ersatz von Erdgas durch Biogas	100
Abbildung 7-7: Temperaturverteilung auf einem vertikalen Schnitt durch den Hochtemperaturofen	101
Abbildung 7-8: Temperaturverteilung auf dem horizontalen Schnitt durch den Hochtemperaturofen	102
Abbildung 7-9: Vergleich der Temperaturverteilung in der Sondenebene von der Messung und Simulation	102
Abbildung 7-10: Vergleich der CO-Verteilung in der Sondenebene von der Messung und Simulation.....	103
Abbildung 7-11: Temperaturverteilung auf einem Schnitt der U-Flammenwanne in °C	104
Abbildung 7-12: Verteilung von O _{2,trocken} auf einem Schnitt der U-Flammenwanne in Vol.-%	104
Abbildung 9-1: Zeitplan des Projektes „Biogas-Glas“	108

14. Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Typische Zusammensetzungen von Restgasen nach der Biogasaufbereitung [12]	7
Tabelle 2-2: Vergleich verschiedener Verfahren zur Biogasaufbereitung [12]	8
Tabelle 2-3: Analyseverfahren zur Stichprobenmessung [12]	10
Tabelle 2-4: Verwendete Analyseverfahren [12]	10
Tabelle 2-5: Typische Rohbiogase aus nachwachsenden Rohstoffen (NaWaRo) und aus Reststoffen im Vergleich zu den Anforderungen laut G 260 und G 262 [13]	11
Tabelle 2-6: Abgaszusammensetzung, Sauerstoffbedarf, Luftbedarf und Abgasvolumen sowie unterer Heizwert, spezifische Wärmekapazität und kalorimetrische Flammentemperatur (ohne Vorwärmung der Verbrennungsluft) für unterschiedliche typische Gaszusammensetzungen	17
Tabelle 6-1: Extrema, Differenz und Mittelwert für CH ₄ , CO ₂ und H ₂ S an der der NaWaRo - Anlage	53
Tabelle 6-2: Typen feuerfester Werkstoffe und ihre wesentlichen Eigenschaften - NaWaRo	58
Tabelle 6-3: Extrema, Differenz und Mittelwert für CH ₄ , CO ₂ und H ₂ S an der der RVA - Anlage	70
Tabelle 6-4: Typen feuerfester Werkstoffe und ihre wesentlichen Eigenschaften -RV	73
Tabelle 6-5: Aus den Strahlungsspektren errechnete Temperaturen der Gesamtstrahlung, des Begrenzungswand des Feuerraumes und der Gasstrahlung	95
Tabelle 7-1: Vergleich der Energiebilanzen Erdgas- versus Biogasbefuerung	105

15. Literaturverzeichnis

- [1] HASSAN, A.: Möglichkeiten, Potenziale, Hemmnisse und Instrumente zur Senkung des Energieverbrauchs und der CO₂-Emissionen von industriellen Branchentechnologien. In: *Expertenworkshop vom IREES*. Frankfurt/Main, 2010
- [2] NEBEL, R.: Der Energieverbrauch von Schmelzwannen – gestern, heute und morgen. In: , 2003, S. 3–8
- [3] CONRADT, R.; OVERATH, J.; ROGER U.; SCHAEFER-ROLLFS W.; DE HESSELLE M.: Zur Darstellung des Energieverbrauches von Glasschmelzwannen. In: *DGG Journal* (2005), Nr. 4, S. 6–9
- [4] VAN LIMPT, J.; BEERKENS, R.G.C.: Energy efficiency benchmarking of glass furnaces. In: , 1. Bd. 23. Illinois : The American Ceramic Society, 2002, S. 93–106
- [5] BIO-ERDGAS: Wirtschaftliche Energie trotz verringerter Einspeisevergütung. In: *Gas* Bd. 61 (2010), Nr. 2, S. 19–22
- [6] ENVI TEC: EnviTec sieht riesiges Potenzial für Bioerdgas in Deutschland. In: *gwf-Gas/Erdgas* Bd. 151 (2010)
- [7] GRAF, F. ; KÖPPEL, W.: Ergebnisse des DVGW-Messprogramms „Biogaserzeugung und -aufbereitung“. In: *gwf-Gas/Erdgas* Bd. 151 (2010), S. 110–119
- [8] RESEARCH GMBH: Biogasanlagen in Deutschland: Neubauboom und positive Marktentwicklung. In: *Energie Wasser Praxis* (2009), Nr. 11, S. 27–30
- [9] KRAUSE, H. ; ERLER, R.: Rohbiogashandling - Wie kann Rohbiogas transportiert werden?
