

# Schlussbericht

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 18684 N

## Thema

Auswirkungen der Zumischung erneuerbarer Energien im Erdgasnetz auf thermoprozesstechnische Anlagen in der keramischen Industrie

## Berichtszeitraum

01.04.2015 - 31.03.2017

## Forschungsvereinigung

Gas- und Wärme-Institut Essen e. V.

## Forschungsstelle(n)

1. Forschungsstelle: Gas- und Wärme-Institut Essen e. V.
2. Forschungsstelle: Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V.

Essen, 28.07.2017

Dipl.-Ing. Marcel Fiehl



Höhr-Grenzhausen, 28.07.2017

Dipl.-Min. Hartmut Wuthnow



---

Ort, Datum

---

Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:

# Gliederung

---

1	Thema.....	1
2	Berichtszeitraum .....	1
3	Forschungsvereinigung.....	1
4	Forschungsstelle(n).....	1
1	Einleitung.....	4
2	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Aufgabenstellung .....	5
2.1	Anlass für das Vorhaben und Ausgangssituation .....	5
2.2	Stand der Forschung und Entwicklung .....	6
3	Forschungsziel / Forschungsergebnisse / Lösungsweg .....	13
3.1	Forschungsziel .....	13
3.2	Forschungsergebnisse .....	13
3.2.1	Angestrebte Forschungsergebnisse .....	13
3.2.2	Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse .....	13
3.3	Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels.....	14
3.4	Auswahl der keramischen Produkte und der Brenngasgemische .....	15
4	Beschreibung der Thermochemischen Simulation und der Anlagen .....	18
4.1	Thermochemische Simulation des Einflusses von H <sub>2</sub> und der Wasserstoffofen der FGF .....	18
4.1.1	Alumosilikatischer Werkstoff mit Wasserstoff und Wasserstoff-Methan-Gemisch .....	18
4.1.2	Hoch-tonerdehaltiger Werkstoff mit Wasserstoff und Wasserstoff-Methan-Gemisch .....	21
4.2	Versuchsanlagen des GWI .....	25
4.3	Versuchsstand für Befeuerungen .....	26
4.4	Herdwagenofen .....	28
5	Mess- und Untersuchungsmethoden – experimentell und numerisch.....	30
5.1	Messtechnische bzw. experimentelle Grundlagen.....	30
5.1.1	Bestimmung der Abgaskomponenten und Temperaturen .....	30
5.1.2	Methodik zur Charakterisierung der keramischen Materialien.....	31
5.2	Grundlagen der numerischen Simulation reaktiver Strömungen.....	32
5.2.1	Turbulenzmodellierung.....	32
5.2.2	Wärmeübertragungsvorgänge.....	33
5.2.3	Verbrennungsmodellierung .....	33
5.2.4	Modellierung der NO-Bildung.....	34
6	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen .....	35
6.1	Brenneruntersuchungen unter semi-industriellen Randbedingungen.....	35
6.2	Erfassung des IST-Zustands eines Herdwagenofens für keramische Erzeugnisse .....	54
6.3	Untersuchungen von Messgeräten zur Analyse der Brenngasbeschaffenheit.....	57
6.4	Untersuchungen von keramischen und feuerfesten Erzeugnissen nach der Befeuerung .....	58
6.4.1	Befeuerung mit Erdgas und Wasserstoff .....	58
6.4.2	Befeuerung mit Erdgas, Wasserstoff und Biogas .....	60
6.4.3	Befeuerung mit Erdgas und Biogas .....	67
6.5	Untersuchungen von keramischen und feuerfesten Erzeugnissen im H <sub>2</sub> -Prüfofen .....	70
7	Ergebnisse der numerischen CFD-Simulationen.....	73
7.1	Brenneruntersuchung am semi-industriellen Versuchsstand .....	73

7.2	Herdwagenofen für keramische Erzeugnisse mit unterschiedlichen Gasbeschaffenheiten .....	84
8	Fazit der Untersuchungen und mögliche Lösungsstrategien .....	89
8.1	Fazit der Untersuchungen .....	89
8.1.1	Auswirkungen der Gasbeschaffenheit auf die Prozessparameter .....	89
8.1.2	Auswirkungen der Gasbeschaffenheit auf keramische und feuerfeste Erzeugnisse .....	90
8.2	Lösungsstrategien.....	93
8.2.1	Lösungsstrategie für die Gewährleistung der Prozessparameter .....	93
8.2.2	Lösungsstrategie für die Gewährleistung der Produktqualität keramischer und feuerfester Erzeugnisse.....	94
9	Ausblick.....	96
10	Handlungsempfehlung .....	97
11	Projektplan .....	101
12	Gegenüberstellung von Forschungszielen und erzielten Ergebnissen .....	104
13	Nutzen der Forschungsergebnisse .....	105
13.1	Wissenschaftlich-technischer Nutzen .....	105
13.2	Wirtschaftlicher Nutzen für KMU .....	106
14	Veröffentlichungen.....	108
15	Danksagung .....	109
16	Abbildungsverzeichnis .....	110
17	Tabellenverzeichnis .....	113
18	Literaturverzeichnis .....	114

## 1 Einleitung

Die Bundesregierung hat sich zum Ziel gesetzt, die Treibhausgasemissionen bis zum Jahr 2020 um mindestens 40 % und bis 2050 um 80 bis 95 % gegenüber 1990 zu reduzieren. In diesem Kontext hat sie in einem Energiekonzept eine Reihe von Maßnahmen definiert. Neben dem generellen Ausbau der erneuerbaren Energien und der Steigerung der Energieeffizienz zählt auch die zielgerichtete Integration von erneuerbarer Energien zu den Handlungsfeldern. Zum Ausgleich der fluktuierenden Stromerzeugung aus Wind und Sonne müssen Speichertechnologien entwickelt und ausgebaut werden. Hierbei kann zum Beispiel die Power-to-Gas-Technologie helfen, Netzüberbelastungen zu vermeiden und die Stabilität des Stromnetzes sicherzustellen. Durch die Nutzung von elektrischer Energie zur elektrolytischen Herstellung von Wasserstoff und die anschließende Einspeisung in das Erdgasnetz erfolgt eine Kopplung von Strom- und Gasnetz. Auch die Nutzung von Biogas trägt durch seine Klimaneutralität zur Senkung der CO<sub>2</sub>-Emissionen bei. Biogas ist gut speicherbar und ein flexibler Brennstoff mit vielfältigen Nutzungsmöglichkeiten. Es lässt sich in Strom, Wärme oder auch in Biokraftstoff umwandeln. Die Einspeisung von aufbereitetem Biogas in das Erdgasnetz stellt hier eine Möglichkeit der Nutzung dar. Die Umsetzung dieser Maßnahmen wird zukünftig allerdings verstärkt zu Schwankungen der lokalen Erdgasbeschaffenheit führen. Bisher war die Gasbeschaffenheit in Deutschland nur geringen Schwankungen unterworfen. Durch die Einspeisung von Gasen aus regenerativen Energiequellen in das Erdgasnetz und die Diversifizierung der Gasbezugsquellen nehmen sowohl die Größenordnung als auch die Häufigkeit der Schwankungen zu. Traditionelle Bezugsquellen von L-Erdgas aus den Niederlanden sowie heimische Quellen verlieren an Bedeutung, während Erdgasimporte und die Produktion von Gasen aus regenerativen Energiequellen (wie Biogas oder Wasserstoff) zunehmen.

Neben vielen Vorteilen, wie einer erhöhten Versorgungssicherheit, stabilen Preisen und der verstärkten Einbindung regenerativer Energien, die diese Veränderungen mit sich bringen, müssen sich die Betreiber von industriellen Gasfeuerungsprozessen jedoch auf die neue Situation einstellen. Gasbeschaffenheitsschwankungen, auch innerhalb der gesetzlichen Vorgaben können den Verbrennungsprozess beeinflussen und Auswirkungen auf die Betriebssicherheit, Produktqualität, Effizienz und Umweltverträglichkeit haben.

Gegenstand des Forschungsprojektes war es, die Auswirkungen der Einspeisung von Gasen aus regenerativen Energiequellen in das Erdgasnetz auf Thermoprozessanlagen zu untersuchen.

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde die Möglichkeiten und Auswirkungen der Substitution von Biogas und Wasserstoff im Erdgasnetz bei der Befeuerung in Thermoprozessanlagen der keramischen Industrie untersucht, damit für die Betreiber dieser Anlagen der zukünftige Einsatz erneuerbarer Energien zur CO<sub>2</sub>-Reduktion generell technisch möglich und eine attraktive Lösung ist. Ferner wurde der Einfluss der unterschiedlichen Brenngase und Brenngasmischungen auf die keramischen Sinterprodukte von der technischen Keramik über die Brennhilfsmittel bis hin zu glasierten Erzeugnissen näher betrachtet.

**Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde vollständig erreicht.**

## 2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Aufgabenstellung

### 2.1 Anlass für das Vorhaben und Ausgangssituation

Die wachsende Globalisierung und Liberalisierung der Märkte hat in den letzten Jahren den Wettbewerb zwischen den Herstellern der unterschiedlichsten keramischen Sinterprodukte erhöht. Abgesehen von den Arbeitskosten haben vor allem die Energiekosten eine spürbare Auswirkung auf die Wettbewerbsfähigkeit und die Standortsicherheit. Deshalb ist eine effiziente Energienutzung gerade in Industriezweigen, die einen hohen Energieverbrauch für Schmelz- und Sinterprozesse verzeichnen, wie z. B. in der Keramikindustrie, unverzichtbar. Um die Energiekosten und damit auch die CO<sub>2</sub>-Emissionen zu verringern, muss entweder der spezifische Energieverbrauch gesenkt oder der Einsatz erneuerbarer Energien erhöht werden. Eine Möglichkeit, Primärenergie wie Erdgas und/oder Öl einzusparen und die CO<sub>2</sub>-Emissionen zu reduzieren, ist die Verwendung von regenerativen Gasen, wie z. B. Biogas und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) aus Biogasanlagen oder aus Power-to-Gas-Anwendungen (PtG). Diese regenerativen Gase werden aufgrund der aktuellen Entwicklungen in Deutschland zunehmend ins deutsche Erdgasnetz eingespeist. Obwohl diese Gase durch Konditionierungsmaßnahmen auf die nach DVGW Arbeitsblatt G260 / 262 ([1], [2]) erforderliche Qualität gebracht werden, sind Schwankungen in der Gaszusammensetzung im Netz unvermeidbar. Dies hängt einerseits von der räumlichen Nähe und der aktuellen Auslastung von Anlagen zur Biogas- und Wasserstoffherzeugung zu den Einspeisepunkten und andererseits von den eingespeisten Erdgasen aus unterschiedlichen Quellen selbst ab. In Deutschland wird beispielsweise Erdgas aus Norwegen, den Niederlanden, Dänemark, Großbritannien und Russland eingespeist. Eine weitere Forderung der Energiewende, in Zukunft höhere Anteile von Biogas und Wasserstoff ins Erdgasnetz zu substituieren, wird zu weiteren qualitativen Änderungen in der Gasbeschaffenheit führen. Für die Betreiber von erdgasbefeuerten Thermoprozessanlagen speziell in der Keramikindustrie bedeutet dies, dass sie sich auf den zunehmenden Einsatz von Brenngasen mit substituiertem Biogas und Wasserstoff und den damit verbundenen Änderungen in der Gasbeschaffenheit einstellen müssen.

In den Sinteraggregaten der keramischen Industrie werden unterschiedliche hochwertige Produkte hergestellt wie beispielsweise Porzellan, Sanitärkeramik, Technische und Feuerfestkeramik, Ingenieurkeramik, aber auch Email und Baustoffe. Diese Produkte werden aus fein- und grobkörnigen, überwiegend oxidischen Rohstoffen geformt und nach der Trocknung bei Temperaturen im Bereich von etwa 900 – 1.800 °C gesintert. Viele Produkte erhalten eine Oberflächenvergütung in Form einer Engobe oder Glasur. Als Sinteraggregate und Brennöfen werden unterschiedliche Ofenkonstruktionen eingesetzt. Dazu zählen Tunnelöfen, Haubenöfen, Rollenöfen und Schnellbrandöfen. Diese Thermoprozessanlagen sind im Brennraum ebenfalls mit sogenannten keramischen Feuerfestwerkstoffen [3], [4] ausgekleidet, die aufgrund ihrer speziellen chemischen und mineralogischen Zusammensetzungen und ihren physikalischen Eigenschaften bei den hohen Sintertemperaturen und während langer Laufzeiten thermomechanisch und thermochemisch langzeitstabil sein müssen.

Bis zum heutigen Zeitpunkt wird hauptsächlich Erdgas als Energieträger für die Befuerung eingesetzt. Das gesamte Brennregime ist auf diesen Energieträger eingestellt und sichert die Qualität der Brennprodukte. Es ist daher von besonderem Interesse zu wissen, wie sich eine künftige Zumischung von höheren Anteilen von Biogas und Wasserstoff, aber auch schwankende Erdgaszusammensetzungen aufgrund unterschiedlicher Quellen zum einen auf die Verbrennungscharakteristik in Thermoprozessanlagen und zum

anderen auf die Feuerfestprodukte in der Ofenauskleidung selbst sowie auf die Qualität der Brennprodukte auswirken wird.

## 2.2 Stand der Forschung und Entwicklung

Wasserstoff und Biogas als regenerative Gase gelten in vielen Studien als vielversprechende Energieträger der Zukunft [5], [6]. Sie können beispielsweise aus Biogasanlagen oder Power-to-Gas-Anlagen gewonnen werden und ermöglichen es, fossile Energieträger (z. B. Erdgas/Öl) zu reduzieren und die CO<sub>2</sub>-Emissionen zu verringern.

Wasserstoff wird bei der Verbrennung CO<sub>2</sub>-frei zu Wasser umgesetzt, ein Umstand, der vor dem Hintergrund der CO<sub>2</sub>-Zertifizierung von Industrieanlagen immer mehr an Bedeutung gewinnt. Auch bei Prozessen der Biomassevergasung wird ein Produktgas mit hohem Wasserstoffanteil erzeugt [7], welches lokal zur Befeuerung von Industrieprozessen eingesetzt werden kann.

Biogas wird in Biomassevergasungs- oder in Vergärungsanlagen erzeugt. Die Zusammensetzung des entstehenden brennbaren Gases unterscheidet sich nach den Ausgangsstoffen und dem Herstellungsverfahren. Eine zusammenfassende Übersicht über die Entstehung von Biogas durch anaerobe Fermentation, die Bauformen und Arbeitsweise von Vergärungsanlagen, Biogasaufbereitung, Nutzungsmöglichkeiten usw. wird in [8] und [9] ausführlich gegeben.

In Deutschland sind die Eigenschaften wie Heizwert, Wobbe-Index, Schwankungsbreiten u. ä. der in den Gasnetzen verteilten Erdgase H und L im DVGW Arbeitsblatt G 260 [1] definiert. Im DVGW Arbeitsblatt G 262 [2] sind weiterhin die möglichen Zumischungen zum Erdgas, wie z. B. H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> aus erneuerbaren Energien, festgelegt. In der **Abbildung 2.1** sind die definierten Grenzen der H- und L-Gase nach G 260 (Stand März 2013) aufgetragen. Zusätzlich sind in der **Abbildung 2.1** die Kennwerte typischer L- und H-Gase mit theoretisch möglichen Wasserstoffzumischungen bis 16 Vol.-% im Rahmen der Grenzwerte der G 260 eingetragen. Als Empfehlung werden im DVGW-Arbeitsblatt G 262 (Stand März 2013) Wasserstoffzumischungen im einstelligen Prozentbereich (9,999 Vol.-%) angegeben. In anderen EU-Ländern wie beispielsweise den Niederlanden oder Frankreich wurden schon durch PtG-Pilotprojekte höhere Wasserstoffkonzentrationen in Verteilernetzen eingespeist [10], [11], [12]. Bei der Substitution von Wasserstoff und konditioniertem Biogas ins Erdgasnetz müssen grundsätzlich die DVGW-Arbeitsblätter G 260 bzw. G 262 sowie europäische Normen, wie die DIN EN 437, eingehalten werden.

Die Zusammensetzungen von Rohbiogas aus Fermentationsanlagen unterscheiden sich je nach eingesetztem Substrat teilweise erheblich. Hauptbestandteile von Rohbiogas sind Methan CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> sowie geringe Mengen an O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>. Die Schwankungsbreiten von CH<sub>4</sub> im Rohbiogas liegen zwischen 40 und 75 Vol.-% je nach Substrateinsatz [13].

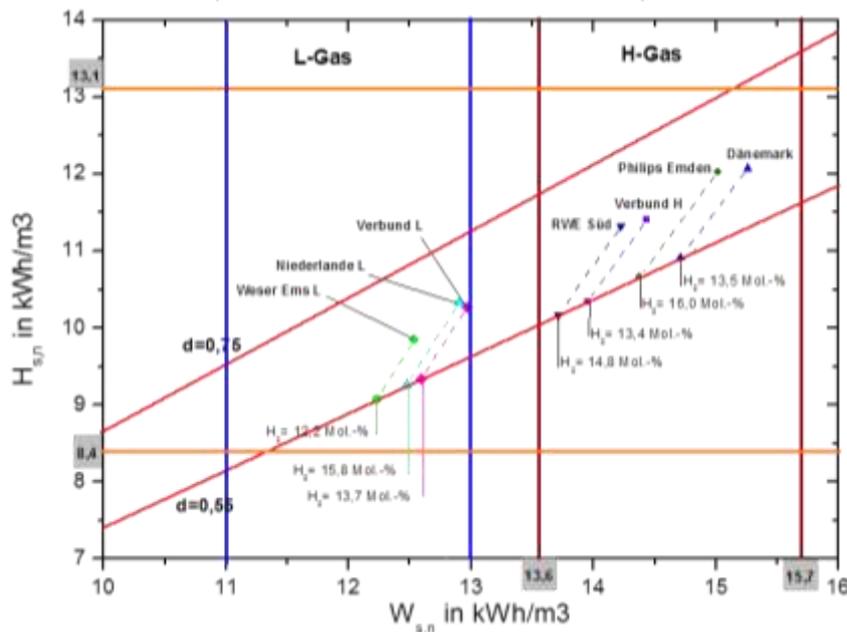


Abbildung 2.1: Limitierungen der Gasbeschaffenheit in deutschen Erdgasnetzen nach G260 [8] und mögliche Wasserstoffmischungen (Quelle: GWI).

Während allgemein großes Interesse an der zunehmenden Verbreitung von Wasserstoff bzw. Brenngasen mit hohen Wasserstoffkonzentrationen und Biogasen besteht, ist die Sichtweise in der Industrie skeptischer. Dennoch werden sich die industriellen Anwender von Gas, etwa in der Keramikindustrie, mittel- und langfristig auf veränderte und vor allem in ihrer Zusammensetzung zeitlich schwankende Brenngase einstellen müssen. Gleiches gilt für die Anbieter von Brennersystemen für diese Industriesparte. Es stellt sich vor allem die Frage, in welchem Ausmaß Brenngase mit sich ändernden Zusammensetzungen, beispielsweise mit höheren H<sub>2</sub>- und Biogas-Anteilen, Einfluss auf die Prozessführung und somit auf die Qualität der keramischen Erzeugnisse haben werden.

In der **Tabelle 2.1** sind einige dieser Einflussfaktoren für die gasförmigen Brennstoffe Erdgas, Wasserstoff und Biogas mit Hilfe einer einfachen stöchiometrischen Verbrennungsrechnung dargestellt, um das tendenzielle Verhalten der einzelnen Brennstoffe zu beurteilen. Die Abgaszusammensetzung und die spezifische Wärmekapazität (berechnet für eine Austrittstemperatur von 1.400 °C) erlauben eine Aussage zum Wärmeaustag des Abgases aus dem Verbrennungsraum. Die **Tabelle 2.1** zeigt, dass bei den drei Gasen nicht nur die adiabate Flammentemperatur um bis zu 300 °C und die Abgaszusammensetzung stark differiert, sondern auch die Zündeigenschaften deutlich voneinander unterscheiden. Insofern ist zu erwarten, dass sich die Flammenform und vor allem auch die Flammenstabilität mit zunehmendem Wasserstoffanteil im Brenngas deutlich verändert. Die geringe Dichte von Wasserstoff macht zudem für eine konstante Leistung wesentlich größere Brenngasvolumenströme nötig. Erste Gespräche und Befragungen von Betreibern von Thermoprozessanlagen speziell aus der keramischen Industrie zeigen, dass es hier aktuell schon zu Beeinflussungen der Temperatur im Brennraum einerseits durch schwankende Gasbeschaffenheiten, aber auch aufgrund von Biogaseinspeisung gekommen ist.

Tabelle 2.1: Verbrennungstechnische Kennwerte für die Brennstoffe Erdgas, H<sub>2</sub> und Biogas.

	Brennstoff				Brennstoff		
	Erdgas	H <sub>2</sub>	Biogas		Erdgas	H <sub>2</sub>	Biogas
Gasbestandteil	[Vol.-%]			Abgaszusammensetzung	[Vol.-%]		
CH <sub>4</sub>	97,61		60,90	CO <sub>2</sub>	9,56	0	14,06
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,01			H <sub>2</sub> O	18,90	34,71	18,4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,33			N <sub>2</sub>	71,54	65,29	67,54
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,11						
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,01			O <sub>2,min</sub> [mN <sup>3</sup> O <sub>2</sub> /mN <sup>3</sup> Gas] =	2,012	0,500	1,236
H <sub>2</sub>		100		L <sub>min</sub> [mN <sup>3</sup> Luft/mN <sup>3</sup> Gas] =	9,580	2,381	5,886
H <sub>2</sub> O			3,10	V <sub>min,f</sub> [mN <sup>3</sup> Abgas/mN <sup>3</sup> Gas] =	10,59	2,88	6,89
CO <sub>2</sub>	0,09		35,00	V <sub>min,tr</sub> [mN <sup>3</sup> Abgas/mN <sup>3</sup> Gas] =	8,59	1,88	5,62
N <sub>2</sub>	0,83		1,00				
O <sub>2</sub>	< 0,01			Hu [kWh/m <sup>3</sup> ]	10,04	3,00	6,16
				unt. Zündgrenze (Vol.-%)	4,98	4,00	8,21
				obere Zündgrenze (Vol.-%)	14,79	74,20	10,09
				T <sub>ad,F</sub> [°C]	2.057	2.249	1.914
				lam. Flammgeschw. [cm/s]	33	255	24 [14]

Diese Auswirkungen werden durch die Einspeisung von Wasserstoff nochmals verschärft. Während bei der Ziegel- und Porzellanherstellung mit Erdgasbefuerung bereits eine Änderung der Temperatur im Brennraum um mehr als 5 K die Farbgebung beeinflusst, muss davon ausgegangen werden, dass die Zumischung zu hoher Wasserstoffanteile ins Erdgas die Temperaturen im Brennraum sogar bis zu etwa 200 °C erhöht.

Beim Sinterbrand von keramischen Produkten in gasbefeuerten Öfen sind die Brenntemperatur, die Brennzeiten und die Ofenatmosphäre maßgeblich für den Brennerfolg verantwortlich. Während Brenntemperatur und -zeit durch technische Maßnahmen geregelt und überwacht werden, wird die Gasbeschaffenheit des Erdgases zwar vor dem Verbrennen, z. B. anhand des Wobbe-Index oder des Heizwertes überprüft, Untersuchungen [14] haben aber gezeigt, dass diese Größen für die Bewertung und Regelung eines Verbrennungsvorgangs (z. B. Luftbedarf, Strahlungs- und Emissionsverhalten) nicht ausreichend sind. Außerdem versagen die herkömmlichen Mess- und Regelungssysteme bei Wasserstoffzumischungen im Erdgas. Die Brennerregelungen reagieren dann nicht richtig auf die Änderung der Gasbeschaffenheit und es entstehen Bedingungen im Brennraum, die zum Ausschuss ganzer Produktionsreihen führen.

Im Rahmen eines AiF-Projektes (IGF-Förder-Nr.: 397 ZN) [16], [17] wurde die Zufuehrung von grobgerinigtem Biogas in Glasschmelzwannen hinsichtlich der Auswirkungen auf den Schmelzprozess, das Feuerfestmaterial und den Ausbrand untersucht. Deshalb wird davon ausgegangen, dass dieses Brenngas auch in Öfen der keramischen Industrie prinzipiell verwendbar ist. Es muss jedoch bekannt sein, welche anorganischen Inhaltstoffe im Biogas enthalten sind und in welchen Konzentrationen sie vorkommen, da diese

Verbindungen zu Reaktionen mit den keramischen Materialien neigen. Bei den hauptsächlich anorganischen Komponenten handelt es sich um Alkali- und Erdalkaliverbindungen. Die Anionen bestehen beispielsweise aus Chlor, Schwefel und Fluor. Diese Biogasbestandteile können im Kontakt zu den Ofenauskleidungen zu beachtlichen Korrosionsreaktionen führen [17].

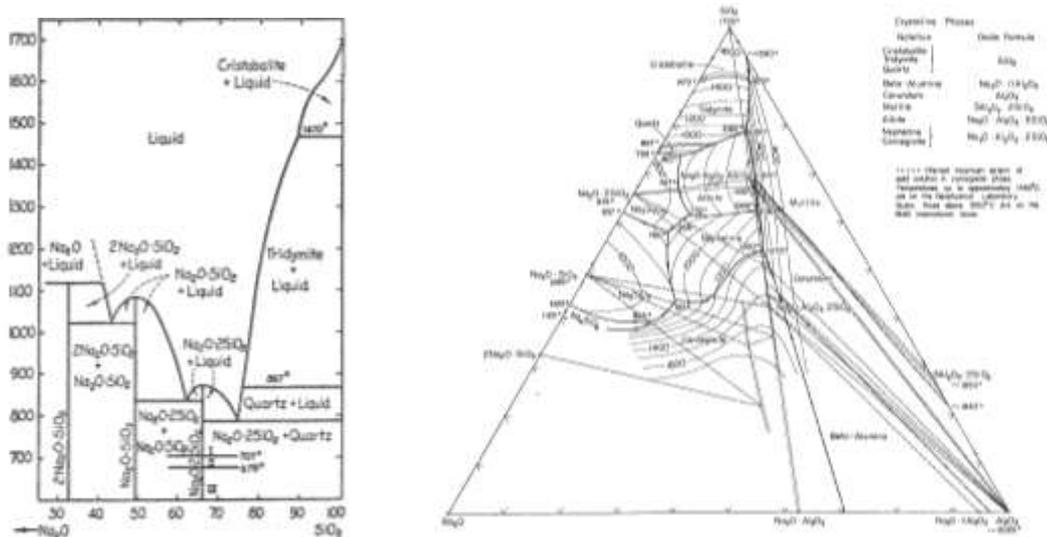


Abbildung 2.2: Das System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  aus [18] und das System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  aus [18].

Es ist bekannt, dass Silikat-haltige Feuerfestwerkstoffe und Alkali- und Erdalkaliverbindungen aus dem Biogas eine hohe Affinität zueinander haben. Das führt im direkten Kontakt zu einer thermochemischen Reaktion mit einer Erniedrigung der Liquidustemperatur. Im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  beispielsweise, also bei Kontakt von  $\text{Na}_2\text{O}$  zu feuerfestkeramischen Silikamaterialien ( $\text{SiO}_2$ ), würden 10 Gew.-% mehr  $\text{Na}_2\text{O}$  in der Brennhaut die Erweichungstemperatur um etwa 250 K senken. Damit ist gleichzeitig eine Abnahme der Viskosität und längerfristig eine chemische Korrosion verbunden (**Abbildung 2.2**, links).

Keramische Werkstoffe auf Basis Mullit ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) würden durch die längerfristige Kontaktreaktion mit  $\text{Na}_2\text{O}$  aus dem Brenngas zuerst in Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) und dann in Nephelin ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) umgewandelt (siehe **Abbildung 2.2**, rechts.). Diese Reaktion ist nicht nur mit einer Abnahme der eutektischen Temperatur, sondern auch mit einer Volumenzunahme beim Kristallisieren verbunden. Der Kristallisationsdruck führt dann zum Abplatzen größerer Materialoberflächen.

Für den Betreiber der Thermoprozessanlage bedeutet dieser Verschleiß eine Verringerung der Lebensdauer der Ofenzustellung und damit eine Gefahr von Betriebsstörungen. Die Keramikprodukte können in gleicher Weise reagieren und damit verunreinigt und zu Ausschuss werden. Diese Verkettung unterschiedlicher Umstände stellt einen ineffizienten Energie- und Ressourceneinsatz dar.

Zur Auswirkung von Wasserstoff auf keramische Produkte liegen bisher lediglich Untersuchungen vor, in denen einzelne Werkstoffe in Gegenwart einer speziellen Atmosphäre geprüft wurden. So wurde festgestellt, dass Wasserstoff einen korrosiven Einfluss auf silikatische Werkstoffe [19] und auf Keramiken aus dem System  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ , also auf Mullit und Sillimanit hat [20], [21]. Aus diesen Werkstoffen und Sinterprodukten löst der Wasserstoff  $\text{SiO}_2$  und Silikate sowohl aus den Kornfraktionen als auch aus den Binde-

phasen. Dadurch wird auch die Festigkeit verringert. Bei höheren Anteilen an Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ist der Korrosionswiderstand größer [22], [23], [24]. Sogar die Wärmedämmmaterialien werden, obwohl sie bei geringeren Temperaturen lediglich zur thermischen Isolierung dienen, von Wasserstoff angegriffen [25], [26].

Die kombinierten Einflüsse der Gaszusammensetzung und der korrosiven Bestandteile des Biogases auf die keramischen Produkte sind weiterhin nicht bekannt.

Durch die Zumischung der beiden genannten regenerativen Energieträger können Alkali- und Erdalkaliverbindungen aus dem Biogas zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Feuerfestmaterialien führen und weiterhin kann durch den Wasserstoff eine reduzierende Wirkung auf den silikatischen Anteil in den Werkstoffen initiiert werden. Dies kann zu einer Schwächung der physikalischen Eigenschaften führen. Da diese Phänomene über einen gewissen Zeitraum hinweg kumulieren, wird es Schäden geben. Die Folgen sind Stillstände und Produktionsausfall, da die Öfen abgekühlt, neu ausgekleidet und dann erst wieder auf die erforderlichen hohen Temperaturen gebracht werden müssen.

Bezüglich der Brennprodukte muss ebenfalls von qualitätsschädigenden Einflüssen ausgegangen werden. Die keramischen Produkte werden, je nach vorgesehenem Verwendungszweck, mit funktionellen Oberflächen hergestellt, engobiert oder zum Schutz und aus ästhetischen Gründen mit einer Glasur versehen. Reaktive Bestandteile des Biogases würden die Viskosität der Keramikoberflächen verringern, sodass der Wasserstoff aus der bereits geschädigten Brennhaut weitere Bestandteile herauslösen kann und damit das Produkt zu Ausschuss werden lässt.

Der Wasserstoff ist jedoch im Gegensatz zu Erdgas und Biogas früher entzündbar und trägt zu einer Erhöhung der Temperatur in der Reaktionszone bei. Dadurch kann seine Verwendung in einem Gasgemisch zu einer raschen Aufheizung bereits in einer Temperaturzone des Ofens führen, in der die keramischen Brennprodukte noch nicht für den endgültigen Sinterbrand vorbereitet sind. Die Überhitzung würde bei filigranen Bauteilen zu einer Deformation und in der keramischen Bindephase zur Bildung von amorphen Anteilen anstelle der kristallinen führen. Wenn das bislang bewährte Brennregime diese Temperatureinflüsse nicht tolerieren kann, wird es auch hier Schäden geben.

Das Projekt soll auch in diesen Punkten dazu beitragen, verlässliches Datenmaterial und fundiertes Wissen zu generieren, um über die kombinierte Zumischung von Biogas und Wasserstoff im Erdgas und ihre genauen Auswirkungen auf die keramischen Sinterprodukte Klarheit zu gewinnen.

Die Beeinflussung der Wärmeübertragung, u. a. auf den keramischen Sinterkörper, ist ein weiterer Untersuchungsschwerpunkt. Hierbei müssen die Auswirkungen von substituiertem Biogas und höheren  $\text{H}_2$ -Anteilen im Erdgas auf die Flammentemperatur, die Abgaszusammensetzung und somit auf die Energiebilanz und die Beeinflussung der keramischen Produkte betrachtet werden. Weiterhin kann sich durch die Variation der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen im Abgas die Strahlungswärmeübertragung auf das keramische Produkt ändern.

Des Weiteren stellt sich die Frage der Flammenüberwachung wasserstoffreicher Brenngase, da konventionelle Flammenionisationsdetektoren aufgrund der geringeren Ionisationsspannungen von Wasserstoff und fehlenden, stark ionisierten CH-Verbindungen in der Flamme, nicht für derartige Flammen geeignet

erscheinen. Die mögliche Veränderung der Form und Lage der Flamme könnte ebenfalls ein Ausschlusskriterium für eine Ionisationsüberwachung werden, da die Ionisationselektrode immer in der Reaktionszone der Flamme positioniert sein muss.

Bei der Verbrennung mit regenerativen Gasen kann insbesondere das Biogas Verbindungen mit brennstoffgebundenem Stickstoff (z. B. Ammoniak) enthalten. Daher müssen ebenfalls die Auswirkungen auf die Stickoxidbildung im Ofenraum untersucht werden, um die gesetzlich vorgeschriebenen  $\text{NO}_x$ -Grenzwerte einzuhalten. Die  $\text{NO}_x$ -Grenzwerte nach der TA Luft 2002 für keramische Erzeugnisse unterscheiden sich je nach Brennofentemperatur. Bei einer Brennofentemperatur von unter  $1.300\text{ °C}$  liegt der  $\text{NO}_x$ -Grenzwert bei  $250\text{ mg/m}^3$  und über  $1.300\text{ °C}$  bei  $500\text{ mg/m}^3$  bei 17 Vol.-%  $\text{O}_2$  im trockenen Abgas. Die Einhaltung dieser Grenzwerte ist zum jetzigen Zeitpunkt teilweise schon mit erheblichem Aufwand verbunden und kann im Fall einer Wasserstoff- und/oder Biogaszumischung ins Erdgas zu einer Überschreitung der Grenzwerte führen.

Bei der Umsetzung gasförmiger Brennstoffe ist die Bildung thermischer Stickoxide in der Regel dominant, die anderen  $\text{NO}_x$ -Bildungswege (Prompt- $\text{NO}_x$  und Brennstoff- $\text{NO}_x$ ) spielen im Allgemeinen kaum eine Rolle [28], [29], [30]. Auch CO, ein Indikator für unvollständige Brennstoffumsetzung, stellt meistens kein Problem dar. Daher werden Industriebrenner vor allem auf die Reduzierung der thermischen  $\text{NO}_x$ -Bildung hinausgelegt. Messungen am Gas- und Wärme-Institut Essen e. V. (kurz: GWI) [39] und Erfahrungen aus der Industrie zeigen jedoch, dass ein erhöhter Wasserstoffanteil im Erdgas zu einer Steigerung der  $\text{NO}_x$ -Bildung führt. Das Vorhandensein des Wasserstoffs führt zu einer Erhöhung der Kohlenwasserstoffradikale in der Reaktionszone, die dann über den Pfad der prompten NO-Bildung weiter zu  $\text{NO}_x$  reagieren. Die wesentlichen Faktoren zur Bildung von thermischem  $\text{NO}_x$  sind hohe Temperaturen, hohe lokale Sauerstoffkonzentrationen und lange Aufenthaltszeiten. Letztere lassen sich bei Brennern für Industrieöfen aufgrund der Abmessungen des Ofenraums in der Regel kaum verhindern, daher liegt das Hauptaugenmerk bei der Brennerauslegung meist auf den ersten beiden Faktoren. Besonders das Auftreten lokaler „hot spots“, also lokal begrenzter Bereiche mit hohen Temperaturen, führt zu einem massiven Anstieg der  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen. Das Temperaturfeld eines Brenners wird im Allgemeinen durch die eingestellte Luftzahl und die Mischungsqualität bestimmt. In klassischen, nicht-vorgemischten Flammen gibt es immer einen Bereich, bei dem näherungsweise stöchiometrische Bedingungen und somit die höchsten Temperaturen vorliegen. Daher versuchen moderne Primärmaßnahmen zur  $\text{NO}_x$ -Reduzierung, etwa die flammlose Oxidation (FLOX) [29] oder die kontinuierliche Luftstufung [30], [31], [32], [33] durch eine intensive Mischung und auch Verdünnung mit inerten Bestandteilen, diese heißen Zonen zu reduzieren.

Ein weiterer Aspekt ist neben der Kompensation der Auswirkungen der  $\text{H}_2$ - und Biogas-Zumischung die Kompensation von zeitlich schwankenden Erdgasbeschaffenheiten, die zukünftig deutlich häufiger auftreten werden. Einerseits durch das Unbundling des Erdgasmarktes und andererseits durch die Erschließung neuer Erdgasquellen (z. B. LNG aus dem Nahen Osten). Die Erfassung der sich ändernden Gaszusammensetzungen stellt die bisher etablierte und am Markt verfügbare Messtechnik gerade bei  $\text{H}_2$ -Zumischung und bei deutlichen Schwankungen in der Erdgaszusammensetzung (vor allem bei den höherkettigen Kohlenwasserstoffen) vor neue Probleme. Messgeräte zur Bestimmung des Heizwertes oder Wobbe-Index stoßen hierbei an ihre Grenzen, da diese durch die Zumischung von  $\text{H}_2$  und Biogas außerhalb ihres Kalibrierungs- und Auslegungsbereichs arbeiten können. Also muss über alternative Messkonzepte zur Erfassung der Gaszusammensetzung nachgedacht werden. Der Gaschromatograph oder auch PGC stellt solch eine Alternative dar. Das von diesen Messgeräten erzeugte Signal muss jedoch in die Regelungs- und Steuerungskreise der Anlagen integriert werden. Dies stellt die Betreiber und Komponentenhersteller gerade

bei sehr sensiblen Thermoprozessen, wie in der Keramikindustrie, vor neue Herausforderungen. Nach den vorhandenen Normen, z. B. DIN 746 Teil 2, müssen solche Messeinrichtungen, wenn sie in sicherheitsrelevante Steuerungskreise eingreifen, die notwendigen PL- und SIL-Voraussetzungen erfüllen. Dies ist bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht gegeben und muss gelöst werden.

Die im Rahmen dieses Projektes geplanten Untersuchungen der Auswirkungen von Wasserstoff- und Biogaszumischung ins Erdgas sowie zeitlich schwankender Gasbeschaffenheiten auf die Prozesse und die Anlagen der keramischen Industrie sind in dieser Form und Kombination noch nicht erfolgt.

### **3 Forschungsziel / Forschungsergebnisse / Lösungsweg**

#### **3.1 Forschungsziel**

Ziel dieses Forschungsprojektes ist, die Möglichkeiten und Auswirkungen sowohl der Substitution von Biogas und H<sub>2</sub> im Erdgas als auch zeitliche Schwankungen der Erdgaszusammensetzung bei der Befeuerung in Thermoprozessanlagen der keramischen Industrie zu untersuchen, damit für die Betreiber dieser Anlagen der Einsatz erneuerbarer Energien (speziell Biogas und Wasserstoff) zur CO<sub>2</sub>-Reduktion generell technisch möglich und eine attraktive Lösung ist. Weiterhin sollen die Grenzen der Befeuerung von Erdgas mit substituiertem Biogas und H<sub>2</sub>, genauso wie Lösungswege zur Vermeidung von Auswirkungen auf die keramischen Produkte und das Feuerfestmaterial der Anlagen erarbeitet und aufgezeigt werden.

#### **3.2 Forschungsergebnisse**

##### **3.2.1 Angestrebte Forschungsergebnisse**

Als Ergebnis dieses Forschungsprojektes sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, wie Anlagenbetreiber zukünftig mit Gasen erneuerbaren Ursprungs im Erdgas umgehen sollten, um negative Veränderungen auf den Prozess, das Produkt und die Anlage zu vermeiden. Von besonderer Relevanz sei hier zudem die Betriebssicherheit der Thermoprozessanlage genannt.

Bei Verwendung von Rohbiogas soll geklärt werden, ob es, alternativ zur Verstromung und Konditionierung auf Erdgasqualität, in technischen Feuerungsanlagen direkt genutzt werden kann, da die Arbeitsschritte der Verstromung oder Konditionierung sehr kosten-, anlagen- bzw. energieintensiv sind.

Die vielen Fragen, die die Thermoprozessofenbauer und -betreiber, die Komponentenhersteller (Brenner, Feuerfestmaterial etc.) und die Qualitätssicherung 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 zu der Notwendigkeit zusätzlicher Messtechnik zur Erfassung der Brenngaszusammensetzung und des Restsauerstoffgehaltes im Abgas erörtert werden.

Die Ergebnisse dieses Forschungsprojektes können in andere Industriezweige (Ziegel, Stahl, NE usw.) übernommen werden und liefern beispielsweise für die Herstellung von Feuerfestmaterial oder die Planung von Feuerungsanlagen 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 Betreiber von Brennofenanlagen in der Lage sein, auf die steigenden Anteile erneuerbarer Gase und schwankender Brenngaszusammensetzungen zu reagieren. Es soll die Betriebssicherheit der Thermoprozessanlage sowie die Produktqualität gesichert werden. Insbesondere die Gewährleistung der Produktqualität ist gerade für klein- und mittelständische Unternehmen von existenziellem Interesse.
- b) Aus Sicht der industriellen Produzenten der vielfältigen keramischen Sinterprodukte sollen grundlegende Erkenntnisse über die Einflüsse schwankender Gasbeschaffenheiten erlangt werden, die die möglichen werkstoffspezifischen Wechselwirkungen der unterschiedlichen Gaskomponenten und der verschiedenartig zusammengesetzten keramischen Sinterwerkstoffe erkennen und deuten lassen. Die Kombination aus Mess- und Regeltechnik und angepasster Brenntechnik soll dazu beitragen, die Industrie vor Schädigungen ihrer Ofenanlagen und der Sinterprodukte zu bewahren.

- c) Aus ökologischer Sicht werden die Klimaschutzziele der Bundesregierung (40 % Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes bis 2020) ein Stück weiter und nachhaltig realisiert, da CO<sub>2</sub>-neutrale, erneuerbare Brennstoffe eingesetzt und der Primärenergieträger Erdgas und damit das schädliche Treibhausgas CO<sub>2</sub> reduziert wird.

### 3.3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Neben einer Recherche der problematischen Spurenelemente (z. B. H<sub>2</sub>S, Alkali- und Erdalkalien, NH<sub>3</sub>) werden durch die Forschungsgemeinschaft Feuerfest e.V. umfangreiche Untersuchungen an verschiedenen handelsüblichen und aus den Betrieben der keramischen Industrie erhaltenen Keramikwerkstoffen, Brennhilfsmittel- und Feuerfestmaterialien vor und nach der Befeuerung mit variablen Gasmischungen (reines Erdgas als Referenz und Zumischung von bis zu 80 % H<sub>2</sub> und bis zu 90 % Rohbiogas) an einer mobilen Brennkammer (siehe **Abbildung 4.12**) mit Online-Messtechnik (Temperaturerfassung im Brennraum und im Abgas, Konzentrationsmessung der Spezies NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) und mit den danach erforderlichen ausführlichen gefügekundlichen Analysen durchgeführt. Zum Abgleich der Ergebnisse werden Vergleichsmessungen mit Erdgas bzw. in standardisierten Prüfaggregaten vorgenommen. Parallel dazu werden am GWI-Hochtemperaturversuchssofen (siehe **Abbildung 4.10**) detaillierte experimentelle und numerische (CFD-Strömungs- und Verbrennungssimulationen) Untersuchungen zu den Auswirkungen der Biogas- und Wasserstoffzumischung zum Erdgas auf die Wärmeübertragung sowie das Flammen- und Schadstoffverhalten durchgeführt.

Bezüglich des Energieträgers Erdgas sollen Untersuchungen zur Einsetzbarkeit von bekannten Kompensationsmessgeräten (z. B. Messgeräte Zur Bestimmung des Wobbe-Index, Heizwert und Dichte oder Gaschromatographen, Lambda-Sonde) zur Regelung von Gasbeschaffenheitsänderungen und zur Steuerung von Thermoprozessanlagen sowie von handelsüblichen Brenner-Überwachungssystemen, wie z. B. Ionisationssonden, erfolgen. Im Rahmen verschiedenster Industrieprojekte des GWI konnte die Feststellung gemacht werden, dass entsprechende Regelungen von Anlagen, die sich auf die Erfassung des Wobbe-Index stützen, bei stark schwankender Erdgaszusammensetzung oder bei Vorhandensein von Wasserstoff nicht oder nur begrenzt einsetzbar waren [34]. In dem geplanten Projekt soll geklärt werden, inwiefern dies bei der Regelung von Thermoprozessanlagen in der keramischen Industrie zutreffen wird.

Abgerundet werden die Untersuchungen an den Versuchsständen der Forschungsstellen durch die Betrachtung und Analyse von realen Ofenanlagen. Dazu werden verschiedene Thermoprozessanlagen zum Herstellen von keramischen Produkten (z. B. Tunnelöfen, Schnellbrandöfen) messtechnisch in ihrem aktuellen IST-Zustand erfasst (Messung von Temperaturen und Konzentrationen im Verbrennungsraum (sofern möglich) und im Abgas). Diese Daten dienen der Validierung der nachfolgenden numerischen Simulationen, in denen die Auswirkungen der Zumischung von H<sub>2</sub> und Biogas auf den gesamten Produktionsprozess nachgebildet werden sollen.

Durch den kombinierten Einsatz sowohl messtechnischer als auch numerischer Verfahren soll das veränderte Brenner- und Anlagenverhalten dargestellt und evtl. Möglichkeiten zur Kompensation bzw. Anpassung der Brenner und der entsprechenden Steuerungstechnik für ein sich änderndes und zeitlich schwankendes Brenngas aufgezeigt werden. Besonderen Stellenwert haben in diesem Zusammenhang auch Techniken der Flammvisualisierung, speziell die UV-Flammvisualisierung durch OH-Radikale in der Reaktionszone, durch die Veränderungen in der Flamme, aber auch der Flammenlage und -form sichtbar gemacht werden können.

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 verschiedenen Gasmischungen aus Erdgas, Biogas und Wasserstoff beaufschlagten Keramik, Brennhilfsmittel- und Feuerfestmaterialien, der Auswirkungen auf das Verbrennungsverhalten als auch umfassende numerische und thermodynamische Betrachtungen. Diese Vorgehensweise ist nur durch das Zusammenarbeiten der involvierten Forschungsstellen Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. (kurz: GWI) und Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V. (kurz: FGF) sowie durch die im projektbegleitenden Ausschuss mitarbeitenden Industriefirmen und Verbände fachkundig und branchenübergreifend zu realisieren. Das GWI hat durch die langjährigen Erfahrungen im Bereich Feuerungstechnik und Biogas/Wasserstoff das entsprechende Know-how, um fundierte Untersuchungen zu den oben genannten Schwerpunkten durchzuführen. Die FGF hat die Kompetenz in Bezug auf die feuerfesttechnologischen 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 vorteilhafte Kombination der Kompetenzen der beiden Institute und die Einbindung von industriellen Keramikherstellern, Ofenbauern, Brenner- und Komponentenherstellern sowie Herstellern von Feuerfestmaterialien und Vertretern der Fachverbände Biogas, Keramik und Feuerfest können die Aufgaben des Projektes umfassend, kompetent und zielführend bearbeitet werden. Somit werden die Grundlagen und Voraussetzungen zur Einführung der Zu- und -befeuerung von regenerativen Gasen im Bereich der keramischen Industrie detailliert erarbeitet.

### 3.4 Auswahl der keramischen Produkte und der Brenngasgemische

In der keramischen Industrie wird eine Vielzahl von Produkten mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften und Kennwerten für sehr unterschiedliche An- und Verwendungen in Erdgas befeuerten Sinteröfen produziert. Die Keramiken unterscheiden sich, werkstoffseitig betrachtet, unter anderem in der Wahl der Rohstoffe, der Kornverteilung bzw. der Mahlfineinheit und der Sintertemperatur, durch die neue Mineralphasen in den Produkten entstehen können. Diese chemischen und mineralogischen Unterschiede sowie die unterschiedliche Reaktivität vor allem der feinkörnigen und der silikatischen Komponenten waren ausschlaggebend dafür, dass Muster von

- Fliesen, Baukeramiken, Glasuren,
- Feuerfestwerkstoffen wie Mullit, Korund, SiC,
- Ingenieurkeramiken auf Basis Mullit und  $Al_2O_3$ ,
- filigrane Strukturen wie mullitische und polykristalline Wolle und
- Rohstoffe wie Mullit, Bauxit und SiC

für die Untersuchungen ausgewählt wurden (s. **Tabelle 3.1**). Sie sind repräsentative Vertreter von feinkörnigen, glasierten und unglasierten, silikatischen, alumosilikatischen und aluminareichen keramischen Produkten sowie zur thermischen Isolierung verwendeten filigranen Strukturen, die durch die bisherige Befeuerung mit Erdgas qualitativ hochwertige Industrieprodukte ergeben.

*Tabelle 3.1: Übersicht der keramischen Produkttypen*

Produkttyp	Wesentliche chemische Bestandteile	Wesentliche mineralische Phase
Baukeramik, Fliesen	$SiO_2, Al_2O_3$	Mullit
Glasur	$SiO_2, Al_2O_3, CaO, Na_2O$	

Mullit-Rohstoff	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	Mullit
Bauxit-Rohstoff	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$	Korund, Rutil, Tialit
Mullitwerkstoff	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$	Mullit, Korund
Mullitische Wolle	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	Mullit
SiC-Rohstoff	SiC	SiC
Feuerfester SiC-Werkstoff	SiC, $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$	SiC, Mullit
Brennhilfsmittel	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{MgO}$	Cordierit, Mullit
Korundwerkstoff	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	Korund, Mullit
Polykristalline Isolierwolle	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Korund
Dichte Ingenieurkeramik	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Korund
Filigrane Ingenieurkeramik	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Korund
Feuerfester Korundstein	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Korund
Korundmörtel	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Korund

In der industriellen keramischen Fertigung werden diese unterschiedlichen Werkstofftypen im Temperaturbereich zwischen etwa 950 und 1.800 °C gesintert. Die Werkstoffmuster sind bei den durchgeführten Befeuerungen im ungebrannten Zustand und aber auch gesintert verwendet worden.