- [10] FLEISCHMANN, B.: Der Energieverbrauch der deutschen Glasindustrie. In: *HVG Fortbildungskurs 2010*. Offenbach am Main, 2010
- [11] BUNDESFORSCHUNGSANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT, INSTITUT FÜR ENERGETIK UND UMWELT GGMBH: Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung. In: . Gülzow : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 2006
- [12] GRAF, F. ; BAJOHR, S.: Biogas - Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung, Oldenburg Industrieverlag GmbH (2011)
- [13] KÖPPEL, W., GRAF, F., BAJOHR, S.: Aufbereitung von Biogas - Stand, Erfahrungen und neue Entwicklungen. In: *gwf-Gas/Erdgas* (2010), Nr. 3, S. 120–131
- [14] KASTNER, J.F. ; HALM, M. ; STIRNBERG, D.: Integrierte Gasbeschaffenheitsmessung für die Biogaseinspeisung. In: *gwf-Gas/Erdgas* Bd. 150 (2009), S. 625–657
- [15] BEHRENDT, F. ; SIEVERDING, M.: Biogas-Einspeisung in Erdgasnetze aus Netzbetreibersicht. In: *gwf-Gas/Erdgas* Bd. 151 (2010), S. 140–144
- [16] SYGULLA, R.: Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz – Systementwicklung zur Verfahrenswahl. In: *gwf-Gas/Erdgas* Bd. 151 (2010), S. 149–151
- [17] BONSEN, C.: Anschluss von Bioerdgasanlagen an das Erdgasnetz – Praxiserfahrungen aus der Sicht eines Anschlussnehmers. In: *gwf-Gas/Erdgas* Bd. 150 (2009), S. 646–650
- [18] MATHIEU, IR. ; DE BAS, A.: Biogasaufbereitung durch kryogene Trennung mit Hilfe von Gastreatment-Power-Package (GPP)-Anlagen. In: *Energie Wasser Praxis* (2009), Nr. 6, S. 18–21
- [19] GRAF, F. ; KÖPPEL, W. ; ERLER, R. ; PETZOLD, S. ; BURMEISTER, F. ; SENNER, J.: Stand des DVGW-Forschungsprogramms „Biogas“. In: *Energie Wasser Praxis* (2009), Nr. 6, S. 66–71
- [20] STAHL, T.: *Ofenbau und Wärmewirtschaft in der Glasindustrie*. Dresden : Die Glashütte, 1931
- [21] KIEFER, J. ; ET AL.: Design and characterization of a Raman-scattering-based sensor system for temporally resolved gas analysis and its application in a gas turbine power plant. In: *Meas. Sci. Technol.* Bd. 19 (2008), S. 9pp

- [22] SCHORSCH, S. ; ET AL.: Entwicklung eines Echtzeitanalyse-Systems zur Charakterisierung von Brenngasgemischen in Gasturbinenwerken. In: *Chemie Ingenieur Technik* Bd. 83 (2011), Nr. 3, S. 247–253
- [23] MAURACH, H.: *Brennstoffwechsel bei Glasschmelzöfen, Glastechnischer Bericht* (Nr. 11-12), 1933
- [24] JEBSEN-MARWEDEL, H. ; BRÜCKNER, R.: *Glastechnische Fabrikationsfehler*. Berlin : Springer-Verlag, 2011
- [25] MÜLLER-SIMON, H.: *Elektronenaustausch zwischen Paaren polyvalenter Elemente in technischen Gläsern und seine Auswirkungen auf die industrielle Glasherstellung*. Offenbach am Main : Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, 2007
- [26] MEYNCKENS, J.-P.: Environmental impact for regenerator materials selection in soda-lime flat glass furnaces. In: *Verre* Bd. 15 (2009), Nr. 2, S. 59–63
- [27] CAUBODI, I. ; ET AL.: New fused cast cruciform product ER 55XX RX, for glass furnace checkers, highly resistant under reducing atmosphere. In: *Verre* Bd. 16 (2010), Nr. 4, S. 48–51
- [28] FLEISCHMANN, B. ; WACHTER, G. ; WINKELMANN, A. ; JATZWAIK, C. ; SCHMALENBACH, B.: Glasschmelzofenbau - Feuerfeste Werkstoffe und konstruktive Merkmale. In: *HVG Fortbildungskurs 2005*. Offenbach am Main : Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, 2005
- [29] HARDERS, F. ; KIENOW, S.: *Feuerfestkunde*. Berlin : Springer-Verlag, 1960
- [30] ROUTSCHKA, G. ; WUTHNOW, H. (Hrsg.): *Feuerfeste Werkstoffe*. Essen : Vulkan-Verlag, 2007
- [31] SCHMALENBACH, B. ; BEI, R. ; POSTRACH, S. ; GELBMANN, G. ; SANTOWSKI, K. ; MAJENOVIC, C.: Refractory Lining Materials for the Regenerator. Casing of Glass Melting Furnaces: Silica, Magnesia or Mullite? In: *RHI Bulletin* Bd. 1 (2010), S. 29–31
- [32] ALBUS, R. ; BURMEISTER, F.: Biogaserzeugung - Verfahren, Gasbestandteile und Potenziale. In: . Wien, Österreich, 2004
- [33] JÄNECKE, E.: System KCl-K₂SO₄-MgCl₂-MgSO₄. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* Bd. 80 (1912), Nr. 11, Phase Diagrams for Ceramists, Fig. 1793
- [34] KRACEK, F.C.: System SiO₂-2Na₂O·SiO₂. In: *J. Am. Chem. Soc.* Bd. 61 (1939), Nr. 2869, Phase Diagrams for Ceramists, Fig. 192
- [35] KRACEK, F.C. ; BOWEN, N.L. ; MOREY, G.W.: System SiO₂-K₂O SiO₂. In: *J. Phys. Chem.* Bd. 41 (1937), Nr. 1188, Phase Diagrams for Ceramists, Fig. 167
- [36] SCHLEGEL, E.: Auswertung von Phasendiagrammen hinsichtlich der Alkalikorrosionsbeständigkeit feuerfester Baustoffe, Teil 1. In: *Keramische Zeitschrift* Bd. 61 (2009), Nr. 2, S. 94–97
- [37] SCHLEGEL, E.: Auswertung von Phasendiagrammen hinsichtlich der Alkalikorrosionsbeständigkeit feuerfester Baustoffe, Teil 2. In: *Keramische Zeitschrift* Bd. 61 (2009), Nr. 5, S. 266–271
- [38] OSBORN, E.F. ; MUAN, A.: System Na₂O-Al₂O₃-SiO₂. In: *Am. Ceram. Soc.* (1960), Nr. Phase Diagrams for Ceramists, Fig. 501
- [39] FRANCO, R.R. ; SCHAIRER, J.F.: System K₂O-Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂. In: *J. Geol.* Bd. 59 (1951), Nr. Phase Diagrams for Ceramists, Fig. 971, S. 264
- [40] KIRCHNER, U.: NO_x-Emissionen und Stand der Minderungstechnik am Beispiel der Glasindustrie. In: . Essen : Vulkan-Verlag, 1999, S. 102–116
- [41] KASPER, A.; LEYENS, G.: *Primäre NO_x-Reduzierung bei querbeheizten Flachglaswannen: Sind 800 mg NO_x/Nm³ erreichbar?*, HVG-Mitteilung (Nr. 2086)

- [42] SIMPSON, N.: Hochtemperaturverbrennung mit geringer NO_x-Produktion in Glasschmelzöfen. In: *Gaswärme International* Bd. 57 (2008), Nr. 01-02, S. 40–44
- [43] KIRCHNER, U.: *Staub- und Schadgasemissionen von Glasschmelzwannen, Glastechnischer Bericht* (Nr. 51-6), 1978
- [44] KIRCHNER, U.: *Emissionen von Glasschmelzöfen – Heutiger Stand, Glastechnischer Bericht* (Nr. 58-12), 1985
- [45] BARKLAGE-HILGEFORT, H.: *Minderung der NO_x-Emission durch feuerungstechnische Maßnahmen, Glastechnischer Bericht* (Nr. 58-12), 1985
- [46] MALOBABIC, M.; SCHERELLO, A.: Variable Stufenbrennerlizen für Glasschmelzwannen zur Steigerung der Effizienz und Minderung der NO_x-Emissionen. In: *Gaswärme International* Bd. 52 (2003), Nr. 6, S. 342–348
- [47] KÖSTERS, M.; FLAMME, M.; SCHERELLO, A.; KREMER, H.; BOß, M.: *Experimentelle Untersuchungen zur Verbesserung des Wärmeübergangs und zur NO_x-Minderung an Glasschmelzwannen, VDI-Bericht* (Nr. 1629), 2001