Dabei werden sie in den drei Bereichen der mobilen Brennkammer in der Form positioniert, dass in der ersten Zone bei niedrigeren Temperaturen beispielsweise Muster von Baukeramiken, Fliesen, Glasuren, Schamotte- und Siliciumcarbid (SiC)-Produkten, in der zweiten Zone, bei mittleren Temperaturen, Muster von Cordierit- und Korund-Mullitwerkstoffen sowie alumosilikatischen Wollen, und in der dritten Zone bei den höchsten erreichbaren Temperaturen Muster von Alumina-haltigen und -reichen Produkten, Korund und Korundmörtel, Rohstoffen und keramischen Wolleprodukten befeuert werden. Die Temperaturen der Befeuerung haben sich am entsprechenden industriellen Prozess orientiert. Die Messung der Temperatur erfolgt in der Mitte der jeweiligen Zone an der Decke.

Die Brenngase Erdgas, Biogas und Wasserstoff unterscheiden sich bekanntlich in einigen ihrer Eigenschaften besonders stark. Das betrifft den Zündzeitpunkt, die Flammenlänge, die Flammentemperatur und, bei Verwendung von nur schwach gereinigtem Biogas, auch die anorganischen Verunreinigungen. Im Rohbiogas sind das Alkali- und Erdalkaliverbindungen, Chloride und Sulfate vorhanden.

Aus einer Reihe von Flammensimulationen mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen sind die charakteristischen ausgewählt worden, von denen die stärksten Auswirkungen auf Sinterprozesse und feuerfeste Zustellungen der Öfen erwartet werden.

Da sich Wasserstoff vor allem thermisch und möglicherweise reduzierend im Kontakt zu silikatischen Materialbestandteilen auswirken kann, wurde Brenngas 4 aus 20 % Erdgas und 80 % Wasserstoff zusammen-

gemischt. Die Gase sind chemisch betrachtet sauber, die Temperaturen können jedoch ganz in Brenner-nähe bis auf etwa 1.990 °C ansteigen. Das wären im Bereich der gesamten Brennkammer etwa 150 - 200 K mehr als mit Erdgasbefeuern.

Die Zumischung von schwach gereinigtem Biogas dagegen kann zu gewissen chemischen Kontaktreaktio-nen mit der Brennhaut der keramischen Produkte führen. Der Anteil an Wasserstoff kann Temperatur erhöhend wirken, so dass die möglichen Kontaktreaktionen intensiver ablaufen. Um dies zu prüfen, ist Brenngas 3 aus 30 % Erdgas, 40 % Wasserstoff und 30 % Rohbiogas gemischt worden.

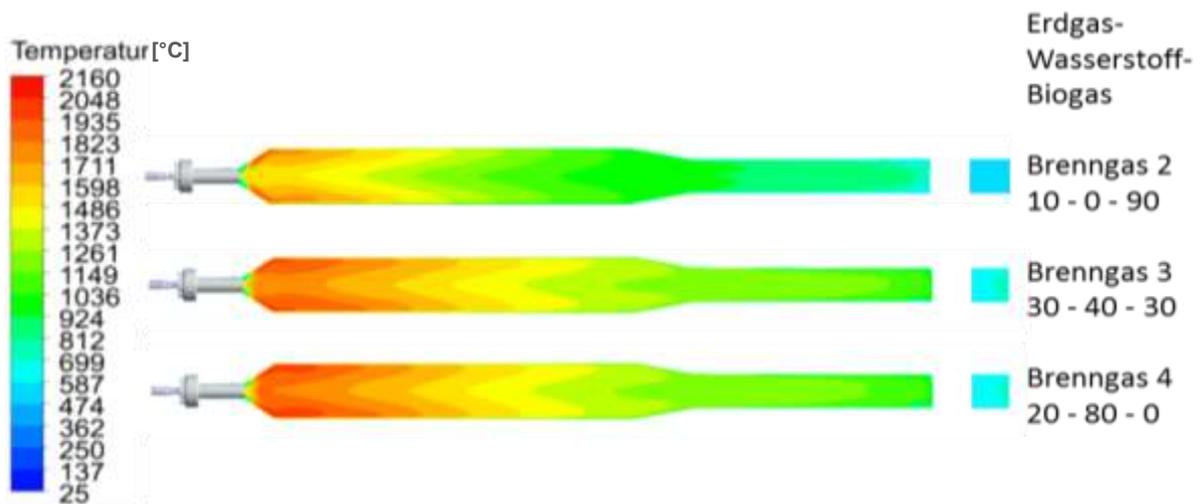


Abbildung 3.1: Vergleich der simulierten Temperaturverteilung verschiedener Brenngasgemische in der mobilen Brennkammer.

Brenngasmischung 2 enthält neben 10 % Erdgas weitere 90 % Rohbiogas. Da mit solch einer Mischung keine höheren Temperaturen als mit reinem Erdgas erreicht werden, sollten sich bei der Befeuerung aber die höheren Konzentrationen der Biogas-Verunreinigungen in Form von Kontaktreaktionen bemerkbar machen.

Darüber hinaus wird die Möglichkeit untersucht, dass sich während des Brennprozesses mit Erdgas die Zusammensetzung des Brenngases ändert und bereits bzw. noch im Sintervorgang befindliche keramische Produkte mit einer anders zusammengesetzten Gaszusammensetzung weiter befeuert werden. Nach den Befeuerungen werden die keramischen Materialmuster gefügekundlich, chemisch und mineralogisch untersucht, um mögliche Veränderungen durch die Brenngasgemische zu erkennen und zu deuten.

## 4 Beschreibung der Thermochemischen Simulation und der Anlagen

### 4.1 Thermochemische Simulation des Einflusses von H<sub>2</sub> und der Wasserstoffofen der FGF

Die Wirkung von Wasserstoff auf keramische Produkte wie Silika, Mullit, Andalusit, SiC und auf Wärmedämmmaterialien ist bereits von einige Autoren beschrieben worden. An dieser Stelle ist nun das Verhalten einiger der in diesem Projekt ausgewählten Keramikmuster in Gegenwart von Wasserstoff thermochemisch simuliert worden. Für die Berechnungen wurden FactSage 7.0 sowie die Datenbanken FactPureSubstances und FactOxide verwendet.

Zur Berechnung der Beständigkeit gegenüber wasserstoffhaltiger Atmosphäre wurden die Gleichgewichtsphasen in Abhängigkeit von der Temperatur für ein Stoffmengenverhältnis von 100 g Werkstoff und 1 m<sub>N</sub><sup>3</sup> Gasphase verwendet. Die Gleichgewichtsphasen wurden sowohl für den Einfluss von reinem 1 m<sup>3</sup> Wasserstoff als auch für 1 m<sup>3</sup> eines Gasgemisches aus 80 Vol.-% Wasserstoff und 20 Vol.-% Methan im Temperaturbereich von 1.300 - 1.700 °C berechnet.

#### 4.1.1 Alumosilikatischer Werkstoff mit Wasserstoff und Wasserstoff-Methan-Gemisch

Der mullitische Werkstoff aus 72 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 28 Gew.-% SiO<sub>2</sub> wird in reinem H<sub>2</sub> im gesamten Temperaturbereich messbar angegriffen. Ab etwa 1.575 °C überwiegt bei der Korrosion der Anteil des umgesetzten SiO<sub>2</sub> soweit, dass merkliche Anteile an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als neue feste Phase zurückbleiben (Korund).

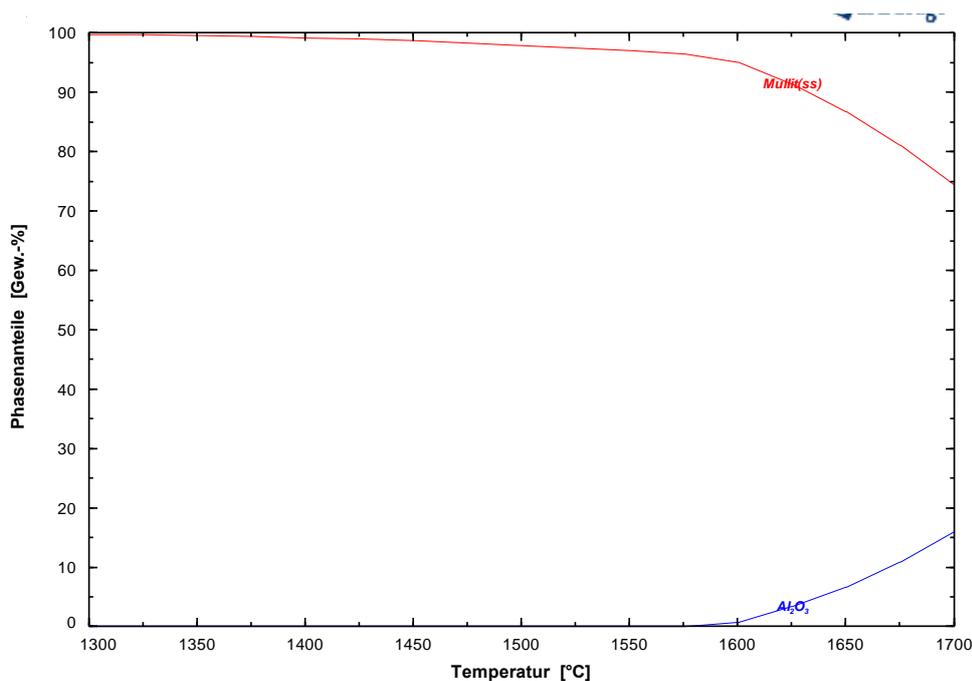
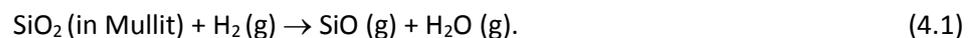
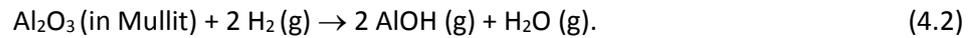


Abbildung 4.1: Anteil der kondensierten Phasen im Gleichgewicht von Mullit mit reinem Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei dieser Reaktion wird im Wesentlichen der Bestandteil SiO<sub>2</sub> des Mullits in die Gasphase überführt, wobei vereinfacht Gleichung 4.1 gilt:



Der Angriff auf die Komponente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist deutlich geringer. Bezogen auf den Gewichtsverlust, der durch die Überführung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in die Gasphase verursacht wird, beträgt der Unterschied etwa 3 - 4 Größenordnungen. Für die Reaktion von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in reinem Wasserstoff kann vereinfacht folgende Gleichung 4.2 formuliert werden:



Die mengenmäßigen Umsätze dieser beiden Oxide sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine höhere Beständigkeit zeigt, wurde in der Skalierung Milligramm je  $\text{m}^3$  Gas verwendet.

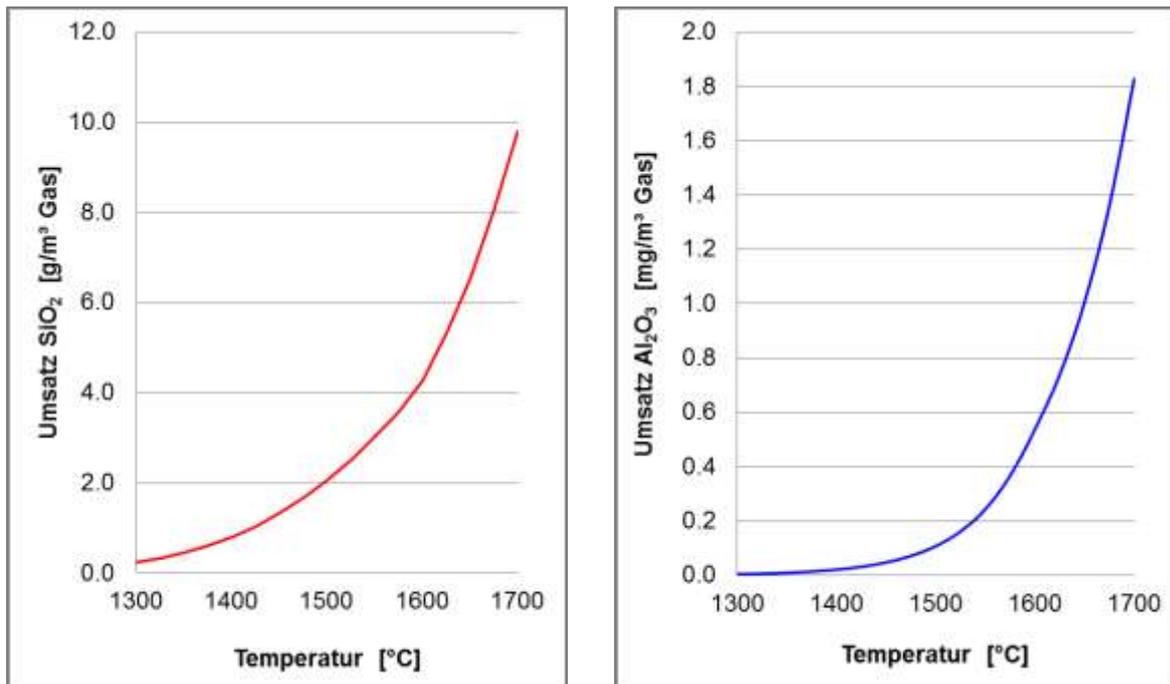


Abbildung 4.2: Umsatz an  $\text{SiO}_2(\text{s})$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  je  $\text{m}_N^3$  Wasserstoff in gasförmige Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Verwendung eines Gasgemisches aus 80 Vol.-% Wasserstoff und 20 Vol.-% Methan führt im gesamten Temperaturbereich zur vollständigen Umsetzung des Mullits. Schwachpunkt in dieser Umgebung ist wiederum  $\text{SiO}_2$ , welches in Anwesenheit des Gasgemisches zu  $\text{SiC}$  und gasförmigen Reaktionsprodukten umgesetzt wird.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird bis ca. 1.550  $^\circ\text{C}$  nur in geringem Umfang angegriffen. Bei höheren Temperaturen erfolgt jedoch ein deutlicher Umsatz, wobei oberhalb 1.625  $^\circ\text{C}$  die Bildung von festem Aluminiumcarbid eintritt. Als zusätzliche feste Phase ist im gesamten Temperaturbereich Kohlenstoff stabil, welcher aufgrund der thermisch bedingten Instabilität des Methans bei hohen Temperaturen gemäß Gleichung 4.3 gebildet wird:



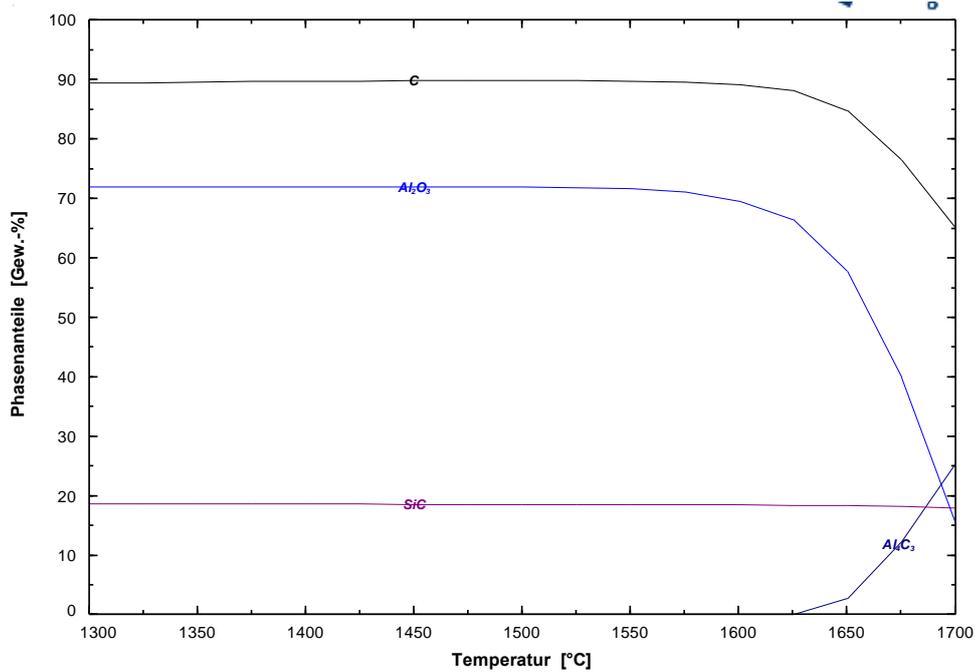
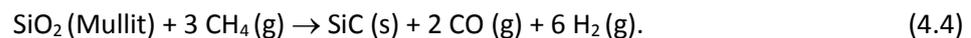


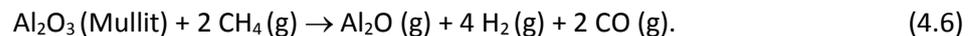
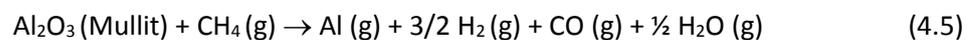
Abbildung 4.3: Anteil der kondensierten Phasen im Gleichgewicht von Mullit mit Wasserstoff-Methan-Gasgemisch in Abhängigkeit von der Temperatur.

Unter den Berechnungsbedingungen dominiert als Reaktionsprodukt der SiO<sub>2</sub>-Komponente im gesamten Temperaturbereich SiO (g). Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komponente des Mullits wird im Wesentlichen zu den gasförmigen Reaktionsprodukten Al (g) und Al<sub>2</sub>O (g) umgesetzt, deren Partialdrücke allerdings zumindest unterhalb 1.550 °C deutlich geringer sind, als die des SiO (g) und Indiz für den geringeren Angriff des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind. Daneben existieren hohe Anteile an CO (g) und geringere Anteile an H<sub>2</sub>O (g) als weitere Reaktionsprodukte der Umsetzung von Mullit.

Als vereinfachte Reaktionsgleichungen für die SiO<sub>2</sub>-Komponente des Mullits in Wasserstoff-Methan-Gemischen gelten daher Gleichung 4.1 sowie Gleichung 4.4 für die Bildung von SiC als Reaktionsprodukt mit dem Gasgemisch:



Für die Umsetzung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komponente des Mullits können folgende vereinfachte Reaktionsgleichungen angenommen werden:



Die Umsätze an gasförmiger Oxid-Komponente sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Es zeigt sich, dass infolge der konkurrierenden SiC-Bildung die SiO<sub>2</sub>-Verluste über die Gasphase im Gasgemisch deutlich geringer ausfallen, während für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insbesondere oberhalb 1.550 °C signifikant, d. h. um mehrere Größenordnungen höhere Verluste berechnet werden.

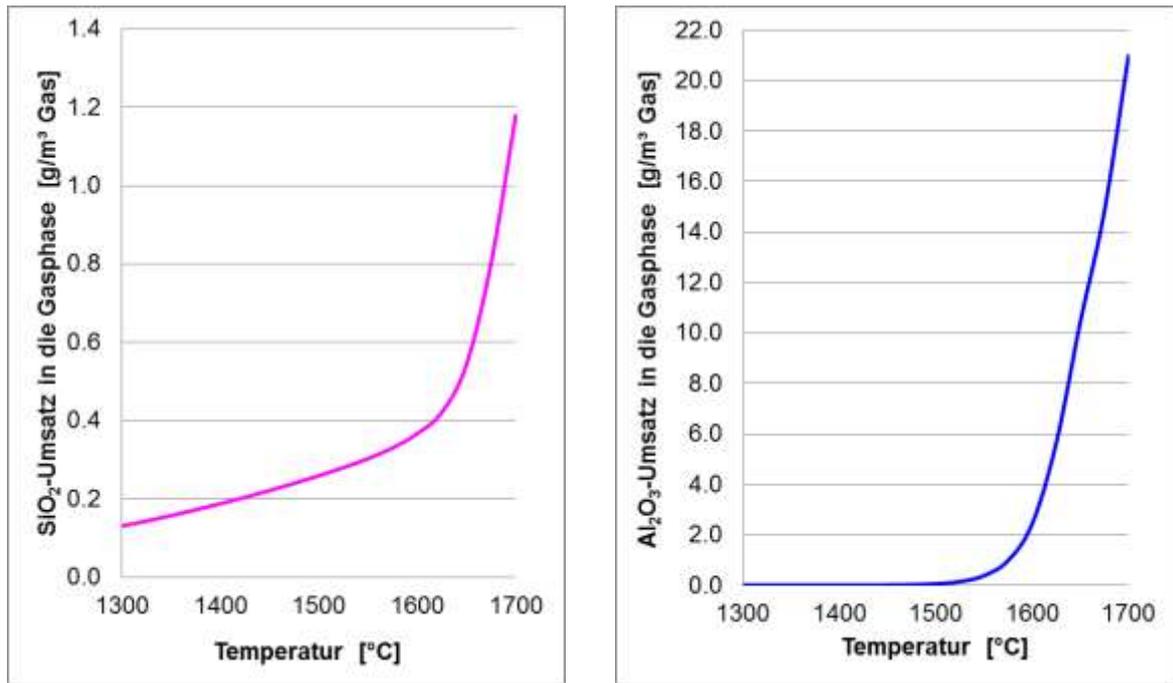


Abbildung 4.4: Umsatz an SiO<sub>2</sub>(s) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) je m<sup>3</sup> Wasserstoff-Methan-Gasgemisch in gasförmige Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur.

#### 4.1.2 Hoch-tonerdehaltiger Werkstoff mit Wasserstoff und Wasserstoff-Methan-Gemisch

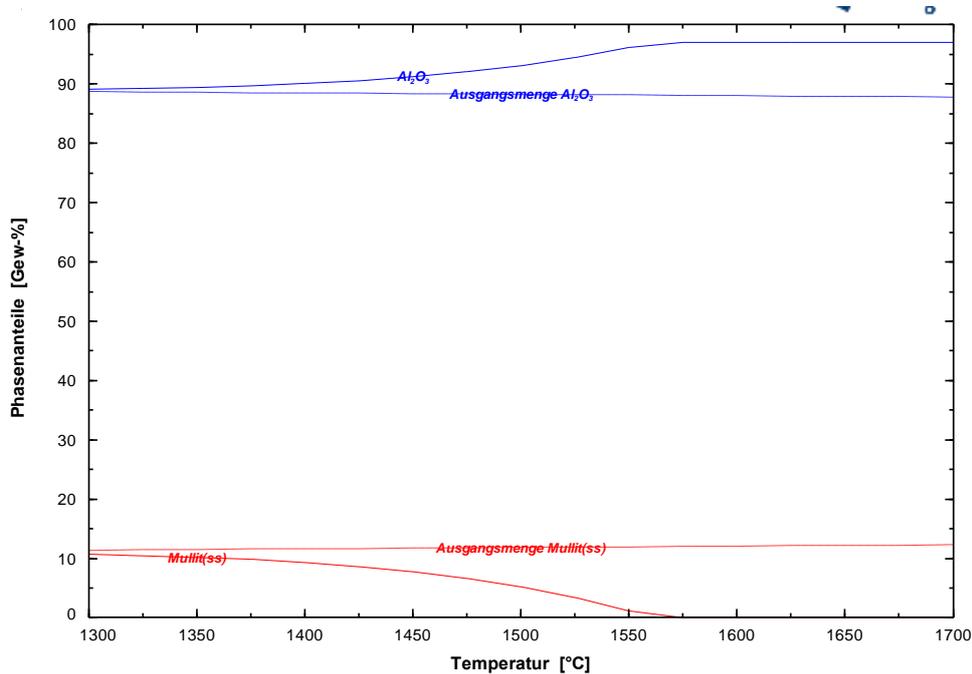


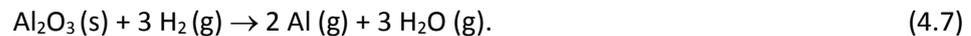
Abbildung 4.5: Anteil der kondensierten Phasen im Gleichgewicht mit reinem Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.

Ein hoch-tonerdehaltiger Werkstoff, der chemisch betrachtet aus 97 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 3 Gew.-% SiO<sub>2</sub> besteht (das entspricht umgerechnet 88 % Korund und 12 % Mullit, in der Abbildung durch gestrichelte Linien dargestellt), wird im gesamten betrachteten Temperaturbereich durch reines H<sub>2</sub> angegriffen, wobei

sich der Angriff jedoch auf die Mullit-Komponente beschränkt. Das führt zur Abnahme des Mullit-Anteils bis ca. 1.575 °C. Bei höheren Temperaturen ist nur Korund stabil.

Für die Umsetzung des SiO<sub>2</sub>-Anteils im Mullit kann wieder vereinfacht Gleichung 4.1 zur Beschreibung herangezogen werden.

Der Beitrag des Korunds zum Materialverlust ist deutlich geringer. Für die Reaktion von Korund mit Wasserstoff kann vereinfachend Gleichung 4.7 formuliert werden:



Im Gegensatz zum Mullit, bei dem AlOH (g) als dominierende Al-haltige Gasspezies im Kontakt mit Wasserstoff gebildet wird, dominiert bei Korund Al (g) als gasförmiges Reaktionsprodukt.

Die mengenmäßigen Umsätze dieses hoch-tonerdehaltigen Materials sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Es zeigt sich, dass im Temperaturbereich unterhalb von ca. 1.575 °C der SiO<sub>2</sub>-Umsatz etwas geringer als beim Mullit (gestrichelt dargestellt) ist, jedoch die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigt. Das liegt daran, dass im Mullit noch geringe Anteile an SiO<sub>2</sub> (s) (Cristobalit) bzw. bei höheren Temperaturen Oxidschmelze enthalten sind, die eine geringere H<sub>2</sub>-Beständigkeit aufweisen als Mullit.

Bei Temperaturen oberhalb 1.575 °C liegt der SiO<sub>2</sub>-Umsatz konstant bei 3 Gew.-%, entsprechend dem SiO<sub>2</sub>-Ausgangsanteil von 3 Gew.-%.

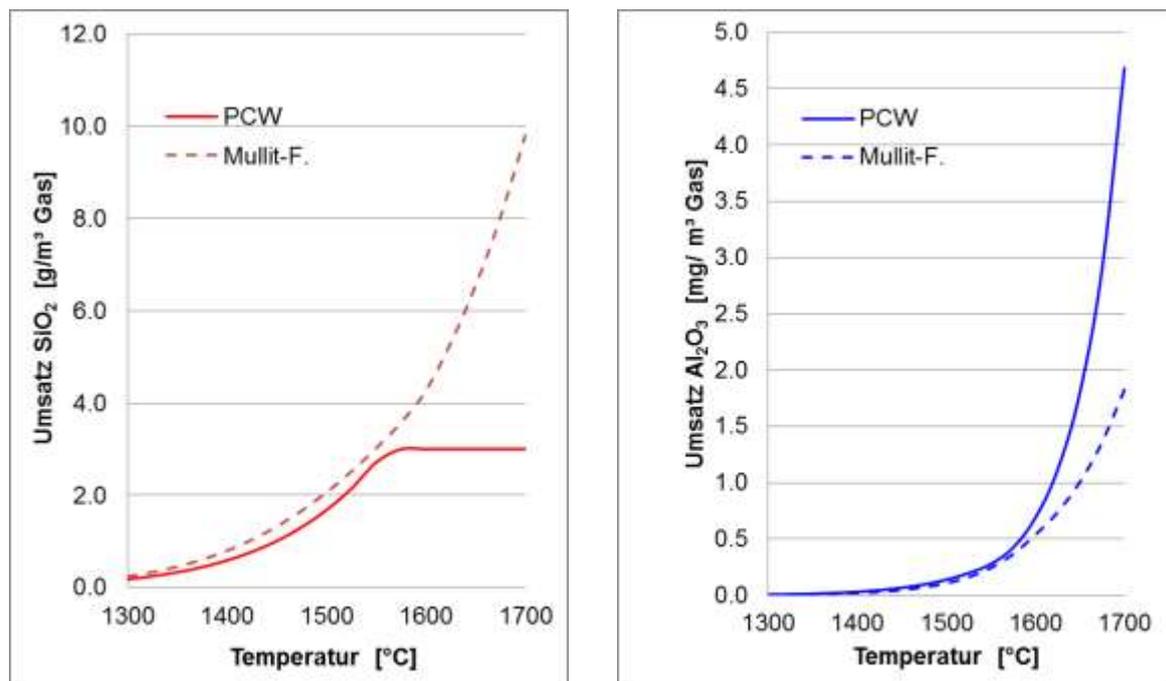


Abbildung 4.6: Umsatz an SiO<sub>2</sub> (s) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) je m<sup>3</sup> Wasserstoff in gasförmige Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur für die Auslagerung in reinem Wasserstoff.

In Gegenwart des Gasgemisches aus 80 % Wasserstoff und 20 % Methan erfolgt eine vollständige Umsetzung des Mullit-Anteils im gesamten betrachteten Temperaturbereich. Dabei werden aus den 3 Gew.-% Ausgangs-SiO<sub>2</sub>-Anteil ca. 2 Gew.-% SiC gebildet. Der SiC-Anteil nimmt mit steigender Temperatur leicht ab und liegt bei 1.700 °C noch bei 1,2 Gew.-%. Der Anteil an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegt bei tieferen Temperaturen noch über

dem des Ausgangsanteils (gestrichelte Linie), da bei der Umsetzung des  $\text{SiO}_2$  aus dem Mullit zusätzlich Korund gebildet wird.

Oberhalb ca.  $1.475\text{ }^\circ\text{C}$  nimmt der Korundanteil deutlich ab, was sowohl durch die zunehmende Verdampfung als auch durch die Bildung von Aluminiumcarbid verursacht wird. Daneben findet sich Kohlenstoff als stabile feste Phase, welche aus der thermischen Zersetzung des Methans stammt. Die Abnahme des C-Anteils mit steigender Temperatur wird im Wesentlichen durch die Carbidbildung mit Aluminium verursacht.

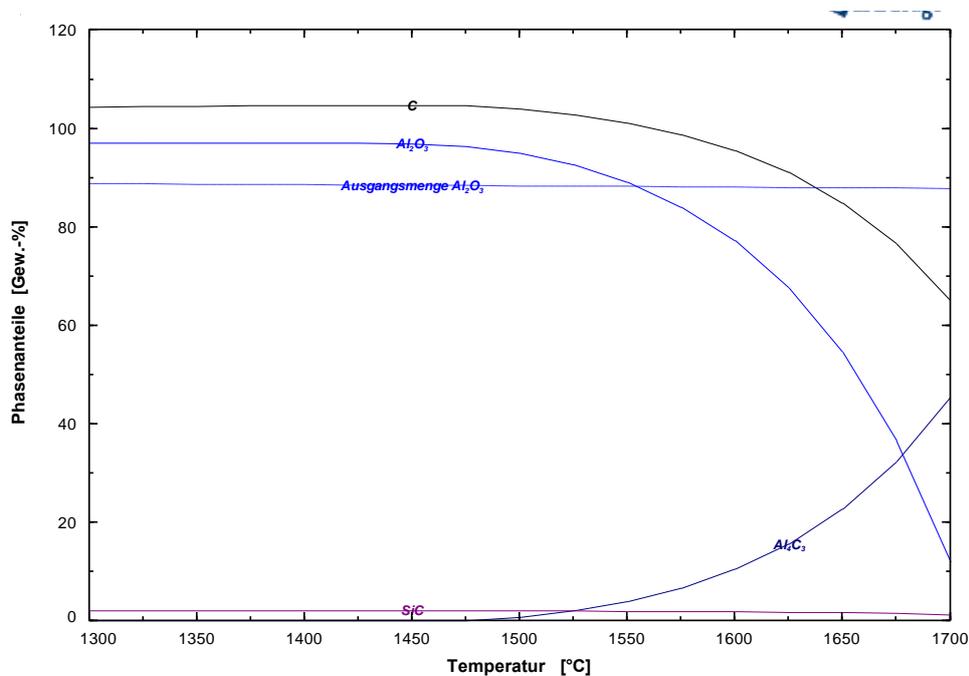


Abbildung 4.7: Anteil der kondensierten Phasen im Gleichgewicht mit Wasserstoff-Methan-Gasgemisch in Abhängigkeit von der Temperatur.

Als gasförmige Reaktionsprodukte dominieren  $\text{SiO}$  (g) als Reaktionsprodukt der  $\text{SiO}_2$ -Komponente sowie  $\text{Al}$  (g) und  $\text{Al}_2\text{O}$  (g) als Reaktionsprodukt des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{CO}$  (g) und  $\text{H}_2\text{O}$  (g) neben  $\text{H}_2$  (g). Dies entspricht den Produkten der Berechnungen für den Mullit, so dass als vereinfachter Reaktionsmechanismus hier ebenso die Gleichungen 4.4 - 4.6 gelten.

Mengenmäßig betrachtet liegt der  $\text{SiO}_2$ -Umsatz für Temperaturen unterhalb  $1.650\text{ }^\circ\text{C}$  unterhalb der Anteile für den Mullit und erreicht bei Temperaturen von  $1.650\text{ }^\circ\text{C}$  und darüber identische Umsätze wie der Mullit. Für den Umsatz an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in gasförmige Reaktionsprodukte sind die Verhältnisse genau umgekehrt: bei Temperaturen unterhalb  $1.650\text{ }^\circ\text{C}$  führt die Verwendung des Gasgemischs zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verlusten, die etwa eine Größenordnung höher liegen als für den Mullit, während wiederum bei  $1.650\text{ }^\circ\text{C}$  und höher zum Mullit identische Materialverluste durch gasförmige Al-Spezies erreicht werden. Die Mengenumsätze für die Reaktion des Mullits mit dem Gasgemisch sind zum Vergleich als gestrichelte Linie eingetragen.

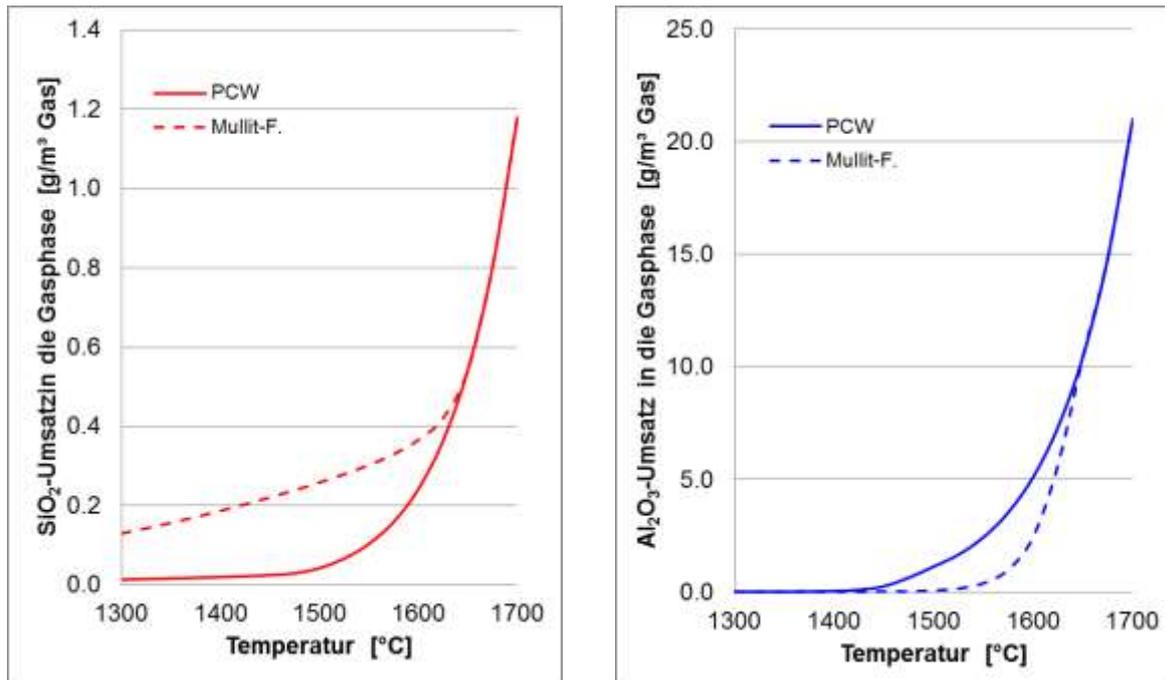


Abbildung 4.8: Umsatz an SiO<sub>2</sub>(s) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) je m<sup>3</sup> Wasserstoff-Methan-Gasgemisch in gasförmige Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Ergebnisse der thermochemischen Simulationsberechnungen bedeuten eine Gewichtsreduktion der keramischen Werkstoffe in Gegenwart von Wasserstoff durch den Verlust von Silikatphase. Nun ist es möglich, diese unter Gleichgewichtsbedingungen ermittelten Daten im Labormaßstab an ungesinterten und an gesinterten Bauteilen zu prüfen.



Abbildung 4.9: Wasserstoffofen der FGF.

Im Wasserstoffofen der FGF (siehe **Abbildung 4.9**) werden Materialproben bis zu Temperaturen von etwa 1.300 °C in H<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgelagert. Zu diesem Zweck wird der Reaktionsraum mit den eingebauten Proben evakuiert, mit Wasserstoff geflutet und die gewünschte Temperatur und Reaktionszeit gewählt. Nach der Behandlung werden die Proben entnommen und untersucht.

## 4.2 Versuchsanlagen des GWI

Der verwendete Hochtemperaturofen ermöglicht den Betrieb von Brennern bis zu einer Leistung von 300 kW und einer maximalen Ofenraumtemperatur von 1.350 °C. Zum Schutz vor hohen Temperaturen und Korrosion ist die Brennkammer mit Feuerfestkeramik auf Basis von Korund ausgekleidet. An der Ofendecke befinden sich vier Thermoelemente zur Bestimmung der Temperatur in der Brennkammer. Die Thermoelemente vom Typ S (geeignet bis 1.600 °C) ragen mehrere Zentimeter in den Brennraum hinein. Dadurch können die Temperaturen aus dem Abgasstrom erfasst werden. Die Brennkammer ist auf der rechten Seitenwand in Brennerhöhe mit sieben horizontal angeordneten Messöffnungen ausgestattet und verfügt zusätzlich über ein Beobachtungsfenster im Bereich der Flammenbildung. Die Messöffnungen dienen der Aufnahme einer Absaugsonde und ermöglichen die messtechnische Erfassung der Temperatur- und Speziesverteilung in der horizontalen Brennebene (2D-Feldmessungen). Durch das Beobachtungsfenster können Messungen zur Flammvisualisierung durchgeführt werden. Die **Abbildung 4.10** zeigt den Versuchsofen; die Messöffnungen und das Beobachtungsfenster sind markiert.



Abbildung 4.10: Hochtemperaturofen am GWI.

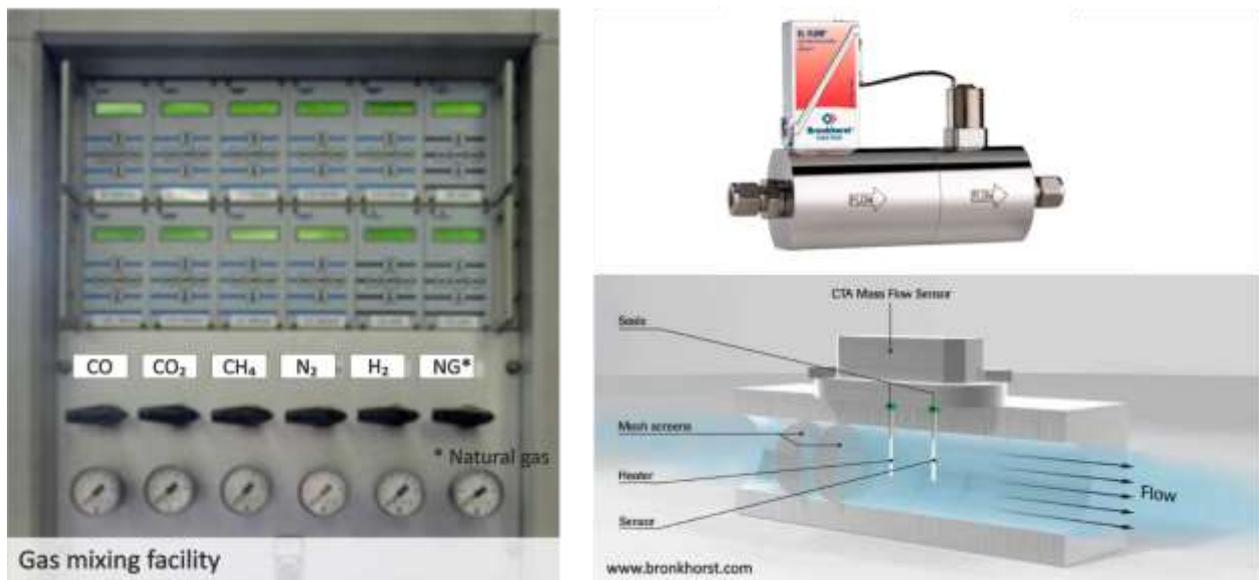
Weiterhin verfügt der Versuchsofen über Strahlheiz- und Kühlrohre. Strahlheizrohre werden zur indirekten Beheizung von Industrieöfen eingesetzt und haben gegenüber einer direkten Beheizung mit einem Gasbrenner den Vorteil, dass die entstehenden Rauchgase nicht in die Ofenatmosphäre eintreten. In dem hier zur Anwendung kommenden Fall werden die Strahlheizrohre mit Erdgas befeuert und dienen dem Vorheizen des Ofens, sie können aber auch als Kühlrohre eingesetzt werden. Die Strahlheizrohre (4 Stück) befinden sich im unteren Bereich der Brennkammer und sind orthogonal zur Brennerachse angeordnet (siehe **Abbildung 4.10**). Im oberen Bereich der Brennkammer sind, analog zu den Strahlheizrohren, vier Kühlrohre installiert. Sie werden durch ein separates Gebläse mit Kühlluft versorgt.

Im Abgaskanal, kurz hinter dem Brennkammeraustritt, befindet sich eine Abgassonde mit angeschlossenem Analysegerät zur Ermittlung des Restsauerstoffgehalts und der Abgasemissionen (CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>). Eine Probenentnahmepumpe fördert die Abgasprobe über einen Gasfilter zum Analysegerät, wobei die Förderleitung durch einen elektrisch beheizten Schlauch oberhalb der Kondensationstemperatur des Abgases gehalten wird, um eine vorzeitige Kondensation des Abgases und dadurch bedingte Messfehler (zum Beispiel durch Absorption von Rauchgasbestandteilen im Kondensat) zu verhindern. Die gezielte Kondensation, welche verfahrensbedingt erforderlich ist, findet im nachgeschalteten Gaskühler statt. Anschließend erfolgt die Analyse des trockenen Abgases. Die dabei eingesetzten Messverfahren sind das

Chemilumineszenzdetektionsverfahren (CLD) für den Nachweis von NO, NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub>, die nichtdispersive Infrarotabsorption (NDIR) zum Nachweis von CO und CO<sub>2</sub>, sowie ein Sauerstoffmessverfahren nach dem Prinzip des Paramagnetismus.

#### *Gasmischanlage:*

Die unterschiedlichen Gaszusammensetzungen (Erdgas, Biogas, Wasserstoff) werden vorab mit Hilfe einer Gasmischanlage erzeugt. Die nachfolgende **Abbildung 4.11** zeigt links die Bedieneinheit der Gasmischanlage mit allen verwendbaren Gaskomponenten. Die Einstellung und Regelung der Volumenströme der jeweiligen Gaskomponenten wird in dieser Anlage über Massendurchflussregler bewerkstelligt. Die Kombination aus Durchflussmessung und Regelung des Gasstroms ermöglicht ein präzises Einstellen eines definierten Gasgemisches.



*Abbildung 4.11: Gasmischanlage (links) und Massendurchflussregler (rechts).*

### **4.3 Versuchsstand für Befeuerungen**

Der zur Befeuerung von Materialproben im GWI vorhandene mobile Versuchsstand besteht aus insgesamt drei Hauptkomponenten: Container, Brennkammer und Abgaskanal. Die **Abbildung 4.12** zeigt die Brennkammer. Der Abgaskanal schließt direkt an die Brennkammer an (rechts im Bild). Im zugehörigen Container befinden sich alle notwendigen Komponenten wie Gasregelstrecke, Luftstrecke, Feuerungsautomatik, Gasanalyse und eine 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 eine Gasregelstrecke für das Brenngas. Das Brenngas wird vorab von der oben genannten Gasmischanlage in Abhängigkeit der einzustellenden Gaszusammensetzung erzeugt. Die Luftstrecke verfügt neben Regel- und Messarmaturen auch über eine elektrische Luftvorwärmung.

Die **Abbildung 4.13** zeigt eine schematische Skizze der Brennkammer mit dem Abgaskanal. Die Brennkammer setzt sich aus einem Eintrittsbereich für Brenneraufnahme, einem Brennkammermittelteil und einem Austrittsbereich zusammen.



Abbildung 4.12: Mobiler Hochtemperaturversuchsstand.

Die **Abbildung 4.13** zeigt rechts zudem einen Querschnitt durch die Brennkammer. Der Brennraum der Brennkammer ist mit Feuerfestmaterialien ausgemauert und zur Wärmeisolierung mit einem Feuerbeton und einer Matte aus einer keramischen Hochtemperaturfaser isoliert worden. Das Brennkammermittelteil enthält drei absenkbare Böden, mit denen Materialproben in den Brennraum eingebracht und zur Probenentnahme wieder ausgebaut werden können.

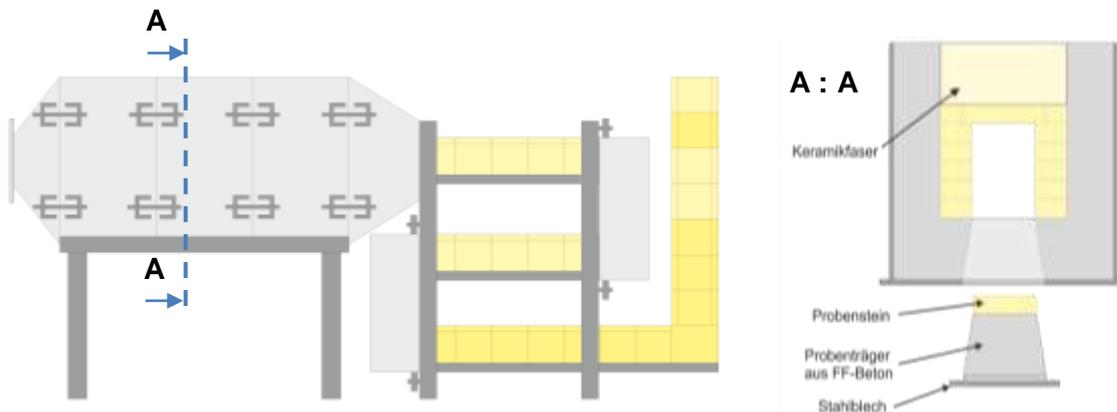


Abbildung 4.13: Schema der mobilen Brennkammer (li.) und Schnitt durch ein Brennkammerelement (re.).

Der Abgaskanal kann neben der Abführung des Abgases dazu benutzt werden, in definierten Temperaturbereichen TWB-gefährdete keramische Werkstoffe vorzutempnen, um Thermospannungen bei Temperaturwechseln möglichst gering zu halten.

Die Chargierung des Ofens mit Probenmaterial ist auf den nachfolgenden Bildern der **Abbildung 4.14** zusehen. Links im Bild ist einer der insgesamt drei Probenträger zu erkennen. Dieser wird im Boden der Brennkammer versenkt und schließt diese damit. Die Proben befinden sich am Boden des Brennraumes und können so direkt befeuert werden (Probenträger, rechtes Bild).



Abbildung 4.14: Probenentnahme am mobilen Versuchsofen (links) und bestückter Probenträger (rechts) nach Befuerung mit Erdgas und Wasserstoff kurz vor der Probenahme.

Um die Brennkammer im Rahmen der geplanten Befuerungsversuche mit unterschiedlichen Gasgemischen befeuern zu können, ist sie im Inneren mit speziellen Feuerfestwerkstoffen zugestellt worden. Da die Flammensimulationen Temperaturen von bis zu etwa 1.990 °C ergeben haben, wurden feuerfeste Erzeugnisse (Steine und Mörtel) auf Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erforderlich. Im Einflussbereich des Brenners ist darüber hinaus eine Sorte mit verbesserter Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) eingebaut worden. Das war erforderlich, da die Probenentnahmen durch Öffnen und Schließen der Kammern im laufenden Betrieb geschahen und die Feuerfestwerkstoffe nicht ausfallen durften. Die Temperaturen in den Kammern fielen jedes Mal beim Öffnen ab und stiegen beim Schließen wieder an.

#### 4.4 Herdwagenofen

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden neben den experimentellen Untersuchungen an den oben genannten Versuchsanlagen auch Messungen an einer realen Industrieanlage durchgeführt. Aufgrund der thematischen Ausrichtung des Projektes wurde hierfür eine Anlage zum Brennen und Sintern von keramischen Produkten gewählt. Die **Abbildung 4.15** zeigt den messtechnisch untersuchten Herdwagenofen. In der Praxis werden Herdwagenöfen für ein breites Spektrum industrieller Wärmebehandlungsaufgaben eingesetzt. Ein Herdwagenofen wird beispielsweise zum Tempern bzw. Aushärten von Kunststoffen, zum Anlassen und Glühen von Eisen und Stahl und auch zur Wärmebehandlung von Glas eingesetzt. Die hier relevante Anlage wird zum Entbindern, Brennen und Sintern von Feuerfestkeramik verwendet. Die **Abbildung 4.15 a** zeigt eine Außenansicht des Herdwagenofens mit geöffneter Tür. Wie zuerkennen ist, wurde der Ofen bereits chargiert. Ein sogenannter Herdwagen trägt die zu brennenden keramischen Produkte (siehe **Abbildung 4.5 c**) und bildet gleichzeitig den Boden des Brennraumes. Dieser Ofen wird über insgesamt 14 Brenner mit Erdgas H beheizt, wobei jeweils 2 Brenner übereinander angeordnet sind (siehe **Abbildung 4.5 d**). Die **Abbildung 4.5 b** zeigt schematisch die Anordnung der Brennerpaare über die Ofenlängsachse. Wie zu erkennen, feuern die Brenner zueinander versetzt in Richtung der Mittelachse. Die ungesinterten keramischen Produkte werden so auf dem Herdwagen angeordnet, dass die jeweiligen Flammen der Brennerpaare nicht direkt auf die Keramiken treffen.

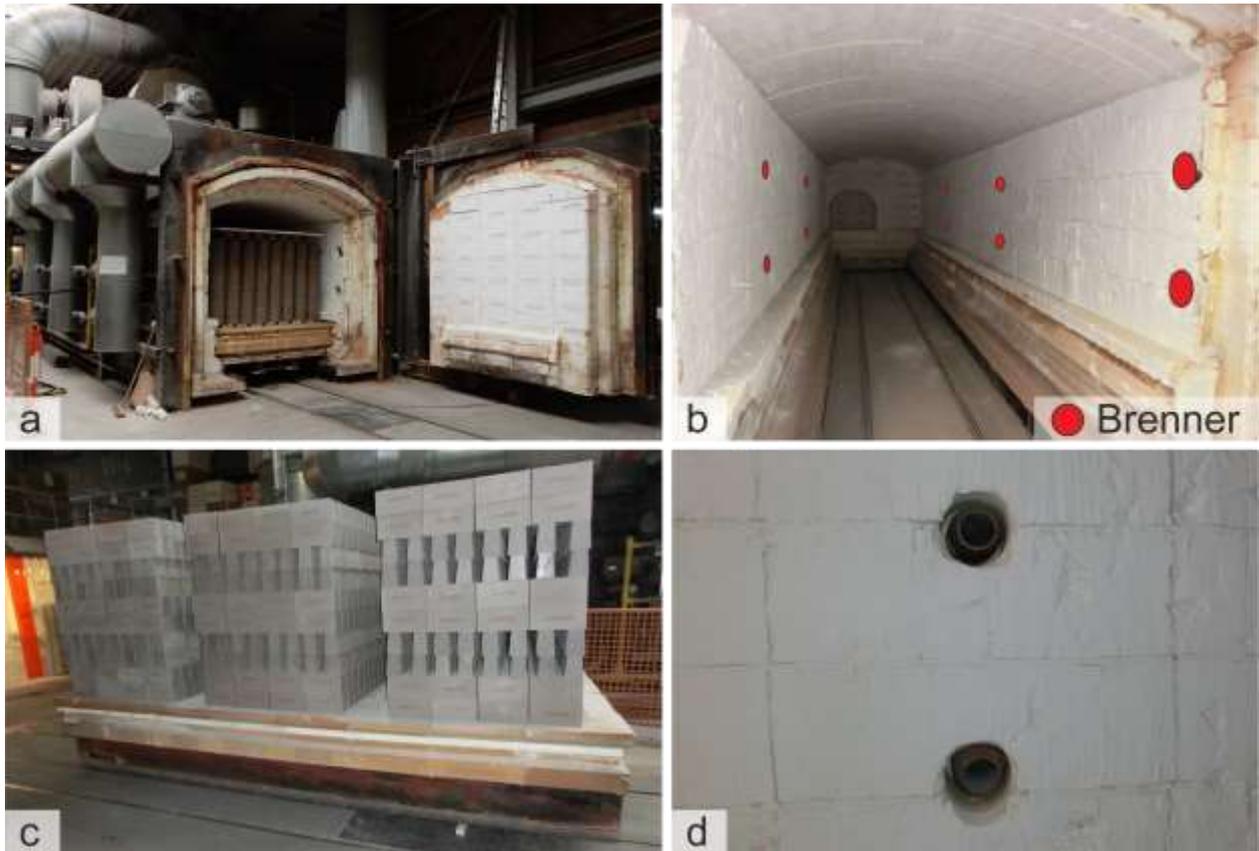


Abbildung 4.15: Herdwagenofen; a) Außenansicht b) Innenansicht c) Herdwagen d) Brennerpaar.

## 5 Mess- und Untersuchungsmethoden – experimentell und numerisch

### 5.1 Messtechnische bzw. experimentelle Grundlagen

#### 5.1.1 Bestimmung der Abgaskomponenten und Temperaturen

##### *Temperaturmessung:*

Zur Erfassung der Temperaturen werden Thermoelemente verwendet. Thermoelemente bestehen aus einer, je nach Typ, unterschiedlichen Metall-Metallpaarung. Bei dem Einsatz dieser Metallpaarung wird sich der thermoelektrische Effekt (= Seebeck-Effekt) beider Metalle zu Nutze gemacht. Der *Seebeck-Effekt* beschreibt die Entstehung einer Spannung während der einseitigen Erwärmung eines Metalls. Von Relevanz für die Messreihen sind, aufgrund der hohen Prozesstemperaturen ( $\geq 1.600\text{ °C}$ ) nur Thermoelemente des Typs B (Pt 30% Rh-Pt 6% Rh).

##### *Gaskonzentrationsmessung:*

Für die Konzentrationsmessung der Komponenten des Rohbiogases und des Rauchgases kamen zwei verschiedene Gasanalysatoren zum Einsatz. Das jeweils von der Zelle verwendete Messprinzip ist abhängig von der zu untersuchenden Spezies. Untersucht wurden die Gase auf  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ . Nachfolgend werden die dem Gerät zugrundeliegenden Messprinzipien erläutert.

Die Komponenten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{CH}_4$  werden nach dem *NDIR*-Verfahren (nicht dispersives *IR*-Fotometer) detektiert. Das *NDIR*-Verfahren nutzt die Eigenschaft der Gasmoleküle, infrarote Strahlung (*IR*) zu absorbieren. Die Stärke der Absorption ist ein direktes Maß für die Konzentration der zu detektierenden Gaskomponente. Die jeweilige Gaskomponente wird dabei über die Wellenlänge der Absorptionsbanden charakterisiert.

Analog zum *NDIR*-Verfahren wird für die Detektion von  $\text{NO}_2$  das *UV*-Verfahren angewendet. Beide Messverfahren unterscheiden sich lediglich in der Wellenlänge der Strahlungsquellen. Das *UV*-Verfahren arbeitet im ultravioletten (*UV*) Wellenlängenbereich.

Für die Konzentrationsmessung von  $\text{O}_2$  wird das Prinzip des Paramagnetismus angewendet.

Der verwendete Gasanalysator der Firma Rosemount beinhaltet mehrere Messverfahren in einem Gerät und ermöglicht damit die Erfassung folgender Gaskomponenten:  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$

Die ersten drei der oben genannten Komponenten lassen sich mittels *NDIR/NDUV*-Verfahren ermitteln. Für die Erfassung der Sauerstoffkonzentration verfügt das Messgerät zudem über einen paramagnetischen Sensor.

##### *Ionisationsflammenüberwachung:*

Im Rahmen der Versuche wurde die Einsatzbarkeit von Ionisationsflammenwächtern in Abhängigkeit von der Wasserstoffbeimischungsrate untersucht. Hierbei wurde geprüft, wie sich die Ausgangssignalstärke der Flammenüberwachungseinrichtung mit zunehmendem Wasserstoffanteil im Brenngas und der eingebrachten Brennerleistung verhält.

### 5.1.2 Methodik zur Charakterisierung der keramischen Materialien

#### *Bestimmung der chemischen Zusammensetzung:*

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

#### *Bestimmung des Mineralinhalts:*

Der mineralogische Phasenbestand wird durch Röntgendiffraktometrie ermittelt. Dazu wird das Probenmaterial auf eine Korngröße  $< 40 \mu\text{m}$  fein zerkleinert und dem Röntgenstrahl ausgesetzt. Das Diffraktogramm wird mit einer international anerkannten Datenbank (JCPDS) verglichen und seine kristallinen Inhaltstoffe identifiziert.

#### *Mikroskopische Gefügeuntersuchung:*

Zur Untersuchung von Werkstoffgefügen und morphologischen Veränderungen unter standardisierten Bedingungen werden keramographische Anschliffpräparate durch Einbetten von Probestücken in Kunstharz und anschließendes Schleifen und Polieren hergestellt. Ihre optische Begutachtung im Lichtmikroskop oder im Rasterelektronenmikroskop (REM) erlaubt Aussagen zum Gefüge, zu Werkstoffkomponenten, zur Bindephase, von Poren und Texturen und zu Wechselwirkungen mit Fremdbestandteilen und Kontaktreaktionen. Physikalische Eigenschaften wie Dichte, Festigkeit und Porosität lassen sich qualitativ beschreiben.

#### *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 der Befeuerung nachzuweisen. Die Untersuchung von Proben in Anschliffpräparaten gestattet es darüber hinaus, Elementverteilungen und Profile in definierten Orientierungen aufzunehmen.

#### *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, flüssigen und gasförmigen Phasen, die in bestimmten Temperaturbereichen existieren.

## 5.2 Grundlagen der numerischen Simulation reaktiver Strömungen

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

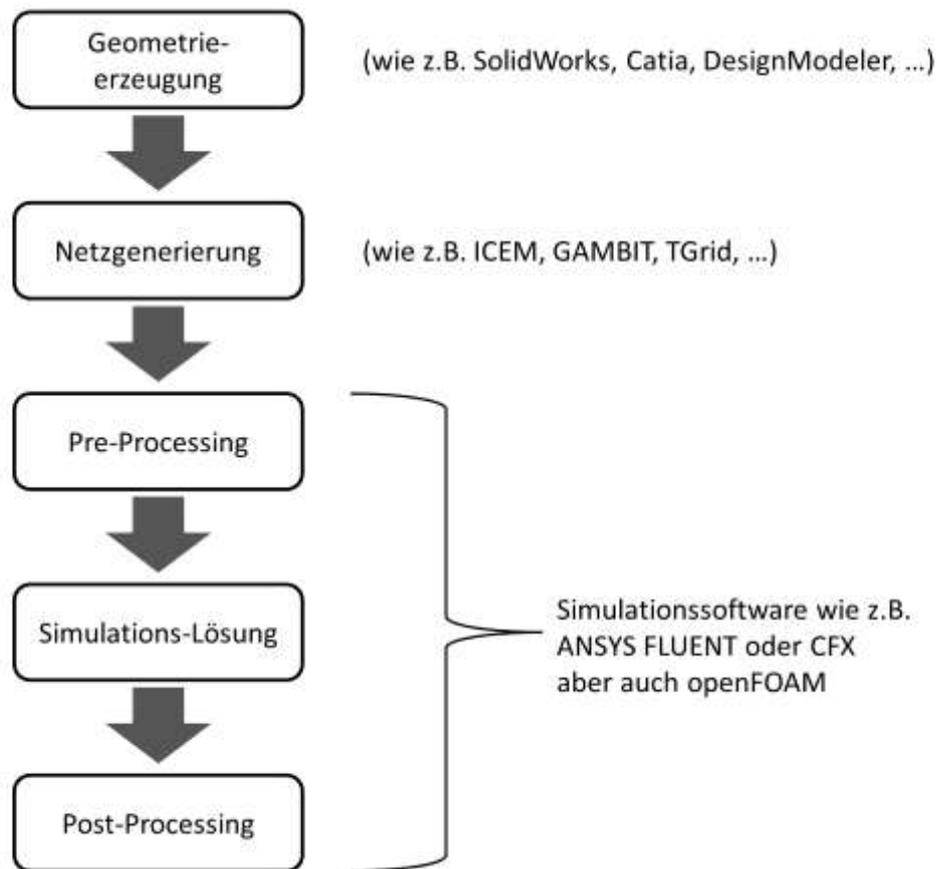


Abbildung 5.1: Allgemeine Ablaufstruktur einer numerischen Strömungssimulation (Quelle: GWI).

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 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 [35], [36]

### 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  $k$ - $\omega$ -SST-Modell [37] zur Abbildung der in Glasschmelzwannen ablaufenden Prozesse genutzt, da es die Vorteile der guten Abbildung der Wärmeübertragungsvorgänge im Wandnahbereich ( $k$ - $\omega$ ) und der turbulenten Strömung im freien Strömungsfeld ( $k$ - $\epsilon$ ) 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 [38]. 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 [39] 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 Strahlungsinintensität 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 berech-

nen, 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 [39], [40] 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 [41], [42] 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<sub>x</sub>-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<sub>2</sub>) 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 [42]. 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 [43] enthalten.

## 6 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

### 6.1 Brenneruntersuchungen unter semi-industriellen Randbedingungen

Im Rahmen des Vorhabens wurden zwei kommerzielle Industriebrenner für Thermoprozessanlagen am GWI-Hochtemperaturversuchsofen messtechnisch überprüft. Das Ziel der Untersuchungen lag in der Quantifizierung der Auswirkung unterschiedlicher Erdgasgemische und Regelszenarien auf den Prozess, die Verbrennung und die Emissionen. Unterschiedliche Szenarien lassen zudem eine Einschätzung bezüglich dem Anlagenverhalten in der Praxis bei Erhalt einer abweichenden Erdgasbeschaffenheit zu. Hierfür wurden insgesamt vier Szenarien simuliert, die sich jeweils in der Detektion und der Regelung der verwendeten Medien (Luft, Brenngas) unterscheiden. Die für das Vorhaben definierten Regelszenarien werden nachfolgend beschrieben:

#### **Szenario 1:**

Dieses Szenario stellt eine Brenner- bzw. Ofenanlage dar, die weder über eine Restsauerstoffregelung noch über eine Brenngasanalyse verfügt. Die zuvor; für das verwendete Brenngas (z. B. Erdgas H), mittels der Regelorgane eingestellten Luft- und Brenngas-Volumenströme bleiben unverändert. Bei einer Änderung der Brenngaszusammensetzung variiert somit die in den Ofen eingebrachte, thermische Leistung. Ferner verändert sich auch der Mindestluftbedarf des umzusetzenden Brenngases, dadurch kann ohne Restsauerstoffregelung keine konstante Luftzahl eingehalten werden. Das Szenario I stellt den ungünstigsten und gefährlichsten Fall dar.

#### **Szenario 2:**

In diesem Szenario wird beispielsweise eine Thermoprozessanlage, die mit einer Restsauerstoffregelung (z. B. Lambdasonde) ausgestattet ist, simuliert. Die Prozesssteuerung regelt durch den abweichenden Restsauerstoffgehalt im Abgas den Luftvolumenstrom nach. Somit wird trotz abweichender Brenngaszusammensetzung eine konstante Luftzahl gewährleistet. Hingegen erfolgt brenngasseitig keine Regelung oder Anpassung, was in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung zu einer Steigerung oder Senkung der einzubringenden thermischen Leistung führt.

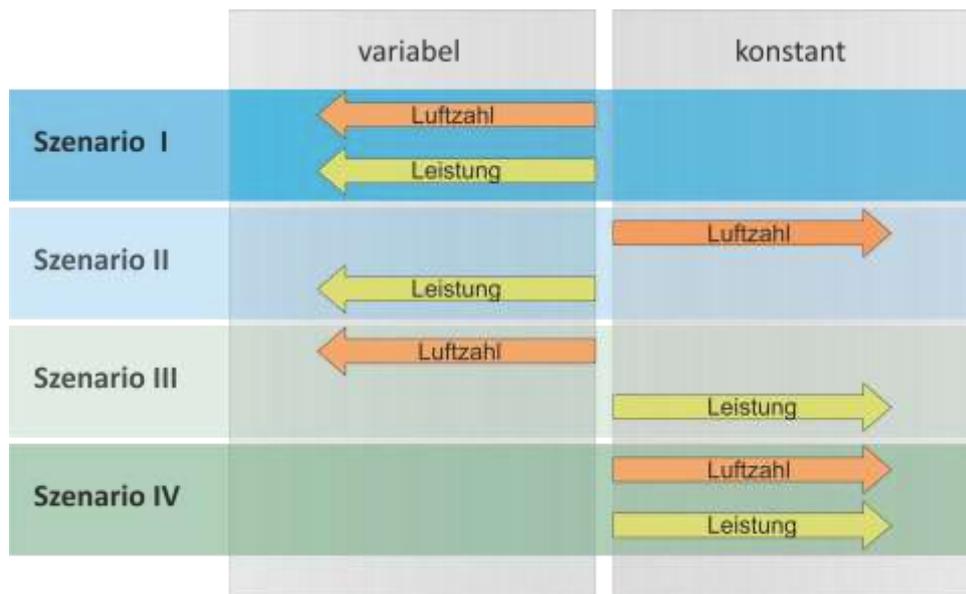
#### **Szenario 3:**

Im Gegenzug zu dem zweiten Szenario ist auch eine Überwachung der Brenngasbeschaffenheit ohne gleichzeitige Ermittlung des Restsauerstoffgehaltes und Regelung der Luftmenge betrachtet worden. Durch die Nichtanpassung der Luftmenge bei variierender Brenngasbeschaffenheit kommt es, wie bereits erwähnt, zu einer abweichenden Luftzahl. Die eingebrachte Leistung kann jedoch durch die vorhergehende Analyse des Brenngases konstant gehalten werden.

#### **Szenario 4:**

Das Szenario 4 stellt die ideale Anlagenausstattung dar. In diesem Szenario verfügt eine Thermoprozessanlage sowohl über eine Brenngas- als auch über eine Restsauerstoffregelung. Durch diese Ausstattung ist das Prozessleitsystem in der Lage abweichende Brenngasbeschaffenheiten und Restsauerstoffgehalte zu detektieren und die Volumenströme dementsprechend separat anzupassen. Die eingebrachte Leistung und die eingestellte Luftzahl sind somit als konstant anzunehmen.

Die **Abbildung 6.1** liefert eine schematische Übersicht über die vier Szenarien und deren Parameter.



*Abbildung 6.1: Übersicht der verschiedenen Regelszenarien.*

Für jedes der vier Szenarien wurden unterschiedliche Brenngasgemische verwendet. Als Referenz gilt der Betrieb mit Erdgas H bei einer Leistung von 120 kW und einer Luftzahl von 1,05.

Die erwähnten Szenarien sind der **Tabelle 6.1** zu entnehmen. Es handelt sich bei den Brenngasen 2 bis 6 um Erdgas-Wasserstoff-Gemische. Hier wird die Zugabe von Wasserstoff von Brenngas 2 zu Brenngas 5 in 2,5 Vol.-%-Schritten erhöht. Gemäß DVGW Regelblatt G260 sind diese Zusammensetzungen zulässig. Zur Veranschaulichung eines Extremums besteht die Zusammensetzung des Brenngases 6 aus 80 Vol.-% Wasserstoff und aus 20 Vol.-% Erdgas H. Eine weitere Variation stellt das Brenngas 7 dar. Die besteht aus einer Mischung von Erdgas, Biogas und Wasserstoff. Das Biogas setzt sich aus 95 Vol.-% Methan und 5 Vol.-% CO<sub>2</sub> zusammen und weist damit die Mindestanforderung gemäß DVGW Regelblatt G263 zur Einspeisung ins Erdgasnetz auf. Brenngas 1 wird durch die Mischung von 90 Vol.-% Biogas und 10 Vol.-% Erdgas definiert. Hierfür wurden die Brenner mit definierten Gasgemischen (siehe **Tabelle 6.1**) betrieben.

Die nachfolgend dargestellten Brenngasbezeichnungen sind nicht mit denen der FGF gleichzusetzen.

#### Durchführung der Versuche

Die Betriebseinstellungen für die Versuchsfahrten werden auf Grundlage von Verbrennungsrechnungen ermittelt. Aus den Ergebnissen der Verbrennungsrechnung können die erforderlichen Brenngasmengen der einzelnen Gaskomponenten und Verbrennungsluftströme vor den Versuchen bestimmt werden.

Tabelle 6.1: Versuchsmatrix.

	Bezeichnung	Anteile [Vol.-%]			$\dot{Q}_{th}$	$l_{min}$	$\dot{V}_{min,Luft}$
		NG	BG	H <sub>2</sub>	[kW]	[-]	[m <sup>3</sup> /h]
	Referenz	100	-	-	120	9,96	115,60
Szenario III & IV	Brenngas 1	10	90	-	120	9,51	115,60
	Brenngas 2	97,5	-	2,5	120	9,77	115,46
	Brenngas 3	95	-	5	120	9,58	115,32
	Brenngas 4	92,5	-	7,5	120	9,39	115,17
	Brenngas 5	90	-	10	120	9,21	115,01
	Brenngas 6	20	-	80	120	3,92	105,34
	Brenngas 7	30	30	40	120	6,71	111,05
Szenario I und II	Brenngas 1	10	90	-	118	9,51	113,68
	Brenngas 2	97,5	-	2,5	118	9,77	113,54
	Brenngas 3	95	-	5	116	9,58	111,47
	Brenngas 4	92,5	-	7,5	114	9,39	109,41
	Brenngas 5	90	-	10	112	9,21	107,34
	Brenngas 6	20	-	80	54	3,92	47,40
	Brenngas 7	30	30	40	87	6,71	80,52

### Auswertung der experimentellen Untersuchungen

Die Auswertung der Messdaten erfolgt insbesondere in Hinblick auf die Schadstoffemissionen und die Ionisationsflammenüberwachung. Dabei werden die Messergebnisse der untersuchten Brenngase und Messkampagnen miteinander verglichen sowie Unterschiede und Auffälligkeiten diskutiert. Aus den Ergebnissen kann das tendenzielle Betriebsverhalten von Thermoprozessanlagen aufgrund von Variation der Brenngaszusammensetzung abgeleitet werden.

Die Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. **Abbildung 6.2** zeigt die thermisch eingebrachte Leistung in die Brennkammer. Aufgrund der Anpassung der Brenngasvolumenströme ändern sich die Leistung in den Szenarien 3 und 4 nicht und betragen konstant 120 kW. In den Szenarien 1 und 2 sind die Auswirkungen der sich mit den Brenngasen ändernden Heizwerte hingegen deutlich zu erkennen.

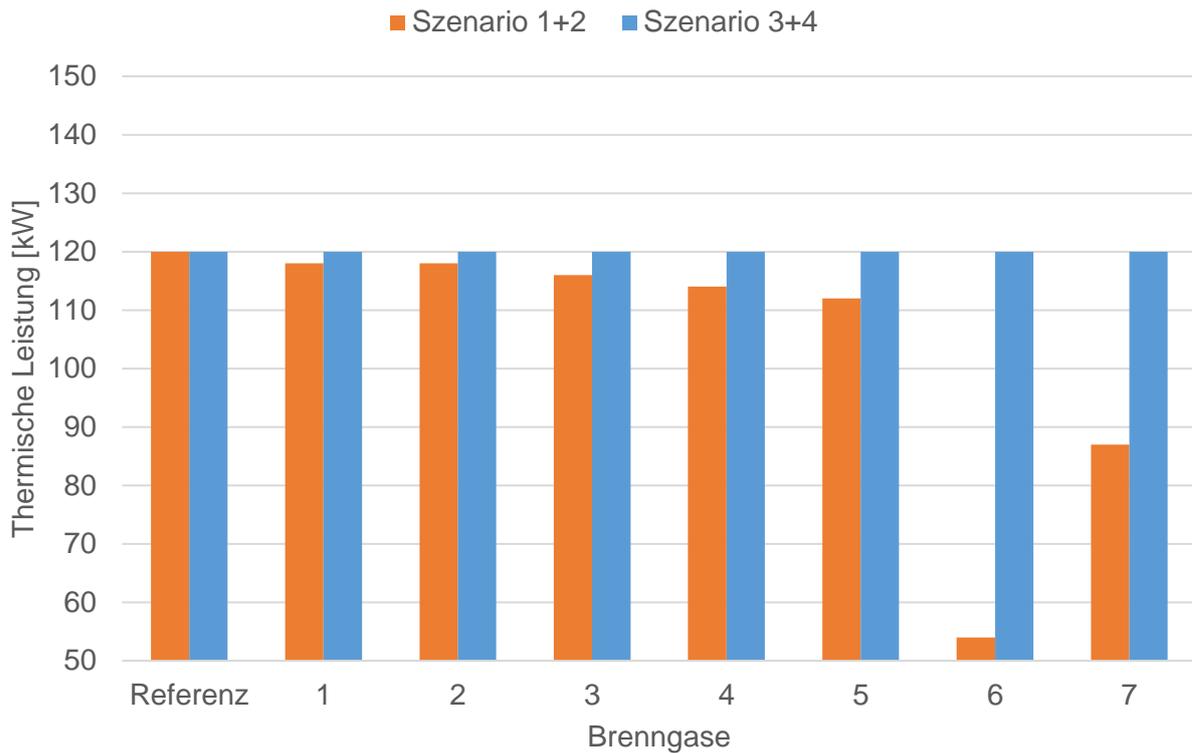


Abbildung 6.2: Veränderung der thermisch eingebrachten Leistung.

Bei konstantem Brenngasvolumenstrom und gleichzeitig sinkendem Energiegehalt je Kubikmeter Brenngas fällt die eingebrachte thermische Leistung. Dies ist besonders bei den Brenngasen 2 bis 6 ersichtlich, wo der Heizwert und damit die eingebrachte Leistung mit zunehmenden Wasserstoffanteil stetig abnehmen. Ausschlaggebend ist hier der geringe volumetrische Heizwert von Wasserstoff. Bei einem Gasgemisch mit 80 % Wasserstoff und 20 % Erdgas (Brenngas 6) beträgt die Leistung lediglich noch 45 % im Vergleich zum Referenzgas. Das Drei-Komponenten-Gemisch aus Erdgas, Biogas und Wasserstoff (Brenngas 7) liefert noch 72,5 % der ursprünglichen Leistung. Die eingebrachte Leistung des 90 %en Biogases (Brenngas 1) ändert sich nur marginal.

### **Brenner 1:**

Bei dem untersuchten Brenner 1 handelt es sich um einen sogenannten teilvorgemischten Brenner, bei dem die Verbrennungsreaktion schon vor dem Eintritt in die Brennkammer beginnt. Die Medien (Brenngas und Luft) strömen dadurch nicht voneinander getrennt in den Brenraum, wie es bei einem reinen Diffusionsbrenner der Fall ist.

In der **Abbildung 6.3** ist zu sehen, inwiefern sich die Luftzahl mit den Brenngasen und Szenarien verändert.

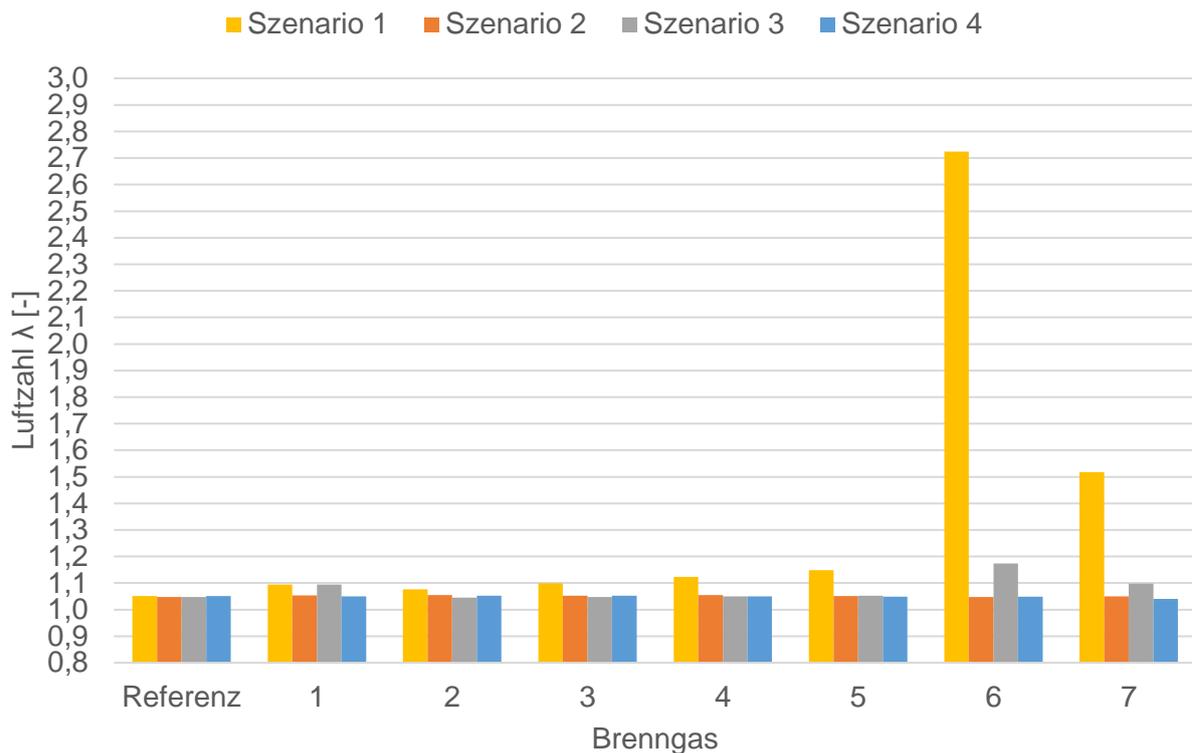


Abbildung 6.3: Veränderung der Luftzahl.

Zur Berechnung der Luftzahl  $\lambda$  wurde, anstelle des Luftvolumenstroms, der Restsauerstoffgehalt im Abgas  $x_{O_2, Rest}$  herangezogen. Für die Ermittlung der Luftzahl in Abhängigkeit des Restsauerstoffgehaltes gilt nach Cerbe:

$$\lambda = 1 + \frac{v_{min,t}}{l_{min}} \cdot \frac{O_2}{0,21 - O_2} \quad (6.1)$$

Die Ungenauigkeiten, die sich durch die Anwendung dieser Formel bei einem Brenngas mit Sauerstoffanteil ergeben, können in diesem Fall vernachlässigt werden. Der Sauerstoffgehalt des verwendeten H-Erdgases beträgt gemäß der Monatsdurchschnittsanalyse 0,0000 mol-%.

Innerhalb der Szenarien 2 und 4 wurde die Verbrennungsluftmenge händisch nachgesteuert, so dass der Restsauerstoffgehalt im Abgas und damit auch die Luftzahl annähernd konstant waren. Der  $O_2$ -Gehalt im Abgas wurde auf einen Wert von etwa 1 Vol.-% gehalten; dies entspricht einem Lambda von 1,05. Die Szenarien 1 und 3 simulieren den Betriebsfall mit variabler Luftzahl. Dabei wird deutlich, dass die Auswirkungen von sich ändernden Brenngaszusammensetzungen auf die Luftzahl, für den Fall nicht konstanter thermischer Leistung (Szenario 1), erheblich größer ausfallen als für den Fall konstanter thermischer Leistung (Szenario 3). In Szenario 3 wird der sich mit den Brenngasen ändernde Luftbedarf durch die angepassten Brenngasvolumenströme teilweise wieder ausgeglichen (Leistung ist konstant). Dort ist eine Veränderung der Luftzahl bei den Brenngasen 1, 6 und 7 erkennbar. Im ersten Szenario gibt es diesen Ausgleich nicht, so dass die Veränderungen bereits bei geringen Wasserstoffsubstitutionsraten auftreten. Die maximale Luftzahl von 2,72 wird bei dem Einsatz von Brenngas 6 erreicht. Dies entspricht einem Restsauerstoffgehalt von 13,3 Vol.-%.

Dieses Ergebnis wird durch die **Abbildung 6.4** bestätigt. Das Diagramm zeigt den O<sub>2</sub>-Gehalt im Abgas in Abhängigkeit vom Heizwert des jeweiligen Brenngases.

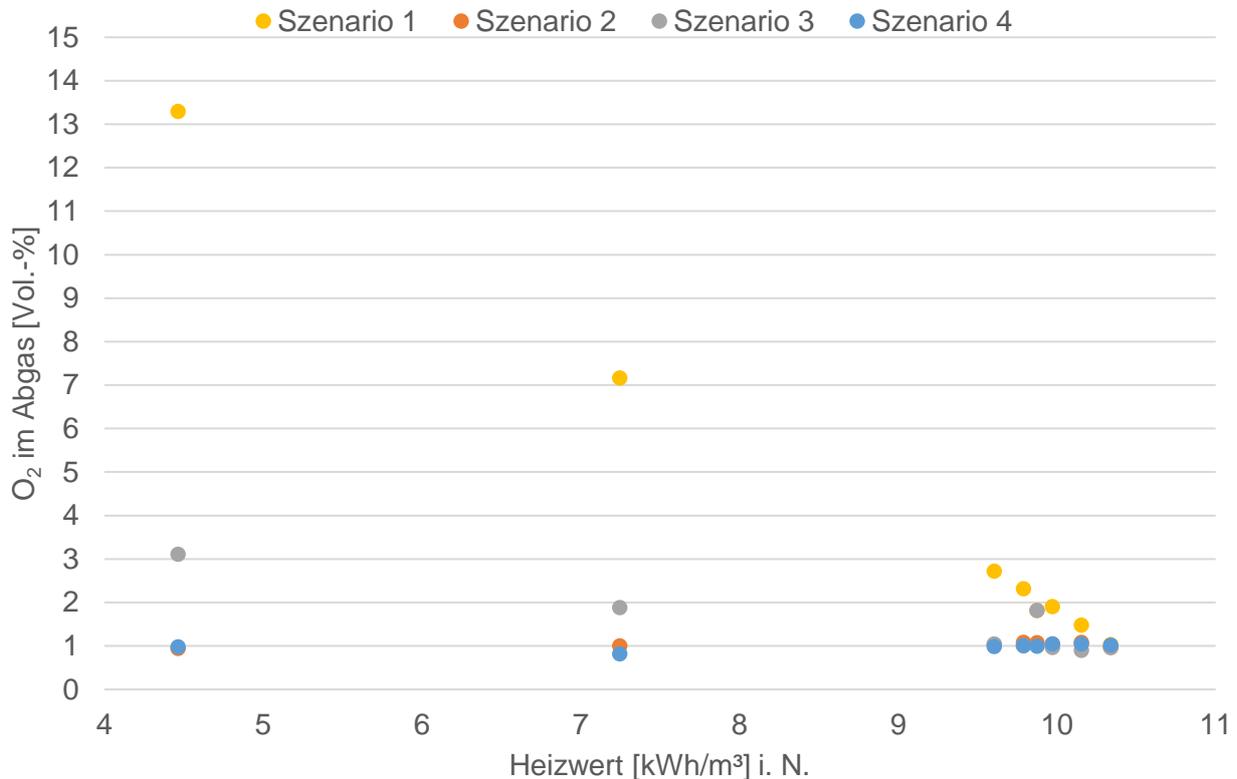


Abbildung 6.4: Restsauerstoffgehalt im Abgas in Abhängigkeit vom Heizwert.

Interessant sind dabei die Ergebnisse aus den Szenarien 1 und 3. Dort sind, aufgrund des fehlenden Regelung des Verbrennungsluftvolumenstroms, die Auswirkungen des sich ändernden Heizwerts auf den Sauerstoffgehalt im Abgas gut zu sehen. Die Abweichungen zu dem Referenzwert von 1 Vol.-% O<sub>2</sub> im Abgas nehmen mit sinkendem Heizwert zu und werden durch eine sich ändernde thermische Leistung zusätzlich verstärkt (Szenario 1).

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass der aufgetragene Heizwert lediglich einen Indikator für die Brenngasvariation darstellt. Die tatsächliche Änderung des Restsauerstoffgehaltes resultiert aus dem sich, mit der Brenngaszusammensetzungen, variierenden Mindestluftbedarf. Dieser liegt beispielsweise bei der Hälfte der erforderlichen Luftmenge einer reinen Methanverbrennung.

Im Folgenden werden die Stickoxid- und Kohlenmonoxid-Emissionen betrachtet. Für eine Vergleichbarkeit der Messwerte bei unterschiedlichen Restsauerstoffgehalten im Abgas, ist eine Umrechnung der gemessenen Werte erforderlich. Die Emissionswerte werden auf einen bestimmten O<sub>2</sub>-Gehalt im Abgas bezogen, welcher branchenabhängig variiert. Die der TA Luft entnommene Umrechnung verhindert die Verdünnung des Rauchgases mit zusätzlicher Luft und damit eine Verfälschung der Messwerte. Für Gasbrenner in der Thermoprozessindustrie ist der Bezug auf 3 Vol.-% im trockenen Abgas weit verbreitet.

Außerdem ist eine Einheitenumrechnung auf mg/m<sub>n</sub><sup>3</sup> sinnvoll, da gesetzliche Grenzwerte in der Regel in dieser Form angegeben werden. Die Umrechnung von ppm in mg/m<sub>n</sub><sup>3</sup> erfolgt mit Hilfe der Normdichte

des entsprechenden Gases. Für die Umrechnung der NO<sub>x</sub>-Emissionen wird dabei die Dichte von Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) angesetzt, da das in technischen Feuerungen überwiegend entstehende Stickstoffmonoxid (NO) in der Atmosphäre zu NO<sub>2</sub> oxidiert.

Die Einheitenumrechnung (6.1) und die Umrechnung auf den O<sub>2</sub>-Bezugswert (6.2) werden nach Cerbe wie folgt beschrieben [7, S. 531 ff.]:

$$c_m = \frac{x_{ppm}}{10^6 ppm} \cdot \rho_n \left[ \frac{mg}{m_n^3} \right] \quad (6.1)$$

$$c_{m,Bezug} = \frac{0,21 - x_{O_2,Bezug}}{0,21 - x_{O_2,gem}} \cdot c_{m,gem} \left[ \frac{mg}{m_n^3} \right] \quad (6.2)$$

$c_m$  = Massenkonzentration [mg/m<sup>3</sup><sub>n</sub>].

Die Normdichte  $\rho_n$  von Stickstoffdioxid beträgt  $2,05 \frac{mg}{m_n^3}$ , die von Kohlenmonoxid  $1,25 \frac{mg}{m_n^3}$ .

Auch die gesetzlichen Grenzwerte variieren in Abhängigkeit von der Anwendung der Anlage. So unterscheiden sich zum Beispiel die Grenzwerte für die Industriezweige Glas, Keramik, NE-Metall und Stahl, um nur einige zu nennen. Die Nennwärmeleistung, der eingesetzte Brennstoff und die Betriebstemperatur spielen gemäß 1. BImSchV ebenfalls eine Rolle. Auf eine Auflistung der gesetzlichen Grenzwerte für die verschiedenen Anwendungen und Industriezweige wird an dieser Stelle verzichtet und auf die Literatur verwiesen. Bei der Auswertung der Schadstoffemissionen liegt der Fokus auf den qualitativen Veränderungen in Bezug auf das Referenzgas und weniger auf den absoluten Zahlenwerten.

In der **Abbildung 6.5** Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. sind die Stickoxidemissionen aller Versuchsreihen gegenübergestellt. Die Stickoxidwerte sind auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 3 Vol.-% bezogen.

Die insgesamt etwas geringeren NO<sub>x</sub>-Emissionen in den Messkampagnen der Szenarien 2 und 3 lassen sich zum Teil damit erklären, dass das Temperaturniveau in der Brennkammer beim Start der Versuche um etwa 100 K niedriger lag als bei den anderen Messkampagnen und dadurch die Bildung von thermischen Stickoxiden moderater ausgefallen ist.

Ein deutlicher Anstieg der NO<sub>x</sub>-Werte ist bei den Brenngasen 6 und 7 zu erkennen. Für Brenngas 6 beträgt die maximale Änderung zum Referenzwert rund 63 % und für Brenngas 7 24 %. Bei den Brenngasen 2 bis 5 ist lediglich eine leichte Erhöhung der Emissionen beobachtbar. Wird die Verbrennungsluftmenge nachgeführt ( $\lambda = \text{konst.}$ , Szenario 2 und 4), so fällt die Abweichung zum Referenzwert deutlich geringer aus. Der Einsatz von 90 % Biogas (Brenngas 1) führt zu keiner wesentlichen Veränderung der Stickoxidwerte.

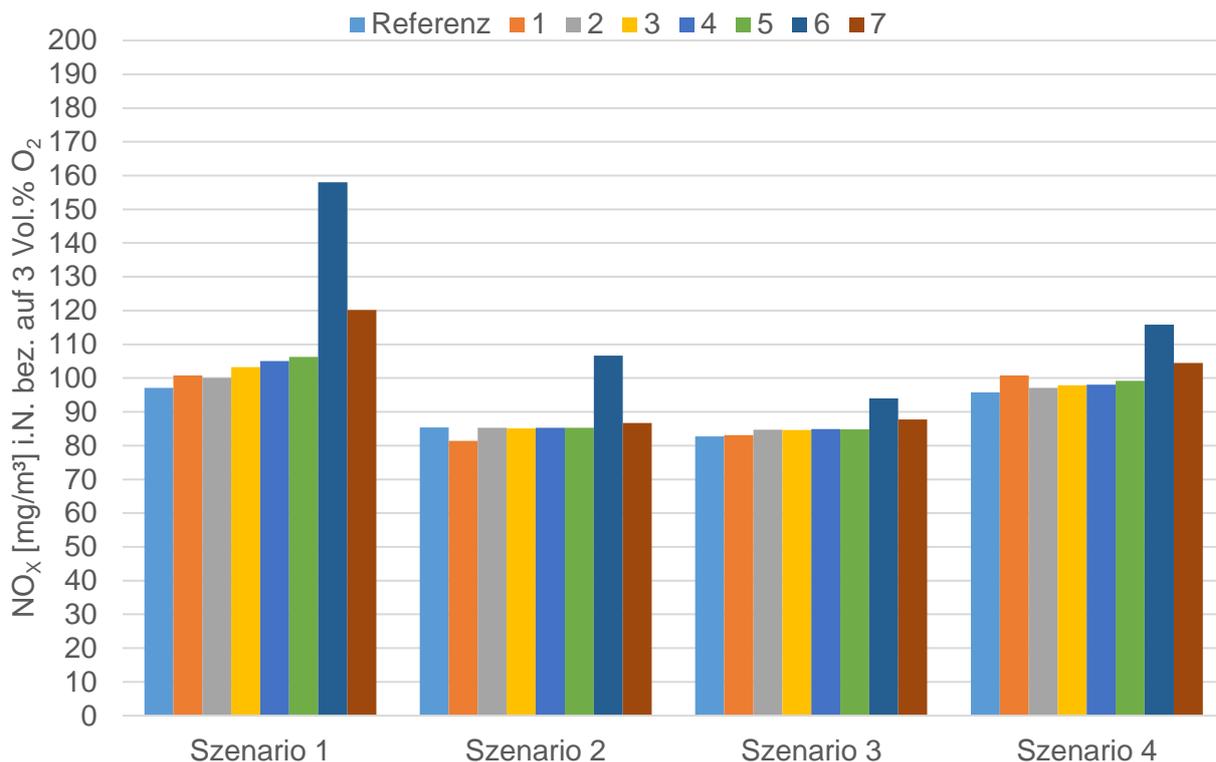


Abbildung 6.5: Vergleich der NO<sub>x</sub>-Emissionen bei unterschiedlichen Betriebseinstellungen und Brenngasen.

Um das Verhalten der Stickoxidwerte nachvollziehen zu können, muss zunächst die **Abbildung 6.6** betrachtet werden. In dem Diagramm sind die Stickoxidemissionen in Abhängigkeit von der adiabaten Flammentemperatur dargestellt. Die rechnerisch bestimmte adiabate Flammentemperatur bezieht sich dabei auf das, bei den einzelnen Messreihen ermittelte Luftverhältnis. Im Gegensatz zu der vorherigen Darstellung sind die Stickoxidwerte hier als Rohemissionsdaten, das heißt ohne Korrektur (Einheitenumrechnung, O<sub>2</sub>-Bezugswert), aufgeführt. Dies ist erforderlich, um das Zustandekommen der Werte theoretisch erklären zu können. Messwerte mit einer großen Abweichung vom Sauerstoffbezugswert sind durch die Umrechnung entsprechend großen Korrekturen unterworfen. Bei einem sehr hohen Restsauerstoffgehalt im Abgas, wie es zum Beispiel bei Brenngas 6 in Messkampagne 4 der Fall ist, ergibt sich ein relativ hoher NO<sub>x</sub>-Wert (bezogen auf den Bezugswert von 3 Vol.-% O<sub>2</sub>). Bei der Verwendung der Rohemissionsdaten gibt es diesen Effekt nicht.

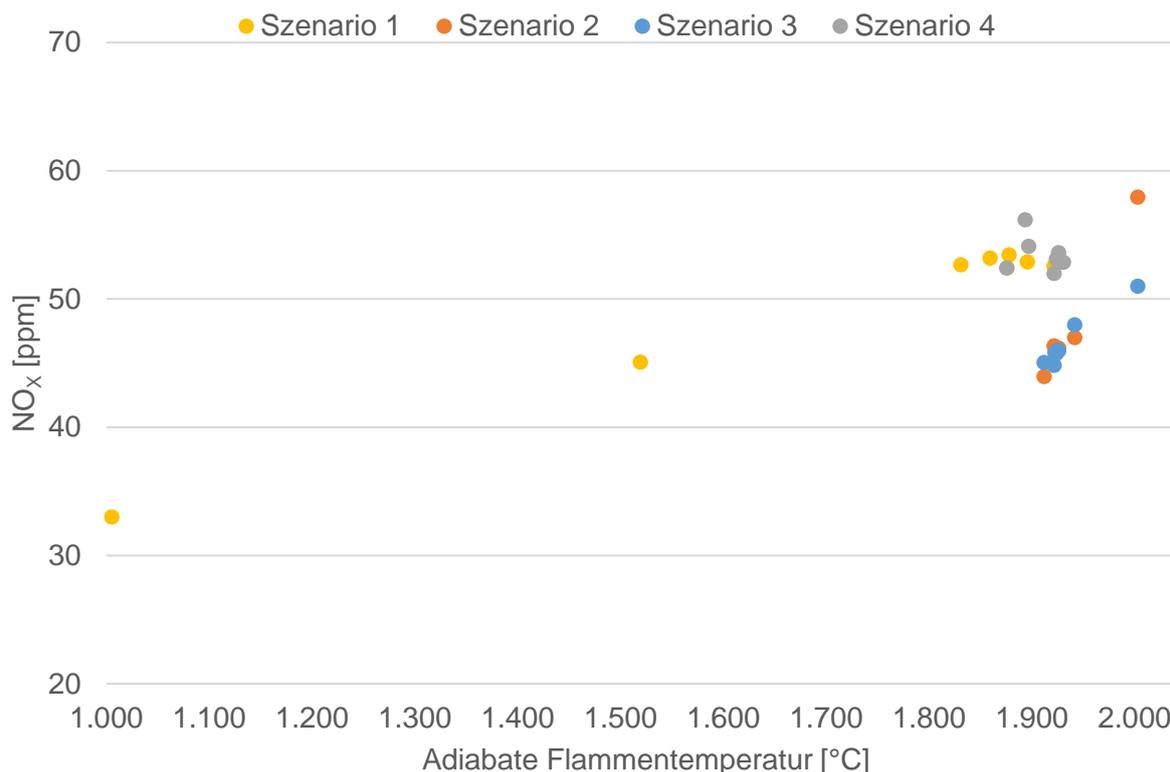


Abbildung 6.6: Abhängigkeit der Stickoxidemissionen von der adiabaten Flammentemperatur.

Der Anstieg der Emissionswerte kann für die Messkampagnen mit konstanter Luftzahl (Szenario 2 und 4) mit einer erhöhten Verbrennungstemperatur infolge der Wasserstoffbeimischung und damit mit der Bildung von thermischen NO<sub>x</sub> erklärt werden. Bei den Brenngasen mit den hohen Wasserstoffanteilen (Brenngas 6 und 7) sind dementsprechend die Flammentemperaturen und NO<sub>x</sub>-Werte am höchsten. Ein anderes Bild zeigt sich bei den Szenarien 1 und 3. Die wasserstoffreichen Gase weisen hier die jeweils geringsten adiabaten Flammentemperaturen auf. Aufgrund der nicht nachgeführten Verbrennungsluftmenge bei diesen Messkampagnen steigt die Luftzahl bei den wasserstoffhaltigen Gasen wegen des geringeren Luftbedarfs an, so dass ein größeres Luftvolumen pro Brenngaseinheit erwärmt werden muss und infolge die Flammentemperatur sinkt. Im ersten Szenario kommt zusätzlich der Einfluss der geringeren thermischen Leistung auf die Brennkammertemperatur zum Tragen. Auch hier führt eine höhere adiabate Flammentemperatur zu einer verstärkten Stickoxidbildung. Diese Tendenz ist jedoch nicht bei allen Messwerten zu beobachten. Nichtzutreffend ist dieser Zusammenhang für die Brenngase 6 und 7 in der Messkampagne des Szenario 4. Trotz, im Vergleich zu den anderen Messwerten aus dieser Messkampagne, geringerer Flammentemperaturen werden bei diesen Brenngasen die höchsten Emissionswerte gemessen. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte die **Abbildung 6.7** liefern. Das Diagramm zeigt die Abhängigkeit der CO- und NO-Konzentration von der Stöchiometrie.

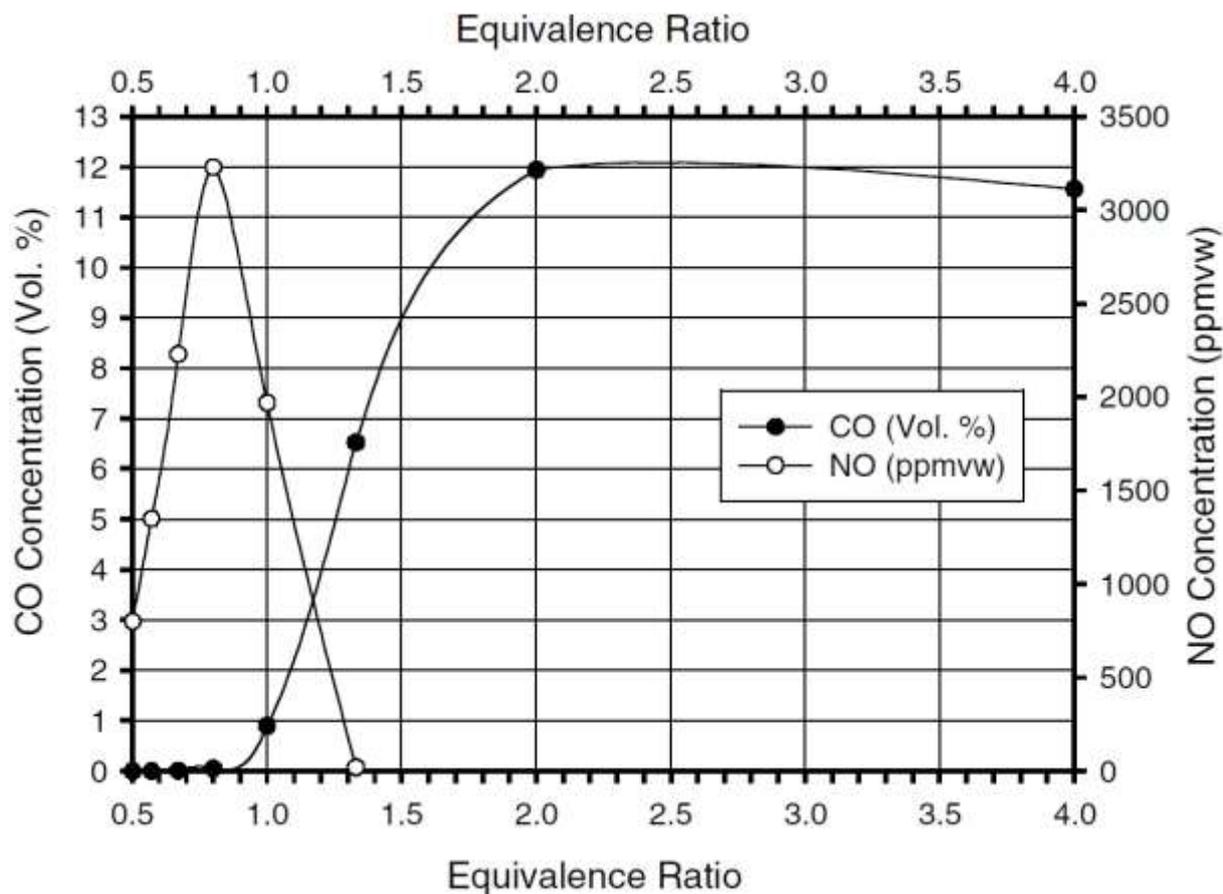


Abbildung 6.7: NO und CO als Funktion der Stöchiometrie für Luft/Methan-Flammen [31].