- [48] SCHERELLO, A., GIESE, A.: *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Entwicklung neuer Brennersysteme für Glasschmelzwannen mit regenerativer Luftvorwärmung* (Abschlussbericht zum AiF-Forschungsprojekt Nr. 12797 N)
- [49] FLEISCHMANN, B., BAUER, J., BAUMANN, P., SCHERELLO, A., GIESE, A., KÖSTERS, M.: *Verbesserung des Wärmeeintrags in die Glasschmelze unter Ausnutzung der spektralen Wärmestrahlung durch gezielte Brenneinstellungen zur Steigerung der Glasqualität (SPEKTRAL)* (Abschlussbericht zum AiF-Forschungsprojekt Nr. 80 ZN)
- [50] FLEISCHMANN, B., GIESE, A.: *Verbesserung des direkten Wärmeeintrages in die Glasschmelze durch Optimierung der Verbrennungsparameter bei unterschiedlichen Befeuungsarten* (Abschlussbericht zum IGF-Projekt 15015 N), 2008
- [51] SCHERELLO, A., KONOLD, U., GÖRNER, K.: Anwendung der flammenlosen Oxidation für Glasschmelzwannen mit rekuperativer Luftvorwärmung – Glas-Flox®. In: *VDI-Bericht*. Bd. 23. Berlin, 2007, S. 421–428
- [52] TALI, E. ; MACLEAN, S. ; GIESE, A.: *Untersuchungen zur Minderung der NO_x-Emissionen bei der Verbrennung von N-haltigen biogenen Produktgasen in Thermoprozessanlagen* (Abschlussbericht zum AiF-Forschungsprojekt Nr. 15553 N), 2010
- [53] AL-HALBOUNI. A., RAHMS, H., GIESE, A., SCHMITZ, I., SCHERER, V., ROBECK, M., WIDMANN, R., SCHAEFER, S., LANGE, C., ERTL, K.-H., BETSCH, M., DIELMANN, K.-P., SCHULZKE, T.: *Entwicklung flexibler Feuerungssysteme zur Verbrennung von Schwachgasen in Mikrogasturbinen-Brennkammern* (Abschlussbericht zum AiF-Forschungsprojekt Nr. 14472 N). Essen
- [54] AL-HALBOUNI, A. ; GIESE, A. ; RAHMS, H. ; KONOLD, U.: *Entwicklung eines schadstoffemissionsarmen Brennerkonzeptes für Industriekesselfeuernngen* (Abschlussbericht zum DBU-Vorhaben 22749-24/0), 2008
- [55] *New burner Technologies for low grade biofuels to supply clean energy for processes in biorefineries* (Abschlussbericht zum EU-Vorhaben SES6-CT-2003-502812), 2007
- [56] VOSS, H.-J.: *Visuelle Beobachtung nichtleuchtender Flammen im heißen Ofenräumen im UV-Bereich, Glastechnischer Bericht* (Nr. 51-5), 1978
- [57] MEISTER, R.: *Zur Frage des Sauerstoffeinsatzes in Glasschmelzöfen, Glastechnischer Bericht* (Nr. 41-12), 1968
- [58] GÜNTHER, R.: *Ölheizung in Glashütten, Glastechnischer Bericht* (Nr. 24-5), 1951
- [59] GÜNTHER, R.: *Brenneruntersuchungen I: Bauformen der Generatorgasbrennern für Wannenöfen, Glastechnischer Bericht* (Nr. 26-3), 1953

- [60] TRIER, W.: *Senkung des Energiebedarfs von Glasschmelzöfen. Rückblick und Zukunft, Glastechnischer Bericht* (Nr. 58-11), 1985
- [61] FLEISCHMANN, B.: *Konventionell beheizte Glasschmelzöfen für die Hohl- und Flachglasherstellung im deutschsprachigen Raum – Ergebnisse einer HVG-Umfrage – Teil 2. Glasqualität und Energieverbrauch, Glastechnischer Bericht* (Nr. 70-3), 1997
- [62] TRIER, W.: *Vereinfachtes Rechenmodell des Wärmeaustausches durch Strahlung zwischen Flamme und bestimmten Punkten auf der Glasoberfläche in einem Glasschmelzwannenofen, Glastechnischer Bericht* (Nr. 38-9), 1965
- [63] BARKLAGE-HILGEFORT, H.-J.: *Wärmetechnische Messungen an Kammergitterungen, Glastechnischer Bericht* (Nr. 58-4), 1985