Das Maximum der NO-Konzentration wird bei einer überstöchiometrischen Verbrennung erreicht. In diesem Fall (Luft/Methan-Flamme) liegt es ungefähr bei  $\lambda = 1,25$  (entspricht einem Äquivalenzverhältnis von 0,8). Magerere oder fettere Gemische führen zu niedrigeren NO-Konzentrationen. Unterstellt man den untersuchten Brenngasen ein vergleichbares Verhalten, so kann dieser Zusammenhang zwischen der Stöchiometrie der Verbrennung und der  $\text{NO}_x$ -Konzentration eine Erklärung für die im Versuch gemessenen Werte sein. Die Luftzahlen der Brenngase 6 und 7 (Szenario 4) liegen zumindest in einem vergleichbaren Bereich (siehe **Abbildung 6.3**). Die Entstehung der Stickoxidemissionen muss auch hier auf den Bildungspfad des thermischen NO zurückgeführt werden. Die Stickoxidbildung aus im Brennstoff gebundenen Stickstoff besitzt bei den untersuchten Brenngasen aufgrund des geringen Anteils an stickstoffhaltigen Verbindungen kaum eine Relevanz.

Nachfolgend werden speziell die Auswirkungen der Wasserstoffbeimischung auf die  $\text{NO}_x$ -Emissionen untersucht. Dazu sind in der **Abbildung 6.8** die korrigierten  $\text{NO}_x$ -Emissionen in Abhängigkeit von dem Wasserstoffanteil dargestellt.

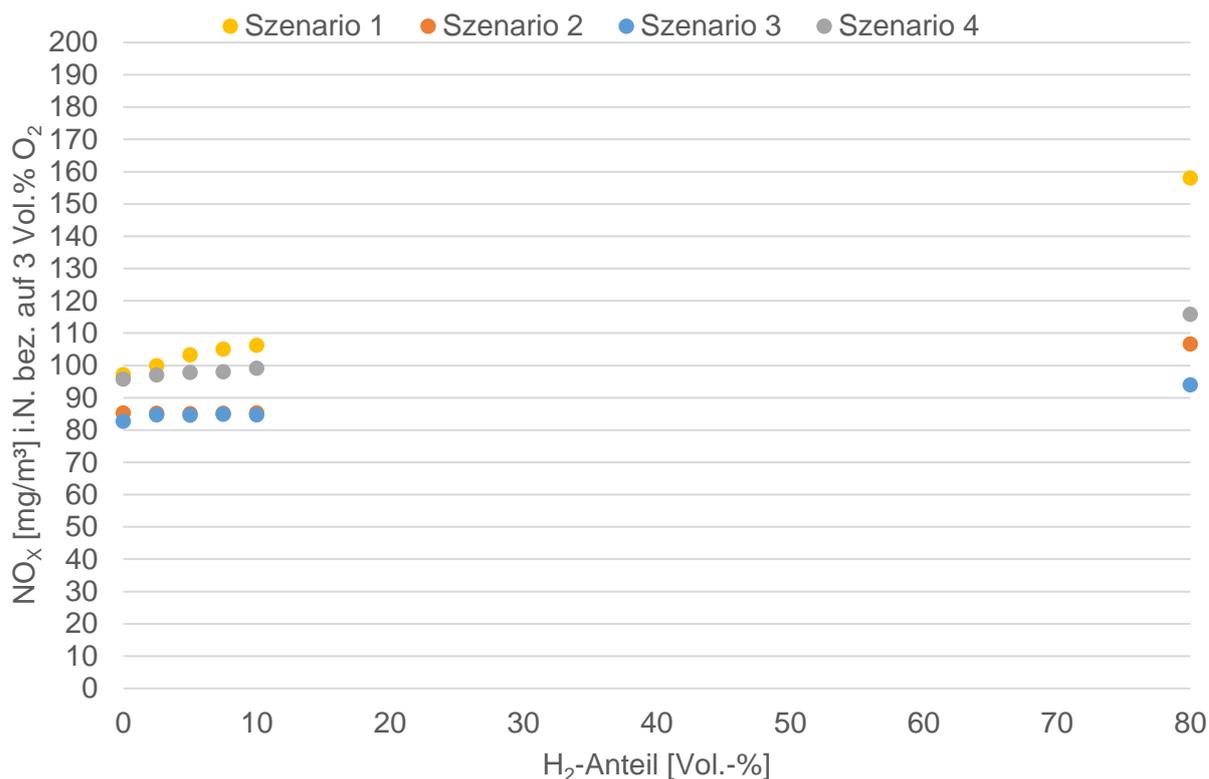


Abbildung 6.8: Verlauf der NO<sub>x</sub>-Emissionen in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt des Brenngases.

Ein Anstieg des Wasserstoffanteils im Brenngas führt bei den untersuchten Betriebsfällen zu einer Zunahme der NO<sub>x</sub>-Emissionen. Wird die Luftmenge nicht nachgesteuert (Szenario 1 und 3), so sind die Änderungen schon bei geringen H<sub>2</sub>-Beimischmengen zu beobachten. Im Gegensatz dazu ändern sich die Emissionswerte für die Betriebsfälle mit konstanter Luftzahl (Szenario 2 und 4) bis zu einer Wasserstoffkonzentration von 10 Vol.-% nur marginal. Für die Brenngase mit sehr hohem H<sub>2</sub>-Anteil ist bei allen Betriebsfällen ein deutlicher Anstieg der Stickoxidemissionen zu verzeichnen. Hierbei ist zu beachten, dass die Umrechnungseffekte, insbesondere bei den Betriebspunkten mit sehr großem Sauerstoffüberschuss, voll zur Geltung kommen. Dennoch sind die korrigierten Werte entscheidend, denn Anlagenbetreiber müssen sich an den umgerechneten Stickoxidwerten orientieren.

Bei der Betrachtung der CO-Emissionen (**Abbildung 6.9**) fällt auf, dass sich die Messwerte insgesamt auf einem sehr niedrigen Niveau bewegen<sup>1</sup>. Die Schwankungen, sowohl innerhalb, als auch zwischen den Messkampagnen, sind marginal. Als auffällig können allenfalls die Messwerte für das 80 %-ige Wasserstoff-Gemisch (Brenngas 6) bezeichnet werden. Hier fällt der CO-Wert in der Messkampagne des Szenario 1 im Vergleich zu den anderen Brenngasen noch einmal geringer aus. Eine Erklärung könnte das höhere Temperaturniveau bei der Verbrennung von wasserstoffhaltigen Gasen mit konstantem Luftverhältnis sein. Durch die höheren Temperaturen wird die Reaktionskinetik hin zu schnelleren Reaktionsabläufen und damit zu einer vollständigeren Verbrennung mit geringeren CO-Emissionen getrieben.

<sup>1</sup> ein üblicher Grenzwert für Kohlenmonoxid ist 80 mg/m<sup>3</sup> bez. auf 3 Vol.-% O<sub>2</sub> im Abgas

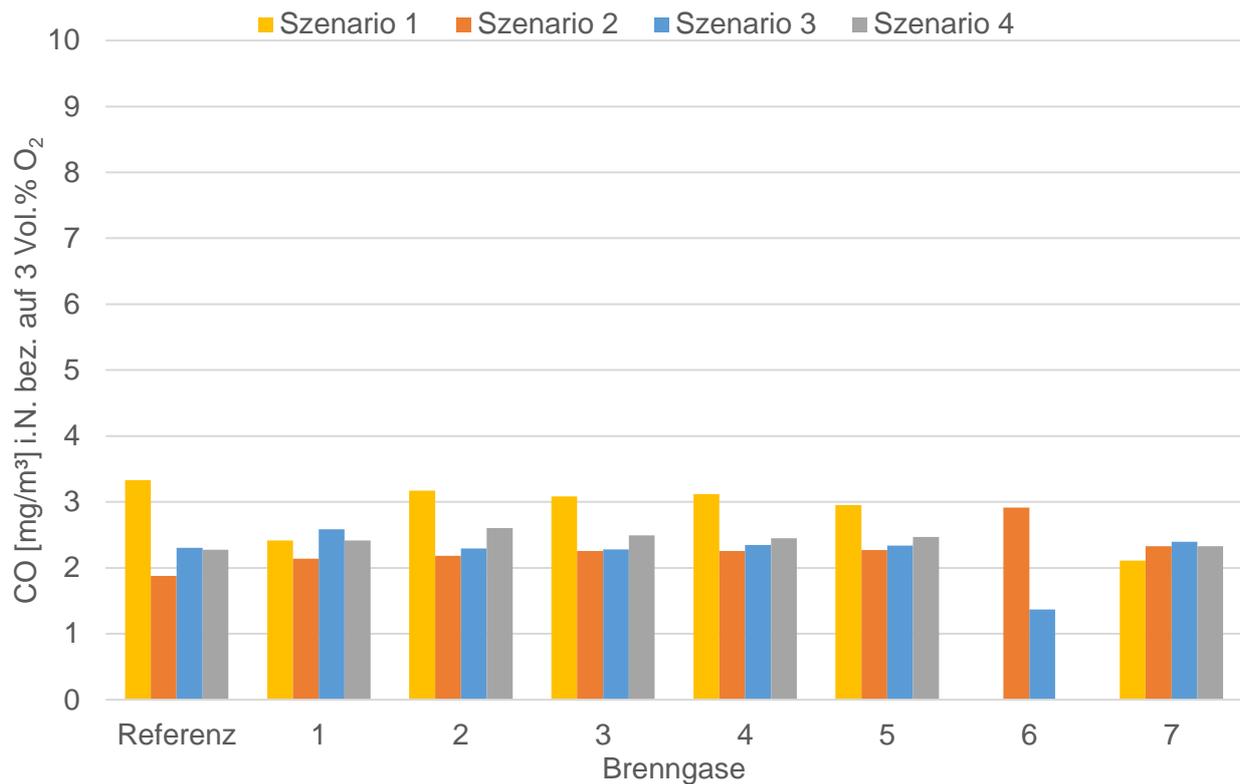


Abbildung 6.9: Vergleich der CO-Emissionen bei unterschiedlichen Betriebseinstellungen und Brenngasen.

Stellt man  $\text{NO}_x$ - und CO-Emissionen in einem gemeinsamen Diagramm dar, so ist eine gegenläufige Entwicklung der Werte zu erkennen. Die **Abbildung 6.10** zeigt die Emissionswerte der Messkampagnen in Abhängigkeit von der Luftzahl. Ein Großteil der Messwerte befindet sich in dem Bereich von  $\lambda = 1,0 - 1,2$ . Deutlich höhere Luftzahlen werden lediglich bei den Messwerten zu den Brenngasen 6 und 7 aus Messkampagne 4 erreicht. Bei allen Messwerten ist der tendenzielle Verlauf der  $\text{NO}_x$ - und CO-Emissionen gleich. Ein Anstieg der Luftzahl führt zu einem Anstieg der Stickoxidwerte, bei einem gleichzeitigen Rückgang der CO-Werte und umgekehrt. Dies lässt sich zum einen damit erklären, dass ein Überangebot an Sauerstoff zu erhöhten Stickoxid- und geringeren CO-Werten führen kann und zum anderen der Anstieg der Luftzahl bei den untersuchten Gasen mit einem erhöhten Wasserstoffanteil im Brenngas einhergeht und dadurch die Bildung von  $\text{NO}_x$  gefördert wird (siehe **Abbildung 6.8**). In vielen industriellen Anwendungen werden diese Effekte noch verstärkt, indem thermoprozesstechnische Anlagen durch eine „scharfe Fahrweise“ in Richtung nahstöchiometrischer Verbrennung optimiert werden, um die Energieeffizienz zu steigern und Schadstoffbildung zu minimieren. Auf Änderungen der Gasbeschaffenheit reagieren solche Prozesse ohne entsprechende Anpassung sehr empfindlich.

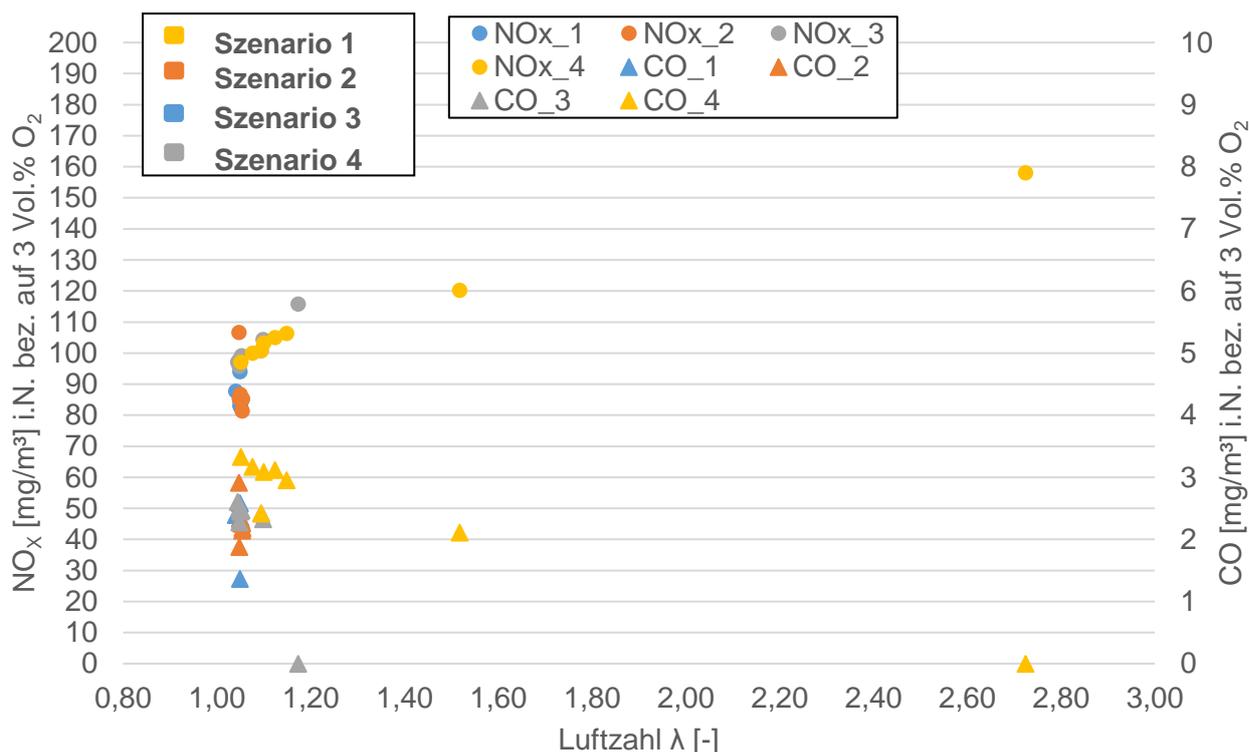


Abbildung 6.10: Verlauf der  $\text{NO}_x$ - und CO-Emissionen in Abhängigkeit von der Luftzahl.

Im Rahmen der Versuchsreihen wurde auch die Einsetzbarkeit von Ionisationsflammenwächtern bei Gasen mit erhöhtem Wasserstoffgehalt untersucht. Dazu wurde die Ausgangssignalstärke des Flammenwächters ausgewertet. Theoretisch ist eine Signalstärke von  $> 0 \mu\text{A}$  für einen stabilen Betrieb des Ofens ausreichend. Bei den Versuchen stellte sich jedoch heraus, dass in der Praxis ein Wert von mindestens  $2 \mu\text{A}$  erforderlich ist. Der Grund hierfür liegt in dem volatilen Flammensignal mit einer Schwankungsbreite von etwa  $\pm 2 \mu\text{A}$ . Eine niedrigere Signalstärke kann zu einer Störung des Brennerbetriebs führen, da der Feuerungsautomat kein Flammensignal erhält und unmittelbar die Gaszufuhr unterbricht. Die **Abbildung 6.11** zeigt den Verlauf der Signalstärke in Abhängigkeit vom  $\text{H}_2$ -Anteil.

Bis zu einer Wasserstoffbeimischung von 10 Vol.-% ist keine Änderung der Signalstärke erkennbar. Es wird ein konstanter Stromfluss von etwa  $26 \mu\text{A}$  gemessen. Erst bei sehr hohen  $\text{H}_2$ -Anteilen schwächt das Signal merklich ab und erreicht kritische Werte von rund  $2 \mu\text{A}$ . Hier kommt der Einfluss der reduzierten CH-Radikal-Konzentration in der Flamme zum Tragen. Aber auch die veränderte Flammenform und -lage können Auswirkungen auf die Signalstärke der Flammenüberwachung haben. Für ein stabiles Flammensignal ist es entscheidend, dass sich die Ionisationselektrode innerhalb der Reaktionszone der Flamme befindet. Auffällig ist der abrupte Einbruch der Signalstärke ab einer bestimmten Wasserstoffkonzentration im Brenngas. Dieser könnte mit einem teilweisen Kontaktverlust von Elektrode und Reaktionszone zusammenhängen und durch eine Veränderung der Form und Lage der Flamme hervorgerufen werden.

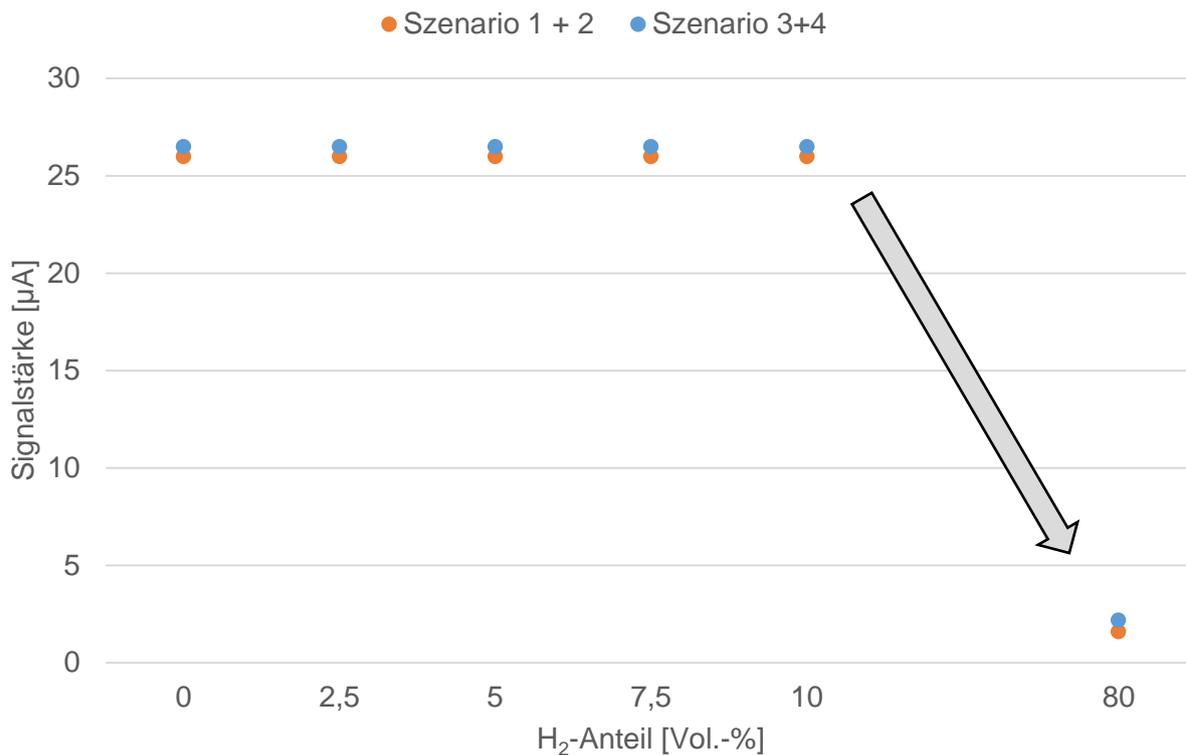


Abbildung 6.11: Verlauf der Signalstärke des Ionisationsflammenwächters in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt des Brenngases.

Die Messergebnisse zeigen, dass das Prinzip der Ionisationsflammenüberwachung für Erdgase bis zu der maximal zulässigen Wasserstoff-Zumischmenge von knapp 10 Vol.-% (in Kombination mit dem hier eingesetzten Brennersystem) sicher einsetzbar ist. Bei einem Wasserstoffanteil von 80 Vol.-% nimmt die Signalstärke rapide ab.

#### Brenner 2:

Der Brenner 2 unterscheidet sich in seiner Funktion deutlich vom ersten Brenner. Der Brenner 2 basiert auf dem Prinzip der „flammenlosen Oxidation“. Für eine detaillierte Beschreibung des Prinzips wird auf die angegebene Literatur detailliert beschrieben verwiesen [29], [30].

Im nachfolgenden Abschnitt werden ausschließlich die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung des zweiten Brenners mit den Brenngasen dargestellt, die im Rahmen des DVGW Regelblatts G260 zulässig sind. Ferner werden nachfolgend nur die Ergebnisse der Regelszenarien dargestellt, die als Extreme anzusehen sind. In diesem Zuge werden nur die Ergebnisse der Gemische aus Erdgas und Wasserstoff bis zu einem Wasserstoffanteil von 10 Vol.-% aufgezeigt. In den vorherigen experimentellen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das aufbereitete Biogas (synthetisch) aufgrund der erdgasähnlichen Zusammensetzung nur marginale Unterschiede hervorruft und somit vernachlässigbar in der nachfolgenden Betrachtung ist. Dem entsprechend wird auf das Brenngas 2 (90 Vol.-% Wasserstoff und 10 Vol.-% Erdgas) nicht weiter eingegangen.

Als Regelszenarien werden im weiteren Verlauf des Kapitels ausschließlich die Szenarien 1 und 4 betrachtet und somit die Ergebnisse ohne jegliche Regelung und mit vollständiger Regelung dargestellt.

Wie im vorherigen Abschnitt zeigt sich in der **Abbildung 6.3** der sinkende Mindestluftbedarf bei steigendem Wasserstoffanteil im Brenngas. Die daraus resultierende Luftzahl steigt im Szenario 1 somit proportional mit dem Wasserstoffanteil. Durch die Mengenregelung im Szenario 4 wird der geringere Mindestluftbedarf kompensiert und damit die Luftzahl nahezu konstant gehalten.

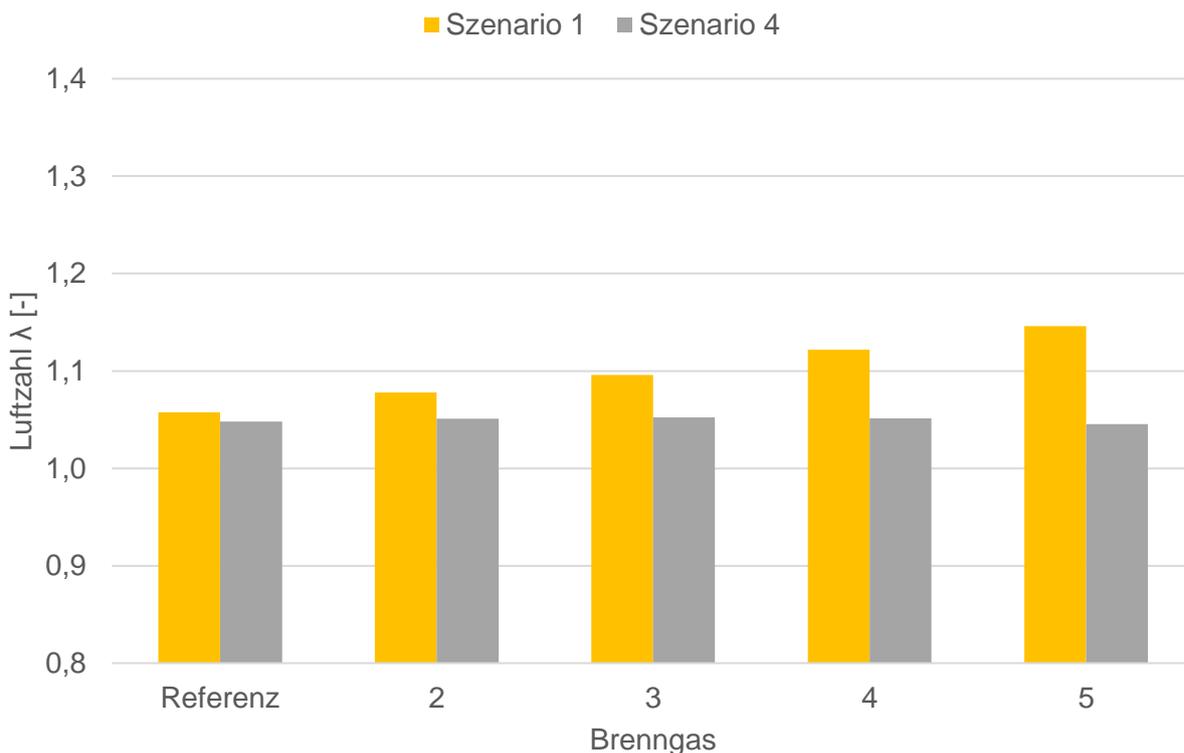


Abbildung 6.12: Veränderung der Luftzahl.

**Abbildung 6.13** verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der resultierenden Luftzahl und der Gaszusammensetzung. Aufgetragen ist der Restsauerstoffgehalt im Abgas über dem Heizwert des Brenngases. Im Szenario 4 nimmt die Sauerstoffkonzentration, aufgrund der Regelung, unabhängig vom Heizwert des Brenngases einen Wert von  $\approx 1$  Vol.-% an. Im Szenario 1 steigt dieser Wert kontinuierlich mit abnehmendem Heizwert. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass diese Art der Betrachtung nur in diesem konkreten Fall der Wasserstoffbeimischung zum Erdgas gültig ist. Hier resultiert die Heizwertabnahme direkt aus dem Mindestsauerstoffbedarf des Wasserstoffes, der um ein Vielfaches geringer ist als der von Methan. Bei einem Heizwert von  $9,6 \text{ kWh/m}_N^3$  (10 Vol.-%  $\text{H}_2$  im Erdgas) steigt der Restsauerstoffgehalt im Abgas, bei dem Fehlen einer Regelung, auf 2,7 Vol.-%. Über einen Verlauf von 0 - 10 Vol.-% Wasserstoffbeimischung zum Erdgas ergibt sich für diese Untersuchung ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Heizwertabnahme und dem Anstieg des Restsauerstoffgehaltes im Abgas.

In der **Abbildung 6.14** sind die Stickoxidemissionen aller Versuchsreihen gegenübergestellt. Die Stickoxidwerte sind auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 3 Vol.-% bezogen. Die insgesamt etwas geringeren

NO<sub>x</sub>-Emissionen in den Messkampagnen der Szenarien 2 und 3 lassen sich zum Teil damit erklären, dass das Temperaturniveau in der Brennkammer beim Start der Versuche um etwa 100 K niedriger lag als bei den anderen Messkampagnen und dadurch die Bildung von thermischen Stickoxiden moderater ausgefallen ist.

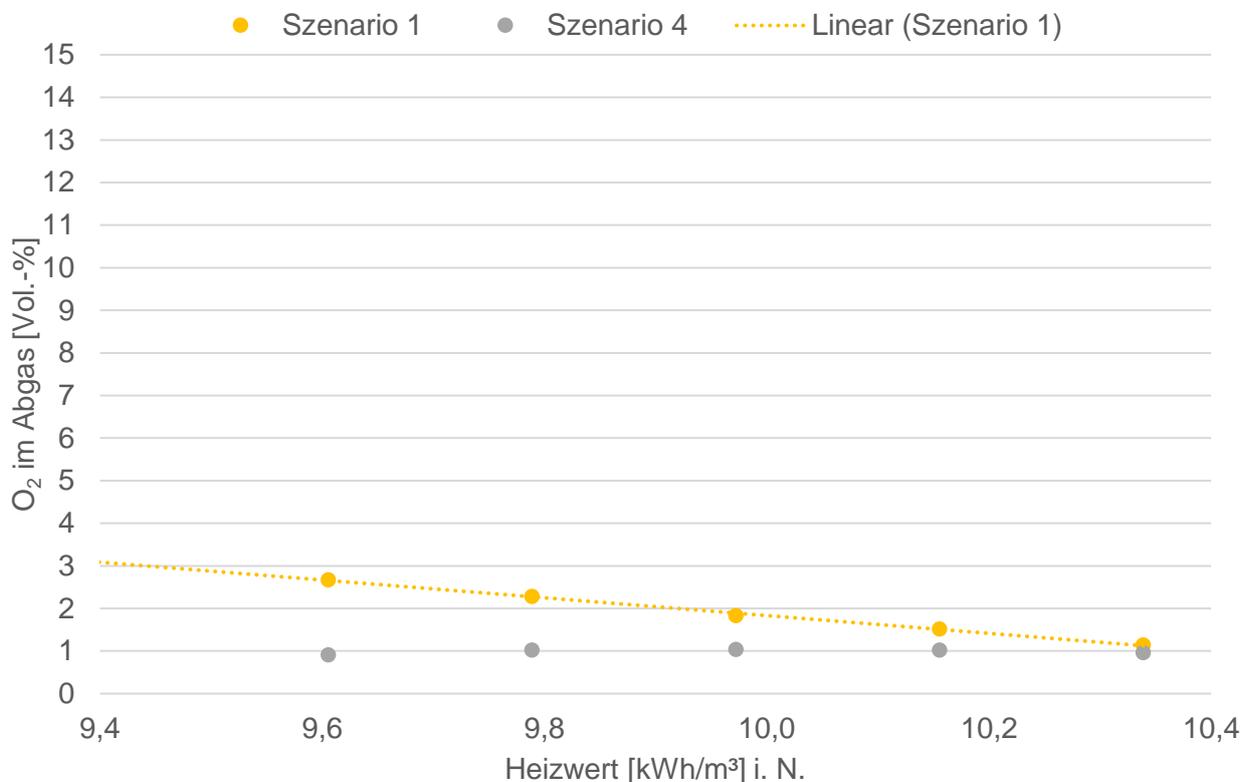


Abbildung 6.13: Restsauerstoffgehalt im Abgas in Abhängigkeit vom Heizwert.

Ein deutlicher Anstieg der NO<sub>x</sub>-Werte ist bei den Brenngasen 6 und 7 zu erkennen. Für Brenngas 6 beträgt die maximale Änderung zum Referenzwert rund 63 % und für Brenngas 7 24 %. Bei den Brenngasen 2 bis 5 ist lediglich eine leichte Erhöhung der Emissionen beobachtbar. Wird die Verbrennungsluftmenge nachgeführt ( $\lambda = \text{konst.}$ , Szenario 2 und 4), so fällt die Abweichung zum Referenzwert deutlich geringer aus. Der Einsatz von 90 %-igem Biogas (Brenngas 1) führt zu keiner wesentlichen Veränderung der Stickoxidwerte.

Analog zur vorherigen Auswertung der Ergebnisse werden in der **Abbildung 6.15** die Stickoxidemissionen in Abhängigkeit von der adiabaten Flammentemperatur dargestellt. Die rechnerisch bestimmte adiabate Flammentemperatur bezieht sich dabei auf das, bei den einzelnen Messreihen ermittelte Luftverhältnis. Wie in dem Diagramm der **Abbildung 6.6** sind die Stickoxidwerte hier als Rohemissionsdaten aufgeführt. Dies ist erforderlich, um das Zustandekommen der Werte theoretisch erklären zu können.

Der Anstieg der Emissionswerte kann für das Szenario 4, aufgrund der konstanten Luftzahl mit einer erhöhten Verbrennungstemperatur infolge der Wasserstoffbeimischung und damit mit der Bildung von thermischen NO<sub>x</sub> erklärt werden. Ein anderes Bild zeigt sich bei dem Szenario 1: die wasserstoffreichen Gase weisen hier die jeweils geringsten adiabaten Flammentemperaturen auf. Aufgrund der nicht nach-

geführten Verbrennungsluftmenge bei diesen Messkampagnen steigt die Luftzahl bei den wasserstoffhaltigen Gasen wegen des geringeren Luftbedarfs an, so dass ein größeres Luftvolumen pro Brenngaseinheit erwärmt werden muss und infolge die Flammentemperatur sinkt.

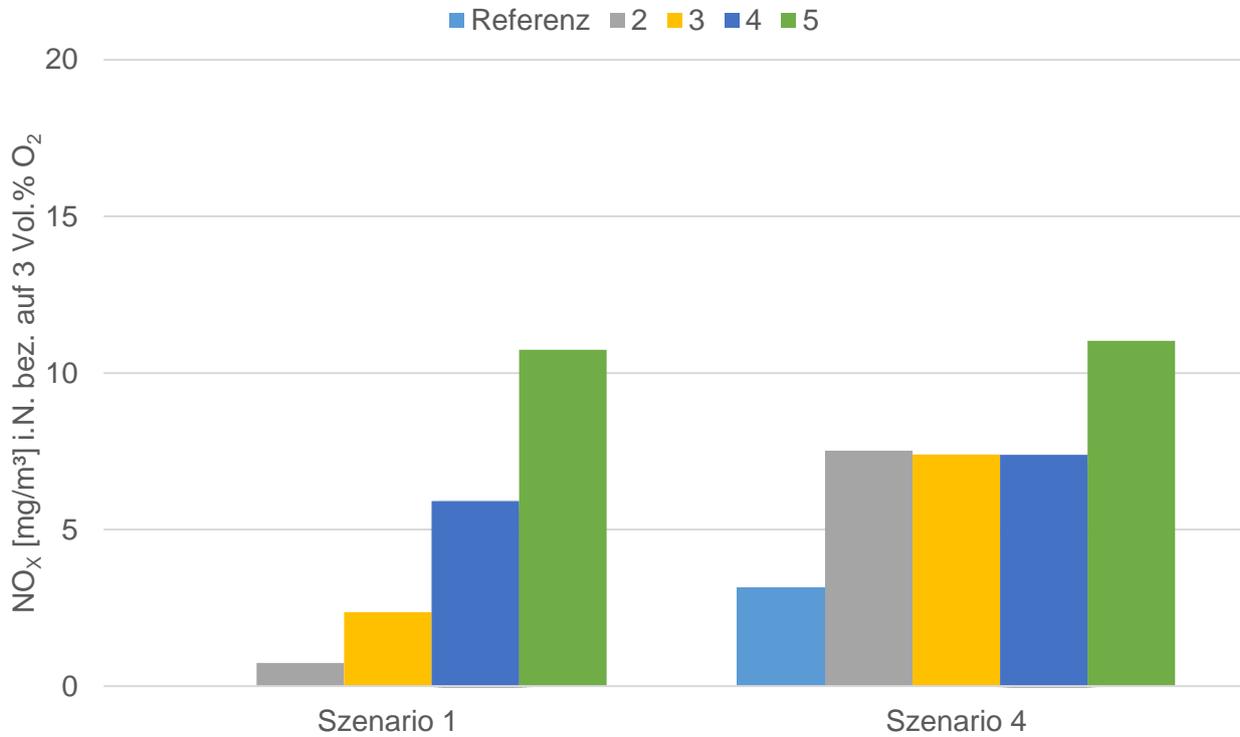


Abbildung 6.14: Vergleich der NO<sub>x</sub>-Emissionen bei unterschiedlichen Betriebseinstellungen und Brenngasen

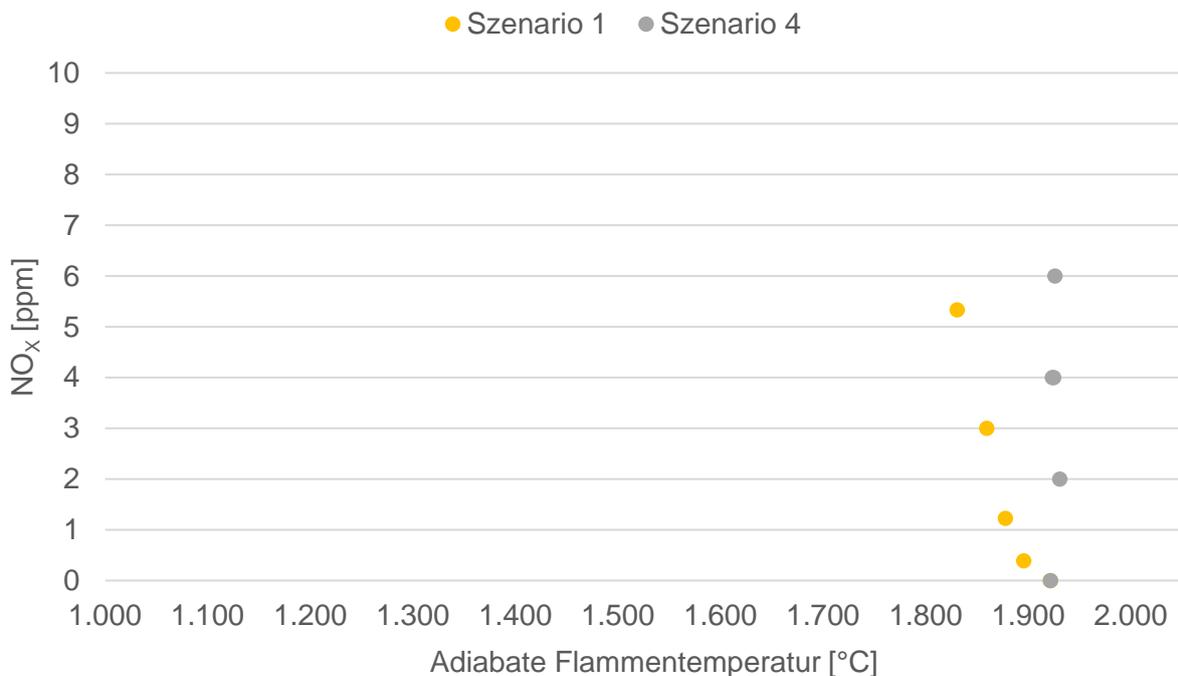
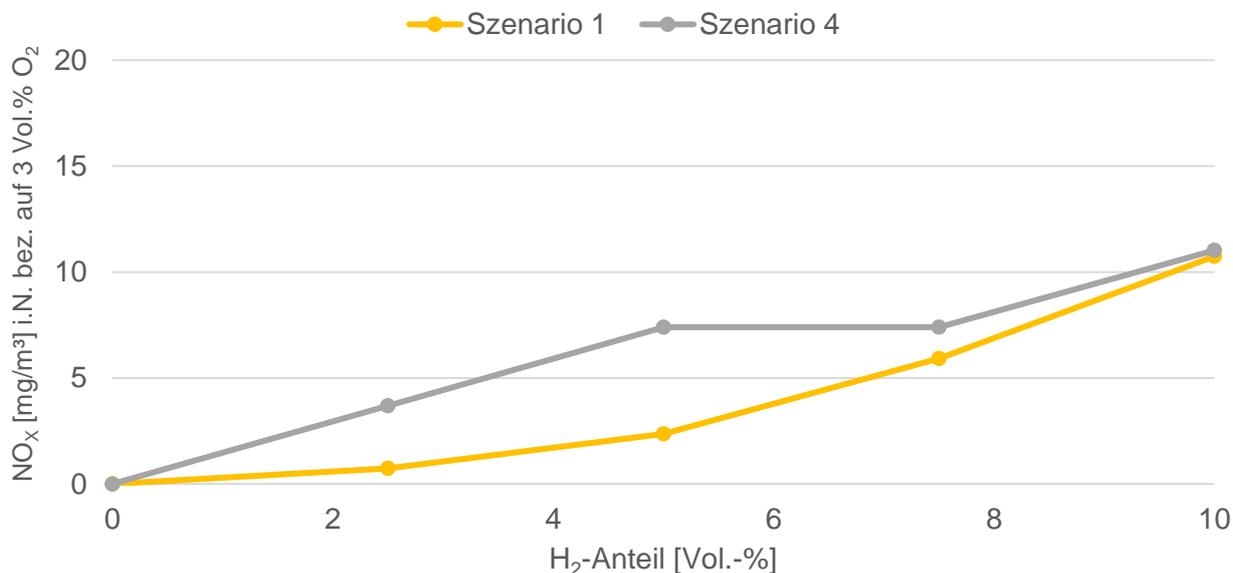


Abbildung 6.15: Abhängigkeit der Stickoxidemissionen von der adiabaten Flammentemperatur

Nachfolgend werden speziell die Auswirkungen der Wasserstoffbeimischung auf die  $\text{NO}_x$ -Emissionen untersucht. Dazu sind in der **Abbildung 6.16** die korrigierten  $\text{NO}_x$ -Emissionen in Abhängigkeit von dem Wasserstoffanteil dargestellt.



*Abbildung 6.16: Verlauf der  $\text{NO}_x$ -Emissionen in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt des Brenngases.*

Ein Anstieg des Wasserstoffanteils im Brenngas führt bei den untersuchten Szenarien zu einer Zunahme der  $\text{NO}_x$ -Emissionen.

Bei der Betrachtung der CO-Emissionen (**Abbildung 6.17**) fällt auch hier auf, dass sich die Messwerte auf einem sehr niedrigen Niveau bewegen. Die Schwankungen, sowohl innerhalb, als auch zwischen den Messkampagnen, sind marginal. Hier fällt der CO-Wert in der Messkampagne des Szenario 1 im Vergleich zu dem Szenario 4 noch einmal geringer aus. Eine Erklärung könnte anlog zu der Auswertung der Ergebnisse des ersten Brenners das höhere Temperaturniveau bei der Verbrennung von wasserstoffhaltigen Gasen mit konstantem Luftverhältnis sein. Durch die höheren Temperaturen wird die Reaktionskinetik hin zu schnelleren Reaktionsabläufen und damit zu einer vollständigeren Verbrennung mit geringeren CO-Emissionen getrieben.

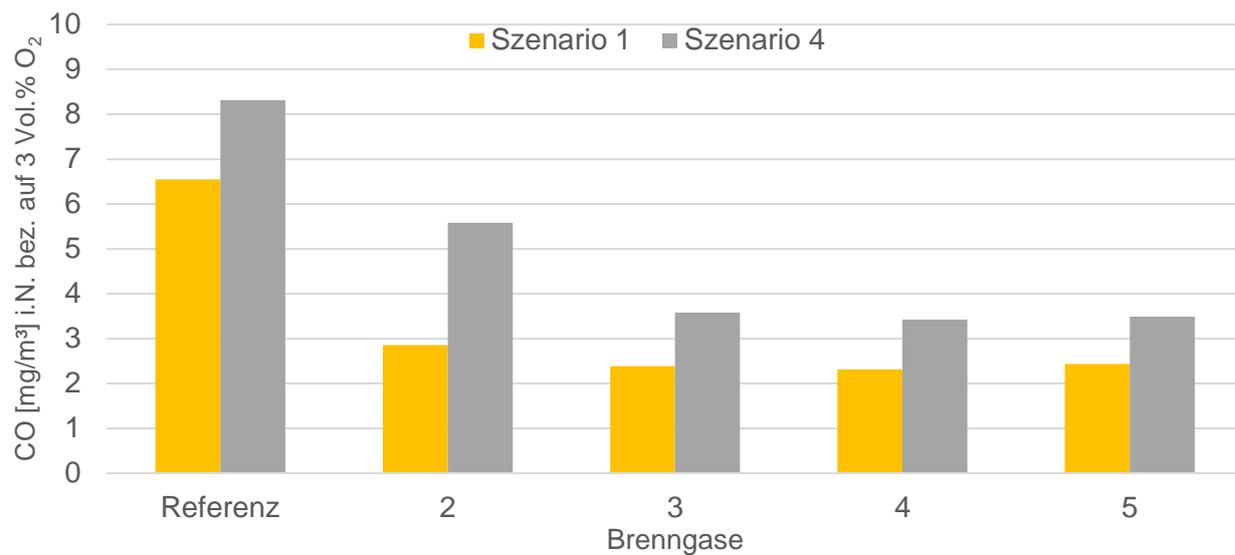


Abbildung 6.17: Vergleich der CO-Emissionen bei unterschiedlichen Betriebseinstellungen und Brenngasen.

## 6.2 Erfassung des IST-Zustands eines Herdwagenofens für keramische Erzeugnisse

Als Basis für eine numerische Simulation der realen Herdwagenofenanlage (siehe **Abbildung 4.15**) wurden vorab messtechnische Untersuchungen im Betrieb durchgeführt. Neben den allgemeinen Betriebsparametern der Anlage sind so auch Temperaturen und Spezieskonzentrationen im Ofenraum von Relevanz. Zur messtechnischen Erfassung der Temperatur- und Speziesverteilung werden sogenannte Absaugpyrometersonden verwendet. Diese bestehen aus einer wassergekühlten Rauchgassonde, die mit einem Thermoelement ausgestattet ist.

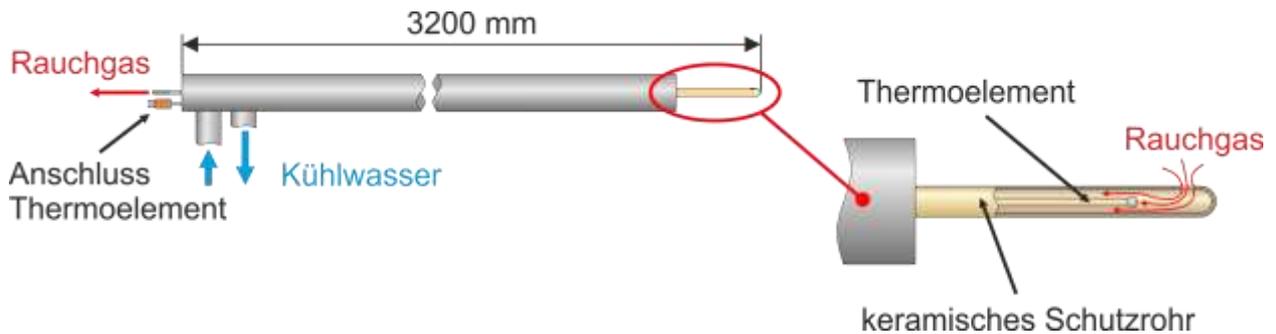


Abbildung 6.18: Schema einer Absaugpyrometersonde.

Die **Abbildung 6.18** zeigt schematisch den Aufbau einer solchen Sonde. Wie zu erkennen ist, wird über eine Öffnung in der keramischen Spitze Rauchgas in die Sonde gesaugt. Auf dem Weg in die Sonde passiert das Rauchgas die Messstelle des Thermoelementes. Der Vorteil liegt in der Abschirmung der Messstelle von der Umgebungstrahlung. Dadurch werden Strahlungseinflüsse der Umgebung weitestgehend vermieden. Das angesaugte Rauchgas dient ferner als Probgas und wird über eine Rauchgasaufbereitung in entsprechende Gasanalysatoren geleitet. Ermittelt werden auf diesem Wege die Konzentrationen von CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>.

Die Messung am Herdwagenofen erfolgte an insgesamt 2 Messpositionen. Die vorhandenen Messöffnungen befanden sich zwischen den Brennern eines Brennerpaares und damit auch zwischen den gesetzten, ungesinterten keramischen Produkte im Ofenraum. Die **Abbildung 6.19** zeigt ein vereinfachtes Schema der Herdwagenofenanlage mit den relevanten Komponenten. Ein vertikaler Schnitt (B : B) stellt die Messposition zwischen den Brennern dar. Ferner ist in der Abbildung auch die Eindringtiefe definiert. Durch den funktionalen Aufbau der Sonde ist es möglich, selbst im Ofenraum Messwerte zu sammeln. Hierfür wurde die wassergekühlte Sonde bis zu einer Tiefe von 1100 mm (gemessen von der Ofeninnenseite) in den Ofen eingeführt und über insgesamt 7 Positionen in Richtung Ofenwand verschoben. Die **Abbildung 6.19** zeigt zudem einen horizontalen Schnitt durch die Anlage. Zu erkennen sind hierbei zum einen die Anordnung der Brennerpaare und zum anderen die beiden Messöffnungen. Wie bereits erwähnt, sind die zu sintern den Keramiken so auf dem Herdwagen angeordnet, dass sie nicht im direkten Kontakt mit den Flammen stehen.

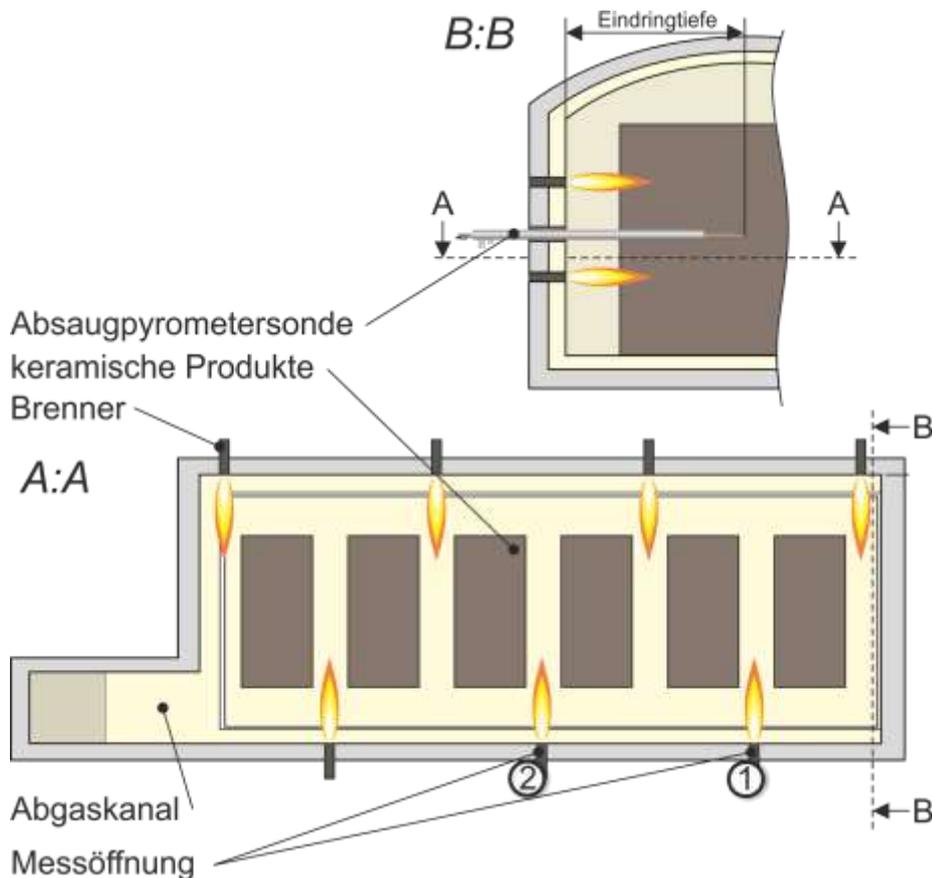


Abbildung 6.19: Schema der Herdwagenofenanlage mit Messpositionen.

Erfasst wurde der IST-Zustand der Anlage bei der Verwendung des üblichen Brennstoffes Erdgas H. Eine experimentelle Untersuchung mit einer Substitution von Wasserstoff und oder Biogas war aufgrund der Komplexität und der fehlenden Infrastruktur nicht möglich. Die ermittelten Messdaten sind vorwiegend für die Verifizierung und Validierung der numerischen Simulation und werden nachfolgend nur exemplarisch für die Messposition 1 aufgezeigt.

Gemäß der TA Luft gilt für Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse für Stickstoffoxide ein Grenzwert von maximal  $500 \text{ mg/m}_N^3$ . Analog zur Gleichung 6.2 im Kapitel 6.1 werden die Messwerte der  $\text{NO}_x$ - und CO-Konzentration gemäß TA Luft auf einen anlagenspezifischen Sauerstoffgehalt bezogen. Hierbei gilt für Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse ein Bezugssauerstoff im Abgas von 17 Vol.-% (siehe TA Luft, 5.4.2.10).

Die nachfolgenden **Abbildungen 6.20** und **6.21** stellen die Ergebnisse der Messung an Messposition 1 dar. Wie deutlich zu erkennen ist, liegt das  $\text{NO}_x$ -Niveau mit einem Mittelwert von ca.  $71 \text{ mg/m}_N^3$  deutlich unter dem vorgeschriebenen Grenzwert von  $500 \text{ mg/m}_N^3$ . Dieser Wert bleibt über die Messstrecke relativ konstant. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die behördliche Messung der Abgasemissionen im Abgaskanal und nicht im Ofenraum erfolgt. Nichtsdestotrotz liefert eine Messung im Ofenraum doch eine Tendenz.

Die Temperaturverteilung entlang der Messstrecke liefert bis auf die letzte Messposition (110 cm) einen nahezu konstanten Wert von  $1160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bei der letzten Messposition wurde ein Wert von  $990 \text{ }^\circ\text{C}$  ermittelt. Als Ursache ist die Position der Messstelle zu sehen: wie bereits erwähnt, befindet sich die Messstelle innerhalb eines Brennerpaares und wird somit leicht von den Flammen und Rauchgasfahnen beeinflusst.

Auf Höhe der letzten Messposition (110 cm) nimmt dieser Einfluss anscheinend ab und zeigt dadurch lokal eine leicht niedrigere Temperatur.

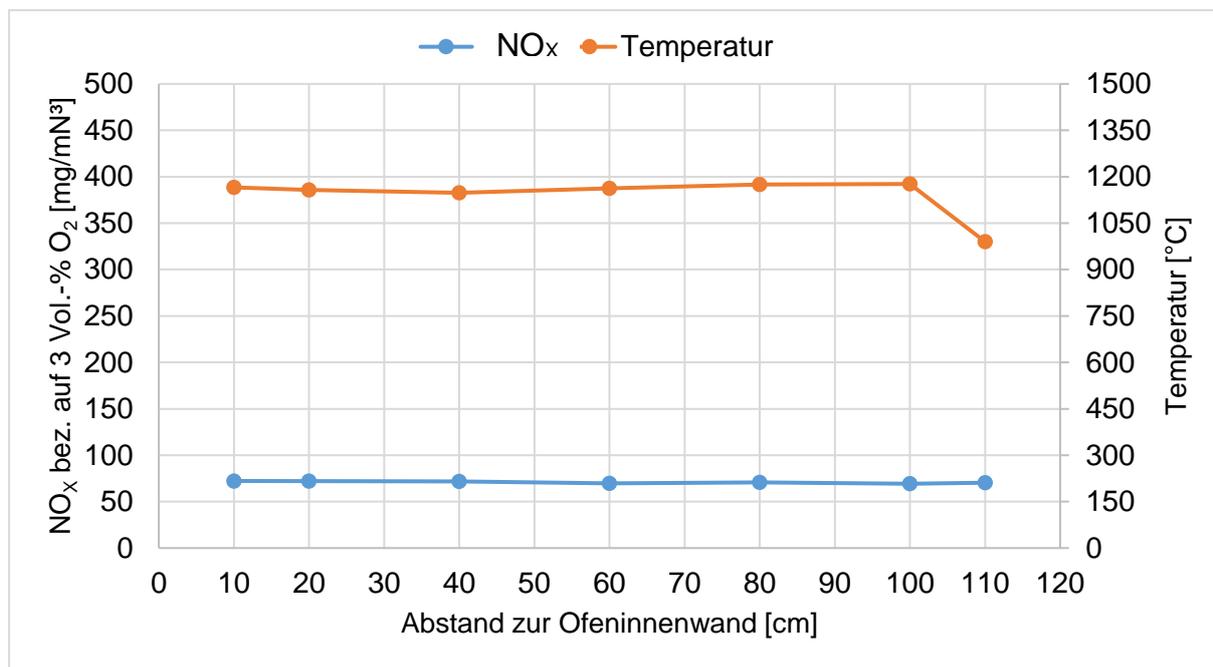


Abbildung 6.20: Ofenraummessung: NO<sub>x</sub>-Konzentration und Rauchgastemperatur.

Die **Abbildung 6.21** liefert neben der bereits erwähnten NO<sub>x</sub>-Konzentration auch Messwerte der CO-, O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Konzentration. Auffällig ist hierbei direkt der relativ hohe Restsauerstoffgehalt von ca. 6,9 Vol.-%. Verfahrensbedingt wird die Anlage mit einer hohen Luftzahl betrieben, welches wiederum die Vorgabe bezüglich des Bezugssauerstoffes in der TA Luft erklärt.

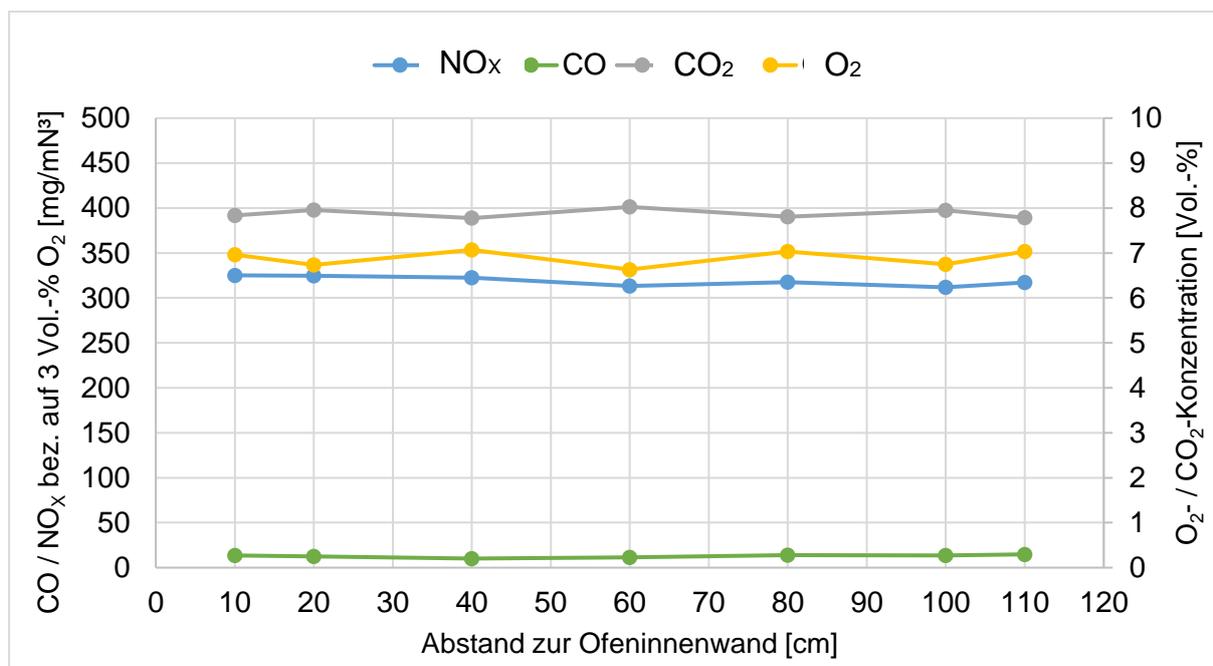


Abbildung 6.21: Ofenraummessung: CO-, NO<sub>x</sub>-, CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Konzentration.

Folglich erreicht die CO<sub>2</sub>-Konzentration einen maximalen Wert von 8 Vol.-%. Die CO-Emission, bezogen auf 17 Vol.-% O<sub>2</sub> im Abgas, ergibt im Mittel einen Wert von 8 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>. Wie in der **Abbildung 6.21** zu erkennen ist, weisen die Messwerte über die Länge von 110 cm einen relativ konstanten Verlauf auf.

Auf Basis der gesammelten Messwerte und der Betriebsparameter werden im nachfolgenden Kapitel 7.2 numerische Simulationen durchgeführt. Diese Simulationen beinhalten neben der Nachrechnung des gemessenen IST-Zustandes auch Untersuchungen in Hinblick auf eine Wasserstoffsubstitution in Kombination mit der Anwendung der vier Regelszenarien.

### 6.3 Untersuchungen von Messgeräten zur Analyse der Brenngasbeschaffenheit

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden unter anderem auch verschiedenste am Markt erhältliche Messgeräte zur Bestimmung der Brenngasbeschaffenheit untersucht. Ziel der experimentellen Untersuchung war es, verschiedenste Messprinzipien untereinander in Hinblick auf den industriellen Einsatz und der hier relevanten Thematik hin zu vergleichen.

*Tabelle 6.2: Übersicht der verwendeten Gasmesstechnik.*

Messgerät	Messprinzipien	ermittelte Daten
Gaschromatograph	Chromatographie	detaillierte Gasanalyse kalorische Parameter Mindestluftbedarf
korrelatives Gasbeschaffenheitsmessgerät	Kalorimeter Dichtemesszelle	kalorische Parameter Dichte CARI (Combustion Air Requirement Index)
Gasanalysator	NDIR-Verfahren Wärmeleitfähigkeitssensor	Haupterdgaskomponenten H <sub>2</sub> -Konzentration kalorische Parameter
H <sub>2</sub> -/O <sub>2</sub> -Messgerät (Prototyp)	Zirkonoxid (ZrO <sub>2</sub> ) Wärmeleitfähigkeitssensor	H <sub>2</sub> -Konzentration O <sub>2</sub> -Konzentration

Die Untersuchungen ergaben, dass die verwendeten Geräte innerhalb des durch das DVGW Regelwerk festgelegten Bereichs für Erdgase, vergleichbar präzise Messwerte liefern. Die jeweiligen Messgeräte unterscheiden sich jedoch stark bezüglich Ansprechzeiten, Art der Messung (kontinuierlich <-> diskontinuierlich) und der notwendigen zusätzlichen Peripherie (Kalibriegase, Trägergase, etc.). Im Allgemeinen ist jedoch festzuhalten, dass die Wahl zwischen einem der oben genannten Messsysteme von verschiedensten Faktoren und Fragestellungen abhängt. Mögliche Faktoren könnten beispielsweise wie folgt aussehen:

- Zu erwartende Schwankungsbreite und Schwankungsgeschwindigkeit
- Dynamik der Regelung der Thermoprozessanlage
- Empfindlichkeit des Prozesses auf schwankende Brenngasbeschaffenheiten bzw. Biogas- und Wasserstoffanteile

Dementsprechend ist für die Bewertung der Eignung einzelner Messgeräte vorab die Thermoprozessanlage als Ganzes zu betrachten. Die zuvor genannten Einflussfaktoren schließen eventuell manche Messgeräte, beispielweise aufgrund einer langen Ansprechzeit, direkt aus. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die Eingrenzung der Messgrößen, sodass beispielsweise für eine Luftregelung grundsätzlich ein korrelativ bestimmter Luftbedarf ausreichen und eine detaillierte Gasanalyse nicht erforderlich sein würde.

## 6.4 Untersuchungen von keramischen und feuerfesten Erzeugnissen nach der Befeuerung

### 6.4.1 Befeuerung mit Erdgas und Wasserstoff

Vor der Befeuerung der ausgesuchten keramischen Produkte mit einem Gasgemisch aus 20 % Erdgas und 80 % Wasserstoff wurde die mobile Brennkammer mit Erdgas auf die Temperaturen aufgeheizt, die der industriellen Produktion weitestgehend entsprechen. Mit dieser Brennereinstellung ist dann auf die Gas Mischung umgestellt worden, um zu simulieren, dass nun ein verändertes Brenngas aus dem Netz bezogen wird.

Die Temperaturen in den drei Brennkammerbereichen betragen mit Erdgasbefeuerung

1520 °C - 1360 °C - 1250 °C,

nach Simulation der neuen Gaszusammensetzung

1990 - 1760 °C - 1760 - 1530 °C - 1530 - 1320 °C und

nach Messung während der Befeuerung

1790 °C - 1550 °C - 1380 °C.

Die Messungen zeigen, dass der hohe H<sub>2</sub>-Anteil in der Gasmischung zu einer Erhöhung der Temperatur in den drei Brennkammerbereichen um etwa 130 - 270 K geführt hat.

Das könnte sich besonders bei den glasierten und den Silikat-haltigen keramischen Produkten auf den Scherben des Werkstoffes auswirken.

Als äußerliche Anzeichen der Einwirkung zu hoher Temperaturen, einer so genannten Überfeuerung, können die aufgeblähten Scherben und die Glasur der Proben von Fliesen nach 2 und 4 Stunden bei etwa 1.300 °C angesehen werden.



Abbildung 6.22: Geschrübte Fliese mit aufgetragener Glasur (links) und nach 2 und 4 Stunden Überfeuerung.

Die mikroskopische Untersuchung des Scherbens am Anschliffpräparat lässt besonders anhand des Erscheinungsbildes der Glasurschicht durch starke Glasbildung, einer Verdichtung und das Entstehen von

groben Poren die Auswirkungen der überhöhten Temperaturen erkennen. Gleichzeitig verschwimmt die Grenze zwischen der Glasur und der Keramik (rechtes Bild).

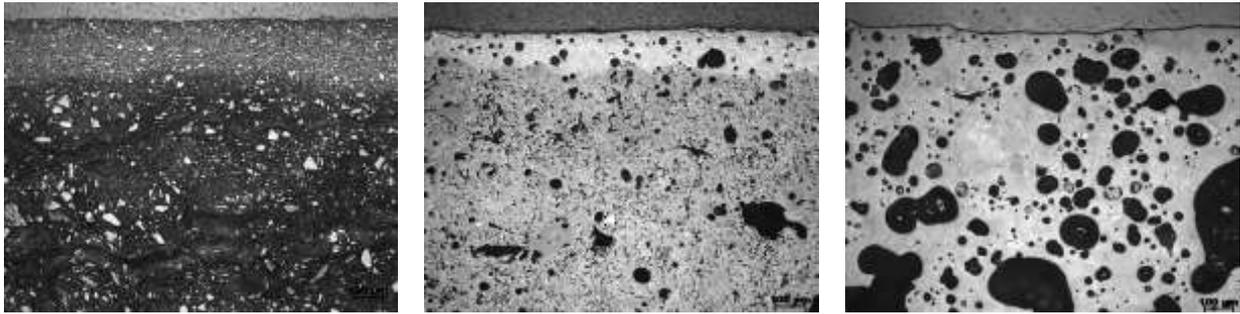


Abbildung 6.23: Werkstoffgefüge der geschrühten Fliese (links), nach 2 (Mitte) und nach 4 (rechts) Stunden Befeuerung.

Ein bereits in der industriellen Produktion gesinterter Cordierit-Werkstoff lässt ein Gefüge erkennen, das durch unterschiedlich große Kornbestandteile, eine Bindephase mit gewissen Schmelzanteilen und eine charakteristische Porosität gekennzeichnet ist. Nach der Befeuerung bei etwa 1.340 °C / 48 Stunden ist das Werkstoffgefüge übermäßig verglast und es hat eine starke Sammelporenbildung eingesetzt. Auch dieses Material wurde überfeuert.

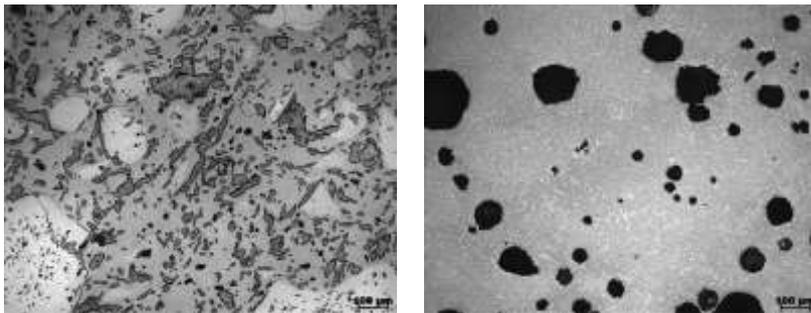


Abbildung 6.24: Cordierit aus der Produktion (links) und nach Überfeuerung (rechts).

Neben äußerlich erkennbaren Unterschieden wie Verzug und Schrumpfen hat die Überfeuerung auch Auswirkungen auf die physikalischen Kennwerte wie Dichte, Porosität und Festigkeit bzw. Sprödigkeit. Eine industrielle Produktion wäre nach dieser Befeuerung nicht mehr verkaufsfähig.

In einem untersuchten Mullitwerkstoff sind die Rohstoffbestandteile nicht verändert worden, lediglich die mullitische Bindephase hat ihre ursprünglich filigrane Ausbildung zu einer etwas stärkeren keramischen Bindung hin verändert.

Die geprüften Alumina- und die hoch Tonerde-haltigen Feuerfestprodukte, die werkstoffbedingt bei hohen Temperaturen gesintert werden, haben den deutlichen Temperaturanstieg durch das veränderte Brenngas toleriert. Selbst ein Scherben aus Feinkornbestandteilen, der eine recht hohe Sinteraktivität besitzt, wie es bei so genannter Hochleistungskeramik bzw. Ingenieurkeramik der Fall ist, kann eine kurzzeitige Erhöhung der Brenntemperatur ertragen, ohne seine Qualität einzubüßen.

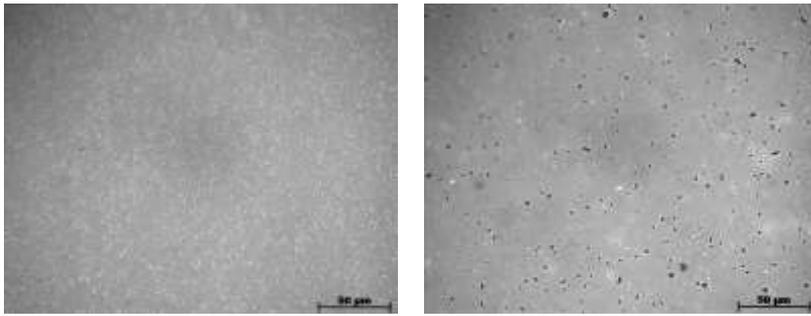


Abbildung 6.25: Aluminareiche Produkte mit Feinkorngefüge, ungesintert (links) und nach 48 Stunden Befeuerung (rechts).

Als keramische Materialien zur wärmetechnischen Isolierung von Sinteröfen in unterschiedlichen Temperaturbereichen werden beispielsweise Feuerleichtsteine und keramische Wollen eingesetzt. Da es bei Verwendung eines Gasmisches aus Erdgas und Wasserstoff zu einer Temperaturerhöhung kommt, würden auch die Wollen mit ihrer filigranen Struktur einer nicht bestimmungsgemäßen Verwendung unterworfen. Die Befeuerung einer Aluminiumsilikatwolle mit Klassifikationstemperatur 1.400 °C mit der höheren Brenngastemperatur führte zu einer Veränderung der Wolle und hat zu ihrer Verfestigung, Versprödung und zum Schwinden geführt. Mittels Untersuchung mit der röntgenographischen Phasenanalyse konnte schließlich erkannt werden, dass die ursprünglich amorphe Wolle bereits nach den recht kurzen Befeuerungszeiten von 8 bis 48 Stunden kristallisiert ist und die beiden Mineralphasen Mullit ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) und Cristobalit ( $\text{SiO}_2$ ) entstanden waren.

Diese Phasen sind das Ergebnis der Überschreitung der maximalen Anwendungsgrenztemperatur, bei der die Wolle kristallisiert und ihre Morphologie und ihre charakteristischen Eigenschaften ändert.

#### 6.4.2 Befeuerung mit Erdgas, Wasserstoff und Biogas

Mit dieser Gasmischung soll der Fall betrachtet werden, bei dem dem Erdgas aus unterschiedlichen Quellen Wasserstoff und Rohbiogas zugemischt werden, so dass eine Zusammensetzung von 30 % Erdgas, 40 % Wasserstoff und 30 % Rohbiogas aus dem Gasnetz zur Befeuerung entnommen wird.

Die Temperaturen in den drei Brennkammerbereichen werden wieder mit Erdgasbefeuerung erzeugt und betragen

1.490 °C - 1.340 °C - 1.250 °C,

nach Simulation der neuen Gaszusammensetzung

1.880 - 1.760 °C - 1.720 - 1.530 °C - 1.420 - 1.320 °C und

nach Messung während der Befeuerung

1.340 °C - 1.260 °C - 1.180 °C.

Während die ausgewählten keramischen Produkte in der industriellen Fertigung mit Erdgas zwischen mindestens 950 und 1.800 °C gesintert werden, hat das o.g. Gasmischung zu Temperaturen von etwa 1.080 bis etwa 1.400 °C geführt. Das entspricht im unteren und im mittleren Temperaturbereich weitgehend der Erdgasbefeuerung. Die etwas gesunkenen Temperaturen lassen sich darauf zurückführen, dass die Bestandteile zum Erzeugen des Rohbiogases durch einen Luftstrom im Bypass zugeführt wurden.

Im hohen Temperaturbereich wirkt sich aus, dass das  $H_2$  zu einer etwas kürzeren und heißeren Flamme in Brennernähe führt.

Zusätzlich zur Temperatur wirken in dieser Testreihe nun auch die anorganischen Inhaltstoffe des Rohbiogases auf die keramischen Produkte.

Als eher feinkeramisch aufgebaute Produkte sind geschrühte Fliesen mit aufgetragener Glasur sowie glasierte Baukeramiken der Brenngasatmosphäre bei etwa 1.100 °C ausgesetzt und danach untersucht worden.

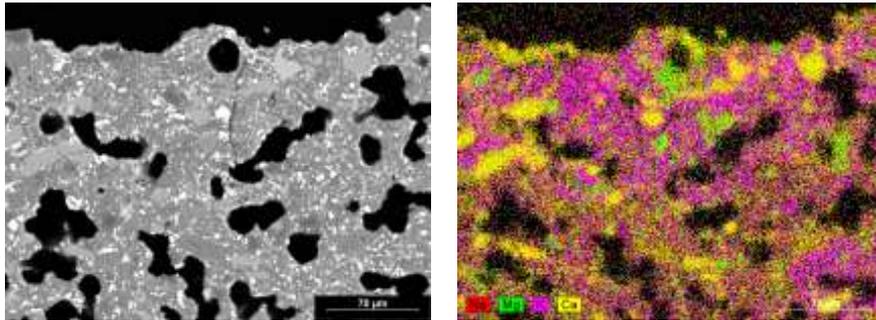


Abbildung 6.26: Gefüge (links) und Elementverteilung rechts) in der Glasur einer geschrühten Fliese nach 4 Stunden Befeuerung.

Die anorganischen Inhaltstoffe eines Rohbiogases, vor allem Alkalien und Erdalkalien, finden in silikatischen Bestandteilen geeignete Reaktionspartner. Daher wurde die Glasur der Fliesenmuster und der Baukeramiken untersucht und in der Elementverteilung festgestellt, dass die möglicherweise zusätzlichen Flussmittelkomponenten zu keinen nachteiligen Auffälligkeiten in der ursprünglichen Glasur geführt haben. Auch eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit oder der Viskosität konnte nicht festgestellt werden.

Der Gefügebau der Glasur einer Baukeramik (s. u.) zeigt selbst nach längerer Befeuerungsdauer keine negativen Veränderungen.

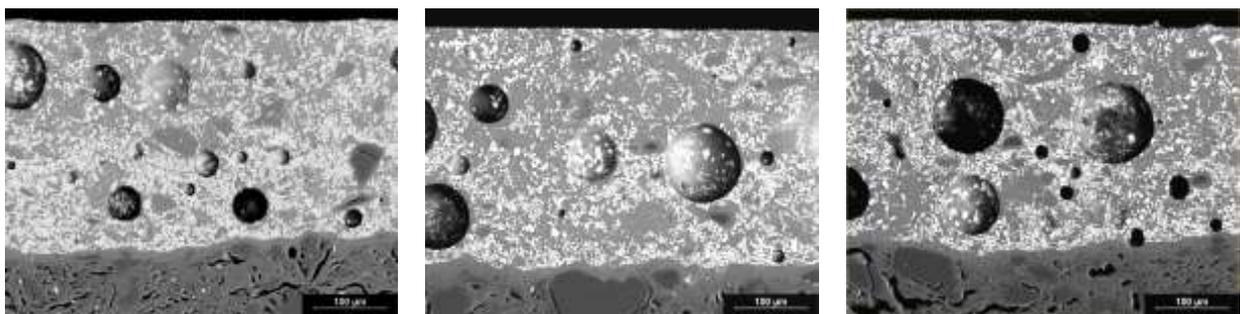


Abbildung 6.27: Glasierte Baukeramik nach 2 (links), 4 (Mitte) und 8 (rechts) Stunden Befeuerung.

Auch bei den Feuerfestprodukten ist damit zu rechnen, dass Reaktionen bevorzugt dann auftreten, wenn ungebrannte Materialien mit silikatischen Bestandteilen mit Flussmitteln aus dem Rohbiogas in Kontakt kommen.

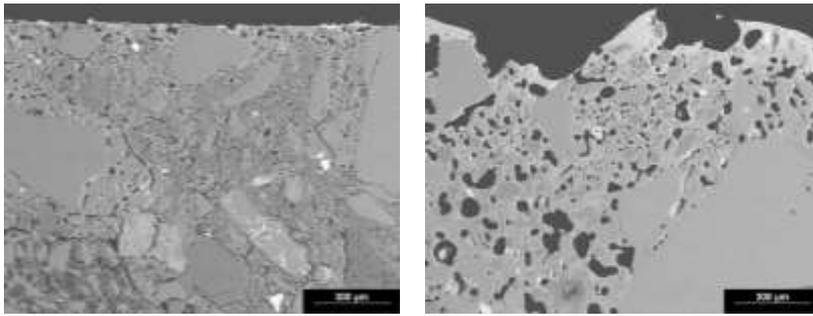


Abbildung 6.28: Ungebrannter SiC-Stein nach 8 (links) und 48 (rechts) Stunden Befeuerung.

Ein noch nicht gesintertes SiC-Produkt erfährt partiell, beispielsweise in Bereichen mit sehr hohem SiC-Feinkornanteil und daher hoher Reaktivität, eine auffällig starke Oxidation (**Abb. 6.29**). Nach 48 Stunden bei etwa 1.180 °C ist das Feinkorn stark oxidiert und der entsprechende Gefügebereich wirkt verglast.

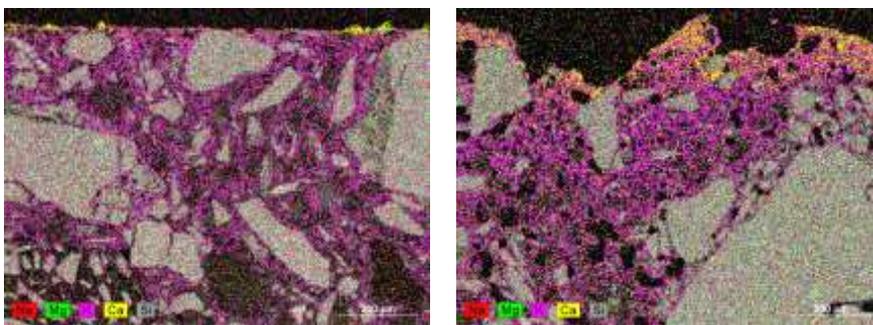


Abbildung 6.29: Thermochemische Einwirkung auf SiC nach 8 (links) und 48 (rechts) Stunden Befeuerung.

Die Darstellung der Elementverteilung lässt es auch hier zu, eine Anreicherung vor allem der Ca-Konzentration auf der verglasten Brennhaut zu erkennen.

Neben einem noch nicht gesinterten ist auch ein bereits mit Erdgas gesintertes SiC-haltiges Produkt mit der veränderten Gasmischung befeuert worden (**Abb. 6.30**). Der Grad der Verglasung ist bei beiden Mustern vergleichbar. Die Aufnahme von vor allem  $\text{Ca}^{2+}$  ist jedoch bei dem bereits mit Erdgas gesinterten größer, da hier bereits ein silikatischer Reaktionspartner zur Verfügung stand.

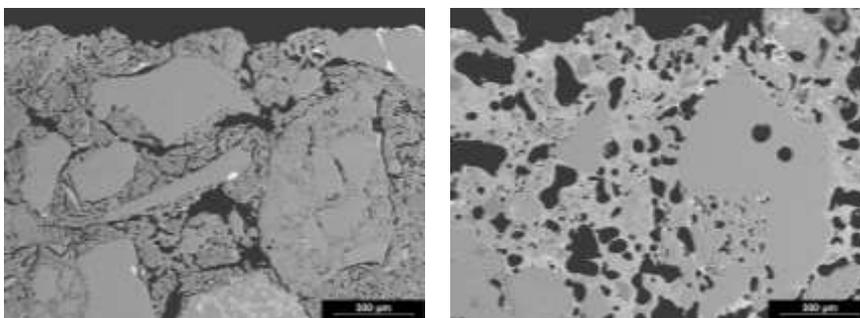


Abbildung 6.30: Mit Erdgas gesintertes SiC-Stein nach 8 (links) und 48 (rechts) Stunden Befeuerung mit dem Gasgemisch.

Ein gebrannter Cordierit-Werkstoff, der der Rohbiogas-haltigen Verbrennungsatmosphäre ausgesetzt war, hat besonders im Bereich der Brennhaut auch mit  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  reagiert.

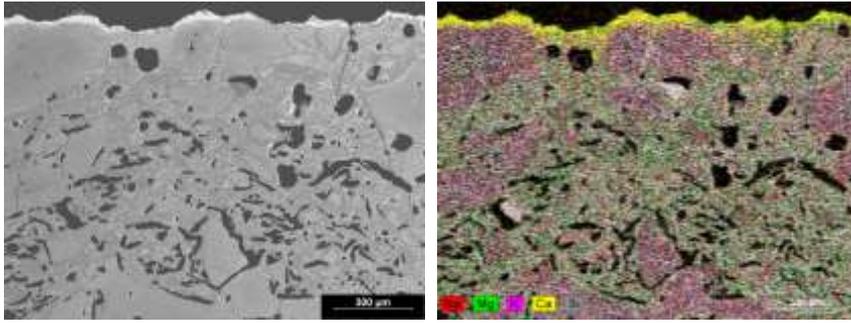


Abbildung 6.31: Cordierit-Gefüge (links) und Elementverteilung (rechts) nach 48 Stunden Befeuerung.

Aus der Reihe der Schamottewerkstoffe sind ein ungebranntes und ein bereits gesintertes Muster ausgewählt und befeuert worden (**Abb. 6.32**).

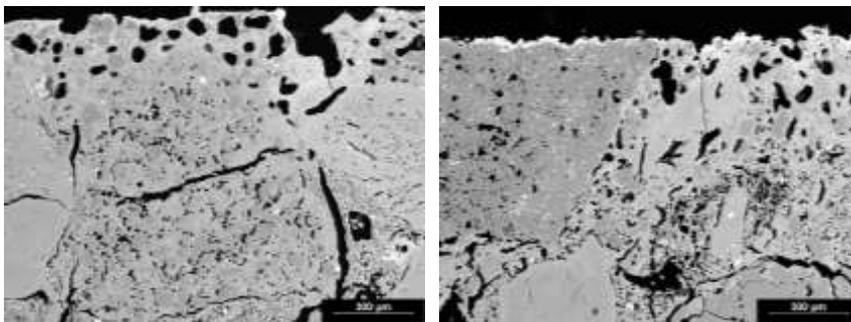


Abbildung 6.32: Ungebrannte (links) und gebrannte Schamotte(rechts) nach 48 Stunden Befeuerung.

Nach der Befeuerung kann festgestellt werden, dass das ungebrannte Schamotteprodukt wohl ein etwas größeres Potenzial für die gleichzeitige Bildung einer Bindephase mit Teilschmelze und für Reaktionen mit Bestandteilen aus der Verbrennungsatmosphäre hatte. Die Bindung von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  ist hier deutlicher ausgebildet als beim bereits mit Erdgas gesinterten Schamotteprodukt.

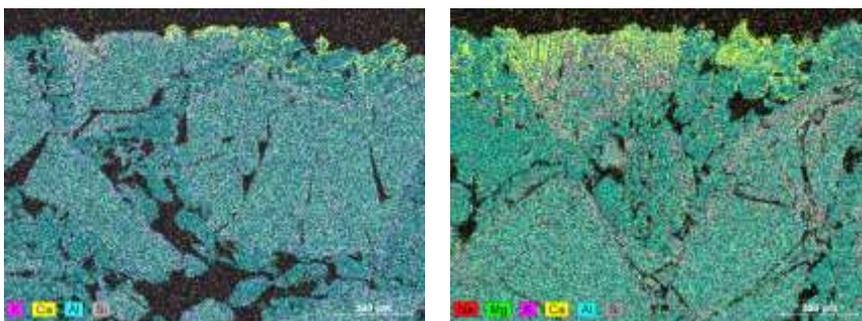


Abbildung 6.33: Gebranntes Korund-Mullit-Produkt nach 24 (links) und 48 (rechts) Stunden Befeuerung.

Der ausgewählte Korund-Mullit-Werkstoff enthält nur in Feinkorn-haltigen Gefügebereichen silikatische und mullitische Anteile mit ausreichender Reaktionsbereitschaft, so dass hier Wechselwirkungen mit geeigneten anorganischen Bestandteilen während der Befeuerung stattfinden können (**s. Abb. 6.33**).

Einige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reiche keramische Produkte wie Korund, Korundmörtel und eine Hochleistungskeramik wurden der Befeuerung bei Temperaturen von etwa  $1.400\text{ }^\circ\text{C}$  ausgesetzt.

Mit dem Korund-Mörtel wurden Korundsteine verbunden und der Brenngasatmosphäre ausgesetzt. Die Darstellung der Elementverteilung zeigt, dass die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration in den offenen Poren mit der Reaktionszeit zunimmt. Es wird vermutet, dass eine Reaktion zwischen Alumina und CaO zu Calciumaluminat (CA) abläuft.

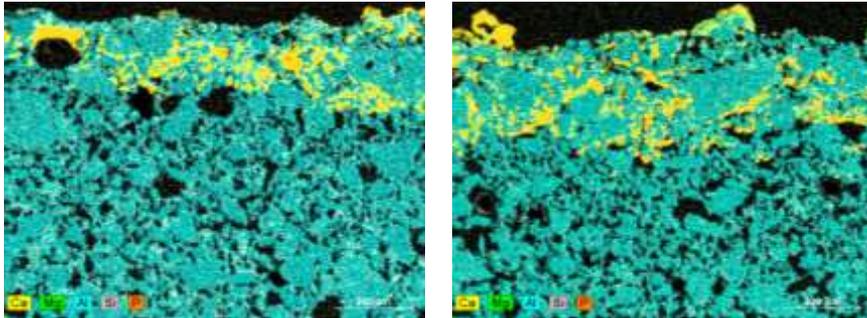


Abbildung 6.34: Korundmörtel nach 24 (links) und 48 (rechts) Stunden Befeuerung.

Die ausgewählte Alumina-Hochleistungskeramik stammt auch direkt aus der Produktion und wird der Brenngasatmosphäre ausgesetzt.

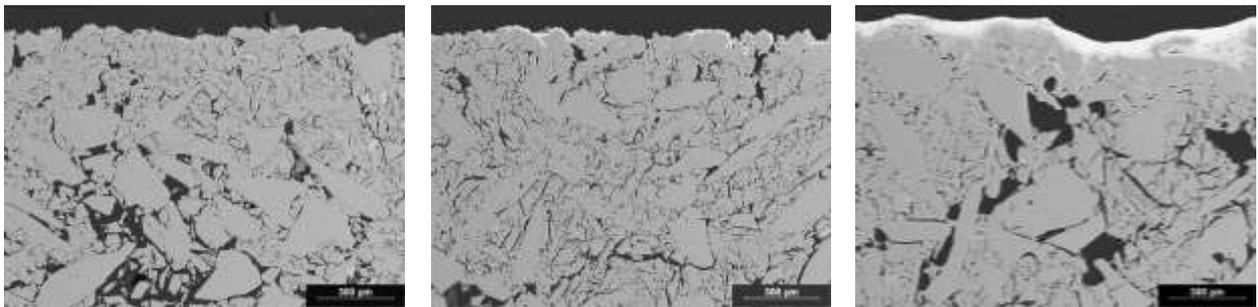


Abbildung 6.35: Dichtes Alumina-Produkt nach 8 (links), 24 (Mitte) und 48 (rechts) Stunden Befeuerung.

Bei diesem keramischen Produkt, das einen sehr hohen Anteil feiner und reaktiver Körnungen enthält, gab es weniger thermische Einwirkungen, die zu Veränderungen des Gefüges führen könnten, als vielmehr Reaktionen mit dem  $\text{Ca}^{2+}$ , das sich in der o. g. Abbildung als heller Belag auf der Brennhaut zeigt.

Zusätzlich zu den Keramiken und den Feuerfestkeramiken sind auch Isolierprodukte wie keramische Wollen und daraus hergestellte Produkte mit der Mischung aus Erdgas, Wasserstoff und Rohbiogas befeuert worden.

Die Alumosilikatwolle mit Klassifikationstemperatur  $1.400\text{ }^\circ\text{C}$  sintert bei der gemessenen Temperatur von nun etwa  $1.260$  bis  $13.00\text{ }^\circ\text{C}$  und kann die Alkalien und Erdalkalien in ihrem amorphen Anteil binden.

Durch die Kristallisation der Wolle bei Befeuerungszeiten bis zu 48 Stunden entsteht als Hauptbestandteil Mullit ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ). Da die reaktionsfreudigen Bestandteile des Rohbiogases mit dem amorphen silikatischen Anteil der Wolle reagieren und ihn erhalten, kann als weiterer kristalliner Bestandteil nur noch Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) entstehen.

Proben einer keramischen Flachdichtung für den Ofenbau aus mullitischen Material dagegen bleiben auch während Befeuerungszeiten von bis zu 48 Stunden praktisch formstabil.



*Abbildung 6.36: Keramische Flachdichtung aus der Produktion (links) und nach 8 (2. v. links), 24 (3. v. links) und 48 (rechts) Stunden Befeuerung.*

Da jedoch auch eine Verfestigung bzw. Sinterung eingetreten ist, wurde das Material röntgenographisch untersucht und nach 48 Stunden Befeuerungszeit als Hauptbestandteil wieder Korund nachgewiesen. Der Kontakt mit dem  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem Rohbiogas hat Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) als zweite Mineralphase entstehen lassen, der Kontakt mit Alkalien ließ einen Rest der Flachdichtung als amorphe Phase weiter existieren.

Die Muster eines tonerdereichen Faserpapiers, das zur Gestaltung von beispielsweise Dehnfugen verwendet wird, sintert während der Befeuerung leicht und bildet als mineralischen Hauptbestandteil Korund. Daneben kristallisiert, wohl durch Reaktionen von Biogasbestandteilen mit dem silikatischen Wolleres, Gehlenit. Ein noch vorhandener aluminahaltiger Rest der Wolle kristallisiert u. a. zu Calciumaluminat (CA).

Um die Auswirkungen auf ausgewählte Rohstoffe zu erkennen und zu deuten, sind Mullit ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), Bauxit (Korund, Mullit) und Siliciumcarbid (SiC) mit der Gasmischung aus Erdgas, Wasserstoff und Biogas befeuert worden.



*Abbildung 6.37: Mullit-Körnung nach 8 (links), 24 (Mitte) und 48 (rechts) Stunden Befeuerung.*

Durch das Rohbiogas werden dem Mullit Alkalien und Erdalkalien zugeführt, die hier nach etwa 24 Stunden Reaktionszeit zur Bildung von Schmelzphasen geführt haben und den Rohstoff äußerlich leicht glänzen lassen (**Abbildung 6.37 Mitte**). Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Reaktionszeit auf 48 Stunden.



*Abbildung 6.38: Bauxit-Körnung nach 8 (links), 24 (Mitte) und 48 (rechts) Stunden Befeuerung.*

In dieser Bauxitkörnung sind überwiegend  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  enthalten, die zwar genauso wie der Mullit mit Alkalien aus dem verbrannten Rohbiogas beaufschlagt wurden, aber wegen eines viel zu geringen Silikatanteils keine Zeichen einer chemischen Veränderung erkennen lassen.

Der Rohstoff Siliciumcarbid, hier Bestandteil eines Feuerfestproduktes, hat die Eigenschaft, sich in einer oxidischen Atmosphäre in  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CO}_2$  umzubilden. Der Kontakt mit den Flussmitteln aus der Befeuerung führt, so wie es beim Mullit geschehen ist, zur Bildung einer silikatischen Schmelzphase auf dem SiC-Korn, deren Viskosität mit zunehmender Reaktionszeit immer niedriger wird.



Abbildung 6.39: Siliciumcarbid-Körnung im SiC-Produkt nach 24 (links) und 48 (rechts) Stunden Befeuerung.

#### 6.4.3 Befeuerung mit Erdgas und Biogas

Mit dieser Gasmischung soll der Fall betrachtet werden, bei dem 90 % Rohbiogas ins Erdgasnetz gelangt sind, so dass zur Befeuerung eine Zusammensetzung von 10 % Erdgas und 90 % Rohbiogas aus dem Gasnetz entnommen wird.

Die Temperaturen in den drei Brennkammerbereichen betragen nach anfänglicher Erdgasbefeuerung

1.390 °C - 1.340 °C - 1.250 °C,

nach Simulation der neuen Gaszusammensetzung

1.760 - 1.530 °C - 1.530 - 1.205 °C - 1.205 - 1.090 °C und

nach Messung während der Befeuerung

1.510 °C - 1.350 °C - 1.240 °C.

Mit dieser Gasmischung werden im mittleren und im niedrigeren Bereich Temperaturen erreicht, wie sie auch mit Erdgas eingestellt wurden (1.250 – 1.340 °C). Lediglich in der Kammer in Brennernähe war die Temperatur noch höher.

Die keramischen Produktmuster sind in diesem Fall besonders den höheren Konzentrationen der anorganischen Inhaltstoffe des Rohbiogases ausgesetzt.

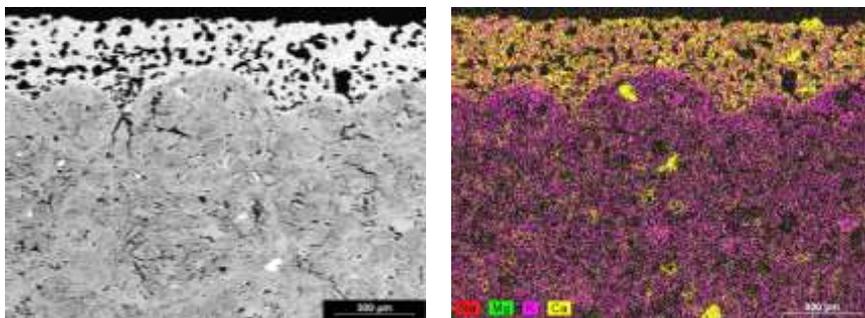


Abbildung 6.40: Gefüge (links) und Elementverteilung (rechts) einer geschrühten Fliese mit aufgetragener Glasur nach 4 Stunden Befeuerung.

Die wie Flussmittel wirkenden Bestandteile des Rohbiogases haben hier lediglich zu einer schwachen Erhöhung besonders der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration auf der sich bildenden Glasur geführt. Der eigentliche Scherben ist versintert.

Der Ausbildung der Glasur der Baukeramik ist selbst nach längerer Befeuerung keine auffällige Veränderung anzusehen, da neue Bestandteile direkt in die silikatische Schutzschicht übergehen.

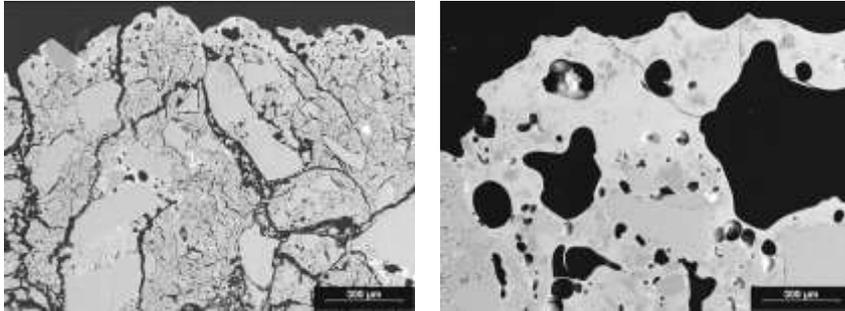


Abbildung 6.41: Ungebrannter SiC-Stein nach 8 (links) und 48 (rechts) Stunden Befeuerung.

Keramische SiC-Werkstoffe neigen in oxidierender Brennatmosphäre dazu, dass sich auf dem SiC eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht bildet und auch das umgebende Material damit durchzogen wird (Abb. 6.41). Wenn nun durch die Befeuerung Bestandteile des Rohbiogases auf das Material gelangen, kann beispielsweise eine kalksilikatische Schmelzphase gebildet werden (Abb. 6.42).

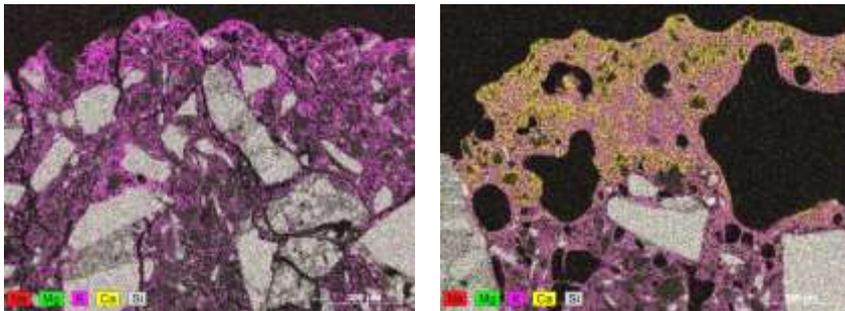


Abbildung 6.42: Chemische Einwirkung auf SiC nach 8 (links) und 48 (rechts) Stunden Befeuerung.

In einem mit Erdgas gesinterten SiC-Produkt ist bereits eine silikatische Schmelzphase entstanden.

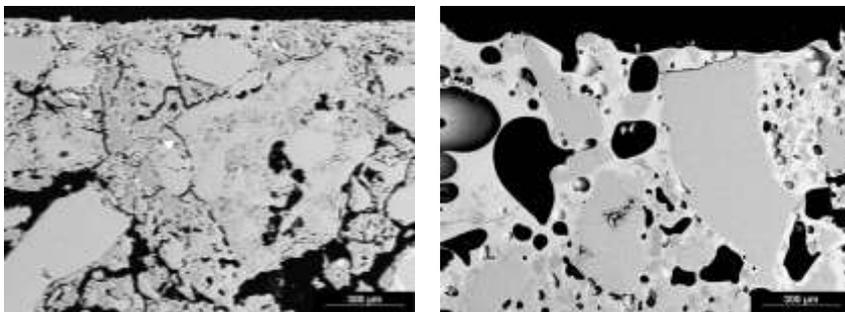


Abbildung 6.43: Gesintertes SiC-Stein nach 8 (links) und 48 (rechts) Stunden Befeuerung mit dem Gasgemisch.

Die Befeuerung mit deutlichem Rohbiogasanteil im Brenngas führt nun dazu, dass die Konzentration der reaktiven Bestandteile besonders in den verglasten Bereichen ansteigt.