- [64] CONRADT, R. ; KRÄMER, F. ; MÜLLER-SIMON, H. ; BEERKENS, R. ; BUCHMEYER, G.: Grundlagen des industriellen Glasschmelzprozesses. In: , *HVG-Fortbildungskurs*. Frankfurt/Main : HVG, 2001
- [65] GITZHOFFER, K. ; BERGMAN, G. ; RÜHL, F. ; PETERMANN, U. ; ET AL.: Emissionen von Glasschmelzöfen. In: , *HVG-Fortbildungskurs*. Offenbach am Main : HVG, 2007
- [66] ROUTSCHKA, G. ; KRAUSE, O.: *Feuerfeste Werkstoffe und Feuerfestbau, DIN-Normen*. Essen : Vulkan-Verlag, 2010
- [67] *Phase Diagrams for Ceramists*. Ohio : The American Ceramic Society, 1964
- [68] *Technische Regel - Arbeitsblatt DVGW G260 (A), „Gasbeschaffenheit“*. Bonn, 2013
- [69] CONRADT, R.: *Wärmebilanz beim Glasschmelzprozess*. . — www.ghi.rwth-aachen.de/WWW/pages/glas/basis_hf_glas/Kapitel4.pdf
- [70] PILON, L., ZHAO, G., VISKANTA, R.: Three-dimensional flow and thermal structures in glass melting furnaces. Part I: Effects fo the heat flux distribution. In: *Glass Science and Technology* Bd. 75 (2006), Nr. 2, S. 55–68
- [71] LEIPERTZ, A.: Nutzung von Laser-Raman-Verfahren in der Verbrennungstechnik. In: *Chemie Ingenieur Technik* Bd. 61 (1989), Nr. 1, S. 39–48
- [72] SCHRADER, B. ; BOUGEARD, D.: *Infrared and Raman spectroscopy*. Weinheim : Wiley-VCH, 1995
- [73] TOBIN, M. C.: *Laser Raman spectroscopy*. New York, USA : John Wiley & Sons, 1971
- [74] SCHORCH, S. ; KIEFER, J. ; STEUER, S. ; SEEGER, T. ; LEIPERTZ, A. ; GONSCHOREK, S. ; ABRÖLL, B. ; KÄß, M.: Entwicklung eines Echtzeitanalyse-Systems zur Charakterisierung von Brenngasgemischen in Gasturbinenkraftwerken. In: *Chemie Ingenieur Technik* Bd. 83 (2011), Nr. 3, S. 247–253
- [75] KIEFER, J. ; SEEGER, T. ; STEUER, S. ; SCHORCH, S. ; WEIKL, M. C. ; LEIPERTZ, A.: Design and characterization of a Raman-scattering-based sensor system for temporally resolved gas analysis and its application in a gas turbine power plant. In: *Meas. Sci. Technol.* Bd. 19 (2008), Nr. 8, S. 85408
- [76] EGERMANN, J. ; JONUSCHEIT, J. ; SEEGER, T. ; LEIPERTZ, A.: Untersuchung von diodenlaserbasierten Mehrkomponenten-Konzentrationsmesssystemen zur Gasanalyse. In: *Technisches Messen* Bd. 68 (2001), Nr. 9, S. 400–405
- [77] *ANSYS FLUENT Users Guide*, 2013
- [78] *ANSYS FLUENT Theory Guide*, 2013
- [79] WILCOX, D. C.: *Turbulence Modeling for CFD* (1998)
- [80] GÖRNER, K.: *Technische Verbrennungssysteme*. Berlin : Springer-Verlag, 1991
- [81] RAITHBY, G. D., CHUI, E. H.: A Finite-Volume Method for Predicting a Radiant Heat Transfer in Enclosures with Participating Media. In: *J. Heat Transfer* (1990), Nr. 112, S. 415–423

- [82] LAUNDER, B. E., SPALDING, D. B.: The Numerical Computation of Turbulent Flows. In: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* (1974), S. 269–289
- [83] MAGNUSSEN, B. F., HJERTAGER, B. H.: On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. In: : The Combustion Institute, 1976
- [84] MAGNUSSEN, B. F.: The Eddy Dissipation Concept: A Bridge between Science and Technology. In: . Lissabon, Portugal, 2005
- [85] GIESE, A.: Verbrennungstechnisch bedingte Emissionen – Stickoxidbildung. In: *Effiziente Verbrennungstechnik für die Glasindustrie*. Offenbach am Main : Deutsche Glastechnische Gesellschaft, 2011