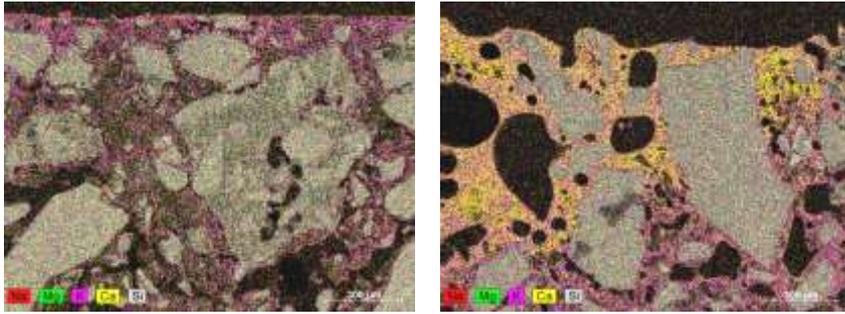


Abbildung 6.44: Elementverteilung in einem gesinterten SiC-Stein nach 8 (links) und 48 (rechts) Stunden Befeuerung mit dem Gasgemisch.

Die Untersuchung des Cordierit-Werkstoffes lässt auf der Brennhaut Bereiche erkennen, die einen deutlichen Anteil an Schmelzphase enthalten.

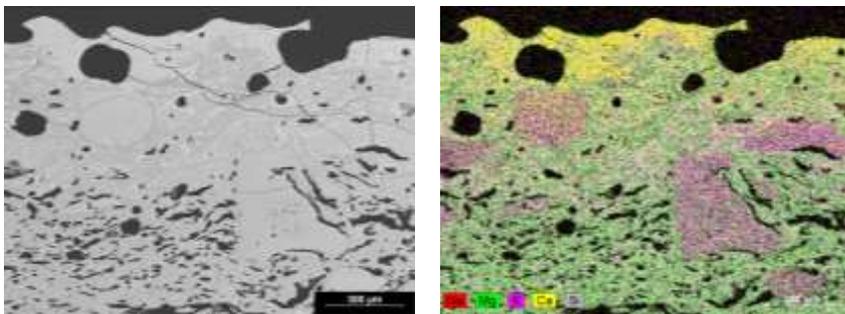


Abbildung 6.45: Cordieritkeramik (links) und Elementverteilung (rechts) nach 48 Stunden Befeuerung mit dem Gasgemisch.

Nach der Befeuerung mit dem Gasgemisch haben besonders  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  aus der Brenngasatmosphäre mit diesen Werkstoffanteilen reagiert, wurden dort eingebunden und stehen als Reaktionspartner weiteren Reaktionen zur Verfügung.

Die Schamotteprodukte enthalten, ebenso wie die Cordierit- und SiC-Sorten, einen gewissen Anteil an silikatischer Phase bzw. an Schmelzphase.

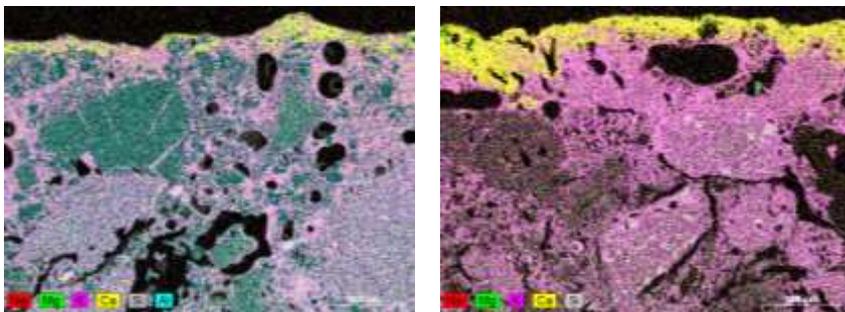


Abbildung 6.46: Ungebrannte (links) und gebrannte (rechts) Schamotte nach 48 Stunden Befeuerung.

Mit zunehmender Befeuerungsdauer wurde festgestellt, dass auch hier besonders  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  gebunden und in der Brennhaut angereichert werden. Die bereits mit Erdgas gebrannten Schamotteprodukte haben höhere Konzentrationen aufgenommen als die ungebrannten.

Ein gebranntes Korund-Mullit-Produkt ähnelt in seinem Verhalten dem mit geringeren Rohbiogasanteilen befeuerten. Es sind auch hier besonders die feinkörnigen und silikathaltigen Matrixbestandteile, die reaktiv sind und geringe Mengen an Alkalien und besonders  $\text{Ca}^{2+}$  binden.

Das Muster des Korund-Mörtels hat besonders auf der Brennhaut eine Anreicherung von  $\text{Ca}^{2+}$  erfahren, so wie es bereits nach der Befeuerung mit dem Gasgemisch aus Erdgas, Wasserstoff und Rohbiogas gesehen wurde. Aufgrund von Kontaktreaktionen besteht auch hier die Möglichkeit, dass Alumina und CaO zu Calciumaluminat (CA) reagieren.

Ein weiteres dichtes Alumina-Produkt, das aus sehr feinkörnigen Rohstoffen hergestellt wurde, lässt auch auf der Brennhaut eine Ca-Anreicherung und ein gewisses Eindringen in den Werkstoff erkennen. Dieser Werkstoff weist eine höhere  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration als der mit geringerem Biogasanteil in der Gasmischung befeuerte auf.

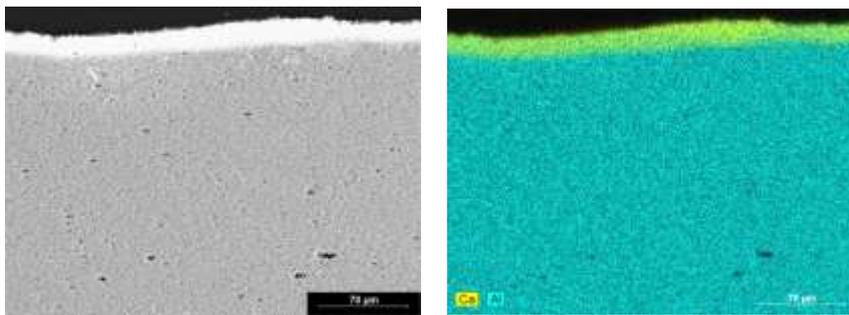


Abbildung 6.47: Gefüge eines feinkörnigen Alumina-Produktes (links) und Elementverteilung (rechts) nach 48 Stunden Befeuerung.

Die keramischen Isolierprodukte aus unterschiedlich chemisch zusammengesetzten Wollen haben sich bei dieser Befeuerung prinzipiell so verhalten, wie nach der Befeuerung mit dem Gemisch aus Erdgas, Wasserstoff und Rohbiogas.

## 6.5 Untersuchungen von keramischen und feuerfesten Erzeugnissen im $\text{H}_2$ -Prüföfen

Zur Ergänzung der thermochemischen Gleichgewichtsberechnungen, die einen Verlust an silikatischer Phase unter Wasserstoffatmosphäre gezeigt haben, werden in dem speziellen Wasserstoff-Prüföfen der FGF Vergleichsuntersuchungen durchgeführt.

Unter dem Einfluss einer reinen  $\text{H}_2$ -Atmosphäre sind bei 1.050 °C Proben

- einer geschrühten Fliese,
- einer Baukeramik sowie
- einer geschrühten Fliese mit aufgetragener Glasur

2 und 4 Stunden lang ausgelagert worden.

Weiterhin sind bei 1.300 °C Proben der Keramiken

- Korund/Mullit, ungebrannt,
- Korund/Mullit, gebrannt,
- SiC, ungebrannt,
- SiC, gebrannt,
- Cordierit, gebrannt und
- mullitische Wolle

über 8, 24 und 48 Stunden ausgelagert worden.

Die unterschiedlichen Keramikprodukte wurden in dieser Form ausgewählt, um einen möglichen Verlust an Silikat mit ihrer speziellen Konzeption korrelieren zu können.

Nach der Behandlung bei 1.050 °C unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre weisen die silikatreichen Keramiken und die silikatreiche Glasur die höchsten Materialverluste auf:

*Tabelle 6.3: Wasserstoffversuche bei 1.050 °C*

<b>H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 1.050 °C</b>		
Gewichtsverlust (%)	nach 2 Stunden	nach 4 Stunden
Fliese, geschrüht	1,3	2,2
Fliese, geschrüht und mit aufgetragener Glasur	1,8	4,0
Baukeramik, geschrüht	< 1	1,7

Bei den Feuerfestkeramiken fällt ein ungebrannter Korund-Mullitstein mit einem Verlust von 3,2 Gew.-% nach 48 Stunden unter Wasserstoffatmosphäre auf. Dieses Material enthält viel Silikat und hat im grünen Zustand ein bereichsweise sehr poröses und feinkörniges Gefüge, aus dem durch Gaskorrosion recht leicht Silikat gelöst werden kann.

Die gesinterten Produkte, deren Scherben verdichtet und deren Bestandteile keramisch fest gebunden sind, verhalten sich deutlich stabiler.

*Tabelle 6.4: Wasserstoffversuche bei 1.300 °C*

<b>H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 1.300 °C</b>			
Gewichtsverlust (%)	nach 8 Stunden	nach 24 Stunden	nach 48 Stunden
Korund/Mullit, ungebrannt	< 1	2,9	3,2
Korund/Mullit, gebrannt	< 1	< 1	< 1
SiC ungebrannt	< 1	1	1,5
SiC gebrannt	< 1	< 1	1
Cordierit, gebrannt	< 1	< 1	1,2
Mullitische Wolle	< 1	< 1	< 1

Die Thermochemischen Simulationen zeigten, dass die Korrosionsreaktionen erst ab etwa 1.300°C einen langsam zunehmenden Materialverlust aufweisen. Daher scheinen die Untersuchungen im Wasserstoffofen erst den Beginn der H<sub>2</sub>-Korrosion zu zeigen, allerdings bereits mit leicht steigender Tendenz.

Die Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen in reiner Wasserstoffatmosphäre lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- silikatische Werkstoffe sind stärker gefährdet,
- offenporige Scherben werden eher angegriffen,
- unzureichend gesinterte Scherben werden angegriffen,
- Feinkorn ist reaktionsanfälliger,
- dichte und dicht gesinterte Scherben sind resistenter,
- Schmelzphasen, wie Glasuren und
- glasige keramische Wollen sind beständiger.

## 7 Ergebnisse der numerischen CFD-Simulationen

### 7.1 Brenneruntersuchung am semi-industriellen Versuchsstand

Die experimentellen Brennerversuche wurden mit Hilfe von numerische Simulationen nachgebildet. Der große Vorteil der numerischen Betrachtung liegt in der erzeugten Datenmenge. Während bei messtechnischen Untersuchungen die Anzahl an Messstellen eher begrenzt ist, können in einer CFD-Simulationen je nach Setup mehrere Millionen „Messzellen“ erzeugt werden. In diesen Zellen ist wiederum eine Vielzahl von Informationen (wie z. B. Temperatur, Druck, etc.) enthalten. Ein entscheidendes Kriterium liegt jedoch in der Aus- und Bewertung solcher Simulationen. Vorteilhaft ist es die Rechnungen mit realen Messungen überprüfen zu können. Die im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Messungen bieten somit eine gute Basis für die Aus- und Bewertung der numerischen Simulationen.

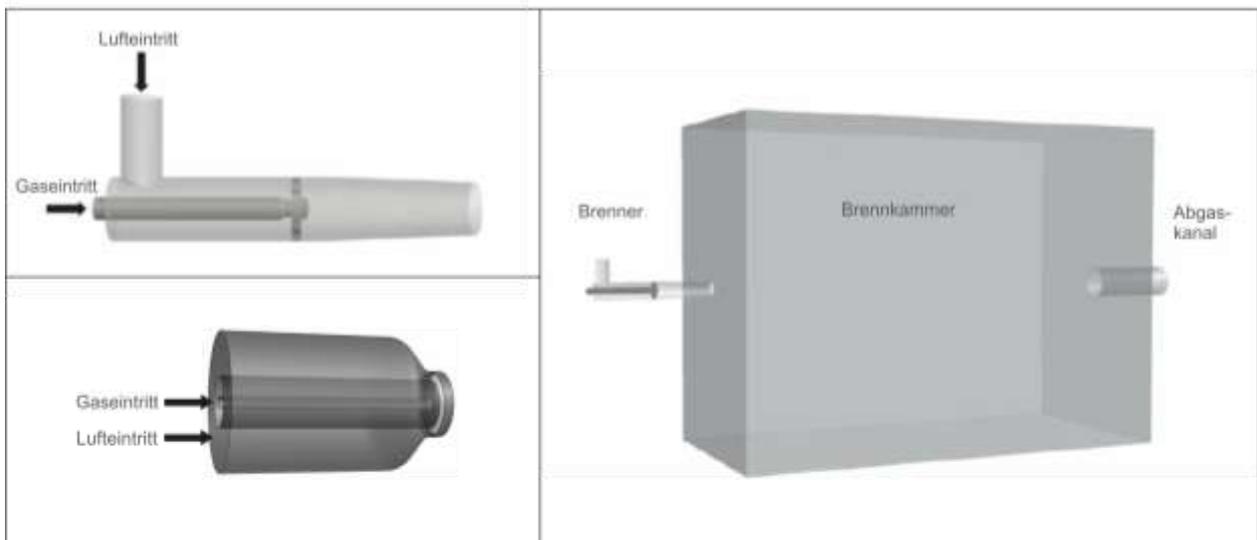


Abbildung 7.1: Geometrie der verwendeten Brenner und des Hochtemperaturofens am GWI.

Die numerischen Simulationen folgten dem gleichen Messprogramm wie bei den experimentellen Untersuchungen. Ferner wurde für den Versuchsofen und für beide Brenner eine entsprechende Geometrie erzeugt (siehe **Abbildung 7.1**).

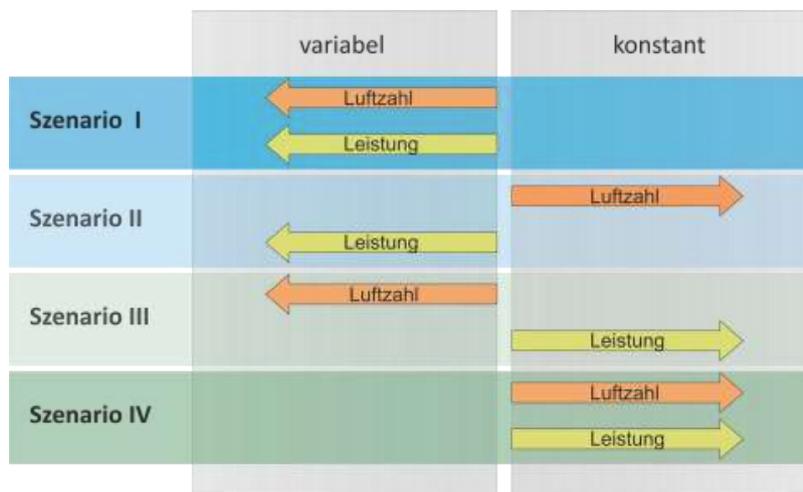


Abbildung 7.2: Übersicht der verschiedenen Regelszenarien.

Die Betrachtung der vier unterschiedlichen Regelszenarien ist an dieser Stelle von besonderer Relevanz und wird nachfolgend ausschließlich betrachtet. Die **Abbildung 7.2** stellt erneut einen Überblick über die Varianz der Szenarien dar.

Als Resultat der durchgeführten experimentellen Untersuchungen mit verschiedensten Brenngasgemischen stellte sich der zunehmende Anteil an Wasserstoff im Brenngas als besonders einflussreich in Hinblick auf die Verbrennung heraus. Aufgrund dessen wird in der nachfolgenden Auswertung ein Brenngasgemisch bestehend aus 50 Vol.-% Erdgas H und 50 Vol.-% Wasserstoff behandelt. Die **Tabelle 7.1** zeigt eine genaue Brenngaszusammensetzung.

*Tabelle 7.1: Brenngaszusammensetzung für die numerische Untersuchung.*

Brenngaskomponente	Einheit	Erdgas	Brenngas 50/50
H <sub>2</sub>	[Vol.-%]	-	50
CH <sub>4</sub>	[Vol.-%]	90,6027	45,3014
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	[Vol.-%]	5,7679	2,8840
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	[Vol.-%]	0,7152	0,3576
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	[Vol.-%]	0,2187	0,1094
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> +C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	[Vol.-%]	0,0743	0,0372
H <sub>2</sub> O	[Vol.-%]	-	-
CO <sub>2</sub>	[Vol.-%]	1,7200	0,8600
O <sub>2</sub>	[Vol.-%]	-	-
N <sub>2</sub>	[Vol.-%]	0,9012	0,4506

Analog zu den experimentellen Untersuchungen wurden die Betriebsparameter wie in der **Tabelle 7.2** definiert:

*Tabelle 7.2: Betriebsparameter des Referenzfalls für die numerische Untersuchung.*

Brennerleistung	[kW]	120
Luftzahl	[-]	1,05
Vorwärmtemperatur Luft	[°C]	200

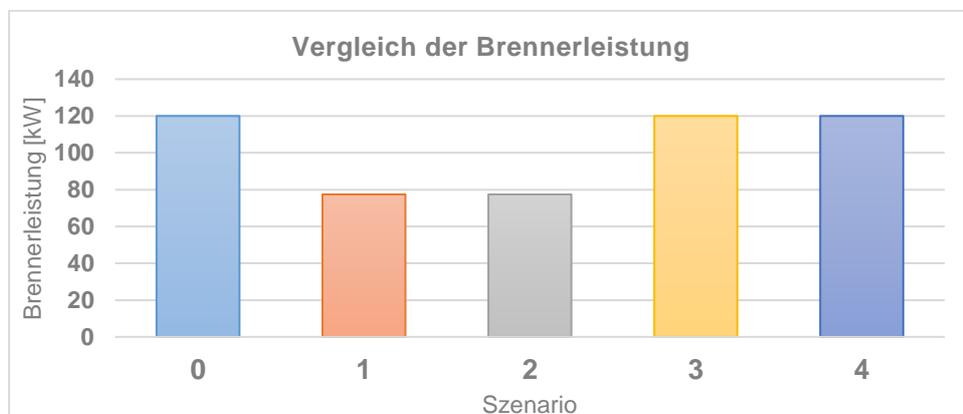
Die nachfolgende **Tabelle 7.3** liefert eine Übersicht über die ermittelten Volumen- und Massenströme von Luft und dem Brenngas in Abhängigkeit des jeweiligen Regelszenarios. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass der Referenzfall mit der ausschließlichen Erdgas H-Nutzung im weiteren Verlauf als Szenario 0 angeführt ist.

**Tabelle 7.3: Übersicht der Volumenströme der unterschiedlichen Szenarien.**

<b>Regelung</b>	Einheit	Szenario				
		<b>0*</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Brenngasregelung	[-]	√	X	X	√	√
Luftregelung	[-]	√	X	√	X	√
<b>Brenngas</b>						
Volumenstrom	[m <sup>3</sup> <sub>N</sub> /h]	11,6	11,6	11,6	18,0	18,0
Massenstrom	[kg/h]	9,2	5,1	5,1	8,0	8,0
Vorwärmtemperatur	[°C]	20	20	20	20	20
<b>Luft</b>						
Volumenstrom	[m <sup>3</sup> <sub>N</sub> /h]	119,9	119,9	115,5	119,9	115,5
Massenstrom	[kg/h]	154,4	154,4	148,7	154,4	148,7
Vorwärmtemperatur	[°C]	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
<b>Betriebspunkt</b>						
Leistung	kW	120	77,4	77,4	120	120
Luftzahl	[-]	1,05	1,69	1,05	1,09	1,05

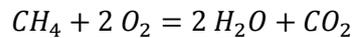
\*) Referenzfall mit 100 % Erdgas H

Bei der Betrachtung der **Tabelle 7.3** und der daraus erzeugten nachfolgenden Diagramme (**Abbildung 7.3 und 7.4**) sind bereits vor der numerischen Simulation die rechnerischen Auswirkungen durch die verschiedenen Regelszenarien erkennbar.

**Abbildung 7.3: Vergleich der resultierenden Brennerleistung.**

Während in den Szenarien 0 (Referenzfall), 3 (Brenngasregelung) und 4 (Luft- und Brenngasregelung) die Brennerleistung durch die Regelung der Gasmenge konstant gehalten wird, sinkt die Leistung in den Szenarien 1 und 2 um circa 35,5 %. Die Begründung ist in dem niedrigeren Heizwert des verwendeten Gases zu finden. Wird die Brenngasmenge, des zuvor eingestellten Erdgases H, nicht auf den niedrigeren Heizwert, des Erdgas-Wasserstoffgemisches angepasst, so ergibt reduziert sich die resultierende Brennerleistung als Produkt des Massenstroms und des Heizwertes. In dem Diagramm der **Abbildung 7.3** wird die resultierende Luftzahl in Abhängigkeit der unterschiedlichen Szenarien betrachtet. Hier zeigt sich, bedingt durch eine Regelung des Luftvolumenstroms eine konstante Luftzahl in den Szenarien 0 (Referenzfall), 2

(Luftregelung) und 4 (Luft- und Brenngasregelung). Auffällig ist hingegen die resultierende Luftzahl des Szenario 1. Diese ergibt einen um den Faktor 1,61 erhöhten Wert und stellt eine deutliche Abweichung zum Szenario 3 dar. Im Szenario 3 wird zwar die Luftmenge nicht nachgeregelt, aber es erfolgt eine Anpassung der Brenngasmenge. Dadurch liegt die einzige Abweichung in dem leicht geringeren Mindestsauerstoffbedarf, der aus dem hohen Anteil an Wasserstoff im Brenngas resultiert. Für die stöchiometrische Umsetzung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$  gelten die jeweiligen Reaktionsgleichungen:



Wie den Reaktionsgleichungen zu entnehmen, wird für die stöchiometrische Umsetzung von Methan die 4-fache Menge an Sauerstoff benötigt als bei der Reaktion mit Wasserstoff. Im Szenario 3 wird der geringere Mindestsauerstoffbedarf durch die Nachregelung der Brenngasmenge und der Wasserstoffmenge kompensiert. Es resultiert so eine nur um circa 3 % höhere Luftzahl.

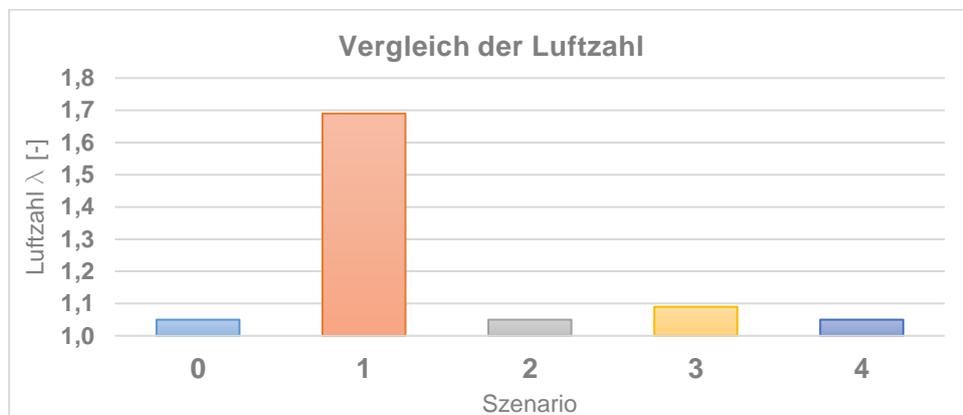


Abbildung 7.4: Vergleich der resultierenden Luftzahl.

Analog zu den zuvor gewonnenen Erkenntnissen lassen sich auch anhand der nachfolgenden Ergebnisse der numerischen Simulation (**Abbildung 7.5 und 7.6**) ähnliche Beobachtungen machen. Dargestellt ist auf der linken Seite der **Abbildung 7.5** die Temperaturverteilung in der Brennkammer für die jeweiligen Szenarien. Die rechte Bildhälfte zeigt analog dazu die  $\text{NO}_x$ -Verteilung. Bei dem untersuchten Brenner handelt es sich um einen Hochimpulsbrenner, der zur Erreichung einer flammenlosen Oxidation ausgelegt wurde.

Da es im vorliegenden Projekt in erster Linie darum ging, die Auswirkungen verschiedener Brenngase auf technische Verbrennungsprozesse zu untersuchen, wurden bei den CFD-Simulationen vorrangig mischungsbruchbasierte Modelle, etwa das presumed shape"-PDF chemical equilibrium model oder das „partially premixed equilibrium model“ verwendet, da sie brennstoff-unabhängig formuliert sind. Der Vorteil dieser Modelle ist, dass sie ohne Mehraufwand beliebig komplexe Reaktionssysteme berücksichtigen können, weil die eigentliche Verbrennungsrechnung vor der Simulation erfolgt. Während der Laufzeit der Simulation wird mit Hilfe von lokalen mittleren Mischungsbrüchen und Mischungsbruchvarianzen auf eine thermochemische Datenbank zugegriffen, die auf einer beliebig komplexen Beschreibung der Chemie beruhen kann. Gerade beim Vergleich sehr unterschiedlicher Brennstoffe bietet sich eine solche Vorgehensweise an.

Nachteilig bei dieser Form der Modellierung ist jedoch, dass der Einfluss des Strömungsfelds im Wesentlichen durch die lokale Mischung von Brennstoff und Oxidator sowie lokale Wärmeverluste charakterisiert wird. Dies ist für die meisten nicht-vorgemischten Gasflammen keine große Einschränkung, stößt aber bei Brennertechnologien wie etwa der flammenlosen Oxidation, die auf einer extremen internen Abgasrezirkulation beruht, an ihre Grenzen, da das intensive Einmischen von heißem, aber chemisch inertem Abgas in die Reaktionszone nicht ohne Weiteres abgebildet werden kann.

Um jedoch die Vergleichbarkeit der Simulationen untereinander zu erhalten, wurden alle Rechnungen mit dem gleichen Modellierungsansatz durchgeführt.

Bei der Betrachtung der Temperaturverteilungen zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Szenarien: Die Szenarien, in denen der geringere Heizwert detektiert und der Brenngasvolumenstrom nachgeregelt (*Szenario 3 und 4*) wird, zeigen eine ähnliche Temperaturverteilung im Brennraum wie das Szenario mit dem Referenzgas Erdgas H. Die Austrittstemperaturen weichen nur marginal um maximal 1,73 % gegenüber dem Referenzfall ab. Die maximal auftretenden Temperaturen liegen im Fall einer Brenngasregelung (*Szenario 3*) 12 K über und im Szenario einer kombinierten Luft- und Brenngasregelung (*Szenario 4*) 5 K unter der Temperatur im Referenzfall. Eine deutliche Abweichung in dem Temperaturniveau ist in den Szenarien 1 und 2 zu erkennen. Hier wird, aufgrund der Änderung des Heizwertes, des Brenngases und der ausbleibenden Anpassung des Brenngasvolumenstroms, der Brennkammer eine geringere Brennerleistung zugeführt. Zudem wird liegt im ersten Szenario die Luftzahl bei 1,69. Dies hat zur Folge, dass sich im Brennraum ein deutlicher Sauerstoffüberschuss einstellt (siehe **Abbildung 7.6**). Durch die Einbringung der zusätzlichen „kalten“ Luftmenge und dem darin enthaltenen Stickstoff sinkt die Temperatur im Vergleich zum Szenario 2 (Luftregelung) nochmals ab. Die Austrittstemperatur liegt im Szenario 1 nur noch bei 750 °C und somit circa 270 K unter dem Referenzszenario. Eine weitere Auffälligkeit ist in den Maximaltemperaturen zu finden. Hier hebt sich die maximal vorkommende Temperatur des Szenario 1 signifikant von den restlichen Szenarien ab. Die maximale Temperatur findet sich, nach **Abbildung 7.5** in der Reaktionszone. Als Grund für diese erhöhte Temperatur ist zum einen die, im Vergleich zur Methanverbrennung, höhere adiabate Flammentemperatur und zum anderen die veränderte Vermischung der Medien zu sehen.

Der Einfluss der höheren adiabaten Flammentemperatur des Erdgas-Wasserstoffgemisches erscheint bei der genauen Betrachtung der Szenarien 0 (Referenzfall) und 4 (Luft- und Brenngasregelung) marginal. Hier ergibt sich eine nur um 5 K abweichende Temperaturdifferenz. Hingegen zeigt sich im Szenario 3 (Brenngasregelung) eine leichte Steigerung der Maximaltemperatur bei einem Luftüberschuss. Im Vergleich zum Referenzfall liegt in diesem Szenario die Luftzahl um 3 % höher. Als Resultat dessen stellt sich eine 11 K gestiegene Temperatur ein. Im Szenario 1 stellt sich eine Luftzahl von 1,69 ein. Und liegt damit circa 64 % über der Luftzahl im Referenzszenario. Durch die konstanten geometrischen Bedingungen des Brenners bzw. der Brennerdüsen stellt sich bei ansteigenden Volumenströmen (hier: Luft) ein verändertes Impulsverhältnis zwischen dem Brenngas und der Verbrennungsluft ein.

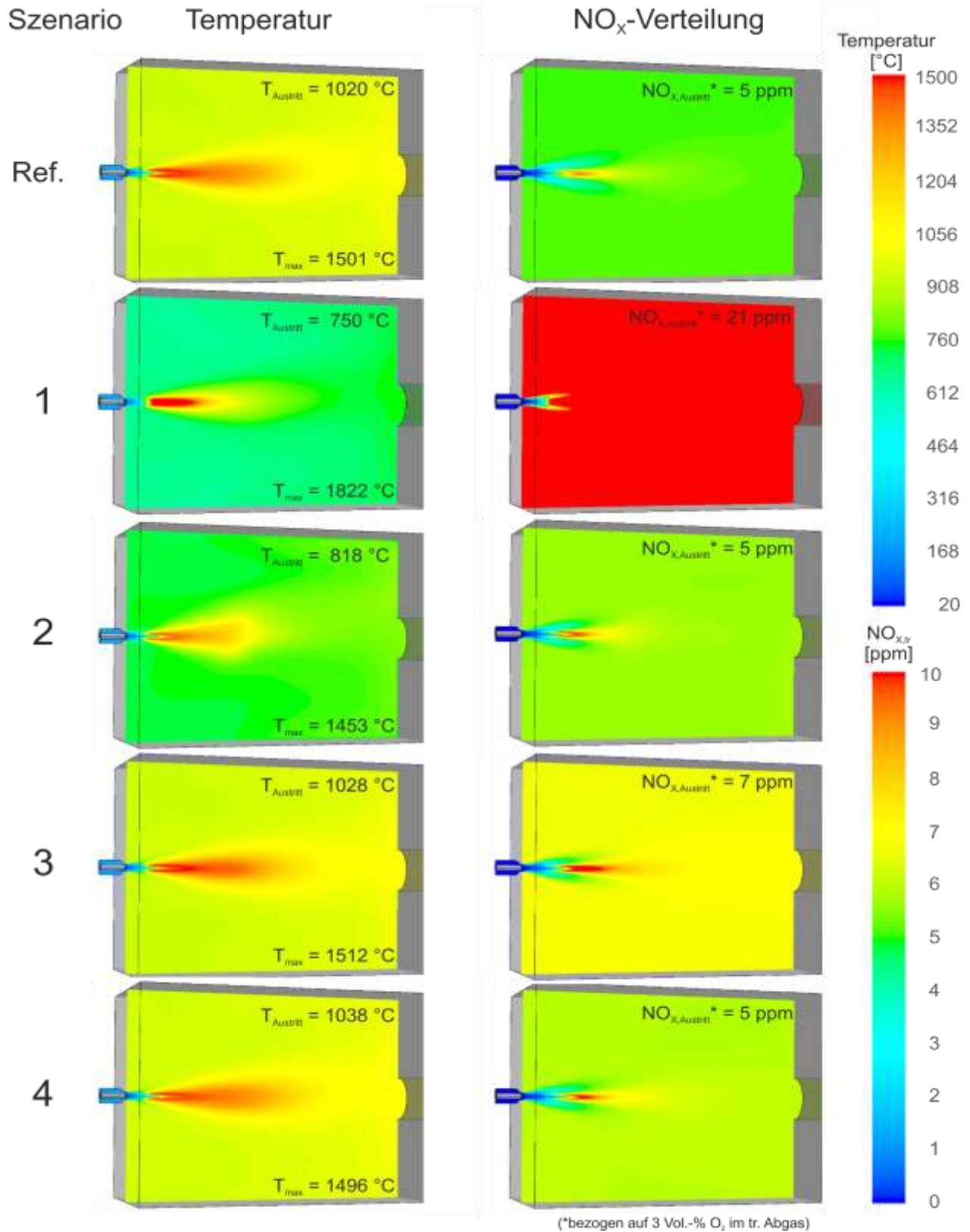
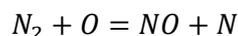


Abbildung 7.5: FLOX-Brenner; Temperatur- und NO<sub>x</sub>-Verteilung in der Brennkammer (vertikale Schnittebene).

Die Steigerung des Luftimpulses erhöht lokal die Vermischung der Medien und erzeugt damit eine verkürzte aber heißere Reaktionszone. Ein bewährtes Mittel zur Abschätzung der Reaktionszone einer Gasverbrennung stellt die Betrachtung des Verbrennungszwischenproduktes Kohlenmonoxid dar. Die **Abbildung 7.6** zeigt auf der rechten Bildhälfte die CO-Verteilung im Brennraum in Abhängigkeit der fünf Szenarien. In Anbetracht der geringen Brennerleistung im Szenario 1, lässt sich das Szenario nicht direkt mit den Szenarien 0, 3 und 4 vergleichen. Im Szenario 2 findet sich eine ähnlich geringe Leistung mit dem Unterschied, dass hierbei eine Luftregelung vorhanden ist und somit die Luftzahl von 1,05 eingehalten werden konnte. Ein Vergleich der CO-Verteilung beider Szenarien ergibt eine signifikante Abweichung in der Länge und Geometrie der Reaktionszone. Das Szenario 2 verfügt über eine, im Vergleich zum Referenzfall, leicht verkürzte Reaktionszone. Die Reaktionszone des Szenario 1 bildet hingegen nur ca. 50 % dieser Fläche aus und bestätigt damit, die zuvor getroffene Annahme einer verkürzten Reaktionszone, bedingt durch das veränderte Impulsverhältnis. In allen Szenarien findet ein vollständiger Ausbrand der CO-Moleküle statt. Wird hingegen die NO<sub>x</sub>-Emission betrachtet, finden sich deutliche Unterschiede in Abhängigkeit der Szenarien. Die in der **Abbildung 7.5** dargestellten NO<sub>x</sub>-Werte sind zur Vergleichbarkeit, der einzelnen Szenarien untereinander, bezogen auf einen Restsauerstoffgehalt von 3 Vol.-% im trockenen Abgas. Bei der Betrachtung der numerischen Ergebnisse bezüglich der NO<sub>x</sub>-Verteilung spielen weniger die absoluten Zahlen eine Rolle. Vielmehr liegt die Relevanz in der relativen Änderung der Werte zum Referenzfall. Aus diesem Hintergrund weisen die Szenarien 0, 2, 3 und 4 eine nur marginal abweichende NO<sub>x</sub>-Verteilung auf. Das Szenario 1 hingegen zeigt einen deutlichen Anstieg des NO<sub>x</sub>-Niveaus im Brennraum als auch im Austritt. Ausschlaggebend ist an dieser Stelle der thermische NO-Bildungspfad (Zeldovich-Mechanismus), der mit steigender Temperatur (> 1.600 °C) in zunehmenden Maße die NO<sub>x</sub>-Emissionen induziert. Neben der lokalen Temperatur und der Verweilzeit ist der lokalen Sauerstoffkonzentration auch eine entscheidende Rolle in der NO-Bildung zu zuschreiben. Für die Startreaktion von thermischen NO<sub>x</sub> gilt:



Dementsprechend, ist für die Bildung von Stickoxiden die Anwesenheit von Sauerstoff notwendig. Ein Überangebot an Sauerstoff, beispielweise bedingt durch einen Luftüberschuss, kann die Bildung, bei ausreichend hoher Temperatur, zusätzlich potenzieren. Werden unter den diesen Gesichtspunkten die unterschiedlichen Szenarien in Hinblick auf die jeweilige NO<sub>x</sub>-Verteilung analysiert, so sticht das zweite Szenario durch ein relativ hohes NO<sub>x</sub>-Niveau heraus. Im Szenario 1 sind die höchsten Maximaltemperaturen zu finden. Wie bereits erwähnt, ist das Temperaturniveau die treibende Kraft bei der Bildung von thermischen NO. Neben der hohen Temperatur liegt zudem auch ein Sauerstoffüberschuss im Brennraum vor. Die numerische Simulation liefert am Austritt der Brennkammer einen Wert von 9,2 Vol.-% O<sub>2</sub> am Austritt. Das Vorhandensein einer solchen Sauerstoffkonzentration im Rauchgas bietet der thermischen NO-Reaktion eine Vielzahl an lokalen Reaktionspartnern und fördert damit die Stickoxidbildung. Eine abgeschwächte Form des Sauerstoffüberschusses stellt das Szenario 3 dar. In diesem Szenario wird ausschließlich die Brenngasmenge an die geänderte Brenngasbeschaffenheit angepasst. Die basiert auf der im Referenzfall eingestellte Luftmenge und wird nicht verändert. Durch den geringeren Mindestsauerstoffbedarf des Erdgas-Wasserstoffgemisches ergibt sich ein geringer Überschuss an Sauerstoff nach der Verbrennung (siehe **Abbildung 7.6**, links). Bedingt durch die Anwesenheit zusätzlichem Sauerstoffs im Reaktionsraum kommt es, bei ähnlicher Maximaltemperatur, im Vergleich zum Referenzszenario zu einem leichten Anstieg der NO<sub>x</sub>-Emission am Austritt. Im Vergleich der Szenarien 2 und 4 zum Referenzszenario zeigt sich nur ein sehr leichter Anstieg des NO<sub>x</sub>-Niveaus.

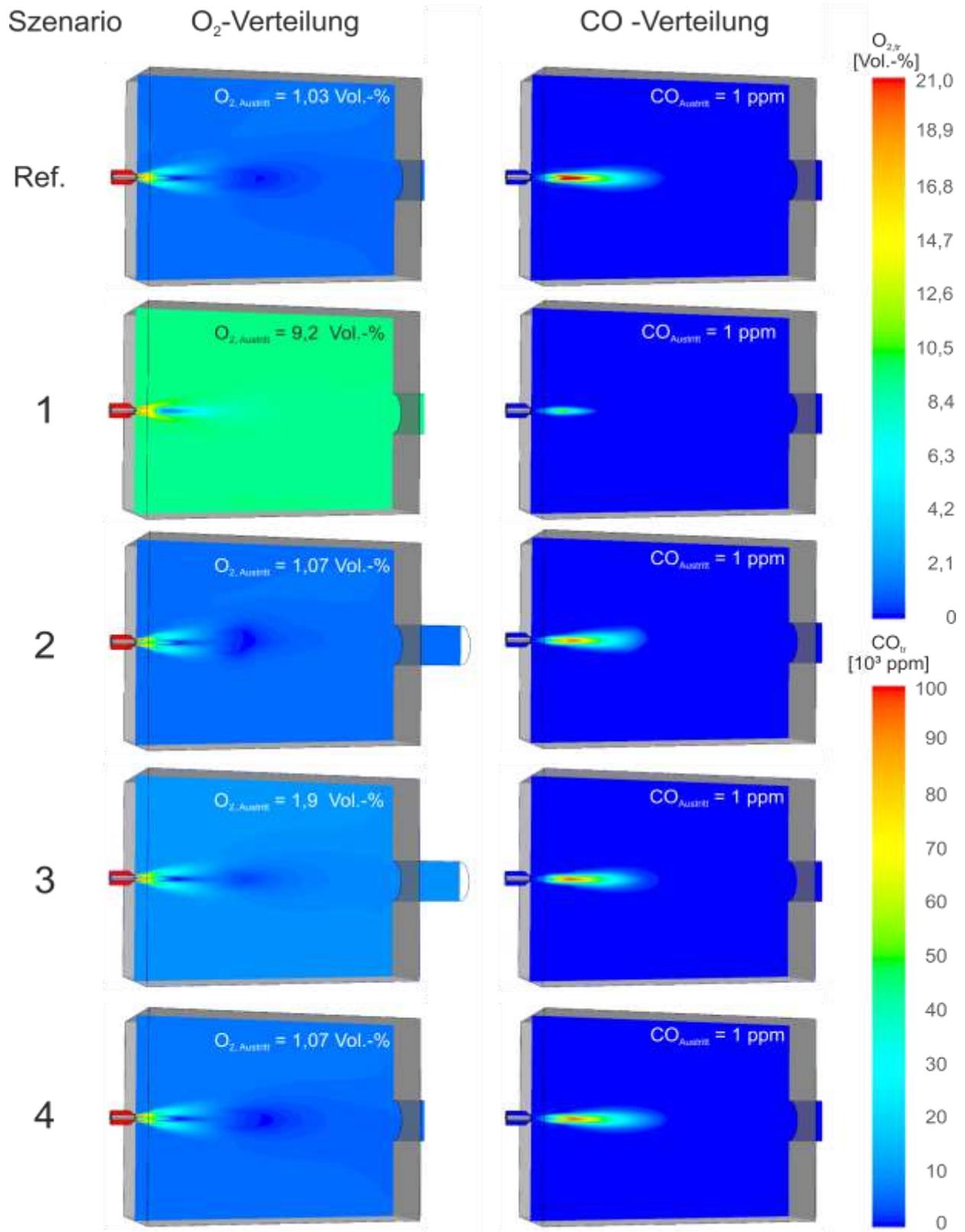


Abbildung 7.6: FLOX-Brenner; O<sub>2</sub>- und CO-Verteilung in der Brennkammer (vertikale Schnittebene).

Analog zu der Betrachtung der Ergebnisse der numerischen Simulation des FLOX-Brenners werden in den **Abbildungen 7.7** und **7.8** die Ergebnisse des zweiten Industriebrenners dargestellt. Die **Abbildung 7.7** zeigt die Temperatur- und NO<sub>x</sub>-Verteilung im Brennraum in Abhängigkeit der jeweiligen Szenarien. Die

relative Temperaturänderung innerhalb der einzelnen Szenarien ist mit den Ergebnissen des vorherigen Brenners direkt zu vergleichen.

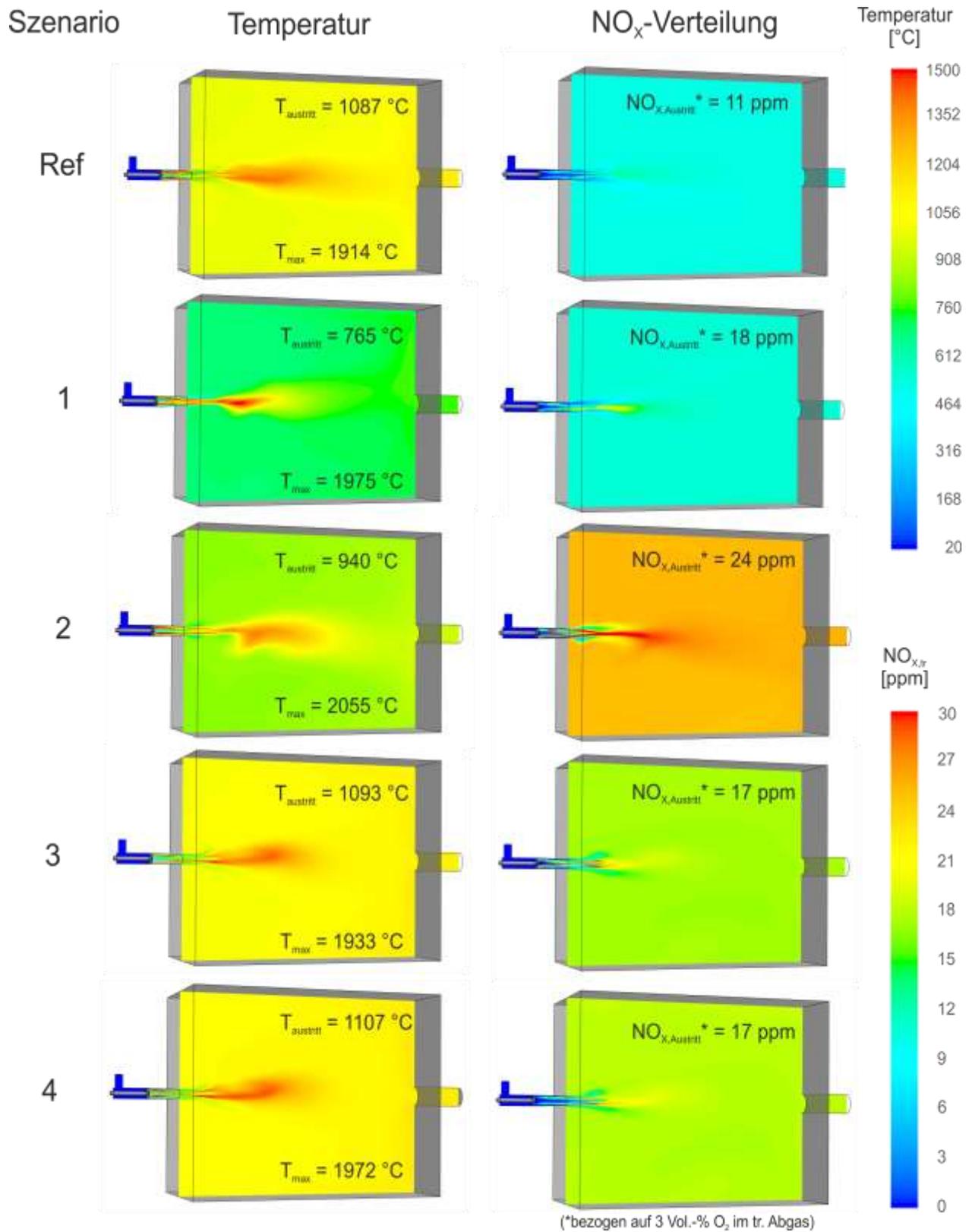


Abbildung 7.7: Industriebrenner; Temperatur- und NO<sub>x</sub>-Verteilung in der Brennkammer (vertikale Schnittebene).

Werden die vier Szenarien (1 - 4) mit dem Referenzfall gemeinsam begutachtet, so fällt bei Szenario 1 das deutlich geringere Temperaturniveau auf. Analog zur vorherigen Erläuterung hängt auch hier die Temperatursenkung mit der Leistungsreduktion, bedingt durch den geringeren Heizwert des Brenngases in Kombination mit der nicht nachgeregelten Brenngasmenge, zusammen. Dieser Effekt wird im ersten Szenario zudem durch die variierende Luftzahl, bzw. dem Luftüberschuss verstärkt. Durch den vergleichsweise hohen Luftüberschuss wird zusätzlich „kalter“ Luftstickstoff in die Brennkammer geleitet. Dieser nimmt zusätzlich thermische Energie auf und führt zu einer Senkung der Ofenraumtemperatur. Im Szenario 2 wird dieser Luftüberschuss vermieden (siehe **Abbildung 7.8, li**), indem die Luftmenge auf einen konstanten Wert, bzw. auf eine feste Luftzahl eingestellt wird. Durch diese Reaktion auf den veränderten Mindestluftbedarf des wasserstoffhaltigen Brenngases wird der massive Temperaturabfall, wie im Szenario 1, etwas gemindert. Das Temperaturniveau im Szenario 2 liegt aufgrund der reduzierten eingebrachten Leistung unter dem Niveau des Referenzfalls. Eine deutliche Steigerung des Temperaturniveaus resultiert aus der Nachregelung der Brenngasmenge im Szenario 3. Trotz der leicht erhöhten Luftzahl werden im Szenario 3 vergleichbar hohe Ofenraumtemperaturen wie im Referenzfall erreicht. Die **Abbildung 7.8** zeigt jedoch auf der linken Bildhälfte eine leichte Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Ofenraum. Wie zuvor bereits erwähnt kann eine lokal erhöhte Sauerstoffkonzentration die Stickoxidbildung fördern.

Durch die Anpassung bzw. Nachregelung der Brenngas- und Luftvolumenströme im Szenario 4 werden Ofenraumtemperaturen und Sauerstoffkonzentrationen wie im Referenzfall erreicht. Bei genauer Betrachtung der CO-Verteilung (siehe **Abbildung 7.8**) ist, analog zur vorherigen Auswertung des FLOX-Brenners, festzustellen, dass die Flammgeometrie und -länge innerhalb der insgesamt fünf Szenarien variiert. Das Konzentrationsmaximum an Kohlenmonoxid findet sich in der reinen Erdgasflamme. Durch den per se höheren Anteil an Kohlenwasserstoffen im Brenngas ist die Bildung des Zwischenproduktes CO um ein Vielfaches höher als bei dem Wasserstoff-/Erdgasgemisch. Die Flammenlänge, abschätzt anhand der CO-Konzentration, ist in den Szenarien 2, 3 und 4 relativ gleich. Im Referenzfall erscheint die Reaktionszone geringfügig kürzer. Auffallend gering fällt die Reaktionszone im Szenario 1 aus. Durch die geminderte eingebrachte Leistung muss weniger Brennstoff chemisch umgesetzt werden, dadurch kann die Gesamtreaktion auf einer kürzeren Strecke abgeschlossen werden.

Wie bereits erwähnt, liefert die Betrachtung der Temperatur-, Sauerstoff- und CO-Verteilung bei der Untersuchung beider Brenner ein vergleichbares Verhalten in Hinblick auf die Auswirkungen der verschiedenen Regelszenarien. Eine Diskrepanz stellt sich jedoch im Vergleich der NO<sub>x</sub>-Verteilung heraus. Zu erwähnen sei an dieser Stelle, dass die Skalierung der **Abbildungen 7.5** und **7.7** in Hinblick auf die NO<sub>x</sub>-Werte nicht identisch sind. Die dargestellten Werte für die NO<sub>x</sub>-Emission am Austritt sind, wie bereits erwähnt, bezogen auf 3 Vol.-% im trockenen Abgas, um die Verfälschung der Werte durch die variierende Luftzahl zu kompensieren.

Bei der Untersuchung des FLOX-Brenners ergab das Szenario 1 die, relativ zu den anderen Szenarien, höchsten NO<sub>x</sub>-Emissionen. Hingegen liegt das Szenario 1 der Untersuchung des Industriebrenners in Bezug auf die NO<sub>x</sub>-Emission am Austritt ähnlich niedrig wie das Szenario 3 und 4. Wie zuvor bereits erwähnt ist in dieser konkreten Untersuchung die Bildung von Stickoxiden thermisch getrieben und orientiert sich so stark an den maximal auftretenden Temperaturen. Wie in der **Abbildung 7.7** zu erkennen ist, liegt im Szenario 2 mit 2.055 °C die höchste Maximaltemperatur alle Szenarien vor. Die dementsprechend hohe NO<sub>x</sub>-Emission bestätigt die zuvor getroffene Aussage bei der Auswertung der Ergebnisse des ersten Brenners.

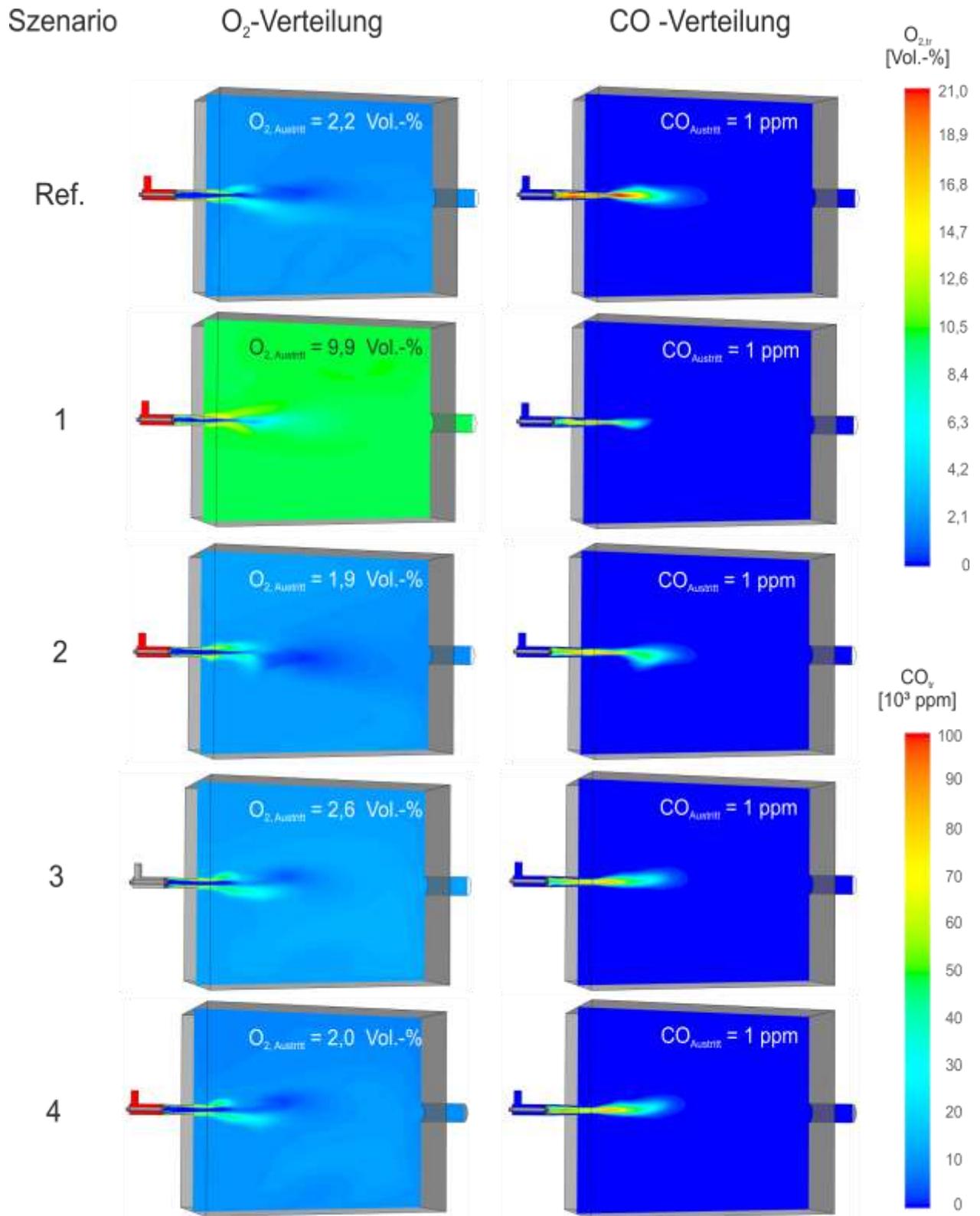


Abbildung 7.8: Industriebrenner; O<sub>2</sub>- und CO-Verteilung in der Brennkammer (vertikale Schnittebene).

## 7.2 Herdwagenofen für keramische Erzeugnisse mit unterschiedlichen Gasbeschaffenheiten

Auf Basis der gesammelten Messwerte und der protokollierten Betriebsparameter wurden numerische Simulationen einer industriellen Herdwagenofenanlage durchgeführt. Diese Simulationen beinhalten neben der Nachrechnung des gemessenen IST-Zustandes (siehe Kapitel 6.2) auch Untersuchungen in Hinblick auf eine Wasserstoffsubstitution in Kombination mit der Anwendung zweier Regelszenarien. Die **Abbildung 7.9** zeigt die Geometrie der modellierten Herdwagenofenanlage, sowie die Brennergeometrie der installierten Brenner. Die Brennerbauart ist identisch mit dem, bereits im Versuchsofen, untersuchten Brenner (siehe Kapitel 7.1). Jedoch ist die Leistungsklasse nicht identisch.

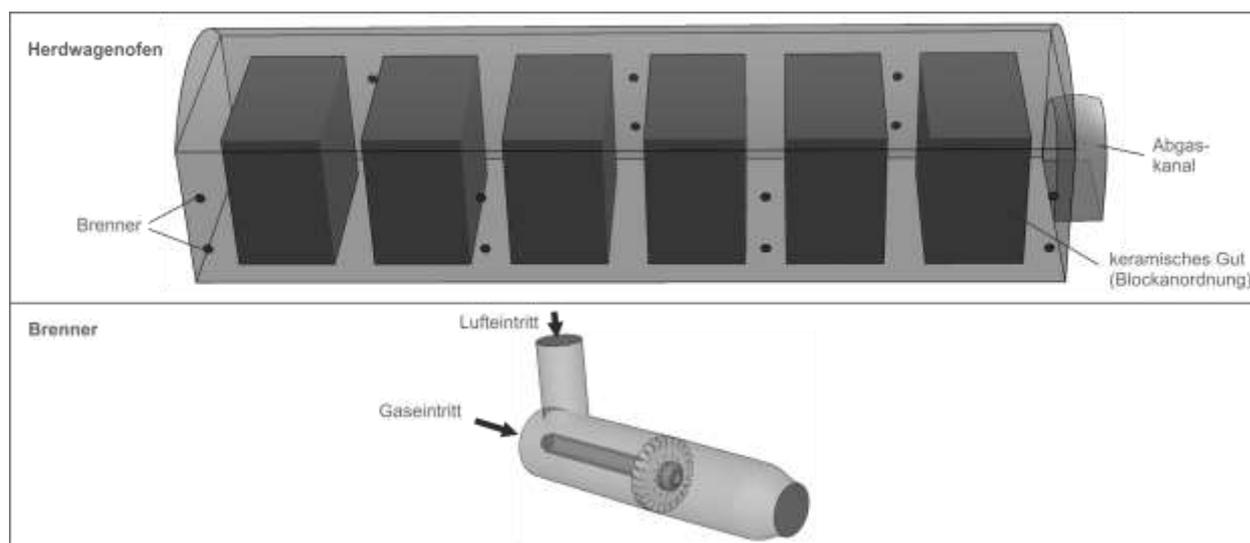


Abbildung 7.9: simulierte Geometrie der Herdwagenofenanlage und des Brenners.

Die Betrachtung der Regelszenarien 1 und 4 ist an dieser Stelle von besonderer Relevanz und wird nachfolgend ausschließlich betrachtet. Im ersten Szenario folgt auf eine abweichende Brenngaszusammensetzung keine Regelung der Brenngas- und Luftmengen. Im vierten Szenario hingegen werden beide Medienmengen, aufgrund des geänderten Heizwertes und Luftbedarfs, angepasst. Auf die Szenarien mit einer partiellen Regelung (Szenario 2 und 3) wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen. Die genauen Gaszusammensetzungen des Erdgases und des Wasserstoff-Erdgasgemisches sind in der **Tabelle 7.1** zu finden.

Auf Basis der realen Prozessparameter wurden die Grundbedingungen wie folgt (**Tabelle 7.4**) definiert:

**Tabelle 7.4: Betriebsparameter des Referenzfalls für die numerische Untersuchung.**

Brennerleistung, gesamt	[kW]	1.780
Brennerleistung, Brenner	[kW]	148
Luftzahl	[-]	1,44
Vorwärmtemperatur Luft	[°C]	400

Die nachfolgende **Tabelle 7.5** liefert eine Übersicht über die ermittelten Volumen- und Massenströme von Luft und Brenngas in Abhängigkeit des jeweiligen Regelszenarios. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass

der Referenzfall mit der ausschließlichen Erdgas H-Nutzung im weiteren Verlauf als Szenario 0 angeführt ist.

*Tabelle 7.5: Übersicht der Gesamtvolumenströme der Szenarien.*

<b>Regelung</b>	Einheit	Szenario		
		<b>0*</b>	<b>1</b>	<b>4</b>
Brenngasregelung	[-]	√	X	√
Luftregelung	[-]	√	X	√
<b>Brenngas</b>				
Volumenstrom	[m <sup>3</sup> <sub>N</sub> /h]	172,2	172,2	267,5
Massenstrom	[kg/h]	0,04	0,02	0,03
Vorwärmtemperatur	[°C]	20	20	20
<b>Luft</b>				
Volumenstrom	[m <sup>3</sup> <sub>N</sub> /h]	2435	2435	2344
Massenstrom	[kg/h]	0,87	0,87	0,83
Vorwärmtemperatur	[°C]	400	400	400
<b>Betriebspunkt</b>				
Leistung	kW	1776	1147	1176
Luftzahl	[-]	1,44	2,32	1,44

\*) Referenzfall mit 100 % Erdgas H

Die Ergebnisse seitens der Temperatur- und der NO<sub>x</sub>-Verteilung in einer horizontalen Schnittebene des Herdwagenofens sind in den **Abbildungen 7.10 und 7.11** dargestellt. Wie bereits erwähnt, werden ausschließlich die Ergebnisse der Szenarien 0, 1 und 4 aufgezeigt. Analog zu den vorherigen Untersuchungen wurde für die Simulation der Szenarien 1 und 4 ein Wasserstoff-Erdgasgemisch (50 Vol.-% H<sub>2</sub>) verwendet. Die **Abbildung 7.10** zeigt die Temperaturverteilung im Ofenraum und gibt gleichzeitig jeweils eine Austrittstemperatur und eine Wärmguttemperatur an. Die Austrittstemperatur liegt im Referenzfall bei 1.274 °C. Im ersten Szenario wird, aufgrund des geringen Heizwertes und dem Luftüberschuss, zu wenig thermische Leistung in den Ofenraum eingebracht. Aufgrund dessen sinkt die Ofenraumtemperatur deutlich ab. Die Austrittstemperatur liegt um ca. 23 % unter der Temperatur im Referenzfall. Analog zur geringeren Austrittstemperatur sinkt auch die Temperatur des Wärmgutes von 1.182 °C auf 876 °C (≈ - 26 %). Im vierten Szenario wurden die Brenngas- und Luftmengen entsprechend angepasst, sodass die eingebrachte Leistung und die Luftzahl mit den Einstellungen des Referenzfalls (Szenario 0) übereinstimmen. Der Unterschied liegt nach wie vor in der unterschiedlichen Brenngaszusammensetzung, bzw. im hohen Wasserstoffanteil im Erdgas. Die Auswirkung des großen Wasserstoffanteils im Erdgas (50 Vol.-%) wird anhand eines leichten Temperaturanstiegs, bezogen auf den Referenzfall, deutlich. Die Austrittstemperatur liegt im vierten Szenario um ca. 7 % höher. Dementsprechend steigt auch die Temperatur des Wärmgutes von 1.182 °C auf 1.268 °C (≈ +7%). Ferner sind höhere Temperaturen im Flammennahbereich zu erkennen. Diese sind durch den hohen Wasserstoffanteil und der gesteigerten adiabaten Flammentemperatur zu erklären. Grundsätzlich ist im Szenario 4 das höchste Temperaturniveau der untersuchten Szenarios zu finden.

### Temperaturverteilung

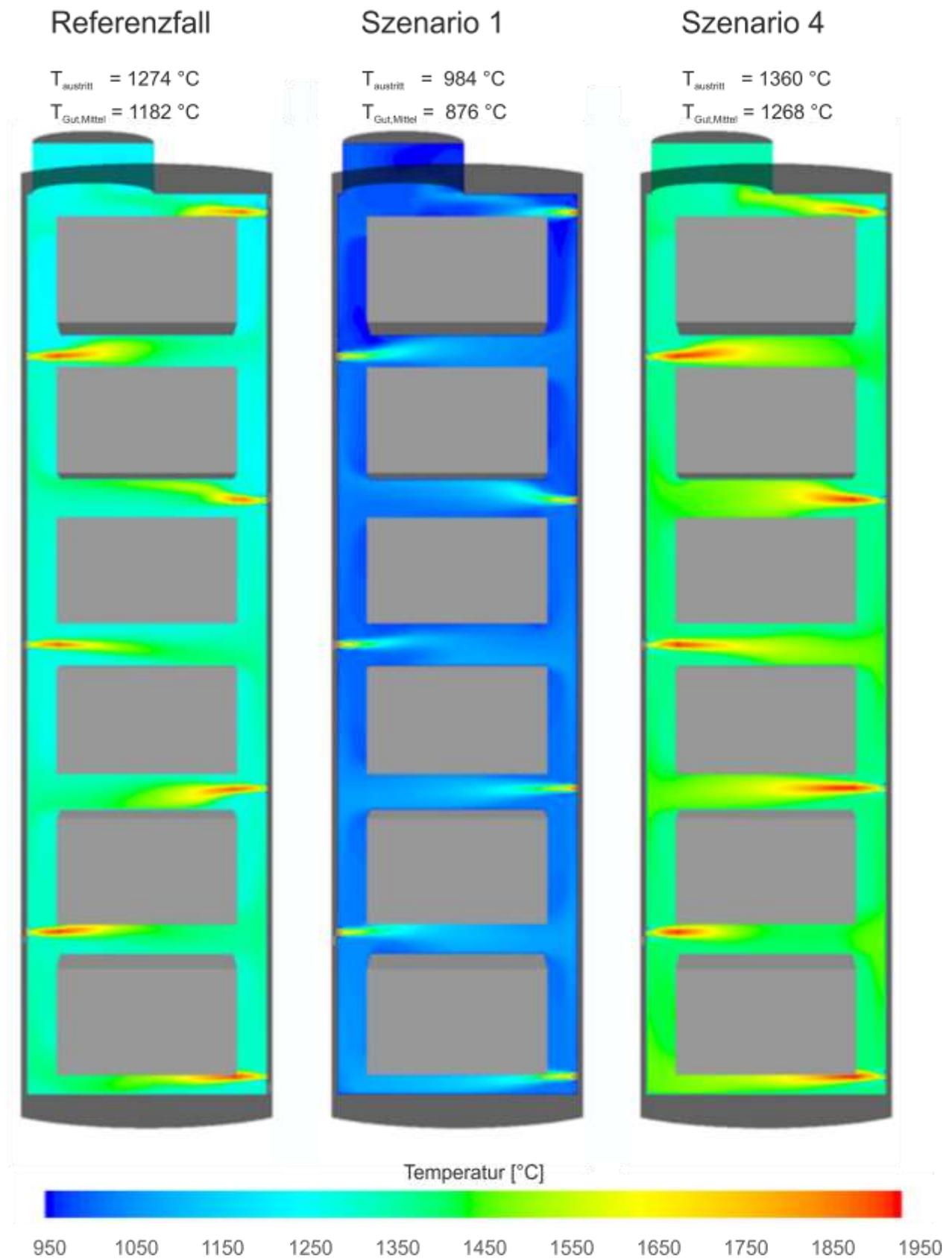


Abbildung 7.10: Temperaturverteilung im Herdwagenofen bei unterschiedlichen Regelszenarien.

Für den Betreiber einer solchen Anlage ist die Einhaltung definierter Ofenraumtemperaturen essentiell für die Bereitstellung der gewünschten Temperatur im keramischen Halbzeug. Eine leichte Abweichung kann, je nach Produkt, bereits zu einer signifikanten Qualitätsänderung und somit zu Ausschuss führen. Ist beispielsweise eine Ofenraumtemperatur von ca. 1.200 °C zum Brennen keramischer Produkte erforderlich, würde die, im Szenario 1 resultierende, Ofenraumtemperatur für den Prozess nicht ausreichen.

Auch bei der Anpassung der Brenngas- und Luftmengen (Szenario 4) kann die Produktqualität durch eine leichte Temperaturerhöhung gefährdet werden. Eine zu hohe Temperatur kann für ein sogenanntes „Überbrennen“ verantwortlich sein und führt unvermeidlich zu einer Zerstörung der zu sinternden keramischen Produkte. Die, im vierten Szenario resultierende, leicht erhöhte Ofenraumtemperatur ist jedoch durch eine Anpassung der Betriebsparameter zu kompensieren.

Ein wichtiger Fokus liegt neben der Einhaltung der Produktqualität auch in der Einhaltung der behördlichen Grenzwerte. Von besonderem Interesse sei, aufgrund dessen, an dieser Stelle der Vergleich der NO<sub>x</sub>-Emissionen in den drei unterschiedlichen Szenarien.

Die **Abbildung 7.11** stellt neben der NO<sub>x</sub>-Verteilung auch die Emissionswerte am Austritt dar. Zur Vergleichbarkeit der Szenarien untereinander sind die Emissionen am Austritt gemäß TA Luft (Kapitel 5.4.2.10) auf 17 Vol.-% O<sub>2</sub> im trockenen Abgas bezogen. Die Simulation liefert für die Sauerstoffkonzentration am Austritt für die Szenarien 0 und 4 einen Wert von 6,8 Vol.-% (tr.) und für das Szenario 1 einen Wert von 12,9 Vol.-% (tr.).

Ein Vergleich der bezogenen Emissionswerte liefert eine relative Emissionsänderung der verschiedenen Szenarien, die der Änderung des Temperaturniveaus entsprechen. Im Referenzfall liegt der Wert der NO<sub>x</sub>-Emission am Austritt bei 32 ppm. Im Szenario 1 sinkt dieser, bedingt durch die Temperaturreduktion und geringere adiabate Flammentemperatur um ca. 62 %. Die geringere Flammentemperatur resultiert aus dem hohen Luftüberschuss, der wiederum durch die fehlende Anpassung der Brenngas- und Luftmengen, in Folge der Brenngasänderung, entsteht. Bei einer vollständigen Anpassung der Brenngas- und Luftmengen (Szenario 4) wird hingegen der Einfluss des hohen Wasserstoffanteils deutlich. Die höhere adiabate Flammentemperatur fördert die Bildung von thermischen Stickoxiden im Flammennahbereich und sorgt für eine leichte Erhöhung des Temperaturniveaus im Ofenraum. In Folge dessen erhöht sich das NO<sub>x</sub>-Niveau im Ofenraum. Die NO<sub>x</sub>-Emission des vierten Szenarios liegt im direkten Vergleich zum Referenzfall um ca. 69 % höher.

Gemäß der TA Luft gilt für Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse für Stickstoffoxide ein Grenzwert von maximal 500 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>. Die Ergebnisse liegen mit 65,6 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> im Referenzfall und 110,7 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> deutlich unter dem angegebenen Grenzwert und sind somit in diesem Kontext vernachlässigbar.

Die Untersuchung des Brenners, identischer Bauart, am Hochtemperaturversuchsofens im GWI zeigt über die verschiedenen Szenarien die gleiche Tendenz bezüglich der Änderung von Temperatur und NO<sub>x</sub>-Emission. Tendenziell lässt sich somit zusammenfassen, dass die Ergebnisse der Simulation der Herdwagenofenanlage sehr gut mit denen der Einzelbrenneruntersuchung übereinstimmen.

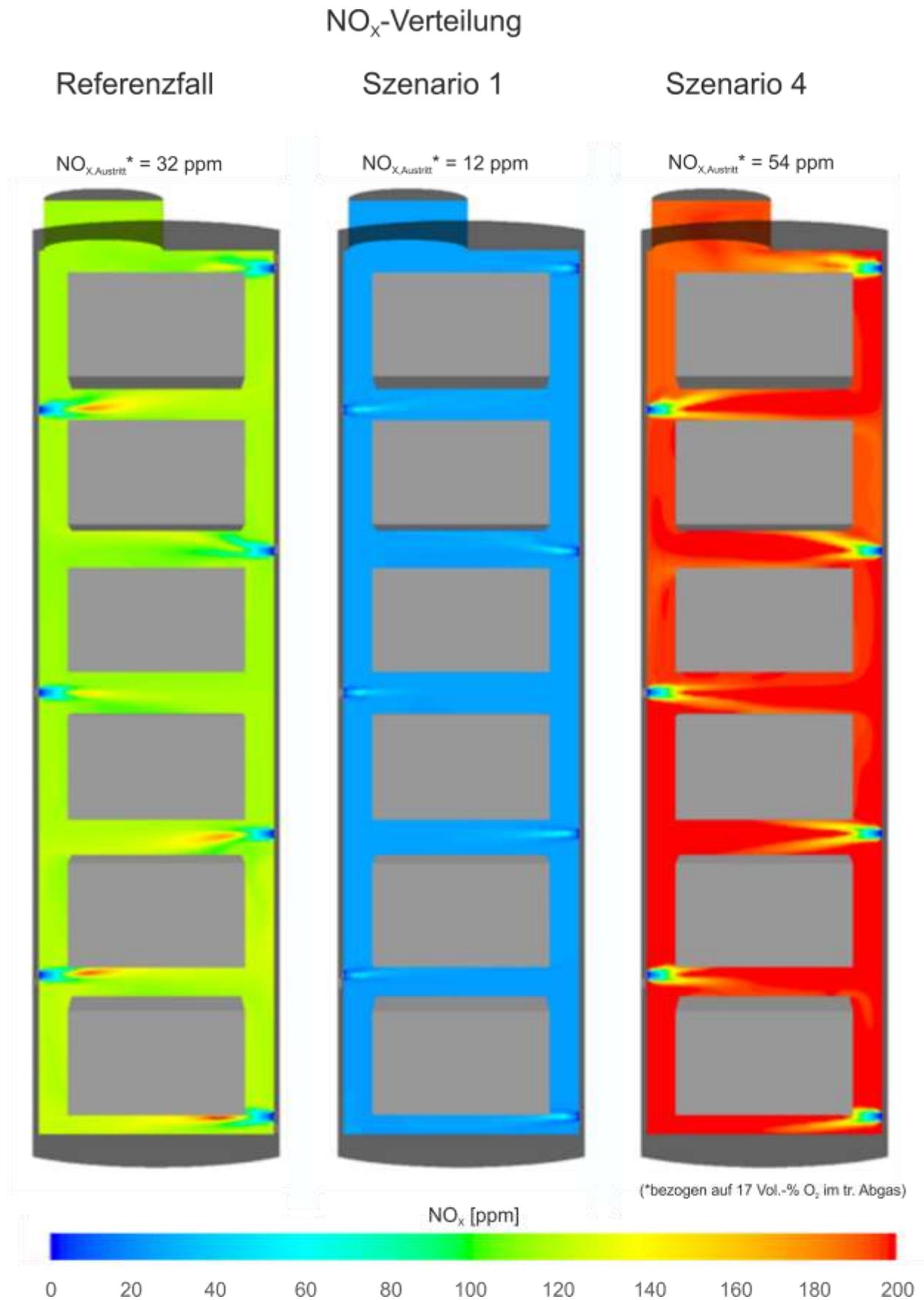


Abbildung 7.11: NO<sub>x</sub>-Verteilung im Herdwagenofen bei unterschiedlichen Szenarien.

## 8 Fazit der Untersuchungen und mögliche Lösungsstrategien

### 8.1 Fazit der Untersuchungen

Für das Fazit der durchgeführten Untersuchungen ist vorab zu differenzieren, in wie fern sich die Einbringung regenerativer Gase ins Erdgasnetz auf die Thermoprozessanlage bzw. auf den Prozess als solches auswirkt und in wie weit die veränderte Brenngaszusammensetzung einen Einfluss auf die keramischen und feuerfesten Erzeugnisse hat.

#### 8.1.1 Auswirkungen der Gasbeschaffenheit auf die Prozessparameter

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen und numerischen Simulationen konnte zum einen festgestellt werden, dass die  $\text{NO}_x$ -Emissionen mit zunehmenden Anteilen an Wasserstoff im Erdgas steigt, diese jedoch im Rahmen der, gemäß der DVGW Richtlinie, zulässigen Grenzen für die Zumischung von regenerativen Gasen ins Erdgas immer noch den jeweiligen Grenzwert für die  $\text{NO}_x$ -Emission unterschreiten. Das aufbereitete Biogas mit einer Gaszusammensetzung von 95 Vol.-% Methan und 5 Vol.-% Kohlendioxid hat aufgrund der Ähnlichkeit zum Erdgas H nur marginale Auswirkungen auf die Prozessparameter und die Emissionen. Die Auswirkung möglicher Begleitstoffe und Spurenelemente blieb bei diesen Untersuchungen unbeachtet. Als besonders auffällig in Hinblick auf die Veränderung der Prozessparameter stellte sich Wasserstoff heraus. Hier sei vorab kurz zu erwähnen, dass Wasserstoff sich deutlich vom Erdgas unterscheidet. Wasserstoff ist sehr reaktiv, bildet eine hohe adiabate Flammentemperatur, verfügt über kürzeste Selbstzündzeiten und einen deutlich geringeren Mindestluftbedarf als Erdgas. Des Weiteren ist der volumetrische Heizwert um ca. zweidrittel geringer als der Heizwert vom Erdgas H. Die grundsätzlichen Unterschiede beider Brenngase lassen die Ergebnisse der Untersuchungen logisch erscheinen. Die numerischen Untersuchungen wurden gezielt mit einem Brenngasgemisch bestehend aus 50 Vol.-% Erdgas H und 50 Vol.-% Wasserstoff durchgeführt, um Auswirkungen der Wasserstoffbeimischungen deutlich erkennbar zu machen. Ferner wurden insgesamt vier Regelszenarien simuliert. Von Relevanz sind an dieser Stelle ausschließlich, die Szenarien, deren Regelung nicht den Brenngasvolumenstrom anpasst. Das Szenario 1 spiegelt eine Anlage wieder, die weder über eine Brenngasanalyse noch über eine Restsauerstoffmessung verfügt. In diesem Fall wird die ehemals auf das lokal verfügbare Erdgas H eingestellte Anlage mit dem oben genannten Brenngasgemisch betrieben. Die Auswirkungen auf die Thermoprozessanlage sind massiv. Aufgrund des geringen volumetrischen Heizwertes des Wasserstoffs und dem hohen Anteil dessen im Brenngasgemisch (50 Vol.-%) sinkt die einzubringende Leistung in den Ofenraum deutlich ab. Als Resultat dessen sinkt die Rauchgastemperatur am Austritt um ca. 27 %. Eine Abweichung der Rauchgastemperatur ist für den überwiegenden Teil der Prozesse in Thermoprozessanlagen nicht hinnehmbar. Ferner bildet sich, bedingt durch den geringen Mindestluftbedarf und dem konstanten Volumenstrom im Szenario 1 ein massiver Sauerstoffüberschuss von mehr als 9 Vol.-% im Brennraum aus. Diese stark oxidierende Ofenatmosphäre ist für sensible Prozesse verheerend. Ein Prozess der verfahrensbedingt mit einer reduzierenden Atmosphäre ( $\lambda < 1$ ) betrieben wird, kann durch die unwissentliche Anwesenheit von Wasserstoff im Erdgas in den oxidierenden Bereich ( $\lambda > 1$ ) verschoben werden und massive Auswirkungen auf die Produktqualität mit sich bringen.

Des Weiteren wird in Abhängigkeit neben den Prozessparametern auch die Reaktionszone bzw. die Flamme als solches beeinflusst. Hier ist vor allem der Einfluss von Wasserstoff erneut hervorzuheben. Neben den bereits erwähnten Eigenschaften bzgl. Heizwert, Luftbedarf und Reaktivität hat auch die besonders geringe Dichte des Wasserstoffs einen Einfluss auf die Reaktionszone. Durch die variierende

Dichte eines Wasserstoff enthaltenden Erdgasgemisches verändern sich bei gleichbleibenden Brennergeometrie die zuvor bewusst ausgelegten Impulsverhältnisse vom Brenngas- und Luftvolumenstrom. Dies bringt eine deutliche Änderung der lokalen Vermischung beider Medien und damit einen Eingriff auf die Flammgeometrie, -länge und vor allem auf die entstehenden Emissionen mit sich. Einen Einfluss auf die Impulsverhältnisse stellt sich jedoch auch bei einer Regelung der Brenngas- und oder Luftvolumenströme ein. Wird beispielsweise, wie im Szenario 3 der Brenngasvolumenstrom, aufgrund des geringen Heizwertes des Wasserstoff-Erdgasgemisches, erhöht, hat dies direkte Auswirkungen auf die die Vermischung der Medien und damit auf den Verbrennungsprozess. Neben einer variierenden Flammgeometrie und -länge führt dies auch zu einer lokalen Änderung der Temperaturverteilung innerhalb der Reaktionszone und folglich zu veränderten Emissionswerten.

Wird ausschließlich der Restsauerstoffgehalt überwacht und eine konstante Luftzahl für den Prozess eingestellt (Szenario 2), kann zwar auf den geringeren Mindestluftbedarf reagiert und der gewünschte Restsauerstoffgehalt im Abgas erreicht werden, jedoch wird, bedingt durch die fehlende Kompensation des Heizwertes durch Anpassung des Brenngasvolumenstroms, zu wenig thermische Leistung in den Brennraum eingebracht. Dies führt, wie zuvor bereits erwähnt, zur Nichteinhaltung der für den Prozess notwendigen Ofenraumtemperatur.

Das vierte Szenario zeigt das Ergebnis einer vollständigen Detektion der Abweichung der Brenngaszusammensetzung und die entsprechende Regelung der relevanten Volumenströme. Die Kompensation des niedrigen Heizwertes erfolgt hier über eine Anhebung des Brenngasvolumenstroms und gewährleistet damit die Einbringung der für den Prozess erforderlichen thermischen Leistung. Die Anpassung an den variierenden Mindestluftbedarf erfolgt über die Nachregelung der Verbrennungsluftmenge, sodass der Prozess auf eine definierte Luftzahl unabhängig von der Brenngaszusammensetzung eingestellt werden kann.

Die experimentellen Untersuchungen, sowie die numerischen Simulationen lieferten nur geringe Abweichungen zum Referenzszenario. Die entstehenden Abweichungen sind der konstanten Brennergeometrie, beziehungsweise der, bedingt durch die variierenden Medienvolumenströme, veränderten Vermischung der Medien in Kombination mit den variierenden Dichten und Verbrennungseigenschaften des Wasserstoff-Erdgasgemisches geschuldet.

Zusammenfassend erweist sich jedoch, eine kombinierte Brenngas- und Verbrennungsluftregelung als ein probates Mittel zur Kompensation einer variierenden Brenngasbeschaffenheit zu nennen.

In Hinblick auf die untersuchte Brennertechnik bleibt noch zu erwähnen, dass alle Brenngasgemische, deren Gaszusammensetzungen DVGW-Richtlinienkonform sind, ohne Einschränkungen und Bedenken bzgl. der Anlagensicherheit genutzt werden konnten. Die Brenner bildeten stets eine stabile und zu überwachende Reaktionszone aus.

#### 8.1.2 Auswirkungen der Gasbeschaffenheit auf keramische und feuerfeste Erzeugnisse

Um die Auswirkungen der Befuerung keramischer und feuerfester Erzeugnisse durch wechselnde Gaszusammensetzungen deutlich erkennen zu können, sind vor allem die besonders beanspruchten Bereiche der unterschiedlichen Produkte untersucht, analysiert und die Resultate gedeutet worden.

*Gasgemisch aus 20 % Erdgas und 80 % Wasserstoff:*

Durch diese Gaszusammensetzung hat erwartungsgemäß eine thermische Überlastung stattgefunden. Es sind vor allem silikatreiche Systeme mit Flussmittelanteilen, die ein niedriges Eutektikum in der chemischen Zusammensetzung bilden und in deren Scherben die Schmelzphasen gebildet werden. Das kann Auswirkungen auf das gesamte Produkt oder auch nur auf die Bindephase haben. Der thermische Einfluss führt bei keramischen Fliesen, Baukeramiken und bei Cordieritwerkstoffen zum Verformen, zum partiellen Aufblähen und auch zu einer starken Schwindung, wodurch die Rohdichte erhöht und geschlossene und Sammelporen gebildet werden. Das keramische Produkt versprödet.

Dieser Effekt des „Überbrennens“ wird erst dann geringer, wenn der Silikatanteil abnimmt und der Gehalt an beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ansteigt. Aluminahaltige und -reiche Systeme sind beständiger gegen eine Temperaturerhöhung aufgrund steigender Wasserstoffgehalte in der Brenngasmischung.

Filigrane Isolierprodukte, wie keramische Wollen, beginnen unter dem Einfluss steigender Temperaturen zu kristallisieren und damit ihre spezifischen Werkstoffeigenschaften zu verändern. Dieses Verhalten ist gleichzusetzen mit einer Überschreitung der maximalen Anwendungsgrenztemperatur und führt zum Ausfall.

*Gasgemisch aus 30 % Erdgas, 40 % Wasserstoff und 30 % Rohbiogas:*

Bei Verwendung dieser Gaszusammensetzung wurde eine Temperaturerhöhung im Zusammenhang mit einer Zunahme an Flussmitteln erwartet, die sich zusammen ähnlich wie eine merkliche Erhöhung der Befeuerungstemperatur auf das keramische Produkt auswirken würden. Da es jedoch zu keiner gravierenden Temperaturerhöhung kam, die Konzentration von Alkalien und Erdalkalien aber zunahm, wurde festgestellt, dass silikatische Produkte wie Fliesen und Baukeramiken, unglasiert oder mit eingebrannter Glasur, sich recht tolerant gegenüber den zusätzlichen Flussmitteln verhalten. Da die Glasur bereits Alkali- und Erdalkalielemente enthält, können die durch die Befeuerung dazu kommenden die Produktion nicht gravierend schädigen und auch nicht zu einem Produktionsausfall führen.

Mit zunehmender Expositionsdauer könnte allerdings eine Anreicherung in silikatischen und in offenporigen Anteilen auf der Brennhaut eintreten, die doch zu partieller Verglasung, Verdichtung und veränderter Porenstruktur führt. Der Anstieg in der Festigkeit ist mit einer Verschlechterung beispielsweise der Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) verbunden. Das kann Feuerfestkeramiken wie Schamotte, Cordierite und SiC-Steine betreffen.

Keramische Produkte mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt verhalten sich in diesen Fällen resistenter. Sie können zwar nicht durch Alkalien und Schmelzphasen, dafür aber durch Kontaktreaktionen in ihrer Qualität beeinträchtigt werden, bei denen sich aus feinkörnigem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und CaO Calciumaluminat bilden und so das Produkt verändern. Aluminahaltige und dichte Scherben sind resistenter und Schmelzrohstoffe sind beständiger gegenüber Kontaktreaktionen als Sinterprodukte.

*Gasgemisch aus 10 % Erdgas und 90 % Rohbiogas:*

Dieses Brenngasgemisch ist ausgewählt worden, da der extrem hohe Anteil an Rohbiogas eine deutliche Zunahme von Flussmittelbestandteilen mit sich bringen und gravierende Auswirkungen auf die keramischen Produkte haben könnte.

Die experimentellen Arbeiten haben gezeigt, dass beispielsweise glasierte Produkte und feinkörnige silikatreiche oder solche mit silikatischer Schmelze durchaus mit Flussmitteln aus dem Rohbiogas belastet werden können, ohne dass das Produkt sogleich geschädigt wird. Die zusätzlichen Alkalien und Erdalkalien werden durch die Glasur „gepuffert“. Damit verhalten sich die silikatischen Produkte wiederum dieser Brenngasmischung gegenüber recht tolerant.

Das gleiche gilt für die silikatischen Bindephasen bzw. oxidierte Anteile der SiC-Produkte, des Cordierits und der Schamotten. Bei diesen Feuerfestprodukten reichern sich die reaktiven Biogasbestandteile in silikatischen Bereichen an und führen zu einer stärkeren Verglasung sowie zu einer Gefügeverdichtung. Diese Entwicklung könnte eine Reduzierung der Feuerfestigkeit zur Folge haben.

Bei Mullit- und Korund-Mullit-Werkstoffen reichern sich Alkalien wieder in silikatischen Bereichen an und können auch die Feuerfestigkeit reduzieren bzw. die Dauerstandsfestigkeit wie Druckerweichen und Druckfließen, während Erdalkalien wie  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  durchaus mit besonders reaktiven und feinkörnigen tonerdereichen Komponenten zu Calciumaluminaten (CA) oder Spinell reagieren können. Aluminawerkstoffe mit einem dichten Scherben und solche mit synthetischen Rohstoffen wie Schmelzkorund sind in ihrem Reaktionsverhalten deutlich verlangsamt.

Die keramischen Wollen, die als Wärmedämmmaterialien verwendet werden, können mit den Rohbiogasbestandteilen in Reaktion treten und sowohl ihre Morphologie als auch ihre charakteristischen Eigenschaften ändern. Das führt zu Versprödung, Verlust an Flexibilität und zum Schwinden und damit zum Ausfall.

Die unter den o. g. Befeuerungsbedingungen untersuchten Rohstoffe Mullit, Bauxit und Siliciumcarbid (SiC) verhalten sich unterschiedlich.

Während der silikathaltige Mullit teilweise verglast und Alkalien aufnehmen kann und dadurch veränderte Sinterseigenschaften erhält, verändert Bauxit sich nicht, da er sich eher inert verhält. SiC oxidiert zu  $\text{SiO}_2$ , verglast ebenfalls und nimmt Alkalien und Erdalkalien auf. Dadurch verschwindet SiC früher als geplant aus dem Werkstoff und verändert die Werkstoffeigenschaften, möglicherweise auch negativ.

Das in den thermochemischen Simulationen berücksichtigte Methangas ( $\text{CH}_4$ ) verbrennt in oxidierender Atmosphäre vollständig und steht nicht als Partner für Mineralneubildungen zur Verfügung.

Diese Auswirkungen aus den Befeuerungen lassen sich folgendermaßen und produktübergreifend formulieren:

- Durch Erdgas und Wasserstoff findet in erster Linie eine thermische Überlastung statt, die in silikatischen und -reichen Werkstoffsystemen Schmelzphasen entstehen lässt, sowie Verformung und Schwindung begünstigt. Aluminahaltige und -reiche Systeme sind beständiger.
- In einer Mischung aus Erdgas, Wasserstoff und Rohbiogas können vor allem die Verunreinigungen aus dem Biogas mit silikatischen und feinkörnigen Werkstoffbestandteilen in Reaktion treten und zu Verdichtung, Verglasung und Mineralum- und -neubildungen führen. Aluminahaltige und dichte Scherben sowie Schmelzrohstoffe sind resistenter.
- In einer Mischung aus Erdgas und Biogas sind es wieder die anorganischen Rohbiogasbestandteile, die feinkörnige silikatische Systeme zu unerwünschter Verdichtung und Verglasung führen. Glasuren und alumosilikatische Bindesysteme tolerieren diese reaktiven Inhaltstoffe. Feinkörnige Alumina-werkstoffe reagieren oberflächlich und aluminahaltige dichte Scherben sind resistenter.
- Reiner Wasserstoff, soweit er bei unvollständiger Verbrennung im Sinterofen vorliegt, greift unzureichend gesinterte und offenporige Scherben, silikatische und feinkörnige stärker an. Dichte Scherben und Glasuren sowie Schmelzphasen und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichere Produkte verhalten sich resistenter.

## 8.2 Lösungsstrategien

Nachfolgend werden ergänzend Lösungsstrategien vorgestellt, die bei Anwesenheit von regenerativen Gasen im Erdgas die Auswirkungen auf die Prozessparameter einer Thermoprozessanlage und auf die Produktqualität keramischer und feuerfester Erzeugnisse reduzieren können. Erneut erfolgt eine Differenzierung zwischen der prozesstechnischen und der werkstofftechnischen Thematik.

### 8.2.1 Lösungsstrategie für die Gewährleistung der Prozessparameter

Die Gewährleistung der einzuhaltenden Prozessparameter bei schwankender Gasbeschaffenheit bzw. bei der Anwesenheit von Wasserstoff im Erdgas ist ausschließlich bei erfolgreicher Detektion einer solchen Abweichung und einer anschließenden Regelung möglich. Höhere Anteile von aufbereitetem Biogas im Erdgasnetz haben durch die ähnliche Zusammensetzung wie Erdgas H nachweislich nur einen marginalen Einfluss auf die Prozessparameter. An dieser Stelle wird jedoch nicht auf den Einfluss des regenerativen Biogases auf die keramischen und feuerfesten Erzeugnisse eingegangen.

Eine mögliche Lösungsstrategie zur Einhaltung der erforderlichen Prozessparameter stellt die Ausstattung einer Thermoprozessanlage mit erweiterter Mess- und Regelungstechnik bei gleichzeitiger Einbindung vorhandener Messtechnik dar. Zwar kommt in neuen Thermoprozessanlagen immer mehr MSR-Technik hinzu (wie z. B. Brenngasanalyse), jedoch ist der Bestand an Altanlagen mit fehlender Ausstattung nicht zu unterschätzen. Um die Sinterqualität weiterhin zu sichern, sollten auch ältere Anlagen nachgerüstet werden.

Die nachzurüstende Messtechnik sollte vor allem auf der Brenngasseite Anwendung finden. Durch die Detektion der Brenngaszusammensetzung (z. B. GC) oder der Ermittlung kalorischer Eigenschaften des Brenngases (z. B. korrelatives Messgerät) können Abweichungen in Hinblick auf verbrennungsrelevante Eigenschaften, wie z. B. des Heizwertes und Luftbedarfs, unmittelbar vor Eintritt in die Thermoprozessanlage, mit Hilfe nachgeschalteter Regelungstechnik kompensiert werden. Die Kompensation erfolgt im Falle

des abweichenden Heizwertes durch die Anpassung des Brenngasvolumenstroms. Die Änderung des Luftbedarfs wird durch die Nachregelung der Luftmenge angepasst.

Neben der Überwachung des Brenngases ist ferner eine ganzheitliche Betrachtung des Prozessverhaltens erforderlich. Durch die Änderung der Brenngaszusammensetzung und der Nachregelung der Mengen kommt es unvermeidlicher Weise zu einer Varianz in der Vermischung der Medien. Dies hat eine Veränderung der Reaktionszone zur Folge. Eventuelle Änderungen der Flammgeometrie, -länge oder Temperaturverteilung können so resultieren. Des Weiteren kann es, wie die Untersuchungen gezeigt haben, durch eine Änderung der Strömungsbedingungen auch lokal zu Temperaturänderungen kommen.

Zusammenfassend ist zu erwähnen, dass eine alleinige Nachrüstung von Messtechnik nicht ohne die ganzheitliche Betrachtung des Thermoprozesses zum Ziel führt. Es ist wichtig vorab eine Aussage über die Schwankungsbreite, die Häufigkeit und die Art der auftretenden Brenngasschwankungen zu treffen und dementsprechend eine auf den jeweiligen Prozess zugeschnittene Strategie zu erörtern.

### 8.2.2 Lösungsstrategie für die Gewährleistung der Produktqualität keramischer und feuerfester Erzeugnisse

Zur Sicherung der Produktqualität keramischer und feuerfester Erzeugnisse ist es erforderlich, künftig auch werkstoffwissenschaftliche Lösungsstrategien zu entwickeln.

Die unterschiedlichen keramischen Erzeugnisse repräsentieren aktuell den Stand der Technik. In ihren Rezepturen sind ausgesuchte und erprobte Roh- und Zusatzstoffe enthalten, die das jeweilige Produkt für bestimmte Anwendungen prädestinieren.

Da der industrielle Anwender aber ständig gleichbleibende Qualität erwartet, kann solch ein Produkt normalerweise nur mit Erdgas gesintert werden. Die Herstellung mit einer anderen Brenngaszusammensetzung wird wohl auch ein verändertes Produkt ergeben. Hier ist nun durch F&E-Arbeiten des Herstellers zu klären, wie stark die Varianz in den Materialkennwerten sein darf, um das Produkt weiterhin produzieren und vertreiben zu können.

Eine weitere Besonderheit ist die Kenntnis des thermischen Verhaltens der aktuellen Rohstoffe. Es wird künftig auch wichtig sein, detaillierte Erfahrungen über ihr Verhalten bei Befuerung mit alternativen Brenngasen und Brenngasmischungen zu erlangen. Diese Aufgabe wäre auch durch F&E im Rahmen von Projekten zu bearbeiten.

Die Befuerungen mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen haben auch ergeben, dass es feinkörnige Keramiken und silikatische Bindephasen sind, die in besonderer Art und Weise auf die Brenngase reagieren. Daher sollte daran gearbeitet werden, die Bindephase bezüglich der Korngrößenverteilung und des Anteils der Feinkorn- und Nanometerfraktion zu überdenken und bei Eignung zu modifizieren.

Die Auswirkungen einer geänderten Kornmorphologie könnten diskutiert werden. Möglicherweise würde auch eine fraktionierte Rohstoffmischung sowohl im Gerüst Korn als auch in der Bindephase die künftigen Brenngasmischungen eher tolerieren.

Es muss geprüft werden, ob es werkstofftechnisch sinnvoll ist, einen Austausch von Sinter- gegen Schmelzrohstoffe vorzunehmen, die eine verringerte Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen und die Befuerung mit Wasserstoff wohl eher tolerieren.

Möglicherweise bringt die Verwendung eines alternativen Bindesystems, etwa durch Phosphate oder mit Sol-Gel, eine verbesserte Beständigkeit bei der Sinterung.

Vor dem Beginn einer industriellen Produktion müssten die Modifizierungen noch durch systematische Versuchsreihen und Sinterbrände mit den möglichen Gaszusammensetzungen geprüft und bewertet werden.

Die werkstoffspezifischen Eigenschaften der aktuellen Keramik- und Feuerfestprodukte sollten mit den anlagentechnischen Anforderungen neu abgeglichen werden. Möglicherweise kann zukünftig Potenzial genutzt und weiterentwickelt werden, dass erst durch dieses Forschungsprojekt nach der Befuerung mit wechselnden Gaszusammensetzungen erkannt werden konnte.

## 9 Ausblick

Die Einhaltung der Schadstoffgrenzwerte und Klimaschutzziele zwingt Betreiber von Thermoprozessanlagen dazu, so wie hier die keramische und die Feuerfestindustrie, die CO<sub>2</sub>-Emissionen ihrer Anlagen zu reduzieren. Durch die umfassende Analyse der Auswirkungen der Substitution regenerativer Gase ins Erdgasnetz auf alle Aspekte (keramische Produkte, Feuerfestprodukte, Ausbrand, Wärmeübertragung, Schadstoffemissionen, Regelungstechnik, Brennermodifikationen etc.) des Herstellungsprozesses können nun Fragen der Anlagenbetreiber und Komponentenhersteller beantwortet werden.

Durch die Darstellung der Forschungsergebnisse ergibt sich konkret für klein- und mittelständische Unternehmen folgender Nutzen:

- Die Bereitstellung von Gas aus regenerativen Quellen und damit die Einspeisung von Wasserstoff und Biogas ins Erdgasnetz kann weiter ausgebaut werden. Die möglichen Auswirkungen auf Thermoprozessanlagen und die darin gebrannten Produkte sind den Betreibern und Herstellern damit bekannt.
- Die bisherigen Thermoprozessanlagen können weitestgehend mit ihrer bestehenden Konstruktion weiter betrieben werden, Modifikationen und Kompensationsmöglichkeiten wurden aufgezeigt. Der finanzielle Aufwand für die Nachrüstung ist überschaubar.
- Die Sinterprozesse in den Anlagen der keramischen Industrie können mit einer modifizierten Brenner- und Regeltechnik an die spezifischen Eigenschaften der schwankenden und sich ändernden Erdgaszusammensetzungen angepasst werden, dadurch ist weniger Produktionsausfall zu erwarten als ursprünglich angenommen.
- Die Kenntnis der möglichen thermischen und atmosphärischen Einflüsse durch Wasserstoff auf die Sinterprodukte erlaubt es, eine intelligente Regeltechnik zu implementieren und die Sinterbrände automatisch dem entsprechenden Energiemix anzupassen.
- Die Kenntnis der möglichen thermochemischen Einflüsse auf die Feuerfestwerkstoffe und die Sinterprodukte durch Rohbiogasbestandteile erlaubt es, durch werkstoffwissenschaftliche Modifizierungen der Zusammensetzungen neue innovative Roh- und Werkstoffe für die Zukunft zu entwickeln.
- Die verschiedenartigen Sinterprodukte lassen sich energetisch effizient mit kostengünstigen regenerativen Brenngasen herstellen. Das stärkt die Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Hersteller.

Die genannten Aussagen zur künftigen industriellen Umsetzung der Forschungsergebnisse dienen vor allem KMU, die sich keine eigenen Forschungsabteilungen leisten können, aber auf diesem Wege von den Ergebnissen des durchgeführten Projektes profitieren und somit ihre Standortsicherheit und Zukunftsfähigkeit gewährleisten können.

## 10 Handlungsempfehlung

Das Aufstellen eines Maßnahmenkatalogs und die Erarbeitung von Handlungsempfehlungen ist nicht ohne weiteres pauschal möglich. Die Ergebnisse der Untersuchungen haben deutlich gezeigt, dass geringe Brenngasschwankungen bzw. geringe Anteile von Wasserstoff im Erdgas (< 10 Vol.-%) einen Einfluss haben können, jedoch ist die Auswirkung dessen stark von den Anforderungen an den jeweiligen Prozess abhängig. Ist, beispielsweise verfahrenstechnisch, eine unterstöchiometrische Verbrennung zur Erzeugung einer reduzierenden Atmosphäre im Ofenraum notwendig, können schon geringe Brenngasschwankungen zu einer Verschiebung in den stöchiometrischen Luftzahlbereich führen. In diesem Fall würde die Produktqualität nicht mehr gewährleistet werden können und einen wirtschaftlichen Schaden für das Unternehmen mit sich bringen. Aufgrund der Komplexität der Thematik werden nachfolgend Handlungsempfehlungen in Form eines Fragenkatalogs aufgezeigt.

Fragestellung	Antwort / Handlungsempfehlung
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sind Fälle, in denen es zu einer Abweichung in der Produktqualität jeglicher Art kam, bekannt?</li>   <li>• Sind Fälle veränderter Prozessparameter ohne Änderung der Fahrweise bekannt?</li>   <li>• Liegt die Fertigungsstätte in der Nähe von Power-to-Gas- oder Biogaseinspeisestellen?</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Im Rahmen der QS sollten kontinuierlich Abweichungen in der Produktqualität dokumentiert werden und bei der Ursachenermittlung eine mögliche Brenngasschwankung in Betracht gezogen werden. Es sind Fälle bekannt und dokumentiert.</li>   <li>• Änderungen der Prozessparameter, wie z. B. der Ofenraumtemperatur sind leicht zu detektieren. Vor der Kompensation, beispielsweise durch eine Leistungsanpassung der Brenner, sollte der Prozess ganzheitlich geprüft werden. Idealerweise ist Messtechnik zur Ermittlung z. B. des Restsauerstoffgehaltes im Abgas vorhanden. Die gleichzeitige Änderung der Ofenraumtemperatur und des Restsauerstoffgehaltes kann ein Indikator für eine mögliche Brenngasschwankung sein.</li>   <li>• Liegt der Standort in der unmittelbaren Nähe einer Einspeisestation für Wasserstoff oder Biogas, kann dies zu einer Brenngasschwankung und damit zu einer Änderung der Prozessparameter führen. Aufgrund der unzureichenden Vermischung der Zusatzgase im Erdgasnetz ist es in diesen Regionen nicht auszuschließen, dass es lokal</li> </ul>

	<p>zu einer Überschreitung der in der DVGW-Richtlinie vorgeschriebenen Erdgaszusammensetzungen kommen könnte.</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Auf welche Prozessparameter sind die Abweichungen der Produktqualität zurückzuführen?</li>   <li>• Sind Abweichungen der Prozessparameter über einen längeren Zeitraum dokumentiert?</li>   <li>• Ist die Thermoprozessanlage mit Messtechnik zur Erfassung verbrennungstechnischer Parameter oder zur Rauchgasanalyse ausgestattet?</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Es ist zu ermitteln, welche Prozessparameter die Abweichung der Produktqualität verursacht haben. Stellt der Prozess beispielsweise eine hohe Anforderung in Hinblick auf die konstante Einhaltung einer definierten Luftzahl, so könnte eine Brenngasschwankung durch die nachträgliche Ausstattung der jeweiligen Thermoprozessanlage mit einer Restsauerstoffmessung (Lambdasonde) und gleichzeitiger automatisierter Regelung des Luftvolumenstroms kompensiert werden. Im Einzelfall ist weiter zu prüfen, ob die Ausstattung mit zusätzlicher Messtechnik zur Erfassung der Brenngaszusammensetzung erforderlich ist.</li>   <li>• Dokumentationen der Prozessparameter helfen nachträglich bei der Analyse einer möglichen Abweichung. Ein zeitlicher Verlauf ermöglicht zusätzlich Aussagen über die Häufigkeit der Brenngasschwankungen zu treffen.</li>   <li>• Wenn die Anlage bereits über Messtechnik verfügt, ist zu prüfen, in wie weit die ermittelten Messwerte bereits zur Kompensation von Abweichungen genutzt werden. Ferner ist zu ermitteln, ob die vorhandenen Mittel für die Kompensation ausreichen.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sollte die Thermoprozessanlage mit weiterer Messtechnik ausgestattet werden?</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Je nach Anforderung des Prozesses ist eine Überwachung der Verbrennung und Informationen über das verwendete Brenngas als äußerst sinnvoll zu betrachten. Ein praxisnahes Mittel zur Überwachung der Verbrennung stellt eine Lambdaregelung dar. Hierbei wird permanent der Restsauerstoffbedarf im Abgas analysiert und bei Abweichung mittels Verbrennungsluftregelung die Luftmenge</li> </ul>

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Welche der vorgestellten Messprinzipien eignet sich am besten?</li>   <li>• Wie könnte sich ein hoher Wasserstoffanteil im Brenngas auf die Keramikprodukte auswirken?</li>   <li>• Wie könnte sich ein hoher Anteil an Rohbiogas auf den Sinterbrand auswirken?</li>   <li>• Wo könnte es Ausschuss geben?</li> </ul>	<p>angepasst. Der Vorteil liegt in der Einhaltung einer konstanten Luftzahl selbst bei abweichenden Luftbedarf des Brenngases. Kompensiert können mit dieser Regelung aber keine Abweichungen des Heizwertes des verfügbaren Brenngases. Dies kann wie bereits erwähnt deutliche Leistungseinbußen zur Folge haben. Zur Detektion einer solchen Abweichung eignen sich nach den durchgeführten Untersuchungen verschiedenste Messgeräte.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pauschal ist hier keine Aussage zu treffen, da die Auswahl der Messtechnik von den Anforderungen des jeweiligen Prozesses abhängt. Eine detaillierte Brenngasanalyse mit der Ermittlung kalorischer Eigenschaften mittels Gaschromatograph kann für einen hoch sensiblen Prozess eine Schlüsselrolle einnehmen. Für die alleinige Fragestellung nach dem Wasserstoffanteil im Erdgas sind möglicherweise weniger spezialisierte Messgeräte ausreichend.</li> <li>• Mit steigendem Wasserstoffanteil steigt in oxidierender Atmosphäre auch die Sintertemperatur, so dass silikatreiche Produkte und solche mit hohen Anteilen an Flussmitteln wie Na, K, Ca und Mg überbrannt werden und mindestens partiell erweichen können. Mit steigenden Anteil an <math>Al_2O_3</math> nimmt diese Gefahr ab. Darüber hinaus verkürzt sich die Flammenlänge und kann nicht mehr alles Brenngut gleichmäßig erhitzen.</li> <li>• Da Rohbiogas einen hohen Anteil an Flussmitteln enthält, könnten diese in Kontaktreaktionen mit silikatischen Produktbestandteilen zu einem gewissen Erweichen führen.</li> <li>• Keramikprodukte mit hohem <math>SiO_2</math>-Anteil, und eher feinkörnigem und dünnwandigen Scherben wie Fliesen sind besonders gefährdet.</li> </ul>
---	---

<ul style="list-style-type: none"> <li>● Sind Feinkeramiken oder Feuerfestprodukte resistenter?</li>   <li>● Welche Materialkennwerte können durch Wasserstoffzumischung im Brenngas besonders beeinflusst werden?</li>   <li>● Worauf haben Alkalien Einfluss?</li>   <li>● Worauf haben Erdalkalien Einfluss?</li>   <li>● Sind aluminareiche Produkte genauso gefährdet wie silikareiche?</li>   <li>● Wie verhalten sich keramische Wollen?</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Feuerfeste Werkstoffe sind aufgrund ihrer größeren Formate und ihres grobkornbetonten Gefügebau prinzipiell weniger gefährdet. Allerdings können auf den Steinoberflächen Reaktionen ablaufen.</li> <li>● Die höheren Sintertemperaturen wirken sich bevorzugt auf die Rohdichte, die offene Porosität, die Wasseraufnahme, die Druck- und Biegefestigkeit und die Temperaturwechselbeständigkeit aus.</li> <li>● Alkalien, also Na und K, reagieren sehr leicht mit <math>\text{SiO}_2</math> und tragen dazu bei, dass sich niedrig schmelzende Verbindungen wie Gläser und Schmelzen bilden können.</li> <li>● Erdalkalien, vor allem das <math>\text{Ca}^{2+}</math>, treten gern mit Alumina in Kontaktreaktionen ein und können zur Bildung von CA-Phasen, so genannten Calciumaluminaten führen.</li> <li>● Da die aluminareichen Feuerfestprodukte insgesamt weniger Silikat enthalten und das in der Regel auch homogen über den Scherben verteilt, sind sie weniger gefährdet. Aluminareiche feinkörnige Keramikprodukte neigen zu Kontaktreaktionen mit <math>\text{Ca}^{2+}</math> und auch mit <math>\text{Mg}^{2+}</math>. Unter günstigen Umständen können so Mineralphasen wie CA und MA-Spinell gebildet werden.</li> <li>● Keramische Wollen können in der Regel über sehr lange Zeiträume hinweg zuverlässig als Wärmedämmprodukte oder auch in Dehnfugen und als Ofendichtung verwendet werden. Im Laufe der Zeit beginnen sie langsam zu kristallisieren. Wenn sie dann mit Alkalien und Erdalkalien in Kontakt kommen, können je nach Ausgangsmaterial, alumosilikatisch oder aluminatisch, auch Gehlenit und CA entstehen.</li> </ul>
--	---

## 11 Projektplan

Der Zeitplan für das Projekt „Er-Ker“ (siehe **Abbildung 11.1**) sah eine Projektlaufzeit von April 2015 bis März 2017 vor. Dieser Zeitplan wurde von den Partnern eingehalten! Die vorgesehenen Arbeiten konnten, wie in dem begutachteten und bewilligten Antrag geplant, termingerecht 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, Untersuchungen, Analysen und Auswertungen der Befeuerungen und Versuche und Versuchsreihen waren die geplanten Mitarbeiter (Techniker und Ingenieure) im beantragten Umfang tätig.

*Tabelle 11.1: Personaleinsatz im Projektzeitraum, GWI*

<b>2015</b>	A	B	C	<b>2016</b>	A	B	C
Januar	0,00	0,00	0,00	Januar	1,22	0,53	0,74
Februar	0,00	0,00	0,00	Februar	1,20	0,50	0,74
März	0,00	0,00	0,00	März	0,94	0,86	1,16
April	0,54	1,09	1,63	April	1,07	0,50	1,16
Mai	0,54	1,15	1,69	Mai	0,79	1,00	0,74
Juni	0,64	1,20	1,84	Juni	1,31	0,50	0,74
Juli	0,50	1,02	1,52	Juli	1,26	0,50	1,21
August	1,32	0,00	1,32	August	0,81	0,71	1,21
September	1,86	0,00	1,86	September	0,81	0,00	0,10
Oktober	1,87	0,00	1,87	Oktober	0,93	0,00	0,00
November	1,85	0,00	1,85	November	1,02	0,00	0,00
Dezember	1,93	0,00	1,93	Dezember	0,86	0,00	0,00
<b>Summe</b>	<b>11,05</b>	<b>4,46</b>	<b>15,51</b>	<b>Summe</b>	<b>12,22</b>	<b>5,10</b>	<b>7,80</b>

<b>2017</b>	A	B	C
Januar	0,41	0,10	0,74
Februar	0,40	0,10	0,74
März	0,32	0,11	0,35
<b>Summe</b>	<b>1,13</b>	<b>0,31</b>	<b>1,83</b>

<b>Gesamt</b>	<b>24,40</b>	<b>9,87</b>	<b>25,14</b>
---------------	--------------	-------------	--------------

**Tabelle 11.2: Personaleinsatz im Projektzeitraum, FGF**

<b>2015</b>	A	B	C	<b>2016</b>	A	B	C
Januar	0,00	0,00	0,00	Januar	1,40	0,25	0,00
Februar	0,00	0,00	0,00	Februar	0,40	0,25	0,00
März	0,00	0,00	0,00	März	0,90	0,25	0,00
April	1,00	0,00	0,00	April	0,90	0,25	0,00
Mai	1,00	0,00	0,00	Mai	0,90	0,25	0,16
Juni	0,50	0,50	0,00	Juni	0,90	0,25	0,00
Juli	0,50	0,50	0,00	Juli	0,90	1,25	0,27
August	1,00	0,50	0,00	August	0,90	2,00	0,00
September	1,00	0,50	0,00	September	0,90	1,50	0,23
Oktober	1,50	0,50	0,12	Oktober	0,90	1,50	0,22
November	1,50	1,00	0,14	November	0,50	1,75	0,21
Dezember	1,40	1,00	0,13	Dezember	0,50	2,25	0,00
<b>Summe</b>	<b>9,40</b>	<b>4,50</b>	<b>0,39</b>	<b>Summe</b>	<b>10,00</b>	<b>11,75</b>	<b>1,09</b>

<b>2017</b>	A	B	C
Januar	0,95	0,40	0,00
Februar	0,60	0,10	0,00
März	0,85	0,00	0,00
<b>Summe</b>	<b>2,40</b>	<b>0,50</b>	<b>0,00</b>

<b>Gesamt</b>	<b>21,80</b>	<b>16,75</b>	<b>1,48</b>
---------------	--------------	--------------	-------------

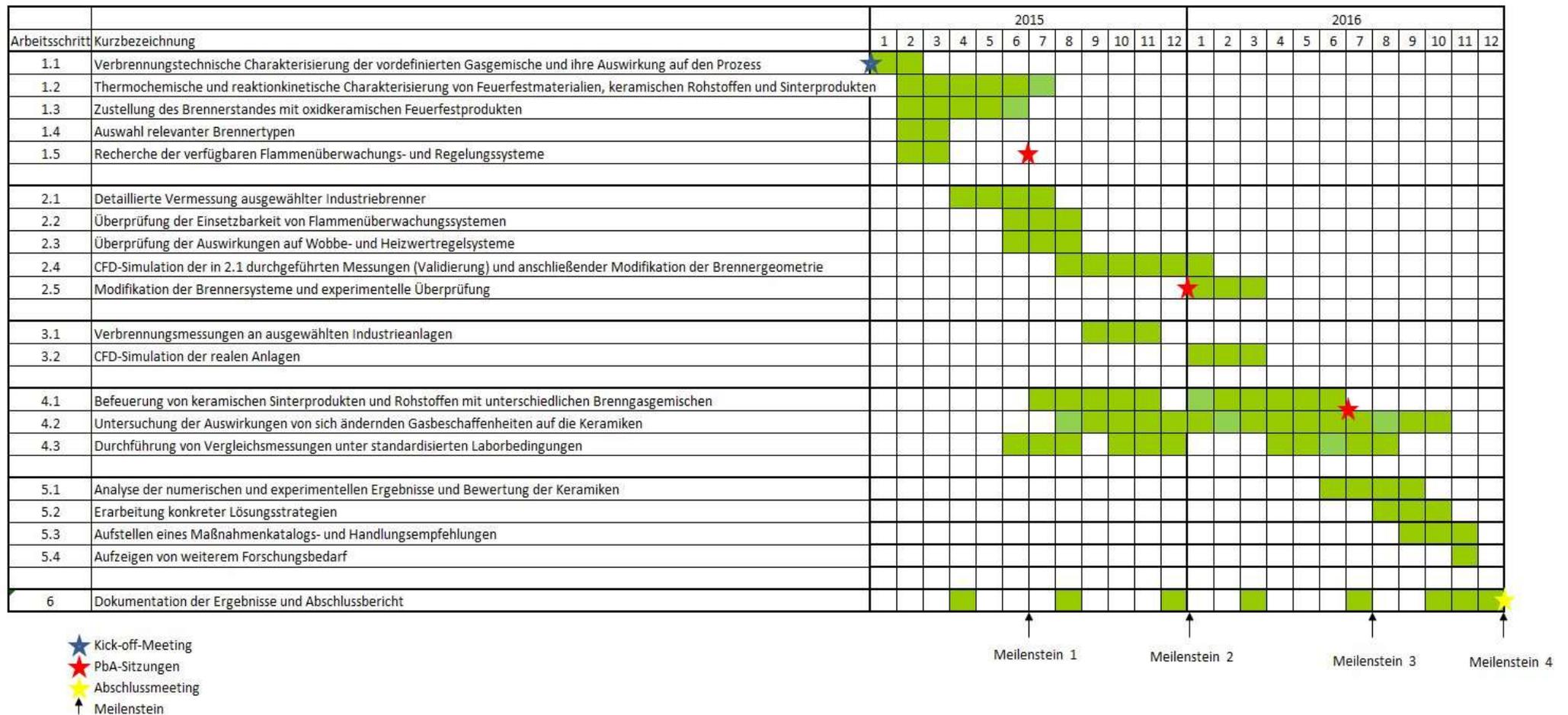


Abbildung 11.1: Zeitplan des Projektes "Er-Ker"

## 12 Gegenüberstellung von Forschungszielen und erzielten Ergebnissen

Forschungsziel	Erzieltes Ergebnis
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Charakterisierung der keramischen Erzeugnisse und der Feuerfestmaterialien</li> <li>● Reaktionskinetische Berechnungen der Gasgemische</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Die Charakterisierung der keramischen Erzeugnisse, der Feuerfestmaterialien, der Isolierwollen und ausgewählter Rohstoffe ist erfolgt.</li> <li>● Reaktionskinetische Berechnungen erfolgten für die insgesamt neun verschiedenen Brenngase der aufgestellten Brenngasmatrix.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Durchführung von experimentellen Befeuerungen in mehreren Messkampagnen</li> <li>● Durchführung von numerischen Simulationen</li> <li>● Durchführen von Thermochemischen Berechnungen in H<sub>2</sub>-Atmosphäre</li> <li>● Durchführung von keramographischen Untersuchungen und von Materialprüfungen der keramischen Produkte</li> <li>● Durchführen von Vergleichsuntersuchungen unter Laborbedingungen</li> <li>● Analyse und Auswertung der Befeuerungen und der Versuche</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Experimentelle Untersuchungen wurden sowohl am GWI-Hochtemperaturofen, am mobilen Versuchsstand, im Prüflabor der FGF und auch an einer industriellen Herdwagenofenanlage absolviert.</li> <li>● Die messtechnischen Untersuchungen wurden unter Anwendung der numerischen Simulation nachgebildet</li> <li>● Die Gleichgewichtsberechnungen ergänzen die experimentellen Brände unter Wasserstoffatmosphäre bis zu 1.300 °C.</li> <li>● Materialprüfungen, vor allem gefügekundlicher Art, wurden vor und nach den Befeuerungen mit unterschiedlichen Methoden erfolgreich durchgeführt.</li> <li>● Vergleichsuntersuchungen im GWI und bei der FGF sind erfolgt und wurden ausgewertet</li> <li>● Die Analyse und Auswertung der Untersuchungen, wie das Prüfen von unterschiedlichsten feuerfesten und keramischen Materialien und Abgas-Charakterisierungen wurde in detaillierter Weise vollzogen.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Aufzeigen möglicher Lösungskonzepte</li> <li>● Aufstellen von Handlungsempfehlungen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Mögliche Lösungskonzepte wurden aufgezeigt, auf Werkstoffbesonderheiten bei der Befeuerung wird hingewiesen.</li> <li>● Handlungsempfehlungen wurden erarbeitet und durch spezielle Hinweise ergänzt.</li> </ul>

## 13 Nutzen der Forschungsergebnisse

Die Zusammenarbeit des Gas- und Wärme-Institut Essen 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 beiden Forschungsvereinigungen haben dabei die theoretischen, numerischen, labor- und messtechnischen Untersuchungen in enger Abstimmung mit den Unternehmen und Institutionen des projektbegleitenden Ausschusses durchgeführt. Diese Diskussionen sorgten 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, Hersteller von Keramikerzeugnissen und Feuerfestmaterialien, Wasserstoffproduzenten, etc.) und ihre Teilnahme an den Sitzungen der projektbegleitenden Arbeitsgruppe garantiert.

### **Bisherige und in 2017 geplante Tätigkeiten zum Ergebnistransfer:**

Bisher wurden zu Beginn des Projektes (April 2015) ein Kick-Off-Meeting und zwei weitere Sitzungen (Juni 2016 und Dezember 2016) mit dem projektbegleitenden Ausschuss zur Absprache der geplanten Arbeiten und zu Diskussionen der Ergebnisse durchgeführt. Eine abschließende Sitzung im März 2017 führte die Teilnehmer der Projektgruppe noch einmal zusammen, so dass die positiven Forschungsergebnisse des Projekts den unterschiedlichen Sparten (Ofenbauer, Keramik- und Feuerfest-Hersteller, etc.) dargestellt werden konnten.

Weiterhin fanden zahlreiche Gespräche mit beteiligten Industrieunternehmen und Herstellern von keramischen Produkten statt.

In den Tätigkeitsberichten der Jahre 2015 und 2016 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 und geplanten Vorträge, Veröffentlichungen und von Messeauftritten ist in Kapitel 14 angegeben.

### **13.1 Wissenschaftlich-technischer Nutzen**

Die im Rahmen des Forschungsvorhabens durchgeführten vielfältigen Untersuchungen zeigen deutlich, in wie weit eine Thermoprozessanlage auf eine Brenngasschwankung reagiert und die Produktqualität keramischer und feuerfester Produkte beeinflussen kann.

Als besonders relevant hat sich nachweislich die Kenntnis einer solchen Abweichung in der Brenngassammensetzung herausgestellt. Erst wenn eventuelle Abweichungen des üblichen Brenngases erfolgreich detektiert werden, kann eine nachgeschaltete Regelung angemessen reagieren. Dies ist die einzige Möglichkeit, die hohen Anforderungen an die Prozessparameter, wie beispielsweise die Ofenraumtemperatur und -atmosphäre, zu erfüllen.

Anlagenbetreiber werden mit den erzielten Ergebnissen sicher dahingehend sensibilisiert, dass das Brenngas eine absolute Schlüsselkomponente für die Gesamtanlage und ferner für die Produktqualität darstellt. Die Zeiten, in denen sich das verwendete Erdgas nur marginal in der Gaszusammensetzung änderte und es dementsprechend die letzte Option beim Troubleshooting war, sind spätestens heute, bedingt durch die zusätzliche Einspeisung von Biogas und Wasserstoff und der undefinierten Vermischung der Gase im Erdgasnetz, vorüber.

Ferner werden mit den Ergebnissen den Betreibern thermoprozesstechnischer Anlagen für die Herstellung von keramischen und feuerfesten Erzeugnissen auch Möglichkeiten eröffnet und Lösungsstrategien aufgezeigt, so dass sie sowohl auf der prozesstechnischen als auch auf der werkstoffwissenschaftlichen Seite Modifizierungen vornehmen können. Anlagenbetreiber können diese Ergebnisse nutzen, um ihre Anlagen entsprechend zu überprüfen. Sie können auch eventuell in der Vergangenheit bereits aufgetretene Abweichungen von den definierten Betriebsparametern oder Qualitätseinbußen, wie Ausschuss durch zu hohe Sintertemperaturen, auf die Option einer Brenngasschwankung zurückführen.

Thermoprozessanlagen mit hohen Anforderungen an den Prozess als solchem (z. B. reduzierende Ofenraumatmosfera) können zudem mit neuer Messtechnik zur Brenngasanalyse nachgerüstet werden, um eventuelle Schwankungen vor Eintritt in die Feuerungssysteme zu detektieren und entsprechende Maßnahmen einzuleiten.

### **13.2 Wirtschaftlicher Nutzen für KMU**

Der wirtschaftliche Nutzen für Anlagenbetreiber bzw. für Hersteller von keramischen und feuerfesten Erzeugnissen ist direkt mit dem oben genannten technischen Nutzen in Zusammenhang zu bringen.

Der wirtschaftliche Hauptnutzen der Ergebnisse dieses Forschungsvorhaben liegt in der kontinuierlichen Gewährleistung einer gleichbleibenden Qualität keramischer und feuerfester Produkte bei gleichzeitiger Vermeidung von Ausschuss und damit wirtschaftlichen Verlusten für die jeweiligen Unternehmen.

Durch das Aufzeigen der Schlüsselrolle einer entsprechenden Mess- und Analysentechnik wird gleichwohl das Interesse der Ofenhersteller als auch der Ofenbetreiber geweckt. Bei entsprechender Nachfrage seitens der Anlagenbetreiber eröffnet sich den Messtechnikherstellern ein vielversprechender Markt.

Die im Rahmen dieses Forschungsvorhaben erzielten Ergebnisse verschaffen dem Standort Deutschland, insbesondere den klein- und mittelständischen Unternehmen, welche meist nicht über eine eigene Forschungs- und Entwicklungsabteilung verfügen, einen deutlichen Vorsprung bezüglich der Sensibilisierung für die Auswirkung schwankender Brenngasbeschaffenheiten auf den Prozess und vor Allem auf die Produktqualität.

Die Anlagenbetreiber sind durch den Knowhow-Gewinn sicher zukünftig bereit, Maßnahmen wie z. B. die Nachrüstung von Messtechnik einzuleiten, um weiterhin wirtschaftlich agieren zu können, neue Aufgabenfelder zu erschließen, neue Produkte zu entwickeln und somit ihre Wettbewerbsfähigkeit zu sichern und sich gegenüber dem Wettbewerb durch fundiertes Wissen abzugrenzen.

Die Zulieferer der Keramik- und der Feuerfestindustrie, insbesondere die Rohstofflieferanten und die Hersteller von wärmedämmenden keramischen Wollen, erhalten mit den Projektergebnissen detaillierte Informationen über das Verhalten der untersuchten keramischen Werkstoffe. Sie haben dadurch ganz aktuell die Möglichkeit, über Modifizierungen ihrer Roh- und Werkstoffe zu diskutieren und auch die erwähnten Schmelzrohstoffe in ihre weiteren Forschungen einzubeziehen.

Bei erfolgreicher Entwicklung lassen sich neue und innovative Roh- und Werkstoffe aussichtsreich am Markt platzieren.

## 14 Veröffentlichungen

Das Projekt wurde während seiner Laufzeit auf folgenden Messen / Konferenzen / Tagungen / Fachsit-  
zungen (zum Teil mit mehreren Vorträgen auf einer Veranstaltung) präsentiert:

- Innovationstag Mittelstand des BMWi, Berlin, 18. Mai 2017
- Mitgliederversammlung des Verbandes der Deutschen Feuerfestindustrie e.V., Leipzig, 22. - 23.  
Juni 2017

Weitere Veröffentlichungen und Vorträge sind sowohl für das Jahr 2017 eingereicht als auch geplant:

- ICR 2017 „Effects of fluctuating gas qualities on ceramic products“, Aachen, 18 - 19. Oktober  
2017
- Feuerfest-Seminar „Prüfung und Bewertung von feuerfesten Rohstoffen und Erzeugnissen“,  
Höhr-Grenzhausen, 07. - 08. November 2017
- Fachbericht in der Zeitschrift „Gaswärme international“, 2017

Die Aufsichtsgremien des GWI und der FGF und der Technische Beirat wurden regelmäßig über das lau-  
fende Projekt informiert.

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

## **15 Danksagung**

Die Autoren möchten sich an dieser Stelle bei den Partnern des Projektbegleitenden Ausschusses für deren Mitarbeit und unentgeltliche Bereitstellung von Materialmustern, Personal und fachlicher Unterstützung bedanken.

Ein besonderer Dank gilt der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) für die Bereitstellung der finanziellen Mittel aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi).

Die durchführenden Forschungsvereinigungen bedanken sich auch für die Bereitstellung von Feuerfest-Material von den Unternehmen Rath GmbH und RHI AG und bei der Fa. Feuerfesttechnik Möhring GmbH für die Zustellung des mobilen Versuchsstandes mit diesen Feuerfestprodukten sowie bei allen Herstellern von keramischen Materialien, die entsprechende Materialproben für die Untersuchungen zur Verfügung stellten.

## 16 Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 2.1: LIMITIERUNGEN DER GASBESCHAFFENHEIT IN DEUTSCHEN ERDGASNETZEN NACH G260 [8] UND MÖGLICHE WASSERSTOFFZUMISCHUNGEN (QUELLE: GWI). .....	7
ABBILDUNG 2.2: DAS SYSTEM $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ AUS [18] UND DAS SYSTEM $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ AUS [18]. .....	9
ABBILDUNG 3.1: VERGLEICH DER SIMULIERTEN TEMPERATURVERTEILUNG VERSCHIEDENER BRENNGASGEMISCHE IN DER MOBILEN BRENNKAMMER. ....	17
ABBILDUNG 4.1: ANTEIL DER KONDENSIERTEN PHASEN IM GLEICHGEWICHT VON MULLIT MIT REINEM WASSERSTOFF IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR. ....	18
ABBILDUNG 4.2: UMSATZ AN $\text{SiO}_2$ (S) UND $\text{Al}_2\text{O}_3$ (S) JE $\text{mN}^3$ WASSERSTOFF IN GASFÖRMIGE REAKTIONSPRODUKTE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR. ....	19
ABBILDUNG 4.3: ANTEIL DER KONDENSIERTEN PHASEN IM GLEICHGEWICHT VON MULLIT MIT WASSERSTOFF-METHAN-GASGEMISCH IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR. ....	20
ABBILDUNG 4.4: UMSATZ AN $\text{SiO}_2$ (S) UND $\text{Al}_2\text{O}_3$ (S) JE $\text{mN}^3$ WASSERSTOFF-METHAN-GASGEMISCH IN GASFÖRMIGE REAKTIONSPRODUKTE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR. ....	21
ABBILDUNG 4.5: ANTEIL DER KONDENSIERTEN PHASEN IM GLEICHGEWICHT MIT REINEM WASSERSTOFF IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR. ....	21
ABBILDUNG 4.6: UMSATZ AN $\text{SiO}_2$ (S) UND $\text{Al}_2\text{O}_3$ (S) JE $\text{mN}^3$ WASSERSTOFF IN GASFÖRMIGE REAKTIONSPRODUKTE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR FÜR DIE AUSLAGERUNG IN REINEM WASSERSTOFF. ....	22
ABBILDUNG 4.7: ANTEIL DER KONDENSIERTEN PHASEN IM GLEICHGEWICHT MIT WASSERSTOFF-METHAN-GASGEMISCH IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR. ....	23
ABBILDUNG 4.8: UMSATZ AN $\text{SiO}_2$ (S) UND $\text{Al}_2\text{O}_3$ (S) JE $\text{mN}^3$ WASSERSTOFF-METHAN-GASGEMISCH IN GASFÖRMIGE REAKTIONSPRODUKTE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR. ....	24
ABBILDUNG 4.9: WASSERSTOFFOFEN DER FGF. ....	24
ABBILDUNG 4.10: HOCHTEMPERATUROFEN AM GWI. ....	25
ABBILDUNG 4.11: GASMISCHANLAGE (LINKS) UND MASSENDURCHFLUSSREGLER (RECHTS). ....	26
ABBILDUNG 4.12: MOBILER HOCHTEMPERATURVERSUCHSSTAND. ....	<b>FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.</b>
ABBILDUNG 4.13: SCHEMA DER MOBILEN BRENNKAMMER (LI.) UND SCHNITT DURCH EIN BRENNKAMMERELEMENT (RE.). ....	27
ABBILDUNG 4.14: PROBENENTNAHME AM MOBILEN VERSUCHSOFEN (LINKS) UND BESTÜCKTER PROBENTRÄGER (RECHTS) NACH BEFEUERUNG MIT ERDGAS UND WASSERSTOFF KURZ VOR DER PROBENAHME. ....	28
ABBILDUNG 4.15: HERDWAGENOFEN; A) AUßENANSICHT B) INNENANSICHT C) HERDWAGEN D) BRENNERPAAR. ....	29
ABBILDUNG 5.1: ALLGEMEINE ABLAUFSTRUKTUR EINER NUMERISCHEN STRÖMUNGSSIMULATION (QUELLE: GWI). ....	32
ABBILDUNG 6.1: ÜBERSICHT DER VERSCHIEDENEN REGELSZENARIEN. ....	36
ABBILDUNG 6.2: VERÄNDERUNG DER THERMISCH EINGEBRACHTEN LEISTUNG. ....	38
ABBILDUNG 6.3: VERÄNDERUNG DER LUFTZAHL. ....	39
ABBILDUNG 6.4: RESTSAUERSTOFFGEHALT IM ABGAS IN ABHÄNGIGKEIT VOM HEIZWERT. ....	40
ABBILDUNG 6.5: VERGLEICH DER $\text{NO}_x$ -EMISSIONEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN BETRIEBSEINSTELLUNGEN UND BRENNGASEN. ....	42
ABBILDUNG 6.6: ABHÄNGIGKEIT DER STICKOXIDEMISSIONEN VON DER ADIABATEN FLAMMENTEMPERATUR. ....	43
ABBILDUNG 6.7: $\text{NO}$ UND $\text{CO}$ ALS FUNKTION DER STÖCHIOMETRIE FÜR LUFT/METHAN-FLAMMEN [31]. ....	44
ABBILDUNG 6.8: VERLAUF DER $\text{NO}_x$ -EMISSIONEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM WASSERSTOFFGEHALT DES BRENNGASES. ....	45
ABBILDUNG 6.9: VERGLEICH DER $\text{CO}$ -EMISSIONEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN BETRIEBSEINSTELLUNGEN UND BRENNGASEN. ....	46
ABBILDUNG 6.10: VERLAUF DER $\text{NO}_x$ - UND $\text{CO}$ -EMISSIONEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER LUFTZAHL. ....	47
ABBILDUNG 6.11: VERLAUF DER SIGNALSTÄRKE DES IONISATIONSFLAMMENWÄCHTERS IN ABHÄNGIGKEIT VOM WASSERSTOFFGEHALT DES BRENNGASES. ....	48
ABBILDUNG 6.12: VERÄNDERUNG DER LUFTZAHL. ....	49
ABBILDUNG 6.13: RESTSAUERSTOFFGEHALT IM ABGAS IN ABHÄNGIGKEIT VOM HEIZWERT. ....	50
ABBILDUNG 6.14: VERGLEICH DER $\text{NO}_x$ -EMISSIONEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN BETRIEBSEINSTELLUNGEN UND BRENNGASEN. ....	51
ABBILDUNG 6.15: ABHÄNGIGKEIT DER STICKOXIDEMISSIONEN VON DER ADIABATEN FLAMMENTEMPERATUR. ....	51
ABBILDUNG 6.16: VERLAUF DER $\text{NO}_x$ -EMISSIONEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM WASSERSTOFFGEHALT DES BRENNGASES. ....	52

ABBILDUNG 6.17: VERGLEICH DER CO-EMISSIONEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN BETRIEBSEINSTELLUNGEN UND BRENNGASEN.....	53
ABBILDUNG 6.18: SCHEMA EINER ABSAUGPYROMETERSONDE. ....	54
ABBILDUNG 6.19: SCHEMA DER HERDWAGENOFENANLAGE MIT MESSPOSITIONEN.....	55
ABBILDUNG 6.20: OFENRAUMMESSUNG: NO <sub>x</sub> -KONZENTRATION UND RAUCHGASTEMPERATUR.....	56
ABBILDUNG 6.21: OFENRAUMMESSUNG: CO-, NO <sub>x</sub> -, CO <sub>2</sub> - UND O <sub>2</sub> - KONZENTRATION. ....	56
ABBILDUNG 6.22: GESCHRÜHTE FLIESE MIT AUFGETRAGENER GLASUR (LINKS) UND NACH 2 UND 4 STUNDEN ÜBERFEUERUNG. ....	58
ABBILDUNG 6.23: WERKSTOFFGEFÜGE DER GESCHRÜHTEN FLIESE (LINKS), NACH 2 (MITTE) UND NACH 4 (RECHTS)STUNDEN BEFEUERUNG. ....	59
ABBILDUNG 6.24: CORDIERIT AUS DER PRODUKTION (LINKS) UND NACH ÜBERFEUERUNG (RECHTS). ....	59
ABBILDUNG 6.25: ALUMINAREICHE PRODUKTE MIT FEINKORNGEFÜGE, UNGESINTERT (LINKS) UND NACH 48 STUNDEN BEFEUERUNG (RECHTS).....	60
ABBILDUNG 6.26: GEFÜGE (LINKS) UND ELEMENTVERTEILUNG RECHTS) IN DER GLASUR EINER GESCHRÜHTEN FLIESE NACH 4 STUNDEN BEFEUERUNG. ....	61
ABBILDUNG 6.27: GLASIERTE BAUKERAMIK NACH 2 (LINKS), 4 (MITTE) UND 8 (RECHTS) STUNDEN BEFEUERUNG. ....	61
ABBILDUNG 6.28: UNGEBRANTER SiC-STEIN NACH 8 (LINKS) UND 48 (RECHTS) STUNDEN BEFEUERUNG. ....	62
ABBILDUNG 6.29: THERMOCHEMISCHE EINWIRKUNG AUF SiC NACH 8 (LINKS) UND 48 (RECHTS) STUNDEN BEFEUERUNG. ....	62
ABBILDUNG 6.30: MIT ERDGAS GESINTERTER SiC-STEIN NACH 8 (LINKS) UND 48 (RECHTS) STUNDEN BEFEUERUNG MIT DEM GASGEMISCH.....	62
ABBILDUNG 6.31: CORDIERIT-GEFÜGE (LINKS) UND ELEMENTVERTEILUNG (RECHTS) NACH 48 STUNDEN BEFEUERUNG. ....	63
ABBILDUNG 6.32: UNGEBRANNTE (LINKS) UND GEBRANNTE SCHAMOTTE(RECHTS) NACH 48 STUNDEN BEFEUERUNG. ....	63
ABBILDUNG 6.33: GEBRANNTES KORUND-MULLIT-PRODUKT NACH 24 (LINKS) UND 48 (RECHTS) STUNDEN BEFEUERUNG. ....	63
ABBILDUNG 6.34: KORUNDMÖRTEL NACH 24 (LINKS) UND 48 (RECHTS) STUNDEN BEFEUERUNG. ....	64
ABBILDUNG 6.35: DICHTES ALUMINA-PRODUKT NACH 8 (LINKS), 24 (MITTE) UND 48 (RECHTS) STUNDEN BEFEUERUNG.....	64
ABBILDUNG 6.36: KERAMISCHE FLACHDICHTUNG AUS DER PRODUKTION (LINKS) UND NACH 8 (2. V. LINKS), 24 (3. V. LINKS) UND 48 (RECHTS) STUNDEN BEFEUERUNG. ....	65
ABBILDUNG 6.37: MULLIT-KÖRNUMG NACH 8 (LINKS), 24 (MITTE) UND 48 (RECHTS) STUNDEN BEFEUERUNG. ....	66
ABBILDUNG 6.38: BAUXIT-KÖRNUMG NACH 8 (LINKS), 24 (MITTE) UND 48 (RECHTS) STUNDEN BEFEUERUNG. ....	66
ABBILDUNG 6.39: SILICIUMCARBID-KÖRNUMG IM SiC-PRODUKT NACH 24 (LINKS) UND 48 (RECHTS) STUNDEN BEFEUERUNG. ....	67
ABBILDUNG 6.40: GEFÜGE (LINKS) UND ELEMENTVERTEILUNG (RECHTS) EINER GESCHRÜHTEN FLIESE MIT AUFGETRAGENER GLASUR NACH 4 STUNDEN BEFEUERUNG. ....	67
ABBILDUNG 6.41: UNGEBRANTER SiC-STEIN NACH 8 (LINKS) UND 48 (RECHTS) STUNDEN BEFEUERUNG. ....	68
ABBILDUNG 6.42: CHEMISCHE EINWIRKUNG AUF SiC NACH 8 (LINKS) UND 48 (RECHTS) STUNDEN BEFEUERUNG. ....	68
ABBILDUNG 6.43: GESINTERTER SiC-STEIN NACH 8 (LINKS) UND 48 (RECHTS) STUNDEN BEFEUERUNG MIT DEM GASGEMISCH.....	68
ABBILDUNG 6.44: ELEMENTVERTEILUNG IN EINEM GESINTERTEN SiC-STEIN NACH 8 (LINKS) UND 48 (RECHTS) STUNDEN BEFEUERUNG MIT DEM GASGEMISCH. ....	69
ABBILDUNG 6.45: CORDIERITKERAMIK (LINKS) UND ELEMENTVERTEILUNG (RECHTS) NACH 48 STUNDEN BEFEUERUNG MIT DEM GASGEMISCH.....	69
ABBILDUNG 6.46: UNGEBRANNTE (LINKS) UND GEBRANNTE (RECHTS) SCHAMOTTE NACH 48 STUNDEN BEFEUERUNG. ....	69
ABBILDUNG 6.47: GEFÜGE EINES FEINKÖRNIEN ALUMINA-PRODUKTES (LINKS) UND ELEMENTVERTEILUNG (RECHTS) NACH 48 STUNDEN BEFEUERUNG. ....	70
ABBILDUNG 7.1: GEOMETRIE DER VERWENDETEN BRENNER UND DES HOCHTEMPERATUROFENS AM GWI. ....	73
ABBILDUNG 7.2: ÜBERSICHT DER VERSCHIEDENEN REGELSZENARIEN. ....	73
ABBILDUNG 7.3: VERGLEICH DER RESULTIERENDEN BRENNERLEISTUNG. ....	75
ABBILDUNG 7.4: VERGLEICH DER RESULTIERENDEN LUFTZAHL. ....	76
ABBILDUNG 7.5: FLOX-BRENNER; TEMPERATUR- UND NO <sub>x</sub> -VERTEILUNG IN DER BRENNKAMMER (VERTIKALE SCHNITTEBENE). ....	78
ABBILDUNG 7.6: FLOX-BRENNER; O <sub>2</sub> - UND CO-VERTEILUNG IN DER BRENNKAMMER (VERTIKALE SCHNITTEBENE). ....	80
ABBILDUNG 7.7: INDUSTRIEBRENNER; TEMPERATUR- UND NO <sub>x</sub> -VERTEILUNG IN DER BRENNKAMMER (VERTIKALE SCHNITTEBENE). ....	81
ABBILDUNG 7.8: INDUSTRIEBRENNER; O <sub>2</sub> - UND CO-VERTEILUNG IN DER BRENNKAMMER (VERTIKALE SCHNITTEBENE). ....	83
ABBILDUNG 7.9: SIMULIERTE GEOMETRIE DER HERDWAGENOFENANLAGE UND DES BRENNERS. ....	84

ABBILDUNG 7.10: TEMPERATURVERTEILUNG IM HERDWAGENOFEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN REGELSZENARIEN. ....	86
ABBILDUNG 7.11: NO <sub>x</sub> -VERTEILUNG IM HERDWAGENOFEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN SZENARIEN. ....	88
ABBILDUNG 11.1: ZEITPLAN DES PROJEKTES "ER-KER" .....	103

## 17 Tabellenverzeichnis

TABELLE 2.1: VERBRENNUNGSTECHNISCHE KENNWERTE FÜR DIE BRENNSTOFFE ERDGAS, H <sub>2</sub> UND BIOGAS.....	8
TABELLE 3.1: ÜBERSICHT DER KERAMISCHEN PRODUKTTYPEN .....	15
TABELLE 6.1: VERSUCHSMATRIX. ....	37
TABELLE 6.2: ÜBERSICHT DER VERWENDETEN GASMESSTECHNIK.....	57
TABELLE 6.3: WASSERSTOFFVERSUCHE BEI 1.050 °C .....	71
TABELLE 6.4: WASSERSTOFFVERSUCHE BEI 1.300 °C .....	71
TABELLE 7.1: BRENNGASZUSAMMENSETZUNG FÜR DIE NUMERISCHE UNTERSUCHUNG.....	74
TABELLE 7.2: BETRIEBSPARAMETER DES REFERENZFALLS FÜR DIE NUMERISCHE UNTERSUCHUNG.....	74
TABELLE 7.3: ÜBERSICHT DER VOLUMENSTRÖME DER UNTERSCHIEDLICHEN SZENARIEN. ....	75
TABELLE 7.4: BETRIEBSPARAMETER DES REFERENZFALLS FÜR DIE NUMERISCHE UNTERSUCHUNG.....	84
TABELLE 7.5: ÜBERSICHT DER GESAMTVOLUMENSTRÖME DER SZENARIEN. ....	85
TABELLE 11.1: PERSONALEINSATZ IM PROJEKTZEITRAUM, GWI.....	101
TABELLE 11.2: PERSONALEINSATZ IM PROJEKTZEITRAUM, FGF .....	102

## 18 Literaturverzeichnis

- [1] Technische Regel - Arbeitsblatt DVGW G260 (A): Gasbeschaffenheit, Bonn 2013
- [2] Technische Regel - Arbeitsblatt G262: Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung, Bonn 2011
- [3] Harders, F., Kienow, S.: Feuerfestkunde, Springer-Verlag, Berlin, 1960
- [4] Routschka, G., Wuthnow, H. (Hrsg.): Praxishandbuch Feuerfeste Werkstoffe, Vulkan-Verlag, Essen, 2011
- [5] DVWG Technologie Report 2009: Biogas -Energiequelle der Zukunft?, 2009
- [6] Deutsche Energie-Agentur GmbH: Woher kommt der Wasserstoff in Deutschland bis 2050, 2009
- [7] Intelligent Energy Europe: Leitfaden für die sichere und umweltverträgliche Biomassevergasung, 2009
- [8] Institut für Energetik und Umwelt GmbH: Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 2006
- [9] Graf, F., Bajohr S.: Biogas - Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung, Oldenbourg Industrie-verlag GmbH, 2011
- [10] Waterstof in aardgas op Ameland, KIWA, GT-120093, 2012
- [9] Hydrogen and natural gas : A new energy field: The French government supports the GRHYD demonstration project, Pressemitteilung, GdF-Suez, Paris, Frankreich, 2012
- [12] Les partenaires réunis à Dunkerque à l'occasion des Assises l'Energie pour le lancement officiel du démonstrateur GRHYD, Pressemitteilung, GdF-Suez, Paris, Frankreich, 2014
- [13] Köppel, W., Graf, F., Bajohr, S.: Aufbereitung von Biogas - Stand, Erfahrungen und neue Entwicklungen, Gwf-GasErdgas, 3, S. 120–131, 2010
- [14] Leicher, J., Giese, A., Tali, E., Wersch, M., Franke, S., Krause, H., Dörr, H., Kunert, M.: Gasbeschaffenheitsänderungen: Lösungsansätze für industrielle Feuerungsprozesse; gwi gas-wärme international, 06, 2013
- [15] Auer, M.: Erstellung phänomenologischer Modelle zur Vorausberechnung des Brennverlaufs von Magerkonzept-Gasmotoren, Technische Universität München, 2010
- [16] Märtin, M.: Biogasbefuerung in der Glasproduktion, Biogas Journal, 1, 2013
- [18] Wuthnow, H., Dannert, C.: Refractory Materials in Glass Melting Furnaces Fired With Biogas, 56th Intern. Colloquium on Refractories, Aachen, 2013
- [19] Phase Diagrams for Ceramists, Ohio, 1964

- [20] Palmer G.: Volatilization of Refractory Silica in Hydrogen Water Vapour Gas Streams, Refractories Worldforum, 4, 2012
- [21] Rank, J. et al.: Behaviour of refractories in hydrogenous atmospheres, Interceram, 5, 2008
- [22] Herbell, T.P., Hull, D.R., Garg, A.: Hot hydrogen exposure degradation of the strenght of mullite, J. Amer. Ceram. Soc., 4, 1998
- [23] Wang D., Lopez, H. F.: Surface scaling in SiC-whisker-alumina under flowing hydrogen at 1300-1500°C, J. European Ceram. Soc., 1994
- [24] Erhöhung der Beständigkeit von Hochtemperaturwärmedämmmaterialien in Industrieöfen mit H<sub>2</sub>-haltiger Schatzgasatmosphäre (EBEST), Schlussbericht AiF-Forschungsvorhaben Nr. 14230 BR1, 2007
- [25] Prigent, P.; et al.: The effect of the addition of fine andalusite particles in refractory bricks on gaseous corrosion, The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 5, 2008
- [26] Rank, J. et al.: High-temperature heat-insulating materials in hydrogenous atmospheres, cfi ceramic forum international, 10, 2008
- [27] Rank, J., et al.: High-temperature insulation materials in furnaces with hydrogen containing atmospheres, Gaswärme International, 3, 2008
- [28] Benthin, J., Giese, A.: Development of a concept for efficiency improvement and decreased NOX production for natural gas-fired glass melting furnaces by switching to a propane exhaust gas fired process, 25th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Perugia, Italien, 2012
- [27] Warnatz, J. et al.: Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung, 3<sup>rd</sup> ed. Springer-Verlag, 2001
- [29] Wüning, J. G., Milani, A.: Handbuch der Brennertechnik für Industrieöfen - Grundlagen, Brennertechniken, Anwendungen, 2<sup>nd</sup> ed., Vulkan-Verlag, Essen, 2011
- [30] Wüning, J. G.: Flammlose Oxidation von Brennstoff, RWTH Aachen, 1996
- [31] Al-Halbouni, A., Giese, A., Scherer, V., Rosendahl, B., Leicher, J.: Abschlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben: Neue Brennersysteme zur dezentralen Nutzung von schwachkalorigen Gasen in Mikro-Gasturbinen (MGT), AiF-Fördernummer 13216N, 2004
- [32] Leicher, J., Giese, A., Görner, K., et al.: Developing a Burner System for Low Calorific Gases in Micro Gas Turbines: An Application for Small-Scale Decentralized Heat and Power Generation, International Gas Research Union Conference, Seoul, Südkorea, 2011
- [33] Al-Halbouni, A., Giese, A. Rahms, H., Görner, K., Schmitz, I. Schulzke, T.: Entwicklung flexibler Feuerungssysteme zur Verbrennung von Schwachgasen in Mikrogasturbinen-Brennkammern, Deutscher Flammentag, Berlin, 2007
- [34] MacLean, S., Tali, E., Giese, A., Leicher, J.: Investigations on the Use of Biogas for Small Scale Decentralized CHP Applications with a Focus on Stability and Emissions, 25<sup>th</sup> International Conference on

Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Perugia, Italien, 2012

[35] ANSYS FLUENT Users Guide, 2013

[36] ANSYS FLUENT Theory Guide, 2013

[37] WILCOX, D. C.: Turbulence Modeling for CFD (1998)

[38] K. Görner.: Technische Verbrennungssysteme. Berlin, Springer-Verlag, 1991

[39] RATHBY, 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

[40] LAUNDER, B. E., SPALDING, D. B.: The Numerical Computation of Turbulent Flows. In: Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering (1974), S. 269–289

[41] MAGNUSSEN, B. F., HJERTAGER, B. H.: On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. The Combustion Institute, 1976

[42] MAGNUSSEN, B. F.: The Eddy Dissipation Concept: A Bridge between Science and Technology. Lisbon, Portugal, 2005

[43] GIESE, A.: Verbrennungstechnisch bedingte Emissionen – Stickoxidbildung. In: Effiziente Verbrennungstechnik für die Glasindustrie. Offenbach am Main: Deutsche Glastechnische Gesellschaft, 2011